

## R.F. 마그네트론 스퍼터링을 이용한 LiCoO<sub>2</sub> 양극활물질의 Ar 증착분압에 따른 박막전지 전극 특성

박호영 · 임영창 · 최규길 · 이기창 · 박기백 · 권미연\* · 조성백\* · 남상철†

(주) 누리셀 마이크로셀 센터

\*국방과학연구소 기술연구본부

(2005년 1월 27일 접수 : 2005년 2월 14일 채택)

### Electrode Properties of Thin Film Battery with LiCoO<sub>2</sub> Cathode Deposited by R.F. Magnetron Sputtering at Various Ar Partial Pressures

H. Y. Park, Y. C. Lim, K. G. Choi, K. C. Lee, G. B. Park, M. Y. Kwon\*, S. B. Cho\*, and S. C. Nam†

Microcell Center, Nuricell Inc., #503, Sinnaetechnotown 485 Sangbong dong, Jungrang-gu, Seoul 131-863, Korea

\*Advanced Technology Research Center, Agency for Defense Development, Yuseong P.O. Box 35, Daejeon 305-600, Korea

(Received January 27, 2005 : Accepted February 14, 2005)

#### 초 록

Ar 공정 분압에 따라 스퍼터링된 LiCoO<sub>2</sub> 박막 양극의 400°C 저온 열처리를 통한 전기화학적 및 미세구조적 특성을 연구하였다. Ar 분압이 변화함에 따라 양극 박막의 미세구조 및 조성이 변화하였으며, Ar 분압이 증가할수록 LiCoO<sub>2</sub> 박막의 안정성 및 전기화학적 특성이 개선되었다. 순환전류전위법 및 정전류 충방전 시험에 의해 전극반응의 가역성 및 안정성 등을 고찰하였으며, 박막의 조성, 결정성, 표면 특성 등 물리적 특성은 ICP-AES, XRD, SEM 및 AFM을 통해 분석하였다.

**Abstract :** We investigated the electrochemical properties and microstructure on the various argon deposition pressure ( $P_{Ar}$ ) and the low annealing temperature (400°C) of LiCoO<sub>2</sub> cathodes, which deposited by R.F. magnetron sputtering. The microstructure and composition of LiCoO<sub>2</sub> thin film was changed as a function of  $P_{Ar}$ . The capacity and electrochemical properties were improved with  $P_{Ar}$  of LiCoO<sub>2</sub> thin films. The cycling reversibility and stability of thin film batteries were measured by cyclic voltammetry and the constant current charge-discharge. The physical properties of cathode films were analyzed by ICP-AES, XRD, SEM and AFM for composition, crystallization and surface morphology.

**Key words :** LiCoO<sub>2</sub>, Thin film, Microbattery, Sputtering, Cathode.

#### 1. 서 론

Microelectronics 분야에 응용될 전원으로 관심 받고 있는 박막형 마이크로전지는 전극과 전해질 등 모든 구성요소가 고체상의 박막으로 구성되므로 열적특성과 자가방전 특성, 고율 방전 특성 등에 있어 우수한 성능을 나타낸다.<sup>1)</sup> 특히, 리튬전지용 양극활물질로서 층상 암염구조를 갖는 리튬 인터칼레이션 재료 중, LiCoO<sub>2</sub>는 높은 전압(~4 V)과 가역용량(~137 mAh/g)을 가지고 있어, 많은 연구자들에 의해 연구되고 있다.<sup>2-6)</sup>

완전 조밀한 LiCoO<sub>2</sub> 양극활물질은 0.5 Li<sup>+</sup> 이온이 전극으로 부터 이동하여 65  $\mu\text{Ah}/(\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m})$ 의 이론적 방전용량을 나타낸다.<sup>5)</sup> 그러나 실제 R.F. 스퍼터링, laser ablation, 졸-겔법 등 다

양한 방법으로 제조된 LiCoO<sub>2</sub> 박막의 전지특성은 공정조건 및 열처리 조건 등에 의해 특성이 변화한다. 또한, 상기 기법을 통해 증착된 LiCoO<sub>2</sub> 박막은 완전한 결정성을 갖지 못하므로, 고온 열처리 등의 방법을 통한 결정성장으로 가역적인 리튬의 탈삽입을 유도해야 한다. 그러나, 700°C 이상의 고온열처리는 마이크로전지가 구현되는 기관 또는 소자 등에 열적 손상을 야기할 가능성이 크다는 문제점을 안고 있다.<sup>7-8)</sup>

따라서, 본 연구에서는 실제 적용이 가능한 비교적 낮은 400°C의 저온 열처리를 통해 LiCoO<sub>2</sub> 박막의 전기화학적 전극 특성을 관찰하였다. 또한, 이전 연구<sup>6)</sup>에 의해 설정된 최적 공정 압력하에서 Ar과 O<sub>2</sub> 분압비에 따른 박막의 미세구조 및 조성 변화를 통해 전기화학적 특성의 개선에 목적을 두었다.

†E-mail: scnam@nuricell.com

2. 실험 및 실험방법

Si wafer(Dry oxidation 300 nm)를 기판으로 사용하여 Ti30/TiO<sub>2</sub>120/Pt250/LiCoO<sub>2</sub> 250 (nm)의 구조를 갖는 다층 박막을 초기진공도 5×10<sup>-6</sup> Torr 이하의 상온에서 스퍼터링법으로 증착하였다. Ti 박막은 전류집전체 Pt 박막의 접착력 향상을 위해 증착하였으며, 열처리 중 Ti의 확산을 막기위해 TiO<sub>2</sub> 층을 증착하였다. 1×1 cm<sup>2</sup> 전극크기를 갖는 LiCoO<sub>2</sub> 박막은 직경 4인치의 LiCoO<sub>2</sub> 타겟을 사용하여 R.F. 마그네트론 스퍼터링으로 증착하였다. 또한, 기판과의 거리는 13 cm, power는 200 W를 인가하였으며 균일한 박막을 얻기 위하여 증착기판을 회전시켰다. 증착 시, 공정압력은 10 mTorr로 유지하고 Ar과 O<sub>2</sub> 혼합가스를 각각 9:1, 7:3, 5:5로 변화시켰으며, 이 때 Ar의 분압은 각각 9.1, 7.1, 5.3 mTorr 였다. LiCoO<sub>2</sub> 박막의 열처리는 대기중에서, 상온부터 4°C/min으로 승온하여 400°C에서 5시간 유지 후 노냉하였다.

전기화학적 특성은 반전지(Half cell) 및 전고상 박막전지를 구성하여 측정하였으며, 반전지는 음극과 전해질로 각각 Li foil과 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DMC(1:1)를, 전극간 분리막은 약 25 μm 두께의 polypropylene(PP)을 사용하였다. 전고상 박막전지는 LiCoO<sub>2</sub>/LiPON/Li 구조로 Pt 전류집전체상에 순차적으로 증착하였다. 고체전해질은 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 타겟을 N<sub>2</sub> 공정가스를 사용하여 R.F. 스퍼터링하였고, 음극은 Li를 진공열 증착하였다. 전지 시험은 Ar이 충전된 글로브 박스(노점 -80°C) 내에서 행하였다. Cyclic voltammetry는 1 mV/sec의 scan rate에서 실시하였으며, 3.0~ 4.2 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 구간에서 정전류 충방전 시험을 실시하였다.

박막의 Li:Co 조성비를 얻기 위해 ICP-AES(Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer)를 이용하였으며, 결정성 및 미세결정구조(microstructure)는 XRD(X-ray diffractometry)와 SEM(Scanning electron microscope)으로 측정하였다. AFM (Atomic force microscopy)를 사용하여 박막 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착분압비 (Ar vs. O<sub>2</sub>)에 따른 열처리 전·후의 Cyclic voltammogram을 나타낸 것으로서, 열처리 전에는 리튬의 탈삽입에 따른 특정한 산화·환원 반응성 피크가 관찰되지 않으나, 열처리 후에는 가역적인 반응성 피크들이 나타남을 알 수 있다. 열처리 전 OCV(Open Circuit Voltage)는 (a), (b), (c)에서 각각 3.28, 2.86, 2.96 V였고, 열처리 후에는 3.4, 3.4, 3.47 V로 일정하게 나타났다. 측정 전위구간은 3.0~4.2 V 까지 약 1.2 V 범위에서 측정하였다. 세 가지 전극에서 거의 동일한 위치에 산화·환원 피크들이 나타나는데, 약 3.9 V와 3.7 V 부근에서 산화 피크들이 관찰되며, 이에 대응하는 환원 피크들은 산화피크와 달리 3.88 V에서 반응성이 큰 피크와 3.6 V 부근에서 반응성이 작고, 넓은 분포를 가지는 부 피크가 관찰되었다. 또한, Ar 증착분압이 감소할수록 비가역성 피크가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 2는 박막전극에 20 μA(Current density : 31.25 μA/cm<sup>2</sup>)의 정전류를 인가하여, Ar 증착 분압별 충방전 곡선을 나타낸 것으로 (a), (b), (c)의 초기 충방전 곡선에서 충전시에는 3.9 V와 3.7 V 부근, 방전시에는 3.8 V와 3.6 V 부근에서 평탄전위

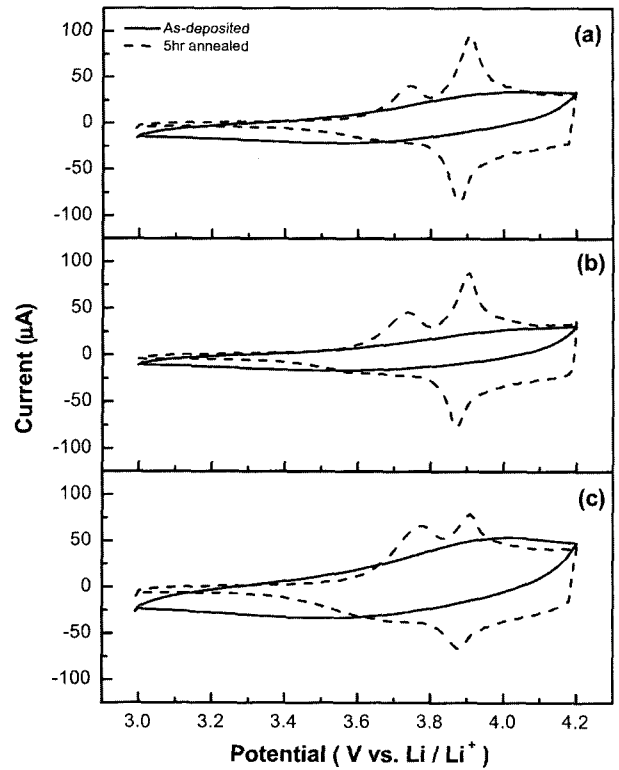


Fig. 1. Cyclic voltammograms of as-deposited and annealed half cell as a function of the P<sub>Ar</sub> for LiCoO<sub>2</sub> deposition. (a) P<sub>Ar</sub> = 9.1, (b) P<sub>Ar</sub> = 7.1, and (c) P<sub>Ar</sub> = 5.3 mTorr.

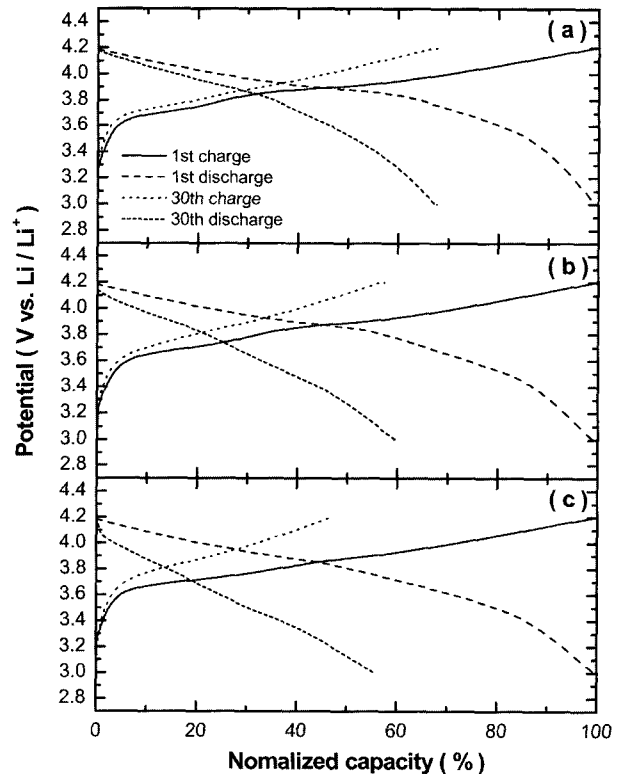


Fig. 2. Charge-discharge curves of half cells composed of liquid electrolyte with as-deposited and annealed LiCoO<sub>2</sub> thin films deposited at (a) P<sub>Ar</sub> = 9.1, (b) P<sub>Ar</sub> = 7.1 and (c) P<sub>Ar</sub> = 5.3 mTorr, respectively.

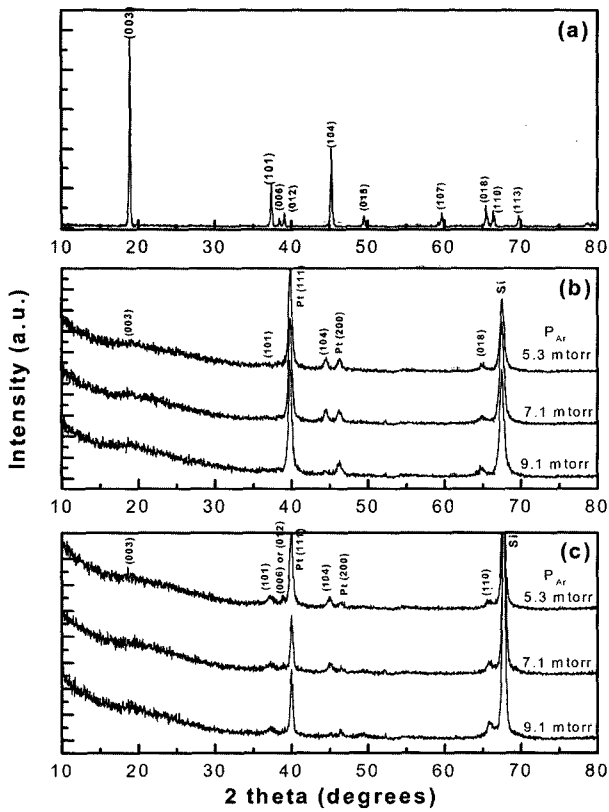


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of : (a) LiCoO<sub>2</sub> target, (b) as-deposited, and (c) annealed at 400°C for 5 hours.

구간을 관찰할 수 있다. 이와 같은 평탄전위는 CV를 통해 나타난 리튬 탈삽입에 따른 반응피크와 일치한다.

일반적으로, 높은 전위에서 나타난 산화·환원에 대응되는 평탄 전위 구간은 고온상인 HT-LiCoO<sub>2</sub> 상의 리튬 탈삽입 반응에 해당하고, 낮은 전위에서 보인 평탄전위 구간은 저온상인 LT-LiCoO<sub>2</sub> 상에서의 반응에 해당하는 것으로 알려져 있다.<sup>6,11)</sup> 이러한 결과로 볼 때, 400°C에서 열처리된 LiCoO<sub>2</sub> 박막전극은 HT-LiCoO<sub>2</sub> 상과 LT-LiCoO<sub>2</sub> 상이 혼재한다고 볼 수 있다. 방전지의 30 사이클링 후에는 초기용량 대비 약 55~70% 정도의 용량을 나타내었고, Ar 분압이 감소할수록 용량 감소가 커지는 경향을 보였다. 또한, cut-off 상위 전위인 4.2 V에서 방전시, 내부저항에 따라 발생하는 전위감소(Internal Resistance drop)도 커지는 경향을 보였다. 즉, LT-LiCoO<sub>2</sub> 상이 많을수록 전극이 불안정해짐을 보여준다.

Fig. 3에는 LiCoO<sub>2</sub> 박막의 Ar 분압비에 따른 저온 열처리 전·후의 XRD 패턴을 나타낸 것으로, LiCoO<sub>2</sub>의 미세결정구조(microstructure) 변화를 관찰할 수 있다. 전기화학 측정에서와 같이 뚜렷한 차이를 관찰하기는 어렵지만, 열처리 후 Ar 분압비에 따른 세가지 형태의 박막에서 동일하게 열처리 전에 비해 (101) texture가 발달하고, (104) texture는 다소 감소함을 알 수 있다. 또한, Fig. 3(a)에서와 같이 LiCoO<sub>2</sub> 타겟에서는 전형적인 HT-LiCoO<sub>2</sub> 인 39° 부근에서의 (006), (012) 피크와 66° 부근에서 (018), (110) 분리됨을 볼 수 있으나, 열처리 전·후 모두 피크의 분리가 나타나지 않았는데, Gummow 등이 보고한 LT-LiCoO<sub>2</sub>에서 39°와 66° 부근에서 분리되지 않은 하나의 피크가 관찰되는 결과와 유사하다.<sup>9)</sup> 즉, Fig. 4(c)에 나타난 700°C 고온 열처리에서와 같은 조대한 결정립의 성장은 관찰할 수 없으

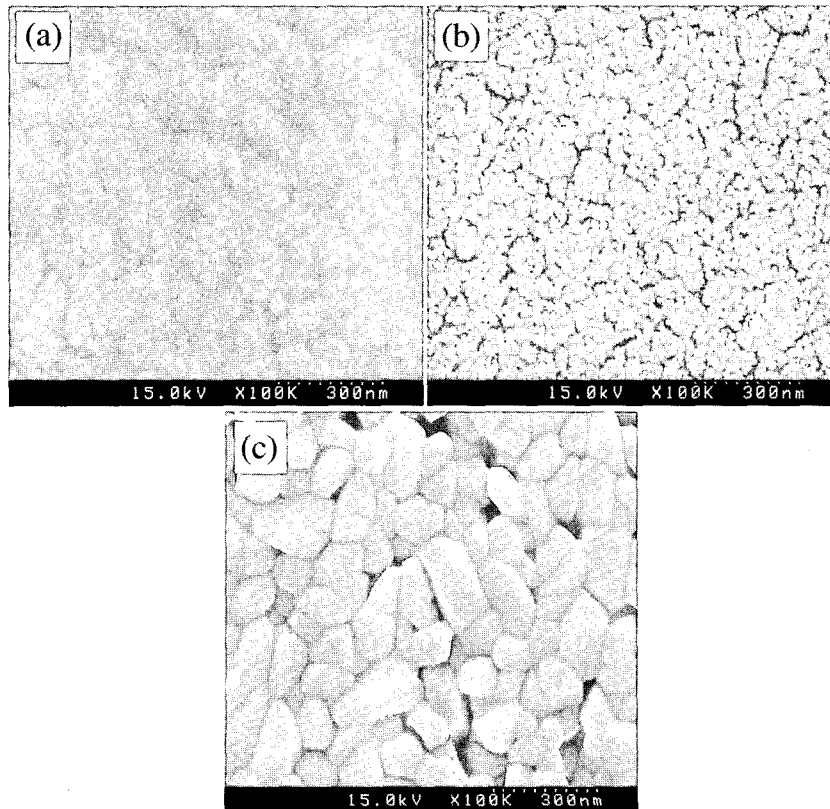
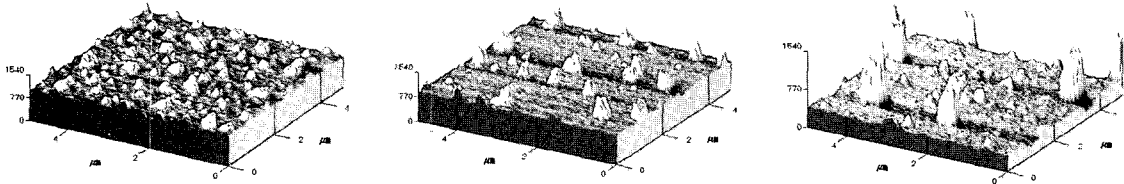
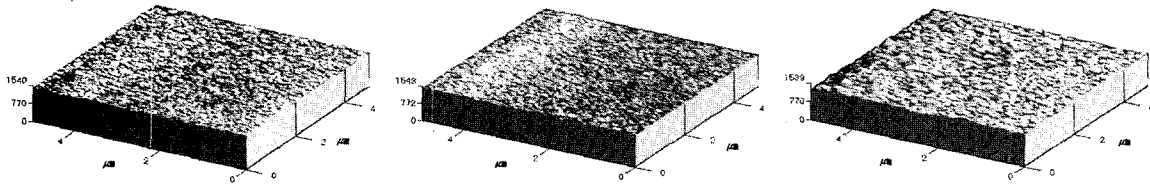


Fig. 4. SEM images of annealed LiCoO<sub>2</sub> thin films deposited at 9.1 mTorr (a) as-deposited, (b) annealed at 400°C, and (c) 700°C for 1hr.

As-deposited



Annealed



(a)

(b)

(c)

Fig. 5. AFM images of as-deposited and annealed LiCoO<sub>2</sub> thin film as a function of the P<sub>Ar</sub>. (a) 9.1, (b) 7.1, and (c) 5.3 mTorr.

Table 1. Surface roughness of LiCoO<sub>2</sub> thin film deposited at various Ar partial pressures.

P <sub>Ar</sub>	RMS roughness (Å)	
	As-deposited	Annealed
9.1 mTorr	73.1	21.5
7.1 mTorr	83.0	22.2
5.3 mTorr	143.0	40.6

나, Fig. 4(b)와 같이 400°C 저온열처리에서는 나노 크기의 결정성장이 일어나며 일부 LT-LiCoO<sub>2</sub> 상이 발생함을 의미한다. 또한, Ar 분압비가 증가함에 따라 X-선 회절 강도가 감소하는 경향이 나타났다. 이는, 동일한 공정압력에서 P<sub>Ar</sub>이 증가할 경우 박막의 증착속도가 증가하게 되며, 증착속도의 증가는 박막의 미세결정립 분포에 영향을 주기 때문이다.

Fig. 5와 Table 1은 열처리 전·후 LiCoO<sub>2</sub>의 표면형태 (surface morphology) 및 표면거칠기(surface roughness)를 보여주는 것으로, 열처리 상태에서 P<sub>Ar</sub>이 감소할수록 불균일하게 성장된 클러스터(cluster) 영역이 많아지며, 표면 거칠기 또한 증가한다. 식 (1)과 같이 박막증착속도 R이 증가하면 스퍼터링 입자의 핵생성 함수 r\* (critical nucleus size) 감소하게 되며, 박막은 작은 클러스터(cluster) 입자를 형성하게 된다.<sup>10)</sup> 따라서, 표면 거칠기는 감소하게 된다.

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial R}\right)_T < 0 \quad (1)$$

Table 2. Composition of LiCoO<sub>2</sub> thin film deposited at various Ar pressures.

P <sub>Ar</sub>	As-deposited	Annealed
	Co / Li	Co / Li
9.1 mTorr	1 / 1.059	1 / 1.091
7.1 mTorr	1 / 1.148	1 / 1.134
5.3 mTorr	1 / 1.300	1 / 1.287

열처리 후의 표면 거칠기 감소는 표면에너지를 낮추기 위해 원자 재배열이 진행되기 때문으로 생각된다.

Table 2는 ICP-AES 분석을 이용하여 얻은 열처리 전·후 LiCoO<sub>2</sub> 박막의 Li와 Co 원소의 몰비율을 나타낸 것으로서, Li의 몰비는 열처리 전·후에서 Co 대비 1 이상을 나타내며, Ar 분압이 커질수록 1에 가까운 경향을 보였다. 양극활물질 LiCoO<sub>2</sub>의 구조적으로 완전한 HT-LiCoO<sub>2</sub> 상은 Li와 Co의 몰비가 각각 1:1을 차지한다.<sup>11)</sup> 따라서, Li의 몰비가 1 이상인 경우, 구조적으로 안정하지 못한 spinel 구조를 갖는 LT-LiCoO<sub>2</sub>가 형성될 가능성이 크며 이것은 전극 안정성 측면에서 불안정한 요소로 작용될 수 있다.

Fig. 6은 각 박막전극을 LiCoO<sub>2</sub>를 양극으로, LiPON을 고체 전해질 및 Li을 음극으로 구성된 전고상 박막전지의 사이클링

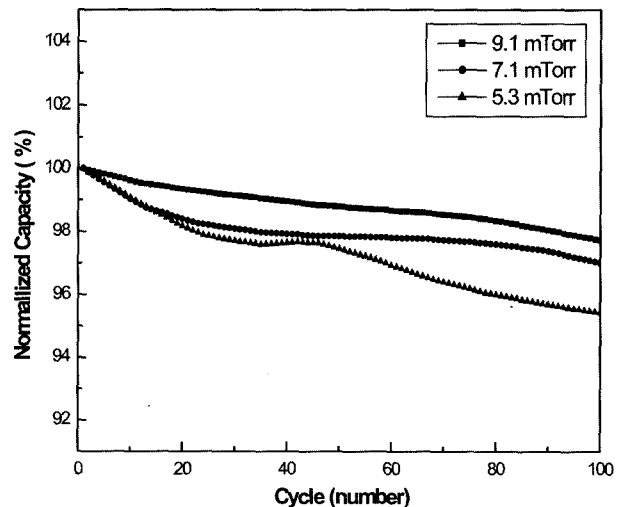


Fig. 6. Cycling performance of all-solid-state thin film batteries as a function of the P<sub>Ar</sub> for LiCoO<sub>2</sub> deposition.

특성을 나타낸 것으로서, 충방전 사이클에 따른 안정성은 액체 전해질을 사용한 반전지에 비해 우수하였지만, Fig. 2에 나타난 반전지 시험에서도 나타나듯이,  $P_{Ar}$ 이 5.3 mTorr인 경우, 용량감소율이 약 4.6%로 가장 큼을 알 수 있었다. 본 연구를 통해 400°C 저온 열처리의 경우 용량감소가 발생하지만,  $P_{Ar}$ 의 공정 압력 조절로 실제 안정한 전극 제조가 가능함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

R.F. 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여  $LiCoO_2$  박막전극을 일정공정압력하에서 Ar 증착 분압별로 제조하였으며, 400°C의 낮은 열처리를 통해 전기화학적 특성을 고찰하였다. Ar 분압이 증가함에 따라, 표면저칠기는 감소하였으며 Li/Co 비가 1에 근접하여, 구조적으로 안정한 HT- $LiCoO_2$  상이 발달함을 보였다. 또한, 분압이 감소함에 따라 LT- $LiCoO_2$  상이 발달하였으며 이로 인해 용량감소 및 사이클링 성능 저하를 야기하였다. 본 연구를 통해 저온 열처리를 한  $LiCoO_2$  박막전극은 나노크기의 결정립으로 이루어진 HT- $LiCoO_2$  상과 LT- $LiCoO_2$  상이 혼재된 것으로 존재하며, 두 가지 상의 상대적 비율이 Ar 분압에 의존함을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 국방부의 민군겸용기술개발사업의 연구비에 의하여 행해졌으며, 한국기초과학지원연구원 서울분소의 ICP-AES를

활용하였음에 감사의 뜻을 표합니다.

#### 참고문헌

1. J. B. Bates, N. J. Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, and C. D. Evans, *Solid State Ionics*, **135**, 33 (2000).
2. N. J. Dudney, J. B. Bates, and B. J. Neudecker, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science Ltd., **Section 6.9**, Article 32 (2001).
3. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Slaes, R. A. Zuhr, and J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3202 (1996).
4. Y. I. Jang, B. J. Neudecker, and N. J. Dudney, *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, A74 (2001).
5. J. B. Bates, N. J. Dudney, and B. J. Neudecker, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 59 (2000).
6. 박호영, 남상철, 임영창, 이기창, 최규길, 박기백, 조성백, *Proceeding of 2004 Annual Conference, KIMST.*, **2**, 651 (2004).
7. H. Benqilou-Moudden, G. Blondiaux, P. Vinatier, and A. Levasseur, *Thin Solid Films*, **333**, 16 (1998).
8. J. F. Whitacre, W. C. West, E. Brandon, and B. V. Rantnakumar, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1078 (2001).
9. R. J. Gummow and M. M. Thackeray, *Mat. Res. Bull.*, **27**, 327 (1992).
10. Milton Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press Inc., p. 204 (1992).
11. E. Rossen, I. N. Remers, and J. R. Dhan, *Solid State Ionics*, **62**, 53 (1993).