

박막형 리튬이온 전지를 위한 template-free 3D SnO 음극 제작

김미리, 김기출*
목원대학교 대학원 지능정보융합학과
*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Fabrication of template-free 3D SnO anode for lithium ion thin film battery

Mee-Ree Kim, Ki-Chul Kim*

Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

요약

IoT(사물인터넷)시대의 도래로 초소형 전자소자에 대한 수요가 증가함에 따라 마이크로 스케일의 전력원, 센서 등을 집적화하기 위한 노력 또한 요구되고 있다. 이를 위해서는 고정밀 반도체공정이 필수적이다. 전기화학 반응을 이용하는 대부분의 응용분야에서 박막의 2차원(2D) 평면구조는 센서 감도가 낮고 출력이 낮은 한계가 존재한다. 이러한 한계를 극복하기 위해 비용과 시간이 많이 소요되는 리소그라피 패터닝, 플라즈마 에칭, ALD 공정과 같은 반도체 제조공정을 통해 3차원(3D)의 주기적인 미세구조를 제작한다. 본 연구에서는 3D 나노구조물을 형성시키기 위해 고가의 패터닝 공정 대신 효율적인 자가조립적성장(Self-assembled growth) mechanism을 통하여 에너지 저장소재 등 전기화학소재로 각광받는 SnO를 CVD(화학기상증착)를 이용하여 3차원 구조로 성장시켰다. 특히 2D like 구조와 3D like SnO 나노구조 활물질을 바인더 없이 집전체 위에 직접 성장시킨 후 전기화학적 특성 평가를 비교하여 활물질의 형상 및 구조에 따른 경향성을 연구하였다. 이는 다른 전이금속 재료에도 폭넓게 적용될 수 있는 효율적인 3D 나노구조물 성장 방법으로 높은 비표면적을 필요로 하는 모든 전기화학반응소자의 소재로 쓰일 수 있어, 에너지 저장소재 뿐만 아니라 다양한 마이크로소자 개발에 응용될 것으로 기대한다.

1. 서론

사물 인터넷 (IoT: Internet of Things) 시대가 도래함에 따라 마이크로 전자 장치에 대한 수요가 증가하고 있다. 마이크로 전자 기계 시스템 (MEMS: Microelectromechanical system)기술로 제작되는, 초소형 자율센서 및 이식형 의료 기기 그리고 전원 공급 장치 등을 칩 하나로 통합하는 On-chip 디바이스를 구현하는데 고정밀 반도체공정이 필수적이다[1].

일반적인 2차원 박막의 경우, 센서의 감도가 낮고 출력도 제한되는 한계점이 있어서, 다양한 선행연구로 3차원 (3D, 3-Dimensional) 구조로 전극의 비표면적을 높여 전기화학적 퍼포먼스를 향상시킨 바 있다[2]. 이러한 연구결과는 빠른 전기화학 반응을 위해 이온 확산 길이를 줄이고, 동시에 더 많은 반응을 위해 비표면적을 확대시키는 이점을 명확하게 보여준다[3].

기존의 박막 공정에서 3D 나노구조물을 형성시키기 위해 lithography 같은 고가의 패터닝 기술을 사용한 바 있다[4]. 하지만 공정단가의 상승은 소자단가의 상승으로 이어져 생산

성을 저하시킨다. 반면 Nano crack[5], Tilted growth[6], Nano wall[1] 등의 자가조립적성장 (Self assembled growth) mechanism을 이용하면 많은 공정 비용과 시간을 절감할 수 있다.

본 연구에서 언급하는 Self-assembled growth mechanism은 graphene이 갖는 표면작용기를 이용한 것이다. Graphene 표면의 carboxyl 및 hydroxyl 기는 성장되는 재료의 nucleation site 역할을 할 수 있어 Self-assembled growth에 활용된 바 있다[7]. 뿐만 아니라 Graphene은 우수한 전도성, 높은 기계적 유연성, 화학적 안정성을 갖는 전극 재료로서 리튬 이온 전지용으로 744 mAh/g의 높은 이론 전기용량을 갖는 음극물질 SnO와 함께 많은 주목을 받고 있다[8].

본 연구에서는 열화학 기상증착법을 이용하여 증기수송법으로 3차원 SnO 나노구조를 갖는 박막형 리튬이온전지 음극을 제작하였고, CR2032 코인셀형 리튬이온전지를 제작하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

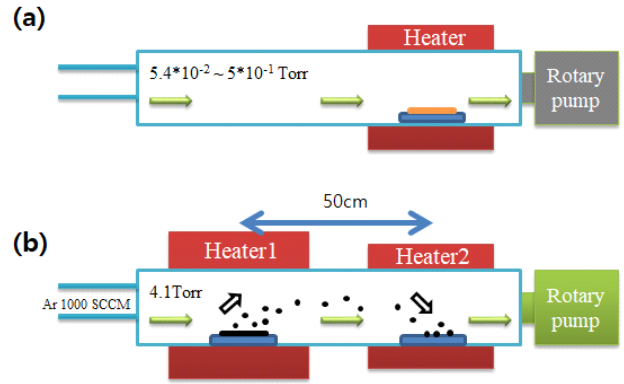
2-1. 단일층 그래핀 성장

Fig. 1 (a)에 나타낸 것과 같은 thermal CVD 시스템을 통해 Cu 포일(Alfa Aesar, 99.8%, #13382) 촉매를 이용하여 고품질의 대면적 단일층 그래핀(SLG)을 합성했다. Cu 포일을 H₂ 분위기 하에서 석영 튜브 내부에서 1000 °C까지 가열한 후, H₂:CH₄ = 10:15(SCCM)의 가스 혼합물을 흘려주면서 20분 동안 Cu 포일 위에 graphene을 성장시켰다. 성장된 graphene위에 PMMA(950 PMMA A6)를 3000rpm으로 30초 동안 스핀 코팅하였다. PMMA/그래핀/금속 촉매를 0.1M ammonium persulfate solution (APS)에 부유시켜 금속 촉매를 에칭하였다. 금속 에칭 공정 후, PMMA/그래핀 필름을 신선한 DI수 표면에서 5분 동안 3회 이상 세척하여 고품질의 SLG를 얻었다.

2-2. SLG\3D SnO 나노구조물 성장

SnO 나노구조물의 합성은 Fig. 1 (b)에 나타낸 것과 같은 two-zone thermal CVD 시스템을 사용하여 SLG 위에 성장시켰다. thermal CVD 시스템은 2인치 외경의 석영관(quartz tube)으로 chamber가 이루어져 있으며, powder 형태인 원료 물질을 기상화(vaporization) 시키는 heater 1과 기판의 온도를 독립적으로 제어할 수 있는 heater 2의 거리를 조절할 수 있다. SnO 나노구조물을 합성하기 위한 source는 SnO₂ 파우더(99.9% Trace Metals Basis, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 원료물질을 알루미늄 도가니(alumina crucible) 안에 담아 석영관 안에 넣고 heater 1의 중심부에 위치시켰다. SLG이 전사된 기판을 quartz plate 위에 정렬시킨 뒤 일정한 온도로 제어되는 heater 2의 중심에 위치시켰다. MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 고순도 Ar(99.999%)을 이송가스로 사용하여 1000 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute)으로 흘려주는 상태에서 heater 1과 heater 2를 3시간동안 각각 1070 °C 및 424 °C로 가열하였다. 이때 gate valve를 조절하여 챔버의 압력을 545 Pa(4 Torr)이 되도록 하였고, CVD 챔버의 압력은 전기용량형 압력계(capacitance manometer)로 측정하였다. CVD 시스템에서 SnO 나노구조물이 성장되는 기판의 온도는 K-type thermocouple로 측정하였다.

성장된 SnO 나노구조물의 표면형상을 전계방출형 주사전자현미경 (JEOL, JSM-6500F, FE-SEM)을 이용하여 분석하였고, 성장된 SnO 나노구조물의 결정학적 특성은 Raman spectroscopy (NOST, FEX)와 X-Ray diffractometer (Rigaku, SmartLab)로 분석하였다.

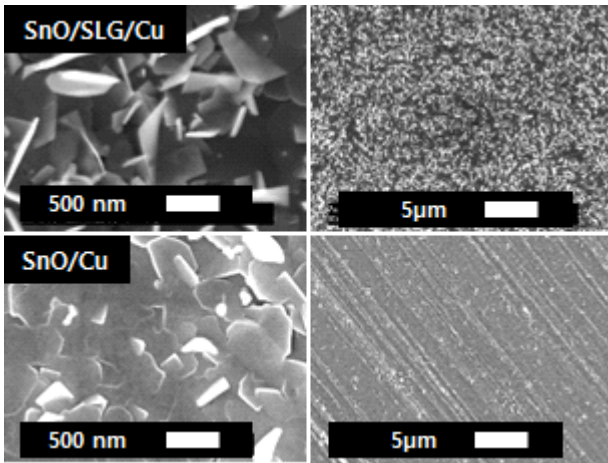


[그림 1] Schematic diagram of (a) one-zone thermal CVD system (b) two-zone thermal CVD system

3. 실험결과 및 고찰

FE-SEM을 사용하여 Cu와 SLG/Cu 기판 위에 성장한 SnO 나노구조의 표면 모양을 분석하였다. 결과는 그림 2에 나타났다. SnO 나노구조의 형태는 성장하는 기판에 따라 명확한 차이를 보인다. SLG/Cu 기판 위에 있는 SnO 나노구조는 vertical freestanding 나노구조를 나타낸다. 이러한 3차원적인 나노구조의 형태는 450-750 나노미터 크기의 사각형 모양 나노플레이트로, 두께는 100 나노미터 미만이다. 한편, Cu (; SLG 없는) 기판 위에 있는 SnO 나노구조의 형태는 일부 사각형 모양 나노플레이트를 포함한 기울어진 나노구조를 나타낸다. 이 사각형 모양 나노플레이트의 크기는 450-500 나노미터이며 두께는 100 나노미터 미만으로 동일하다.

이렇게 CVD를 통해 성장시킨 3차원 SnO 나노구조를 이용하여 박막형 리튬이온 배터리를 제작하였다. 3D SnO 나노구조의 활물질은 바인더 없이 저렴하고 간단한 공정으로 집전체 위에 직접 성장됐다. 3D SnO 나노구조의 표면 형태는 FE-SEM 및 AFM으로, 3D SnO 나노구조의 결정학적 특성은 XRD와 Raman 분광학을 통해 확인되었다. 그 결과 3D SnO 나노구조는 증기 수송 방법에 의해 SLG(single layer graphene) 위에 균일하게 성장되었다. 3D SnO 나노구조의 유효 표면적은 SiO₂/Si 기판의 SnO 나노구조와 비교하여 4.4 배 이상 나타난다. 전기화학적 특성을 확인하기 위해 충방전 분석, 순환전압전류분석, EIS(전기화학적 임피던스 분광학) 분석을 실시하였다. 유효 표면적이 증가함에 따라 비축전용량은 525mAh/g에서 802mAh/g으로 향상되었습니다. 또한, 그래핀의 위치에 따른 전기화학적 평가를 통해 박막전지의 인터페이스 제어가 수명특성에 어떤 영향을 미치는지 연구하였다.



[그림 2] FE-SEM images of SnO\SLG\Cu electrode(upper) and SnO\Cu electrode(lower)

4. 결론

본 연구에서는 높은 비표면적을 갖는 3D SnO 음극소재를 template-free 공정으로 Cu 집전체 위에 직접 성장시켰다. 또한 2차원적 구조를 갖는 SnO\Cu 전극도 thermal CVD를 이용하여 기상수송법으로 제작하였다. 3차원 구조를 갖는 3D SnO\Graphene\Cu 전극은 2차원 구조의 전극과 비교하여 높은 비표면적 특징으로 인하여 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 것으로 전망된다.

Acknowledgement : 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2022R1F1A1074745).

참고문헌

[1] Q. Xia et al, "Tunnel Intergrowth Li_xMnO_2 Nanosheet Arrays as 3D Cathode for High-Performance All-Solid-State Thin Film Lithium Microbatteries", *Advanced Materials*, Vol. 33, No. 2003524, 2020.

[2] A. A. Talin et al, "Fabrication, Testing, and Simulation of All-Solid-State Three-Dimensional Li-Ion Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 8, pp. 32385-32391, 2016.

[3] S. Sun et al, "Self-standing oxygen-deficient $\alpha\text{-MoO}_{3-x}$ nanoflake arrays as 3D cathode for advanced all-solid-state thin film lithium batteries", *Journal of Materiomics*, Vol. 5, pp. 229-236, 2019.

[4] E. Mills et al, "Silicon nanopillar anodes for lithium-ion batteries using nanoimprint lithography with flexible

molds", *Journal of Vacuum Science & Technology B*, Vol. 32, No. 6, 2014.

[5] B. Henkel et al, "Self-organized nanocrack networks: a pathway to enlarge catalytic surface area in sputtered ceramic thin films, showcased for photocatalytic TiO_2 ", *Nanotechnology*, Vol. 29, No. 3, 2017.

[6] J. Rodríguez et al, "Reactively Sputter-Deposited Titanium Oxide Coatings with Parallel Penniform Microstructure", *Advanced Materials*, Vol. 12, pp. 341-343, 2000.

[7] Y. Deng et al, "The developments of SnO_2 /graphene nanocomposites as anode materials for high performance lithium ion batteries: A review", *Journal of Power Sources*, Vol. 304, pp. 81-101, 2016.

[8] D. Wang et al, "Layer by layer assembly of sandwiched graphene/ SnO_2 nanorod/carbon nanostructures with ultrahigh lithium ion storage properties", *Energy Environ. Sci.*, Vol. 6, pp. 2900-2906, 2013.