

## R.F. Magnetron Sputtering을 이용한 리튬이차전지 정극용 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 제조 및 특성

우태욱 · 손영국

부산대학교 생산기술연구소(재료공학부)

(2000년 2월 26일 접수)

### Fabrication and Characterization of $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Cathode for Lithium Rechargeable Battery by R.F. Magnetron Sputtering

Tae uk Woo and Young Gook Son

Institute of Industrial Technology(Division of Materials Engineering),

Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received February 26, 2000)

#### 초 록

리튬이차전지 정극에 적용하기 위한 스피넬구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막전극을 제조하기 위하여 원료분말의 합성 및 타겟제작조건과 증착거동 등에 관하여 조사하고 이를 바탕으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막전극을 r.f. 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 제작하였다. 상온에서 증착된 박막은 모두 비정질을 나타내었다.  $100^\circ\text{C}$ 에서  $400^\circ\text{C}$ 까지 기판온도를 달리하면서 증착중 열처리를 행한 박막에서도 스피넬상은 나타나지 않았다. r.f.전력 100 W이상에서 증착한 박막을 산소분위기에서  $700^\circ\text{C}$  이상 후열처리를 행함으로써  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  스피넬상으로 결정화시킬 수 있었다. 스피넬상이 형성된 전극을 가지고  $\text{Li}/1\text{ M LiClO}_4$  in  $\text{PC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  실험용전지를 제작하고 2.5~4.5 V영역에서 주사속도 2 mV/s로 전기화학적 특성을 고찰한 결과  $750^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 전극의 경우가 초기방전용량이 높았으며, 충방전 특성은  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 전극이 가장 우수하였다.

#### ABSTRACT

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film cathodes for Li-ion secondary battery were fabricated by r.f. magnetron sputtering technique. As-deposited films were amorphous. A spinel structure could not be obtained  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  films by in-situ thermal annealing. After post thermal annealing over  $700^\circ\text{C}$  in oxygen atmosphere,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  films prepared above 100 W r.f. power could be crystallized into a spinel structure. The electrochemical property of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  film cathodes was tested in a  $\text{Li}/1\text{ M LiClO}_4$  in  $\text{PC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cell. From cyclic voltammetry at scan rate of 2 mV/sec of 2.5 ~ 4.5 V,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode prepared by post annealing at  $750^\circ\text{C}$  showed good initial capacity.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode prepared by post annealing at  $800^\circ\text{C}$  showed the best cycling performance.

**Key words :** Lithium battery, Microbattery, R.F. magnetron sputtering

#### 1. 서 론

최근 반도체 산업의 눈부신 발달과 집적기술의 향상에 힘입어 구동전압 및 전류의 소모량이 크게 감소하는 추세이다. 따라서 전자소자의 소형화 및 고성능화라는 차원에서 각종 박막 가공기술을 이용한 마이크로배터리의 개발이 활발히 연구되고 있다. 마이크로배터리는 저전력 CMOS 메모리 칩의 전원으로 응용이 가능할 뿐만 아니라 고용량, 고전압용 배터리로써의 응용도 가능하며, 최근 그 수요가 폭발적으로 늘어나고 있는 노트북PC, 휴대용 통신기기 등의 경량화에 일조할 수 있을 것이다. 그외에도 각종 센서나 액츄에이터, 심장판막기와 같은 극소형 의료기기와 VLSI IC 등의 전자소자에 응용이 가능한 장점이 있어, 최근 박막전지의 연구가 다양한 물질을 대상으로 계속 진행되어 왔다. 현재 박

막전지용 리튬이차전지는 정극물질로  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  등을 사용한 층상 유화물과 리튬전이금속산화물( $\text{LiMO}_2$ ,  $\text{LiM}_2\text{O}_4$ , M:전이금속)을 사용한 전지들이 연구되고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나  $\text{Li}/\text{TiS}_2$  등의 층상 유화물계 전지는 리튬금속에 대해 2 V 정도의 전위밖에 나타내지 못했고, 자체에 리튬을 함유하고 있지 않아 부극으로 탄소 등의 재료를 사용하지 못하는 이유로 인해 현재 사용되고 있지 않다. 따라서 이러한 박막전지가 실용화되기 위해서는 리튬전이금속산화물계 전지들이 유력한데 이는 리튬이차전지가 고에너지밀도를 갖기 때문에 Wh당 기준의  $\text{Ni}/\text{Cd}$  및  $\text{Ni}/\text{MH}$  전지의 약 절반의 중량이며 평균작동전압이 약 3.6 V로 높고 수은, 납, 카드뮴 등의 공해물질을 함유하지 않는 무공해전지이며 급속충전이 가능하고 자가방전(self discharge)이 적은 장점 등이 있어 비록 충방전 후 약간의 용량감소가 있지만 비교적 사이클링 특성

도 우수하므로 차세대 박막전지로 눈길을 끌어들였다. 특히 최근에 큰 각광을 받고 있는  $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전지는 자원이 풍부하고, 리튬에 대해 전위가 4 V정도로 매우 높고 충방전 특성도 우수한 것으로 알려져 있다. 현재 다양한 방법으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막이 제조되고 있으며 스피넬 구조를 갖는 리튬망간산화물의 박막화를 위한 대표적인 방법으로는 현재까지 전자빔증착법(Electron Beam Evaporation),<sup>3)</sup> r.f. 마그네트론 스퍼터링,<sup>4)</sup> 펄스레이저증착법(Pulsed laser deposition),<sup>5)</sup> 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition),<sup>6)</sup> 정전분무증착법(Electrostatic Spray Deposition)<sup>7)</sup> 등이 보고되어 있다. 이러한 리튬망간산화물의 박막화에 있어서 충방전시 리튬의 탈삽입에 따른 부피팽창이나 수축에 따른 박막의 들뜸과 같은 현상에 대해 안정적인 스피넬 구조로의 결정화를 위한 열처리가 중요하다. 전자빔증착이나 스퍼터링 같은 물리적 기상증착법(Physical Vapor Deposition)의 경우, 증착된 박막이 미소결정 혹은 아몰퍼스의 상을 나타내므로 결정화시키기 위해서는 증착후 700°C 이상 고온에서의 후열처리 과정이 필요하며 화학기상증착법의 경우에도 스피넬 결정구조를 얻기 위한 공정온도는 최소 600°C 이상인 것으로 보고되어 있다. 1992년 F.K. Shokoohi<sup>8)</sup> 등은 전자빔증착법을 이용하여 어닐링온도 400°C에서 스피넬 결정상을 얻었다고 보고하였으나, 결정화를 위한 후열처리 시간이 2시간 이상이었다. 본 연구에서는 리튬박막전지의 정극용  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막을 제조하기 위해서 원료분말의 합성 및 타겟제작조건과 증착거동 등에 관하여 조사하고 이를 바탕으로 제조된 박막에 스피넬상을 얻기 위해서, 각각의 열처리 조건을 달리하면서 얻어진 박막전극의 열처리 효과에 따른 그 전기화학적 특성에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험방법

$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (Aldrich, 99%)와  $\text{MnCO}_3$ (Junsei, 순정특급)를 1:4 몰비로 칭량한 후 n-Hexane속에서 균일하게 혼합되도록 한 후 이를 계속 교반하면서 상온에서 n-Hexane를 증발시켜 건조분말을 얻었다. 이를 알루미늄 유발에서 다시 분쇄한 후, 알루미늄 도가니에 넣어서 대기중에서 600, 700, 800, 900°C 온도로 18시간(승온 및 냉각 : 4°C/min) 동안 고상반응시켜 단일상의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 합성하였고, 이렇게 합성한 분말의 안정성을 TG/DTA(Seiko instrument, SSC-5200)로 관찰하였다. Fig. 1에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 합성과정의 개략도를 나타내었다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  타겟의 성형은 지름 60 mm의 원형 금형몰드를 사용하여 앞에서 합성한 정극활물질  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 상온에서 300 kgf/cm<sup>2</sup>(30 MPa)로 일축가압성형하여 지름 50 mm, 두께 5~6 mm 원판형태로 제작하였다. 이후 대기중에서 4°C/min의 속도로 승온하여 900°C의 온도에서 각각 1시간, 5시간, 12시간 동안 유지시켜 소결한 후 실온까지 4°C/min로 냉각하여 타겟을 제작하였다. 이러한 타겟을 제작하

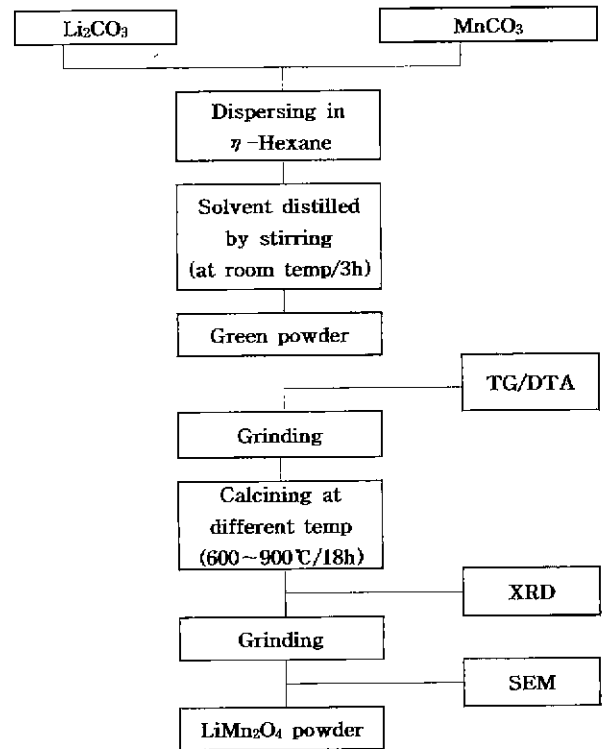


Fig. 1. Flow chart for the synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

기에 앞서 결정화 거동과 미세구조의 관찰을 위하여, 실제 타겟크기보다 작은 지름 12 mm의 원형의 금형몰드를 사용하여 위와 같은 비율, 압력 및 소결조건으로 지름 12 mm, 두께 1~2 mm의 측정용 소결시편을 제작하여 XRD(D/MAX형, Rigaku, Japan), SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-5400, Japan) 분석을 행하였다. 리튬망간산화물 박막은 Pt(2000 Å)/Ti(1000 Å)/SiO<sub>2</sub>(1 μm)/Si wafer 구조의 기판(1.0 cm×1.0 cm)을 챔버에 장착하고 초기진공도 10<sup>-5</sup> Torr 이하로 만든 다음 기판을 원하는 온도로 가열하여 30분 이상 유지한 후, 95%의 아르곤과 5%의 산소 혼합가스를 사용하여 공정압력(working pressure)을 대략 10<sup>-3</sup> Torr로 유지하면서 r.f.전력과 기판온도를 변화시키면서 증착하였다. 박막의 두께는 α-step(TENCOR)을 사용하여 구하였다. 이렇게 증착된 박막은 모두 비정질을 나타내었기 때문에 스피넬 구조로의 결정화를 위해서, r.f.전력과 기판온도를 변화시키면서 증착한 박막에 대해 600, 700, 750, 800, 900°C에서 후열처리를 행하였다. 이들 박막의 결정구조와 표면형상은 각각 XRD와 SEM을 이용하여 관찰하였다. 이렇게 얻은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 전기화학적 특성평가를 위해 전해질로 PC(Propylene carbonate, Junsei, 시약특급)용액에  $\text{LiClO}_4$ (Aldrich, 99%)를 혼합한 고순도의 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ 를 사용하고, 정극으로는 1 cm×1 cm(단면기준, 면적 1 cm<sup>2</sup>)의 실리콘웨이퍼 위에 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막으로, 반대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrode)은 리튬

리본(Aldrich, 99.9%)을 잘라 서스(SUS)망 집전극의 양면에 압착하여 사용한 비이커 형태의 시험전지를 만들어 평가하였다. 이 때 반대전극의 면적은 3 cm<sup>2</sup>(1.5 cm×2 cm)로 하여 전지의 성능이 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극 및 부극에 의해 결정되도록 하였다. 이렇게 제조한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/1 M LiClO<sub>4</sub> in PC/Li 형태의 전지를 아르곤 분위기의 glove box내에서 Potentiostat/Galvanostat (EG&G PAR Model 263A, EG&G Co., USA)에 연결하고 M270 electrochemical software를 이용하여 전압구간 2.5~4.5 V에서 순환전위전류법을 행하였다. 이렇게 측정된 전극의 방전용량을 비교하기 위해 체적당 이론 방전용량인 635 mAh/cc를 이용하여 단위면적당 63.5 μAh/cm<sup>2</sup>·μm를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 고상반응법으로 합성한 분말의 특성

고상반응법을 통해 얻은 분말들의 각 열처리 조건에 따른 TG/DTA, XRD, SEM 등의 분석결과를 통해 최적의 열처리 온도를 800°C, 18시간으로 결정하였다. 즉, XRD 분석결과 순수한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 상을 나타내며, SEM 분석에서 결정의 성장이 시작되는 온도에서 열처리함으로써 입자의 크기가 균질한 고순도 단일상의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 얻을 수 있었다. Fig. 2에 고상반응법으로 800°C, 18시간동안 열처리하여 얻은 전조분말의 TG/DTA 분석결과를 나타내었다. 이렇게 합성한 분말의 시차열분석 결과를 중량분석 결과와 비교해 보면 스피넬구조가 안정화 되어있는 900°C까지 중량감소가 없이 안정한 상태가 계속 유지되나, 950°C 부근에서 약간의 흡열피크가 나타난다. 이 흡열피크는 열처리 온도가 900°C 이상으로 증가할 경우 양이온들과 결합하고 있는 산소음이온들이 일부 빠져나와 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4.6</sub> 조성으로 바뀌는데 이럴 경우 스피넬 구조의 3차원적인 가역성이 일부 손실되는 것으로 알려져 있다.<sup>9)</sup>

#### 3.2. 열처리조건에 따른 타겟의 특성

Fig. 3에 타겟의 표면과 단면의 XRD 패턴을 나타내었다.

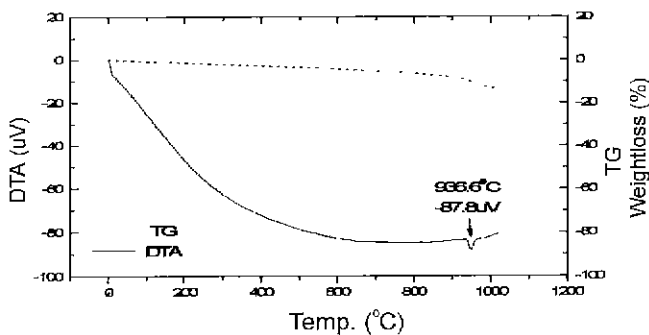


Fig. 2. TG/DTA curve of sample prepared by solid state reaction.

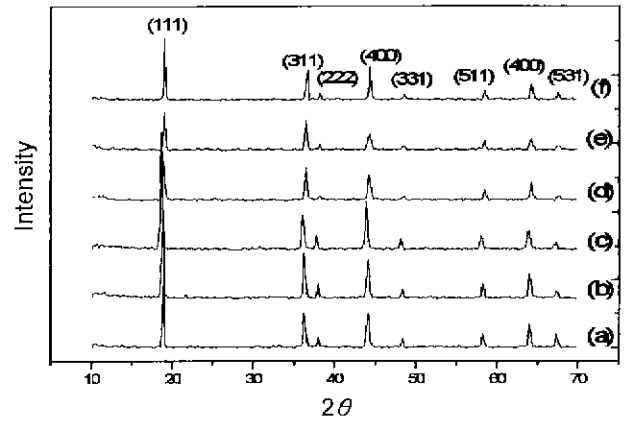


Fig. 3. XRD patterns of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> target surface and cross section prepared at 900°C for various heat treatment time. Surface : (a) 1 h, (b) 5 h and (c) 12 h; Cross section : (d) 1 h, (e) 5 h and (f) 12 h.

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 타겟은 800°C, 18시간동안 고상반응법으로 얻은 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 분말을 대기중 900°C에서 각각 1시간, 5시간, 12시간 동안 소결하여 제작하였다. 앞서 TG/DTA 분석에서 알 수 있었던 것처럼 900°C 이상에서는 산소원자가 일부 분해되어 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4.6</sub>으로 조성변화가 일어나는 것으로 알려져 있어 소결처리 온도의 상한선을 900°C로 결정하였다. 타겟의 결정화 거동을 조사하기 위하여 표면과 단면을 XRD로 분석한 결과 전 구간에 걸쳐 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 단일상의 피크들이 관찰되었으며 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>나 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 같은 제 2상의 피크는 검출되지 않은 것으로 보아 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 계속 스피넬상을 유지하고 있는 것으로 판단된다.

Fig. 4에서 각 시편의 표면과 단면형상들을 살펴보면 1시간 동안 소결처리한 시편의 경우 표면과 단면 모두에서 소결이 어느정도 진행되어 입자가 성장하였으나 아직도 미세 입자들이 잔존하는 것을 알 수 있었다. 5시간 동안 소결처리한 시편의 경우 표면과 단면 모두 미세입자들이 대부분 소멸하여 1차 입자상태로 상이 존재하면서도 입자분포가 고르게 되었음을 알려주고 있다. 이는 입자의 균질성이라는 측면에서 매우 바람직한 결과로 여겨진다. 12시간 동안 소결처리한 시편의 경우 소결이 충분히 진행되어 잘 발달된 결정립을 관찰할 수 있었으나 거대성장한 입자들이 일부 관찰되어 앞서 5시간 동안 소결처리한 시편과 비교하여 입자의 균질성이 좋지 못한 결과를 나타내었다. 따라서 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 타겟의 최적 소결온도를 XRD, SEM 분석에서 순수한 단일상의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 상을 나타내면서 표면과 단면 모두가 입자 분포가 고르게 나타나는 900°C, 5시간으로 결정하였다.

#### 3.3. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 박막의 증착거동

일반적으로 스퍼터링으로 증착된 박막의 결정화 기구에 영향을 끼칠 수 있는 인자로는 기판의 종류, 증착온도, 증착 시간, 공정압력, rf.전력 등이 있으나 여기서는 주로 rf.전력



Fig. 4. SEM photographs of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  target surface and cross section prepared at  $900^\circ\text{C}$  for various heat treatment time. surface : (a) 1 h, (b) 5 h and (c) 12 h; Cross section : (d) 1 h. (e) 5 h and (f) 12 h.

에 따른 변화와 증착중 기판온도 및 증착 후 열처리온도의 영향에 관해 살펴보았다. 자세한 증착조건을 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 인가된 rf.전력의 증가에 따라 증착속도는 거의 직선적으로 증가하는데, 스퍼터링의 경우 rf.전력이 증가함에 따라 이온의 운동에너지도 증가하므로 스퍼터링 되는 양도 증가하는데, 증착속도는 rf.전력에 따라  $15\sim 40 \text{ \AA}/\text{min}$  정도의 값을 나타내었다.

상온에서 공정가스로는 95% Ar-5%  $\text{O}_2$ , 증착압력  $10^{-3}$  Torr의 조건에서  $30\sim 120 \text{ W}$ 범위에서 rf.전력을 변화시키면서 50분 동안 증착한 박막을 X선 회절 분석하였다. rf.전력을 변화시키면서 증착할 때에는 기판 가열은 하지 않았으나 증착을 시작한지 30분 후에는 기판온도가  $100\sim 180^\circ\text{C}$ 까지 상승하였다. 증착 후의 박막은 X선 회절 분석 결과 비정질임을 알 수 있었고 일부에서 피크가 검출되었으나 이는 절연막으로 입혀진  $\text{SiO}_2$  혹은 집전체인 Pt의 피크였다.

#### 3.4. 증착중 열처리와 후열처리

Table 1. Typical Deposition Condition for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Film Preparation

Substrate	Pt/Ti/ $\text{SiO}_2$ /Si wafer
Target Composition	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$
Target size	diameter : 50 mm. thick : 5-6 mm
Target-Substrate distance	40 mm
Base Pressure	$1 \times 10^{-3}$ Torr
Working Pressure	$10^{-3}$ Torr
Working Gas	95% Ar/5% $\text{O}_2$
Deposition time	50 min
rf power	30-120 W
Substrate temperature	Room temperature, 100, 200, 300, $400^\circ\text{C}$

일반적으로 형성되는 박막의 결정성은 기판에 도달하는 입자들의 에너지에 의한 표면이동도(migration)와 기판의 온도 등에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다. 기판을 가열하면서 진공증착할 때 예상되는 문제점은 리튬과 같은 낮은 용점의 재료가 자신의 용점보다 높은 온도의 기판에서 재증발되어 증착막의 조성에서 리튬이 결핍될 가능성이 있다는 것이다.

Fig. 5에 기판온도를 변화시키면서 증착한 후  $700^\circ\text{C}$ 에서 60초간 후열처리한 리튬망간산화물 박막의 XRD분석 결과를 나타내었다. rf.전력 120 W, 공정가스로는 95% Ar-5%  $\text{O}_2$ , 증착압력  $10^{-3}$  Torr의 조건에서 기판온도를  $100^\circ\text{C}$ 에서  $400^\circ\text{C}$ 까지 순차적으로 변화시키면서 50분 동안 증착한 박막의 XRD분석 결과에 따르면 스피넬 상이 관찰되지 않았으며 다시 후열처리를 행한 후에야 결정성이 관찰되었다. 이는 증착중 리튬이 증발되지는 않았으나 후열처리 온도에 비해 상대적으로 저온에서 스피넬상을 가지게 하려면 앞서의 공정변수를 변화시켜야만 가능하다는 것을 나타내며, Shokkoohi<sup>8)</sup>등의 보고에 의하면 리튬망간산화물을 전자빔 증착후 챔버내에서  $400^\circ\text{C}$ 에서 2시간 이상 열처리하여 스피넬 상을 얻었다고 보고하였다는 결과로 미루어 볼 때 저온에서 스피넬상을 얻기 위해서는 증착후 상당한 시간의 후열처리 시간이 필요하다고 생각되어 진다.

Fig. 6에 상온에서 rf.전력을 달리하면서 증착한 후  $700^\circ\text{C}$ 에서 60초간 후열처리한 리튬망간산화물 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 공정가스로 95% Ar-5%  $\text{O}_2$ , 증착압력  $10^{-3}$  Torr의 조건에서 기판가열을 하지 않고 rf.전력을  $30\sim 120 \text{ W}$ 로 변화시키며 증착한 박막은 모두 비정질이었으나 산소 분위기 하에서  $700^\circ\text{C}$  이상에서 60초 동안 후열처리를 행한 일부 시편에서 스피넬 상을 얻을 수 있었다. 증착직후의 박막은 모두 비정질상을 나타내었으나 후열처리한 후에 rf.전력 100 W 이상에서 증착한 박막만이 스피넬상을 나타내었다는 결과로 미루어 볼 때 rf.전력이 가장 큰 공정변수로

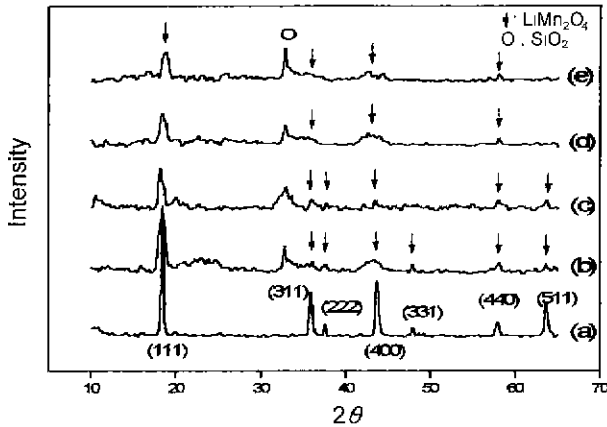


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode prepared by post annealing at  $700^\circ\text{C}$ , 60 sec with various in-situ annealing temperature (a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder, (b)  $100^\circ\text{C}$ , (c)  $200^\circ\text{C}$ , (d)  $300^\circ\text{C}$  and (e)  $400^\circ\text{C}$  (r.f. power: 120 W, 50 min, 95% Ar-5%  $\text{O}_2$  atmosphere,  $10^{-3}$  Torr).

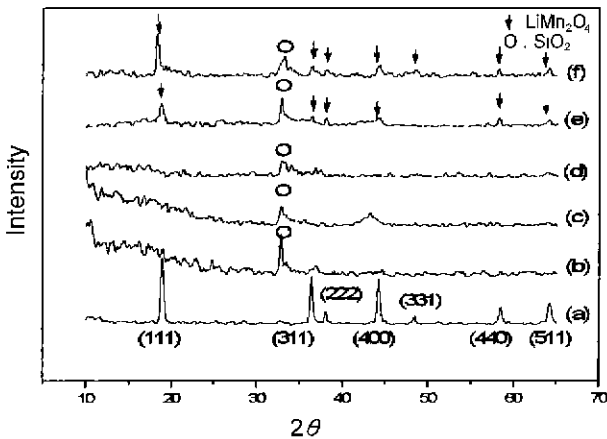


Fig. 6. XRD patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode prepared by post annealing at  $700^\circ\text{C}$ , 60 sec with various rf power. (a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder (b) 30 W, (c) 50 W, (d) 75 W, (e) 100 W and (f) 120 W (room temp., 50 min, 95% Ar-5%  $\text{O}_2$  atmosphere,  $10^{-3}$  Torr).

작용하였다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 전극물질의 입자크기 및 표면형상 등은 전기 화학적 물성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데, 특히, 박막재료의 경우 전기화학적 특성이 박막의 미세 구조, 결정성 등에 크게 영향을 받고 증착 방법에 따라 박막의 물성이 달라지므로 이에 대한 고찰이 필요하다. Fig. 7에 후열처리 온도 변화에 따른 SEM사진을 살펴보면 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 점차 증가하는 일반적인 경향을 나타내는데,  $500^\circ\text{C}$  미만에서는 거의 변화가 없었으며  $600^\circ\text{C}$  부터 미세하게 입자가 성장하기 시작하여  $700\sim 900^\circ\text{C}$  구간에서 급속한 증가를 보였다. 이때 입자크기를 살펴보면 후열처리 온도가 증가할수록 더 커지고, 시간이 짧을수록 bulk

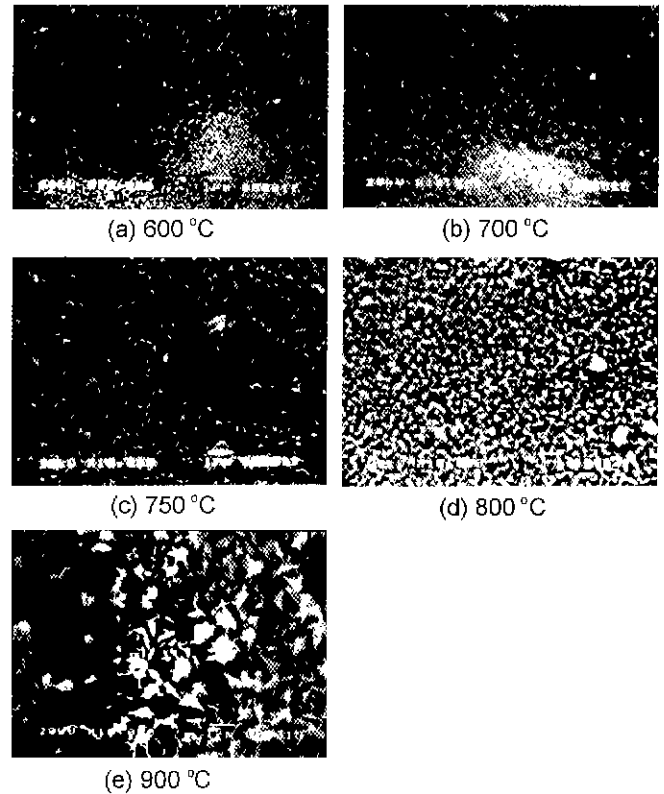


Fig. 7. SEM photographs of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode prepared by post annealing at (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $700^\circ\text{C}$ , (c)  $750^\circ\text{C}$ , (d)  $800^\circ\text{C}$  and (e)  $900^\circ\text{C}$ .

물질의 size( $1\sim 2\ \mu\text{m}$ )보다 더 작은 입자를 얻을 수 있었는데 이는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 충방전 거동향상에 좋은 영향을 끼치리라 생각된다. 왜냐하면 입자 크기의 감소는 충방전시 리튬이온의 확산을 위한 유효 전극면적을 증가시킴으로써 리튬이온의 스피넬 구조내로의 탈삽입(intercalation/deintercalation)을 용이하게 하여 전하의 이동 속도를 향상시킬 수 있기 때문이다. 이런 점에서 짧은 시간동안의 후열처리는 스피넬 구조 형성을 위한 매우 효과적인 열처리 방법임을 알 수 있었다.

이러한 실험결과를 바탕으로 하여 최적의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막 전극을 얻기 위해 95%의 아르곤과 5% 산소의 혼합기체 분위기에서 챔버내의 압력을  $10^{-3}$  Torr로 유지하고 리튬의 휘발을 방지하기 위해 상온에서 r.f.전력 120 W을 인가하여 50분 동안 증착한 후, 산소분위기하에서  $600, 700, 750, 800, 900^\circ\text{C}$ 에서 60초 동안 후열처리를 행하여 bulk상보다 작으면서 균일한 입자크기를 갖는 전극들을 제작하였다.

### 3.5. 전기화학적 물성평가

앞서의 방법으로 제작한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 1 M의  $\text{LiClO}_4$ 이 첨가된 PC(Propylene Carbonate)전해액에서 주사속도 2 mV/sec로 순환전위 전류법을 행하였다. 이때 충전 전압 상한은 4.5 V, 방전 전

압 하한은 2.5 V로 고정하여 10회 동안 사이클링 시킨 결과로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극물질의 방전용량 및 충방전 사이클 특성을 예상할 수 있다. Fig. 8에 후열처리 온도를  $600^\circ\text{C}$ 에서  $900^\circ\text{C}$ 까지 달리하면서 제작한 전극의 CV 곡선을 나타내었다.  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 행한 전극(A-전극)의 경우 충전과정(산화과정)에서는 3.5V 이후에서 산화전류가 나타나기 시작하여 4.5 V까지 급격히 증가하였으며  $41.05 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 의 초기 방전용량값을 나타내었으나 이후의 충방전 과정에서 급속도로 충방전 특성이 저하되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 초기 사이클에 따른 방전 용량 상실은 비교적 낮은 온도( $600^\circ\text{C}$ )에서 제조된 전극의 경우에는 스피넬상이 완전히 생성되지 않은 취약한 구조가 쉽게 붕괴되었기 때문이다.  $700^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 행한 전극(B-전극)의 경우  $41.55 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 의 초기 방전용량을 나타내었으며 사이클링이 계속 진행되면서 점차 충방전 특성이 저하되는 것을 알 수 있었으나 몇 회 정도 충방전이 진행된 이후에도 어느 정도 가역성을 유지하는 것은 초기 취약한 구조는 붕괴되고 리튬이온의 가역적인 출입에 견딜수 있는 일부 안정된 골격만이 남아 있기 때문인 것으로 추정된다.  $750^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 행

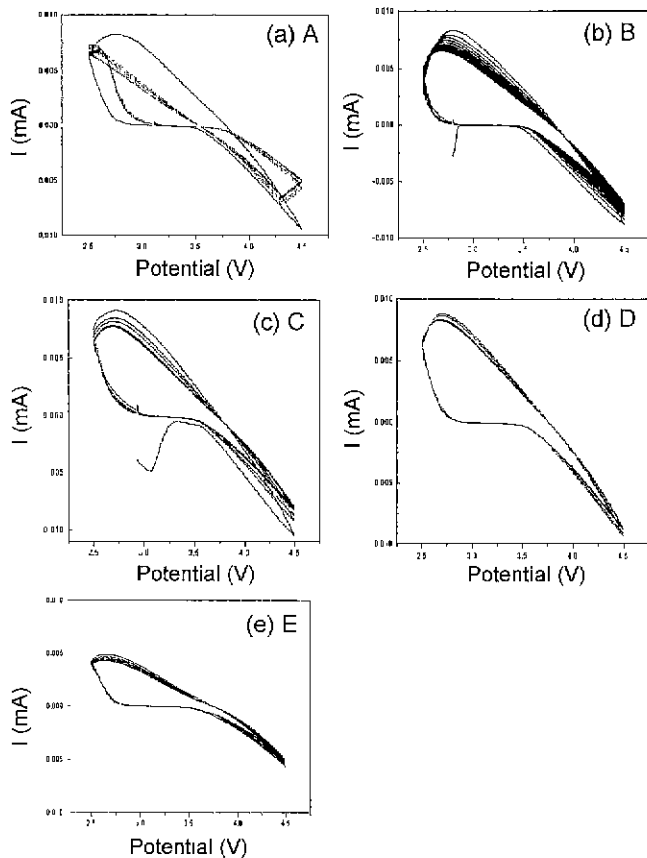


Fig. 8. Cycle voltammogram of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrodes prepared by post annealing at (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $700^\circ\text{C}$ , (c)  $750^\circ\text{C}$ , (d)  $800^\circ\text{C}$  and (e)  $900^\circ\text{C}$  (Potential range : 2.5 ~ 4.5 V, Scan rate : 2 mV/sec).

한 전극(C-전극)의 경우  $45.70 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 의 가장 높은 초기 방전용량값을 나타내었으며 초기 2~3회 충방전 후 약간의 용량 감소가 있지만 이후 과정에서는 사이클링 특성이 우수하였다. 이로서 후열처리 온도  $750^\circ\text{C}$  이상에서 스피넬 구조가 어느정도 안정화되면서 가역성이 향상되는 것으로 생각된다. 이는 다음  $800^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 행한 전극(D-전극)의 충방전 특성과 비교해 보면 더욱더 명확해진다. D-전극의 경우 초기방전용량은  $44.30 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 으로 앞서의 C-전극에 비해 방전용량은 약간 낮았으나 충방전 특성은 매우 우수하였다. D-전극의 경우가 C-전극보다 다소 낮은 용량을 보이는 이유는 열처리 온도 증가에 따른 전극물질의 입자성장에 따른 전지반응 속도감소 때문인 것으로 생각된다. 즉 비표면적 증가에 따른 리튬이온이 탈삽입할수 있는 유효면적이 줄어들어 따라서 리튬이온이 스피넬 구조의 3차원 경로속으로 탈삽입되는 것도 저하되기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 리튬이온의 가역적 출입을 위한 결정구조의 안정성과 입자성장에 따른 전지반응속도에 따른 효과를 고려할 때,  $800^\circ\text{C}$ 가 최적의 열처리 온도라고 판단된다. 대체적으로 열처리 온도가 증가할수록 충방전 특성은 향상되나 고온( $900^\circ\text{C}$ )에서 열처리된 전극의 경우 초기 방전용량이 급격히 감소하는 경향을 나타내는데,  $900^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 행한 전극(E-전극)의 경우 초기 방전용량이  $24.50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 으로 다른 전극들에 비해 매우 낮은 값을 나타내었다. 이는 고온( $900^\circ\text{C}$ )에서 후열처리를 행한 결과, 입자 크기 증가에 따른 유효면적 감소에 따른 방전용량의 감소효과와 고온 열처리에 따른 일부 산소음이온의 손실로 인한 스피넬 구조의 파괴에 의한 것으로 추정된다.

이렇게 상온에서 10회 충방전 하면서 측정된 방전용량의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. A-전극( $600^\circ\text{C}$ )의 경우 충방전

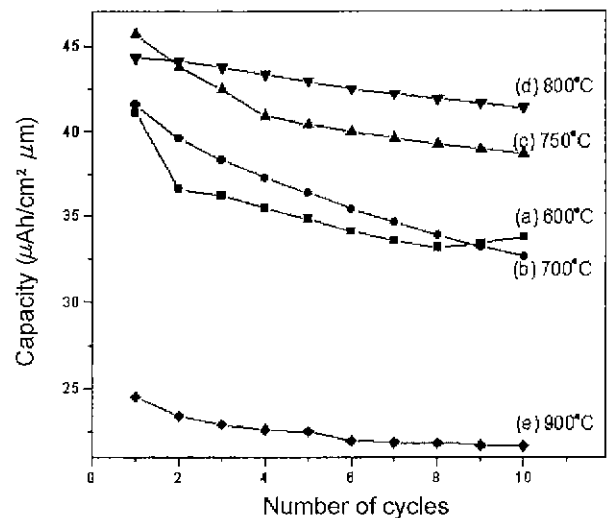


Fig. 9. Discharge capacity vs. cycle number of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (0.2  $\mu\text{m}$ ) electrodes prepared by post annealing at (a)  $600^\circ\text{C}$ , (b)  $700^\circ\text{C}$ , (c)  $750^\circ\text{C}$ , (d)  $800^\circ\text{C}$  and (e)  $900^\circ\text{C}$ .

이 진행된 후 초기방전용량의 82.12%의 값을 유지하였으나 방전용량이 지속적으로 감소하였고, B-전극(700°C)의 경우 몇 회 충방전 이후에는 어느 정도 가역성을 유지하였으나 지속적인 충방전 결과 지속적으로 방전용량이 감소하여 78.46%의 가장 낮은 값을 나타내었으며, C-전극(750°C)의 경우에는 어느 정도 가역성을 유지하면서도 충방전이 진행됨에 따라 84.57%의 방전용량 감소가 나타나는 등 충방전 특성이 우수하지 못했다. 이에 반해 D-전극(800°C)의 경우 초기 방전용량은 C-전극에 비해 다소 낮았으나 10회 충방전 하는 동안 93.45%의 높은 충방전 효율을 나타내었다. 이로서 사이클링 특성을 고려한다면, 800°C가 최적의 열처리 온도임을 알 수 있었다. E-전극(900°C)의 경우 충방전이 진행됨에 따라 초기방전용량은 가장 낮았으나 88.37%의 비교적 좋은 효율을 나타내어 비교적 충방전 특성은 우수하였던 결과로 미루어 볼 때, 열처리 온도가 증가할수록 충방전 특성은 향상되었으나, 900°C 이상의 고온에서 열처리된 경우에는 스피넬 구조 파괴가 일어나면서 방전용량이 감소한 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 충방전이 가능한 리튬박막전지의 정극에 적용하기 위한 스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막 전극을 제조하기 위해서 원료분말의 합성 및 타겟제작조건과 증착기동 등에 관하여 조사하고 이를 바탕으로 제조된 전극의 전기화학적 특성에 관하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 스퍼터링에 의해 증착된 박막은 모두 비정질상이었으나 산소분위기하에서 700°C 이상의 후열처리를 통하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  스피넬상으로 결정화시킬 수 있었다.

2. 기관가열에 의한 증착중 열처리 영향은 거의 나타나지 않았으며, 후열처리를 행한 박막에서 스피넬상이 관찰되는 경우는 r.f.전력 100 W 이상에서만 관찰되었다.

3. 최적의 전극제조를 위한 증착조건은 상온에서  $10^{-3}$  Torr의 95% Ar-5%  $\text{O}_2$  분위기에서 r.f.전력 120 W 이상의 조건에서 50분 동안 증착한 박막전극이 가장 우수한 성능을 나타내었다.

4. 실험용 전지에 대하여 순환전위전류법을 실시한 결과 A, B, C, D, E 전극은 각각  $41.05 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ ,  $41.55 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ ,  $45.70 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ ,  $44.30 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ ,  $24.50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 의 초기 방전용량값을 나타내었다.

5. 리튬이온이 스피넬 구조의 3차원 경로속으로 가역적 탈삽입을 위한 결정구조의 안정성과 전지 반응속도에 따른 효과에 의한 사이클링 특성을 고려하면, 800°C가 최적의 열처리 온도였으며, 대체적으로 열처리 온도가 증가할수록 충방전 특성은 향상되었으나 900°C 이상의 고온에서 열처리된 전극의 경우에는 방전용량이 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년 교육부 학술진흥재단(신소재부분)의 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. S. D. Jones and J. R. Akridge, "Development and Performance of a Rechargeable Thin-Film Solid State Microbattery," *J. Power Sources*, **54**, 63-67 (1995).
2. S. D. Jones, J. R. Akridge and F. K. Shokoohi, "Thin Film Rechargeable Li Batteries," *Solid State Ionics*, **69**, 357-357 (1994).
3. M. M. Thackeray, "A Comment on the Structure of Thin Film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(5) L100-L102 (1997).
4. K. H. Hwang, S. H. Lee and S. K. Joo, "Characterization of Sputter-Deposited  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Thin Films for Rechargeable Microbatteries," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(12), 3296-3299 (1994).
5. K. A. Striebel, C. Z. Deng, S. J. Wen and E. J. Carins, "Electrochemical Behavior of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  Thin Films Produced with Pulsed Laser Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), 1821-1827 (1996).
6. T. Maruyama and S. Arai, "Electrochromic Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(4), 1383-1386 (1996).
7. C. H. Chen, E. M. Kelder and J. S. choonman, "Electrode and Electrolyte Thin Films for Secondary Lithium Ion Battery," *J. Power Source*, **68**, 377-380 (1997).
8. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, B. J. Wilkens, D. Guyomard and C. C. Chang, "Low Temperature  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Spinel Films for Secondary Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **139**(7), 1845-1849 (1992).
9. A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma and M. Danaka, "Synthesis and Structural Aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \pm \delta$  as a Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(7) 2149-2156 (1995).