

박막형 2차전지용 SnO₂ 음극 박막의 제작 및 특성 평가 Fabrication and characterization of SnO₂ anode thin film for thin film secondary battery

이성준^{***} · 신영화^{***} · 윤영수^{*} · 조원일^{**}
(Seong Jun Lee^{***}, Young Wha Shin^{***}, Young Soo Yoon^{*}, and Won Il Cho^{**})

Abstract

In this study, Tin oxide thin film for thin film secondary battery was deposited on Pt/Ti/Si(100). It was fabricated by r.f reactive sputtering with Tin metal target. At constant power(130W), pressure (Base 5×10^{-6} Torr, working 5×10^{-3} Torr) and at room temperature, it was fabricated by Ar/O₂ gas ratio. After deposition, we got AFM & SEM to investigate surface of thin films, and had XRD to find crystalline of thin films. Charge/discharge characteristics were carried out in 1M LiPF₆, EC:DMC = 1:1 liquid electrolyte using lithium metal at room temperature

Key Words(중요용어) : SnO₂, thin film battery, r.f sputtering, anode,

1. 서론

반도체 공정기술의 발전이 기계소자 및 전자부품에 응용되어 초정밀 미세소자의 제작이 활발히 진행되고 있다. 이들 분야의 초소형화, 경량화의 추세에 따라 이에 부합되는 전력 공급시스템이 요구되어지고 있다.

이러한 수요에 맞는 전력 공급원이 전고상의 박막전지이다. 박막전지라 함은 기존의 벌크형의 전지 구성물질을 박막기술을 활용하여 박막화시킴으로써 전지의 두께가 마이크로 단위로 작게 제작된 것을

의미한다.

전고상의 박막전지의 경우 그 크기 및 형태의 제작이 자유롭고 액체 전해질 사용시와 비교하여 작동중에 열이 나지 않으며 기체 생성물 또한 발생하지 않아서 높은 안정성을 가진다. 또한 고체 전해질을 사용하므로 전해질의 누수가 없으며 전자 전도도가 낮기에 자기 방전이 거의 없다는 장점을 가진다.

리튬을 음극으로 사용하는 박막전지의 경우 리튬금속 자체의 화학적 활성이 매우 커서 수분과 급격히 반응하므로 dry room이나 Ar box 내에서 박막 증착 작업을 하게 되는데, 증착 이후에는 대기중에서의 안정상태를 유지하기 위하여 고도의 보호막 기술이 요구된다.

Li의 이러한 안정성 문제, packaging, 공정상의 문제로 인해 박막전지 제작에 제약이 따르므로 이를 대체할 물질이 요구되어지는데 이에 유망한 것이 SnO₂이다.

*한국과학기술연구원 박막기술연구센터
**한국과학기술연구원 전지, 연료전지센터
***경원대학교 전기전자공학과
(경기도 성남시 수정구 복정동 경원대학교,
Fax: 031-750-5574
E-mail : lsj2862@hanmail.net)

SnO₂는 특히 박막전지 제작공정을 대기중에서 할 수 있게 되는 탁월한 잇점을 가진다. SnO₂는 한개의 Sn 원자당 4.4개의 Li이 반응하여 높은 용량을 갖는 전지의 제작이 가능한데 첫번째 방전시에 Li₂O를 생성으로 인한 비가역적 반응을 보이며 이후의 계속적인 충방전시에 Li-Sn 합금으로 인해 가역적인 반응을 나타내는 특성을 보인다.^[1-8]

본 연구에서는 Sn 금속 타겟을 이용하여 r.f 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법으로 SnO₂ 박막을 증착하였는데 Ar/O₂ 가스 비율에 따른 결정성 및 전기화학적 특성의 연관성을 확인해 보았다.

2. 실험방법

본 연구에서는 SnO₂의 박막을 증착하기 위하여 99.9%의 Sn 금속 타겟을 사용하여 r.f 반응성 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 상온공정으로 제작하였다. 기판으로는 Si(100)을 사용하였고, 전류 집전체인 Pt 박막을 Si(100) 웨이퍼 위에 증착하기 위한 집착층 Ti 박막을 상온에서 r.f 스퍼터링으로 증착한 후 *in-situ*로 Pt 박막을 연속해서 d.c 스퍼터링으로 증착하였다.

Sn 타겟이 공기 중에 노출되었을 때 표면에 생기는 산화물과 불순물에 의한 재현성 저하를 방지하기 위해 초기 진공도 5×10^{-6} torr이하에서 순수한 아르곤 분위기로 가스압력 5 mtorr를 유지하며 r.f power는 130W로 하여 20분 동안 pre-sputtering을 하였다. SnO₂의 박막증착은 power를 130W로 하여 상온에서 5 mtorr 조건으로 Ar/O₂(100sccm) 비율 10%, 20%, 30%, 40%로 변화시키면서 실험을 진행하였다. 산소의 분압에 따른 박막증착속도 변화를 고려하여 증착시간을 각각 달리하여 1.4 μ m 두께로 박막을 증착하였다.

증착된 SnO₂ 박막의 특성분석을 위하여 X-선 회절 분석(X-ray diffraction (XRD) ; Rigaku사 20B, CuK α 파장)을 이용하여 박막의 결정성을 분석하여 증착상은 JCPDS reference(41-1445)와의 비교로 확인하였다.

박막의 두께는 Alpha step P-1(Tencor, USA)을 이용하여 5회 반복 측정후 그 평균값을 취하여 측정하였으며 박막의 표면과 측단면을 관찰하기 위해 주사전자현미경(Scanning electron microscopy(SEM) ; HITACHI, S-4100)을 이용하여 입자 크기와 형상을 관찰하였다.

증착된 SnO₂의 전기화화적인 특성을 분석하기 위하여 half cell을 -68 $^{\circ}$ C 이하의 이슬점을 갖는 dry ro

om에서 제작하였다. 리튬 foil을 대극과 참조전극으로, EC:DMC=1:1, 1M LiPF₆ 액체 전해질을 사용하여 충방전 시험(Wonatech사 WBCS3000)을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 SnO₂의 박막을 r.f 130W에서 Ar/O₂의 비율에 따른 XRD 결정성을 나타내고 있다. Ar/O₂의 비율이 90:10의 경우는 결정이 나타나지 않는 비정질상태를 나타내고 이후는 모두 SnO₂의 결정 피크가 나타났다.

SnO₂ 타겟을 이용한 sputtering의 경우 가스비율에 상관없이 증착된 박막이 결정을 이루었으나 본 실험에서 경우 Sn metal 타겟으로 증착을 실시한 경우에는 Ar/O₂의 비 80:20부터 결정상이 나타나기 시작하였다.

Ar/O₂의 비 80:20에서 가장 최적의 성장이 나타났는데 산소가 너무 많은 경우에는 산소 음이온에 의해서 증착된 박막이 재스퍼터링 되는 것으로 생각된다. 또한 Ar/O₂ = 80:20에서는 SnO₂ (110) 방향의 결정성장이 두드러짐을 알 수 있다.

그림 2는 80:20의 가스비에서 증착한 SnO₂ 표면의 정량적인 분석을 위해 AFM에 의하여 표면 거칠기를 구하였다. 전 면적에 대한 표면의 거친정도는 52.4 \AA 이었다.

박막전지에서 표면구조는 전지성능에 영향을 끼치는데 표면거칠기가 크면 단위 표면적당 유효 표면적이 증가하여 전해질 및 전극과 반응할 수 있는 면적이 그만큼 증가하게 된다.

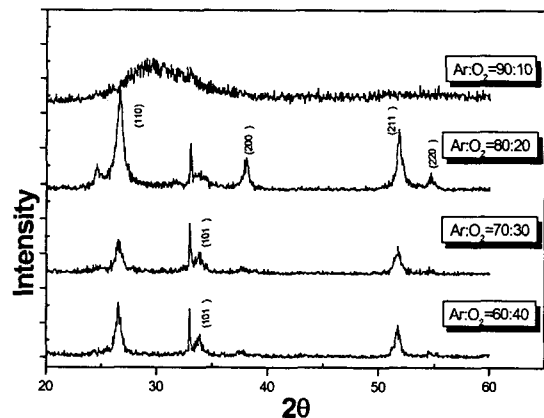


그림 1. XRD patterns of the SnO₂ films deposited at various Ar/O₂ ratio

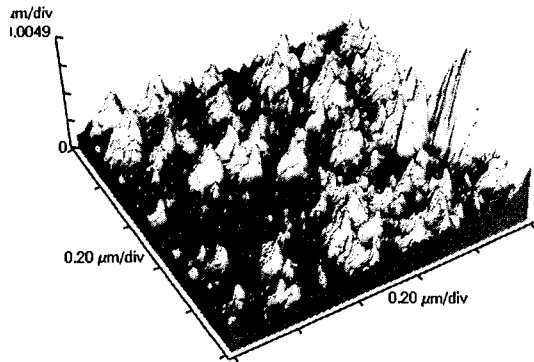


그림 2. 3-D AFM images of the SnO₂ films deposited at Ar/O₂ = 80:20

그림 3은 Ar/O₂ = 80:20의 분위기에서 130W로 1.4 μm 두께만큼 올려진 SnO₂ 박막의 표면과 단면의 SEM 사진이다.

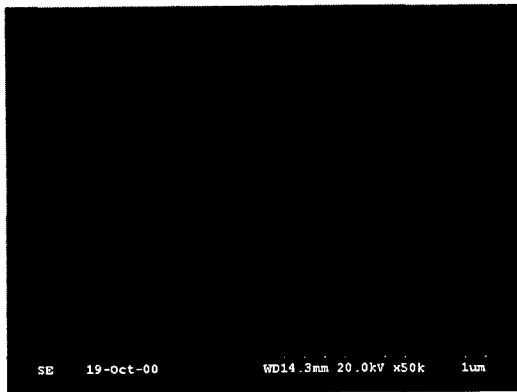
단면사진을 살펴보면 그 구조가 결정을 이루며 증착 되었음을 알 수 있다. 약 1μm 이후부터는 오히려 결정 구조가 감소하는 형상을 띤다.

그림 4는 증착된 박막의 특성을 알아보기 위하여 반전지(half cell) 시험을 하였다.

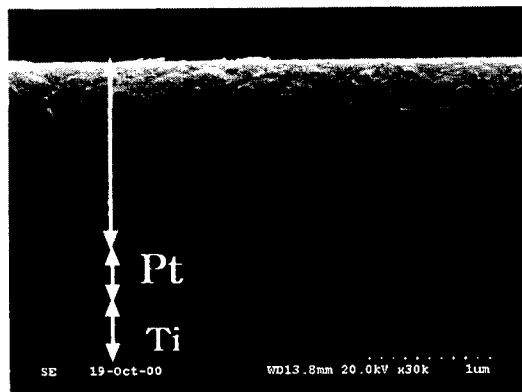
0.887mA 정전류 조건에서, 두 번째 사이클 이후에 초기용량의 46% 정도를 나타내었다.

첫번째 사이클에서 SnO₂와 Li 이 반응하여 Li₂O와 Li_{4.4}Sn alloy가 생성되는데 이중에서 Li₂O가 비가역 반응의 원인으로 작용한다.^[2,9-12]

Li_{4.4}Sn alloy는 2차 사이클부터 4.4Li 및 금속 Sn으로 분리되는 가역적인 반응을 할 수 있어서 전지의 충방전을 가능하게 한다.^[5-7]



(a)



(b)

그림 3. SEM surface(a) & cross section(b) image of the SnO₂ film of deposited Ar/O₂ = 80:20

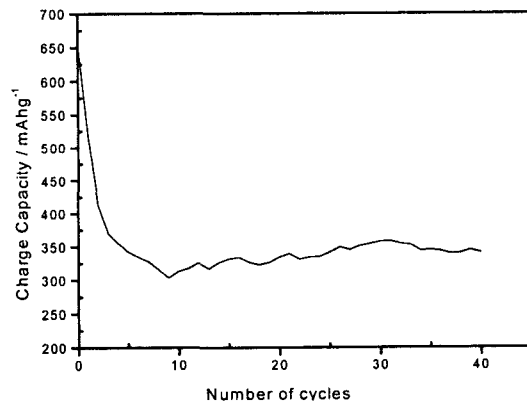


그림 4. Cycle performance of the SnO₂ films deposited at Ar/O₂ = 80:20

4. 결론

본 실험은 상온에서 Sn metal 타겟을 이용하여 r.f. 반응성 스퍼터링공정으로 SnO₂ 박막을 제작하였다.

SnO₂ 박막은 Ar/O₂의 비율이 10%일 경우는 거의 비정질 상태를 나타내었고 이후 20%, 30%, 40%의 경우는 모두 SnO₂ 결정구조가 나타났다.

또한 Pt/Ti/Si(100)구조의 기판위에 증착한 SnO₂ 박막을 이용하여 반전지(half cell)를 만들고 충방전 특성을 평가하여 박막전지 음극으로서의 가능성을 확인하였다.

충방전 실험은 Ar/O₂ 비율 20%인 박막을 반전지 (half cell) 구조로 제작하여 40회의 사이클 회수에 따른 전지특성을 측정하였다.

충·방전의 첫 번째 사이클에서 부반응이 작용했는데 초기 전지용량의 약 54% 정도의 손실을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] Jingze Li, Hong Li, Zhaoxiang Wang, Xuejie Huang, Liquan Chen, J.Power Soureces, 81-82, 346-351, (1999)
- [2] S.C. Nam, C.H. Paik, W.I. Cho, B.W. Cho, H.S. Chun, and K.S. Yun, J. Power Sources, 84,24 (1999)
- [3] J.Chouvin, C.Branci, J.Sarradin, J.Olivier-Fourcade, J.C.Jumas, B.Jumas, B.Simon, Ph.Biensa n, J.Power Soureces, 81-82, 277-281, (1999)
- [4] Julian Morales and Luis Sanchez, J. Electrochem. Soc., 146(5),1640(1999)
- [5] K.omura, P.Veluchamy, M.Tsuji, T.Nishio, and M.Murozono, J. Electrochem. Soc.,146(6),2113 (1999)
- [6] R.Retoux, Brousse, and D.M. Schleich, J.Electrochem. Soc.,146(7) 2472(1999)
- [7] Hong Li, Xuejie Huang, Liquan Chen, J.Power Soureces, 81-82, 340-345, (1999)
- [8] Y.Iodta, A. Matsufuji, Y. MaeKawa, and T. Miyasaki, Science, 276, 1395(1997).
- [9] I.A. Courtney, and J.R. Dahn, J.Electrochem.Soc.,144, 2045(1997)
- [10] I.A. Courtney, and J.R. Dahn, J.Electrochem.Soc.,144, 2943(1997)
- [11] T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, and D. M. Scleich, JElectrochem. Soc.,145,1(1998)
- [12] W. Liu, X.Huang, Z.Wang, H.Li, and L. Chen, J.Electrochem.Soc.,145,59(1998)