

리튬 미소전자용 LiCoO₂ 박막양극의 전기화학적 특성에 미치는 기판의 영향

이종기[†] · 이승주 · 백홍구 · 이성만*

연세대학교 금속공학과, *강원대학교 신소재공학과
(2000년 4월 7일 접수 : 2000년 5월 15일 채택)

Substrate Effect on the Electrochemical Properties of LiCoO₂ Thin-Film Cathode for Li Microbattery

Jong-Ki Lee[†], Seung-Joo Lee, Hong-Koo Baik and Sung-Man Lee*

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Advanced Material Science and Engineering, Kangwon National University,
Chunchon Kangwon-Do 200-701, Korea

(Received April 7, 2000 : Accepted May 15, 2000)

초 록

기판의 변화가 박막전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 박막 LiCoO₂ 양극을 alumina, chemically etched-Si 그리고 flat-Si 기판 위에 증착하였다. Alumina 기판의 경우 산소 분위기, 800°C 30분간 열처리 후 내부에 균열이 존재하는 매우 큰 결정이 형성되었으나 flat-Si 기판의 경우에는 미세하며 균일한 결정이 관찰되었다. Flat-Si 기판 위에 증착된 박막은 alumina 또는 식각된 Si 기판의 경우에 비하여 peak potential 증감 및 고 전류밀도 방출 능력에서 매우 우수한 특성을 나타내었으며 이는 열처리 후 형성된 결정립의 크기, 표면 형상 및 전류 집전체의 전기 저항 차이에 기인한 것으로 생각되었다.

Abstract : In order to investigate the substrate effect on the electrochemical properties of thin-film electrode, LiCoO₂ was deposited onto the alumina, chemically etched-Si and flat-Si substrates. After annealing at 800°C in O₂ for 30 min, the film deposited on the alumina consisted of large particles with several cracks, whereas the film deposited on the flat-Si substrate was composed of very small and uniform particles. The films deposited on the flat-Si showed improved electrochemical properties such as peak potential divergence and rate-capability, over those deposited on the alumina and chemically etched-Si substrate, which can be attributed to the differences of the particle size, surface morphology, and the electrical resistance of the current collector.

Key words : LiCoO₂, Microbattery, Thin-film electrode, Rate-capability

1. 서 론

리튬 이차 전지용 양극(positive electrode) 재료로서 널리 연구되어온 Li_xCoO₂ (0.5 ≤ x ≤ 1)는 2차원 층상구조(layered structure)로 구성되어 있으며 리튬의 이동경로가 평면에 놓여 있으므로 3차원 스피넬 구조의 LiMn₂O₄에 비하여 월등한 고출력 특성을 나타낸다.¹⁻³⁾ 또한, LiCoO₂는 합성이 용이하며 전기화학적 반응에 의한 리튬량의 변화에 따른 구조적 변화가 크지 않으므로 매우 가역적인 충방전 특성을 나타낸다.

한편, 각종 전자기기의 소형화 및 경량화가 급진전됨에 따라 기존의 전지제조 공정 및 형태를 탈피한 새로운 개념의 박막전지에 대한 필요성이 대두되기 시작하였다. 이러한 요구에 부합

하는 박막전지를 개발하기 위하여 최근 수년간 박막 LiCoO₂를 양극으로 사용하는 시스템 개발에 관한 연구가 진행되어 왔다.⁴⁻⁷⁾

박막전지의 응용 가능분야는 매우 다양하다, 그 예로 device 내에 직접 실장되는 on-chip battery, 마이크로센서, 스마트카드 및 MEMS(micro-electromechanical systems) 등을 들 수 있다. 리튬 이차 박막전지 제조공정의 특성상 전극을 포함한 모든 구성요소를 적층하는 데에 있어서 기판(substrate)의 사용은 불가피하며 일반적으로 박막의 총체적인 특성(quality)은 기판의 영향을 받는다. 그러므로 고성능의 박막전지를 제조하는 데에 있어서 기판의 물리화학적 성질의 변화가 전지 성능에 미치는 영향에 관한 연구는 매우 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다. 그러나 기판으로 사용될 물질이 갖추어야 할 물리화학적 특성에 대한 연구는 의외로 중요시 취급되지 않았다.

본 연구에서는, 그 기초 단계로 기판의 열팽창계수가 약 두

[†]E-mail: lsmbico@orgio.net

배 차이이며 박막전지 연구에 일반적으로 사용되는 Si 및 sintered-alumina 기판 위에 형성된 LiCoO_2 박막양극의 충방전 특성에 관하여 조사하였으며 기판 표면 거칠기만의 영향을 조사하고자 인위적으로 Si 기판에 화학적 식각을 통한 거칠기를 유발시킨 후 기판으로 사용하여 flat-Si 기판 위에 형성된 전극의 성능과 서로 비교하였다.

2. 실험 방법

박막 LiCoO_2 양극은 R.F.(radio frequency) magnetron sputtering법을 이용하여 증착하였으며 공정에 관한 상세한 내용은 이전 연구결과에 상술하였다.⁷⁾ 타겟은 Merk 사의 LiCoO_2 분말을 직경 2 inch mold 내에서, 상온 일축(uniaxial) 가압하여 성형하고 이로부터 얻어진 pellet를 대기, 800°C 2시간 고온 소결하여 제작하였다. 증착은 약 2×10^{-6} torr 초기 진공 배기 후 $\text{Ar}/\text{O}_2 = 9/3$ sccm 비율의 조성 하에서 5×10^{-3} torr 증착압력 유지, 50 W power로 약 30분간 pre-sputter 실시한 후 동일 power 조건에서 실시하였다. 기판 holder는 저 용점 금속인 리튬(용점 $\sim 181^\circ\text{C}$)의 선택적 re-evaporation을 방지하기 위해 수냉(water-cooling) 하였으며 기판과 target간 거리는 5 cm를 유지하였다.

기판은 (1) sintered alumina, (2) flat- $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ (FSi) 및 (3) chemically-etched Si (ESi)을 사용하였다. 전극의 전류집전체(current collector)로 D.C. magnetron sputtering을 이용하여 3000\AA , Pt를 증착하였으며 기판 (2)의 경우 SiO_2 와의 밀착성을 향상시키기 위하여 300\AA , Ti을 먼저 증착하였다. 또한, 기판 (3)의 경우 인위적으로 표면 거칠기를 유도하기 위하여 $\text{NH}_3:\text{HF}:\text{CH}_3\text{COOH} = 6:1:1$ (부피비) 용액을 사용하여 상온에서 10분간 식각하였다. 기판 (2) 및 (3)의 표면 거칠기를 조사하기 위하여 선형 접촉식 및 3차원 비접촉식 profilometer를 사용하였다.

증착된 LiCoO_2 의 결정화를 위해 산소분위기 하에서 800°C 30분간 열처리하였으며 결정성 분석은 Cu K α radiation 및 graphite monochromator를 사용하는 X-ray diffractometer를 이용하여 실시하였다. 증착 후 열처리된 LiCoO_2 박막의 표면 형상 관찰을 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy) 분석을 실시하였으며 전기화학적 특성을 측정하기 위해 3 전극, 비이커 타입 cell을 제작하였다. 참고전극(reference electrode) 및 상대전극(counter electrode)으로 리튬 foil을 사용하였으며 작동전극(working electrode)으로 증착된 LiCoO_2 박막을 사용하였다. 전해질은 1 M/PC- LiClO_4 용액을 사용하였다. 충방전기(WBCS 3000)를 이용하여 전류밀도의 변화에 따른 전극의 rate-capability 특성을 측정하였으며 모든 전기화학적 실험은 Ar 분위기 glove box 내에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 FSi 기판 위에 8시간동안 증착된 LiCoO_2 박막양극을 산소분위기 하에서 800°C , 30분간 열처리한 후 얻어진 시료에 대하여 측정된 XRD 결과를 나타낸 것이다. LiCoO_2 의 주 peak인 (003)은 약 18.6° 에서 관찰되었으며 이는 alumina 기판 위에 증착된 시료의 경우에도 동일하게 나타났다.⁷⁾ 또한 peak의 형상이 매우 날카로우며 반폭이 좁은 것으로 보아 결정성이 우수함을 알 수 있었다. 한편, 분말 LiCoO_2 의 (003)/(101) 회절강도 비(ratio)는 1.714⁸⁾ 인데 반해서 본 실험에서 제작된 시료의 경우 회절강도는 1.133으로 (101) peak의 상대적 강도가 약 1.5배정도 강한 것으로 관찰되었다. 이는 sputtering 방법

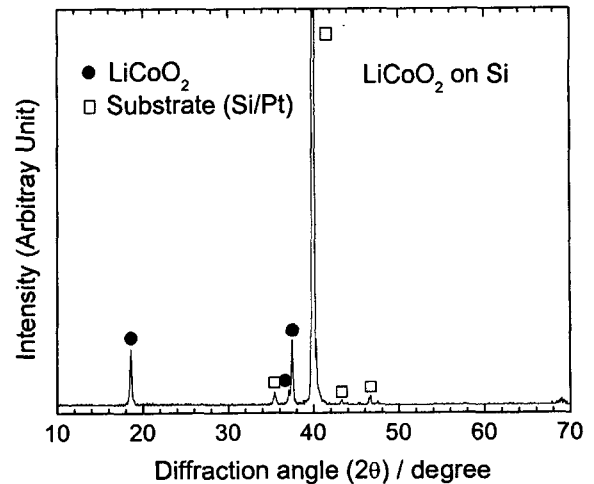


Fig. 1. XRD pattern of a film on a flat-Si substrate, deposited for 8 h and annealed at 800°C in O_2 atmosphere for 30 min.

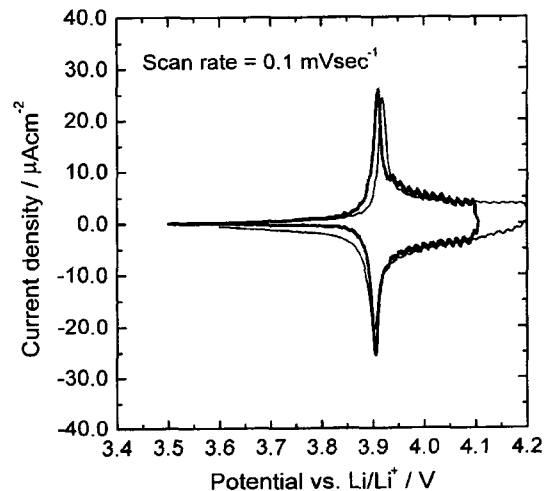


Fig. 2. Cyclic voltammograms of films on the alumina substrate (—) and on the FSi substrate (---), deposited for 4 h and annealed at 800°C in an O_2 atmosphere for 30 min.

을 이용하여 증착된 LiCoO_2 박막이 우선성장방위(preferred orientation)를 가지고 있음을 의미하는 것이며 특히 (101) peak의 회절강도가 상대적으로 강하게 형성되는 경우 리튬 이온의 이동 통로가 되는 CoO_6 slab들간의 공간은 기판에 대하여 수직에 가깝게 놓이게 되므로 리튬 이온의 이동 속도가 향상될 수 있다.⁹⁾ 이러한 현상은 alumina기판 위에 증착된 시료의 경우에도 유사하게 관찰되었다.

Fig. 2는 FSi 및 alumina 기판 위에 증착된 후 열처리된 시료의 CV(Cyclic Voltammetry) 측정 곡선을 나타낸 것이다. 전압 주사속도(scan speed)는 0.1 mV/sec 이었으며 변화폭은 3.5 ~ 4.1 또는 4.2 V 까지 설정하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 anodic 및 cathodic peak 전류값은 전압축에 대하여 대칭으로 나타났으며 이로부터 매우 가역적인 리튬의 intercalation/deintercalation 반응이 진행됨을 관찰할 수 있었다. 한편, 매우 낮은 전압 주사속도에서는 기판의 변화가 LiCoO_2 의 전기화학적 반응 특성에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 충방전실험에서도 동일한 결과를 나타내었다.

본 연구는 기판 물질의 변화와 기판 표면의 거칠기 변화가

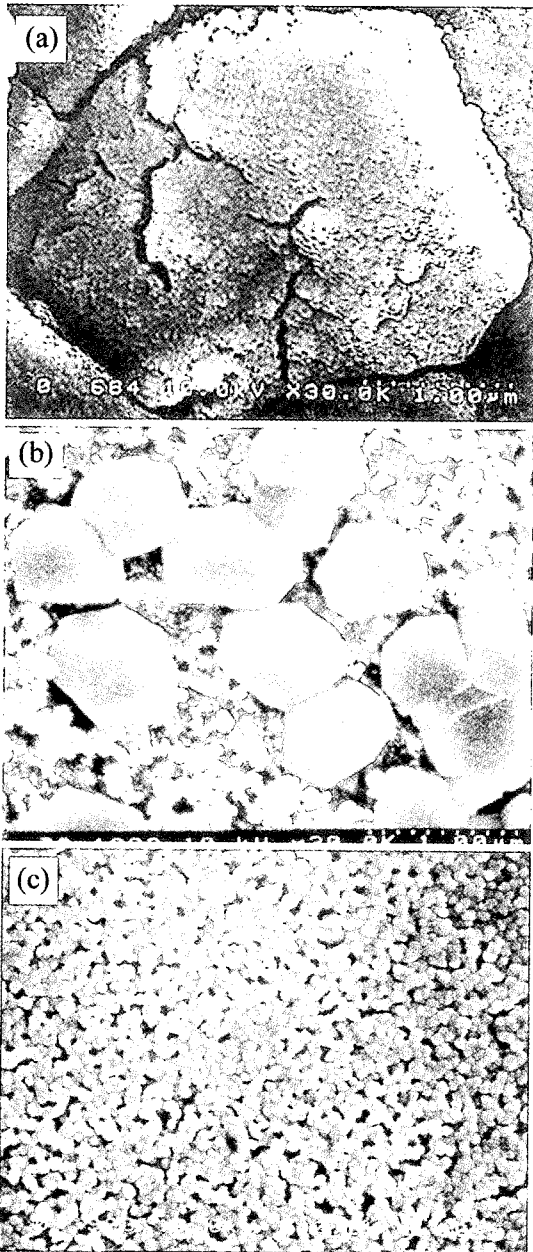


Fig. 3. SEMs of annealed film deposited on (a) alumina, (b) ESI, and (c) FSI substrate. The deposition time is 8 h for all films.

박막양극의 전기화학적 성질에 미치는 영향을 보고자 하는 것으로서 기판의 표면 거칠기가 다를 경우 증착된 박막이 열처리를 거쳐 결정화되는 과정에서 서로 다른 표면형상을 갖게되며 이렇게 서로 다른 형상을 갖는 활물질 박막의 전기화학적 특성을 조사하고자 하는 것이다.

Fig. 3은 alumina, ESI 그리고 FSI 기판 위에 증착된 LiCoO₂ 박막 양극의 열처리 후 표면형상을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 증착시간은 모두 8시간이었으며 alumina 기판과 ESI 기판의 평균 표면 거칠기는 각각 0.19 μm 및 0.2 μm로서 거의 동일하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 alumina 및 ESI 기판 위에 증착된 시료는 열처리 후 매우 조대한 결정립이 형성된 것을 관찰할 수 있었으며 FSI 기판 위에 증착된 시료는 균일하며 미세한 결정립이 형성되었다. 이것은 표면 거칠기가 존재하는 기판의 경우 거칠기의 첨단 부분에서 불균일

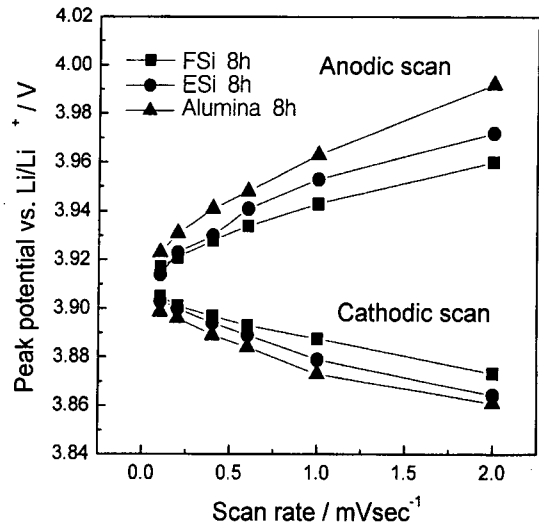


Fig. 4. Scan rate vs. anodic and cathodic peak potential divergence of annealed films deposited on alumina, ESI, and FSI substrates

핵생성에 의해 우선적으로 결정의 발달이 시작되기 때문인 것으로 판단된다. 또한, alumina 기판 위에 증착된 시료의 경우 결정립 내부까지 균열이 존재하였으며 이러한 균열들은 고온 열처리 과정을 거치면서 발생한 thermal stress에 기인한 것으로서 alumina 기판 위에 증착된 시료에서만 균열이 관찰되는 것은 alumina 기판의 선형 열팽창 계수(linear thermal expansion coefficient), α 가 Si 기판에 비하여 약 2배 가량 크기 때문으로 사료된다($\alpha_{\text{alumina}} = 7.50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{(10)}$, $\alpha_{\text{Si}} = 4.31 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{(11)}$).

앞서 언급한 바와 같이 서로 다른 기판 위에 증착된 박막의 CV 실험 시 낮은 전압 주사속도에서는 peak 전류 및 peak 전위값의 차이가 거의 없었다. 그러나 전압 주사속도가 0.1 mV/sec로부터 2 mV/sec로 증가하면서 서로 다른 기판 위에 증착된 후 열처리된 박막양극들은 각각 peak 전위값의 변화가 다르게 나타났다. Fig. 4는 본 실험에 사용된 세 가지 기판 위에 8시간 동안 증착된 후 열처리된 박막양극의 전압 주사속도 변화에 따른 peak 전위값의 변화를 나타낸 것이다. 모든 시료에 대하여 peak 전위는 전압 주사속도가 증가할수록 anodic scan시 더욱 증가하였고 cathodic scan시 더욱 감소하였으며 모든 주사속도에 대하여 alumina 기판 위에 증착된 시료의 경우 변화값이 가장 컸다. 이는 alumina 기판 위에 증착된 박막이 Si 기판 위에 증착된 박막에 비하여 electronic 또는 ionic transport에 대한 저항이 크다는 것을 의미한다. 한편, 각 기판 위에 증착된 박막 양극의 저 전류(약 50 μA/cm² 까지) 충방전 시 모두 전형적인 LiCoO₂의 충방전 곡선의 특징을 나타내었으므로 이러한 저항성분은 Si 기판 위에 증착된 시료와 달리 매우 큰 particle size와 결정내부에 존재하는 균열에서 비롯된 것으로 생각되었다. 이러한 현상은 전류밀도의 변화 하에서 측정된 충방전 특성에서도 동일하게 관찰되었다.

Fig. 5는 각 기판 위에 8시간동안 증착 후 열처리된 박막양극의 전류밀도의 변화에 따른 용량변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 전류밀도가 50 μA/cm²까지는 방전용량의 감소가 모두 유사하나 그 이상의 전류밀도에서는 alumina 기판 위에 증착된 박막양극의 경우, 1 mA/cm²의 전류밀도 하에서 10 μA/cm² 전류밀도 적용 시 방전용량의 약 75%를 나타낸 반면 Si 기판 위에 증착된 박막양극의 경우는 동일한 전류밀도 하에서 약 90% 이상을 유지하므로써 rate-capability가 월등히 우수한 것으로 나타났다. 또한, 동일한 기판 거칠기를 갖는 alumina

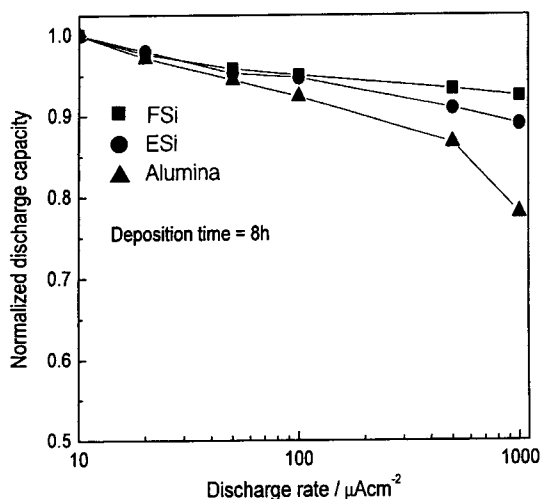


Fig. 5. Electrochemical rate-capability of annealed films deposited on alumina, ESi, and FSi substrates. The deposition time is 8 h for all films.

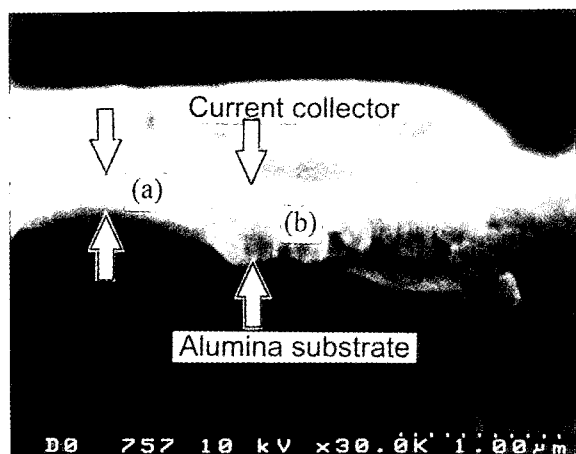


Fig. 6. SEM of cross-sectional view of Pt current collector and alumina substrate showing (a) the thin and (b) thick position.

기판과 ESi 기판의 경우를 비교하여 보면, ESi 기판 위에 증착된 박막의 경우가 더 우수한 rate-capability 특성을 나타내었다. 이는 alumina 기판의 경우 앞서 언급한 바와 같이 Si 기판에 비하여 큰 열팽창계수로 인한 균열과 이로부터 발생하는 접촉 저항의 증가가 주요 원인인 것으로 생각되었다. 또한 rate-capability 저하를 유발하는 저항성분의 하나로써 전류집전체 자체의 저항을 고려하여 볼 수 있다. Table 1은 본 실험에 사용된 기판 위에 전류집전체를 증착 후 전극과 동일한 열처리를 거친 후 측정된 전기 저항값을 나타낸 것이다. Alumina 기판 또는 ESi 기판 위에 증착된 Pt 전류 집전체의 저항이 FSi 기판의 경우에 비하여 높은 이유는 Fig. 6에 나타낸 바와 같이

Table 1. Electrical resistance of the Pt current collector measured by the ohm-meter.

Sample	Length \times Width(cm)	Resistance (Ω) ^a
Pt on the alumina substrate	2.5 \times 1	4.3
Pt on the ESi substrate	2.5 \times 1	4.1
Pt on the FSi substrate	2.5 \times 1	2.4

^aThe length between two probes was 2.5 cm

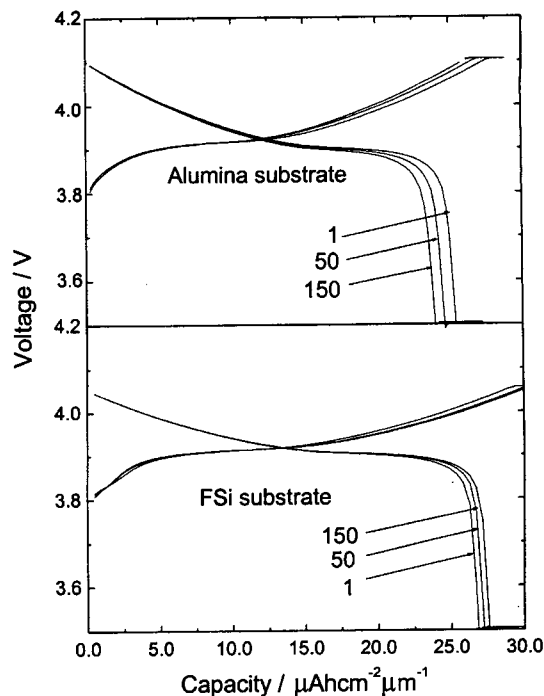


Fig. 7. Charge-discharge profiles of films deposited on alumina and FSi substrate under a current density of $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The deposition time is 8 h for both films.

증착된 Pt 층의 두께가 균일하지 않으므로 국부적으로 높은 저항이 발생하기 때문이다.

한편, Fig. 7에 나타낸 바와 같이 전류밀도 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 충방전을 실시한 경우 alumina 기판 및 Si 기판 위에 증착된 박막양극 모두 매우 안정적인 충방전 특성을 나타내었다. 그러므로 LiCoO_2 박막양극의 제조 시 기판의 물리화학적 변화는 증착된 활물질의 고유성질에는 큰 영향을 미치지 않으나 고 전류밀도 반응특성에는 매우 큰 영향을 미칠 수 있었다. 따라서 microsensor 또는 hazard card와 같이 순간적으로 매우 높은 전류밀도의 사용을 필요로 하는 device에 박막 미소전지를 응용하기 위해서는 전지의 전압특성, 용량 및 충방전 성능을 결정하는 일차적 요소인 박막양극의 제조시 적절한 기판의 선택이 매우 중요함을 알 수 있었다.

4. 결 론

이상의 연구결과를 통하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. Alumina 기판 위에 증착된 LiCoO_2 박막 양극은 열처리 후 내부에 균열이 발생하였으며 이는 alumina의 선형 열팽창 계수가 매우 크기 때문이다. 또한 이러한 균열은 접촉저항을 유발하여 고 전류밀도에서 충방전 시 심각한 용량의 저하를 초래하였다.

2. Alumina 기판 및 화학적으로 식각된 Si 기판과 경면처리된 Si 기판 위에 증착된 LiCoO_2 박막 양극의 충방전 특성 비교로부터 활물질로 전자를 공급하는 전류 집전체의 저항도 전극의 고 전류밀도 충방전 성능을 저하시키는 요인이 됨을 알 수 있었다.

3. 표면 거칠기를 갖고 있는 기판과 달리 경면처리된 Si 기판 위에 증착된 LiCoO_2 박막은 열처리 후 균열이 발견되지 않았

으며 매우 균일하고 미세한 결정이 형성되었다. 이러한 전극의 미세구조는 1 mA/cm^2 의 고 전류밀도 하에서도 $10 \mu\text{A/cm}^2$ 의 전류밀도 하에서 측정된 방전용량의 약 90% 정도를 유지하는 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Solid State Ionics*, **3/4**, 171 (1981)
2. E. Plichta, S. Slane, M. Uchiyama, M. Salomon, D. Chua, W. B. Ebner and H. W. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1865 (1989)
3. J. N. Reimers, J. R. Dahn and U. von Sacken, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2752 (1993)
4. M. Antaya, K. Cearn, J. S. Preston, J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Appl. Phys.*, **76**, 2799 (1994)
5. B. Wang, J. B. Bates, F. X. hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr and J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3203 (1996)
6. 남상철, 조원일, 조병원, 윤경석, 전해수, 한국전기화학회지, **2**, 46 (1999)
7. Jong-Ki Lee, Seung-Joo Lee, Hong-Koo Baik, Heon-Young lee, Serk-Won Jang and Sung-man Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 512 (1999)
8. Powder Diffraction File, Alphabetical Index, inorganic Phases, JCPDS, 44-0145 (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA), (1996)
9. F. X. hart and J. B. Bates, *J. Appl. Phys.*, **83**, 7560 (1998)
10. Robert K. Johnston, "The Oxide Handbook", G. V. Samsonov, 2nd ed., 120, IFI/Plenum, NewYork (1982)
11. Y. Okada and Y. Tokumaru, *J. Appl. Phys.*, **56**, 314 (1984)