

WO₃를 이용한 박막형 슈퍼캐패시터의 제작 및 특성 평가

Fabrication and Characterization of Thin Film Supercapacitor using WO₃

신호철**, 신영화**, 임재홍*, 윤영수*

Ho Chul Shin**, Young Hwa Shin**, Jae Hong Lim, Young Soo Yoon

Abstract

In this work, all solid-state thin film supercapacitor(TFSC) was fabricated using tungsten trioxide(WO₃) with a structure WO₃/LiPON/WO₃/Pt/TiO₂/Si (substrate). After TiO₂ was deposited on Si(100) wafer by d.c. reactive sputtering, the Pt current collector films were grown on TiO₂ glue layer without breaking vacuum by d.c. sputtering. Fabrication conditions of WO₃ thin film were such that substrate temperature, working pressure, gas ratio of O₂/Ar and r.f. power were room temperature, 5 mTorr, 20% (O₂(8sccm)/Ar(32sccm)) and 200W, respectively. LiPON electrolyte film were grown on the WO₃ film using r.f. magnetron sputtering at room temperature. The XRD pattern of the as-deposited WO₃ thin film were shown no crystalline peak(amorphous). The SEM image of as-deposited WO₃ thin film showed that the surface is smooth and uniform. The capacity of as-fabricated TFSC was 0×10^{-2} F/cm²- μ m.

Key Wards(중요용어) : Thin Film Supercapacitor(TFSC), Capacity

1. 서론

반도체 산업의 발달에 따라 전자, 통신용 부품은 반도체 공정 기술을 이용하여 더욱 소형화, 경량화, 정밀화되고 있으며 이러한 정밀 소자를 구동 시키기 위하여 초소형의 에너지원이 필요하게 되었다. 박막 전지는 반도체 제조 공정 기술을 이용하여 전극과 전해질을 박막의 형태로 제작하기 때문에 초소형 및 초경량화가 가능하다.

박막 전지는 높은 에너지 밀도와 낮은 동력밀도의 특성을 갖기 때문에 특정 전압에서 긴 시간(수 시간)동안 매우 안정적인 작동 특성을 보이지만, 짧은

시간(수 초)동안 피크 전력을 요구하는 소자의 경우에는 사용의 제한이 있게 된다. 반면, 박막형 슈퍼캐패시터는 낮은 에너지 밀도와 높은 동력밀도의 특성을 갖기 때문에 연속적인 사용이 어렵지만 순간 피크 전력을 필요로 하는 경우에 매우 유용하게 사용될 수 있다. 따라서 피크 전력을 필요로 하는 소자로서 박막형 슈퍼캐패시터가 단독으로 쓰일 수도 있으며 박막 전지와 박막형 슈퍼캐패시터를 혼성한 하이브리드 전지를 제작한다면 에너지원으로서 다양하게 응용되어 사용될 것이다.

슈퍼캐패시터의 종류에는 전기이중층의 원리를 이용한 전기이중층 캐패시터(electric double layer capacitor : EDLC)와 전지와 유사하게 Faradic process에서 발생하는 Pseudocapacitance에 의하여 고충전용량을 발현하는 Pseudocapacitor가 있다.

슈퍼캐패시터에 관련된 연구의 대부분은 벌크형을 위한 전극물질 및 전해질용 고분자 개발이 주종을

*한국과학기술연구원 박막기술연구센터

**경원대학교 전기전자공학과

(경기도 성남시 수정구 복정동 경원대학교,

Fax : 031-750-5574

E-mail : estusa@web.kyungwon.ac.kr)

이루고 있다. 벌크형 슈퍼캐패시터는 액체 전해질을 사용하기 때문에 전해질 내부 및 적층시 전극과 전해질 계면의 저항으로 발생하는 전압강하를 최소화할 수 있다^{1,2)}. 그러나 박막형 슈퍼캐패시터의 경우 고체 전해질을 사용하여 이온전도도가 떨어진다. 하지만 박막공정을 이용하기 때문에 전극과 집전체 사이의 전압강하를 줄일 수 있고 전도거리를 짧게 할 수 있어서 이온전도도를 증가시킬 수 있다.

본 연구에서는 박막형 슈퍼캐패시터의 전극 물질로서 WO₃을 사용하여 박막형 슈퍼캐패시터를 제작하여 분석하였다.

2. 실험 방법

박막형 슈퍼캐패시터를 제작하기 위하여 전극 물질로서 WO₃와 전해질로서 LiPON을 선택하여 WO₃/LiPON/WO₃/Pt/TiO₂/Si(substrate)의 구조를 갖도록 제작하였다. 전류 집전체로서 Pt 박막을 증착하기 위하여 Si(100) 웨이퍼 위에 접착층으로서 사용될 TiO₂ 박막을 상온에서 d.c. 반응성 스퍼터링으로 증착한 후 *in-situ*로 Pt 박막을 연속해서 d.c. 스퍼터링하여 증착하였다. 전극으로 쓰인 WO₃ 박막은 r.f. 반응성 마그네트론 스퍼터링으로 증착하였으며, WO₃ 박막의 증착을 위한 타겟은 텅스텐(4 inch dia, 99.99%) 금속을 사용하였다. 형성되는 막의 손상을 최대한 줄이면서 균일한 막을 얻고 산소와 반응을 통한 스퍼터링이 원활하게 이루어지도록 하기 위하여 기판과 타겟 사이의 거리를 9cm로 멀리 하였다. 텅스텐 타겟이 공기 중에 노출되었을 때 표면에 생기는 산화물과 불순물을 제거하기 위하여 순수한 아르곤 분위기에서 r.f. power는 200W로 하여 20분 동

Item	Deposition condition
Target	W(4N), 4inch dia
Sputtering gas	Ar(5N), O ₂ (4N)
Base pressure	5 × 10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	5 mTorr
O ₂ concentration(%)	20
RF power	200W
Pre-sputtering	200W, 20 min
Temperature	room temperature
Target substrate spacing	90 mm

Table 1. Deposition conditions of tungsten trioxide thin film by r.f. reactive sputtering

안 pre-sputtering을 하였다. WO₃ 박막을 증착하기 위한 초기 진공도는 5 × 10⁻⁶ torr 이하로 하였으며, 분위기 가스에는 산소를 흘려주어서 증착시 텅스텐과 산소의 반응으로 WO₃ 박막을 생성시키도록 하였다. r.f. power는 200W이며 기판 온도는 상온(room temperature)으로 하였다. WO₃ 박막의 증착 조건은

표 1에 나타내었다. 전해질로서 LiPON을 이용하여 WO₃ 박막 위에 r.f. 반응성 스퍼터링으로 증착하였다. 박막형 슈퍼캐패시터의 증착순서도는 그림 1에 나타내었다.

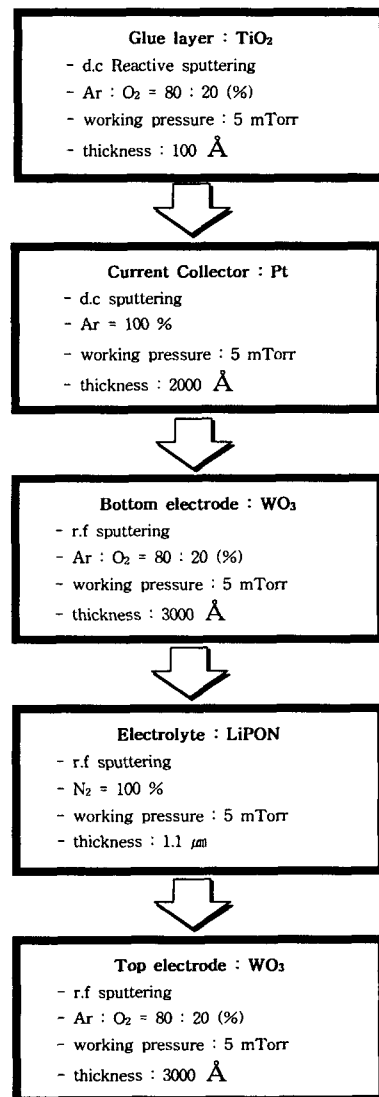


Fig. 1. Flow-chart of fabrication steps for all solid-state thin film supercapacitor

증착된 박막의 두께는 Alpha step P-1(Tencor, USA)을 이용하여 측정하였다. 결정 구조는 X-선 회절 분석(X-ray diffraction (XRD) ; Rigaku사 20B, CuK α 파장)을 이용하여 분석하였으며, 박막의 표면 형상을 관찰하기 위해 주사 전자 현미경(Scanning electron microscopy(SEM) ; HITACHI, S-4100)을 이용하여 표면의 입자 크기와 형상을 관찰하였다. 제작된 박막형 슈퍼캐패시터의 충, 방전 거동을 관찰하기 위하여 사이클러((Cycler) ; Wonatech사, WBCS 3000 모델)를 사용하여 상온에서 전압구간 0~2 V, 전류밀도 50 μAcm^{-2} 조건으로 정전류 충, 방전 시험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

WO $_3$ 박막 전극의 결정 구조가 비정질일 경우가 결정성을 가진 구조보다 조밀하지 않기 때문에 이온의 탈-삽입이 쉽게 되어 결정질 보다 더 많은 산화-환원 반응이 일어나 정전용량이 더욱 커진다^{3,4)}. 비정질 WO $_3$ 박막을 증착하기 위해 상온에서 실험을 수행하였으며, 증착된 WO $_3$ 박막의 결정 특성을 보여주는 XRD 분석결과를 그림 2에 나타내었다. XRD 분석결과를 보면 Pt가 결정성 있게 증착된 것을 확인할 수가 있고, WO $_3$ 의 피크(WO $_3$ (001) peak : $2\theta = 23.19^\circ$)는 완만하게 나타났으며 이는 증착된 WO $_3$ 박막이 비정질임을 보여 주고 있다.

증착된 WO $_3$ 박막의 표면과 단면의 SEM 사진은 그림 3에서 보여주고 있다. 박막형 슈퍼캐패시터의 표면은 균열 및 가공과 같은 결함이 없어야만 WO $_3$ 박막에서 산화-환원반응이 고르게 일어난다. 그림에서 WO $_3$ 박막의 표면은 작은 입자들이 고르게 분포하여 있으며 균열 또는 기공과 같은 결함이 존재하

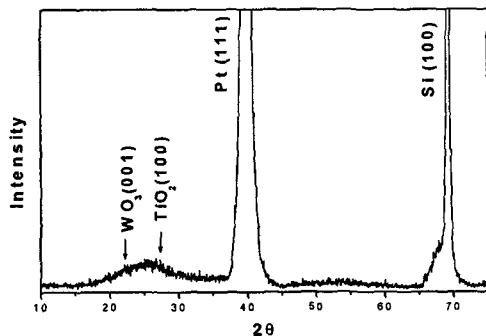
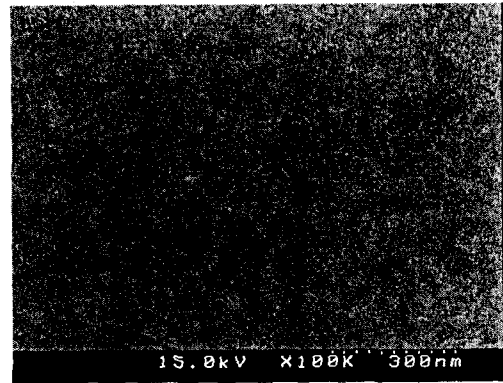
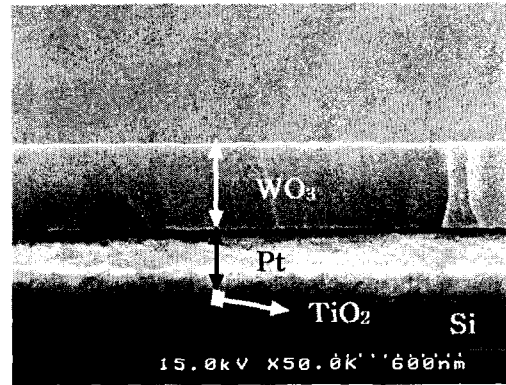


Fig. 2. XRD pattern of tungsten trioxide thin film



a) SEM surface image of WO $_3$ film

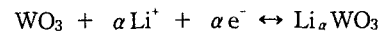


b) Cross sectional SEM micrograph of WO $_3$ /Pt/TiO $_2$ /Si(substrate)

Fig. 3. SEM image of the as-deposited WO $_3$ film

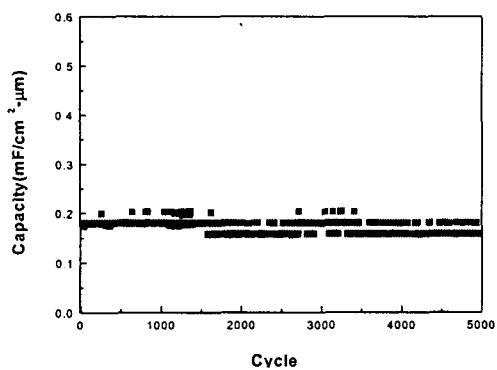
지 않는 비정질의 박막임을 확인할 수가 있다.

텅스텐 원자와 산소 원자간에 서로 이온 결합을 이루고 있는 WO $_3$ 는 산화-환원 반응에 의하여 전하를 축적한다. WO $_3$ 박막 전극은 충, 방전 시 전해질에서의 전도되는 이온의 탈-삽입에 의해서 이루어지며 이온의 이동은 이온의 확산 상수와 기전력에 의해서 유추되어 진다. Li 이온에 의한 현상론적 해석에 의한 반응식으로 나타내 보면 다음과 같다.

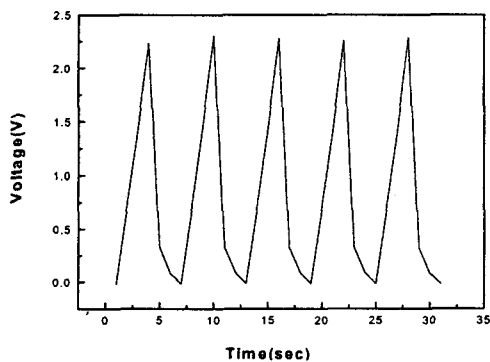


LiPON 박막의 이온 전도도는 그 조성에 의존⁵⁻⁷⁾하기 때문에 조성 분석이 이루어져야 하며 여기서 사용된 LiPON 박막의 조성은 Li $_{2.94}$ PO $_{2.37}$ N $_{0.75}$ 이었다.

제작된 박막형 슈퍼캐패시터의 충, 방전 특성 곡선과 용량을 그림 4에 나타내었다. 그림에서 IR drop이 크다는 것을 관찰할 수 있으며 이는 WO₃ 박막과 LiPON 박막 사이의 표면 저항으로 인한 것과 전해질 내에서의 Li⁺ 및 e⁻의 이동할 때 저항으로 인해 이온 전도도가 낮아서 생기는 것이다. 초기에 기울기가 급격하게 떨어지는 부분은 Double layer capacitance를 나타내고 후반부에 보이는 완만한 곡선은 Pseudo-capacitance에 의한 것임을 나타내고 있다. 용량은 약 0.2 mF/cm²-μm으로 매우 낮은 값을 나타내었다. 또한 사이클에 따른 용량의 감소가 보이지 않았다.



a) Time vs. voltage curve of thin film supercapacitor



b) Cycling behaviors of thin film supercapacitor

Fig. 4. Electrochemical properties of thin film supercapacitor

4. 결론

본 연구에서는 전고상의 박막형 슈퍼캐패시터를 WO₃/LiPON/WO₃/Pt/TiO₂/Si(substrate)의 구조로 제작하였다. WO₃ 박막은 전극으로서의 특성을 가질 수 있도록 초기 진공도는 5×10⁻⁶ torr, 가스압력은 5 mtorr, 산소분압은 20%(O₂(8sccm)/Ar(32sccm)), r.f. power는 200W, 기판 온도는 상온으로 하여 비결정질의 상태로 고르게 분포하게 제작할 수 있었다. 하지만 제작된 박막형 슈퍼캐패시터의 용량은 약 0.2 mF/cm²-μm으로 매우 낮은 값을 나타내었다. 따라서 앞으로는 in-situ 공정으로 WO₃ 박막과 LiPON 박막과의 표면 저항을 줄이고 고체전해질인 LiPON의 Li⁺ 대신 액상전해질에서 쓰이고 있는 H⁺을 이용할 수 있는 H⁺ 전해질인 Ta₂O₅를 사용한다면 우수한 충, 방전 특성을 갖는 박막형 슈퍼캐패시터를 제작할 수 있을 것이다.

참고 문헌

- [1]. L. Bonnefoi, P. Simon, J. F. Fauvarque, C. Sarrazin, J. F. Sarrau, and A. Dugast, *J. Power Sources*, 80, 149(1999)
- [2]. I. Bispo-Fonseca, J. Aggar, C. Sarrazin, P. Simon, and J. F. Fauvarque, *J. Power Sources*, 79, 238(1999)
- [3]. T-C. Liu, W. G. Pell, B.E. Conway, and S. L. Roberson, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 1882(1998)
- [4]. J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2699(1995)
- [5]. Wolfgang H. Meyer, *Advanced Materials*, 10, 439 (1998)
- [6]. 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)
- [7]. Yu X. H., Bates J. B., Jellison G. E., and Hart F. X., *J. Electrochem. Soc.*, 144, 524(1997)