

## 고분해능 투과전자 현미경을 이용한 박막 전지용 비정질 산화 바나듐 양극 박막의 충-방전에 따른 구조변화 분석

김한기<sup>†\*\*\*\*</sup> · 성태연<sup>\*\*\*</sup> · 전은정<sup>\*</sup> · 옥영우<sup>\*\*\*</sup> · 조원일<sup>\*\*</sup> · 윤영수<sup>\*</sup>  
한국과학기술연구원 박막기술연구 센터<sup>\*</sup> · 전지 · 연료전지 센터<sup>\*\*</sup>,  
광주과학기술원 신소재공학과<sup>\*\*\*</sup>  
(2001년 1월 22일 접수, 2001년 3월 8일 승인)

### An Analysis of Structural Characteristics in Amorphous Vanadium Oxide ( $V_2O_5$ ) Cathode Film for Thin Film Batteries after Cycling by High-resolution Electron Microscopy (HREM)

Han-Ki Kim<sup>†\*\*\*\*</sup>, Tae-Yeon Seong<sup>\*\*\*</sup>, Eun Jeong Jeon<sup>\*</sup>, Young-Woo Ok<sup>\*\*\*</sup>,  
Won Il Cho<sup>\*\*</sup> and Young Soo Yoon<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Thin Film Technology Research Center, and <sup>\*\*</sup>Battery and Fuel cell center, KIST, Seoul, 130-650, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Department of Materials Science and Engineering, K-JIST, Kwangju, 500-712, Korea

(Received January 22, 2001, Accepted March 8, 2001)

#### 초 록

Pt/Ti/Si 기판 위에 성장시킨 박막 전지용 비정질 산화 바나듐 박막에 고상 전해질 박막 LiPON을 이용하여 전고상형 박막 전지를 제작하여 충-방전 시험을 시행하였다. 이렇게 제작된 전고상형 박막전지는 500 사이클 이상까지 평균  $15 \mu\text{Ah}$ 의 방전 용량을 나타내었으나 초기 사이클 영역부터 방전 용량의 감소가 일어나기 시작했다. 박막 전지의 방전 용량 감소에 따른 비정질 산화 바나듐 박막의 구조적 특성 변화를 관찰하기 위하여 고분해능 현미경 분석을 시행하였다. 충-방전을 하지않은 초기의 산화 바나듐 박막은 입계를 갖지않고 다결정 특성을 보이지 않는 완전한 비정질 특성을 보였고 이는 TED 결과와 일치하였다. 그러나 450번의 반복적인 충-방전을 시행한 후의 비정질 산화 바나듐 박막 내에는 microcrystalline 형태의 산화 바나듐이 형성됨을 고분해능 전자 현미경 분석을 통해 발견할 수 있었다. 비정질 산화바나듐 박막의 방전 용량 감소의 원인인 Li의 비가역적 탈-삽입은 비정질 내에 형성된 microcrystalline에 의해 유발된다고 사료된다. 또한 LiPON 전해질 박막과 산화 바나듐 박막 사이의 계면에 Li 이온과 산화바나듐과의 반응에 의해 형성된 계면 층을 발견할 수 있었는데 이러한 계면 층 역시 Li 확산과 계면 저항에 영향을 주어 방전 용량 감소에 원인으로 작용한다.

#### ABSTRACT

Amorphous vanadium oxide ( $a\text{-}V_2O_5$ ) film grown on Pt/Ti/Si substrates have been electrochemically cycled using solid state LiPON electrolyte. It was shown that an average capacity of about  $15 \mu\text{Ah}$  is kept over more than 500 cycles. However, the capacity fade starts after a few cycles. To investigate the structural characteristics of amorphous vanadium oxide with Li intercalation-deintercalation, we employed high-resolution electron microscopy (HREM). It was found that as-deposited  $V_2O_5$  film exhibits a homogeneous amorphous structure; grain boundary or polycrystalline structures are not visible, which is consistent with the transmission electron diffraction (TED) result. After 450 cycles, cross sectional TEM image of the  $V_2O_5$  film shows that the microcrystalline vanadium oxide phase is randomly distributed at an amorphous vanadium oxide cathode film. It was thought that the formation of randomly distributed microcrystalline  $V_2O_5$  in  $a\text{-}V_2O_5$  cathode film results in an irreversible insertion-extraction of Li atoms during electrochemical cycling. In addition to the phase transformation of  $V_2O_5$ , the formation of the crystalline  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  phase at the interface between vanadium oxide and LiPON electrolyte may affect the capacity fade in cathode film by affecting the Li ion's diffusion mobility.

**Key words :** Thin film battery, HREM, TED, Capacity fade,  $V_2O_5$ , LiPON electrolyte

#### 1. 서 론

최근 차세대 전자 소자, 초소형 전자기기, 및 MEMS

(micro electromechanical system) 에너지 원으로 각광 받고 있는 박막 전지의 양극 물질로(cathode film)  $V_2O_5$ ,  $\text{LiV}_2O_5$ ,  $\text{LiMn}_2O_4$  및  $\text{LiCoO}_2$ 와 같은 산화물 박막이 관심의 초점이 되고 있다.<sup>1-4)</sup> 이들 중 비정질 산화 바나듐 박막 ( $a\text{-}V_2O_5$ )

<sup>†</sup>Corresponding author : semikhk@kist.re.kr

은 높은 에너지 밀도, 방전 용량(capacity) 및 제조의 용이성으로 인해 박막 전지의 양극물질로 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>1)</sup> 본 연구 그룹에서는 이미 Pt 도핑 공정 및 *in-situ* 성장 공정 등을 통하여 완전한 비정질 특성을 가지고 낮은 계면 저항을 가지는 고품위 비정질 산화 바나듐을 제조하였다.<sup>5-8)</sup> 특히 Pt을 산화 바나듐 내에 도핑 하여 전지적 특성을 향상시키는 동시에 스퍼터를 통해 성장된 산화바나듐이 가지는 short-range order가 사라진 고품위 비정질 산화 바나듐 박막을 성장 시켰다.<sup>5-7)</sup> 또한 *in-situ* 공정을 통해 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 구조의 박막 전지를 구성해 낮은 계면 저항(interface resistance) 및 전하 이동(charge transfer resistance) 저항을 갖는 박막 전지를 제조하였다.<sup>8)</sup> 그러나 이러한 비정질 산화 바나듐을 양극으로 한 전고상 박막 전지는 사이클 증가에 따라 점진적인 양극 물질의 방전 용량의 감소(capacity fade)를 보였고, 이러한 방전 용량의 감소는 대부분의 전지의 양극 물질에 Li의 비가역적 탈-삽입(inter-calation-deintercalation)에 의해 일어나는 현상으로 알려져 있다. 박막 전지 제조 기술을 비약적 발전에도 불구하고, 이러한 방전 용량 감소의 원인에 대한 연구는 아직 미진한 상태이고 대부분의 이론을 벌크 전지(bulk battery)의 특성에서 기초하고 있다. 특히 산화 바나듐 박막을 양극으로 하는 박막 전지의 경우 자세한 구조적 분석 없이 대부분이 전기화학적 특성의 변화로 구조적 특성의 변화를 예측하고 있다. John Bates 역시 이러한 방전 용량 감소를 Li이 비정질 산화 바나듐 내에 trap됨으로써 유발 된다고 설명하였으나<sup>9)</sup> 아직까지 자세한 구조적 특성 분석에 관한 연구는 미진한 상태이다. 이러한 방전 용량 감소의 원인을 정확히 이해 하기위해 선 전기화학적 분석 뿐 아니라 Li 탈-삽입에 산화 바나듐 박막 내에서 일어나는 정확한 구조적 특성변화에 대한 이해가 필수적이다.

따라서, 본 연구에서는 고분해능 투과 전자 현미경(high resolution electron microscopy:HREM) 과 TED(transmission electron diffraction)분석을 이용하여 반복적인 층-방전이 비정질 산화 바나듐 박막의 구조에 미치는 영향을 직접적으로 관찰하고 이를 설명할 수 있는 기구를 제시하였다.

## 2. 실험 방법

비정질 산화 바나듐 및 LiPON 전해질 박막을 근간으로 하는 전고상 박막 전지를 반응성 마그네트론 dc와 rf 스퍼터를 이용하여 상온에서 제작하고 그 특성을 평가 하였다. 2000 Å 두께의 Pt 전류 집전체(current collector)를 산화 바나듐 박막을 증착하기 전에 dc 스퍼터를 이용하여 증착하였다. Pt 전류 집전체를 증착한 후에, 3000 Å 두께의 비정질 산화 바나듐 박막을 바나듐 금속 타겟(99.7% Super Conductor Materials, Inc)을 이용하여 370 W의 dc power를 이용하여 상온에서 3시간 동안 성장시켰다. 이때, O<sub>2</sub>/Ar 가

스 유량비는 20/80 sccm으로 유지하고 초기 압력 및 증착 압력은 각각  $7 \times 10^{-6}$  torr 와  $5 \times 10^{-3}$  torr로 유지하였다. 비정질 산화 바나듐 박막 증착 후에 *in-situ* 공정으로 LiPON (Li<sub>2.94</sub>PO<sub>2.37</sub>N<sub>0.75</sub>)전해질 박막을 반응성 마그네트론 rf 스퍼터를 이용하여 6시간 동안 증착하였다. 이러한 *in-situ* 공정은 산화 바나듐 박막과 LiPON 전해질 박막 사이에 형성될 수 있는 오염 층(contamination layer)의 형성 가능성을 배제시킬 수 있다. 이때 LiPON 전해질 증착 압력은 각각  $5 \times 10^{-3}$  torr로 유지하였고, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합 가스 유량비는 10/90 sccm으로 유지하였다. LiPON 전해질 박막의 증착 후 음극 Li 금속은 thermal evaporation을 이용하여  $6 \times 10^{-6}$  torr에서 증착 시켰다. Li 금속 증착 및 전고상 박막 전지의 제작은 이슬점 65.5°C 이하의 dry room에서 이루어졌다.

일정한 전류 밀도를 이용한 상온에서의 층-방전 측정은 WBC 3000(Wonatech) 사이클러를 이용하여 수행하였다. 이때 전류 밀도와 cut-off 전위는 각각 20  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>과 2.7-3.6 V로 유지하였다. 사이클 전과 사이클 후의 비정질 산화바나듐 박막의 구조적 특성 변화를 관찰 하기 위하여 XRD (Rigaku, 20B diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation)를 이용하여 수행하였다. 방전 용량 감소에 따른 비정질 산화 바나듐 박막의 자세한 구조 분석을 위하여, 고분해능 투과전자현미경(TEM: JEOL 2010)과 TED 분석을 이용하였다. XRD 및 HREM BF(bright field)와 일반적인 transmission electron microscopy(TEM) DF(dark field) 분석에 앞서 Li과 공기중의 수분과의 반응을 억제하기 위하여, Li anode 금속 층을 polisher(STRUERS ROTOPOL-21)이용하여 제거 하였다. 만약 Li 금속 층이 남아 있을 경우, 공기 중의 수분과 반응을 일으켜 Li<sub>2</sub>O 상을 형성시키고 이는 상당히 불균일한 표면을 갖기 때문에, cross-sectional TEM 시료 제작 시 문제를 일으키게 됨으로 Li 금속 층을 제거하는 것이 구조분석에 있어 바람직 하다. Cross-sectional 시료는 기계적 thinning, dimpling, 및 Ar<sup>+</sup> ion milling을 거치는 일반적인 TEM 시편 제작 방법을 통해 준비되었고, Ar<sup>+</sup> milling시 액화 질소를 이용하여 시편의 온도에 의한 시료의 변화를 억제하였다.

## 3. 결과 및 토의

Fig. 1은 *in-situ* 공정을 통해 제작된 사이클 전의 Li/LiPON/a-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt/Si 구조의 전고상 박막 전지의 SEM 단면 사진을 나타내고 있다. SEM 단면 사진에 나와 있듯이, *in-situ* 공정에 의해 고품위의 계면을 얻을 수 있었고, AC impedance 분석 결과 *ex-situ* 공정에 비해 낮은 계면 저항(R<sub>i</sub>: 162 $\Omega$ ), 전하 이동 저항(R<sub>ct</sub>: 89 $\Omega$ ), 및 전해질 저항(R<sub>e</sub>: 135 $\Omega$ )을 얻을 수 있었다.<sup>8)</sup> 이는 진공상태를 계속 유지하게 되는 *in-situ* 공정이 오염 층이 생길 수 있는 요인을 제거 하기 때문이다. Fig. 2(a)는 *in-situ* 공정에 의해 제작

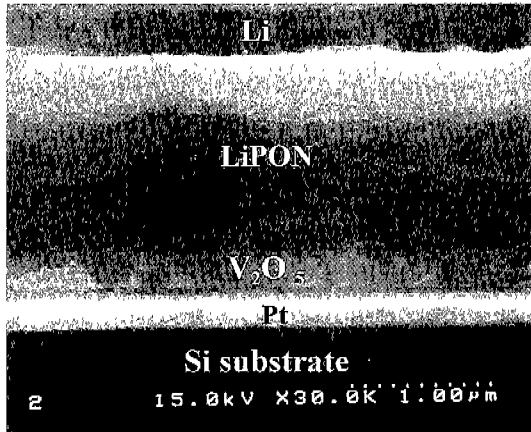


Fig. 1. Schematic cross-sectional SEM image of the thin film battery (Li/LiPON/a- $V_2O_5$ ) grown by *in-situ* process.

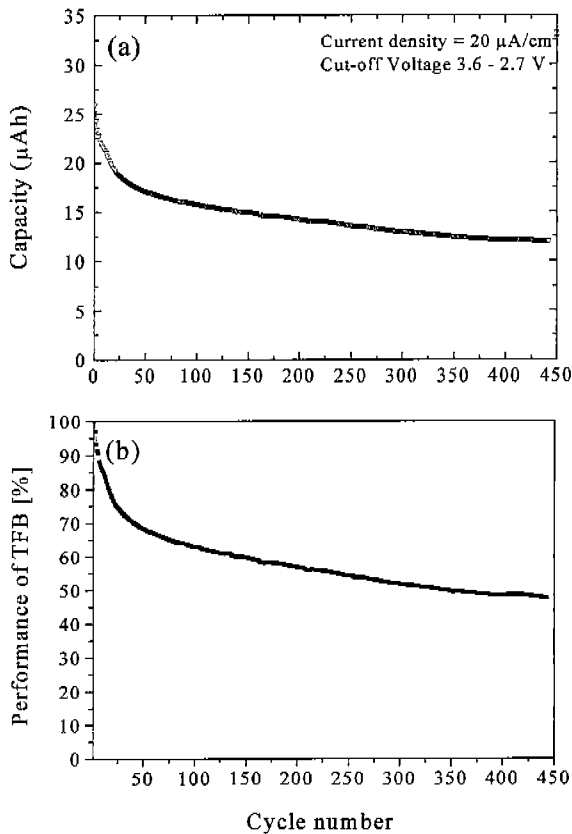


Fig. 2. The discharge capacities of the *in-situ* grown thin film battery as a function of cycle number. The full cell configuration was  $1.2 \mu\text{m}$  Li anode/ $1.2 \mu\text{m}$  LiPON/ $3500 \text{ \AA}$   $V_2O_5$  cathode.

된 박막 전지의 사이클 증가에 따른 방전 용량(Capacity)의 변화를 나타낸다.  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류 밀도와 2.7-3.6 V의 cut-off 전위 구간에서 충-방전 측정을 시행하였다. Fig. 2(a)에 나타나 있듯이 첫번째 방전에서는  $26 \mu\text{Ah}/\mu\text{m}$

$\text{cm}^2$ 의 방전 용량을 나타내고 있다. 그러나 방전 용량의 감소(capacity fade)가 두 번째 사이클과 50번째 사이클 사이의 구간에서 급격하게 일어난 다음 비교적 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 대부분의 방전 용량의 감소는 초기 사이클 영역에서 나타나는데, 이는 초기에 intercalation 되었던 Li의 상당수가 비정질 산화 바나듐 박막이나 계면에 trap되어 일어나게 된다. 첫번째 사이클을 박막 전지 방전 용량의 100%라 가정하면 대부분의 방전 용량 감소는 50 사이클 이전에서 일어나고 그 이후 박막 전지의 방전 용량이 점진적으로 감소하여 450 사이클 이후 50%까지 감소한 것을 Fig. 2(b)에 나타내었다.

Fig. 3은 *in-situ* 공정에 의해 제작된 박막 전지의 사이클 증가에 따른 충-방전 곡선을 나타내고 있다. 초기 사이클부터 500번째 사이클 까지 전체적인 충-방전 곡선이 plateau가 존재하지 않는 전형적인 비정질 박막 특성을 나타내고 있다. 그러나 사이클 수가 증가함에 따라 충-방전 시간의 감소가 일어남을 알 수 있다.<sup>1,10)</sup> 이러한 충-방전 시간의 감소는 방전 용량의 감소를 의미하는데, 비정질 특성의 충-방전 곡선이 유지되면서 전기 용량의 감소가 일어난다는 것은 비정질 산화 바나듐 내에 국부적인 변화구조 변화에 의해 Li trap이 촉진 되거나, 박막 내부에서 뿐 아니라 계면에서도 Li를 trap할 수 있기 때문에 이러한 특성이 나타난다고 사료된다.

박막 전지의 사이클에 따른 비정질 산화 바나듐의 구조적 특성 변화를 관찰 하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 4는 LiPON/ $V_2O_5$ /Pt/Si 구조의 박막 전지의 사이클 전과 450번 사이클 후에 따른 XRD 결과이다. 사이클 전의 시료의 경우(Fig. 4(a)), Pt(111) 전류 집전체 peak만 나타나고 있는데 이는 사이클 전의 산화 바나듐이나 LiPON 전해질 박막은 비정질 상태로 존재하고 있음을 나타낸다. 비정질 산화 바나듐이 결정질 산화 바나듐에 비해 우수한 전기 화학적 특성을 나타냈은 이미 알려진 사실인데, J. Bates는 이와 같은 현상을 비정질 산화 바나듐이 가진 많은 확산경로를 이용하여 설명하였다. 즉 비정질 바나듐은 결정질에 비해 많은 확산경로를 가지고 있고, 또한 Li 삽입 시 비정질 산화 바나듐의 볼륨 팽창이 결정질에 비해 균일하게 일어나기 때문에 micro crack나 defect의 생성을 억제 시킬 수 있기 때문이라 설명하였다.<sup>9)</sup> 450번의 사이클을 거친 박막 전지의 XRD 결과(Fig. 4(b))를 살펴 보면, 사이클 전과 많은 차이가 남을 알 수 있다. Pt (111) 전류 집전체 peak 뿐 아니라, 결정질  $V_2O_5$ ,  $\gamma\text{-Li}_x V_2O_5$  및  $\epsilon\text{-Li}_x V_2O_5$  상이 나타남을 알 수 있다. 특히 사이클에 따른 Li 탈-삽입이 비정질 산화 바나듐 내에 결정질 산화 바나듐이 형성됨을 알 수 있는데, 이러한 결정질 산화 바나듐의 Li의 trap site로 작용할 수 있어, 방전 용량의 감소에 직접적인 영향을 줄 수 있게 된다. 뿐만 아니라 Li과  $V_2O_5$ 의 반응에 의해 Li- $V_2O_5$  상이 형성되는데 이러한 반응물들은 비정질 산화 바

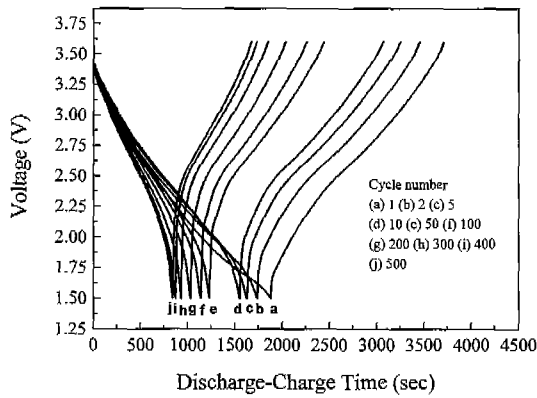


Fig. 3. Voltage profile of the thin film battery fabricated by *in-situ* process as a function of cycling number. It was cycled between 2.7 and 3.6 V with constant current density of 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

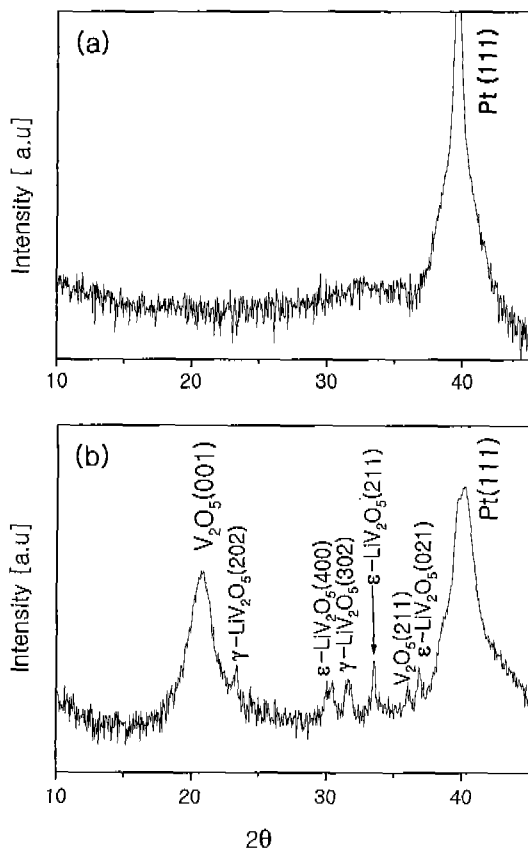


Fig. 4. X-ray diffraction plots of (a) as-deposited sample (LiPON/a- $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{Si}$ ) and 450<sup>th</sup> cycled sample.

나뉜 박막의 내부나 LiPON과  $\text{V}_2\text{O}_5$  사이의 계면에 형성 되었을 것으로 생각된다.

더 자세한 구조적 특성의 변화를 관찰하기 위해 HREM (high resolution electron microscopy) 분석 및 TED(transmission electron diffraction) 분석을 실시하였다. Fig. 5(a)는

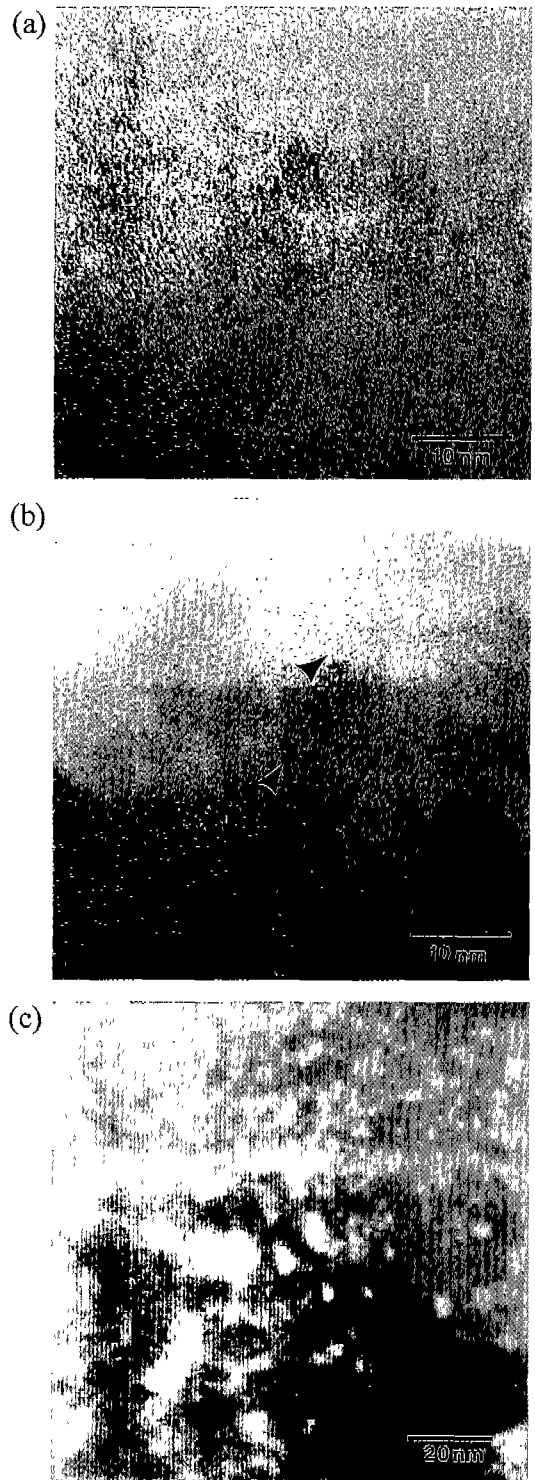


Fig. 5. (a) Cross sectional HREM images obtained from the as-deposited  $\text{V}_2\text{O}_5$  film regions, (b) the 450<sup>th</sup> cycled  $\text{V}_2\text{O}_5$  film (BF: Bright Field) and (c) the 450<sup>th</sup> cycled  $\text{V}_2\text{O}_5$  film (DF: Dark Field).

사이클 전의 산화 바나듐 박막으로부터 얻은 cross-sectional HREM 결과를 나타낸다. Fig. 5(a)에 나타나 있듯이 사이클

전의 산화 바나듐 박막은 입계(grain boundary)나, 다결정(polycrystalline) 특성이 보이지 않는 균일한 비정질 구조를 가지고 있는데 이는 XRD 결과와 일치하고 있다. 사이클 전의 산화 바나듐에서 얻은 TED pattern(Fig. 6(a)) 역시 diffuse ring pattern을 보여주고 있는데 이는 전형적인 비정질 구조의 특징이다. 또한 흐린 ring이 보이고 있는데 이는 비정질 산화 바나듐 내에 존재하는 short-range order를 나타내고 있다. 본 연구 그룹은 스퍼터로 상온에서 성장된  $V_2O_5$  박막의 short-range order 특성을 HREM을 이용하여 제시한 바가 있다.<sup>5,6)</sup> Fig. 5(b)는 450회 사이클 후의 산화 바나듐 박막에서 얻은 cross-sectional HREM 결과이다. 전체적인 박막은 비정질 특성을 가지고 있으나, 화살표가 나타내는 것처럼 불규칙하게 분포되어 있는 microcrystalline  $V_2O_5$ 를 나타내고 있다. Fig. 6(b)에 나타난 TED pattern 역시 diffuse ring 이외에 microcrystalline spot ring이 나타나 있는데 이는 microcrystalline의 존재를 말해 주고 있다. 또한 사이클 후의 TED pattern(Fig. 6(b))의 첫번째 spot

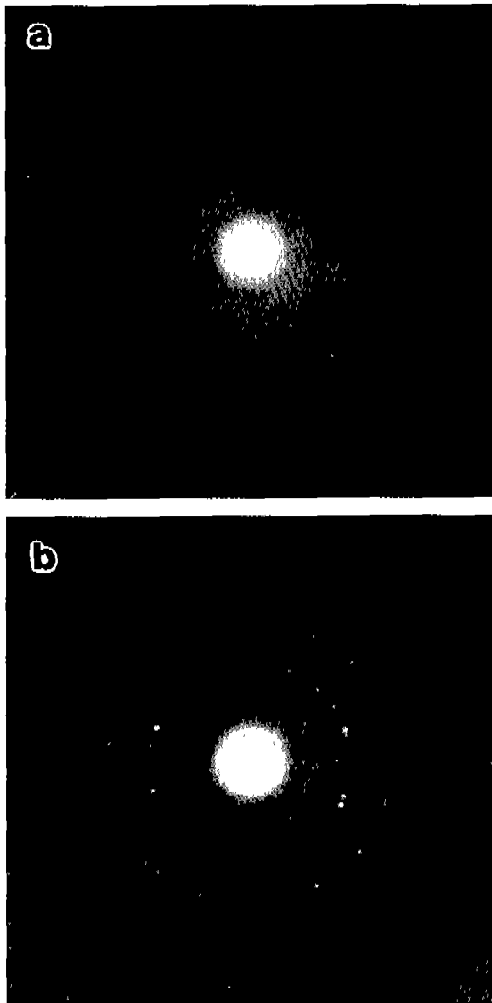
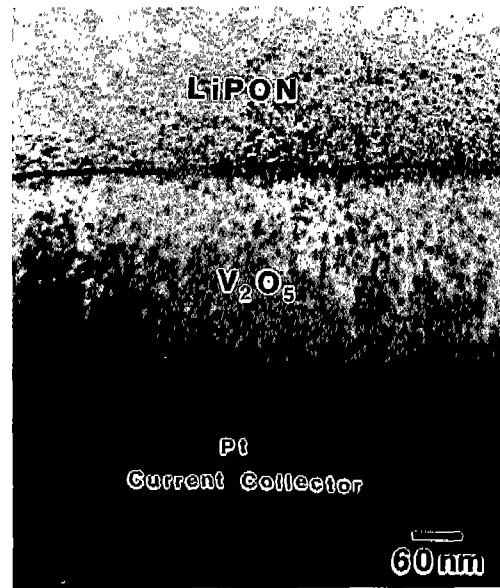
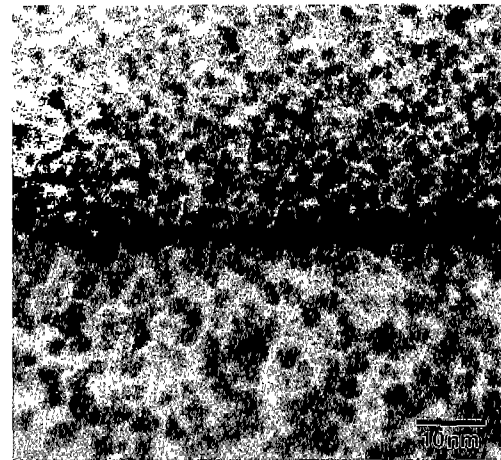


Fig. 6. The TED patterns obtained from (a) the as-deposited  $V_2O_5$  film regions and (b) the 450<sup>th</sup> cycled  $V_2O_5$  film.

ring을 이용하여 dark field 분석을 하여도 박막 내에 microcrystalline이 넓게 분포하고 있음을 알 수 있다. Fig. 5(c)에 나타나 있듯이 밝은 영역의 microcrystalline이 비정질 산화 바나듐 박막 내에 넓게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이러한 microcrystalline은 Li 삽입 시 Li에 대한 trap site로 작용 할 수 있고, 또한 결정질 구조는 비정질 구조에 비해 볼륨 팽창이 불균일함으로 micro-crack이나 defect를 비정질 내에 형성 시킬 수 있다. 따라서 *in-situ* 공정에 의해 제작된 박막 전지의 양극에 나타나는 전기용량의 사이클에 따른 방전 용량 감소는 XRD, HREM 및 TED 결과로



(a)



(b)

Fig. 7. (a) Cross sectional TEM image of the thin film battery and (b) HREM image of the interface between the LiPON and the  $V_2O_5$  film. It was clearly shown that the complex interfacial layer phase was formed at interface as a result of the reaction between Li ions and  $V_2O_5$  film.

부터 알 수 있듯이 산화 바나듐 박막의 구조적 특성의 변화와 연관이 있다.

또 다른 방전 용량 감소의 원인은 LiPON과  $V_2O_5$  박막 사이에 형성된 계면 층으로 설명할 수 있다. Fig. 7은 450회의 사이클을 거친 박막 전지의 cross-sectional TEM 사진을 나타낸다. 그림에서 나타나 듯이 LiPON 전해질 박막과  $V_2O_5$  박막 사이에 50 Å 정도의 두께의 계면 층이 형성된 것을 알 수 있다. XRD 결과에서 나타난 약한  $\gamma$ - $Li_x V_2O_5$ 와  $\epsilon$ - $Li_x V_2O_5$  상은 박막의 내부뿐 아니라 interface에서도 형성된 상으로 사료되는데, Li ion이 계면에서  $V_2O_5$ 와 반응을 하여  $\gamma$ - $Li_x V_2O_5$ 와  $\epsilon$ - $Li_x V_2O_5$  상을 형성하고 이러한 계면 층이 Li의 용이한 탈-삽입을 방해하게 된다. 또한  $V_2O_5$ 로부터 탈-삽입되는 Li를 계속 trap함으로써 지속적인 방전 용량의 감소를 초래할 수 있다. 따라서, 사이클에 따른 비정질 산화 박막의 방전 용량 감소는 비정질 산화 바나듐 박막 내에 형성된 microcrystalline이 trap site로 작용하면서 Li 탈-삽입 시 비정질과 다른 볼륨 팽창을 함으로써 defect를 형성하거나 Li과  $V_2O_5$ 의 반응에 의해 형성된 계면 층에 의해 일어나게 되는 것으로 사료 된다.

#### 4. 결 론

전고상 박막전지(Li/LiPON/ $V_2O_5$ /Pt/Si)의 상온 충전방전 특성은 사이클이 증가함에 따라 감소하는 방전 용량을 나타내었다. 이러한 전기 용량의 감소는 양극 박막의 구조적 특성과 밀접한 관계가 있음을 발견할 수 있었다. 이를 XRD, HREM 및 TEM 분석을 통하여 관찰하였는데, 사이클 전의 산화 바나듐 박막은 균일한 short-range order의 비정질 특성을 보였다. 그러나 450회의 사이클을 거치게 되면 균일한 비정질 박막 내에 microcrystalline  $V_2O_5$  phase가 형성되는데, 이는 HREM BF와 HREM DF 분석을 통해 발견할 수 있었다. 이러한 결과는 XRD와 TED 결과와도 일치함을 알 수 있었다. 이러한 비정질내의 microcrystalline은 Li에 대한 trap site로 작용할 뿐 아니라, Li 삽입 시 볼륨 팽창 차이로 박막 내에 defect를 유발 시킴으로써 방전 용량 감

소의 원인으로 작용할 수 있다. 또한 LiPON과  $V_2O_5$  사이의 계면에서 계면 층이 형성됨을 발견할 수 있었는데, 사이클 후의 이러한 계면의 Li의 확산 및 탈-삽입에 영향을 주어 방전 용량 감소에 영향을 미칠 수 있다.

#### REFERENCES

1. E. J. Jeon, Y. W. Shin, S. C. Nam, Y. S. Yoon and W. I. Cho, "Fabrication of Electrochemical Characterization of Amorphous Vanadium Oxide Thin Film Micro-battery by Reactive Sputtering," *J. Korean Vac. Soc.*, **9**(1), 42 (2000).
2. S. -H. Lee, P. Liu, C. E. Tracy and D. K. Benson, "All-Solid-State Rocking Chair Lithium Battery on a Flexible Al Substrate," *Electrochem. Solid-State. Lett.*, **2**(9), 425 (1999).
3. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon and B. J. Wilkens, "Fabrication of Thin-film  $LiMn_2O_4$  Cathodes for Rechargeable Microbatteries," *Appl. Phys. Lett.*, **59**(10), 1260 (1991).
4. B. J. Neudecker, N. J. Dudney and J. B. Bates., "Lithium-Free Thin Film Battery with *in situ* Li Anode," *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 517 (2000).
5. H.- K. Kim, E. J. Jeon, Y. -W. Ok, T.-Y. Seong, W. I. Cho and Y. S. Yoon, *submitted to JVST A*.
6. H.- K. Kim, E. J. Jeon, Y. -W. Ok, T.-Y. Seong, W. I. Cho and Y. S. Yoon, "Structure Evolution of Pt doped Amorphous  $V_2O_5$  Cathode Film for Thin Film Battery," *J. of the Korea Inst. Electric. and Electro. Mat. Eng.*, **13**(9), 751 (2000).
7. H.- K. Kim, T.-Y. Seong, E. J. Jeon, W. I. Cho and Y. S. Yoon, "Pt Doping Mechanism of Vanadium Oxide Film Grown on ITO Glass for Thin Film Battery," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**, 100 (2001).
8. E. J. Jeon, Y. W. Shin, S. C. Nam, W. I. Cho and Y. S. Yoon, "Characterization of all Solid-state Thin Film Battery with  $V_2O_5$  Thin Film Cathode by using ex-situ and *in-situ* Process," *J. Electrochem. Soc* (in press).
9. J. B. Bates, N. J. Dudney, D. C. Lubben, G. R. Gruzalski, B. S. Kwak, X. Yu and R. A. Zuhr, "Thin-film Rechargeable Lithium Batteries," *J. Power. Source*, **54**, 58 (1995).
10. K. West, B. Zachau-Christiansen and T. Jacobsen, "Thin-Film Vanadium Oxide Electrodes for Lithium Batteries," *J. Power, Sources.*, **43-44**, 127 (1993).