

## 반응성 r.f. 스퍼터링에 의한 마이크로 박막 전지용 산화바나듐 박막의 제작 및 전기화학적 특성 평가

전은정 · 신영화 · 남상철\* · 윤영수\*\* · 조원일\*

경원대학교 전기전자공학과  
\*한국과학기술연구원 전지, 연료전지센터  
\*\*한국과학기술연구원 박막기술연구센터  
(2000년 3월 7일 접수)

### Fabrication and electrochemical characterization of amorphous vanadium oxide thin films for thin film micro-battery by reactive r.f. sputtering

Eun Jeong Jeon, Young Wha Shin, Sang Cheol Nam,\*  
Young Soo Yoon,\*\* and Won Il Cho\*

Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungwon University  
65 Pokjung-Dong, Sujung-Ku Sungnam-Si, Korea

\*Battery and Fuel Cell Center, KIST P.O. Box 131 Cheongryang Seoul 130-650 Korea

\*\*Thin Film Technology Research Center, KIST P.O. Box 131 Cheongryang Seoul 130-650 Korea

(Received March 6, 2000)

**요약** - 박막형 리튬 이차전지의 cathode 물질로써 비정질의 산화바나듐 박막을 반응성 스퍼터링에 의하여 상온에서 증착하였다. 실험 변수로는 스퍼터링 중의 산소분압을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 비정질의 산화바나듐 박막이 낮은 산소분압(<15%)에서 얻어지는데 반해 높은 산소분압(>30%)에서 증착된 박막은 결정상이 됨을 알 수 있었다. 산화바나듐 박막의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 리튬 메탈을 anode로 하고 EC:DMC=1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> 액체 전해질을 사용하여 정전류 충방전 시험을 수행하였다. 200회 상온 충방전 시험 후 전지용량은 비정질의 경우 60  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ , 결정상일 경우 38  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ 의 큰 차이를 나타내었다. 이 결과는 산화바나듐 박막의 전지용량은 박막의 결정성에 매우 큰 영향을 받는다는 것을 보여준다.

**Abstract** - The amorphous vanadium oxide thin films for thin-film rechargeable lithium batteries were fabricated by r.f. reactive sputtering at room temperature. As the experimental parameter, oxygen partial pressure was varied during sputtering. At high oxygen partial pressures (>30%), the as-deposited films were polycrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> while an amorphous vanadium oxide films were obtained at the lower oxygen partial pressures (<15%). In order to investigate the electrochemical behavior of the vanadium oxide thin films, constant current charge/discharge characteristics were carried out in 1M LiPF<sub>6</sub>, EC:DMC=1:1 liquid electrolyte using lithium metal as anode. The specific capacity of amorphous V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> after 200 cycles of operation at room temperature was higher compared to crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The amorphous vanadium oxide thin film and crystalline film showed about 60  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$  and about 38  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$ , respectively. These results suggest that the battery capacity of the thin film vanadium oxide cathode strongly depends on the crystallinity.

### 1. 서 론

리튬 이차 전지를 박막화 함으로써 개발될 고상의 박막형 전지는 기존의 벌크형 전지에 비해 초소형, 초경

\*\*Corresponding author: e-mail: ysyoon@kist.re.kr

량의 전지 제작이 가능하며 임의의 크기 및 형태로의 제작이 가능해진다. 또한 액체전해질을 사용할 때와 비교하여 작동 중 열 또는 기체 생성물이 생기지 않아 높은 안정성을 가지고 오염이나 누수 문제가 없으며 고체 전해질의 전자 전도도가 낮기 때문에 자가 방전이

없다는 등의 많은 장점을 가지고 있다 [1-4]. 위와 같은 장점으로 인하여 충전 가능한 고상의 박막형 리튬 이차 전지는 점진적으로 그 사용 범위가 크게 확대될 것으로 판단된다. 특히 초소형 전자, 전기 소자는 물론이며 조만간 실현될 스마트 카드, 셀룰러폰 및 PCS와 같은 개인용 휴대 통신장비의 전력 공급계로의 응용이 가능할 것이다. 뿐만 아니라 장수명, 고에너지 밀도를 갖는 초소형의 전지를 필요로 하는 microelectronics, MEMS (Microelectromechanical system) 등에 이용될 수 있는 이차전지에 대한 요구가 점점 가시화 됨에 따라 박막 공정을 이용한 이차전지 개발기술이 요구되고 있으며, 박막제조기술을 이용한 고상의 박막형 이차 전지에 관한 연구가 증가하고 있다.

전지의 성능에 있어서 중요한 요소인 에너지 밀도, 가역성 및 방전속도는 전지의 구성요소 중 주로 cathode 재료에 의해 결정된다. 따라서 고에너지 밀도로 오랜 시간 사용하기 위해서는 적절한 cathode 재료의 개발이 중요하다. 특히 박막 전지는 벌크 형태의 전지보다 방전 용량이 작고, 전원 공급의 대상과 함께 집적된다는 점에서 가역성이 특히 중요하다.

리튬 이차 박막 전지의 cathode 물질로는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{LiNiO}_2$  등의 산화물 계에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 황화물계의 경우 우수한 가역성을 보이는 것으로 알려졌으나 [5,6], 1.5V-2.0V의 낮은 전위와 낮은 에너지 밀도를 가지는 단점이 있다. 이에 비해 산화물 계의 경우 황화물 계에 비해 전지 전압과 에너지 밀도가 높고, 취급이 용이하다는 점에서 연구의 주종을 이루고 있다. 이런 산화물계의 전극 중 비정질 산화바나듐은 전지의 에너지 밀도가 크고 리튬의 intercalation과 확산이 용이하다는 점 [7] 때문에 광범위하게 연구가 진행되고 있다. 이에 반해 결정상의 산화바나듐은 리튬의 삽입량이 많아질 때 비가역적인 구조 변화가 진행되어 전지의 가역성에 심각한 문제가 발생하게 되며 [8] 전지의 용량 면에서도 결정상에 비해 비정질 산화바나듐이 더 우수한 특성을 보이는 것으로 보고된 바가 있다 [9-11].

본 연구에서는 결정상에 비해 가역성과 용량에서 더 우수한 특성을 나타내는 비정질의 산화바나듐을 cathode 물질로 선택하였다. 본 연구의 중요성은 다른 모든 cathode가 고온 열처리 과정을 거쳐 결정상이 되어야만 전지특성을 나타내는데 반해 산화바나듐의 경우 비정질 형태로도 전지특성을 나타내므로 저온에서

cathode의 합성이 가능하다는 것이다. 따라서 비정질 cathode를 갖는 박막 전지는 고온 공정을 사용할 수 없는 MEMS 소자, 화합물 반도체 또는 고분자 계열의 기관에 매우 유리하며 고분자 물질 상에 구현될 경우 생체 주입형 전기, 전자 소자의 전력 공급계로의 이용이 가능해진다.

## 2. 실험방법

바나듐 산화물 박막의 증착을 위하여 타겟으로 99.9%의 순도를 가진 4인치 바나듐 금속을 사용하여 RF 반응성 마그네트론 스퍼터링으로 상온에서 증착했다. 기관으로는 Pt/Ti가 콜렉터로써 증착된 Si(100)를 사용했다. 초기 진공도는  $5 \times 10^{-6}$  torr 이하로 하고 산화바나듐을 증착하기 전에 바나듐 타겟 표면의 산화층 형성에 의한 재현성 저하를 막기 위하여 순수한 아르곤 분위기에서 가스압력 5 mtorr, r.f. power는 350 W로 하고 20분 동안 pre-sputter etching을 했다. 산화바나듐 박막의 증착은 박막의 균일도와 질을 좋게 하기 위해 r.f. power를 250W로 낮추어 실험하였다. 전체 가스압력은 5 mtorr로 유지하고  $\text{O}_2/\text{Ar}$ (100scm)비를 5%, 10%, 15%, 20%, 30%, 50%로 변화시키면서 실험을 행하였다. 박막의 증착속도는 산소 분압에 큰 영향을 받으므로 증착 시간을 달리 하여 박막의 두께를 일정하게 1000 Å으로 하였다.  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비가 5%일때의 증착속도는 22.2 Å/min 인데 반해 50%일때의 증착속도는 8.3 Å/min 정도로 낮아졌다.

증착된 박막의 특성분석은 증착된 박막의 구조와 결정성 확인을 위하여 X-선 회절 분석(필립스사 PW 1817,  $\text{CuK}\alpha$  파장)을 하였으며 증착상은 JCPDS card와의 비교로 확인하였다. 반응성 스퍼터링 산소분압에 따른 박막의 O/V비와 전지특성 측정 후의 박막의 조성변화를 알기 위하여 Auger electron spectroscopy (Perkin-Elmer PHI-670) 분석을 하였다. Scanning electron microscopy(HITACHI, S-4100)로 증착한 직후의 박막 표면과 단면 그리고 전지특성 측정 후의 박막의 변화상태를 분석하였으며 박막의 두께는 Tencor사의 Alpha step P1을 이용하여 5회 반복 측정하여 그 평균값을 취하였다.

증착된 바나듐 산화물의 전기 화학적 특성을 분석하기 위하여 half-cell을 제작하였다. 리튬 메탈을 anode로 하고 EC:DMC=1:1, 1M  $\text{LiPF}_6$  액체 전해질을 사

용한 시험 전지를 구성하여 200회 이상의 정전류 충·방전 시험(Wonatech사 WBCS3000)을 행하였다. 이때 전류밀도는 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , cutoff voltage는 3.8-1.5 V로 하여 측정하였다. 또한 Potentiostat/Galvanostat(EG & G PAR 273A)에 의한 cyclic voltammogram을 측정하였다. 측정 시 전압 범위는 3.8-1.5 V, scan rate은 0.1 mV/s로 하였다. Half-cell 제작은 dry room에서 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착 시의  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비에 따른 증착된 산화바나듐의 V/O의 비율 알기 위해 분석한 AES 분석 결과이다. 그림 1의 (a)는  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비가 5%로 비교적 낮은 산소분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 조성분석 결과이며 (b)는  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비가 50%로 매우 높은 산소분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 깊이 방향으로의 조성 분석

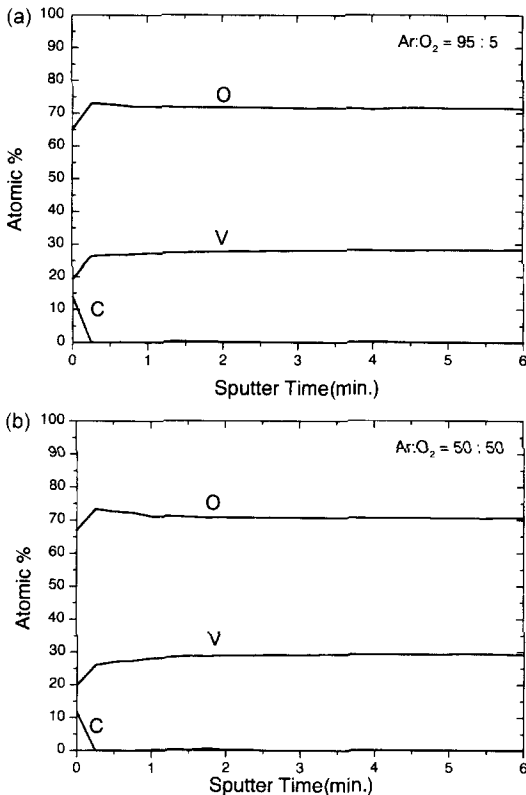


그림 1. AES depth profiles of vanadium oxide thin films with different oxygen partial pressure (a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio : 5% (b)  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio : 50%.

이다. 그림 (a)와 (b)를 비교해 보면 산소분압의 차이가 매우 큼에도 불구하고 증착된 박막의 V/O 조성비에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 즉  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비가 10%, 15%, 20%, 30% 일 경우도 그림과 동일한 조성비를 나타내었다.

증착된 산화바나듐 박막의 산소분압에 따른 박막의 결정특성을 분석하기 위하여 XRD 분석을 한 결과 상온에서 증착된 산화바나듐은 증착 시의  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비가 증가함에 따라 비정질에서 결정상으로 변하는 특성을 나타내었다. 그림 2는 산소분압의 증가에 따른 증착된  $\text{V}_2\text{O}_5$  박막의 결정 특성을 보여 주는 XRD 분석 결과이다.  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비가 15%이하에서는 완전한 비정질 형태가 나타나다가  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비가 20%가 되면서 약간의 결정성 peak( $\text{V}_2\text{O}_5(001)$  peak :  $2\theta=20.3^\circ$ )이 나타난다.  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 가 더 증가하여 30% 이상이 되면 결정상의 산화바나듐이 증착되는 결과를 볼 수 있다. 그림 3은 여러 산소분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 SEM 분석결과이다. 그림에서 보듯이 높은 산소분압에서 결정립의 크기가 더 크게 나타남을 알 수 있다. 이 결과는 산화바나듐의 전기화학적 특성이 비정질일 경우와 결정상일 경우 매우 큰 차이를 보이므로 용량과 가역성에서 더 우수한 특성을 보이는 비정질막을 얻기 위한 산소분압을 결정하는데 매우 중요한 결과이다. 또한 일반적인 결정립보다 큰 흰색의 덩어리들이 발견되는데 그 물질들은

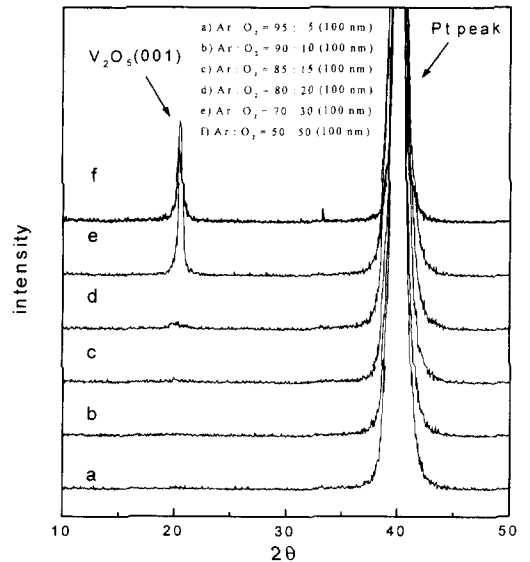


그림 2. XRD patterns of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressure.

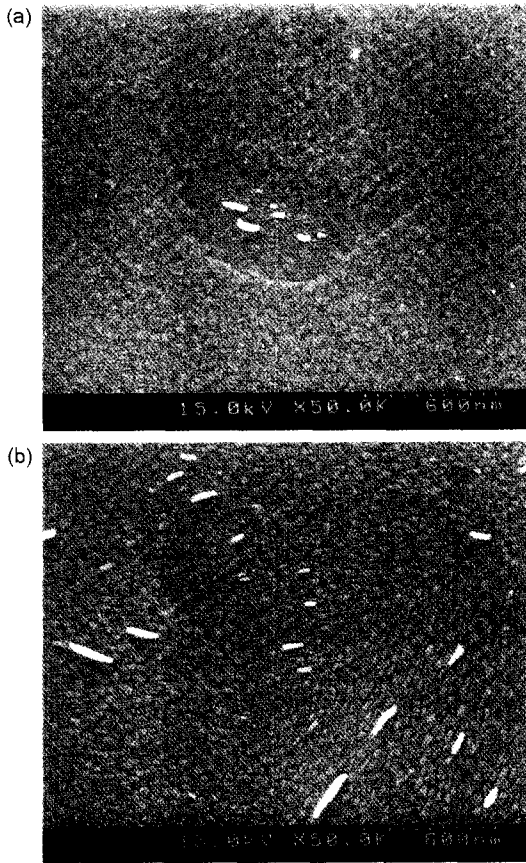


그림 3. SEM surface images of vanadium oxide thin films with different oxygen partial pressure (a)  $O_2/Ar$  ratio : 5% (b)  $O_2/Ar$  ratio : 50%.

금속의 바나듐 타겟이 반응성 스퍼터링에 의한 산소의 영향에 의해 오랜 시간 동안 증착할 경우 금속의 바나듐 타겟 표면에 산화바나듐이 형성되어 스퍼터링에 의해 표면의 산화바나듐이 떨어져 나와 증착된 것이다 [12].

그림 4는 여러 가지 산소분압에 따라 증착된 산화바나듐 박막의 방전곡선을 나타낸 것이다. 그림 (a)는  $O_2/Ar$ 비가 5%에서 증착한 박막의 방전곡선으로 첫 번째 방전곡선에서 특별한 상변화가 나타나지 않는다. 이것은 박막의 상태가 그림 2의 XRD 분석 결과에서 보듯이 비정질의 산화바나듐이라는 것을 뒷받침하고 있다 [13]. 그림 4의 (b)는  $O_2/Ar$ 비가 20%에서 증착한 박막의 방전곡선으로 첫 번째 방전곡선을 보면 약간의 상변화가 나타남을 알 수 있다. 이런 상변화 중에서

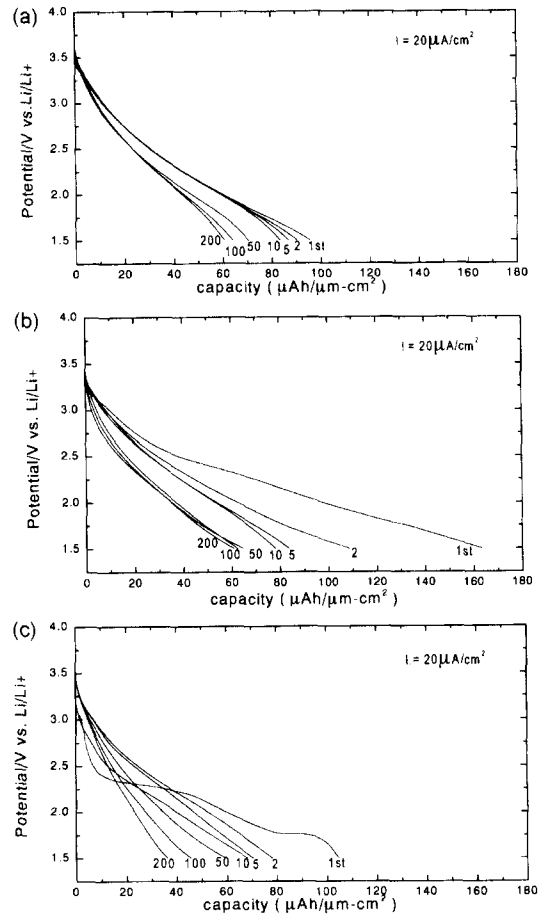


그림 4. Discharge curves of vanadium oxide thin films with different oxygen partial pressure (a)  $O_2/Ar$  ratio : 5% (b)  $O_2/Ar$  ratio : 20% (c)  $O_2/Ar$  ratio : 30%.

2.4V 근처에서의  $\delta$ 상에서  $\gamma$ 상으로의 상변화는 비가역적인 반응 [14]으로 초기 용량의 감소를 가져온다. 이러한 용량감소는 두 번째 방전곡선 이후에도 지속적으로 나타나다가 50 cycle부터는 현저히 줄어든 것을 볼 수가 있다. 이것은 20%의 산소분압에서 증착된 산화바나듐 박막이 약간의 결정상을 포함하기 때문에 이 결정상의 산화바나듐이 반복적인 리튬의 주입으로 인해 V-O결합이 끊어지면서 [15] 비가역적인 구조로 모두 변환 후 안정한 상이 되어 이러한 결과를 나타내는 것으로 사료된다. 또한 그림 4의 (c)는  $O_2/Ar$ 비를 30%로 하고 증착한 산화바나듐 박막의 방전곡선으로 첫 번째 방전곡선에서 리튬의 주입에 따른 전형적인 결정상의  $V_2O_5$  상변화가 나타남을 알 수가 있다 [16]. 이런 상변화 중

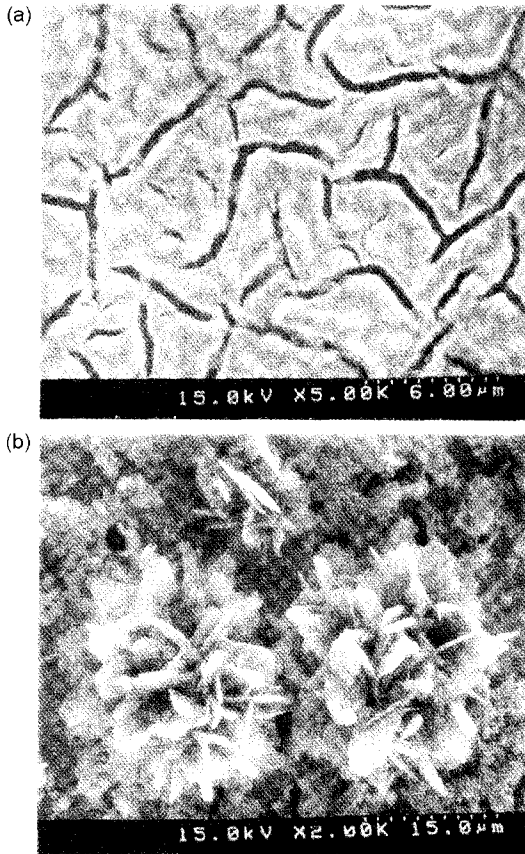


그림 5. SEM micrographs of vanadium oxide thin films with different oxygen partial pressure after 200 charge-discharge cycle (a) O<sub>2</sub>/Ar ratio : 5% (b) O<sub>2</sub>/Ar ratio : 30%.

에서 앞서 말한바와 같이 2.4V 근처에서의 δ상에서 γ 상으로의 상변화에 의해 초기 용량의 많은 감소를 가져 온다. 30%의 산소분압에서 증착된 박막은 많은 결정상의 산화바나듐을 포함하기 때문에 첫 번째 방전 이후에도 이런 비가역적인 반응이 계속되어 용량의 감소는 지속적으로 나타나고 있음을 알 수 있다. 그림 4의 (b)와 (c)의 200 cycle 후의 용량을 비교해 보면 (b)방전곡선의 용량이 60 μAh/cm<sup>2</sup>μm인데 비해 (c)방전곡선의 용량은 38 μAh/cm<sup>2</sup>μm 정도로 매우 낮은 결과를 볼 수가 있다. 이것은 산화바나듐이 비정질일 경우가 결정상일 경우에 비해서 더욱 우수한 가역성을 가진다는 결과와 일치한다. 그림 5는 여러 가지 산소분압에서 증착된 산화바나듐 박막의 충 방전 시험을 행한 후의 박막의 표면을 나타낸 것이다. 그림 5의 (a)는 O<sub>2</sub>/Ar비가 5%에서 증착한 산화바나듐 박막의 200 cycle의 충 방전 시

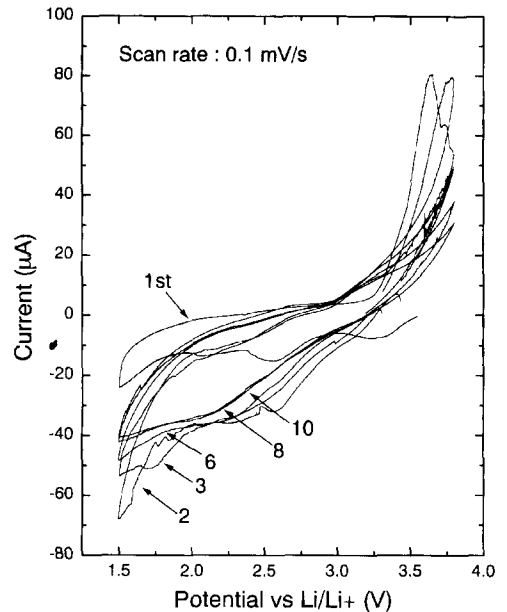


그림 6. Cyclic voltammograms obtained from the amorphous vanadium oxide thin film deposited at O<sub>2</sub>/Ar ratio of 5%.

험을 행한 후의 표면이다. 박막표면의 틈은 충 방전 시험 후 액체 전해질중의 유기용매와 리튬염의 증발에 의한 스트레스에 의해 갈라진 것이다. 그림 5의 (b)는 O<sub>2</sub>/Ar비를 30%로 하고 증착한 산화바나듐 박막의 200 cycle의 충 방전 시험을 행한 후의 표면 분석 결과이다. 그림 4의 (c)방전곡선을 보면 첫 번째 방전 이후에도 지속적인 용량감소가 나타나고 있는데 이것은 그림 5의 (b)에서 보듯이 결정상의 산화바나듐이 리튬의 삽입에 따른 비가역적인 반응으로 박막의 표면에 새로운 화합물을 형성하기 때문에 나타나는 현상이다. 이러한 현상은 고상의 전해질을 cathode 위에 증착하여 완전한 박막전지를 구현할 때 그림에서와 같은 물질이 생성되게 되면 cathode와 전해질간의 계면 접촉력이 떨어지게 되거나 또는 전지의 단락현상이 발생 할 수도 있어 전지의 가역성 및 내구성에 큰 영향을 미치게 된다. 그러므로 고상의 전해질을 이용하게 되는 박막전지의 제작 시 산화바나듐을 cathode로 선택할 경우 비정질의 박막을 얻는 것은 매우 중요한 일이다.

그림 6은 비정질 산화바나듐 박막의 cyclic voltammogram으로 첫 번째 cycle를 보면 3.4 V, 2.6 V, 2.2V 근처에서 cathodic peak이 나타남으로 인하여 리튬의 삽입이 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 anodic

peak은 3.5 V 영역에서 나타났다. peak이 모양이 broad한 것으로 보아 비정질 구조임을 확인할 수 있었으며 두 번째 cycle부터는 더욱더 완만한 peak이 나타남으로 인하여 안정된 형태로 충 방전이 진행됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

산소의 분압을 변화시키면서 반응성 스퍼터링에 의하여 제작된 산화바나듐은 산소분압이 증가함에 따라 비정질상에서 결정상으로 변화하는 결과를 얻었다. 본 연구에서 제작된 박막의 전지 용량은 비정질의 산화바나듐의 경우는 200 cycle 후에도  $60 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$  정도를 유지했으며 결정상의 산화바나듐은 매 cycle 마다 현저한 용량 감소를 보여 200 cycle 후에는  $38 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$  정도의 낮은 용량을 보였다. 따라서 산화바나듐의 전기화학적 특성이 비정질일 경우 결정상보다 용량과 가역성에서 더 우수한 특성을 보이므로 산화바나듐을 박막 전지의 cathode로 사용할 경우 비정질 박막을 얻는 것은 매우 중요한 일이다.

#### 참고문헌

- [1] J. H. Kennedy, *Thin Solid Films*, **43**, 41 (1977).
- [2] Satoshi Sekido, *Solid State Ionics*, **9&10**, 777 (1983).
- [3] A. Levasseur, M. Menetrier, R. Dormoy and G. Meunier, *Mater. Sci. Eng.*, **B3**, 5 (1989).
- [4] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudev, C. F. Luck, X.-H. Yu and S. D. Jones, *Solid State Technol.*, **36**, 59 (1993).
- [5] M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 315 (1976).
- [6] A. J. Jacobson, R. R. Chianelli, S. M. Rich and M. S. Whittingham, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1437 (1979).
- [7] Johann Desilvestro and Otto Haas, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 5C (1990).
- [8] D. Gourier, A. Tranchant, N. Baffier and R. Messina, *Electrochim. Acta*, **37**, 2755 (1992).
- [9] Y. Sakurai, S. Okada, J. Yamaki and T. Okada, *J. Power Sources*, **20**, 173 (1987).
- [10] A. C. Leech, J. R. Owen and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **9-10**, 645 (1983).
- [11] T. Hirai, S. Okada and J. Yamaki, in "Proceedings of the Electrochemical Society of Japan", H121 (1986).
- [12] J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury and C. F. Luck, *J. Power Sources*, **43-44**, 103 (1993).
- [13] K. West, B. Zachau-Christiansen and T. Jacobsen, *J. Power Source*, **43-44**, 127 (1993).
- [14] J. M. Cocciantelli, M. Menetrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely and J. Labat, *Solid State Ionics*, **78**, 143 (1995).
- [15] 박영신, 이병일, 주승기, *한국표면공학회지*, **30**, 121 (1997).
- [16] C. Cartier, A. Tranchant, M. Verdagner, R. Messina and H. Dexpert, *Electrochim. Acta*, **35**, 889 (1990).