

## RF-MSP에 의한 LiCoO<sub>2</sub> 박막전극의 형성에 관한 연구 The Study of formation of LiCoO<sub>2</sub> thin film electrode by RF-MSP

김상필, 이우근\*, 김익수, 하홍주, 박정후, 조정수  
부산대학교 전기공학과

Kim Sang-pil, Lee Woo-geun, Kim Ik-Soo, Park Jung-Hoo, Cho Jung-Soo  
Pusan National University Electrical Engineering dept.

부산대학교 전기공학과 박사과정  
부산대학교 전기공학과 석사과정  
부산대학교 전기공학과 박사과정  
부산대학교 전기공학과 교수  
부산대학교 전기공학과 교수

### ABSTRACT

LiCoO<sub>2</sub> is a electrode material of Li ion Cell which is expected as the cell with a very high electric charge density. The recent study is mainly to focused on a high power secondary cell. If very thin Li ion Cell can be made in the scale of IC substrate it can be a electric source in IC chip, micro machine or very thin electrical display etc. LiCoO<sub>2</sub> thin film can be made by CVD, Laser ablation, E-Beam, Ion Beam process, sputtering etc. But to make the material with a high quality for a cell is difficult as the electrode in cell have the fitable ratio in components and a lattice structure of bulk etc.

In this study, LiCoO<sub>2</sub> is made by R.F magnetron sputtering with the variance of substrate temperature and oxygen partial pressure etc. In the substrate temperature of 600°C and the oxygen rate of 10%, we can acquire the good thin film LiCoO<sub>2</sub> compared with a bulk material.

#### 1. 서론

최근 카메라 일체형 VTR, 오디오, 비디오 기기, 노트 북형 PC, 휴대용 전화 및 98년부터 시행될 전기자동차 등의 새로운 코드리스(Power codeless) 기기가 대량으로 출현하여 단기간에 널리 연구 보급되고 있다. 이들 소형 기기를 소형, 경량화 하는데는 그 전원인 전지의

고성능화는 불가결하며, 특히 경제적인 점에서 저렴하고 성능이 우수한 2차전지의 개발이 시급한 실정이다.

리튬이온 2차전지는 이상과 같은 요구를 만족시킬수 있는 전지계로 주목되어 극히 최근 많은 연구가 시작되고 있다. 이 전지계는 리튬을 도핑하지 않은 탄소재료를 부극으로, 리튬을 함유한 산화물을 정극으로 사용하여 리튬 이온만이 두 전극간을 삼입, 탈삼입하여 전지의 역할을 하게 된다. 이 전지계는 사용전압이 3.5V ~ 4V 정도로 높고 수명이 극히 우수한 장점을 가지고 있다.

전기화학적으로 리튬의 탈삼입 가능한 양극활물질로서는 LiCoO<sub>2</sub>가 가장 많이 사용되고, LiCoO<sub>2</sub>는  $R\bar{3}m$  군에 속하는 결정구조를 가지며, O, Co, Li 각각의 단일종으로 구성되는 평면이 층상으로 반복해 존재한다. 리튬의 탈삼입에 의한 분자골격구조의 변화는 거의 없고 가역성이 극히 우수하다. 더욱이, 방전용량이 크고 발생전압이 높은 장점이 있을 뿐만 아니라, 합성도 용이하므로, 현재 실용전지용으로 가장 적합한 정극활물질로 평가받고 있다. 적용방법은 금속면에 결합체와 함께 도포하고 열처리해서 사용하는 방법을 취하고 있다.

본 연구에서는 박막형 고성능 리튬이온 이차전지의 양극형성에 관한 기초연구로서, 시판의 LiCoO<sub>2</sub>분말을 소결하여 타겟을 형성한후 RF - Magnetron Sputtering(RF-MSP)에 의해 Stainless(sus 304) 기판을 300°C 이상 가열하여 LiCoO<sub>2</sub> 박막전극을 형성할 경우 박막형성 조건과 형성된 박막의 SEM 및 XRD

특성변화의 상관관계를 고찰하였다.

양극재료의 박막화에 관한 최근 연구로는 M. Antaya 등이 LiCoO<sub>2</sub>를 대상으로하여 저온에서 LAD(Laser ablation Deposition) 방법으로 양극을 제작하여 그후 열처리를 시행하였으나 고온과 저온상이 혼재하게 되고, 열처리 온도가 고온일수록 전지용량이 증가하였으나, 고온으로 할수록 시료에 크랙이 발생하는 등 문제점이 제기되어 이후, 기판을 직접 고온으로하여 제작할 예정이다. 새우고 있다.

Shokoohi 등<sup>(1)</sup>은 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 대상으로하여 반응성 전자빔 증착으로 저온에서 박막을 형성하고 400℃의 산소분위기에서 열처리하여 전극으로 사용하였으나 약 200cycle 충방전 시험에서 용량이 약 30% 저하하였다.

Hwang<sup>(2)</sup> 등은 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 대상으로 하여 RF-Magnetron 증착 방식으로 약 100℃에서 박막을 형성하고, 그후 RTA(Rapid thermal Annealing)로서 500℃ 이상에서 열처리하여 전극으로 사용하여 수백 cycle에 이르기까지 양호한 특성을 얻고 있다. 그러나, 기판을 직접 300℃ 이상 가열하여 박막을 형성하는 예는 거의 없다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 LiCoO<sub>2</sub> 타겟은 직경 3", 두께 8mm 원판상으로서, 시판의 FMC - LiCoO<sub>2</sub> 분말에 바인더(binder)로서 PVDF(polyvinylidene fluoride) 5%를 첨가하여 충분히 혼합한 후, 콜드프레스(cold press)하여 제작하였다. 이 경우 형성된 타겟은 약하고 부서지기 쉬우나, 상승속도 4℃/min로서 온도를 상승시켜 200℃에서 1시간 동안 열처리한 후 다시 900℃에서 12시간 동안 소결을 완료하여 견고한 타겟을 얻을 수 있었다.

본 실험에서 사용한 RF Magnetron Sputtering 장치의 기본구성은 그림 1과 같고, 기판은 PTC(positive temp. coef.) 소자에 의해 800℃까지 정밀온도가 제어 가능하며, 박막의 평활도를 증가시키기 위해 성막과정 중에 기판은 분당 20회까지 회전시킬 수 있다. 기판세정 및 bias 전원으로 정밀직류전원(2kV)을 내장하고 있다. 본 연구에서 기판재료는 스테인레스(sus 304)판으로 크기는 25×25mm<sup>2</sup>이고 두께는 100μm를 사용하였다. 한편, 기판온도는 상온, 300, 400, 500, 600 및 700℃로하여 각각 시료를 제작하여 특성분석을 행하였으며 기판은 5회/min으로 회전시켜 균일 박막이 형성되도록 하였다. RF(13.56MHz) 전력은 300W로 하였다. 실험에서는 로터리 및 디퓨전 펌프로 10<sup>-6</sup>torr 까지 초기배기 한후 Ar-O<sub>2</sub>(5, 10%) 동작가스를 주입하여 동작압력이 10<sup>-3</sup>torr이 되도록 각 가스 유량을 MFC로 조절하였으며, 더욱이 동작중 진공조 내 압력을 자동적으로 일정하게 유지할 수 있도록 압력센

서와 제어밸브 연동장치가 부가되어 있다. 기판온도 및 O<sub>2</sub> 분압을 변수로 제작한 시료는 "기판재료(S)-온도-산소분압"순으로 명명하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 RF 전력 300W, 산소분압 5%, 60분간 스파트링한 시료의 온도에 따른 XRD 패턴이다. (a)는 출발물질인 FMC - LiCoO<sub>2</sub>의 XRD 패턴이다. (b)~(d)는 온도가 500℃, 600℃, 700℃인 경우 스파트링된 막의 XRD 패턴이다. 43° 부근과 73° 부근에서 나타난 피크는 기판인 SUS-304의 피크이다. S-500-5는 층상구조의 발달을 나타내는 19° 부근의 (003)면의 피크가 나타나지 않음을 알 수 있다. (003)면을 나타내는 피크는 기판 온도가 600℃ 이상에서 나타났다. 온도가 증가함에 따라서 (003)면의 피크가 발달함을 볼 수 있었다. 그러나, 전기화학적 반응성을 나타내는 (003)면과 (104)면의 피크의 인텐시티의 비가 5:1을 만족시킬 만큼의 발달은 보이지 못했다.<sup>(3)</sup>

그림 3은 산소의 분압을 변수로 했을 경우의 XRD 패턴의 변화를 나타낸다. (a)는 S-600-5의 패턴을 나타내고 있으며 (b)는 S-600-10의 XRD 패턴을 나타내고 있다. (b)의 경우 (003)면과 (104)면을 나타내는 19° 부근과 43° 부근의 피크가 거의 5:1의 비로 잘 발달하여 있음을 알 수 있다. (c)의 S-700-10의 경우에는 S-600-10에 비해서 결정성이 떨어짐을 알 수 있다. (104)면의 피크가 발달하지 못하였으며, 이것은 기판위에 결정화되어 있던 LiCoO<sub>2</sub> 분자 중에 리튬원자가 재스파트링되어 튀어나감을 알 수 있다. 실제로 전기 화학적으로 리튬을 삽입시켰을 경우 격자상수의 증가를 관찰할 수 있었다.<sup>(4)</sup> 표 1에서 나타낸 바와 같이 S-700-10의 격자상수가 S-700-5에 비해서 줄어듦을 알 수 있다.

그림 4는 무정형 상태의 LiCoO<sub>2</sub>, S-600-10의 표면 SEM 사진을 나타내고 있다. 무정형 상태의 경우에는 결정의 발달을 관찰할 없었으며, 거친 표면을 나타내고 있었다. S-600-10의 경우에는 평균크기가 0.5μm 정도의 결정입자가 3차원적으로 골고루 잘 발달하여 전기 화학적으로 반응성이 좋을 것으로 기대된다.

## 4. 결론

리튬이온 2차전지의 양극재료인 LiCoO<sub>2</sub>의 RF 평판 마그네트론 스파트링 방식에 의한 연구의 결과는 다음과 같았다.

1. LiCoO<sub>2</sub> 박막의 온도에 따른 영향은 온도가 증가함에 따라 층상구조의 발달을 나타내는 (003)면의 피크가 발달함을 알 수 있었다.

2. 산소의 분압을 5%에서 10%로 높였을 경우, 600℃에서는 산소의 분압이 10%일 경우가 특성이 좋았으나, 700℃의 경우에는 리튬의 재스파르프링에 의하여 특성이 저하하였다.

3. LiCoO<sub>2</sub> 박막의 표면 SEM 사진 분석 결과 무정형 상태의 LiCoO<sub>2</sub>는 표면이 거칠고 결정의 발달이 보이지 않으나, S-600-10의 경우에는 평균 크기 0.5μm 정도의 결정입자가 3차원적으로 잘 발달되어 있음을 알 수 있다.

4. 최적의 LiCoO<sub>2</sub> 박막은 기판온도 600℃, 산소분압 10%에서 얻어졌다.

### 5. 참고문헌

- (1) F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, and B. J. Wilkens, Appl. Phys. Lett., 59(1991), 1260
- (2) K.-H. Hwang, S.-H. Lee, and S.-K. Joo, J. Electrochem. Soc., 141(1994), 3296
- (3) T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori, Electrochem. Acta., 38(1993), 1159
- (4) T. Ohzuku, K. Sawai, and T. Hirai, Chem. Express, 112(1989), 777

표1. 각 시료의 격자상수

시료명	a(Å)	c(Å)
S-600-5	2.804798	14.1189
S-600-10	2.944358	14.1636
S-700-5	2.950313	14.2086
S-700-10	2.815347	14.082

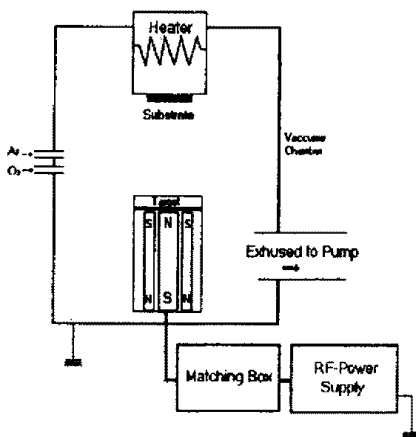


그림 1. 실험장치의 개략도

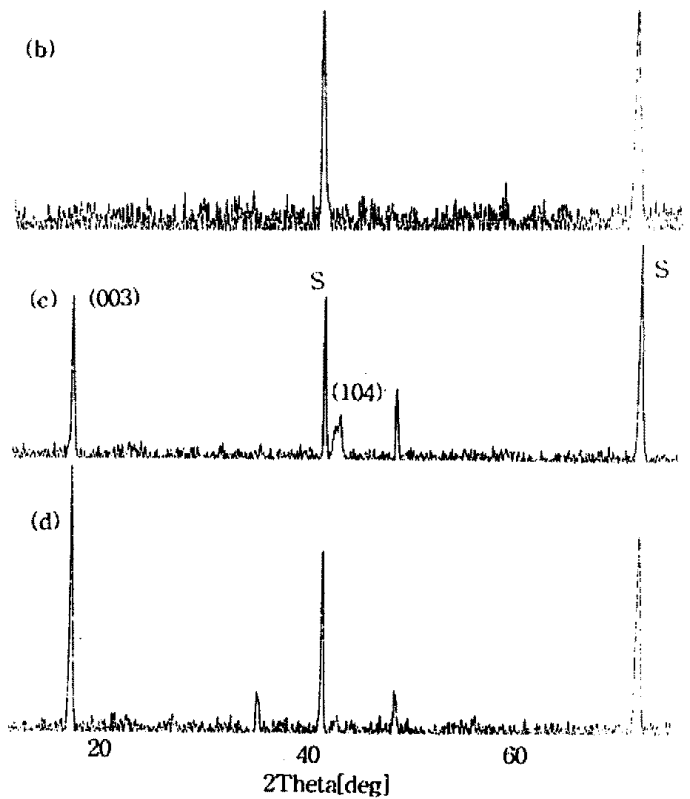
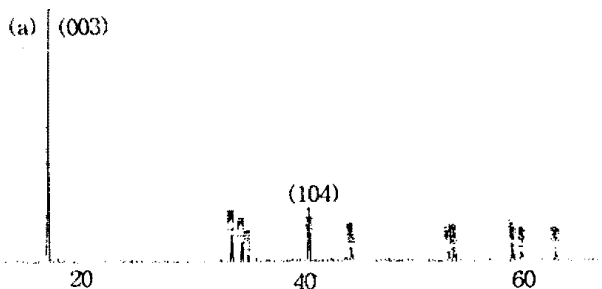


그림 2. 온도에 따른 XRD 패턴

- (a) FMC-LiCoO<sub>2</sub>
- (b) S-500-5
- (c) S-600-5
- (d) S-700-5

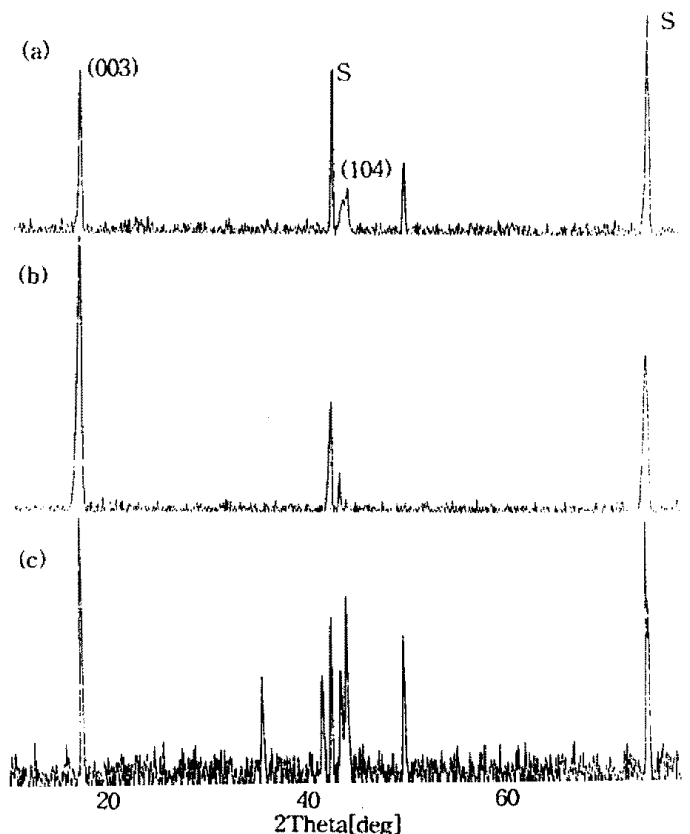


그림 3. 산소분압에 따른 XRD 패턴

- (a) S-600-5
- (b) S-600-10
- (c) S-700-10

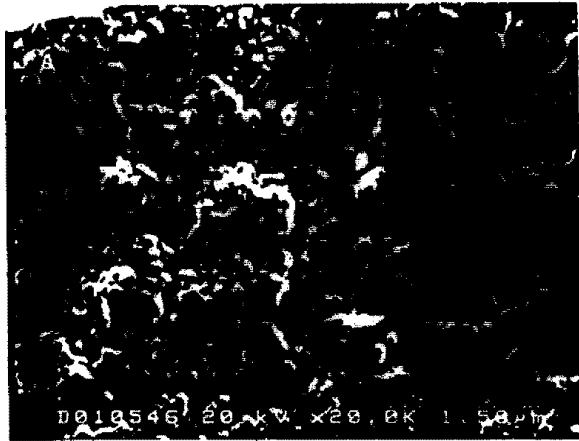


그림 4. 시료의 표면 SEM 사진  
(a) 무정형 상태의  $\text{LiCoO}_2$   
(b) S-600-10