[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 11, No. 8 (2001)

RuO_2박막의 미세 구조가 박막형 마이크로 슈퍼캐패시터의 특성에 미치는 영향

김한기*and*** · 성태연*** · 임재홍* · 조원일** · 신영화**** · 윤영수*

*한국과학기술연구원 박막기술연구센터
**연료전지 센터
***광주과학기술원 신소재공학과
****경원대학교 전자공학과

Effect of RuO_2 Thin Film Microstructure on Characteristics of Thin Film Micro-supercapacitor

Han-Ki Kim*and***, Tae-Yeon Seong***, Jae Hong Lim*, Won Il Cho** Young Hwa Shin**** and Young Soo Yoon*

**Thin Film Technology Research Center, & Fuel Cell Research 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*
*****Department of Electronic Engineering, Kyungwon University 65 Pokjung-dong, Sujungku Sungnam-Si*

(2001년 6월 26일 받음, 2001년 7월 26일 최종수정본 받음)

초 록 RuO_2 박막을 전극으로 하여 Pt/Ti/Si 기판 위에 RuO_2/LiPON/RuO_2의 다층 구조로 이루어진 전고상의 박막형 마이크로 슈퍼캐패시터를 제작하였다. 전극용 RuO_2박막은 반응성 dc 마그네트론 스퍼터를 이용하여 $O_2/[Ar+O_2]$ 비를 증가 시키며 성장시켰고, 비정질 LiPON 고체전해질 박막은 순수한 질소분위기 하에서 rf 스퍼터링으로 성장시켰다. 상온에서의 충-방전 측정을 통해 RuO_2 박막의 미세구조에 따라 슈퍼캐패시터의 사이클 특성이 영향을 받는 것을 알 수 있었다. Glancing angle x-ray diffraction(GXRD) 과 transmission electron microscopy (TEM) 분석을 통해 산소 유량의 증가가 RuO_2 박막의 미세 구조의 영향을 주는 것을 알 수 있었고, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)분석을 통해 산소 유량 비의 증가가 Ru과 산소간의 결합에도 영향을 줌을 알 수 있었다. 또한 사이클 후 슈퍼캐패시터의 TEM 및 AES depth profiling분석을 통해, 충-방전 시 RuO_2와 LiPON과의 계면반응에 의해 형성된 계면 층이 사이클 특성에 영향을 줌을 알 수 있었다.

Abstract All solid-state thin film micro supercapacitor, which consists of RuO_2/LiPON/RuO_2 multi layer structure, was fabricated on Pt/Ti/Si substrate using a RuO_2 electrode. Bottom RuO_2 electrode was grown by dc reactive sputtering system with increasing $O_2/[Ar+O_2]$ ratio at room temperature, and a LiPON electrolyte film was subsequently deposited on the bottom RuO_2 electrode at pure nitrogen ambient by rf reactive sputtering system. Room temperature charge-discharge measurements based on a symmetric RuO_2/LiPON/RuO_2 structure clearly demonstrates the cyclibility dependence on the microstructure of the RuO_2 electrode. Using both glancing angle x-ray diffraction (GXRD) and transmission electron microscopy (TEM) analysis, it was found that the microstructure of the RuO_2 electrode was dependent on the oxygen flow ratio. In addition, x-ray photoelectron spectroscopy(XPS) examination shows that the Ru-O binding energy is affected by increasing oxygen flow ratio. Furthermore, TEM and AES depth profile analysis after cycling demonstrates that the interface layer formed by interfacial reaction between LiPON and RuO_2 act as a main factor in the degradation of the cyclibility of the thin film micro-supercapacitor.

Key words: thin film supercapacitor, LiPON electrolyte, .RuO_2 electrode, TEM, GXRD, cyclibility

1. 서 론

MEMS 기술의 진보와 마이크로 소자의 소형화 추세는 박막형 마이크로 전지나 마이크로 슈퍼캐패시터와 같은 마이크로 에너지원 (micro energy source)의 상용화를 가시화 시키고 있다.[1] 특히 박막형 마이크로 전지와 슈퍼캐패시터가 혼성화 시킴으로써, 구동 시 순간 고출력 (peak power)을 슈퍼캐패시터가 제공하고, 박막전지가 높은 에너지 밀도를 유지하게 됨으로써 마이크로 에너지원으로써의 기능을 수행하게 되는 것이다.[2] 따라서 마이크로 에너지원의 최적화를 위해선 우수한 특성의 마이크로 슈퍼캐패시터의 제작이 필수적이다. 그러나 대부분의 연구가 박막 전지에 집중되어 있어, 마이크로 슈퍼캐패시터에 대한 연구가 부족한 실정이다.

Pseudocapacitance 기구에 의해 Proton을 탈-삽입 시킴으로써 충-방전을 하게 되는 RuO_2, Co_3O_4, NiO_2, IrO_2와 같은 천이 금속계 산화물이 벌크형 슈퍼캐패시터와 박막형 슈퍼캐패시터용 전극으로 알려져 왔다.[3,4] 이들 천이 금속계 산화물 중 RuO_2의 경우, 낮은 저항, 열적 안정성, 제작의 용이함 및 우수한 충-방전 특성으로 인해 박막형 슈퍼캐패시터의 전극으로 가장 유망한 물질로 알려져 왔다. 특히 sol-gel 법에 의해 제작된 수화물 타입의 $RuO_2 \cdot xH_2$

O 경우 720F/g에 달하는 높은 비정전용량 (specific capacitance) 때문에 대부분의 벌크형 슈퍼캐패시터의 전극 재료로 쓰여져 왔다.[5] 본 연구실에서도 역시 비정질 구조의 RuO_2 박막을 이용하여 38mF/cm^2-㎛의 비 정전용량을 가지는 슈퍼캐패시터를 보고한 바 있다.[6~8] 그러나 proton의 탈-삽입 대신, 고상의 LiPON 전해질 박막을 이용하여 Li 이온의 탈-삽입(intercalation-deintercalation)을 이용하기 때문에 상대적으로 낮은 비 정전용량을 나타내었다. Kim *et al*은 EDS (electrostatic spray deposition)법으로 성장시킨 RuO_2박막을 이용하여 0.5MH_2SO_4의 전해질에서 650F/g의 높은 비정전 용량을 보고 했다.[9] 그러나 액상 전해질은 박막형 슈퍼캐패시터에 전해질로 응용하기는 어렵다. 최근 본연구실에서는 비정질구조와 결정질 구조의 RuO_2 박막을 성장시켜 마이크로 슈퍼캐패시터를 제작하고, 결정질 박막이 비정질의 경우 보다 우수한 사이클 특성(cyclibility)을 나타냄을 알 수 있었다.[10] 그러나 아직까지 박막의 미세 구조가 사이클 특성에 미치는 영향에 대한 정확한 이해가 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 $O_2/[Ar+O_2]$비를 증가 시키면서 성장시킨 RuO_2를 이용하여 전고상형 마이크로 슈퍼캐패시터를 제작하고, GXRD (glancing angle x-ray diffraction), TEM (transmission electron microscopy), 및 SAD (selected area diffraction)를 이용하여 RuO_2 박막의 미세구조가 마이크로 슈퍼캐패시터의 사이클 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통하여 $O_2/[Ar+O_2]$비의 증가에 따른 Ru-O 결합에너지의 의존성을 관찰하였다. 충-방전 시 일어나는 슈퍼캐패시터의 비정전 용량의 감소를 설명할 수 있는 기구를 TEM, Auger electron spectroscopy (AES) depth profile및 SEM (scanning electron microscopy) 분석을 통하여 제시하였다.

2. 실 험 방 법

슈퍼캐패시터(TFSC)의 전극으로 쓰인 비정질 구조 및 결정질 구조의 RuO_2 박막은 반응성 dc스퍼터를 이용하여 Pt/Ti/Si 기판 위에 성장시켰다. 이때 타겟으로는 순수한 4인치Ru (99.99% Super Conductor Material Inc.) 금속 타겟을 이용하여 상온에서 $O_2/[Ar+O_2]$비를 증가시키면 성장시켰다. 전류집전체(current collector) 역할을 하는 2000Å 두께의 Pt 박막은 하부 전극을 입히기 전에 Ti/Si 기판 위에 dc 스퍼터를 이용하여 상온에서 증착시켰다. RuO_2 하부 전극을 증착 시키기 전에 Ru 타겟 표면에 존재하는 산화물 층을 제거하기 위하여 30분동안 Ar 플라즈마를 이용하여 presputtering을 시행하였다. 초기 압력은 710^{-6} torr로 유지하고 공정 가스로는 Ar와 O_2를 사용하였으며 $O_2/[Ar+O_2]$ 비를 각각 10%에서 30%로 증가시면서 하부 RuO_2 전극을 Pt 전류집전체 위에 50분과 70분 동안 성장시켰다. 이때 증착 압력은 5 mtorr 였으며 total $Ar+O_2$ 유량을 20 sccm으로 고정시켰다.

RuO_2산화물 전극을 성장시킨 후 곧바로 LiPON ($Li_{2.94}PO_{2.37}N_{0.75}$) 전해질 박막을 Li_3PO_4 타겟을 이용하여 상온에서 반응성 rf스퍼터를 이용하여 6시간 동안 성장시켰다. 이때 초기 압력 및 작업 압력은 RuO_2산화물 전극의 성장 조건과 동일하게 유지시킨 후, 공정가스로 50 sccm 유량의 N_2를 사용하여 1.5㎛ 두께의 LiPON 전해질 박막을 200W의 rf 전력을 이용하여 증착하였다. LiPON 전해질 박막의 증착 후, 하부 전극성장 조건과 같은 조건하에서 $O_2/[Ar+O_2]$비를 10%와 30%로 고정시킨 후 RuO_2산화물 전극을 LiPON 박막 위에 각각 중착시켰다. 상부 전극 증착 후 Cu 전류집전체를 상부 RuO_2산화물에 연결하고 진공 packing을 하여 마이크로 슈퍼캐패시터를 완성하였다. Fig. 1에 RuO_2산화물 전극을 이용하여 제작한 슈퍼캐패시터의 SEM 단면도를 나타내고 있다. 전류집전체 Pt위에 순차적으로 하부 RuO_2/LiPON/RuO_2구조를 형성하고 있다. 일정한 전류를 이용한 상온에서의 충-방전 측정은 WBC 3000 (Wonatech) 사이클러를 이용하여 수행하였다. 이때 전류밀도와 cut-off 전위를 각각 100 μA/cm^{2}과 0~2 V로 유지하였다. 모든 박막형 슈퍼캐패시터의 제작은 이슬점 -65.5℃ 이하의 dry room 내에서 이루어졌다.

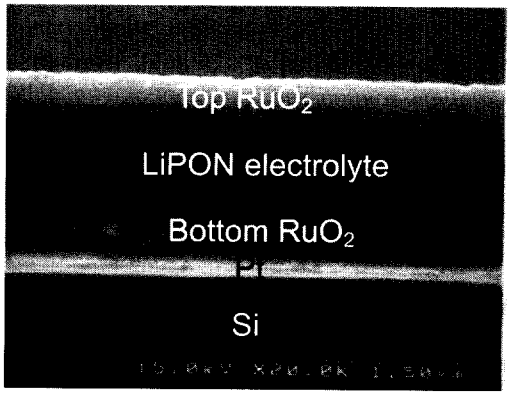

Fig. 1. Cross-sectional SEM image of the thin film micro-supercapacitor on a Pt/Si substrate.

각각의 $O_2/[Ar+O_2]$비에 증가에 따른 RuO_2 박막의 구조적 특성의 변화 분석은 GXRD (Philips X'PERT-MPD), TEM (JEOL 2010), 및 SAD분석을 수행하였다. 또한 유량 비 증가에 따른 하부 RuO_2 산화물 박막의 표면 상태를 관찰하기 위하여, Scanning electron microscopy (SEM:HITACHI S-4100) 분석을 시행하였으며, 표면 morphology를 관찰하기 위해 Atomic force microscope (AFM:PSIA) 분석을 이용하였다. 또한 $O_2/[Ar+O_2]$비에 증가가 Ru와 O의 결합에 미치는 영향을 알아보기 위하여 XPS (PHI 5700 ESCA system) 분석을 시행하였다. X-ray excitation은 Al K라인 (1486eV)을 이용하여 400W의 전력을 이용하여 실시하였다. RuO_2 박막의 미세구조 및 Li-RuO_2간의 반응이 사이클 특성에 주는 영향을 알아보기 위하여, 200회 사이클 후에 각각의 슈퍼캐패시터를 고배율 TEM 및 AES depth profile (Phi-670) 분석을 시행하였다. 위 분석을 토대로 하여 비정질 RuO_2 박막으로 이루어진 슈퍼캐패시터와 결정질 RuO_2 박막으로 이루어진 슈퍼

캐패시터의 비 정전용량 열화 (capacity fade) 메커니즘의 차이를 설명하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 루테륨 산화물 박막 특성

RuO_2산화물 박막의 $O_2/[Ar+O_2]$비의 변화에 따른 구조적 특성의 변화를 관찰하기 위해 CuK_α 를 이용한 GXRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. $O_2/[Ar+O_2]$비가 10 % 인 경우 30° 부근에서 넓은 반치폭 (FWHM)을 가진 peak을 나타내는데 이는 비정질 구조를 가지고 있음을 나타낸다. 그러나, $O_2/[Ar+O_2]$ 비를 30%으로 증가 시키는 경우, 비정질 특성을 사라지고 (110) RuO_2 ($2\theta=31.9°$), (101) ($2\theta=37.1°$), (200) ($2\theta=45.2°$), and (211) ($2\theta=59.18°$) peak을 가지는 결정질 형태의 RuO_2가 형성됨을 알 수 있다. 특히 (101) peak의 강도가 강하게 나타나는데 이는 과잉산소에 의한 박막내의 산소포화(oxygen saturation) 현상에 의해 발달한 면이다. RuO_2 성장시 과잉산소 효과에 대한 연구를 발표한 Lee *et al.*은 (101)방향 성장은 RuO_2 박막 내에서 산소의 포화가 일어날 경우 형성된다 보고 하였다.[11] 이는 곧 30%에서 성장시킨 RuO_2 박막의 산소량이 포화(oxygen saturation) 되었음을 나타낸다. 즉 $O_2/[Ar+O_2]$비가 증가함에 따라 RuO_2 내에 산소량이 증가하고 결국 포화가 일어남을 알 수 있다. 이는 RBS (Rutherford backscattering)분석과도 일치하는데, 10%의 산소 유량 비에서 성장된 박막의 경우 O/Ru ratio가 2.3의 값을 보이지만, 30%의 산소 유량 비에서 성장시킨 박막의 경우 O/Ru ratio가 2.45를 나타내는데 이는 반응성 스퍼터링 시 물리적으로 침투되어온 산소이온의 존재 때문이다. 즉 이러한 과잉산소(excess oxygen)로 인해 박막 내의 산소 포화가 일어나고 (101)면을 발달시키게 되는 것이다. 산소유량 비의 증가에 따른 RuO_2박막

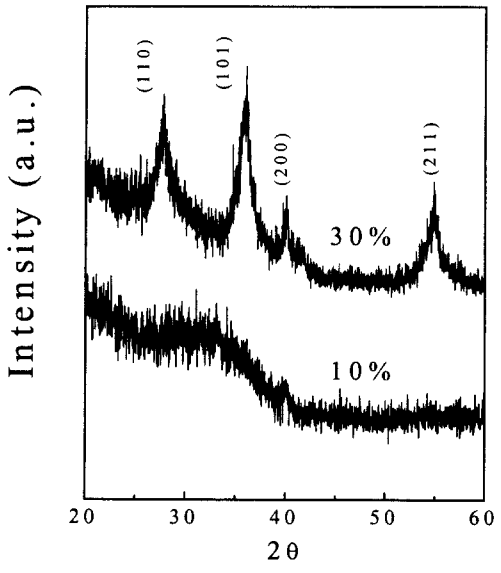

Fig. 2. GXRD plots of the RuO_2/Pt/Ti/Si samples with different oxygen gas ratios $O_2/[Ar+O_2]$ of 10% and 30%.

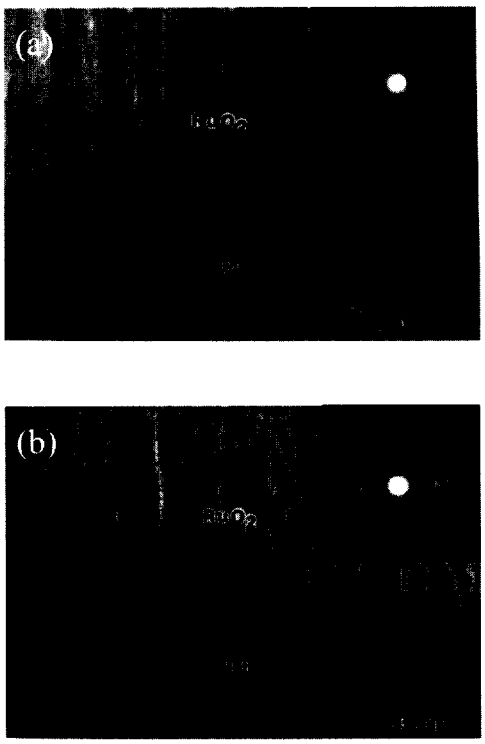

Fig. 3. Bright field cross-sectional TEM images and a SAD pattern (inset) obtained from RuO_2 films, which is grown at different oxygen gas ratios $O_2/[Ar+O_2]$ of (a)10% and (b)30%.

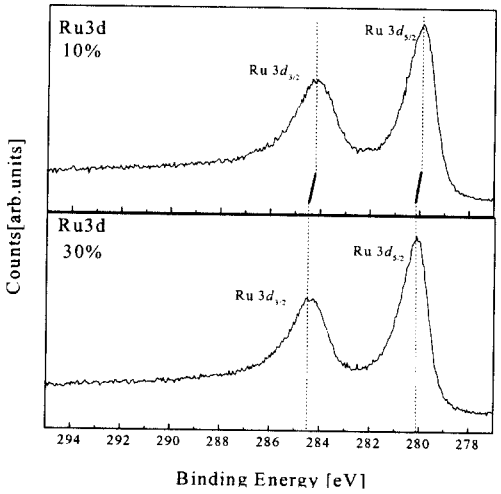

Fig. 4. XPS spectra of the RuO_2 films, grown at different oxygen gas ratios $O_2/[Ar+O_2]$ of 10% and 30%.

의 미세 구조를 관찰하기 위하여 TEM 분석을 실시하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 산소 유량비가 10%일 때 성장된 RuO_2 박막의 TEM단면 사진과 SAD pattern을 나타내고 있는데, Pt 위에 성장된 RuO_2는 비정질 구조를 가지고 있음을 SAD pattern의 diffuse pattern을 통해 알 수 있고 이는 GXRD 결과와 일치함을 알 수 있다. 상온에서 성장할 경우 기판 위에서 Ru와 O원자가 안정한 위치로 이동할 수 있는 충분한 에너지를 제공 할 수 없기 때문에 비정질 구조를 가지는 박막으로 성장하게 된다. 산소 유량비가 30%로 증가할 경우 Fig. 3(b)에 나타낸 것과 같이

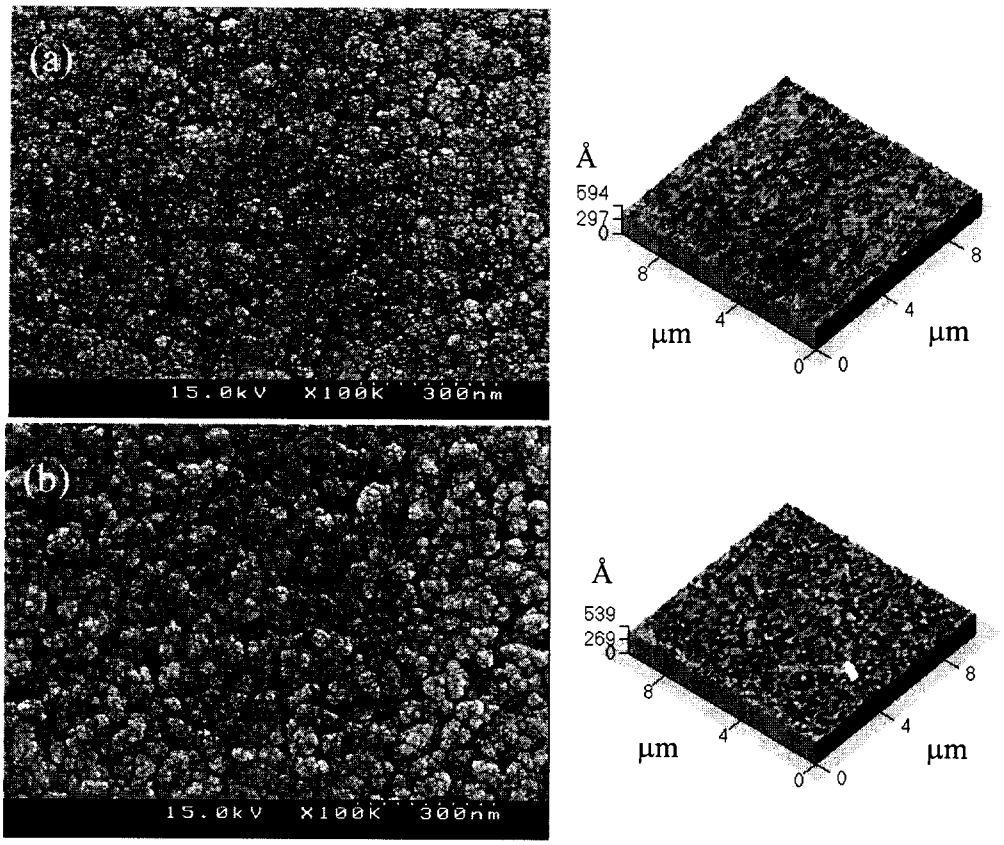

Fig. 5. SEM plan view and AFM images of the bottom RuO_2 films which is grown at (a) 10% and (b) 30% of oxygen gas ratios.

주상 구조로 Pt위에 성장하였고, SAD pattern에 나타난 것처럼 전형적인 결정상의 회절 패턴을 나타내는데 이는 GXRD 결과와도 일치한다.

산소 유량 비의 증가에 따른 Ru와 O의 결합특성의 변화를 살펴보기 위하여 XRS 분석을 실시하여 Ru 3*d* 전자의 대한 XPS spectra변화를 Fig. 4에 나타내었다. 산소 유량 비가 10% 에서 30%로 증가함에 따라 Ru 3*d* peak가 높은 결합에너지 쪽으로 천이하는 것을 볼 수 있는데 이는 과잉산소가 박막 내로 유입됨에 따라 화학 결합상태가 변한다는 것을 알 수 있다. Abe *et al* 역시 유사한 XPS결과를 보고 했는데 18%의 산소 유량 비 이하에서는 Ru 화학결합이 우월하다가 18% 이상의 산소 유량 비에서는 RuO_2 화학 결합이 우월한 특성을 보이고, 산소 유량 비가 더 증가할수록 더 높은 결합에너지 쪽으로 Ru 3*d* peak의 천이가 일어난다고 보고했다.[12]

산소유량 비의 증가에 따른 표면 상태를 관찰하기 위하여 SEM분석과 AFM분석을 하여 Fig. 5에 나타내었다. 10%의 산소 유량 비에서 성장 시킨 박막의 표면의 경우 비교적 평탄한 표면을 나타내고 있으나, 30%에서 성장 시킨 박막의 표면은 약간 거칠어진 표면을 나타내고 있다. Rms (root mean square) 거칠기 역시 15.4Å에서 20Å으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 거칠기의 변화역시 과잉산소 효과로 일어나게 되는데 좀더 많은 산소이온(O^{2-}) 이 플라즈마 내에 존재 할 경우 충돌효과가 더 많이 일어나게 되고 이로 인한 re-sputtering 효과에 의해 거칠기가 증가하게 된다. 그러나 산소 유량 비가 증가하여도 20Å 이내의 rms 거칠기를 나타냄으로 마이크로 슈퍼캐패시터를 제작할 경우 큰 영향을 주지 않을 것으로 사료된다.

3.2 리튬인산염 박막 특성

전고상형 마이크로 슈퍼캐패시터는 Li 이온의 이동을 통해 충-방전을 하게 됨으로 LiPON 전해질 박막의 특성이 슈퍼캐패시터의 특성을 결정하게 된다.[13] 본 연구에 사용된 LiPON 박막은 순수한 N_2 분위기에서 하부 RuO_2 박막 위에 성장시켰으며 이때의 전도도는 9.510^{-7} S/cm 로 고상형 박막임에도 불구하고 비교적 높은 이온 전도도를 나타내고 있다.[7] 본 실험에 쓰인 LiPON 전해질 박막의 표면 및 단면 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. LiPON 표면의 경우 particle, crack, 및 void 등이 없는 매우 균일한 표면을 가지고 있음을 알 수 있고, 단면의 경우도 균열이나 기공 등이 연결된 채널이 존재하지 않는 고품위의 전해질 박막임을 알 수 있다.[7] Li/P의 조성은 AAS와 ICP로, P/O/N의 조성은 RBS를 이용하여 분석하여 LiPON 전해질 박막의 조성을 구하였다. Fig. 7은 본 실험에 쓰인 LiPON의 RBS 스펙트럼을 나타낸다. 이를 모사하여 얻은 LiPON 박막의 조성은 $Li_{2.94}PO_{2.37}N_{0.75}$ 이었다. 본 실험은 RuO_2 박막의 미세 구조 차이에 따른 특성을 비교하는데 초점이 맞춰져 있기 때문에 가장 우수한 특성을 나타내는 조건의 LiPON전해질 박막을 10%와 30%의 산소유량 비에서 성

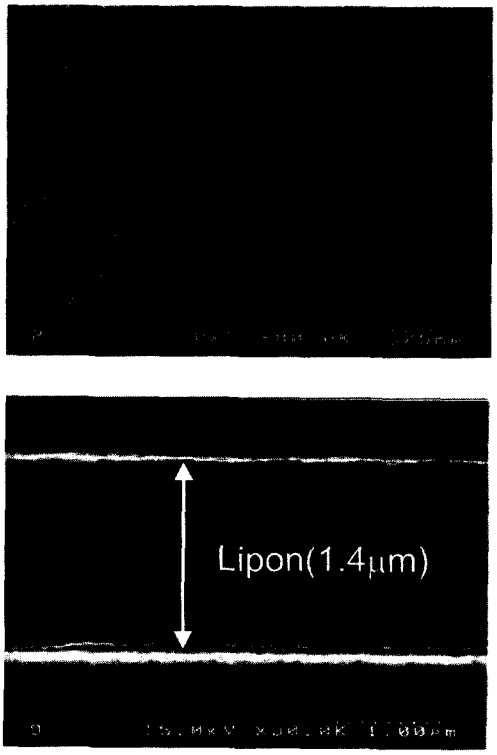

Fig. 6. Plan view and cross-sectional SEM images obtained from the LiPON electrolyte film.

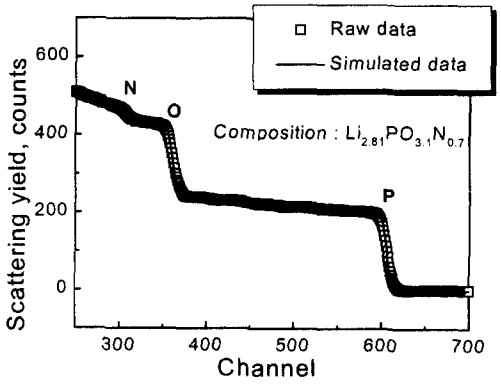

Fig. 7. RBS spectra for a LiPON electrolyte film deposited at pure nitrogen ambient with 200W rf power.

장시킨 RuO_2 하부 전극 위에 동일한 조건으로 각각 성장시켰다. LiPON 전해질 박막 성장이후 상부 RuO_2 전극을 하부 전극과 동일한 조건에서 성장시킴으로 슈퍼캐패시터의 구조를 완성하였다.

3.3 전기화학적 특성 비교

Fig. 8은 $O_2/[Ar+O_2]$비의 증가에 따른 RuO_2/LiPON/RuO_2 박막형 슈퍼캐패시터의 사이클 특성을 나타낸다. 이때 전류 밀도는 100μA/cm^{2}로 일정하게 유지하고 cut-off 전압은 0~2V설정하였다. 초기 비 정전 용량의 경우 10%에서 성장된 비정질 구조의 RuO_2 전극으로 제작된 슈퍼캐패시터가 30%에서 성장된 결정질 구조의 RuO_2로 구성된 슈퍼캐패시터보다 높은 비정전 용량을 나타낸다. 비정질 RuO_2 박막으로 구성된 슈퍼캐패시터는 30.6 F/cm^2-μm

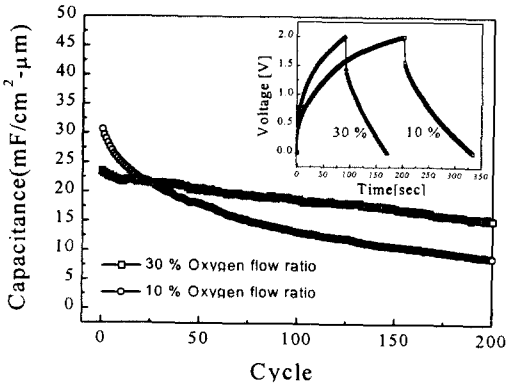

Fig. 8. The discharge capacitance of the different RuO_2 films (cycled between 0 and 2 V) as a function of cycle number. It is clear that an increase in oxygen flow ratio leads to an improvement in the cyclibility of a thin film supercapacitor. In addition, time vs. voltage curve (inset) of thin film supercapacitor exhibits longer discharge time of the crystalline RuO_2 than that of the amorphous RuO_2 film.

의 비 정전 용량을 나타내지만 결정질의 경우 23.5 F/cm^2-μm의 초기 비정전 용량을 나타낸다.

박막형 슈퍼캐패시터의 전극으로 사용된 RuO_2산화물 전극의 Pseudocapacitance의 기구를 살펴보면 양극과 음극에서 각각 다음과 같은 반응이 일어나게 된다. 첫 사이클에서 양극으로 Li 이온이 이동하여 RuO_2 산화물과 결합하고 이에 반해 음극에서는 전자를 잃게 되어 Ru이온의 산화가가 낮아지게 되어 이에 따른 용량감소가 일어난다. 두 번째 사이클부터는 다음과 같은 반응식에 의해서 전극의 산화 환원 반응이 일어난다.[4~7]

음극 반응 (Negative electrode) :

$$RuO_{2-y} + xLi^+ + xe \underset{\text{방전}}{\overset{\text{충전}}{\rightleftarrows}} Li\text{-}RuO_{2-y} \quad (1)$$

양극 반응 (Positive electrode) :

$$xLi\text{-}RuO_2 \underset{\text{방전}}{\overset{\text{충전}}{\rightleftarrows}} RuO_2 + xLi^+ + xe \quad (2)$$

위의 반응에서 보면 충-방전 동안 LiPON 내의 Li 이온의 농도 변화 없이 양이온 이동이 일어나며, 일반적으로 이러한 Faradic reaction에 일어나는 pseudocapacitance는 EDLC (Electric double layer capacitor)에 비해 10~100배정도 큰 것으로 알려져 있으나 전극이 박막으로 형성되어 있기 때문에 상대적으로 낮은 정전용량을 나타낸다. 뿐만 아니라, proton의 이동을 이용하는 액상 전해질과는 달리, Li 이온의 이동을 이용하는 박막형의 고상 전해질을 이용하였기 때문에 상대적으로 낮은 비정전 용량을 나타내고 있다. 전압-시간 곡선 역시 비정질 구조의 전극을 가진 (10% oxygen flow ratio)가 결정질 구조의 전극을 가진 슈퍼캐패시터보다 더 긴 방전 시간을 나타내고 있다. (inset in fig 8) 그러나 액체상태의 전해질을 쓰게 되는

bulk type의 슈퍼캐패시터에 비해 큰 IR drop (current-resistance)을 보이는데, 이는 고상의 전해질인 LiPON이 액상전해질에 비해 낮은 이온 전도도를 갖기 때문이다. 그러나 사이클 수가 증가함에 따라 비정질 RuO_2의 경우 빠른 비정전 용량의 감소를 나타내는 반면 결정질의 경우 비교적 안정한 사이클 특성을 나타내고 있다. 마이크로 박막전지의 실용화 측면을 고려해 볼 때, 초기 방전 용량보다는 안정한 사이클 특성을 지니는 슈퍼캐패시터가 더 바람직하다.

3.4 방전 이후 구조적 특성 비교

비정질 구조의 RuO_2박막으로 이루어진 슈퍼캐패시터와 결정질 구조의 RuO_2 박막으로 이루어진 슈퍼캐패시터가 가지는 사이클 특성의 차이를 설명하기 위하여 200번 사이클 후의 슈퍼캐패시터를 GXRD, TEM, 및 AES depth profile 분석을 실시하였다. 200회 사이클 후의 두 슈퍼캐패시터의 상부 전극 박막의 GXRD 분석결과 초기 상태와 큰 차이는 없었으나 peak의 강도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 비정질의 경우 더욱 넓은 구역의 peak을 나타내며 더욱더 무질서화된 비정질구조를 유지하고 있었으며, 결정질의 경우 전체적으로 peak의 강도가 감소하였다. 이는 Li 이온의 탈-삽입 과정이 RuO_2의 결정구조에 큰 영향은 주지 않음을 나타낸다. 즉 Li이 가역적으로 RuO_2 박막 내로 탈-삽입 하면서 충-방전을 일으키기 때문에 RuO_2 구조에 큰 변화를 주지 않게 되는 것이다. 그러나 peak의 강도는 감소하게 되는데 이는 충-방전 시 박막 내에 부분적으로 trap되는 Li에 의해 형성된 비정질 Li-RuO_2 상으로 인해 일어나는 것으로 사료된다. 결국 사이클 특성에 영향을 주는 요소는 전극 자체의 구조 보다는 계면 반응에 의한 열화나 Li과 RuO_2간의 반응에 의한 Li trapping현상으로 생각할 수 있다.[14,15] 이러한 가정을 설명하기 위하여 사이클 후에 슈퍼캐패시터 전극의 TEM 분석을 실시하였다. Fig. 9는 사이클 후의 하부전극과 LiPON과의 계면 지역의 TEM 사진과 RuO_2층의 SAD pattern을 나타내고 있다. GXRD 분석 결과에서 알 수 있듯이, 하부 RuO_2전극의 구조는 변화 없이 비정질과 결정질 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다. 그러나 비정질 RuO_2 의 경우 LiPON과 하부 전극 사이의 계면에 계면 층이 형성되어 있음을 알 수 있다. 계면 층의 정확한 상 분석은 어려우나 탈-삽입 과정에서 Li이온과 RuO_2 사이의 반응에 의한 비정질 Li-RuO_2 상이나 $Li_{2-x}O$ 상으로 여겨진다. 이러한 계면 층이 존재할 경우 Li이온의 탈-삽입에 대한 장벽으로 작용하게 되어, 사이클 특성을 감소시키게 된다.[14,15] 그러나 결정질의 경우 사이클 후에 계면 층의 존재가 Fig. 10에서 알 수 있듯이 나타나지 않고 있다. TEM 결과에서 알 수 있듯이 구조의 변화보다는 계면 층의 유무가 사이클 특성을 결정하는 중요한 요소임을 확인할 수 있었다. 또한 충-방전시 일어나는, Li 이온과 RuO_2전극간의 반응을 알아보기 위하여 상부 RuO_2 전극의 AES depth profile을 시행하였다. Fig. 11에서 알 수 있듯이, 비정질 형태의 RuO_2가 결정질 형태의 전극보다 더 많은 양의 Li을 박막내 포함하고 있다. 비정질 구조의 전극에서 일어나는 Li trap현상은 박막형 슈퍼캐패시터의 비정전

Fig. 9. TEM image obtained from the interfacial region between the amorphous RuO_2 and LiPON electrolyte with SAD patterns after 200 cycles. It is clearly shown that the interfacial layer is formed at the region of interface.

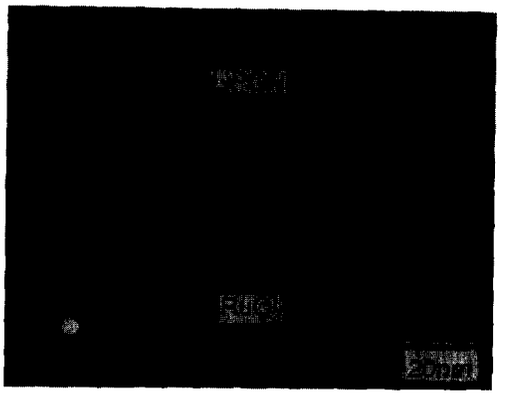

Fig. 10. TEM image obtained from interfacial region between the crystalline RuO_2 and LiPON electrolyte with SAD patterns after 200 cycles. It is noteworthy that there is no evidence for an interfacial layer.

용량의 감소를 일으켜 결국 사이클 특성을 저하시키게 된다. 또한 비정질 구조의 전극의 표면에 다량의 Li과 O가 존재하고 있는데 이는 상부 RuO_2 전극 표면에 비정질 구조의 LiO_2, LiO, 혹은 Li_2O 상을 형성시켜 표면열화를 일으킬 수 있다.

사이클 특성에 영향을 주는 다른 요소로는 상부 RuO_2박막의 표면 열화를 들 수 있다. Fig. 12에 나타나 있듯이 결정질에 비해 비정질 RuO_2 박막의 표면 열화가 더 많이 일어나게 되는데, 이는 Li과 RuO_2간의 반응이 비정질이 결정질에 비해 더 수월하게 일어나기 때문이다. 뿐만 아니라 AES depth profile결과에서 알 수 있듯이, 비정질 RuO_2 표면에 형성된 표면 층(Li-based oxide)에 의해 결정질보다 더 심한 표면 열화가 일어나게 된다.

위의 GXRD, TEM, SAD, HREM 및 SEM 분석 결과를 토대로 전극의 미세구조에 대한 사이클 특성 의존성은 다음과 같이 설명할 수 있다. 첫째, 비정질과 결정질 박막 내에 존재하는 dangling 결합의 차이를 들 수 있다. 비정질의 경우 상대적으로 결정질에 비해 많은 dangling 결합이 존재하고 이러한 dangling 결합이 Li 이온과 결합할 수 있

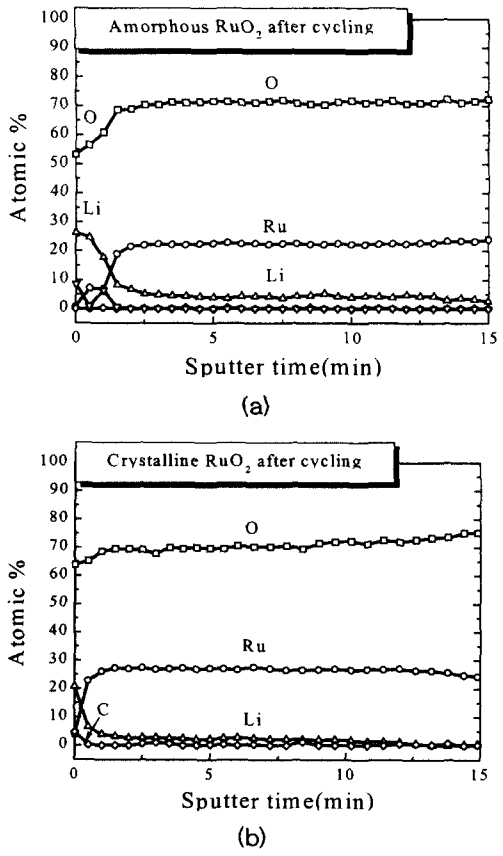

Fig. 11. AES depth profile results of the top RuO_2 films which is grown at (a) 10%(amorphous structure) and (b) 30% (crystalline structure) of oxygen gas ratios

는 자리로 작용할 수 있기 때문에 비정질의 경우 비정전 용량의 fade가 결정질 보다 쉽게 일어나게 된다. 본 그룹에서는 비정질 RuO_2에 잡혀있는 Li이온의 존재를 보고 한바 있다.[8] 두 번째로 RuO_2과 LiPON 사이에 존재하는 계면 층이 사이클 특성을 결정하는 중요한 요소로 작용하게 된다. 즉 계면에 확산장벽 역할을 하는 계면 층이 존재하는 경우 Li 이온들의 수월한 확산이 어렵게 되고 이에 따라 비정전 용량의 감소가 사이클이 증가함에 따라 커지게 되는 것이다. 세 번째로 충-방전 후에 일어나는 상부 전극 표면의 열화를 들 수 있다. 일반적으로 각각의 층간에는 접촉저항이 발생하게 되는데 특히 상부전극과 Cu 전류집전체는 물리적으로 접촉되어 있기 때문에 접촉 특성에 큰 영향을 받게 된다. 따라서 충-방전 시 표면 열화가 일어나게 되어 표면의 거친 표면을 유도하게 되면 물리적으로 접촉하고 있는 Cu 집전체의 접촉이 영향을 받게 되고 접촉면적도 감소하게 되어 상부 전극으로부터 방출되는 전류의 흐름이 영향을 받게 되어 비 정전용량의 감소를 일으키는 요소로 작용할 수 있다.[16,17]

따라서 높은 산소 유량 비에서 성장시켜 결정질 특성을 지니는 RuO_2 전극으로 이루어진 박막형 마이크로 슈퍼캐패시터의 사이클특성의 향상은 적은 수의 dangling bond, LiPON과 전극사이에 깨끗한 계면, 상대적으로 작게 일어나는 상부 전극의 표면 열화현상으로 설명할 수 있다.[18]

4. 결 론

RuO_2 박막을 전극으로 하여 Pt/Ti/Si 기판 위에 RuO_2/LiPON/RuO_2로 구성된 전고상의 박막형 슈퍼캐패시터를

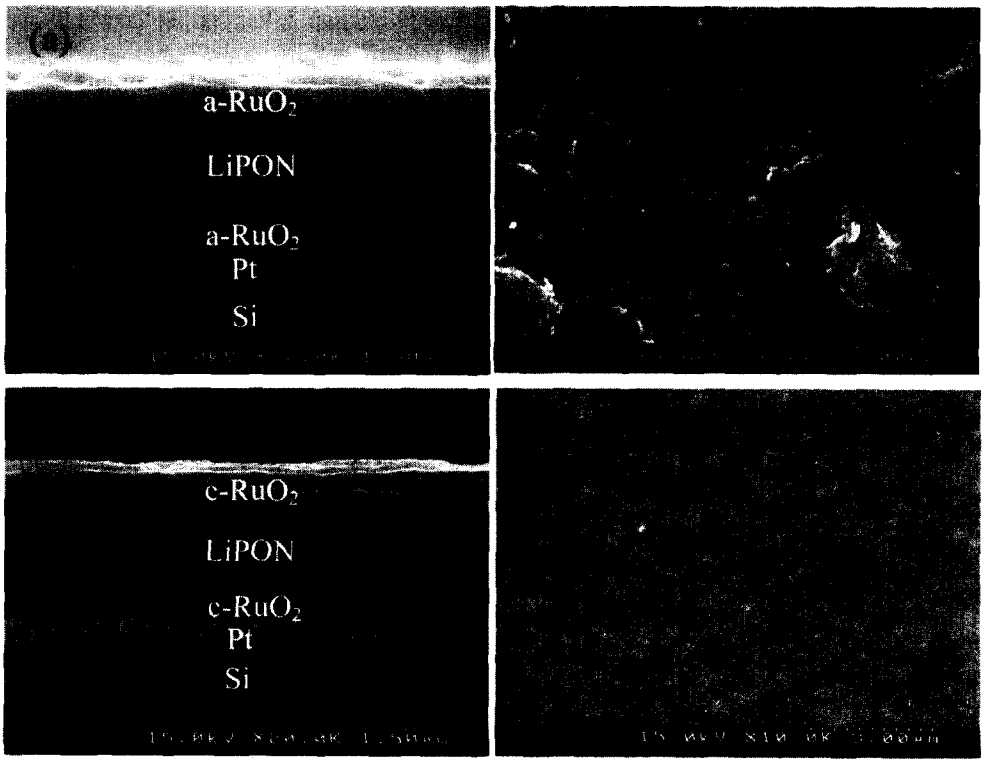

Fig. 12. (a) Cross-sectional and (b) surface SEM images of the amorphous RuO_2 top electrode and (c) cross-sectional and (d) surface SEM images of the crystalline RuO_2 top electrode after 200 cycles, respectively.

제작하였다. 각각의 RuO_2박막은 반응성 dc 마그네트론 스퍼터를 이용하여 10%와 30%의 $O_2/[Ar+O_2]$ 비에서 성장시켰고, 비정질 LiPON 고체전해질 박막은 순수한 질소 분위기 하에서 rf 스퍼터링으로 성장시켰다. 낮은 산소 유량 비에서(10%) 성장시킨 RuO_2박막은 비정질 구조를 나타내었고, 증가된 산소 유량 비에서(30%) 성장시킨 RuO_2 박막은 결정질 특성을 나타내었다. 이러한 미세구조의 차이는 슈퍼캐패시터의 사이클 특성에 영향을 주었고, 비정질에 비해 결정질 구조의 RuO_2 박막이 향상된 사이클 특성을 나타내었다. GXRD, TEM, SAD, SEM, XPS, 및 AES depth profile분석을 통하여 RuO_2 미세구조가 사이클 특성에 미치는 영향을 및 이를 설명할 수 있는 가능한 메커니즘을 제시하였다.

참 고 문 헌

1. J. B. Bates, G. R. Cruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and X. -H. Yu, Solid State Technology July. P59, (1993).
2. 조원일. 윤영수, 물리학과 첨단기술, p21, April, (2001).
3. B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitor,* Kluwer Academic/ Plenum Publisher, New-York, (1999) pp223.
4. H.-K. Kim, T.-Y. Soeng, J. H. Lim, E. J. Jeon, W. I. Cho, and Y. S. Yoon, J. of Power Sources. (accepted)
5. J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
6. Y. S. Yoon, J. H. Lim, D. J. Choi, and W. I. Choi, J. Power Source, (*accepted for publication*).
7. J. H. Lim, D. J. Choi, B. H. Son, S. C. Nam, W. I. Cho and Y. S. Yoon, *The 197th meeting of the Electrochemical Society,* Toronto, Canada, abstract 44, (2000).
8. J. H. Lim, D. J. Choi, H. -K. Kim, W. I. Cho, and Y. S. Yoon., J. Electrochem. Soc. **148**, A278 (2001).
9. I.-H. Kim and K.-B. Kim, Electrochem. Solid State Lett. **4**, A62 (2001).
10. J. H. Lim, D. J. Choi, B. H. Son, S. C. Nam, W. I. Cho and Y. S. Yoon, *Proceeding of the 1st international microsystem sysmposium, Seoul, Korea,* p142 (2001).
11. J. -G. Lee, Y. T. Kim, S. -K, Kim and S. H. Choh, J. Appl. Phys. **77**, 5473 (1995).
12. Y. Abe, Y. Kaga, M. Kawamura and K. Sasaki, J. Vac. Sci. Technol. B. **18**(3), 1348 (2000).
13. J.B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck and J. D. Robertson, Solid State Ionics, **53-56**, 647 (1992).
14. H.-K. Kim, T.-Y. Soeng, E. J. Jeon, Y. -W. Ok, W. I. Cho, and Y. S. Yoon, J. Kor. Ceram. Soc. **38**, 274 (2001).
15. H. -K. Kim, T.-Y. Seong, E. J. Jeon, W. I. Cho and Y. S. Yoon, J. Electrochem. Soc. (accepted)
16. J. -S. Jang, I.-C. Chang, H.-K. Kim, S. Lee, T.-Y. Seong and S.-J. Park, Appl. Phys. Lett. **74**, 70 (1999).
17. H.-K. Kim, S.-H. Han, T.-Y. Seong and W. K. Choi, Appl. Phys. Lett. **77**, 1647, (2000).
18. H. K. Kim, T. Y. Seong, J. H. Lim, E. J. Jeon, W. I. Cho, and Y. S. Yoon. J. Vac. Sci. Technol.B (submitted)