

RuO₂ 박막을 이용한 박막 슈퍼캐패시터의 제작 및 분석

Fabrication and characterization of RuO₂ based thin film supercapacitor

임재홍¹, 최두진², 전은정, 남상철³, 조원일⁴, 윤영수^{5a)}

한국과학기술연구원 박막기술연구센터

* 한국과학기술연구원 전지·연료전지센터

** 연세대학교 세라믹공학과

Jae Hong Lim¹, Doo Jin Choi², Eun Jeong Jeon, Sang Chul Nam³, Won Il Cho⁴, Young Soo Yoon^{5a)}

Abstract

All solid-state thin film supercapacitor(TFSC) based on RuO₂ electrode was fabricated. Ruthenium oxide(RuO₂) thin film was deposited on Pt/Ti/Si substrate by d.c. magnetron sputtering. LiPON(lithium phosphorus oxynitride) thin film were deposited by r.f. reactive sputtering. X-ray diffraction patterns of RuO₂ and LiPON films revealed that crystal structures of both films were amorphous. To decrease resistivity of RuO₂ thin film, RuO₂ thin film was deposited with H₂O vapor. In order to decide the maximum ionic conductivity, the LiPON films were prepared by various sputtering condition. The maximum ionic conductivity was 9.5×10^{-7} S/cm. A charge-discharge measurements showed the capacity of 3×10^{-2} F/cm²- μ m for the as-fabricated TFSC. The discharging efficiency was decreased after 500 cycles by 40 %.

Key Words(중요용어) : All Solid-State(전 고상), Thin Film Supercapacitor(박막 슈퍼캐패시터), Ionic Conductivity(이온전도도), Capacity(용량)

1. 서론

반도체 기술과 재료 기술을 바탕으로 MEMS (micro electricmechanical system)과 초소형 기계 소자와 같은 마이크로 소자 기술은 개발은 의료용, 통신용, 센서과 같은 정밀 부품소자의 개발에 이용되고 있다^{1,2)}. 전자, 통신용 부품은 더욱 소형 및 정밀화되고 있으며, 특히 여러 소자를 한 기판위에 위치시키는 on-chip화의 요구가 증가되기 시작하였다. 이와 같은 추세에 있어서의 문제점은 정밀 소자의 구동을 위한 에너지원의 개발이다. 따라서, 보다 완전하고 소형화되는 전자, 전기 정밀 소자의 구현을 위하여 고성능의 소형의 전지의 개발이 필수적이다.

이러한 요구 조건에 가장 잘 부합되는 소형의 동력원이 박막형 전지라 할 수 있다.

박막전지의 경우 특정 전압에서 매우 안정적인 작동 특성을 보이지만 소자를 처음 구동할 때 피크 전력을 요구하는 소자의 경우 사용의 제한이 있게 된다. 반면, 슈퍼 캐패시터의 경우 연속적인 사용이 어렵지만 순간 피크 전력을 필요로 하는 경우에 매우 유용하게 사용될 수 있다. 따라서 펄스 에너지를 필요로 하는 소자의 경우 슈퍼캐패시터를 단독으로 사용할 수 있다. 또한, 박막전지와 결합하여 하이브리드전지를 구성하여 초기 피크 전력을 공급할 수 있게 하여 마이크로 구동 소자의 에너지원으로 박막전지의 응용 범위의 확대 및 그의 성능 개선에 매우 유리할 것이다.

슈퍼캐패시터에서 전하축전의 메카니즘 (mechanism)은 2가지가 있다.³⁾ 첫째는 전기 이중층에 의한 전하 축전이다. 현재 전기이중층 캐패시터의 전극으로 활성탄이 많이 연구되어지고 있다. 이 경우 전극으로 전하의 이동이 없기 때문에 전해질과의 접촉면적을 크게 하여 용량을 크게 하고 있다. 둘째는 전하의 산화-환원 반응인 Faradaic process에 의하여 전하를 축전하는 것이다. 이때 사용되는 전극으로는 천이금속 산화물이 연구되어지고 있다.⁴⁾ 이중에서 높은 사용전압, 큰 용량(360F/g⁵⁾) 등의 특성을 가지고 있는 산화루테늄(RuO₂)이 주목받고 있다.

본 연구에서는 전극 물질로는 박막 제작에 관련된 연구 보고가 많이 되었고 벌크형 슈퍼캐패시터에서 우수한 특성을 나타내는 RuO₂를 고체 전해질로는 Li₃PO₄ xNy를 선택하여 전고상의 박막형 슈퍼 캐패시터를 제작하였다.

2. 실험 방법

박막 슈퍼캐패시터는 RuO₂(0.3 μm)/LIPON(1.3 μm)/RuO₂(0.3 μm)/Pt(0.2 μm)/TiO₂/Si(substrate)의 구조로 제작하였다. 전류 집전체로 사용한 Pt는 Si(100) 웨이퍼에 상온에서 TiO₂(100Å)를 증착한 후 *in-situ*로 Pt(2000Å)를 연속해서 증착하였다. 이렇게 제작된 기판 위에 하부 전극물질인 산화루테늄 박막을 상온에서 d.c.반응성 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착하였다. 증착을 위하여 타겟으로는 99.99%의 순도를 가진 4인치 루테늄 금속을 사용하였다. 스퍼터링에서 초기 진공도는 8×10⁻⁶ torr 이하로 하였고 산화루테늄을 증착하기 전에 루테늄 타겟 표면의 산

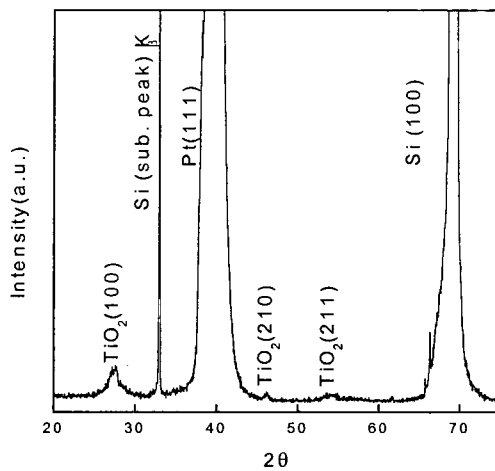
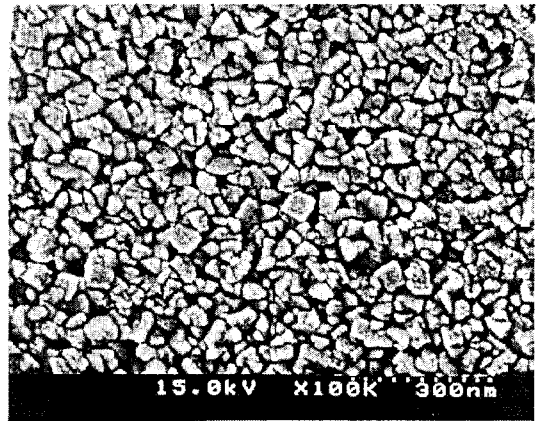
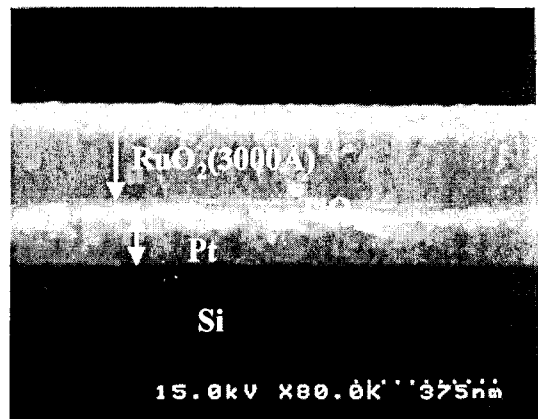


Fig.1 XRD of the as-deposited RuO₂ film

화층 형성에 의한 재현성 저하를 막기 위하여 순수한 Ar 분위기에서 가스압력 10 mtorr, dc power는 200W로 하고 20분 동안 pre-sputter etching을 했다. pre-sputtering 후 가스압력은 10 mtorr로 유지하고 산소를 흘려주어서 산소분압을 30% (O₂(12sccm) /Ar(28sccm)+O₂)로 하고 상온에서 반응성 스퍼터링을 행하였다. LiPON은 산화루테늄 박막의 증착 후 상온에서 r.f. 반응성 스퍼터링으로 증착하였다. LIPON 박막은 down 방식의 on-axis 스퍼터건을 사용하였다. 증착에 사용한 타겟은 본 실험실에서 자체 제작한 4 인치 Li₃PO₄ 타겟을 사용했으며 증착 시 질소 50 sccm 분위기에서 행하였다. 가스압력을 5 mtorr로 유지하였고 r.f. power는 300 W에서 증착 하였다. 상부 전극은 하부 전극용 RuO₂ 박막 증착과 동일한 조건으로 제작하였다.



a) Plane view SEM of RuO₂ film



b) Cross sectional view of RuO₂ film

Fig.2 SEM images of the as-deposited RuO₂ film

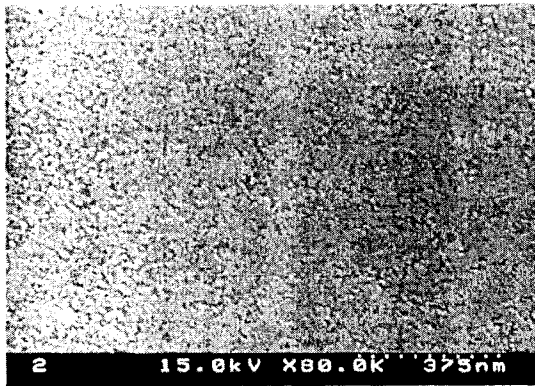
증착된 산화루테늄 박막의 결정화 상태를 분석하기 위해서 XRD를 이용하였으며 SEM을 이용하여 각각의 증착된 박막의 표면과 단면을 분석하였다. 박막의 두께는 Tencor사의 Alpha step P1을 이용하여 5회 반복 측정하여 그 평균값을 취하였다. 박막형 슈퍼 캐패시터의 전기화학적 특성 분석을 위하여 상온에서 전압 구간을 0 ~ 2.5V에서 100 μ A 정전류 충·방전 시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

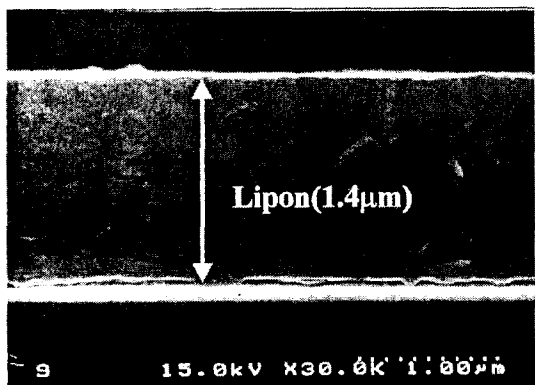
RuO₂의 경우 비정질 상태에서 충방전 시 전해질에서의 전도되는 이온의 탈-삽입이 가능하여 더 높은 정전 용량을 가지고 있음이 보고되고 있다⁵⁾. 그림 1에 증착된 RuO₂의 결정성을 나타내는 XRD 피크를 나타내었는데 기판의 것 이외의 RuO₂의 어떠한

결정성 피크도 발견되지 않았다. 따라서 증착된 RuO₂의 박막은 비정질임을 확인할 수 있었다. 그림 2는 증착된 RuO₂ 박막의 평면 및 단면 구조의 SEM 사진을 나타내었다. RuO₂ 박막에 거대 균열이나 기공이 없는 입자로 성장되어 있음을 보여주고 있다. 만약 RuO₂ 박막에 균열이 존재한다면 그 위에 전해질인 LiPON을 증착할 경우 LiPON 박막 위에 같은 결함이 존재하여 전기적으로 불안하여 슈퍼캐패시터의 특성을 저하시킬 수 있다.

그림 3에 전해질로써 증착된 LiPON 박막의 평면 및 단면 구조의 SEM 사진을 나타내었다. LiPON 박막의 경우도 RuO₂ 박막의 경우와 같이 표면과 단면에 균열 또는 기공이 연결된 open 채널이 존재하지 않음을 알 수 있다. 슈퍼 캐패시터의 구조는 전해질을 사이로 양쪽에 전극이 위치하므로 LiPON 전해질에 결함이 존재할 경우, 충방전 시 Li 이온의 방전으로 슈퍼캐패시터의 용량은 적어진다. LiPON 박막의

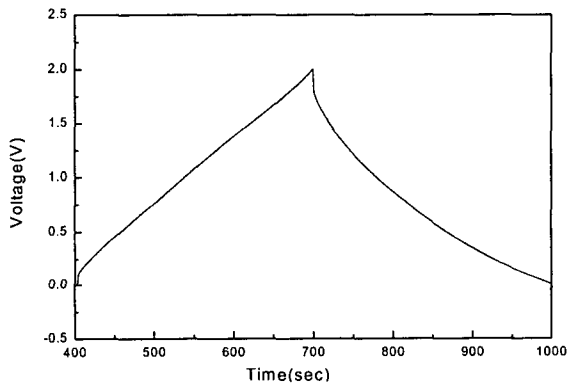


a) Plane view SEM of LiPON film

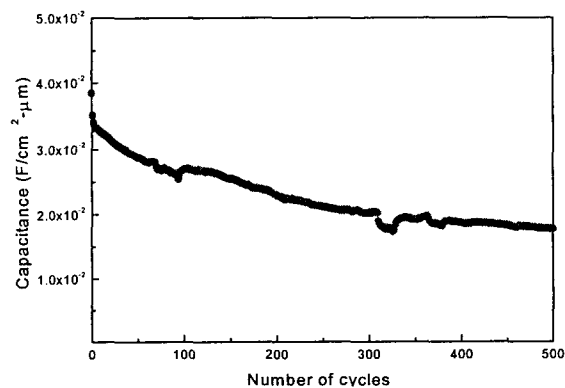


b) Cross sectional view of LiPON film

Fig.3 SEM images of the as-deposited LiPON film



a) Time vs. voltage curve of thin film supercapacitor



b) Cycling behaviors of thin film supercapacitor

Fig.3 Electrochemical properties of thin film supercapacitor

이온 전도도는 $9.5 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 이었고, RBS를 사용하여 조성을 분석한 결과 LiPON 박막의 조성은 $\text{Li}_{2.94}\text{PO}_{2.37}\text{N}_{0.75}$ 였다.

그림 4에 제작된 박막형 슈퍼 캐패시터의 충, 방전 특성 곡선과 용량을 나타내었다. 액상의 전해질보다 큰 IR 저하가 관찰되었다. 이것은 Li 이온 전도의 저항에 기인한 것으로 이를 적게 하기 위해서는 높은 이온 전도도를 갖는 전해질을 개발하여야 한다. 제작된 슈퍼캐패시터의 용량은 약 $3 \times 10^{-2} \text{ F/cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 이었다. 이때 사이클에 따른 용량의 감소가 일어났는데 이는 Li 이온과 Ru 이온과의 결합으로 RuO_2 박막의 구조의 변형이 일어났다고 생각되어진다.

4. 결 론

슈퍼캐패시터의 전극으로 RuO_2 박막과 Li 이온 전도체인 LiPON 전해질을 이용하여 완전한 고상의 박막형 슈퍼캐패시터를 제작하였다. 제작된 슈퍼캐패시터의 용량은 약 $3 \times 10^{-2} \text{ F/cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 이었으며, 액상을 이용한 기존의 벌크형 슈퍼캐패시터의 경우(약 60,000 사이클)⁶⁾보다 낮은 값을 나타내었다. 하지만 고체전해질에서 Li 이온대신 액상전해질에서 이동하는 H 이온을 이용한다면 보다 큰 용량과 우수한 사이클 특성을 갖는 박막 슈퍼캐패시터의 제작이 가능해질 것으로 예상된다.

참고 문헌

1. Y. S. Yoon, J. H. Kim, A. M. Schmidt, D. L. Polla, Q. Wang, W. L. Gladfelter and Y. H. Shin, *J. Mat. Sci.(Mat. in Electronics)*, 9, 465(1999)
2. Y. S. Yoon, J. H. Kim, D. L. Polla and Y. H. Shin, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37, 7129(1988)
3. B.E. Conway, *Electrochemical supercapacitors*, Kluwer Academic, New York(1999)
4. S. Sarangapani, B. V. Tilak, and C. P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3791(1997)
5. J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2699(1995)5.
6. J. P. Zheng, and T. R. Jow, *Q. J. Power Sources*, 62, 155(1996)