

## 코발트 산화물 박막을 이용한 박막형 슈퍼 캐패시터의 제작 및 특성평가

김한기\* and \*\*\* · 임재홍\* · 전은정\* · 성태연\*\*\* · 조원일\*\* · 윤영수\*

한국과학기술연구원 박막기술연구센터\*

연료전지 센터\*\*

광주과학기술원 신소재공학과\*\*\*

### Fabrication and Analysis of Thin Film Supercapacitor using a Cobalt Oxide Thin Film Electrode

Han-Ki Kim\* and \*\*\*, Jae Hong Lim\*, Eun Jeong Jeon\*, Tae-Yeon Seong\*\*\*, Won Il Cho\*\*, and Young Soo Yoon\*

\* Thin Film Technology Research Center & \*\* Battery and Fuel Cell Center,

Korea Institute of Science and Technology(KIST), P.O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650

\*\*\* Department of Materials Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology (K-JIST), Kwangju 500-712

(2001년 1월 2일 받음, 2001년 3월 14일 최종수정본 받음)

**초 록** 코발트 산화물 박막을 전극으로 하여 Pt/Ti/Si 기판위에  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 구성된 전고상의 박막형 슈퍼캐패시터를 제작하였다. 각각의  $\text{Co}_3\text{O}_4$  박막은 반응성 dc 마그네트론 스퍼터링을 이용하여  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비율 증가 시키며 성장시켰고, 비정질 LiPON 고체 전해질 박막은 순수한 질소분위기 하에서 rf 스퍼터링으로 성장시켰다. 비록 벌크 타입의 슈퍼캐패시터에 비해 낮은 전기용량 ( $5\text{--}25\text{mF}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ )을 가졌지만,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{Co}_3\text{O}_4$  구조로 제작된 전고상 박막형 슈퍼캐패시터는 벌크 타입과 비슷한 거동을 나타내었다. 0-2V의 전압구간,  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 약 400사이클 까지 안정한 방전용량을 유지함을 관찰할 수 있었다. 이러한 전고상 박막형 슈퍼캐패시터의 전기화학적 특성은  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비에 의존하는데, 이러한 의존성을 구조적, 전기적 특성 및 표면특성을 분석하여 설명하였다.

**Abstract** An all solid-state thin film supercapacitor (TFSC) with  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{Co}_3\text{O}_4$  structure was fabricated on Pt/Ti/Si substrate using  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin film electrode. Each  $\text{Co}_3\text{O}_4$  film was grown by reactive dc reactive magnetron sputtering with increasing  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  ratio. Amorphous LiPON electrolyte film was deposited on  $\text{Co}_3\text{O}_4$  /Pt/Ti/Si in pure nitrogen ambient by using reactive rf magnetron sputtering. The electrochemical behavior of the  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{Co}_3\text{O}_4$  multi-layer structures exhibits a behavior of a bulk-type supercapacitor, even though much lower capacity (from 5 to 25  $\text{mF}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ ) than that of the bulk one. It was found that the TFSC showed a fairly constant discharge capacity with a constant current of  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$  at the cut-off voltage 0-2V during 400 cycles. It is shown that the electrochemical behavior of the  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{Co}_3\text{O}_4$  TFSC is dependent upon the sputtering gas ratio. The capacity dependency of electrode films on different gas ratios was explained by different structural, electrical, and surfacical properties.

**Key words:** Thin film supercapacitor, LiPON electrolyte,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrode and capacity

### 1. 서 론

마이크로 전자공학의 발전에 힘입어 마이크로 단위를 넘어서 나노미터의 단위를 제어할 수 있는 소자 기술로 급성장하게 되었다. 이에 따라 모든 소자나 전자기기의 초소형화가 이루어지고 초경량, 고에너지의 마이크로 에너지를 필요로 하게 되었다. 이러한 요구에 힘입어 박막증착 기술을 근간으로 하는 박막형 전지나 박막형 캐패시터에 대한 관심이 고조되고 있다.<sup>1)</sup>

특히 산화물 박막을 기본으로 하는 전고상 박막형 슈퍼캐패시터 (TFSC)가 MEMS (microelectronic mechanical system)용 마이크로 파워 소스, 컴퓨터 메모리 칩의 백업 파워 소스로의 가능성으로 인해 주목을 받고 있다. 이러한 박막형 슈퍼캐패시터는 박막전지에 비해 출력 밀도 특성이 우수하기 때문에 박막전지와 접촉 시킬 경우 박막전지가 가지는 단점을 보완시켜줌으로써 마이크로 파워 소스의 기능

을 완벽하게 수행할 수 있게 해준다. 즉, 소자의 구동 시간 간 고출력 (peak power)을 박막형 슈퍼캐패시터가 제공하고, 박막전지가 높은 에너지 밀도를 유지하게 됨으로써 마이크로 소자의 구동을 완벽히 수행할 수 있는 것이다.

Pseudocapacitance 기구에 의해 충-방전을 하게 되는,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{TaO}_x$ ,  $\text{IrO}_x$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  등의 천이금속 산화물이 슈퍼캐패시터의 전극으로 적합한 재료로 보고되어 왔다.<sup>2~4)</sup> 특히, 비정질  $\text{RuO}_2$  전극의 경우 720F/g에 달하는 높은 비정전용량 (specific capacitance) 때문에 대부분의 벌크형 슈퍼캐패시터의 전극재료로 쓰여져 왔다.<sup>4)</sup> 본 연구실에서도 역시  $\text{RuO}_2$  전극을 이용한 박막형 슈퍼캐패시터를 제작하여 그 특성을 보고한 바가 있다.<sup>5,6)</sup> 그러나,  $\text{RuO}_2$ 나 Ru 금속의 높은 단가로 인해 상업화시 제한요소로 작용하고 있다.

따라서, 좀더 낮은 가격의 박막형 슈퍼캐패시터를 개발하기 위해선 새로운 전극물질에 대한 개발이 요구된다.

Conway는 그의 저서에서  $\text{CoO}_2$ 와  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 가지는 pseudocapacitance 특성 때문에 슈퍼캐패시터 용 전극으로의 가능성을 제시하였다.<sup>2)</sup> 특히, 코발트 산화물은 탁월한 효율성과 부식에 대한 안전성 및 Ru에 비해 낮은 가격등의 장점을 가지고 있어 박막형 슈퍼캐패시터 제작 시  $\text{RuO}_2$ 를 대체할 수 있는 전극물질로 유망하다.<sup>7,8)</sup> Liu 역시 -0.2에서 +1.56V의 전압범위에서 2600번의 사이클 동안 코발트 산화물 박막이 pseudocapacitance 거동을 나타냄을 관찰하였다.<sup>9)</sup> 그는 이러한 코발트 산화막의 가역적 거동을  $\text{RuO}_2$ 의 pseudocapacitance 거동과 같은 산화막의 표면과 관련 있다고 설명하였다.

비록 Co를 근간으로 하는 산화물 박막이 박막전지의 양극물질로는 잘 알려져 있으나, 박막 슈퍼캐패시터의 전극물질로는 아직 활발한 연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 코발트 산화막을 전극으로한 박막형 슈퍼캐패시터를 개발하기 위해선 산화막의 구조적, 전기적, 전기화학적 특성과 pseudocapacitance 기구를 정확히 이해하는 것이 중요하다.

본 연구에서는 반응성 dc 스퍼터와 반응성 rf 스퍼터를 이용하여  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막전극과 전해질 LiPON 질화막을 성장시켜 전고상 슈퍼캐패시터를 제작하였다. 상온 증-방전 측정을 통하여  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{Co}_3\text{O}_4$  구조가 가지는 슈퍼캐패시터 특성을 관찰하였다. 또한 이러한 슈퍼캐패시터 거동은  $\text{Co}_3\text{O}_4$  전극의 성장 시 변화시킨  $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$  비에 영향을 받게 됨을 발견할 수 있었다. 이러한 슈퍼캐패시터의  $\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$  비의 의존성을 구조적, 전기적 특성과 표면적 특성을 이용하여 분석하였고, 이에 대한 가능한 메커니즘을 제시하였다.

2. 실험 방법

박막형 슈퍼캐패시터 (TFSC) 의 전극으로 쓰인  $\text{Co}_3\text{O}_4$  전극은 특별히 제작된 반응성 dc 스퍼터를 이용하여 Pt/Ti/Si 기판 위에 성장시켰다. 이때 타겟으로는 순수한 Co (99.99% Super Conductor Material Inc.) 금속 타겟을 이용하여 상온에서 성장시켰다. 전류집전체 (current collector) 역할을 하는 3000 두께의 Pt 박막은 산화물 전극을 입히기 전에 Ti/Si 기판위에 dc 스퍼터를 이용하여 상온에서 증착하였다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  전극을 증착시키기 전에 Co 타겟 표면에 존재하는 오염층을 제거하기 위하여 15분동안 Ar 플라즈마를 이용하여 presputtering을 시행하였다. 초기 압력은  $7 \times 10^{-6}$  torr로 유지하고 공정 가스로는 Ar와  $\text{O}_2$ 를 사용하

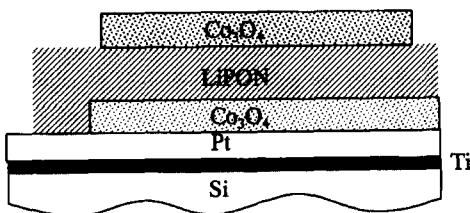


Fig. 1. Schematic diagram of the thin film supercapacitor on a Si substrate.

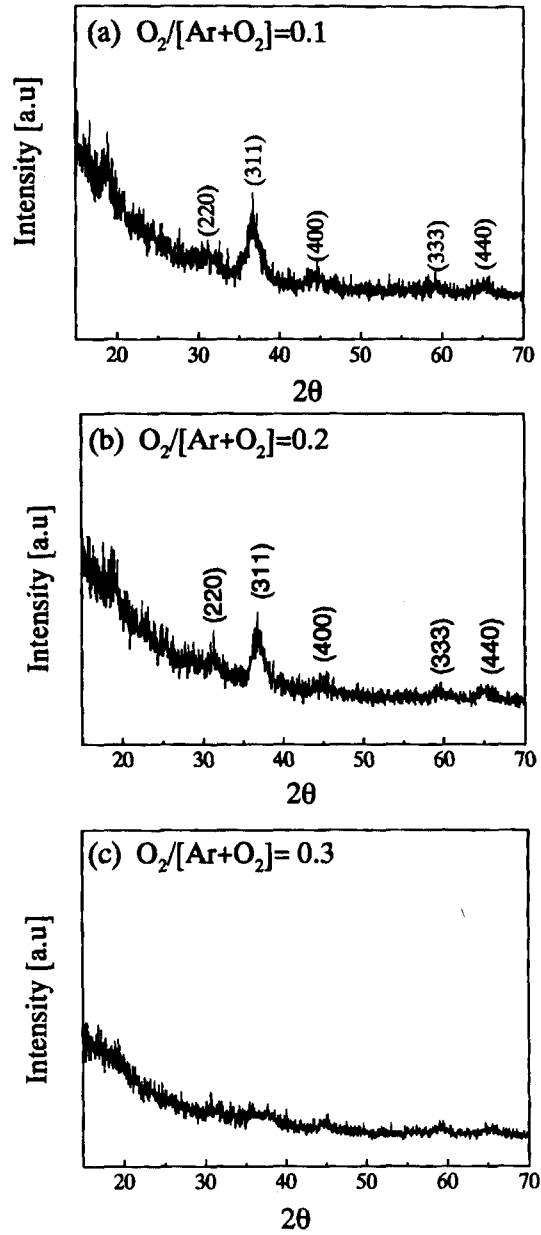


Fig. 2. GXR D plots of the  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Pt}/\text{Ti}/\text{Si}$  samples with different oxygen gas ratios  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  of (a) 0.1, (b) 0.2, and (c) 0.3.

였으며  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비를 0.1-0.3으로 변화 시키면서 각각의  $\text{Co}_3\text{O}_4$  박막을 Pt 전류집전체 위에 2시간 동안 성장시켰다. 이때 증착 압력은 5mtorr였으며 total Ar+ $\text{O}_2$  유량을 20sccm으로 고정시켰다.

Co 타겟에 dc 100W의 전력을 인가 하였고, 이때 각각의  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비에 따라 140-280A/min구간의 성장속도를 나타내었다.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전극을 성장시킨 후 곧바로 LiPON ( $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}_{0.75}$ ) 전해질 박막을  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  타겟을 이용하여 상온에서 반응성 rf 스퍼터를 이용하여 5시간 동안 성장시켰다. 이때 초기 압력 및 작업 압력은  $\text{Co}_3\text{O}_4$  전극의 성장 조건과 동일하게 유지시킨 후, 공정가스로 50 sccm 유량의  $\text{N}_2$ 를 사용하여 1.5  $\mu\text{m}$ 두께의 LiPON 전해질

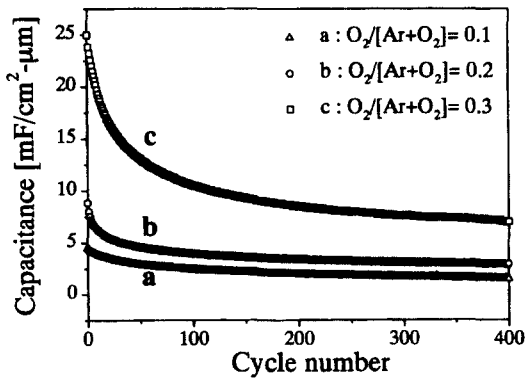


Fig. 3. The discharge capacities of the different  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films (cycled between 0 and 2 V) as a function of cycle number. It is clear that an increase in oxygen flow ratio leads to an improvement in the capacitance of a thin film supercapacitor.

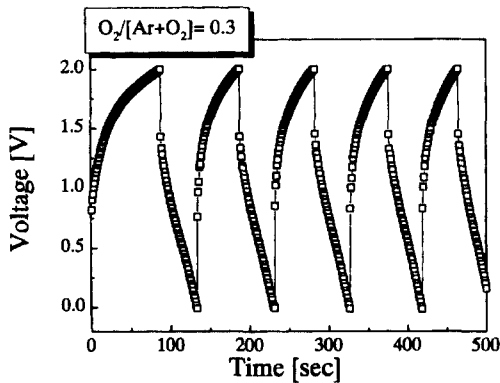


Fig. 4. Time vs. voltage curve of thin film supercapacitor, fabricated using the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  electrode grown at an oxygen gas ratio of 0.3.

박막을 300W의 rf 전력을 이용하여 증착하였다. LiPON 전해질 박막의 증착 후, 하부 전극과 같은 조건하에서 상부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전극을 LiPON 박막 위에 증착시켰다. 그림 1에 박막형 슈퍼캐패시터의 모식도를 나타내고 있다. 전류 집전체 Pt위에 순차적으로 하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /LiPON/상부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  구조를 형성하고 있다. 일정한 전류를 이용한 상온에서의 충-방전 측정은 WBC 3000 (Wonatech) 사이클러를 이용하여 수행하였다. 이때 전류밀도와 cut-off 전위를 각각  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 과 0-2V로 유지하였다. 모든 박막형 슈퍼캐패시터의 제작은 이슬점  $-65.5^\circ\text{C}$  이하의 dry room 내에서 이루어졌다.

각각의  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비에 따른 구조적 특성의 변화 분석은 GXR D (Glancing angle x-ray diffraction: Philips X'PERT-MPD)를 이용하여 수행하였다. 또한 유량비에 따른 하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막의 표면 상태를 관찰하기 위하여, Scanning electron microscopy (SEM:HITACHI S-4100) 분석을 시행하였으며,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물의 표면상태에 따른 Lipon의 표면 morphology를 관찰하기 위해 Atomic force microscope (AFM:PSIA) 분석을 이용하였다.  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비의 변화에 따른  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전기적 특성을 분석하기 위하여 van der Pauw 형태의  $5\text{mm} \times 5\text{mm}$  시료

를 이용한 Hall 측정 (Bio-Rad Co., UK)을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막의  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비의 변화에 따른 구조적 특성의 변화를 관찰하기 위해  $\text{CuK}_\alpha$ 를 이용한 GXR D 분석 결과를 그림 2에 나타내었다.  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비가 0.1인 경우 [그림 2(a)],  $2\theta = 31.9^\circ, 37.1^\circ, 45.2^\circ, 59.18^\circ, 65.82^\circ$ 에서  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (220), (311), (400), (333) (440) peak이 나타나는 것을 알 수 있다.<sup>10)</sup> 3dFm의 space group에 속하는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 polycrystalline 형태로 존재하고 있으며, 주로 (311) 면 방향으로 우월한 성장을 보이고 있음을 할 수 있다. 전체적으로 peak들이 넓은 반치폭 (FWHM)을 가지고 있는데, 이는 박막을 구성하고 있는 결정립의 크기가 작다는 것을 말해준다. 박막의 성장이 상온에서 이루어졌기 때문에, 박막 성장이 원자들의 이동에 필요한 충분한 에너지를 제공하지 못하기 때문에 microcrystalline 형태의 구조를 가지게 된다.  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비가 0.2로 증가하는 경우, 그림 2 (a)와 비슷한 결과를 나타낸다. 그러나,  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비를 0.3으로 증가시키는 경우, (311) 면의 우월성장 특성이 사라지고 비정질 특성을 나타내게 된다. 즉 산소량의 증가함에 따라, 박막의 특성이 다결정에서 비정질로 변화하는 특성을 보였다. 이러한 비정질 박막의 형성은 박막 내에 추가된 과잉 산소 원자 (excess oxygen atom)에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 산화물 박막의 성장 기구는 산소 유량에 의해 영향을 받게 되는데, 낮은 산소유량에서는 Co 원자가 타겟에서 스퍼터되어 Pt 표면에서 산소와 반응하여 우월 성장 특성을 가지는 결정질 박막으로 성장하게 되지만, 높은 산소유량에서는 Co-산화물이 타겟의 표면에서 형성된 후 스퍼터 되어 비정질 형태로 성장을 하게 된다.<sup>11)</sup>

그림 3은  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비의 증가에 따른  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /LiPON/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  박막형 슈퍼캐패시터의 사이클 특성을 나타낸다. 이때 전류 밀도는  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 일정하게 유지하고 cut-off 전압은 0-2V 설정하였다. 산소유량 비의 증가에 따라 각각  $5 \times 10^{-2} \text{F}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ ,  $8.2 \times 10^{-2} \text{F}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ ,  $2.5 \times 10^{-2} \text{F}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 의 capacitance를 나타낸다. 이러한 capacitance의 향상은 GXR D 결과에서 알 수 있듯이 전극의 구조적 차이로부터 기인하게 된다. 그러나 산소유량 비에 상관없이 약 100 사이클 지는 capacitance fade를 보이고 있는데, 이 현상은 Li의 산화도가 상대적으로 크기 때문에  $\text{Co}_3\text{O}_4$  전극 내로 intercalation 되었던 Li가 trap되었기 때문이다. 그림 4는 산소유량 비 ( $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$ ) 0.3에서 성장된 비정질  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막으로 이루어진 슈퍼캐패시터의 전압-시간 곡선을 나타낸다. Bulk type의 슈퍼캐패시터와 비슷한 거동의 전압-시간 거동을 나타내고 있는데, 이는  $\text{Co}_3\text{O}_4$  전극과 Lipon 전해질 박막사이에서 일어나는 산화-환원반응 (redox reaction)으로 인한 pseudocapacitance에 의해 일어나는 것이다. 그러나 액체상태의 전해질을 쓰게 되는 bulk type의 슈퍼캐패시터에 비해 큰 IR drop (current-resistance)을 보이는데, 이는 고상의 전해

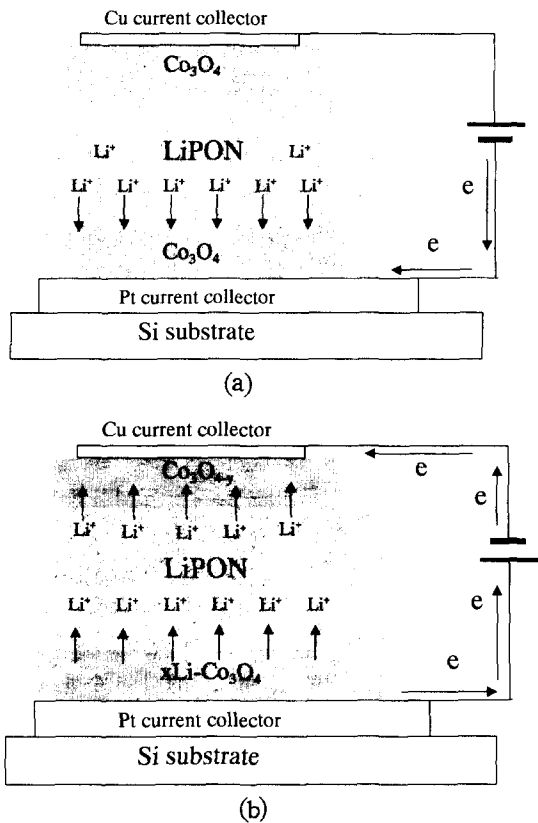
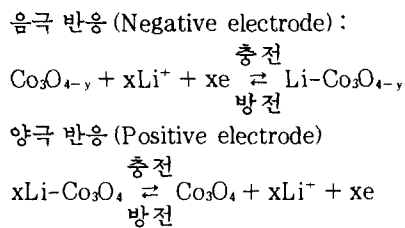


Fig. 5. Schematic diagram of the pseudocapacitance, which occurs in the thin film supercapacitor: (a) Charge state and (b) Discharge state.

질인 LiPON이 액상 전해질에 비해 낮은 이온 전도도를 갖기 때문이다.<sup>5,6)</sup> 상온에서 LiPON의 활성화에너지는  $0.58 \pm 0.02 \text{ eV}$  이고 이에 따른 전도도는  $1.02 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이다. 또한 LiPON 전해질 박막과  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전극사이의 계면반응으로 형성된 계면 층에 의해 Li의 확산이 영향을 받게 되어 capacitance의 감소를 유발 시킬 수 있다.<sup>12)</sup>

박막형 슈퍼캐패시터의 전극으로 사용된  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전극의 Pseudocapacitance의 기구를 살펴보면 양극과 음극에서 각각 다음과 같은 반응이 일어나게 된다. 첫 사이클에서 양극으로 Li 이온이 이동하여  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물과 결합하고 이에 반면 음극에서는 전자를 잃게 되어 Co이온의 산화가가 낮아지게 되어 이에 따른 용량감소가 일어난다. 두 번째 사이클부터는 다음과 같은 반응식에 의해서 전극의 산화환원 반응이 일어난다.



위의 반응에서 보면 충-방전 동안 LiPON 내의  $\text{Li}^+$  이온의 농도 변화 없이 양이온 이동이 일어나며, 일반적으로 이러한 Faradic reaction에 일어나는 pseudocapacitance는 EDLC(Electric double layer capacitor)에 비해 10~

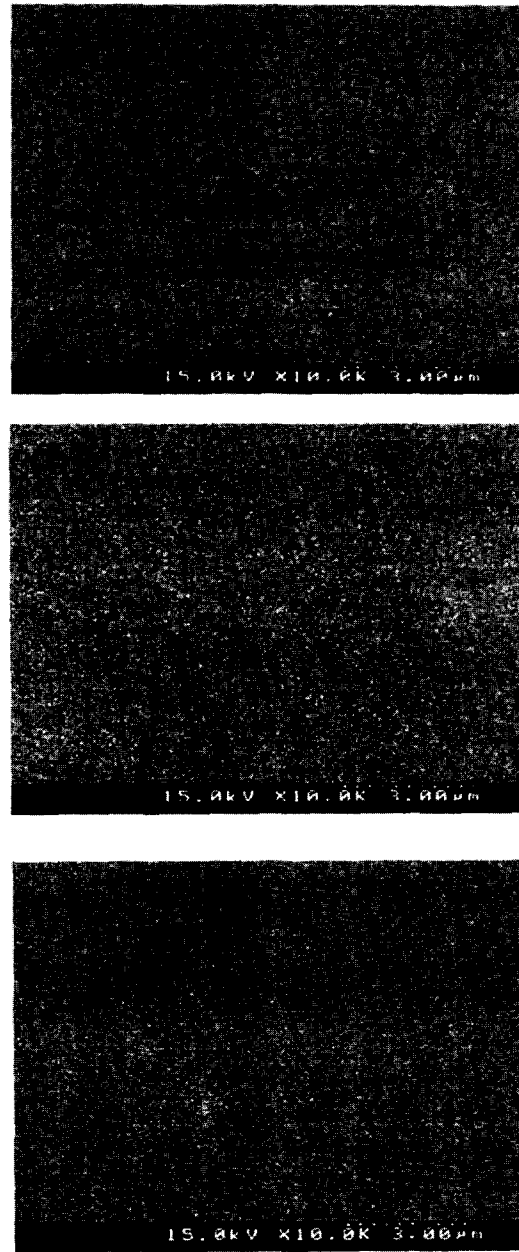


Fig. 6. SEM plan view images of the bottom  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films which is grown at (a) 0.1, (b) 0.2, and (c) 0.3 of oxygen gas ratios.

100배 정도 큰 것으로 알려져 있으나 전극이 박막으로 형성되어 있기 때문에 상대적으로 낮은 정전용량을 나타낸다.<sup>13)</sup> 그림 5의 (a)와 (b)는 박막형 슈퍼캐패시터에서 일어나는 pseudocapacitance 기구를 설명하고 있다. 충전 시 (그림 5(a)) LiPON내  $\text{Li}^+$  이온이 음극  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 쪽으로 이동하여 반응을 일으키고, 다시 방전을 하게 되면 (그림 5(b)) intercalation되었던  $\text{Li}^+$  이온이 LiPON으로 빠져나가면서 전자를 내보내게 된다. 즉 충-방전 시 걸어준 전압에 의해  $\text{Li}^+$  이온의 intercalation-deintercalation이 이루어지고 이러한 반응이 빠르게 일어나기 때문에 슈퍼캐패시터의 특성을 나타내게 된다.

그림 6는 산소유량 비의 증가에 따른 하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전극의 표면사진을 나타내고 있다. 산소유량 비에 관계없이

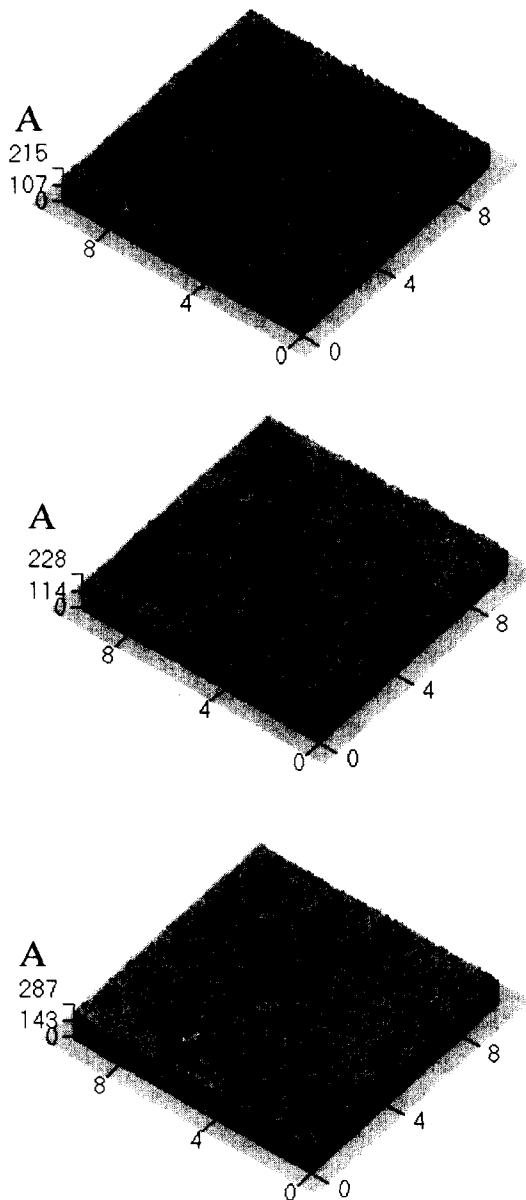


Fig. 7. AFM images of the LiPON electrolyte film, grown on the bottom  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films, grown at (a) 0.1, (b) 0.2, and (c) 0.3 oxygen flow ratios, respectively.

전체적으로 평탄한 표면을 나타내고 있고, 이러한 평탄한 표면은 하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전극 위에 키워질 LiPON 전해질의 표면에도 영향을 주게 된다. 만약 하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전극의 표면이 평탄하지 않으면 그 위에 성장되는 LiPON 표면역시 평탄하지 못하게 되어 상부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전극역시 연쇄적인 영향을 받게 된다. 또한 평탄하지 않은 표면을 하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 전극이 가지게 되면 LiPON을 상부에 성장시킬 때 큰 계면 저항을 발생시켜 슈퍼캐패시터의 특성을 떨어뜨리게 된다. 따라서 고품위의 박막형 슈퍼캐패시터를 제작하기 위해선 평탄한 표면을 가지는 고품위 하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 성장이 중요하다.<sup>5)</sup>

하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막의 표면 상태와 그 위에 연속적으로 성장시킨 LiPON 전해질 박막의 표면 morphology와의 상관관계를 알아보기 위해 atomic force microscopy

(AFM) 분석을 실시하여 그림 7에 나타내었다. 하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막의 SEM 결과에서 예측할 수 있듯이, 전체적인 LiPON 전해질 박막의 morphology는 상당히 smooth한 값을 나타내었으며, 산소유량비 증가에 따라 Rms (root mean square) roughness가 감소하는 경향을 보였다. 산소유량 비가 0.1일 경우 0.88nm의 Rms roughness를 가지다가, 유량비가 0.3으로 증가할 경우 0.75nm로 감소하였다. 이처럼 하부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막 위에 키워진 전해질 LiPON 박막의 특성은 하부전극의 표면특성에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 상부  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막 역시 LiPON 박막 위에 키워지기 때문에 이와 유사한 경향을 띠는 것으로 예상된다.

산소유량 비의 변화가  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막의 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 상온에서 Hall 측정을 시행하였다. 그림 8은 산소유량 비의 증가에 따른 박막내의 캐리어 이동도와 캐리어 농도의 변화를 나타낸다. 산소유량 비가 증가함에 따라 캐리어 이동도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 과잉 산소 효과로 설명할 수 있다. 즉 낮은 산소유량 비에서 키워진  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막의 경우, 대부분의 산화물에서처럼 다수의 산소 공공 (oxygen vacancy) 이 존재하게 되는데, 이러한 산소 공공이 점 결함으로 작용하여 캐리어의 이동을 방해하는 요소로 작용하게 된다. 그러나 산화물내의 산소 공공은 도판트(dopant)로 작용하기 때문에 상대적으로 높은 캐리어 농도를 유지하게 된다.<sup>4)</sup> 산소유량 비를 증가 시킬 경우, 과잉 산소효과에 의해 더 많은 산소가 박막에 들어감으로써 산소 공공을 채워주고, 이로 인해 다수의 점 결함이 사라짐에 따라 캐리어의 이동도는 증가하게 된다. 그러나 도판트 역할을 하는 산소 공공의 수가 과잉 산소로 대체되어 캐리어의 농도는 감소하게 된다. 따라서, 이와 같이 높은 산소유량 비에서의 과잉산소 효과로 인해  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막의 이동도가 증가하여 캐리어의 이동을 수월하게 하여 줌으로써 슈퍼캐패시터의 특성을 향상시키게 된다.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막 성장 시 산소유량 비의 변화에 따른 박막형 슈퍼캐패시터 전기용량특성 의존성은 다음과 같이 설명할 수 있다. 먼저 GXRD 결과에서 볼 수 있듯이 산소유량 비의 증가가  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막의 구조에 영향을 미치게 된다. 즉 과잉산소가  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막 내에 유입되어 비정질 특성을 가지는 산화물 박막의 성장을 유도하게 된다. 즉 과잉의 산소 양이온 원자가 박막 내로 유입되어 박막 성장 시 양이온과 음이온의 정렬에 영향을 주게 되고, 이는 박막 성장의 kinetics에 영향을 주어 박막의 구조에 영향을 미칠 것으로 사료된다.<sup>15)</sup> 액체 전해질을 사용하는 bulk type의 슈퍼캐패시터에서도 proton과 전극의 반응이 전극의 구조에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 왔다. 또한 결정질 특성을 가지는 전극의 경우,  $\text{H}^+$ 나  $\text{OH}^-$ 와 같은 이온의 intercalation-deintercalation이 일어날 때 격자의 변형이 비정질 구조에 비해 상대적으로 어렵기 때문에 비정질의 전극이 슈퍼캐패시터의 특성에 유리하게 된다.<sup>5)</sup>  $\text{Li}^+$  이온의 이동을 이용하는 박막형 슈퍼캐패시터에서도 이와

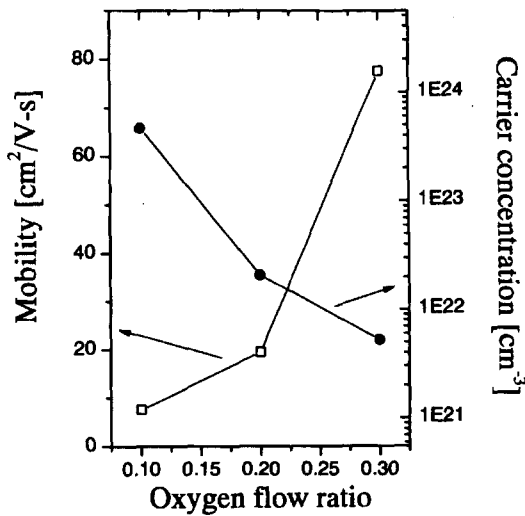


Fig. 8. Variation in the mobility and carrier concentration of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films, grown at different oxygen flow ratios of (a) 0.1, (b) 0.2, and (c) 0.3.

같이 마찬가지로 비정질 구조가  $\text{Li}^+$  이온의 확산에 필요한 경로를 결정질 전극에 비해 많이 가지고 있고 또한 이온의 intercalation-deintercalation 시 일어나는 격자변형도 유리하기 때문에 그림 2, 3에서 나타난 것처럼 비정질의 전극을 가진 슈퍼캐패시터가 좀 더 우수한 전기 용량 특성을 가지게 된다. 또한 산소유량 비 증가 시 과잉산소가 산소 공공 채워주어 그만큼 점 결함을 제거하여 주기 때문에  $\text{Co}_3\text{O}_4$  산화물 박막의 이동도가 증가하게 되어 전극의 전기적 특성이 향상되게 된다. 이러한 전기적 특성의 향상이 박막형 슈퍼캐패시터의 전기 용량을 향상시키게 된다. 이와 같이 산소유량 비의 증가가 전극의 구조적, 전기적 특성 및 표면 특성에 영향을 주게 되어 박막형 슈퍼캐패시터의 특성 향상에 영향을 주게 된다.

#### 4. 결 론

코발트 산화물 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) 박막을 전극으로 하여 Pt/Ti/Si 기판위에  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiPON}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 구성된 전고상의 박막형 슈퍼캐패시터를 제작하였다. 각각의  $\text{Co}_3\text{O}_4$  박막은 반응성 dc 마그네트론 스퍼터를 이용하여  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비를 증가시키며 성장시켰고, 비정질 LiPON 고체 전해질 박막은 순수한 질소분위기 하에서 rf 스퍼터링으로 성장시켰다. Bulk type의 슈퍼캐패시터와 비교하면 낮은 값의 전기용량이지만 ( $5\text{--}25\text{mF}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ ), 전극 및 전해질이 모두 고상으로 존재하며 박막상태로 제조되었다는 점에서 그 장점을 찾을 수 있다. 0-2V의 전압구간,  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 약 400사이클까지 안정한 방전용량을 유지함을 관찰할 수 있었다. 이러한 전고상 박막형 슈퍼캐패시터의 전기화학적 특성은  $\text{O}_2/[\text{Ar}+\text{O}_2]$  비에 의존하는데, 산소 유량비의 증가 시 과잉으로 유입되는 산소원자가 구조적으로 비정질 특성의 박막을 유발하게 되고, 전기적으로는 산소 공공의 억

제에 의해 캐리어 이동도를 증가시켜 전극의 특성을 향상시키게 된다. 이러한 전극 특성의 향상은 박막형 슈퍼캐패시터의 전기용량 (capacitance) 특성과 밀접한 연관이 있으며, 산소유량비가 증가함에 용량이 증가하는 특성을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 K-2000과제와 BK-21사업의 지원을 받아 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참고 문헌

1. J. B. Bates, G. R. Cruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and X. -H. Yu, *Solid State Technology* July, P59, (1993).
2. B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitor*, Kluwer Academic/ Plenum Publisher, New-York, (1999).
3. H. B. Sierra Alcazar, K. A. Kern, G. E. Mason, and R. Tong, in *Processing of the 3<sup>rd</sup> International Power Sources Symposium*, p607, Cherry Hill NJ (1988).
4. J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
5. J. H. Lim, D. J. Choi, H.-K. Kim, W. I. Cho, and Y. S. Yoon, *J. Electrochem. Soc.* **148** (3), A275 (2001).
6. J. H. Lim, D. J. Choi, E. J. Jeon, S. C. Nam, W. I. Cho, and Y. S. Yoon, *Proceeding of the KIEEME summer annual conference 2000*. Vol 2. p920. (2000).
7. R. Singh, J. Koenig, G. Poillerat, and P. Chartier, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1408 (1990).
8. P. Rasiyah, and A. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2384 (1983).
9. T.-C. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway., *Electrochemical Acta*, **44**, 2829 (1999).
10. C. Bocca, G. Cerisola, E. Magnone, and A. Barbucci, *International Journal of Hydrogen Energy*, **24**, 699 (1999).
11. Y. Kaga, Y. Abe, H. Yanagisawa, and K. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3457 (1998).
12. H. K. Kim, E. J. Jeon, Y. W. Ok, T. Y. Seong, W. I. Cho, and Y. S. Yoon, *ISPSA*.
13. 진창수, 문성인, *The magazine of the IEEK*, Vol 27 (8), 851, (2000).
14. H.-K. Kim, S. H. Han, W. K. Choi, and T.-Y. Seong, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1647, (2000).
15. H. K. Kim, T. Y. Seong, J. H. Lim, E. J. Jeon, W. I. Cho, and Y. S. Yoon. *J. Vac. Sci. Technol. B* (will be submitted).