

알루미나 기판상에 구현된 0.6 mAh급 전고상 박막전지

박호영 · 남상철[†] · 임영창 · 최규길 · 이기창 · 박기백 · 조성백*

(주)누리셀 마이크로셀 센터

*국방과학연구소 기술연구본부

(2005년 11월 17일 접수 : 2005년 11월 25일 채택)

0.6 mAh All-Solid-State Thin Film Battery Fabricated on Alumina Substrate

H. Y. Park, S. C. Nam[†], Y. C. Lim, K. G. Choi, K. C. Lee, G. B. Park, and S. B. Cho*

Microcell Center, Nuricell Inc., #503, Sinnae Technotown 485 Sangbong-dong, Jungrang-gu, Seoul 131-863, Korea

*Advanced Technology Research Center, Agency for Defense Development, Yuseong P.O.Box 35, Daejeon, Korea

(Received November 17, 2005 : Accepted November 25, 2005)

초 록

알루미나 기판을 사용하여 백금 박막 전류 집전체상에 2.9 μm 두께 및 4 cm^2 의 전극면적을 갖는 LiCoO_2 박막을 R.F. 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착하였으며, 아르곤 공정 압력 및 인가된 R.F. 전력량에 따른 Li/Co 몰 비 의존성에 대해 고찰 하였다. 비정질계 고체 전해질인 Lipon 및 Li 음극이 순차적으로 증착된 박막전지를 제조하여 정전류 충,방전 시험하였으며, 고율방전 특성 및 충,방전 횟수에 따른 전지 용량 변화를 측정하였다. 교류임피던스를 통해 전지 내부의 저항성분을 측정하였으며, 이에 대한 등가회로를 구성하여 시뮬레이션한 결과와 비교하였다.

Abstract: Lithium cobalt oxide thin film cathode, having thickness of 2.9 μm with area of 4 cm^2 , was deposited on platinum patterned alumina substrate by radio frequency magnetron sputtering. Li/Co molar ratio, which is an important factor for battery performance, was measured as a function of argon working pressure and applied R.F. power. Constant current charge and discharge performances were characterized with high rate discharge and cycling behavior. Using AC impedance analysis, internal resistance of the thin film battery was measured and simulated by proposed equivalent circuit model.

Keywords : Lithium cobalt oxide, Thin film battery, All-solid-state, Sputtering.

1. 서 론

최근 유비쿼터스 시대의 도래 및 반도체 산업의 고도화에 따라 이를 기반으로 한 초소형, 초박막 미세 전자 소자의 개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있으며, 이를 제어하기 위한 주변회로의 on-chip화 혹은 on-board 형태의 요구가 증대되기 시작하였다. 이와 같은 추세에 있어서의 문제점은 이를 구동하기 위한 전원의 개발로 소자의 크기가 작아진 것에 부합하는 초소형, 초박막 형태의 전지가 필요하게 된 것이다. 박막전지는 전극과 전해질 등 모든 구성요소가 고체상의 박막으로 구성되므로 열적 특성, 자가 방전, 충방전 특성 및 고율 방전 측면에서 우수한 성능을 나타낸다.^{1,2} Li// TiS_2 박막전지가 발표된 이후, Oak Ridge National Laboratory (ORNL)는 대기중 안정하며 리튬과의 반응성이 없는 lithium phosphorous oxynitride (Lipon)라는 고체 전해질 박막을 제조하여 4 V급 박막전지 개

발에 성공하였으며, 현재 상용화가 진행되고 있다.³⁻⁹ 박막전지는 다양한 기판상에 제조가 가능한 것으로 알려져 있으나, 알루미나 및 Si wafer 기판을 사용할 경우 비교적 양호한 전지 성능을 나타내고 있으며, 플렉시블 박막전지의 경우에는 polyimide 기판이 후보물질로서 연구가 진행되고 있다.¹⁰ 박막전지 제조에 있어 양극재료로는 충상 압입구조를 갖는 lithium cobalt oxide(LiCoO_2)가 높은 전압(~4 V) 및 69 $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m})$ 의 이론적 방전용량을 가지고 있을 뿐만 아니라, 박막제조시 양론비적 조성 확립이 비교적 용이하기 때문에 많은 연구자들에 의해 연구가 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁴ 박막전지는 단위 셀 자체의 용량이 작기 때문에 실제 응용에는 많은 제한요소를 지니고 있으므로, 이를 극복하기 위해서는 전극의 대면적화 및 양극두께의 증대가 필수적이라고 할 수 있으나, 기존 연구에서는 이러한 보고들이 미약한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 박막전지의 용량증대를 위해 전극면적 및 양극두께가 증가된 prototype 전지를 제조하여, 이에 대한 전기화학적 특성을 고찰하였으며, 이를 토대로 실제 응용가능성에 대해 논의하고자 한다.

[†]E-mail: scnam@nuricell.com

2. 실험 및 실험방법

두께 0.5 mm의 알루미늄을 기판으로 사용하여 Ti 30(nm)/TiO₂ 25(nm)/Pt 250(nm)/LiCoO₂ 2.9(μm)의 구조를 갖는 다층 박막을 초기 진공도 5×10⁻⁶Torr 이하로 배기한 후, 아르곤 플라즈마 분위기 및 상온에서 스퍼터링법으로 증착하였다. Ti 박막은 전류집전체 Pt 박막의 접착력 향상을 위해 증착하였으며, 열처리 중 Ti의 확산을 방지하기 위해 TiO₂층을 삽입 하였다. 2×2 cm² 전극크기를 갖는 LiCoO₂ 박막은 직경 4인치의 LiCoO₂ 타겟을 사용하여 R.F. 마그네트론 스퍼터링으로 증착하였다. 또한, 기판과의 거리는 13 cm, R.F. power는 300 W를 인가하였으며 균일한 박막을 얻기 위하여 증착기판을 회전시켰다. 증착 시, 공정압력은 10 mTorr로 유지하고 공정가스로서 순수한 아르곤을 사용하였다. LiCoO₂ 박막의 결정화를 위해 아르곤 가스 분위기 하에서 급속열처리 하였으며, 상온부터 65°C/min으로 승온하여 700°C에서 10분간 유지 후 냉각 하였다.

전고상 박막전지는 LiCoO₂/LiPON/Li 구조로 Pt 전류집전체 상에 순차적으로 증착하였다. 고체 전해질은 Li₃PO₄ 타겟을 N₂ 공정가스를 사용하여 상온에서 R.F. 스퍼터링하였고, 음극은 Li 금속을 진공 열 증착 하였다. 전지시험을 위해 고분자/금속 구조의 다층막을 코팅하여 대기중에서 전지가 작동하도록 하였으며, 이에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. LiCoO₂ 박막의 Li/Co 조성비는 Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometer (ICP-AES, 138 Ultrace)를 이용하였으며, LiCoO₂ 박막표면 및 전지의 단면은 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM, Hitachi S-4200)를 사용하였다. 전지의 전기화학적 특성은 3.0~4.2 V (vs. Li/Li⁺)구간에서 정전류 충,방전 장치 (WBCS 3000)를 사용 하였으며, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS, IM6ex)에 의해 전지의 내부 저항성분을 측정하였다. 이때, 측정된 주파수 영역은 1 MHz~0.05 Hz 였다.

3. 결과 및 고찰

박막전지에 있어 효과적인 양극박막의 제조는 전지의 용량을 결정하는 가장 큰 인자중의 하나라고 할 수 있으며, 박막의 화학양론비와 열처리를 통한 결정화 기술이 가장 중요하다고 볼 수 있다. LiCoO₂의 경우 스퍼터링법에 의한 박막증착시 공정가스의 종류, 공정 압력에 크게 의존함을 선행연구에 의해 증명 한 바 있다.¹⁵ 스퍼터링시 박막증착속도를 증가시키고 동시에 이론적인 화학양론비적 조성을 구현하기 위해 순수한 아르곤 가스 사용시 공정압력 변화 및 인가된 R.F. 전력에 따른 Li/Co 몰 비를 각각 Fig. 2(a)와 (b)에 나타내었다. Li/Co > 1인 경우에는 증착직후의 박막이 수분에 매우 민감할 뿐만 아니라, 열처리 시 LiCoO₂ 안정상 이외의 제 2상이 발현될 가능성이 농후하므로 전지의 용량감소를 야기시킬 수 있다. Fig. 2(a)에서와 같이 공정압력이 증가함에 따라 Li/Co 몰 비가 감소하여 10 mTorr의 공정압력에서 Li/Co=1에 근접함을 알 수 있는데, 이는 공정압력이 증가할수록 리튬원소와 같이 가벼운 원소는 공정 가스 원자와 충돌 시 산란되거나 기판으로부터 re-sputtering 될 확률이 높아지므로 리튬의 조성이 감소하는 것으로 사료된다. 이때 증착직후 및 열처리 공정을 거친 박막에서의 조성변화는 거의 나타나지 않았다. 공정압력 10 mTorr에서 박막의 증착속도를 증가시키기 위해 인가한 R.F. 전력량을 증가시킬 경우에도 Fig.

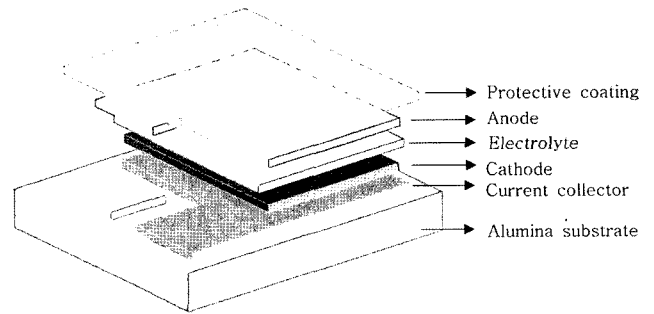


Fig. 1. Schematic diagram of the thin film battery using alumina substrate.

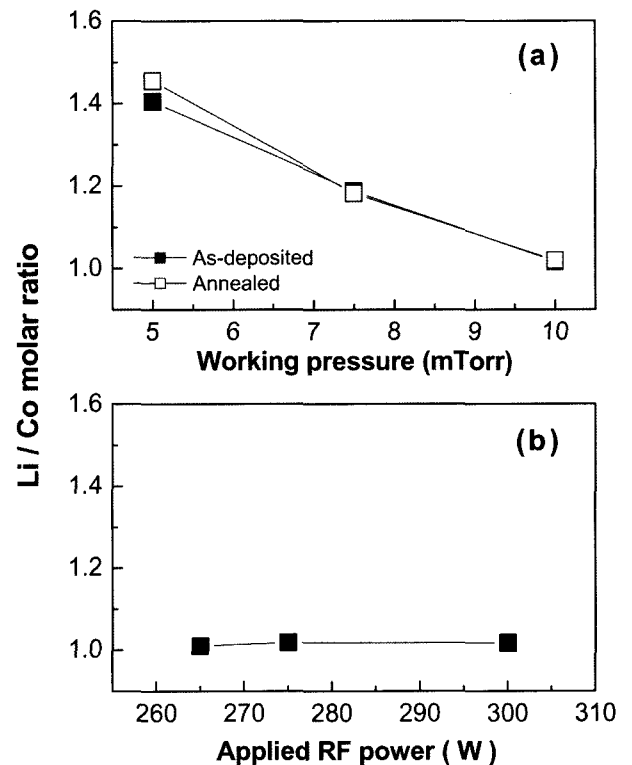


Fig. 2. Li/Co molar ratio of the sputter deposited LiCoO₂ thin films as a function of (a) Ar working pressures and (b) applied R.F. power.

2(b)와 같이 Li/Co 몰 비는 크게 변하지 않았으며, Li/Co=1에 근접한 값을 유지함을 알 수 있었는데, 이로부터 최적의 증착조건을 확립할 수 있다.

Fig. 3은 10 mTorr의 공정압력 및 300 W의 R.F. power에서 증착한 LiCoO₂ 양극의 증착직후와 급속 열처리 과정을 거친 박막의 표면 SEM 사진으로서, Fig. 3(a)에서와 같이 증착직후의 박막은 미세 나노 구조의 결정립을 가짐을 알 수 있으며, 이를 열처리 할 경우에는 Fig. 3(b)와 같이 100~150 nm 크기의 결정립들이 균일하게 성장함과 동시에 일부는 서로 응집됨을 보여주고 있다.

상기 열처리 된 박막에 Lipon 및 Li를 증착하여 단위 셀을 제조한 후, 이를 정전류 충,방전 시험을 실시하였으며, 이에 대

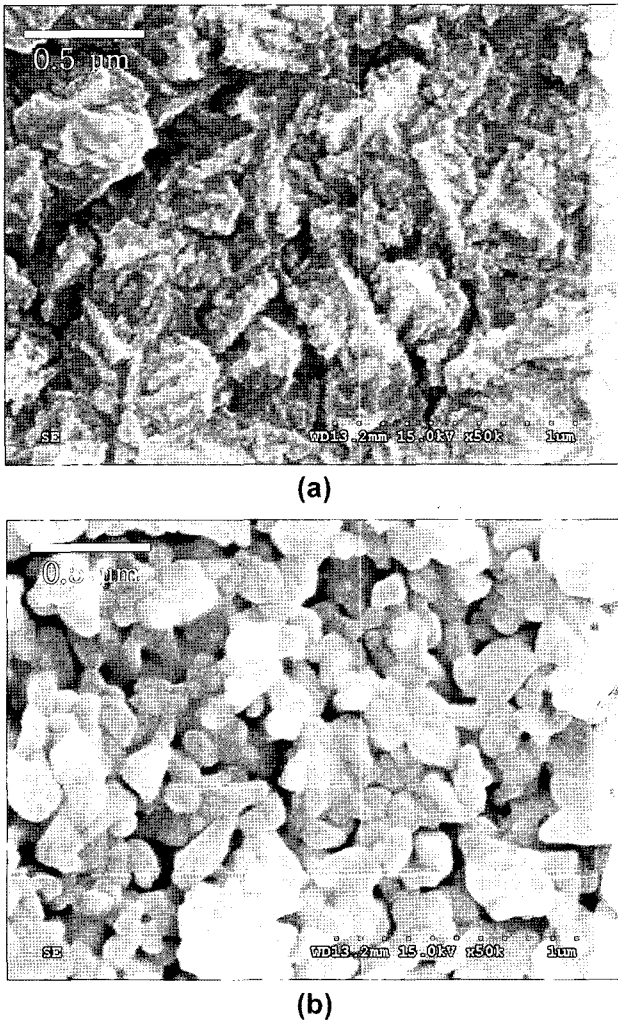


Fig. 3. Scanning electron microscope images of the (a) as-deposited and (b) rapid thermal annealed LiCoO_2 thin film surface.

한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)는 정전류 인가시 첫 번째와 두 번째 충전, 방전 과정에서의 전지전압과 Li_xCoO_2 에서의 리튬농도 x 와의 관계를 나타낸 것으로서, 이에 대한 전위 평탄화 영역을 명확히 하기 위해 전위에 따른 전하량의 변화를 측정하여 이를 Fig. 4(b)에 나타내었다. 이때 리튬농도 x 는 증착된 양극의 두께와 흐른 전하량에 의해 구하였다. Fig. 4(a)에서와 같이 첫 번째 충전 곡선에서의 3개의 전위 평탄화 영역은 각각 3.90 V, 4.07 V 및 4.17 V에서 나타났는데, 이는 리튬농도 $x=0.952$, $x=0.576$ 및 $x=0.524$ 에 해당하는 값이다. Fig. 4(b)에서는 첫 번째 충전시 3.90 V에서의 피크가 가장 크게 나타남을 알 수 있는데, 이는 두 개의 rhombohedral 상간의 1차 상전이에 의한 것이며, 4.07 V, 4.17 V에서의 2개의 작은 피크는 리튬이온 배열의 order/disorder 혹은 hexagonal/monoclinic 으로의 상전이라고 정의하고 있다.^{16,17} 또한, 방전시 이에 대응하는 영역이 동일하게 나타났는데, 이는 전형적인 LiCoO_2 구조에 있어 리튬의 탈,삽입에 의한 상전이에 해당하는 것으로, LiCoO_2 를 양극으로 사용한 벌크형 리튬전지와 마찬가지로 박막전지에서도 동일하게 나타남을 알 수 있다. 이때, 약 10~20 mV의 피크 분리현상이 나타났는데 이는 0.6 mA의 비교적 높은 방전 전류로

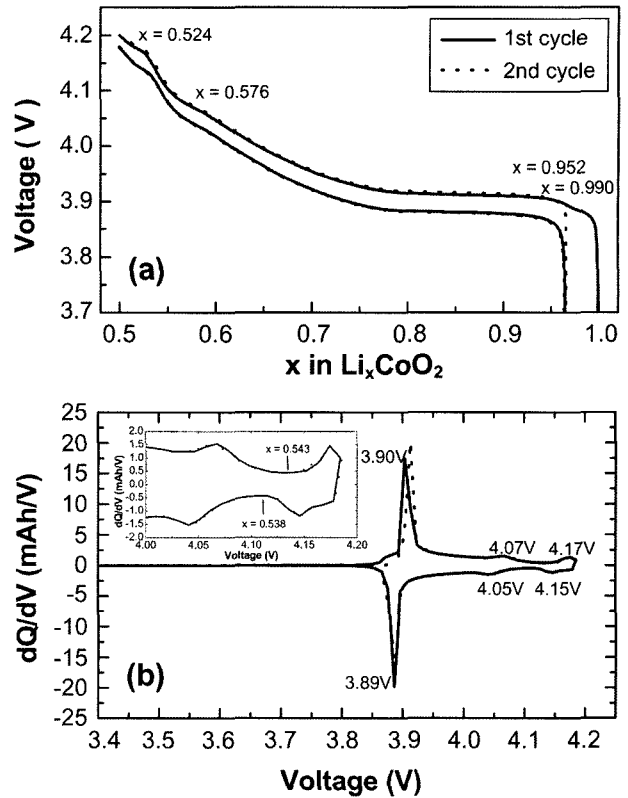
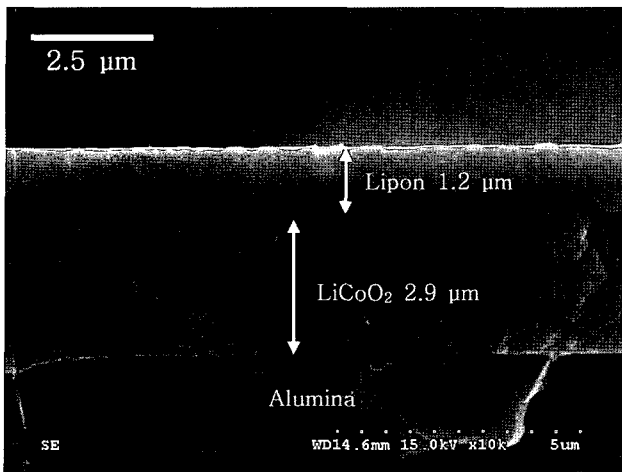


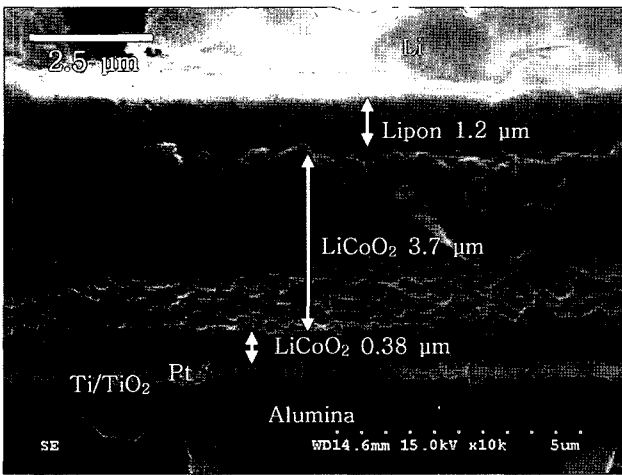
Fig. 4. (a) Cell voltage as a function of x in LiCoO_2 for the first and second charge/discharge. (b) The derivative dQ/dV as a function of cell voltage for the first and second charge/discharge.

충,방전을 수행하여 cell 내부저항이 발생하였기 때문에 저전류 충,방전을 수행할 경우 이에 대한 영향은 크게 감소할 것으로 사료된다. Berlinsky 등은 dq/dv 곡선에서의 최소점은 항상 리튬이온의 ordered 조성에서만 발생할을 증명한 바 있으며, 이 경우에도 충,방전시의 dq/dv 최소점은 $x=0.543$ 과 $x=0.538$ 일 때 나타난 바, 평균적으로 $\text{min}=0.541$ 일 때 리튬이온이 ordering됨을 알 수 있는데, 이는 Jang 등이 보고한 $\text{min}=0.5$ 에 비해 약간 증가된 수치라고 볼 수 있다.^{18,19} 첫 번째 충전량에 대한 방전율은 93.3%로, 약 6.7%가 첫 번째 사이클에서 손실됨을 알 수 있는데, 이는 초기 충전중 LiCoO_2 양극박막에서 빠져나온 리튬이온이 Lipon 고체 전해질과의 계면에서 비가역성을 지니는 새로운 상을 형성하기 때문인 것으로 사료되어지며, 이러한 현상이 $x=0.990$ 에서의 전위 평탄화 영역으로 나타나는 것으로 추측된다. 두 번째 충,방전 이후에서는 리튬의 탈,삽입이 매우 가역적임을 알 수 있다.

Fig. 5는 LiCoO_2 양극 박막 열처리 후, Lipon 고체전해질을 증착한 시료의 정전류 충전 전, 후의 단면 SEM 사진을 나타낸 것으로서, 정전류 충전 전, 후의 두께 변화율을 관찰하기 위해 동일 증착 공정중에 별도의 알루미늄 기판상에 LiCoO_2 및 Lipon 박막을 증착하여(Fig. 5(a)) 실제 제조된 박막전지 셀과 비교하였다. Fig. 5(a)와 같이 동일 batch에서 알루미늄 기판상에 증착된 LiCoO_2 박막은 2.9 μm 의 두께를 나타내며 결정상으로 성장하고 있음을 알 수 있으나, Fig. 5(b)에서와 같이 실제 박막전지 셀을 사용하여 정전류 충전을 할 경우에는 LiCoO_2 박막이 2개의 층으로 분리된 현상이 나타남을 알 수 있다. 그러나, 고



(a)



(b)

Fig. 5. Cross sectional SEM images of the LiCoO₂/Lipon/Li thin film battery using alumina substrate ((a) before charge and (b) after charge).

체전해질인 Lipon의 경우에는 충전 전, 후에 따라 두께가 균일하게 유지되고 있음을 보여주어 주고 있다. Fig. 5(b)와 같이 하부 분리층 두께는 약 0.38 μm로 실제 리튬이온의 탈,삽입은 초기 충전량이 0.696 mAh임을 고려할 때 상부층 (2.52 μm)에서 거의 대부분 이루어지는 것으로 추정할 수 있으며, 이때 Fig. 4(a)에서의 리튬농도 x에 대한 계산은 실제 리튬이온의 탈삽입이 이루어지는 2.52 μm를 기준으로 이루어 졌다. 초기 충전 후 상부층 두께가 3.7 μm로 증가하는 것으로 부터 z축으로의 부피 팽창율은 약 46%가 됨을 확인할 수 있으며, 이와 같은 양극의 부피 팽창을 지탱할 수 있는 박막의 스트레스 제어 및 전류 집전체와의 접착력의 확보가 박막전지의 성능을 결정하는데 매우 중요한 인자임을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 상온에서 4.02 V의 OCV를 갖는 상기 박막전지의 교류 임피던스 분석을 통한 Nyquist plot 결과로서 측정된 값은 Fig. 6에 삽입된 등가회로를 이용하여 complex non-linear least square(CNLS) fitting을 하였으며, 측정치와 계산치가 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 진공 열 증착한 리튬박막과 Lipon 고체 전해질과의 계면저항이 없다고 가정하여 양극 전류집전체와 음

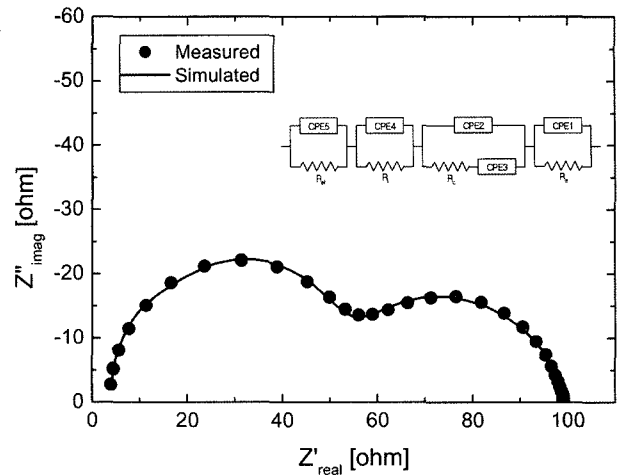


Fig. 6. AC impedance analysis of the LiCoO₂/Lipon/Li thin film battery using alumina substrate (OCV 4.02V).

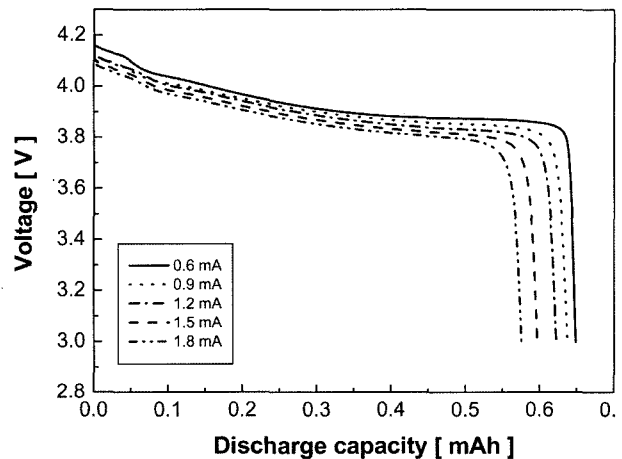


Fig. 7. High rate discharge profiles of the LiCoO₂/Lipon/Li thin film battery using alumina substrate.

극 리튬박막의 전극저항(R_c), LiCoO₂ 양극 박막에서의 전하이동 저항(R_c), 양극과 고체전해질 사이의 계면저항(R_i) 및 고체전해질 저항(R_{el})의 조합에 의해 등가회로를 구성하였다. 이때, dispersion capacitance와 dispersion resistance항이 포함된 dispersion factor를 고려하여, 이를 constant phase element (CPE)로 정의 하였으며 이를 수식으로 표현하면 식 (1)과 같다.

$$Z = [R_{el}^{-1} + Z_{CPE5}^{-1}] + [R_i^{-1} + Z_{CPE4}^{-1}] + [Z_{CPE2}^{-1} + (R_c + Z_{CPE3})^{-1}] + [R_c^{-1} + Z_{CPE1}^{-1}] \quad (1)$$

계산에 의해 얻은 저항치는 전극저항(R_c); 6.08 Ω, 전하이동 저항(R_c); 12.2 Ω, 계면저항(R_i); 30.1 Ω 및 고체전해질 저항(R_{el}); 32.2 Ω의 순으로 고체 전해질의 경우 약 9.3 × 10⁻⁷ S/cm의 이온전도도를 가지는 것을 알 수 있으며, 양극과 고체전해질 사이의 계면저항이 상대적으로 크게 작용함을 알 수 있다.

Fig. 7은 박막전지의 고율방전 결과를 나타낸 것으로서 0.6 mA 정전류 방전시 0.648 mAh의 방전용량을 나타내었으며, 1.8 mA로 방전전류를 증가하였을 경우에도 0.574 mAh로 고율

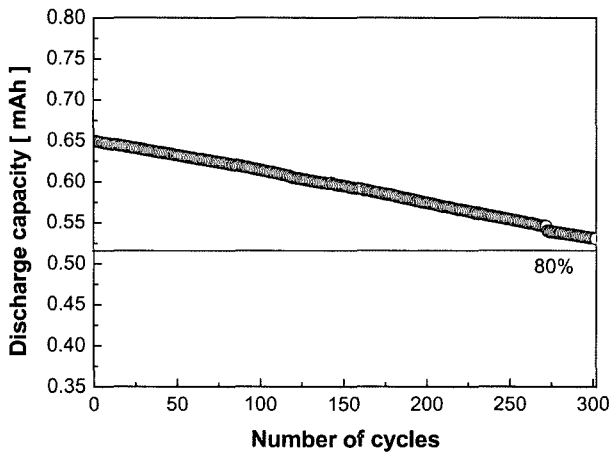


Fig. 8. Cycling performance of the LiCoO₂/Lipon/Li thin film battery using alumina substrate.

량을 유지하고 있음을 알 수 있는데, 이는 초기 방전용량의 88.6%에 해당하는 값이다.

0.6 mA의 정전류 인가시 충·방전에 따른 방전용량을 Fig. 8에 나타내었으며, 1회당 0.06%의 용량이 감소함을 알 수 있으며, 300회 충·방전 후에는 초기방전용량의 약 81.8%를 나타내었다. 이와 같은 용량감소에 대한 원인으로는 양극과 고체 전해질 사이의 계면에서의 새로운 상 형성 혹은 패키지의 미세 pin-hole로부터 유입되는 대기중 수분에 의한 리튬 산화등이 그 원인으로 추정되어 지며 현재 정확한 분석을 수행하고 있다.

4. 결 론

알루미나 기판상에 제조된 LiCoO₂/Lipon/Li 구조의 전 고상 박막전지는 정전류 충·방전시 LiCoO₂ 양극 박막의 rhombohedral 상간의 1차 상전이와 hexagonal/monoclinic으로의 2차 상전이에 의한 3개의 전형적인 전위 평탄화 영역을 나타내었으며, 2.9 μm의 양극 두께 및 4 cm²의 전극면적에서 0.648 mAh의 초기방전용량을 나타냄을 알 수 있었다. LiCoO₂ 양극 박막은 충전시 부피팽창을 하는 것을 알 수 있었으며 효과적인 리튬의 탈,삽입을 위해 양극두께의 한계치가 존재함을 알 수 있었다. 제조된 박막전지는 1.8 mA 정전류 방전시 초기용량의 88.6%를 나타내었으며, 0.6 mA 방전시 300회 충방전 후에도 81%이상의 용량을 나타내었다. 교류임피던스 분석을 통해 Lipon 고체 전해질이 약 9.3×10⁻⁷ S/cm의 리튬 이온전도도를 가짐을 추론할 수 있었으며, 박막전지에 있어 양극과 고체 전해질 사이의 계면저항이 크게 작용함을 알 수 있었다. 박막전지의 에너지

밀도를 증가시키기 위해서는 기판 선정 및 기판의 두께가 매우 중요함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 국방부의 민군겸용기술개발사업의 연구비에 의하여 행해졌으며, 한국기초과학지원연구원 서울분소의 ICP-AES를 활용하였음에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. -H. Yu, and S. D. Jones, *Solid State Technol.*, **36**, 59 (1993).
2. J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, *Solid State Ionics*, **135**, 33 (2000).
3. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauci, and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1445 (1983).
4. A. Laverseur, M. Kbal, P. Hagenmuller, G. Couturier, and Y. Danto, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1439 (1983).
5. S. D. Jones and J. R. Akridge, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1291 (1996).
6. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, and C. F. Luck, *J. Power Sources*, **43-44**, 103 (1993).
7. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and X. Yu, *Solid State Ionics*, **70-71**, 619 (1994).
8. J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu, and R. A. Zuhr, *J. Power Sources*, **54**, 58 (1995).
9. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, and C. F. Luck, *Solid State Ionics*, **53-56**, 647 (1992).
10. US Patent 6,835,493.
11. N. J. Dudney, J. B. Bates, and B. J. Neudecker, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd., Section 6.9, Article 32 (2001).
12. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Slaes, R. A. Zuhr, and J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3202 (1996).
13. Y. I. Jang, B. J. Neudecker, and N. J. Dudney, *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, A74 (2001).
14. J. B. Bates, N. J. Dudney, and B. J. Neudecker, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 59 (2000).
15. 박호영, 임영창, 최규길, 이기창, 박기백, 권미연, 조성백, 남상철, *한국전기화학회지*, **8**, 37 (2005).
16. J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992).
17. T. Ohzuku and A. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2972 (1994).
18. A. J. Berlinsky, W. G. Unruh, W. R. McKinnon, and R. R. Hearing, *Solid State Commun.*, **31**, 135 (1979).
19. Y. I. Jang, B. J. Neudecker, and N. J. Dudney, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A74 (2001).