

## *In-situ* 스퍼터링을 이용한 마이크로 박막 전지의

### 제작 및 전지 특성 평가

#### Fabrication and Electrochemical Characterization of

#### All Solid State Thin Film Micro-Battery by *in-situ* sputtering

전은정\*, 신영화\*, 남상철\*\*, 조원일\*\*, 손봉희\*\*\*, 윤영수\*\*\*  
(Eun Jeong Jeon\*, Young Wha Shin\*, Sang Cheol Nam\*\*, Won Il Cho\*\*,  
Bong Hee Son\*\*\*, Young Soo Yoon\*\*\*)

#### Abstract

All solid state thin film micro-batteries consisting of lithium metal anode, an amorphous LiPON electrolyte and cathode of vanadium oxide have been fabricated and characterized, which were fabricated with cell structure of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt. The vanadium oxide thin films were formed by d.c. reactive sputtering on Pt current collector. After deposition of vanadium oxide films, *in-situ* growths of lithium phosphorus oxynitride film were conducted by r.f. sputtering of Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> target in mixture gas of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. The pure metal lithium film was deposited by thermal evaporation on thin film LiPON electrolyte. The cell capacity was about 45 μAh/cm<sup>2</sup> μm after 200 cycle. No appreciable degradation of the cell capacity could be observed after 50 cycles.

**Key Words(중요용어)** : Thin film Micro-Battery, Vanadium Oxide, LiPON, Electrolyte, All Solid State.

#### 1. 서 론

최근 반도체 산업의 고도화 및 미세화에 따라 이를 기본으로 한 초소형 정밀 기계 부품 소자와 같은 미세 소자의 제작을 위한 마이크로 공정 기술 개발이 세계적으로 급격하게 진행되어지고 있다. 마이크로 공정을 이용한 초소형 정밀 기계는 공정 기술과 재료 기술의 발전에 의하여 더욱 소형화되고 있으며, 특히 기능을 갖는 부분과 이 부분을 제어하는 주변회로의 on-chip화의 요구가 증가되기 시작하였다. 이와 같은 추세에 있어서의 문제점은 초소형 정밀 기계 부품 소자의 구동을 위한 에너지원의 개발이다. 즉, 소자의 크기가 작아진 것에 부합되는

초소형의 전지가 필요하게 된 것이다. 따라서 보다 완전한 초소형 정밀 기계 및 마이크로 소자의 구현을 위하여 마이크로 소자와 혼성되어 이용될 수 있는 고성능 및 초소형 전지의 개발이 필수적이다. 이러한 조건을 모두 만족하는 전지가 전고상 박막 전지이다. 박막 전지는 기존의 전지를 구성하는 물질들을 박막 기술을 이용하여 박막화함으로써 전지의 두께를 마이크로 단위로 제작한 것을 의미한다. 박막 전지는 임의의 크기 및 형태로의 제작이 가능하며 전극 위에 고체 전해질을 박막 증착 기술을 이용하여 수 μm 이내로 입힘으로써 전극과 전해질 사이의 계면접촉면적을 극대화시킬 수 있다. 또한 액체전해질에 비해 상대적으로 낮은 고체전해질의 이온 전도도는 두께를 얇게 하여 극복할 수 있다. 박막 전지는 1983년 Kanehori등<sup>1)</sup>에 의해 CVD법을 이

\* : 경원대학교 전기전자공학과  
\*\* : 한국과학기술연구원 전지, 연료전지센터  
\*\*\* : 한국과학기술연구원 박막기술연구센터

용하여 제작한  $\text{Li/Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4/\text{TiS}_2$  박막 전지를 시초로 Levass eur 등<sup>2)</sup>의  $\text{Li/Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4/\text{TiS}_2$ , Creus 등<sup>3)</sup>의  $\text{Li/Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_4/\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  박막 전지가 개발되었다. Eveready Battery Company의 Jones 등<sup>4,5,6)</sup>은  $\text{Li/TiS}_2$  전지를 개발하여 고 전류하에서 10000회 이상 충 방전하는데 성공하였으며 최근 Oak Ridge National Laboratory의 Bates group<sup>7,8,9)</sup>은 RF magnetron sputtering에 의해  $\text{LiCoO}_2$  박막을 양극으로 사용한 박막 전지 개발에 성공하였다. 이때 전해질로서  $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.9}\text{N}_{0.17}$ (LIPON)을 사용하였으며, 30000 cycle 이상의 충 방전 특성을 보였다. LIPON 전해질은 비교적 높은 이온 전도도를 나타내며 또한 리튬과의 계면과 높은 전위구간에서 매우 안정한 물질로 리튬 박막 전지의 전해질로 매우 유망한 물질이다. 1999년에는 National Renewable Energy Laboratory의 Lee<sup>10)</sup>등에 의해 양극과 음극 물질 모두 산화바나듐 물질을 사용한 리튬이온 박막 전지를 제작하여 5800 cycle의 충 방전 시험을 행하였다. 본 연구에서는 양극물질로 비정질 산화바나듐 박막을 고체전해질로는 높은 전도도와 리튬과의 계면에서 안정성을 갖는 물질인 LIPON 박막을 선택하였으며 음극물질로는 리튬 박막을 사용하여 전 고상의 박막 전지를 제작하는데 목적이 있다. 본 연구의 중요성은 박막 전지의 모든 구성요소를 상온에서 제작함으로써 고온 공정을 사용할 수 없는 MEMS 소자, 화합물 반도체 또는 고분자 계열의 기판에도 고성능 박막 전지의 구현이 가능하며, 특히 고분자 물질 상에 구현될 경우 생체 주입형 전자 소자의 전력 공급체로의 이용이 가능해 진다는 것이다.

## 2. 실험 방법

박막 전지는  $\text{Li}(2\mu\text{m})/\text{LiPON}(1.3\mu\text{m})/\text{V}_2\text{O}_5(0.17\mu\text{m})/\text{Pt}(0.2\mu\text{m})$ 의 구조로 제작하였다. Current 콜렉터로 사용한 Pt는 Si(100) 웨이퍼에 상온에서 Ti(300Å)를 증착한 후 *in-situ*로 Pt(2000Å)를 연속해서 증착하였다. 이렇게 제작된 기판 위에 양극물질인 산화바나듐 박막을 상온에서 dc 반응성 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착하였다. 산화바나듐의 증착시 스퍼터 방식은 타겟의 산화에 의한 aging 영향을 감소시키기 위해 off-axis 방식으로 하였다. 증착을 위하여 타겟으로는 99.7%의 순도를 가진 4인치 바나듐 금속을 사용하였다. 스퍼터링에서 초기 진공도는  $6 \times 10^{-6}$  torr 이하로 하였고 산화바나듐을 증착하기 전에 바나듐 타겟 표면의 산화층 형성에

의한 재현성 저하를 막기 위하여 순수한 아르곤 분위에서 가스압력 5 mtorr, dc power는 350W로 하고 20분 동안 pre-sputter etching을 했다. pre-sputtering 후 가스압력은 5 mtorr로 유지하고 산소를 흘려주어서 산소분압을 20%( $\text{O}_2(20\text{sccm})/\text{Ar}(80\text{sccm})+\text{O}_2$ )로 하고 반응성 스퍼터링을 행하였다. 이때 dc power는 370W로 하였다. 전해질인 LiPON은 산화바나듐 박막의 증착 후 *in-situ*로 연속해서 r.f. 반응성 스퍼터링으로 증착하였다. LiPON 박막은 down 방식의 on-axis 스퍼터링을 사용하였다. 증착에 사용한 타겟은 본 실험실에서 자체 제작한 4인치  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  타겟을 사용했으며 증착시 가스는 산소 5 sccm과 질소 50 sccm를 혼합한 분위기에서 행하였다. 가스압력을 5 mtorr로 유지하였고 r.f. power는 300 W에서 증착하였다. 리튬 금속은 dry room내에 있는 thermal evaporator를 사용하여 진공 열증착 하였다. 초기 진공도는  $1 \times 10^{-6}$  torr 로 하였으며 증착속도는 5Å/s로 유지하였다. 이렇게 제작된 박막 전지는 리튬이 수분과 반응하는 것을 막기 위하여 blue pack에 넣고 진공 압착하였다.

증착된 산화바나듐 박막의 V와 O의 결합상태를 분석하기 위해서 FT-IR(Fourier transform-infrared spectrometry ; Polaris<sup>TM</sup> Mattson)을 이용하였으며 SEM(scanning electron microscopy ; HITACHI, S-4100)를 이용하여 각각의 증착된 박막의 표면과 단면을 분석하였다. 박막의 두께는 Tencor사의 Alpha step P1을 이용하여 5회 반복 측정하여 그 평균값을 취하였다.

박막 전지의 충 방전 거동을 분석하기 위하여 정전류 충·방전 시험(Wonatech사 WBCS3000)을 행하였다. 전류밀도는  $7\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , Cutoff voltage는 3.6V-1.5V로 하여 200회 이상 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 논의

그림 1은 20%의 산소 분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 FT-IR 분석 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 결합특성<sup>11)</sup>이 나타나고 있다.

그림 2는 증착된 산화바나듐 박막의 SEM 표면사진이다. 박막의 표면은 매우 매끈한 표면을 나타내었다. 박막 전지에 있어서 산화바나듐을 증착한 후 전해질인 LiPON을 증착하는데 있어 산화바나듐 박막의 표면 morphology는 박막 전지의 전지 특성에 매우 큰 영향을 미친다. morphology에 따라 계면의 접촉력이 달라지게 되고 접촉력이 좋지 않을 경우

전지의 충 방전에 따른 리튬 이온의 탈 삽입에 의한 부피변화등에 내성이 떨어져 쉽게 전해질과 분리되어 전지의 수명을 단축시키게 된다. 따라서 본 연구에서는 계면저항을 최소로 하고 접착력을 좋게 하기 위해 산화바나듐 박막을 증착한 후 진공 상태를 그대로 유지하여 *in-situ* 공정으로 전해질인 LiPON 박막을 증착하였다. 또한 타겟 표면의 산화에 의한 aging 영향에 의해 나타났던 흰색의 산화바나듐 덩어리<sup>12)</sup>가 나타나지 않았다. 이것은 초기 down 스퍼터 방식에서 off-axis 방식으로 스퍼터 방식을 바꿈으로써 산소의 aging 영향을 감소시킬 수 있었다.

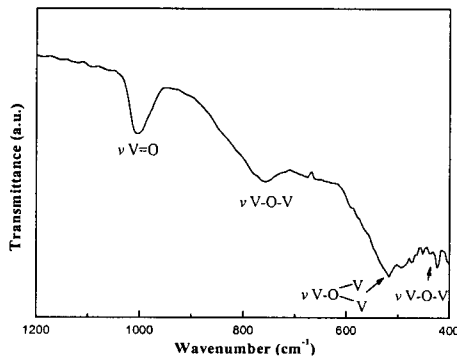


그림 1. 20% 산소분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 FT-IR 피크

Fig. 1. FT-IR peaks of vanadium oxide thin films with 20% oxygen partial pressures

그림 3은 *in-situ* 공정으로 제작한 LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 위에 진공 열증착법으로 Li 박막을 증착하여 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 전고상 박막 전지의 SEM 단면 사진이다. 리튬 박막의 경우 SEM 분석 시 대기 중에 노출되어 표면이 산화된 상태이다.

그림 4는 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 구조로 제작된 박막 전지의 방전곡선을 나타낸 것이다. 첫 번째 방전 곡선을 살펴보면 1.7 V 근처에서 약간의 상변화에 의한 plateau가 나타나고 있다. 이것은 산화바나듐이 완전한 비정질형이 아니라 약간의 결정상을 포함하고 있는 것으로 판단된다. 결정상의 산화바나듐은 리튬의 삽입량이 많아질 때 비가역적인 구조 변화가 진행되어 전지의 가역성에 심각한 문제를 발생한다고 보고된 바 있다<sup>13)</sup>. 또한 이런 비가역적 구조 변화로 인해 양극물질의 부피가 변하게 되고 이런 현상이 지속되면 양극과 고체전해질 계면간의 접착력이 떨어져 전지의 수명을 단축시키는 주원인이 된다.

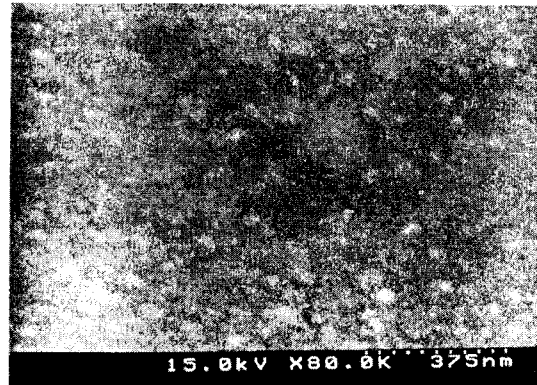


그림 2. 20% 산소분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 SEM 표면사진

Fig. 2. SEM surface image of vanadium oxide thin films with 20% oxygen partial pressures



그림 3. Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 박막 전지의 SEM 단면 사진

Fig. 3. SEM image of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt thin film micro-battery

따라서 박막 전지를 제작하는데 있어서 구성요소들의 리튬의 탈 삽입에 따른 구조적 안정성은 매우 중요하다. 첫 번째 사이클 이후의 방전곡선도계속적으로 약간의 plateau를 포함하고 있다. 이러한 약간의 결정상 때문에 사이클에 따른 용량감소가 크게 나타나는 것으로 사료된다. 따라서 앞으로의 연구방향은 완전한 비정질의 산화바나듐 박막을 얻기 위해서 network former 물질을 첨가하여 결정상의 비가역 반응에 의한 용량감소를 줄이는 연구를 계속할 것이다.

그림 5는 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 구조로 제작된 박막 전지의 사이클에 따른 용량 변화를 나타낸 것이다.

50 사이클까지는 비교적 큰 용량감소율을 보이고 있으며 그 이후에는 용량감소율이 점점 감소하는 경향을 나타낸다. 그 원인은 앞서 설명한 바와 같이 결정상의 산화바나듐의 비가역반응에 의해 초기 50 사이클까지는 매우 큰 용량감소율을 보이고 있으며 그 이후에는 존재하던 결정상의 산화바나듐이 비가역반응에 의해 대부분 안정화되어 용량감소의 폭이 줄어들어는 것으로 판단된다.

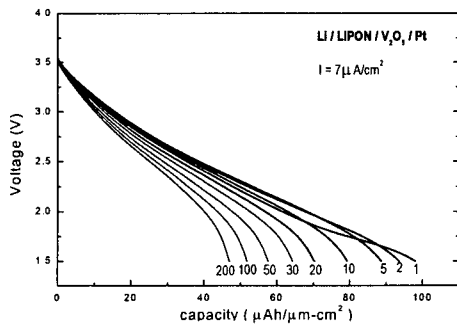


그림 4. Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 박막 전지의 방전곡선  
Fig. 4. Discharge curves of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt thin film micro-battery

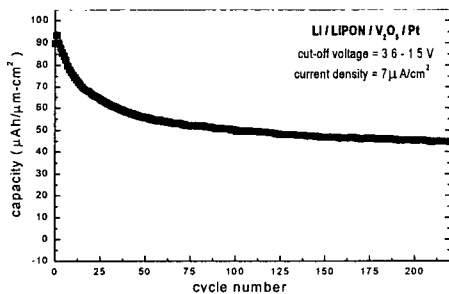


그림 5. Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 박막 전지의 방전용량  
Fig. 5. Discharge capacity of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt thin film micro-battery

#### 4. 결 론

순차적 증착에 의해서 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 구조의 박막 전지를 제작하였다. 계면 접착력을 좋게 하여 박막 전지의 내부저항을 최소화하고 내구성을 좋게 하기 위해 양극물질인 산화바나듐 박막을 증착한 후 *in-situ* 공정으로 고체 전해질인 LiPON 박막을 연속 증착하였다. 박막 전지의 초기 방전용량은 93  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \mu\text{m}$ 을 나타냈으며 200 사이클에서는 45  $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \mu\text{m}$ 의 용량을 나타내었다. 앞으로의 연구

방향은 양극물질인 산화바나듐 박막에 network former 물질을 첨가하여 완전한 비정질 박막을 얻음으로써 초기 비가역성을 감소시키며 또한 콜렉터를 바나듐금속으로 사용하여 콜렉터 증착부터 전해질 증착까지 *in-situ* 공정을 이용함으로써 박막 전지의 계면간의 접착력을 더욱 높여 내부저항을 최소화하기 위한 연구가 계속 진행될 것이다.

#### 참고문헌

1. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi and T. Kudo, Solid State Ionics, 9&10, 1445 (1983).
2. A. Levasseur, M. Kbala, P. Hagenmuller, G. Couturier and Y. Danto, Solid State Ionics, 9&10, 1439 (1983).
3. R. Creus, J. Sarradin, R. Astier, A. Pradel and M. Ribes, Mat. Sci. Eng., B3, 109 (1989).
4. S. D. Johns and J. R. Akridge, Solid State Ionics, 53&56, 628 (1992).
5. S. D. Johns and J. R. Akridge, J. Power Sources, 43&44, 505 (1993).
6. S. D. Johns and J. R. Akridge, Solid State Ionics, 54, 63 (1995).
7. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr and J. D. Robertson, J. Electrochem. Soc., 143, 3203 (1996).
8. Xiaohua Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr., and F. X. Hart, J. Electrochem. Soc., 144, 524 (1997).
9. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck and Xiaohua Yu, Solid State Ionics, 70&71, 619 (1994).
10. Se-Hee Lee, Ping Liu, C. Edwin Tracy and David K. Benson, Electrochemical and Solid-State Letters, 2(9), 425 (1999).
11. M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna and E.L. Ameziane, Thin Solid Films, 265, 22, (1995).
12. 전은정, et. al, "마이크로 박막 전지용 비정질 산화바나듐 박막의 제작 및 전기화학적 특성평가", 전기전자재료학회지 투고 중, (1999).
13. 박영신, 이병일, 주승기, 한국표면공학회지, 30, 121, (1997).