

박막전지용 LIPON 전해질 박막의 제조 및 특성 평가

Fabrication and Characterization of LIPON Electrolyte Thin Film for All Solid State Thin Film Battery

손 봉 희*, 전 은 정**, 남 상 철***, 조 원 일***, 윤 영 수*
(Bong Hee Son*, Eun Jeong Jeon**, Sang Cheol Nam***, Won Il Cho***, Young Soo Yoon*)

Abstract

The preparation and electrical properties of LIPON electrolyte were investigated in order to fabricate all solid state thin film battery. The LIPON thin film was deposited by r.f. sputtering of Li_3PO_4 target in O_2 - N_2 mixtures. The LIPON deposited at N_2 +10% O_2 ratio had a conductivity at 25 °C of 1.8×10^{-6} S/cm. The ion conductivity of the LIPON films decreased as the O_2 content of the process gas increased.

Key Words(중요용어) : Thin film Battery, LIPON, Electrolyte, Ion Conductivity

1. 서 론

박막 전지란 cathode, anode 와 전해질 등 전지의 구성 요소들이 고상의 박막으로 제조되는 이차 전지로 최근 전자기기들이 소형화, 경량화 되고 마이크로 기술을 응용한 초미세 소자들이 개발되면서 에너지원으로 주목받고 있다. 박막 전지의 cathode로는 LiCOO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 등의 물질이 박막화되어 응용되고 있으며 anode로는 높은 에너지 밀도를 가지고 있는 Li 금속이 사용되고 있다. 박막 전지에 응용될 수 있는 고체 전해질은 크게 무기질계와 폴리머계 전해질로 구분될 수 있는데 전해 박막으로 사용되기 위해서는 높은 Li^+ 이온 전도성을 가져야 할뿐만 아니라 0~5 V의 작동 구간에서 Li 금속과 반응하지 않는 전기 화학적 안정

성을 가지고 있어야 한다. 최근 벌크형 이차 전지용 고체 전해질로는 유기용매 전해질과 유사한 이온 전도도를 가지는 폴리머계 전해질¹⁾이 개발되고 있으나 Li 금속과의 반응 때문에 박막 전지에의 응용에는 많은 제한을 받고 있다. 따라서 무기물계 물질 중 특히 비정질인 유리질계 전해질이 박막 전지용 전해질로 주목받고 있으며 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재까지 보고된 결과에 의하면 ORNL 의 J. Bates 그룹이 발표한 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ (LIPON) 전해질²⁻³⁾이 실제 박막 전지에 응용가능한 것으로 평가되고 있다. 이 전해질은 r.f. 스퍼터링에 의하여 Li_3PO_4 타겟을 질소 분위기에서 스퍼터링함으로써 제작되어 있는데 상온에서 3.3×10^{-6} S/cm 의 비교적 높은 이온 전도도를 가지며 0~5 V의 넓은 전기 화학적 안정 구간을 갖을 뿐만 아니라 cathode 또는 anode 와 매우 안정한 기계적·화학적 계면을 형성한다고 보고되고 있다.

본 연구에서는 직접 제작한 Li_3PO_4 스퍼터링 타

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

겟을 이용하여 박막 전지에 응용하기 위한 LIPON 전해 박막을 스퍼터링 법에 의하여 제조하였으며, 제조한 박막의 이온 전도도를 측정하기 위하여 Impedance 분석을 실시하였다.

2. 실험 방법

LIPON 박막을 스퍼터링법에 의하여 증착하기 위하여 4인치 크기의 Li_3PO_4 타겟을 제조하였으며 제조 방법은 그림 1 과 같다.

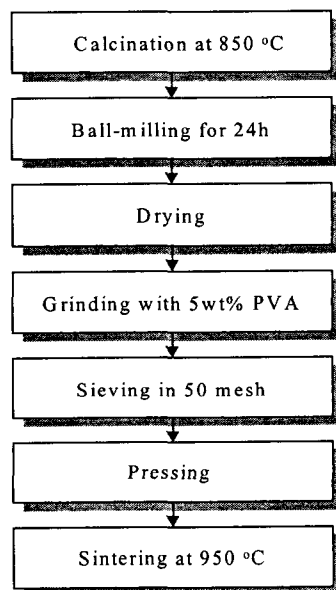


그림 1. Li_3PO_4 타겟의 제조.
Fig. 1 Preparation of Li_3PO_4 target.

우선 Li_3PO_4 분말 (Aldrich) 을 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 하소 한 후 24 시간동안 불밀하여 분쇄하였다. 4 inch 의 디스크 타입으로 성형하기 위하여 건조된 Li_3PO_4 분말에 binder 를 첨가하였으며 binder 로는 5 wt% 의 PVA 를 사용하였다. 25 wt% 의 PVA 를 첨가 하여 균일하게 혼합한 후 100 gf/cm^2 의 하중으로 상온에서 압축 성형하였다. 성형한 시편은 공기 분위기에서 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 로 3 시간 동안 소결한 후 연마하여 타겟을 완성하였다.

LIPON 박막은 제조한 Li_3PO_4 타겟을 상온에서 r.f. 마그네트론 스퍼터링함으로써 증착하였으며 기판으로는 Pt/Ti 가 컬렉터로 증착된 Si 기판을 사용하였다. N_2/O_2 의 혼합가스 하에서 전체 가스 압력은 5 mtorr 유지하고 r.f. power는 300 W로 하여 스퍼터

링하였다. 타겟 표면에 묻은 오염물들을 제거하기 위하여 증착하기 전에 20 분동안 pre-sputtering 을 실시하였다. 산소 분압에 따른 LIPON 박막의 특성을 분석하기 위하여 O_2/N_2 비를 1/5, 1/1로 변화시켜 박막을 제조하였다.

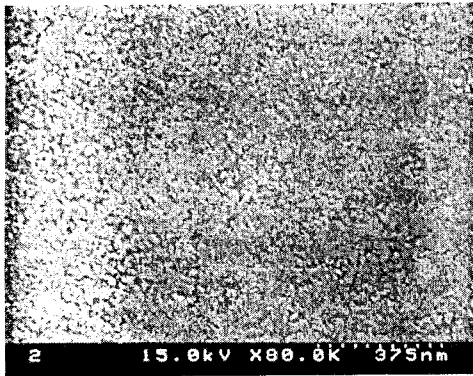
LIPON 박막의 이온 전도도를 측정하기 위하여 Electrochemical Impedance Spectroscopy (Zahner, IM6) 를 사용하여 1 Hz 에서 1 MHz 의 범위에서 Impedance 측정을 실시하였다. 측정용 시편은 Pt 컬렉터 위에 LIPON 박막을 증착한 후 Li 금속을 증착하여 Pt/LIPON/Li 구조로 제조하였다. LIPON 박막의 두께는 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 이었으며 junction 면적은 $1.2 \times 1.2\text{ cm}$ 였다. LIPON 박막의 전기 화학적 안정성을 확인하기 위하여 EG&G PARC(USA) Potentiostat/Galvanostat M263A 를 사용하여 Cyclic voltammogram 측정을 실시하였다.

증착된 박막의 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석(Philips, PW 1817, $\text{CuK}\alpha$ 파장)을 하였으며 박막의 두께는 Alpha step P1(Tencor)을 이용하여 측정하였다. 또한 증착한 박막의 표면상태와 단면은 SEM(Hitachi, S-4100) 으로 관찰하였다.

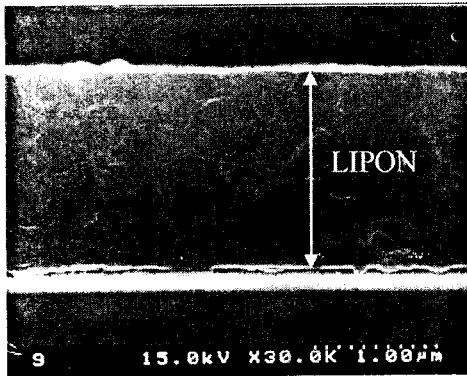
3. 실험 결과 및 논의

O_2/N_2 혼합 가스 하에서 Li_3PO_4 타겟을 스퍼터링함으로써 LIPON 박막을 제조할 수 있었으며 XRD 분석 결과 비정질임을 확인할 수 있었다. ORNL 의 J. Bates 그룹^{2,3)}에 의하면 Li_3PO_4 타겟을 순수한 N_2 분위기 하에서 증착한 경우 가장 높은 이온 전도도를 나타내는 것으로 보고되고 있다. 본 연구에서도 순수 질소 분위기에서 LIPON 박막의 증착을 시도하였으나 스퍼터링시 타겟이 검게 변하는 문제가 발생하였다. 순수 N_2 분위기에서 타겟이 검게 변하는 것은 타겟 표면이 질화되면서 발생한 현상으로 생각된다. 타겟 표면이 검게 변하는 현상은 스퍼터링시 적은 양의 O_2 를 유입시킴으로써 해결하였다. O_2/N_2 의 비를 1/5 로 하여 증착한 박막의 표면과 단면을 SEM 으로 관찰한 결과를 그림 2 에 나타내었다.

LIPON 박막의 이온 전도도를 측정하기 위하여 AC impedance 분석을 실시하였으며 이 결과를 해석하기 위한 등가회로를 그림 3에 나타내었다.^{4,5)} 두 전극에 의해 전하의 흐름이 완전히 차단된 이온 전도체는 $C_c\text{-}R_{\text{ion}}\text{-}C_c$ 에 해당하는 회로로 표시할 수 있다. R_{ion} 은 전해질에서 나타나는 직렬 저항 성분이며 C_c 는 전극-전해질 계면에서의 capacitance 이



(a)



(b)

그림 2. Pt 위에 증착한 LIPON의 SEM 사진
(a) 표면 (b) 단면

Fig.2. SEM micrographs of LIPON film deposited on Pt : (a) surface (b) cross-section

다. 그러나 실제 시편에서는 두 전극과 전해질의 계면에서 전하의 이동이 발생하게 되므로 이에 따른 값인 R_t , C_g 가 고려되어 그림 3 과 같은 복합회로로 구성될 수 있다. R_t 는 charge transfer 에 따른 저항값이며 C_g 는 박막 전극에서의 limiting capacitance 이다.

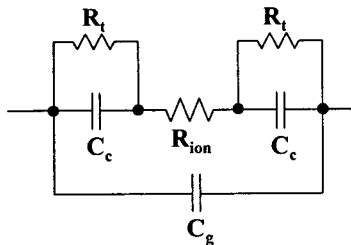
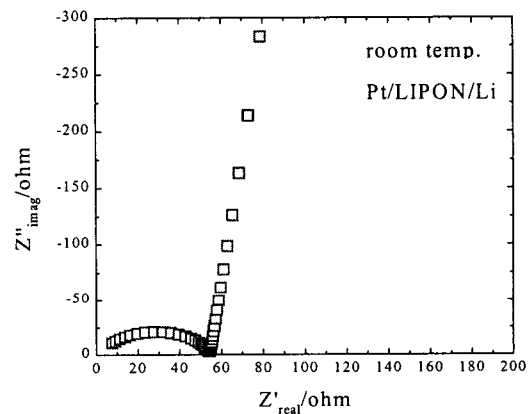
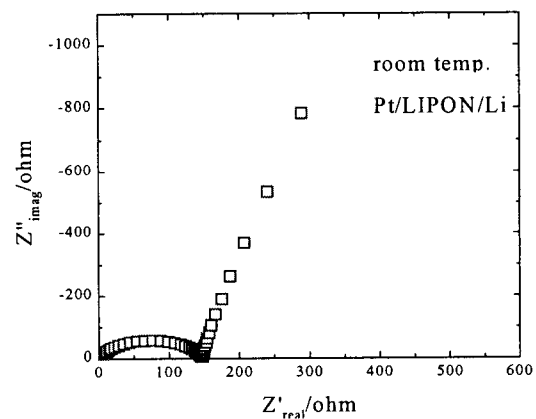


그림 3. 유리질계 전해질에 대한 등가 회로
Fig. 3. Equivalent circuit for glassy electrolyte.

산소의 비를 달리하여 증착한 LIPON 박막에 대한 Impedance 측정 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 3의 등가회로를 적용하면 첫 번째 반원의 끝점이 전해질 박막의 저항값이 되며 $(L/A)/R$ 식을 이용하여 이온 전도도(S/cm)를 계산하였다. 산소의 비가 증가하였을 때 반원의 크기가 커졌음을 관찰할 수 있었으며 O_2/N_2 의 비가 1/5인 혼합 가스하에서 증착한 LIPON 박막의 이온 전도도는 1.9×10^{-6} S/cm, O_2/N_2 의 비가 1/1 이었을 때 이온 전도도는 8.1×10^{-7} S/cm 였다. LIPON 박막이 Li_3PO_4 에 비해 높은 이온 전도도를 갖는 것은 산소자리에 질소가 치환되면서 cross-linking 이 증가하기 때문으로 알려져 있다.⁶⁾ 따라서 산소의 양이 증가함에 따라 이온 전도도가 낮아진 것은 LIPON 내에 상대적으로 질소의 양이 감소했기 때문인 것으로 보인다.



(a)



(b)

그림 4. LIPON 박막의 Impedance plot of LIPON thin film (a) O_2/N_2 비=1/5, (b) O_2/N_2 비=1/1

Fig. 4. Impedance plot of LIPON thin film
(a)O₂/N₂ ratio=1/5, (b)O₂/N₂ ratio=1/1

그림 5는 LIPON 박막의 전기·화학적 안정성을 확인하기 위하여 1.2~4 V 구간에서 실시한 Cyclic voltamogram 측정 결과이며 1.2 ~4 V 전 구간에서 매우 안정함을 알 수 있었다.

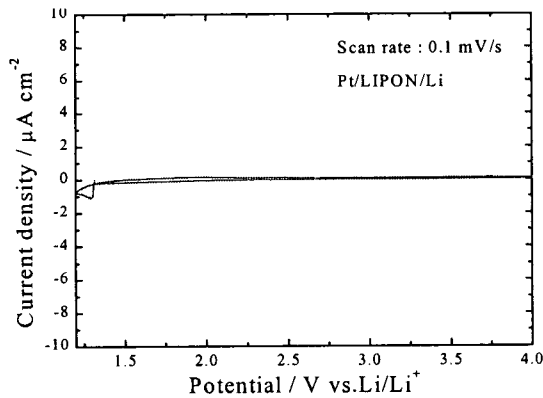


그림 5. LIPON 전해질의 안정화 영역
Fig. 5. Stability window of the LIPON electrolyte.

4. 결론

Li₃PO₄ 타겟을 O₂/N₂ 혼합 가스 하에서 스퍼터링 하여 LIPON 전해 박막을 제조하였다. O₂/N₂의 비가 1/5 일 때 증착한 LIPON 박막의 이온 전도도는 1.9×10⁻⁶ S/cm 이었으며 O₂/N₂의 비가 1/1 이었을 때는 이온전도도가 8.1×10⁻⁷ S/cm 로 감소해 산소의 양이 증가할수록 LIPON 의 이온 전도도가 감소함을 알 수 있었다. 또한 LIPON 박막은 1.2~4 V 의 작동 구간에서 매우 안정하였으므로 박막 전지의 전해질로 적합함을 확인할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. Wolfgang H. Meyer, *Advanced Materials*, 10, 439 (1998)
2. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury and C. F. Luck, *Solid State Ionics*, 53-56, 647, (1992)
3. Xiaohua Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr. and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 524 (1997)
4. P. Birke and W. Weppner, *Electrochimica Acta*, 42, 3375(1997)

5. P. Birke, W.F. Chu and W. Weppner, *Solid State Ionics*, 93, 1(1997)

6. B. Wang, B. S. Kwak, B. C. Sales and J. B. Bates, *J. Non-cryst. Solids*, 183, 297(1995)