

## 공정압력에 따른 주석 산화물 박막의 음극 특성

손현철 · 문희수 · 성상현 · 박종완

한양대학교 금속공학과

### Effect of Working Pressure on Anode Characteristics of Tin Oxide Thin Films

Hyunchul Son, Hee-Soo Moon, Sang-Hyun Seong and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(1998년 10월 10일 받음, 1998년 11월 10일 최종수정본 받음)

초 록 본 실험에서는 리튬 이차 박막전지의 음극물질로 주석 산화물 박막을 RF magnetron sputter을 이용하여 증착하였다. RF power를  $2.5\text{W}/\text{cm}^2$ 로 고정시키고, 공정 압력을 5mtorr에서 30mtorr까지 변화시키면서 막의 결정성 및 응력 변화, 굴절률 등을 측정하여 주석 산화물 박막의 음극 특성을 조사하였다. 분석한 결과, 압력이 증가함에 따라 증착 속도는  $125\text{A}/\text{min}$ 에서  $58\text{A}/\text{min}$ 까지 감소하였으며, 결정 구조는 (110) 면에서 (101) 면과 (211) 면으로 천이됨을 보였다. 또한 막응력은 공정압력 20mtorr를 기준으로 압축응력에서 인장응력으로 바뀌었고, 굴절률도 1.93에서 1.79로 감소함을 보였다. 공정압력변화에 따른 충방전 시험결과 공정압력 5mtorr에서 가장 큰 가역적 용량 ( $483.91\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ )을 보였으나, 사이클이 진행될수록 사이클 퇴화가 점차 증가하였고, 10mtorr에서는 가역적 용량 및 사이클 특성 모두 좋은 것으로 나타났다. 이는 공정 압력이 감소함에 따라 막의 밀도의 증가로 전기 화학적으로 반응할 수 있는 활물질의 양이 증가하여 용량이 증가한 것으로 생각되며 또한, 사이클 특성은 막응력에 의해 크게 영향을 받는다고 생각된다.

**Abstract** Tin oxide films as an anode layer for microbatteries were deposited by using rf magnetron sputtering. Characterization of the films was carried out in terms of working pressure in the range of 5~30mtorr. Rf power and substrate temperature during deposition were fixed at  $2.5\text{W}/\text{cm}^2$  and A.T., respectively. The crystal orientation of  $\text{SnO}_2$  films was changed from (110) to (101) or (211) with the increasing working pressure. Refractive index and film density of the films also decreased with the increasing working pressure. The  $\text{SnO}_2$  thin film formed under optimum conditions was found to have a reversible capacity of  $446.9\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$  and good reversibility when the working pressure was fixed at 10mtorr. As the working pressure decreased, film density increased. It was thought that the capacity of  $\text{SnO}_2$  films increased due to the increase in the amount of active materials which can react with Li electrochemically. Furthermore, cycle characteristic of the anode material was also influenced by film stress.

### 1. 서 론

미세한 전력을 요구하는 전자 기기의 극소형 전원으로 사용될 수 있는 박막전지의 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1~3)</sup> 또한, 리튬 이차 전지의 발전 동향은 더 높은 에너지 밀도를 갖는 재료를 계속적으로 추구하고 있다. 이러한 시점에서, 현재 리튬 이차 전지는 주로 양극 재료로 리튬 인터칼레이션 화합물과 음극재료로 카본 전극을 사용하고 있다. 특히, 카본 전극은 6개의 C 원자에 1개의 Li를 삽입할 수 있는 구조로 부피 당 용량이 매우 작고, 리튬의 삽입 시 격자상수의 변화가 매우 크고, 첫 번째 사이클에서 형성되는 비가역성은 상당한 리튬의 소모를 가져온다. 따라서, 카본 전극을 대체할 수 있는 새로운 음극재료 개발이 활발히 연구되고 있다.<sup>4,5)</sup> 그 중 주석 산화물은 주석원자 한 개당 두 개 이상의 리튬과 반응하는 고용량의 음극물질로 대두되고 있다. 또한 대기 중에 안정한 산화물로서 모든 공정을 비활성 분위기로 유지해야 하는 반응성 리튬금속과는 달리 대기를 차단할 특별한 장치가 필요없어 공정상 큰 이점을 지

니고 있다.

$\text{SnO}_2$ 는 첫 번째 사이클 동안 4개의 리튬이 산소와 결합하여 형성되는 비가역적 용량을 갖는 리튬산화물과 4.4의 리튬과 Sn 합금반응으로 충/방전이 진행된다. 첫 번째 사이클에서 형성된 리튬산화물은 Li-Sn 합금 형성 시 부피변화를 억제시켜 주어서 전지의 가역성을 향상시켜 주는 것으로 보고되고 있다.<sup>6)</sup> 그러나 첫 번째 사이클에서 형성되는 매우 큰 비가역성이  $\text{SnO}_2$  전극의 문제점으로 대두되고 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구는 새로운 고용량 음극재료로 주목받고 있는  $\text{SnO}_2$  박막을 Ar과  $\text{O}_2$ 의 혼합가스로 rf magnetron sputter을 이용하여 증착한 후 박막의 기초적인 물성과 충방전 시험에 대한 연구를 행하였다.

### 2. 실험 방법

주석 산화물 박막 증착을 위한 타겟은 미국 CERAC사에서 제작된 순도 99.99%, 지름 2inch, 두께 0.25inch인

SnO<sub>2</sub> 타겟을 사용하였으며 10<sup>-6</sup>torr 이하의 고진공으로 로터리 펌프와 확산펌프를 이용해 잔류 가스를 배기하였다. 공정 가스는 아르곤과 산소의 혼합가스를 사용하였으며, 초기 주석 산화물 박막의 화학 양론적 비(SnO<sub>2</sub>)를 맞추기 위해 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 비를 조절하여 반응성 증착을 하였다. 또한, 기관과 타겟의 거리는 막의 균일성이 좋은 40mm에 고정하였으며, RF power는 2.5W/cm<sup>2</sup>로 고정하고 공정압력을 5mtorr에서 30mtorr까지 변화시켰으며 기관온도는 상온으로 고정하였다.

기관으로는 soda lime glass 기관을 사용하였으며, 집전체는 산화물과 접착력이 뛰어난 티타늄 금속을 선택하여 DC magnetron sputter로 증착한 후 SnO<sub>2</sub> 박막을 약 3000Å의 두께로 고정하고 모든 실험을 실시하였다.

기관을 마스크 한 후 증착된 막과 기관과의 단차를 표면 탐침법(TENCOR, α-step 500)을 이용하여 박막의 두께를 측정하였고, 박막의 결정구조와 막응력은 각각 X선 회절 분석법(XRD, Rigaku CuKα radiation)과 TENCOR사의 FLX-2908 stress measurement system을 사용하여 측정하였다. 그리고 박막의 굴절률을 측정하기 위해 ellipsometer를 사용하였다.

SnO<sub>2</sub>의 음극 특성을 분석하기 위해 반쪽전지(half cell)를 제작하여 충방전 시험을 실시하였다. 리튬 금속을 상대전극과 기준전극으로 사용하였으며, 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막을 작업전극으로 사용하였다. 전해질은 1M LiPF<sub>6</sub>가 ethylene carbonate와 dimethyl carbonate(1:1)에 용해된 것을 사용하였고, 조립된 반쪽전지는 일본 Toyo System의 TYS-31TU03를 이용하여 100 μA/cm<sup>2</sup>의 정전류로 충방전을 실시하였다. 충방전 시험은 수분 함량 1ppm 이하인 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 이루어 졌다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 공정압력 변화에 따른 증착속도를 나타낸 것이며 공정압력이 5mtorr에서 30mtorr까지 증가함에 따라 증착속도가 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 공정압력이 증가함에 따라 sputter되는 원자와 이온들이 플라즈마 가스와 충돌하여 mean free path가 감소하고 증착속도 또한 감소한 것으로 생각된다.

그림 2는 공정압력을 (a) 5mtorr, (b) 10mtorr, (c) 20mtorr, 그리고 (d) 30mtorr로 변화시키면서 증착시킨 박막의 결정성 변화 양상을 나타낸 XRD pattern이다. 공정압력이 저압에서 고압으로 증가함에 따라 (110) 방향에서 (101), (211) 방향으로 결정성이 바뀌어 가고 있다. SnO<sub>2</sub>는 격자상수가 a=4.7372Å, c=3.186Å인 rutile structure를 가지며 단위 셀 당 Sn<sup>4+</sup>이온 2개, O<sup>2-</sup>이온은 4개로 팔면체를 이루며 배치되어있다.<sup>7)</sup> 이 결정구조로부터 구한 (110), (211), (101)면의 면밀도는 각각 71.68%, 58.96%, 12.7%(Sn layer만 고려)이었다.<sup>8,9)</sup> 이 결과로부터 면 밀도가 가장 큰 (110)면이 표면에너지가 가장 낮은 면으로 생각된다. 따라서, 증착속도가 높은 5mtorr에서는 기관표면에 도달하는 원자들이 높은 운동에너지를 갖고 있

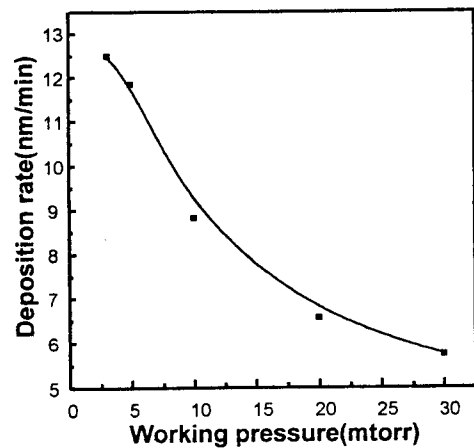


Fig. 1. XRD patterns of SnO<sub>2</sub> films with various working pressures.

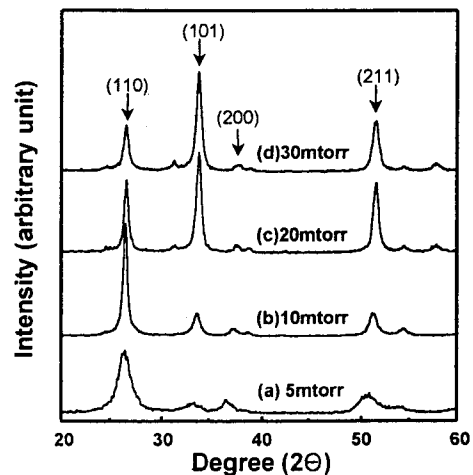
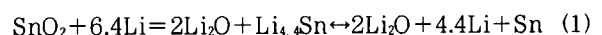


Fig. 2. Deposition rate of SnO<sub>2</sub> films with various working pressures.

어 막 표면에서의 빠른 확산으로 인해 에너지 상태가 더 안정된 (110) 면으로 우선 성장하는 것으로 생각된다.

그림 3은 여러 가지 공정압력에서 충방전 거동을 살펴보기 위해 (a) 5mtorr, (b) 10mtorr, (c) 30mtorr에서 얻어진 SnO<sub>2</sub> 박막을 반쪽전지로 구성하여 충방전 시험을 행하였다. 이 때 충전 전압 상한은 1.4V이고 방전 전압 하한은 0.01V로 고정하고 충방전 전류밀도는 100 μA/cm<sup>2</sup>로 하였다.

리튬과 SnO<sub>2</sub>의 전체적인 반응식을 살펴보면, 다음과 같이 2단계로 설명하고 있다.<sup>3,10)</sup>



첫 번째 사이클에서 삽입된 리튬은 SnO<sub>2</sub>를 분해시켜 비가역적 용량을 갖는 리튬산화물 Li<sub>2</sub>O가 형성되고 두 번째 사이클부터는 Li와 Sn의 가역적 반응이 진행되면서 전기 화학적 반응을 하게 된다. 공정압력 30mtorr에서 얻어진 박막의 경우 첫 번째 사이클의 용량이 1017.01 μAh/cm<sup>2</sup>-μm으로 가장 큰 전극 용량(capacity)을 나타냈지만, 리튬

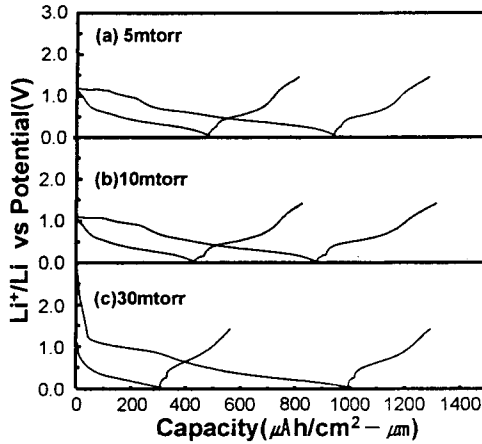


Fig. 3. Charge/discharge curves of Li/SnO<sub>2</sub> cells in which SnO<sub>2</sub> films was fabricated at various working pressures.

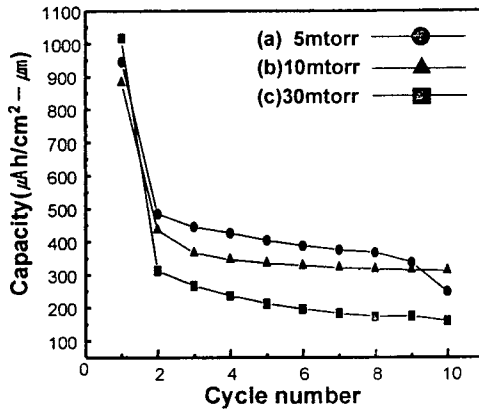


Fig. 4. Insertion capacity(μ Ah/cm<sup>2</sup>-μm) of SnO<sub>2</sub> films with cycling number.

산화물의 형성으로 인한 비가역적 용량이 747.6 μ Ah/cm<sup>2</sup>-μm으로 전체적인 가역적 용량은 가장 작은 것으로 관찰되었고, 5mtorr의 경우는 가장 큰 가역적 용량(483.91 μ Ah/cm<sup>2</sup>-μm)을 나타냈다.

그림 4는 여러 공정압력에서 사이클 변화에 따른 용량변화를 나타낸 것이다. 5mtorr 공정압력에서는 사이클이 진행되면서 지속적인 용량감소를 보이며, 특히 8 ~ 10회 사이클에서는 급격한 용량감소를 보이고 있다. 그러나, 10mtorr의 공정압력에서 제작된 SnO<sub>2</sub> 박막의 경우에는 446.9 μ Ah/cm<sup>2</sup>-μm의 가장 적은 비가역적 용량을 나타냈고, 5mtorr, 30mtorr의 경우보다 사이클 특성도 우수함을 볼 수 있다.

그림 5는 공정압력 변화에 따른 굴절률과 porosity 변화를 보여주고 있다. 어떤 물질의 굴절률은 pore의 크기와 분포가 일정하다고 가정할 때, porosity로 변환시켜 막의 밀도와 관련지어 생각할 수 있다.<sup>11)</sup> SnO<sub>2</sub>의 porosity와 굴절률은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P(\%) = [1 - (n_p^2 - 1) / (n_s^2 - 1)] \times 100 \quad (2)$$

여기서, P, n<sub>p</sub>와 n<sub>s</sub>는 각각 porosity, porous한 물질의 굴절률, non-porous한 물질의 굴절률을 나타낸다. 따라서

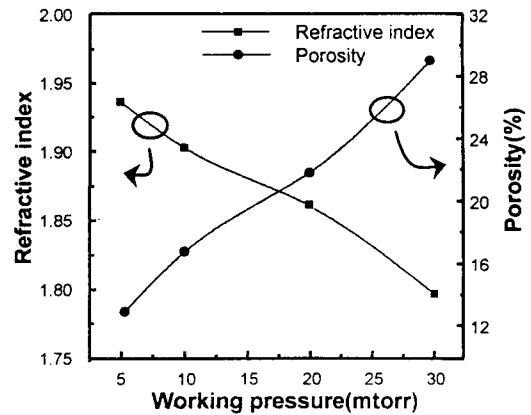


Fig. 5. Refractive index and porosity of SnO<sub>2</sub> films with various working pressures.

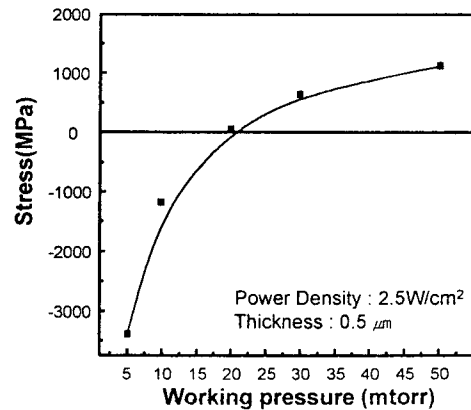


Fig. 6. Stress of SnO<sub>2</sub> films with various working pressures.

여러 가지 압력 하에서 준비된 막의 porosity를 알기 위해 SnO<sub>2</sub> 단결정의 굴절률(λ=6328 Å에서 n<sub>s</sub>=2.041)을 사용하여 계산하였다. 압력이 5mtorr에서 30mtorr까지 증가함에 따라 굴절률은 감소하였고, porosity는 14.2에서 29%까지 증가하였다. 따라서 공정압력이 감소함에 따라 porosity의 감소는 SnO<sub>2</sub> 박막의 밀도의 증가를 의미하고, 낮은 공정압력에서의 SnO<sub>2</sub> 박막은 다른 조건의 박막들 보다 밀도가 더 크기 때문에 더 많은 전기화학적 반응 활물질의 량이 존재하므로 SnO<sub>2</sub> 박막의 용량증가 원인으로 생각된다.

그림 6은 여러 공정압력에서의 막응력을 보여주고 있다. 막응력은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{tot} = \sigma_{intrinsic} + \sigma_{thermal} \quad (3)$$

위의 식과 같이 막 전체의 stress는 증착하는 동안 intrinsic stress와 기판과 막의 thermal expansion mismatch에 의한 thermal stress로 나타내어진다.<sup>12)</sup> 증착압력이 감소함에 따라 인장응력에서 압축응력으로 바뀌는 경향을 보이고 있다. 이는 막의 고밀도화와 관련이 있다. 공정 압력이 낮은 경우 다른 가스원자와의 충돌에 의한 에너지 손실이 적어 보다 큰 입사 운동에너지를 갖는다. 원자의 운동에너지가 아주 낮은 경우 커다란 pore나 void와 같은 결함이 존재하고 중간의 운동에너지에서는 pore들이 점차로 작아지며 원자들 상호간의 결합이 증가된다. 그러나 입

사에너지가 더욱 증가하면 결함들이 사라지고 결국 고밀도의 막을 얻는 것으로 보고되고 있다.<sup>13)</sup> 반쪽전지 시험시 공정압력 5mtorr에서는 강한 압축 응력의 영향으로 인하여 SnO<sub>2</sub> 박막의 탈리가 일어나고, 이로 인하여 사이클 특성이 점차 감소하였고, 특히, 8~10회 사이클에서 발생한 현저한 용량감소는 이러한 원인에 기인한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

RF magnetron sputter에 의해 SnO<sub>2</sub> 박막을 제조 하였으며, 여러 가지 공정압력에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 음극특성을 살펴 보았다. XRD 분석결과 공정압력이 점차 감소할수록 (110) 면의 우선 배향성을 관찰할 수 있었고, 굴절률 측정으로 통해 5mtorr의 공정압력에서 막의 밀도가 가장 큰 것으로 관찰되었다. 또한, 밀도의 증가에 따라 막응력이 압축 응력에서 인장응력으로 변화함을 볼 수가 있었다. 충방전 시험결과 5mtorr에서 막의 밀도 증가로 인한 전기화학적 반응 활물질 양의 증가로 가장 큰 가역적 용량을 보였으나, 막의 강한 압축응력으로 인해 사이클이 진행됨에 따라 용량 변화가 급격히 감소한 것으로 생각된다. 따라서 10mtorr에서 형성된 박막이 가역 용량 및 사이클 특성도 가장 좋은 것으로 관찰되었다.

#### 참 고 문 헌

1. S.D. Jones, J.R. Akridge and F.K. Shokoohi, Solid

- State Ionics, **69**, 357 (1994)
2. J.B. Bates, G.R. Gruzalski, N.J. Dudney, C.F. Luck and X. Yu, Solid State Ionics, **70/71**, 619 (1994)
3. P. Birke, W.F. Chu and W. Weppner, Solid State Ionics, Vol **93**, 1 (1997)
4. Idota et al, U.S. Patent, No. **5**, 618, 640
5. M. Nagayama, T. Morita, H. Ikuta, M. Wakihara, M. Takano, S. Kawasaki, Solid State Ionics, **106**, 33 (1998)
6. I.A. Courtney and J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc., **144**, 6, 2045 (1997)
7. E. Leja, T. Posarkiewicz and A. Kolodziej, Thin Solid Film, **67**, 45 (1980)
8. J. Geurts, S. Rau, W. Richter and F. J. Schmitte, Thin Solid Film, **123**, 217 (1984)
9. 김혜동, 박민수, 이범주, 안병태, 한국재료학회지, **6**, 2, 145 (1996)
10. W. Liu, Xuejie, Huang, Z. Wang, H. Li and L. Chen, J. Electrochem. Soc., **145**, 1, 59 (1998)
11. B.E. Yoldas, Appl. Opt., **19**, 9, 1425 (1980)
12. A.G. Blachman, Metallurgical Transactions, **2**, 699, (1971)
13. K.H. Muller, J. Appl. Phys., **62**, 5, 699 (1987)