

전자선 증착법을 이용한 Li 이차 박막전지의 LiCoO₂ 박막양극의 제조
(Fabrication of Thin Film LiCoO₂ Cathode for Solid State Rechargeable Lithium
Microbattery by Electron Beam Evaporation)

이종기, 김대우, 이승주, 백홍구, 이성만
 연세대학교 금속공학과, 강원대학교 재료공학과

1. 서론

Li 이차전지는 기존의 Ni-Cd, Ni-MH 및 알칼라인 전지에 비하여 높은 체적비용량(Ah/cm³), 고전류밀도 방전능력(high rate capability), 전지무게의 경감, 높은 에너지밀도(Wh/cm³), 낮은 자기방전율(self-discharge rate) 등 많은 장점을 가지고 있다. 그러므로 동일한 체적 내에 고용량의 에너지를 저장할 수 있으며 저장수명이 길어 최근 소형화, 박형화, 경량화 추세에 고성능 전자기기의 주전원 및 예비전원으로서 이용분야가 매우 다양하다. 한편, 진공박막증착기술을 이용한 Li 이차박막전지는 전극과 전해질을 모두 고상(solid state)의 박막 상태로 제조하므로 전해질의 누액(leakage)으로 인한 환경오염을 방지할 수 있을 뿐 아니라 매우 얇은 전해질(<1 μ m)을 통하여 Li⁺ 이온이 이동하므로 Ohmic 전압강하(voltage drop)가 적고 단위전지의 적층을 통하여 총 전용량을 증대시킬 수 있다. 또한 Li 이차박막전지는 microsensor, micromachine 등 microdevice에 직접 연결되어 "on-chip" 전지를 실현시킬 수 있으므로 DRAM의 보조전원(back-up power)으로도 이용이 가능하다. 따라서, 본 연구에서는 전자선 증착법을 이용하여 Li 이차박막전지의 양극재료로 널리 연구되고있는 LiCoO₂ 박막증착 및 열처리 온도에 따른 박막의 결정화 그리고 CV(Cyclic Voltammetry)를 이용하여 전극의 기초적인 전기화학적 평가를 실시하였다.

2. 실험방법

EB source로 사용된 LiCoO₂는 전형적인 고온 고상반응법으로 합성되었다. Li₂CO₃ 분말과 CoCO₃ 분말을 1:2의 몰비로 혼합하여 대기중, 650 $^{\circ}$ C, 12시간동안 하소반응을 실시하였으며 이로부터 얻어진 시료를 대기중, 900 $^{\circ}$ C, 24시간동안 결정화하여 층상구조의 LiCoO₂ source를 제작하였다. 기판으로는 두께 0.1mm의 stainless steel을 사용하였다. 증착된 박막은 O₂ 분위기, 250 $^{\circ}$ C-900 $^{\circ}$ C에서 열처리하였으며 O₂는 약 2LPM(Liter per Minute)으로 유입시켰다. Source 및 박막의 결정구조를 조사하기 위하여 x-ray 회절분석시험을 행하였으며 열처리된 박막의 표면형상을 관찰하기 위하여 SEM 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

LiCoO₂는 hexagonal symmetry를 갖는 층상구조를 가지며 oxygen slab 사이에 Li와 Co가 번갈아 위치하는 R $\bar{3}m$ 의 space group에 속한다. 이러한 결정구조를 갖는 system에서는 격자상수 c와 a의 비가 이론적으로 c/a=4.99의 값을 갖는다. 본 실험에 사용된 source는 x-ray 분석결과 c/a=4.9881로서 매우 잘 발달된 층상구조를 갖음을 알 수 있었다. 증착된 박막은 as-dep 상태에서 비정질구조였으며 열처리온도를 높임에 따라 결정화가 서서히 진행되었으며 약 600 $^{\circ}$ C 열처리시 층상구조의 발달을 보여주는 (003) peak이 현저히 나타나기 시작하였다. 이는 oxygen layer 사이에 Li 및 Co cation들이 ordering되면서 박막의 결정성이 향상되었기 때문이다.

한편, 900 $^{\circ}$ C 열처리의 경우 매우 높은 (003) peak을 얻을 수 있었다. 이러한 반응은 열적활성화 과정으로 600 $^{\circ}$ C 열처리의 경우 결정화에 필요한 열적활성화 에너지가 충분치 못하였으나 900 $^{\circ}$ C 열처리의 경우 충분한 열적활성화 에너지로 인하여 원자의 mobility가 증가함으로써 각 원자의 본래위치로 쉽게 이동하여 박막의 층상구조가 매우 잘 발달된 것으로 생각된다. 이와 같은 결정화 과정은 SEM 관찰과도 잘 일치하였다. 일반적으로 2원계 또는 3원계 화합물의 EB 증착의 경우에는 각 구성원소의 증기압차이로 인하여 박막의 조성이 source와 일치하지 않는다. 본 실험의 경우에도 증착된 박막의 Li 함량이 부족할 것으로 판단되었으며 이는 (003) peak의 위치로 확인할 수 있었다. 그러나 전기화학적방법을 이용하여 최초 Li을 양극으로 intercalation 시키므로써 이를 보완할 수 있었으며 x-ray 분석결과 (003) peak의 위치가 stoichiometric LiCoO₂의 위치로 이동함을 확인할 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1]. A. Levasseur, M. Menetrier, R. Dormoy and G Meunier, Mater. Sci. Eng., B3 (1989) 5-12
- [2]. M. Antaya, K. Cearns, J. S. Preston, J. N. Reimers and J. R. Dahn, J. Appl. Phys., 76(5), 1 Sep., 1994
- [3]. E. Rossen, J. N. Reimers and J. R. Dahn, Solid State Ionics, 62 (1993) 53-60