

## *In-situ* 스퍼터링을 이용한 전고상 박막 전지의 제작 및 전기화학적 특성 평가

전은정· 윤영수<sup>†</sup> · 남상철\* · 조원일\* · 신영화\*\*

한국과학기술연구원 박막기술연구센터, \*한국과학기술연구원 전지· 연료전지센터,

\*\*경원대학교 전기전자공학과

(2000년 2월 15일 접수 : 2000년 3월 6일 채택)

## Fabrication and Electrochemical Characterization of All Solid-State Thin Film Micro-Battery by *In-situ* Sputtering

Eun Jeong Jeon, Young Soo Yoon<sup>†</sup>, Sang Cheol Nam\*, Won Il Cho\*, Young Wha Shin\*\*

Thin Film Technology Research Center, KIST

\*Battery and Fuel Cell Center, KIST P.O.Box 131 Cheongryang Seoul 130-650 Korea

\*\*Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungwon University

65 Pokjung-Dong, Sujung-Ku Sunnam-Si, Korea

(Received February 15, 2000 : Accepted March 6, 2000)

### 초 록

양극 물질로 산화바나듐 박막, 고체전해질로는 LiPON 박막 그리고 음극 물질로는 리튬 금속 박막을 선택하여 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 구조의 전고상 박막 전지를 제작하였고 전지 특성을 평가하였다. 산화바나듐 박막은 여러 산소 분압에서 직류 반응성 스퍼터링으로 증착하여 전기화학적 특성을 분석한 결과 20% O<sub>2</sub>/Ar 비에서 가장 우수한 가역 특성을 나타내었다. 직류 반응성 스퍼터링에 의해 산화바나듐 박막을 제작한 후 진공을 그대로 유지한 상태에서 r.f. 반응성 스퍼터링에 의해 LiPON 고체전해질 박막을 증착하였다. 그 후 dry room 내에서 진공 열증착법에 의해 리튬 금속 박막을 증착하여 전고상의 박막 전지를 제작하였다. Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 전지를 전압 범위와 전류 밀도를 변화시켜 충방전 시험을 행한 결과 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도와 3.6 - 2.7 V의 전압범위에서 가장 우수한 가역 특성을 나타내었다. Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 전지로 초시계를 구동 시켰으며 이는 *in-situ* 공정에 의해 제작된 박막 전지가 소자 에너지원으로의 응용 가능성을 보여 주었다.

**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 effect of various oxygen partial pressure on the electrochemical properties of vanadium oxide thin films formed by d.c. reactive sputtering deposition were investigated. The vanadium oxide thin film with deposition condition of 20% O<sub>2</sub>/Ar ratio showed good cycling behavior. In *in-situ* process, the LiPON electrolyte was deposited on the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films without breaking vacuum by r.f. magnetron sputtering at room temperature. After deposition of the amorphous LiPON, the Li metal films were grown by a thermal evaporator in a dry room. The charge-discharge cycle measurements as a function of current density and voltage variation revealed that the Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film had excellent rechargeable property when current density was 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  and cut-off voltage was between 3.6 and 2.7 V. In practical experiment, a stopwatch ran on this Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film micro-battery. This result means that thin film micro-battery fabricated by *in-situ* process is a promising for power source for electronic devices.

**Key words :** All solid-state, Thin film micro-battery, Vanadium oxide, *in-situ*, LiPON(lithium phosphorus oxynitride)

### 1. 서 론

최근 반도체 산업의 고도화 및 미세화에 따라 이를 기본으로 한 초소형 정밀 기계 부품 소자와 같은 미세 소자의 제작을 위

한 마이크로 공정 기술 개발이 세계적으로 급격하게 진행되어지고 있다<sup>1,2)</sup>. 마이크로 공정을 이용한 초소형 정밀 기계 소자는 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

<sup>†</sup>E-mail: ysyoon@kist.re.kr

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, 초소형 및 초경량 전지의 개발이 필수적이다. 이러한 조건을 모두 만족하는 전지가 전고상 박막 전지이다.

리튬 이차 전지를 박막화 함으로써 개발될 고상의 박막형 전지는 기존의 벌크형 전지에 비해 초소형, 초경량의 전지 제작이 가능하며 임의의 크기 및 형태로의 제작이 가능해진다. 또한 액체 전해질을 사용할 때와 비교하여 작동 중 열 또는 기체 생성물이 생기지 않아 높은 안정성을 가지고 오염이나 누수 문제가 없으며 고체 전해질의 전자 전도도가 낮기 때문에 자가 방전이 없다는 등의 많은 장점을 가지고 있다<sup>3-6)</sup>. 위와 같은 장점으로 인하여 충전 가능한 고상의 박막형 리튬 이차 전지는 점진적으로 그 사용 범위가 크게 확대될 것으로 판단된다. 특히 초소형 전자, 전기 소자는 물론이며 조만간 실현될 스마트 카드, 셀룰러폰 및 PCS와 같은 개인용 휴대 통신장비 또는 생체주입형 의료전자 소자의 전력 공급체로의 응용이 가능할 것이다. 뿐만 아니라 장수명, 고에너지 밀도를 갖는 초소형의 전지를 필요로 하는 microelectronics, 미세 전자 기계 소자(Microelectromechanical system : MEMS)등에 이용될 수 있는 이차전지에 대한 요구가 점점 가시화 됨에 따라 박막 공정을 이용한 이차 전지 개발기술이 요구되고 있으며, 박막 제조 기술을 이용한 고상의 박막형 이차 전지에 관한 연구가 증가하고 있다.

박막 전지는 1983년 Kanehori<sup>7)</sup>에 의해 CVD법을 이용하여 제작한  $\text{Li/Li}_{1.36}\text{Si}_0.6\text{P}_{0.4}\text{O}_4/\text{TiS}_2$  박막 전지를 시초로 Levasseur<sup>8)</sup>의  $\text{Li/Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4/\text{TiS}_2$ , Creus<sup>9)</sup>의  $\text{Li/Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5/\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  박막 전지가 개발되었다. Eveready Battery Company의 Jones<sup>10-12)</sup>은  $\text{Li/TiS}_2$  전지를 개발하여 고 전류 하에서 10000회 이상 충 방전하는데 성공하였으며 최근 Oak Ridge National Laboratory(ORNL)의 Bates group<sup>13-15)</sup>은 RF magnetron sputtering에 의해  $\text{LiCoO}_2$  박막을 양극으로 사용한 박막 전지 개발에 성공하였다. 이때 전해질로서  $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_3\text{N}_{0.17}$ (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>16)</sup>에 의해 양극과 음극물질 모두 산화바나듐 물질을 사용한 리튬이온 박막 전지를 제작하여 5800 cycle의 충 방전 시험을 행하였다.

본 연구에서는 양극물질로 비정질 산화바나듐 박막을, 고체 전해질로는 높은 이온 전도도와 리튬과의 계면에서 안정성을 갖는 물질인 LiPON(lithium phosphorus oxynitride) 박막을 선택하였으며 음극물질로는 리튬 박막을 사용하여 전 고상의 박막 전지를 제작하는데 목적이 있다. 일반적으로 다층 박막을 제작할 때 안정한 계면을 얻기 위하여 *in-situ* 공정을 사용하게 된다. 즉 박막의 증착 후 진공을 유지한 상태에서 다른 박막을 그 위에 다시 증착하는 공정을 채택한다. 직류 스퍼터링에 의하여 제작된 산화바나듐 박막의 표면이 매우 깨끗하더라도 대기 중에서의 오염 또는 수분 등과의 반응에 의하여 표면구조의 안정성이 저하될 수 있다. 그러므로 전해질과의 안정한 계면 구조를 얻기 위하여 *in-situ* 공정이 바람직할 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 산화바나듐 박막 증착 후 고체전해질인 LiPON 박막 증착 시 *in-situ*의 방법을 사용하여 박막 전지를 제작하였다. 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. 실험방법

### 2.1. 직류 반응성 스퍼터링에 의한 산화바나듐 박막의 증착 및 특성 분석

직류 집진체로 사용한 Pt는 Si(100) 웨이퍼에 상온에서 Ti(500Å)를 증착한 후 *in-situ*로 Pt(2000Å)를 연속해서 증착하였다. 이렇게 제작된 기판 위에 산화바나듐 박막을 상온에서 직류 반응성 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착하였다. 산화바나듐의 증착 시 스퍼터 방식은 타겟의 산화에 의한 aging 영향을 감소시키기 위해 off-axis 방식으로 하였다. 증착을 위하여 타겟으로 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 분위기에서 가스압력 5 mtorr, 직류 power는 350W로 하고 20분 동안 pre-sputter etching을 했다. pre-sputtering 후 가스압력은 5 mtorr로 유지하고 산소를 흘려주어서  $\text{O}_2/\text{Ar}$ (총 유량 : 100 sccm)비를 10, 20, 30, 40%로 변화시키면서 반응성 스퍼터링을 행하였다. 이때 직류 power는 370W로 하였다.

박막의 두께는 Tencor사의  $\alpha$ -Step<sup>TM</sup> P1을 이용하여 5회 반복 측정하여 그 평균값을 취하였다. 박막의 증착 시 산소 분압 따른 박막의 화학적 결합 상태는 FT-IR(Fourier transform-infrared spectrometry ; Polaris<sup>TM</sup> Mattson)을 이용하여 분석하였다. 증착된 박막의 결정성 확인은 X-선 회절 분석(X-ray diffraction (XRD) ; 필립스사 PW 1817,  $\text{CuK}\alpha$  파장)으로 하였으며 증착상은 JCPDS card와의 비교로 확인하였다. 또한 scanning electron microscopy(SEM; HITACHI, S-4100)로 증착한 직후의 산화바나듐 박막 표면과 박막 전지의 단면 그리고 전지 특성 측정 후의 박막 전지의 단면을 분석하였다.

증착된 산화바나듐 박막의 전기 화학적 특성을 분석하기 위하여 반전지를 제작하였다. 리튬 금속을 음극으로 하고 EC:DMC=1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> 액체 전해질을 사용하였으며 전자전도도를 차단하기 위해 polypropylene 격리막을 양극과 음극 사이에 넣었다. 반전지 제작은 dry room에서 행하였다. 시험 전지의 충 방전 거동을 관찰하기 위하여 상온에서 정전류 충 방전 시험을 행하였다. 충 방전기는 Wonatech사의 WBCS3000 모델을 사용하여 500회의 정전류 충 방전 시험을 행하였다.

이때 전류밀도는  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , cut-off voltage는 3.6-1.5 V로 하여 측정하였다.

### 2.2. In-situ 공정을 이용한 박막 전지 제작

박막 전지는  $\text{Li/LiPON/V}_2\text{O}_5/\text{Pt}$ 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 양극 물질인 산화바나듐 박막은 여러 증착 조건 중 반전지 시험에 의한 전기화학적 특성 평가에서 가장 우수한 특성을 나타내는 조건(20%  $\text{O}_2/\text{Ar}$ , 직류 반응성 스퍼터링)에서 증착하였다. 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 4 인치  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  타겟을 사용했으며 증착 시 가스는 산소 5 sccm과 질소 50 sccm를 혼합한 분위기에서 행하였다. 가스압력을 5 mtorr로 유지하였고 r.f. power는 300 W에서 증착하였다. 음극물질인 리

탐 금속은 dry room내에 있는 thermal evaporator를 사용하여 진공 열증착 하였다. 초기 진공도는  $1 \times 10^{-6}$  torr 로 하였으며 증착속도는  $5 \text{ \AA/s}$ 로 유지하였다.

이렇게 제작된 박막 전지는 리튬이 수분과 반응하는 것을 막기 위하여 blue pack에 넣고 진공 압착하였다. 박막 전지의 충·방전 거동을 분석하기 위하여 정전류 충·방전 시험(Wonatech 사 WBCS3000)을 행하였다. 전류밀도는 7, 20  $\mu\text{A/cm}^2$ , cut-off voltage는 3.6-1.5, 3.6-2.2, 3.6-2.7 V로 하여 500회의 충·방전 시험을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 직류 반응성 스퍼터링에 의해 여러 산소 분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 FT-IR 분석 결과이다. 산소 분압의 차가 큰 것에 비해 패턴의 변화가 나타나지 않으며 모두 430, 530, 1000  $\text{cm}^{-1}$ 의 wavenumber에서 흡수 밴드를 갖는 전형적인  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 피크 특성<sup>17,18)</sup>을 나타내고 있다. 이는 산화바나듐 박막의 합성에서 충분한 양의 산소가 공급되면 열역학적으로 가장 안정한  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 합성되기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 2는 직류 반응성 스퍼터링에 의해 여러 산소 분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 XRD 분석 결과이다. XRD 결과를 보면 기판 피크 이외의 다른 피크가 전혀 나타나지 않는 전형적인 비정질 박막 특성을 나타내고 있다.

Fig. 3은 여러 산소 분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 표면 SEM 사진이다. (a)에서 (d)까지 박막의 표면은 어떠한 결정립도 나타나지 않았으며 또한 표면결함도 나타나지 않았다. 산화바나듐 박막의 표면상태에 따라 그위에 증착 되어지는 고체전해질의 박막 특성이 결정되어지며 또한 결합력에도 영향을 미치게 된다. 산소 분압에 따라 표면의 상태가 모두 동일하였다. 이는 Fig. 2의 XRD 분석 결과에 나타난 바와 같이 모두 비정질 산화바나듐 박막임을 나타낸다.

Fig. 4는 여러 산소 분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 500 사이클에 따른 용량변화를 나타내었다. 초기 50 사이클까지는 모든 조건에서 용량감소 폭이 매우 크게 나타나고 있으며 그

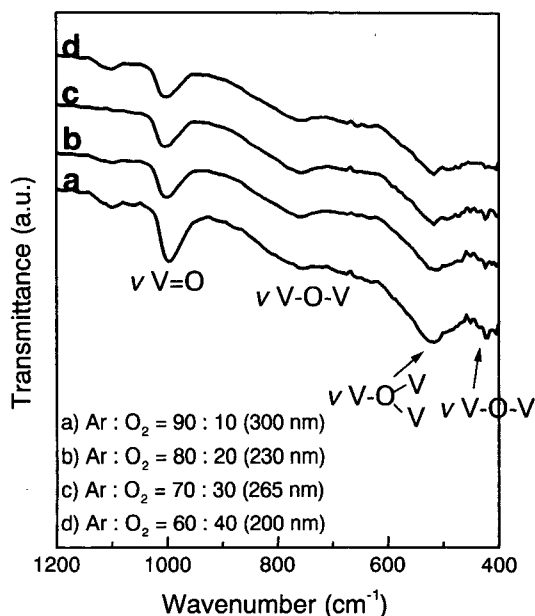


Fig. 1. FT-IR patterns of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressures.

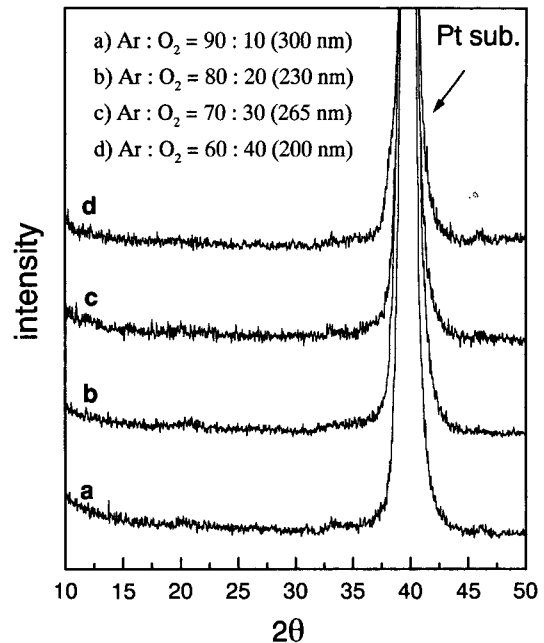


Fig. 2. XRD patterns of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressures.

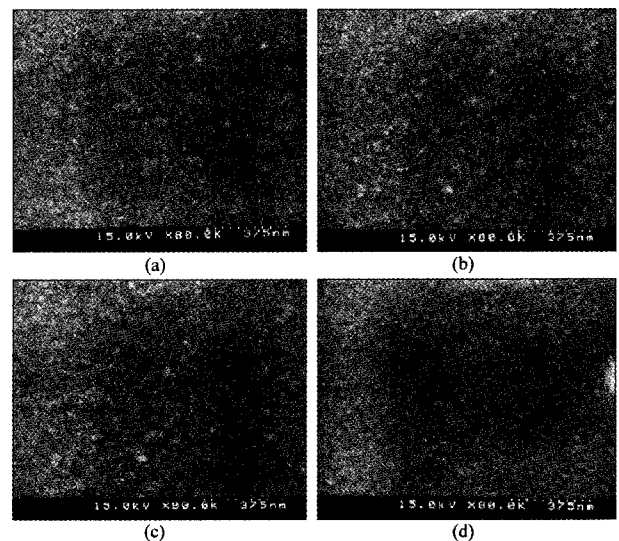


Fig. 3. SEM surface images of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressures (a)  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio : 10% (b)  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio : 20% (c)  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio : 30% (d)  $\text{O}_2/\text{Ar}$  ratio : 40%.

이후에 (a), (b), (c)곡선은 용량감소 폭이 점점 감소하나 (d)곡선인 40%의  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비에서 증착한 산화바나듐 박막의 경우는 지속적으로 큰 용량감소를 나타내고 있다. 250 사이클까지는 10%와 30%의  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비에서 증착한 산화바나듐 박막이 20%  $\text{O}_2/\text{Ar}$ 비에서 증착한 경우 보다 더 큰 전지용량을 나타내고 있으나 그 후 용량감소가 더 크게 일어나 (c)의 경우는 500 사이클에서 (d)보다 용량이 더 작아지는 결과를 얻었다. 이는 직류 반응성 스퍼터링에 의해 제작된 산화바나듐 박막의 경우 XRD 분석 결과에 의하여 결정성 피크가 관찰되지 않았더라도 산소 분압이 증가함에 따라 증착된 박막내에 미량의 결정성  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 생성되었을 것으로 예상되며 이러한 결정상의  $\text{V}_2\text{O}_5$ 에 의하여 높은 산소 분압(c, d)에서 증착된 박막이 지속적인 큰 용량감소를

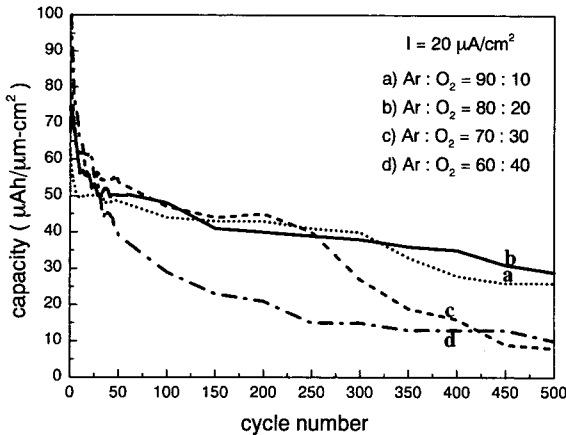
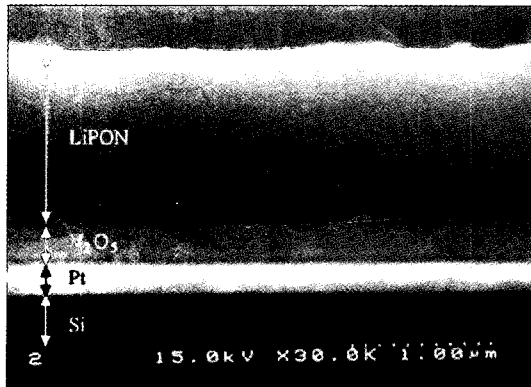
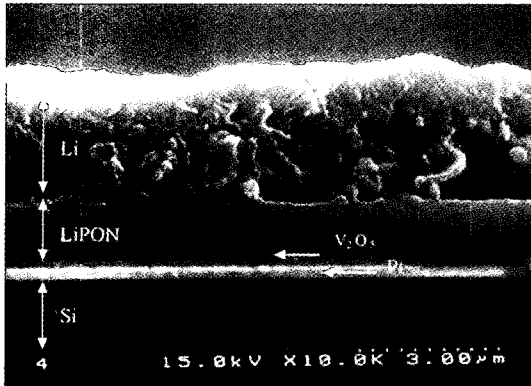


Fig. 4. Discharge capacities of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressures.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM cross-section images of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film micro-battery (a) LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt (b) Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt.

이는 것으로 판단된다. 500 사이클까지의 용량과 가역성을 비교해 보면 20%의 O<sub>2</sub>/Ar비에서 증착한 산화바나듐 박막이 가장 우수한 양극 특성을 나타내고 있다. 따라서 박막 전지의 제작 시 양극 물질인 산화바나듐 박막은 20%의 O<sub>2</sub>/Ar비에서 증착하였다.

Fig. 5는 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 전고상 박막 전지의 SEM 단면 사진이다. 그림 (a)는 LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt의 구조이며 그림 (b)는 그림 (a)에 나타난 박막 위에 진공 열증착법으로 Li 박막을 증착하여 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 구조로 제작한 박막 전지의 단면을 나

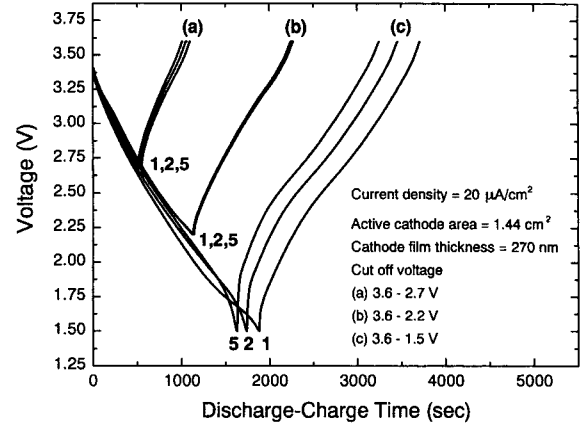


Fig. 6. Discharge curves of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film micro-battery.

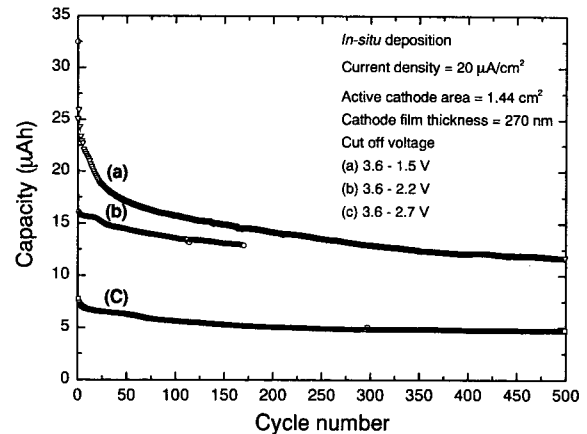


Fig. 7. Discharge capacities of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film micro-battery.

타낸 것이다. 그림 (a)의 LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계면을 살펴보면 계면에서의 어떠한 거대 결함도 발견되지 않고 있으며 그림 (b)와 같이 리튬 박막의 표면이 거칠은 것은 SEM 분석 시 리튬이 대기 중에 노출되어 표면이 산화되었기 때문이다.

Fig. 6은 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 전지의 여러 전압 범위에서 측정된 방전 곡선을 나타낸 것이다. (a)곡선은 3.6 - 2.7 V, (b)곡선은 3.6 - 2.2 V, (c)곡선은 3.6 - 1.5 V의 전압 범위를 가진다. (a)곡선과 (b)곡선의 방전 곡선을 보면 상변화에 의한 plateau가 전혀 나타나지 않는다. 또한 다섯 사이클까지 사이클에 따른 용량감소가 거의 없음을 알 수가 있다. 이는 증착된 산화바나듐 박막이 2.2 V 이상의 충 방전 시 어떠한 상변화도 나타나지 않기 때문에 상변화에 따른 비가역 반응이 나타나지 않기 때문이다. 그러나 (c)곡선의 첫 번째 방전 곡선을 살펴보면 1.7 V 근처에서 약간의 상변화에 의한 plateau가 나타나고 있으며 다섯 사이클까지 지속적인 용량감소를 보이고 있다. 이는 방전 시 하한 전압이 1.5 V로 1.7 V 근처에서의 비가역적인 상변화와 deep intercalation에 의한 구조적 불안정성에 의해 지속적으로 용량이 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 전지의 여러 전압 범위에서 500회 충 방전에 따른 용량 변화를 나타낸 것이다. (a)곡선은 3.6 - 1.5 V, (b)곡선은 3.6 - 2.2 V, (c)곡선은 3.6 - 2.7 V의 전압 범위를 가진다. (a)곡선은 30 사이클까지 매우 큰 폭의 용량 감소를 나타내다가 용량감소율이 점점 감소하는 경향을 나타낸

다. 그러나 매 사이클마다 현저한 용량 감소를 나타내어 500 사이클에서는 초기 용량의 60%를 나타내었다. 이는 방전 시 삽입된 리튬이 deep intercalation에 의해 산화바나듐의 층상 뿐 만 아니라 산화바나듐의 결합에도 영향을 미쳐 V-O 결합 부분이 끊어지면서 비가역적인 반응이 지속적으로 나타나는 것이다<sup>19)</sup>. (b)곡선은 (a)곡선에 비해 초기 용량 감소가 작게 나타나며 사이클에 따른 용량감소율도 감소하였음을 알 수 있다. 그러나 이 전압 범위에서 충 방전을 행한 박막 전지의 경우 155 사이클 후에 충 방전 프로그램에 오류가 발생하여 이상 충 방전 현상이 나타나 155 사이클까지 측정하였다. (c)곡선은 150 사이클까지는 아주 작은 용량감소율을 나타내다가 그 이후부터는 안정한 곡선을 나타내고 있다. 이는 비정질 산화바나듐을 양극 물질로 선택한 경우 충 방전 시 전압의 하한 값을 결정하는데 매우 중요한 결과이다. 따라서 최대 용량을 얻으면서 우수한 가역 특성을 나타내는 하한 전압은 2.2 V 이상으로 판단된다.

Fig. 8은 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 전지의 다른 전류 밀도를 인가하였을 때의 가역성을 비교한 것이다. (a)는 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 (b)는 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도에서 충 방전을 행한 것이다. (a)의 경우 초기 용량 감소가 전혀 나타나지 않았으며 오히려 10. 사이클까지는 약간씩 증가하다가 그 이후에는 steady state한 상태를 500 사이클까지 유지하고 있다. 이는 500 사이클에서의 용량이 초기 용량의 99%이상을 유지하는 매우 우수한 가역 특성을 나타내고 있다. 반면 (b)의 경우는 모든 동일한 조건에서 전류 밀도를 20  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 증가시켰을 때의 가역 특성으로 그림에서 보듯이 초기에는 (a)의 경우와 마찬가지로 약간씩 용량이 증가하다가 일정해지지만 110 사이클 이후에는 현저한 용량감소가 일어난다. 이는 양극 물질의 두께가 일정할 때 인가되는 전류 밀도가 작을수록 더 우수한 충 방전 특성을 나타내는 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 9는 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 전지의 500회 충 방전 후의 SEM 단면 사진이다. (a)는 정확한 계면 분석을 위하여 LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt 부분을 확대하여 측정하였으며 (b)는 전체 박막 전지의 단면을 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 전지의 증착 직후의 SEM 단면 사진과 비교해 보면 증착 직후에는 산화바나듐 박막과 LiPON 박막의 경계 면이 뚜렷이 나타나고 있으나 Fig. 9의 (a)그림을 보면 500회 충 방전 후에 산화바나듐 박막과 LiPON 고체전해질과의 경계 면의 구분이 없어지는 결과를 얻었다. 이는 리튬 이온이 전해질과 양극 계면을 통해서 계속적으로 이동하면서 초기의 명확한 계면구조가 붕괴되었기 때문으로 생각된다. 그러나 2차 상 또는 부피 변화에 의한 기

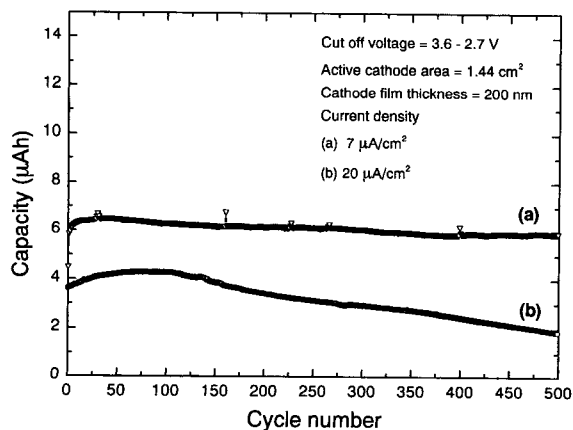


Fig. 8. Discharge capacities of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film micro-battery with various current densities.

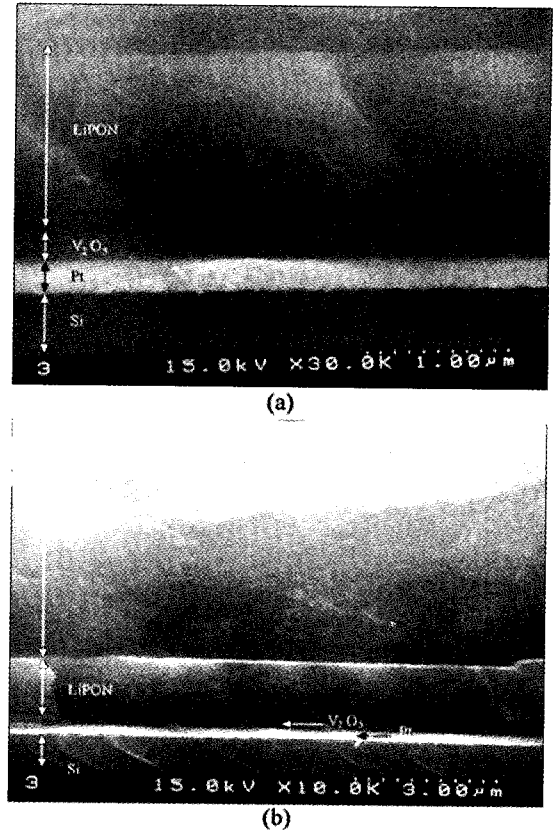


Fig. 9. SEM cross-section images of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film micro-battery after 500th charge-discharge (a) LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt (b) Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Pt.

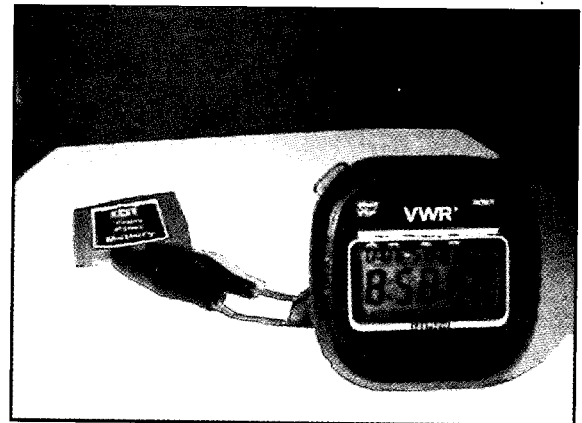


Fig. 10. Stopwatch driving test of Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film micro-battery.

공, 균열과 같은 어떠한 결함도 생성되지 않았음을 알 수 있다. 이는 전해질과 양극 계면의 증착 시 *in-situ* 공정을 사용함으로써 전해질과 양극 계면의 접착력이 우수해진 결과로 판단된다.

Fig. 10은 본 연구에서 제작한 Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 전지로 구동되는 초시계의 모습을 나타내었다. Li/LiPON/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 전지의 경우 전지의 구성요소 모두 상온공정으로 이루어지므로 소자의 여유 부분이나 소자 위에 직접 박막 공정을 이용하여 제작할 수 있으며 소자와의 연결 배선 또한 박막 공정을 이용하여 제작할 수 있다. 뿐만 아니라 보호막 증착까지 박막 공정

기술을 이용한 연구가 계속되고 있어 조만간 박막 전지가 부착된 초소형 초경량의 소자가 선보이게 될 것이다.

#### 4. 결 론

양극 물질인 산화바나듐 박막의 최적 증착 조건을 찾기 위해 여러 산소 분압에서 직류 반응성 스퍼터링을 행하였으며 모든 산소 분압에서 비정질 박막이 얻어졌으나 전기화학적 특성 분석 결과 20%  $O_2/Ar$ 에서 증착한 박막이 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 따라서 박막 전지의 제작 시 이조건에서 행하였다.

순차적 증착에 의해서  $Li/LiPON/V_2O_5/Pt$  구조의 박막 전지를 제작하였다. 계면 접착력을 좋게 하여 박막 전지의 내부저항을 최소화하고 내구성을 좋게 하기 위하여 양극물질인 산화바나듐 박막을 증착한 후 *in-situ* 공정으로 고체 전해질인 LiPON 박막을 연속 증착하였다.  $Li/LiPON/V_2O_5$  박막 전지를 3.6 - 1.5 V, 3.6 - 2.2 V, 3.6 - 2.7 V의 전압 범위에서 500회 충 방전을 행한 결과 3.6 - 1.5 V의 전압 범위에서 행한 박막 전지의 경우 500회까지 지속적으로 큰 폭의 용량감소를 보인 반면 2.2 V 이상의 전압 범위에서는 우수한 가역 특성을 나타내었다. 또한  $7 \mu A/cm^2$  및  $20 \mu A/cm^2$ 의 전류 밀도에서 500회 충 방전을 행한 결과  $7 \mu A/cm^2$ 의 전류 밀도에서는 500회의 용량이 초기 용량의 99% 이상을 유지하는 매우 우수한 가역 특성을 나타내는 반면 전류 밀도가  $20 \mu A/cm^2$ 일 때는 110 사이클 이후에 현저한 용량 감소를 보였다.

#### 참고문헌

1. Y. S. Yoon, J. H. Kim, A. M. Schmidt, D. L. Polla, Q. Wang, W. L. Gladfelter and Y. H. Shin, *J. Mat. Sci. (Mat. in Electronics)* **9**, 465, (1999).
2. Y. S. Yoon, J. H. Kim, D. L. Polla and Y. H. Shin, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 7129, (1988).
3. J. H. Kennedy, *Thin Solid Films*, **43**, 41, (1977).
4. Satoshi Sekido, *Solid State Ionics*, **9&10**, 777, (1983).
5. A. Levasseur, M. Menetrier, R. Dormoy and G. Meunier, *Mater. Sci. Eng.*, **B3**, 5, (1989).
6. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X.-H. Yu and S. D. Jones, *Solid State Technol.* **36**, 59, (1993).
7. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1445 (1983).
8. A. Levasseur, M. Kbal, P. Hagenmuller, G. Couturier and Y. Danto, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1439 (1983).
9. R. Creus, J. Sarradin, R. Astier, A. Pradel and M. Ribes, *Mat. Sci. Eng.*, **B3**, 109 (1989).
10. S. D. Johns and J. R. Akridge, *Solid State Ionics*, **53&56**, 628 (1992).
11. S. D. Johns and J. R. Akridge, *J. Power Sources*, **43&44**, 505 (1993).
12. S. D. Johns and J. R. Akridge, *Solid State Ionics*, **54**, 63 (1995).
13. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr and J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3203 (1996).
14. Xiaohua Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr., and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 524 (1997).
15. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck and Xiaohua Yu, *Solid State Ionics*, **70&71**, 619 (1994).
16. Se-Hee Lee, Ping Liu, C. Edwin Tracy and David K. Benson, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2(9)**, 425 (1999).
17. M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Bennouna and E.L. Amezziane, *Thin Solid Films*, **265**, 22, (1995).
18. L. Abello, E. Husson, Y. Repelin and G. Lucazeau, *Spectrochim. Acta*, **A39**, 641 (1983).
19. D. Gourier, A. Tranchant, N. Baffier and R. Messina, *Electrochim. Acta*, **37**, 2755 (1992).