

# 마이크로 박막 전지용 비정질 산화바나듐 박막의 제작 및 전기화학적 특성 평가

논문  
12-11-5

## Fabrication and Electrochemical Characterization of Amorphous Vanadium Oxide Thin Films for Thin Film Micro-Battery

전은정\*, 신영화\*, 남상철\*\*, 조원일\*\*, 윤영수\*\*\*

(Eun Jeong Jeon\*, Young Wha Shin\*, Sang Cheol Nam\*\*, Won Il Cho\*\*, Young Soo Yoon\*\*\*)

### Abstract

The effect of different oxygen partial pressure on the electrochemical properties of vanadium oxide thin films formed by r.f. reactive sputtering deposition was investigated. For high oxygen partial pressure(>15 %), the as-deposited films were polycrystalline  $V_2O_5$  while an amorphous vanadium oxide was obtained at low oxygen partial pressure(<15 %). Half-cell tests were conducted to investigate the electrochemical properties of the vanadium oxide film cathode. The specific capacity after 200 cycles at room temperature was very different with the crystallinity. The capacity of amorphous vanadium oxide thin film and the crystalline film showed about  $60 \mu Ah/cm^2$  and  $38 \mu Ah/cm^2$ , respectively. These results suggested that the capacity and reversibility of the thin film battery based on vanadium oxide cathode depended strongly on the crystallinity.

**Key Words(중요용어)** : Thin film micro-battery(마이크로 박막전지), Vanadium oxide(산화바나듐), Half-cell(반전지), Specific capacity(전지용량), Reversibility(가역성)

### 1. 서 론

최근 반도체 산업의 고도화 및 미세화에 따라 이물 기본으로 한 초소형 정밀 기계 부품 소자와 같은 미세 소자의 제작을 위한 마이크로 공정 기술 개발이 세계적으로 급격하게 진행되어지고 있다<sup>1, 2)</sup>. 이러한 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 정

밀 기계 부품 소자의 구동을 위한 에너지원의 개발이다. 즉 소자의 크기가 작아진 것에 부합되는 초소형 전지가 필요하게 된 것이다. 따라서 완전한 초소형 정밀 기계 및 마이크로 소자의 구현을 위하여 마이크로 소자와 혼성(Hybrid) 되어 이용될 수 있는 고성능 및 초소형의 전지의 개발이 필수적이다. 뿐만 아니라 21세기 정보 통신 사회에서 대부분의 전기 및 전자 기기를 각각의 개인이 휴대할 수 있게 될 것이며, 이러한 기기들은 과학기술의 발전에 힘입어 초소형화되고 이에 따라 이의 구동 에너지원도 경량이면서 소형화될 필요가 있게 된다. 이러한 요구 조건에 가장 잘 부합되는 동력원이 초소형 박막 전지라 할 수 있다.

이러한 초소형 박막 전지는 임의의 크기 및 형태로의 제작이 가능하며 액체 전해질을 사용하지 않기 때문에 작동 중 열 또는 기체 생성물이 생기지 않아 높은 안정성을 갖고며 광범위한 사용 온도 범위를 가진다<sup>3-6)</sup>. 위와 같은 장점으로 인하여 충전 가능한 고상의 박막 전지는 점진적으로 그 사용 범위가 크게 확대될 것으로 판단된다.

\* : 경원대학교 전기전자공학과  
(경기도 성남시 수정구 복정동 산 65번지, Tel : 02-958-6827, Fax : 02-958-6851 E-mail : eijeon@kistmail.kist.re.kr)

\*\* : 한국과학기술연구원 전지, 연료전지센터

\*\*\* : 한국과학기술연구원 박막기술연구센터  
1999년 7월 23일 접수, 1999년 10월 19일 심사완료  
<'99 춘계 학술대회에서 추천된 논문임>

박막 전지는 벌크 형태의 전지보다 방전 용량이 작고, 전원 공급의 대상과 함께 집적된다는 점에서 우수한 재충전 능력 즉 가역성이 특히 중요하다. 이러한 재충전 능력을 가지는 초소형 박막 전지가 실용화되기 위해서는 리튬 전지계가 가장 유망하다. 리튬은 밀도가 낮고(0.54 g/cm<sup>3</sup>) 매우 낮은 표준 환원 전위(-3.045 V<sub>SHE</sub>) 때문에 고에너지 밀도 전지의 전극재료이다<sup>7)</sup>. 리튬 박막 전지의 에너지 밀도, 방전속도 및 재충전 능력 등은 주로 cathode 재료에 의해 결정되는데 전지를 고에너지 밀도로 오랜 시간 사용하기 위해서는 적절한 cathode 재료의 선택이 중요하다.

본 연구에서는 전지의 에너지 밀도가 크고 리튬의 삽입과 확산이 용이하며<sup>8)</sup> 또한 다른 cathode 물질들과 달리 결정상에 비해 비정질상이 가역성과 용량에서 더 우수한 특성을 나타내는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>9-12)</sup>을 cathode로 선택하였으며 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 제작은 r.f. 반응성 스퍼터링법을 이용하여 상온에서 증착하였다. 본 연구의 중요성은 비정질상을 얻기 위해서는 상온에서 산화바나듐 박막의 합성이 보다 바람직하기 때문에 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 공급계로의 이용이 가능해 진다는 것이다.

## 2. 실험 방법

산화바나듐 박막의 증착을 위하여 99.7 %의 순도를 가진 4인치 바나듐 금속 타겟을 사용하여 radio frequency(r.f.) 반응성 마그네트론 스퍼터링으로 상온에서 증착했다. 스퍼터는 down 방식이며 기판과 타겟의 거리는 13cm로 유지하였다. 기판으로는 Pt(1500 A)/Ti(500 A)가 콜렉터로써 증착된 4인치 Si(100) 웨이퍼를 자체 제작하여 사용했다. 초기 진공도는 5×10<sup>-6</sup> torr 이하로 하고 산화바나듐을 증착하기 전에 바나듐 타겟 표면의 산화층 형성에 의한 재현성 저하를 막기 위하여 순수한 아르곤 분위기에서 진공조(chamber) 압력 5 mtorr, r.f. power는 350 W로 하고 20분 동안 pre-sputter etching을 했다. 산화바나듐 박막의 증착은 박막의 균일도와 표면 상태를 좋게 하기 위해 r.f. power를 250 W로 낮추어 실험하였다. 실험중 진공조의 압력은 5 mtorr로 유지하였으며 유입되는 가스의 총 유량을 100 sccm 으로 고정시키고 산소와 아르곤의 혼합비를 변화시키면서 실험하였다. O<sub>2</sub>/Ar비는 5(Ar : 95 sccm, O<sub>2</sub> : 5 sccm), 10, 15, 20, 30, 50 %로 변

화시키면서 실험을 행하였다. 박막의 증착속도는 산소 분압에 큰 영향을 받으므로 증착 시간을 달리 하여 박막의 두께를 일정하게 1000 Å으로 하였다. 박막의 두께는 Tencor사의 α-Step™ P1을 이용하여 5회 반복 측정하여 그 평균값을 취하였다.

박막의 증착시 산소 분압에 따른 박막의 O/V비와 화학적 결합 상태는 Auger electron spectroscopy(AES : Perkin-Elmer PHI-670)와 FT-IR(Fourier transform-infrared spectrometry : Polaris™ Mattson)을 이용하여 각각 분석하였다.

증착된 박막의 결정성 확인을 위하여 X-선 회절 분석(X-ray diffraction (XRD) : 필립스사 PW 1817, CuKα 파장)을 하였으며 증착상은 JCPDS card와의 비교로 확인하였다. 또한 주사전자현미경(Scanning electron microscopy (SEM) : HITACHI, S-4100)으로 박막표면을 분석하였다.

증착된 산화바나듐 박막의 전기 화학적 특성을 분석하기 위하여 Half-Cell을 제작하였다. 리튬 금속을 anode로 하고 EC(ethylene carbonate) : DMC(dimethyl carbonate)=1:1, 1M LiPF<sub>6</sub> 액체 전해질을 사용한 시험 전지를 구성하여 200회 이상의 정전류 충 방전 시험(Wonatech사 WBCS3000)을 행하였다. 이때 전류밀도는 20 μA/cm<sup>2</sup>, Cut-off 전압은 3.8-1.5 V로 하여 측정하였다. Half-Cell 제작은 금속 Li의 습기에 의한 열화를 막기 위하여 dry room에서 행하였다.

## 3. 실험 결과 및 논의

박막의 증착 속도는 스퍼터링 중의 O<sub>2</sub>/Ar비에 따라 다르게 관찰되었다. O<sub>2</sub>/Ar비가 5 %일때의 증착속도는 22.2 A/min 인데 반해 50 %일때의 증착속도는 8.3 A/min 정도로 낮아졌다. 산소 분압이 증가하면서 증착속도가 낮아지는 원인은 크게 두 가지로 판단되는데 첫 번째 원인은 산소의 양이 많아짐에 따라 타겟 표면의 산화 현상이 증가하여 스퍼터링 속도가 낮아지는 것이며 두 번째 원인은 이온화된 Ar과 O<sub>2</sub>의 질량 차이로 인한 스퍼터링 수율이 다르기 때문에 질량이 큰 Ar이 적어질수록 스퍼터링 수율이 감소하여 증착속도가 낮아지는 것으로 판단된다.

그림 1은 증착 시의 O<sub>2</sub>/Ar비에 따른 증착된 산화바나듐의 V/O비를 알기 위해 분석한 AES 분석 결과이다. O<sub>2</sub>/Ar비의 변화가 매우 큼에도 불구하고 증착된 박막의 V/O 조성비에는 큰 차이가 없음<sup>13)</sup>을 알 수 있다. 이는 반응성 가스로써 산소를 아르곤과

혼합하여 진공조에 유입시키고 이로 인해 플라즈마가 발생할 때 아르곤 뿐 만 아니라 산소 또한 이온화가 되어 반응도가 매우 커지게 되어 타겟으로부터 스퍼터링된 바나듐 이온 또는 중성의 바나듐과 효과적으로 반응하여 바나듐 산화물 중에서 가장 안정한  $V_2O_5$  상을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

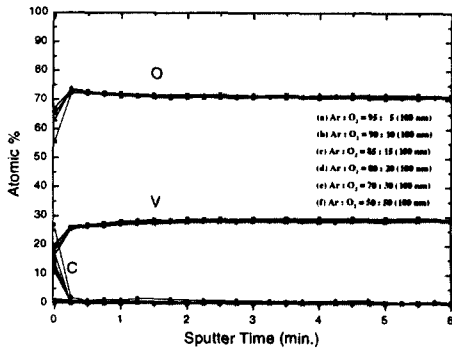


그림 1. 산소 분압에 따른 산화바나듐 박막의 AES 깊이 방향 조성 분석

Fig. 1. AES depth profiles of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressures

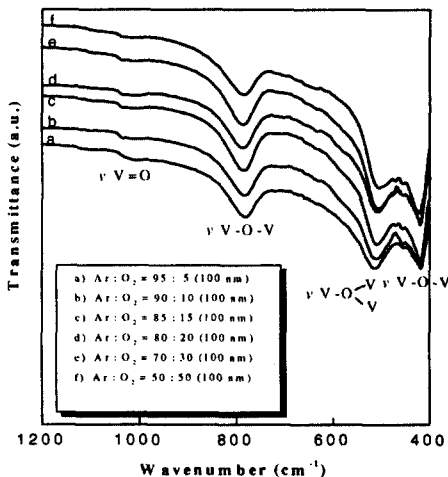


그림 2. 산소 분압에 따른 산화바나듐 박막의 FT-IR 스펙트럼

Fig. 2. FT-IR spectrums of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressures

그림 2는 여러 가지 산소 분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 조성을 분석하기 위한 FT-IR 분석 결과이다. 그림에서 보듯이 산소 분압이 달라짐에도 불구하고 증착된 박막의 조성은 모두  $V_2O_5$  상의 결합 특성<sup>14)</sup>을 나타냄을 알 수 있다.

그림 3은 산소 분압의 증가에 따른 증착된 산화바나듐 박막의 결정 특성을 보여 주는 XRD 분석 결과이다. 조성의 경우와는 다르게 결정성은 증착시  $O_2/Ar$ 비에 큰 의존성을 나타내었다. 상온에서 증착된 산화 바나듐은 증착시의  $O_2/Ar$ 비가 증가함에 따라 비정질에서 결정상으로 변하는 특성을 나타내었다.  $O_2/Ar$ 비가 15% 이하에서는 완전한 비정질 형태가 나타나다가  $O_2/Ar$ 비가 20%가 되면서 약간의 결정성 peak ( $V_2O_5(001)$  peak :  $2\theta = 20.3^\circ$ )이 나타난다.  $O_2/Ar$ 비가 더 증가하여 30% 이상이 되면 결정상의 산화바나듐이 증착되는 결과를 볼 수 있다. 이는 반응성 스퍼터링에 의하여 증착된  $SnO_2$ 의 경우와 동일한 결과이다<sup>15)</sup>. 이 결과는 산화바나듐의 전기화학적 특성이 비정질일 경우와 결정상일 경우 매우 큰 차이를 보이므로 용량과 가역성에서 더 우수한 특성을 보이는 비정질막<sup>9-12)</sup>을 얻기 위한 산소 분압을 결정하는데 매우 중요한 결과이다.

그림 4는 여러 가지 산소 분압에서 증착한 산화바나듐 박막의 SEM 분석 결과이다. 그림에서 보듯이 산

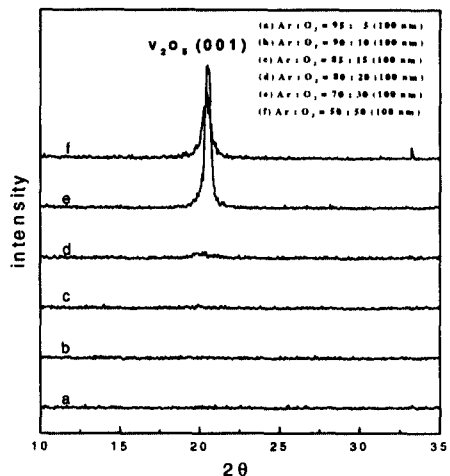


그림 3. 산소 분압에 따른 산화바나듐 박막의 XRD 패턴

Fig. 3. XRD pattens of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressures

소 분압이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있다. 또한 일반적인 결정립보다 큰 흰색의 덩어리들이 발견되는데 그 물질들은 금속의 바나듐 타겟이 반응성 스퍼터링에 의한 산소의 영향에 의해 오랜 시간 동안 증착할 경우 금속의 바나듐 타겟 표면에 산화바나듐이 형성되어 스퍼터링에 의해 표면의 산화 바나듐이 떨어져 나와 증착되어 나타나는 aging 현상이다<sup>16)</sup>. 이러한 덩어리가 많이 증착될 경우에는 막의 접착력이 떨어지고 또한 고상의 박막 전지의 제작에 있어서 cathode인 산화바나듐을 증착한 후 그 위에 고상의 전해질을 증착할 때 전해질과의 접착력에 문제가 되며 또한 전지 단락의 원인이 될 수도 있다. 따라서 이러한 산소에 의한 aging 영향을 최소화하기 위해서는 타겟에 가능한 한 산소의 영향을 적게 받도록 해야 하는데 이러한 방법으로는 산소를 아르곤과 혼합해서 진공조로 유입시키는 것이 아니라 기판 주변에 링 형태의 관으로 따로 주입시키는 방법이 있다. 이 경우 타겟 표면의 산소에 의한 aging 영향은 많이 감소하나 산소의 반응성이 낮아 아르곤과 산소의 비를 동일하게 놓고 실험을 해도  $V_2O_5$  상이 상당량 나타나는 결과를 얻었다. 따라서  $V_2O_5$  상을 얻으면서 타겟의 aging 영향을 최소화하기 위한 연구가 계속 진행될 것이다. 또한 이러한 aging 현상은 산소의 영향 뿐 만 아니라 스퍼터 방식에 따라서도 많은 영향을 받게 되는데 본 실험에서 사용한 스퍼터의 경우 down 방식이다. 스퍼터 방식에 따른 aging 영향 정도를 알아보기 위해 off-axis 방식으로 스퍼터링 실험을 한 결과 down 방식에 비해 aging 영향이 많이 감소하는 결과를 얻었다. 따라서 앞으로의 실험에서는 off-axis 방식으로 스퍼터링을 할 계획이다.

그림 5의 (a)는 5 %의  $O_2/Ar$ 비에서 증착한 비정질 산화바나듐 박막의 방전곡선이다. 첫 번째 방전곡선에서 상변화에 의한 plateau가 나타나지 않는 전형적인 비정질 박막의 특성을 나타낸다<sup>6, 17)</sup>. 이것은 박막의 상태가 그림 3의 XRD 분석 결과에서 나타난 바와 같이 비정질의 산화바나듐이라는 것을 의미한다. 그림 5의 (b)는 30 %의  $O_2/Ar$ 비에서 증착한 결정상의 산화바나듐 박막의 방전곡선으로 첫 번째 방전곡선에서 리튬의 주입에 따른 전형적인 결정상의  $V_2O_5$  상변화에 의한 plateau가 나타남을 알 수 있다<sup>18)</sup>. 특히 2.4 V 근처에서 나타나는  $\delta$ 상에서  $\gamma$ 상으로의 상변화에 의한 plateau는 비가역적인 반응<sup>19)</sup>으로 초기 용량의 감소의 원인이다. 즉, 첫 번째 방전 이후에도 용량의 감소를 수반하는 계속적인 비가역 반응이 나타나는데 이 원인은 증착된 박막내에 포함된 결정성  $V_2O_5$ 에 의한 것이다.

그림 4. 산소 분압에 따른 산화바나듐 박막의 SEM 표면 사진

Fig. 4. SEM surface images of vanadium oxide thin films with various oxygen partial pressures (a)  $O_2/Ar$  ratio : 5 % (b)  $O_2/Ar$  ratio : 20 % (c)  $O_2/Ar$  ratio : 50 %

그림 6은 증착된 산화바나듐 박막의 결정성에 따른 전지의 총 방전 사이클에 대한 방전용량 변화를 나타낸 곡선이다. (a)곡선은 5%의 O<sub>2</sub>/Ar비에서 증착한 비정질 산화바나듐 박막으로 초기용량의 30% 정도까지는 급격히 감소하다가 그 이후에는 비교적 안정한 사이클 특성을 나타내고 있다. 이러한 30%까지의 초기 용량 감소는 비정질 형태의 박막에 리튬 이온이 탈 삽입되면서 불안정한 부분으로 리튬 이온이 entrap되어 나타나는 현상<sup>20)</sup>으로 판단된다. 그 후 박막이 안정화되어 용량감소가 현저히 줄어드는 것을 볼 수 있다. 초기 용량감소 이후에 나타나는 지속적인 용량감소는 총 방전에 따른 리튬 이온의 탈 삽입이 계속되면서 전해질과 cathode 계면에서의 저항, cathode내의 리튬 이온의 확산에 따른 전지의

저항이 증가하여 나타나는 현상으로 보고 된 바 있다<sup>20)</sup>. 이에 반해 (b)곡선은 30%의 O<sub>2</sub>/Ar비에서 증착한 결정상의 산화바나듐 박막의 총방전 사이클에 대한 방전용량 변화 곡선으로 비정질 산화바나듐 박막 cathode에서 나타난 용량감소의 원인 이외에 결정상의 산화바나듐 박막이 반복적인 리튬의 주입으로 인해 V-O결합이 끊어지면서<sup>21)</sup> 비가역적인 반응이 계속되어 지속적인 용량의 감소는 비정질 박막에 비해 더 큰 폭으로 나타나고 있음을 알 수 있다. (a)와 (b)곡선의 200회 총 방전 후의 방전용량을 비교해 보면 (a)곡선의 방전용량이 60 μAh/cm<sup>2</sup>μm인데 비해 (b)곡선의 방전용량은 38 μAh/cm<sup>2</sup>μm 정도로 매우 낮은 결과를 볼 수가 있다. 이것은 산화바나듐 박막이 비정질일 경우가 결정상일 경우에 비해서 더욱 우수한 가역성을 가진다는 결과<sup>9-12)</sup>와 일치한다.

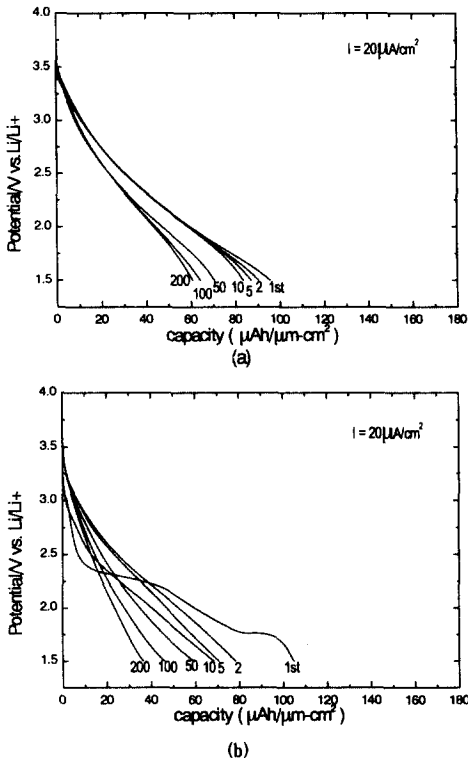


그림 5. 산소 분압에 따른 산화바나듐 박막의 방전 곡선

Fig. 5. Discharge curves of vanadium oxide thin films with different oxygen partial pressures (a) O<sub>2</sub>/Ar ratio : 5% (b) O<sub>2</sub>/Ar ratio : 30%

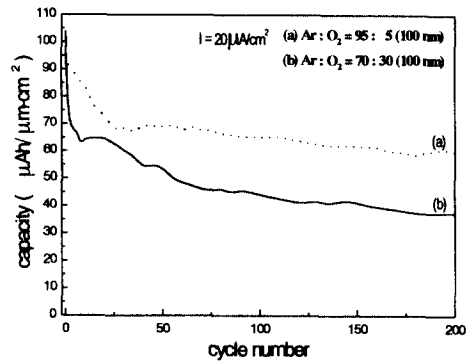


그림 6. 산소 분압에 따른 산화바나듐 박막의 방전 용량

Fig. 6. Discharge capacities of vanadium oxide thin films with different oxygen partial pressures (a) O<sub>2</sub>/Ar ratio : 5% (b) O<sub>2</sub>/Ar ratio : 30%

#### 4. 결 론

r.f. 반응성 스퍼터링에 의하여 산화바나듐 박막을 제작하였으며 산소 분압을 증가시키에 따라 비정질형에서 결정상의 산화바나듐 박막이 증착되었다. O<sub>2</sub>/Ar의 비가 15% 이하에서는 비정질 산화바나듐 박막이 얻어졌으며 20% 이상이 되면서 결정상의 산화바나듐 박막이 증착 되어지는 결과를 얻었다. 산화바나듐 박막의 전지 용량은 결정상일 경우 매 총 방전마다 현저한 용량 감소를 보여 200회의 총 방전 후에

는  $38 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$  정도의 낮은 용량을 보인 반면 비정질상일 경우에는 200회의 충방전 후에도  $60 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2\mu\text{m}$  정도를 유지하였으며 가역성에서도 결정상에 비해 매우 우수한 특성을 나타내었다. 따라서 산화바나듐 박막을 박막 전지의 cathode로 사용하기 위해서는 용량과 가역성에서 더 우수한 특성을 나타내는 비정질 박막을 얻는 것이 매우 중요하다. 즉 다른 cathode 물질들과 달리 상온 공정을 이용하여 용용이 다양한 박막 전지를 제작할 수 있다는 장점을 가진다.

### 참고 문헌

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. 변수일, '제 1회 리튬이차전지 강습회', 대전 한국과학기술원, 1997, 5, p. 33.
8. Johann Desilvestro and Otto Haas, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 5C, 1990.
9. D. Gourier, A. Tranchant, N. Baffier and R. Messina, *Electrochim. Acta*, 37, 2755, 1992.
10. Y. Sakurai, S. Okada, J. Yamaki and T. Okada, *J. Power Sources*, 20, 173, 1987.
11. A. C. Leech, J. R. Owen and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 9-10, 645, 1983.
12. T. Hirai, S. Okada and J. Yamaki, in "Proceedings of the Electrochemical Society of Japan", H121, 1986.
13. S. D. Hansen and C. R. Aita, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 3 (3), 660, 1985.
14. M. Benmoussa, E. Ibnouelghazi, A. Ben-nouna and E. L. Ameziane, *Thin Solid Films*, 265, 22, 1995.
15. 남상철, et. al, "Microelectromechanical system 소자를 위한 박막형 2차 전지용  $\text{SnO}_2$  음극 박막의 충방전 특성 평가", *진공학회지 투고 중*, 1999.
16. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury and C. F. Luck, *J. Power Sources*, 43-44, 103, 1993.
17. K. West, B. Zachau-Christiansen and T. Jacobsen, *J. Power Sources*, 43-44, 127, 1993.
18. C. Cartier, A. Tranchant, M. Verdaguer, R. Messina and H. Dexpert, *Electrochim. Acta*, 35, 889, 1990.
19. J. M. Cocciantelli, M. Menetrier, C. Delmas, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely and J. Labat, *Solid State Ionics*, 78, 143, 1995.
20. J. B. Bates, "Proceedings of the symposium on Thin Film Solid Ionic Device and Materials", Vol. 95-22, 137, 1996.
21. 박영신, 이병일, 주승기, *한국표면공학회지*, 30, 121, 1997.