

# RF 마그네트론 스퍼터링 공정에서 다양한 증착 파워에 따른 $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>의 형상변화 연구

김미리<sup>1</sup>, 김기출<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>목원대학교 대학원 지능정보융합학과, <sup>2</sup>목원대학교 신소재화학공학과

\*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

## A Study on the Morphology Evolution of $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> with Various RF Magnetron Sputtering Powers

Mee-Ree Kim<sup>1</sup>, Ki-Chul Kim<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

<sup>2</sup>Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

### 요 약

마이크로 전자장치에 대한 수요가 지속적으로 증가함에 따라 마이크로 전자장치의 전원공급장치 및 센서 등을 집적화하기 위한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 마이크로 전자장치의 전원 및 센서의 집적을 위해서는 고정밀 반도체공정이 필수적이다. 또한 2차원(2D, 2-Dimensional) 박막보다는 3차원(3D, 3-Dimensional) 나노구조로 비표면적을 크게 하여 전기화학적 퍼포먼스를 향상시키고자 노력하고 있다. 본 연구에서는 증착 공정에서 3D 나노구조물을 형성시키기 위하여 고가의 패터닝 공정 대신 효율적인 자기조립성장(Self-assembled Growth) Mechanism을 이용하여 에너지 저장소재 및 전기화학소재로 주목을 받고 있는  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>를 3D Nanowalls 구조로 증착하였다. 특히 증착 공정에서 파워의 변화가  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>의 형상변화에 미치는 영향을 조사하였다. 연구결과 RF 마그네트론 스퍼터링 증착 파워가 증가할수록 3D Island Growth가 우세하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 연구결과는 높은 비표면적을 필요로 하는 전기화학반응소자의 제작에 적용할 수 있고, 에너지 저장소재 뿐만 아니라 다양한 마이크로소자 개발에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

### 1. 서론

사물 인터넷 (IoT: Internet of Things) 시대가 도래함에 따라 마이크로 전자장치에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 특히 MEMS(Microelectromechanical System)기술로 제작되는, 초소형 센서, 이식형(Implantable) 의료기기 및 전원 공급 장치 등을 칩 하나로 통합하여 제작하는 On-chip 디바이스를 구현하기 위해서는 반도체 공정이 필수적이다[1].

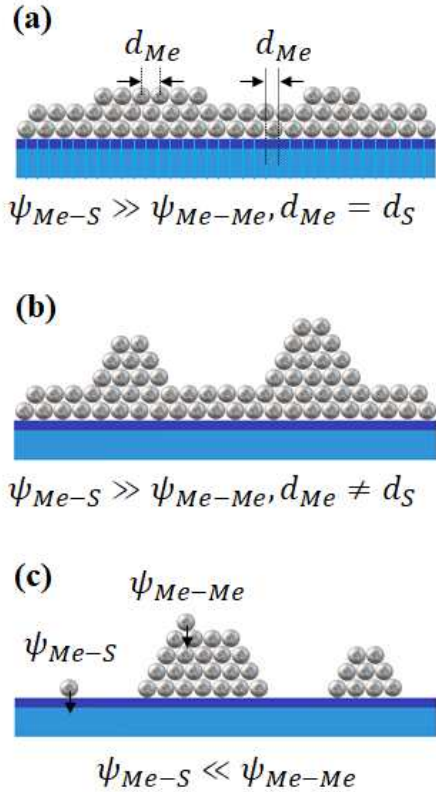
일반적으로 2차원(2D, 2-Dimensional)의 평면구조를 갖는 박막의 형태로 센서 및 배터리와 같은 전기화학적 반응을 이용하는 소자를 제작할 경우, 소자의 감도, 효율, 출력 등이 낮아서 고성능의 소자를 구현하는데 한계가 있다. 따라서 3차원(3D, 3-Dimensional) 구조로 비표면적을 크게 하여 전기화학적 퍼포먼스를 향상시킨 선행연구들이 보고되었다[2]. 이러한 연구결과는 빠른 전기화학 반응을 구현하기 위하여 이온 확산 길이를 줄이고, 동시에 더 많은 반응이 가능하도록 비표면적을 크게 했을 때의 이점을 명확하게 보여준다[3].

반도체 공정에서 3D 나노구조물을 형성시키는 일반적인 방법은 Photolithography와 같은 고가의 패터닝 기술과 에칭 공정을 적용해야 한다[4]. 하지만 이러한 공정은 소자의 생산

단가의 상승으로 이어져 가격경쟁력을 저하시킨다. 반면에 Nano Crack[5], Tilted Growth[6], Nanowalls[1] 등의 자기조립성장(Self-assembled Growth) Mechanism을 이용하면 공정비용과 시간을 절감할 수 있다.

진공 증착 공정에서 박막의 Growth Mode는 증착되는 물질과 기판 원자들 간의 상호작용에 의해 결정되며, 3가지 성장모드의 성장 메커니즘을 그림 1에 나타내었다[7]. 그림 1 (a)는 Frank-van der Merwe Growth Mode로, 금속 원자-금속 원자간의 상호작용 에너지( $\psi_{Me-Me}$ ) 보다 금속 원자-기판 원자간의 상호작용 에너지( $\psi_{Me-S}$ )가 매우 강하고 금속 원자간의 거리( $d_{Me}$ )와 기판 원자간의 거리( $d_S$ )가 같을 때 원자가 한 층 한층이 적층되어 Layer-by-Layer Growth 라고도 부른다. 그림 1 (b)는 Stranski-Krastanov Growth Mode로, 금속 원자-금속 원자간의 상호작용 에너지( $\psi_{Me-Me}$ ) 보다 금속 원자-기판 원자간의 상호작용 에너지( $\psi_{Me-S}$ )가 매우 강하지만, 금속 원자간의 거리( $d_{Me}$ )와 기판 원자간의 거리( $d_S$ )가 같지 않을 때 Layer-by-Layer Growth가 진행되다가 3D Island Growth가 나타나는 양상을 보인다. 마지막으로 그림 1 (c)는 Volmer-Weber Growth Mode로, 금속 원자나 기판 원자간 거리에 상관없이 금속 원자-금속 원자간의 상호작용 에너지( $\psi_{Me-Me}$ ) 보다 금속 원자-기판 원자간의 상호작용 에너지( $\psi_{Me-S}$ )가 매우 약할 때 3D Island Growth의 양상을 보인다.

## 2. 실험 방법



[그림 1] 원자간의 상호작용 에너지 차이에 따른 성장 모드 메커니즘의 개략도 (a) Frank-van der Merwe 성장 모드, (b) Stranski-Krastanov 성장 모드, (c) Volmer-Weber 성장 모드

Growth Mode의 차이를 이용한 3D 나노구조물의 성장은 다양한 물질과 응용에 대하여 보고되었다[1, 4-6]. 특히 에너지 저장소자의 재료로 전이 금속 중 Mo은 Multivalence 상태이며, Li과 가역적으로 반응하고,  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>의 경우 층상구조를 가지고 있으며, 1117 mAh/g 이라는 높은 이론적 용량을 가지고 있어 주목을 받고 있다[8].  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>(Orthorhombic-MoO<sub>3</sub>),  $\beta$ -MoO<sub>3</sub>(Monoclinic-MoO<sub>3</sub>) 및 h-MoO<sub>3</sub>(Hexagonal-MoO<sub>3</sub>)의 결정학적 상(Phase)을 갖는 MoO<sub>3</sub>는 결정상에 따라 서로 다른 전기화학적 성능을 나타내며, 그중에서  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>의 경우 Pseudocapacitors로서의 특성을 보이면서 높은 이론 용량(1005 C/g)을 갖기 때문에 독성을 갖고 있고, 단가가 비싼 산화 루테튬(Ruthenium Oxide)을 대체할 물질로 주목을 받고 있다[9].

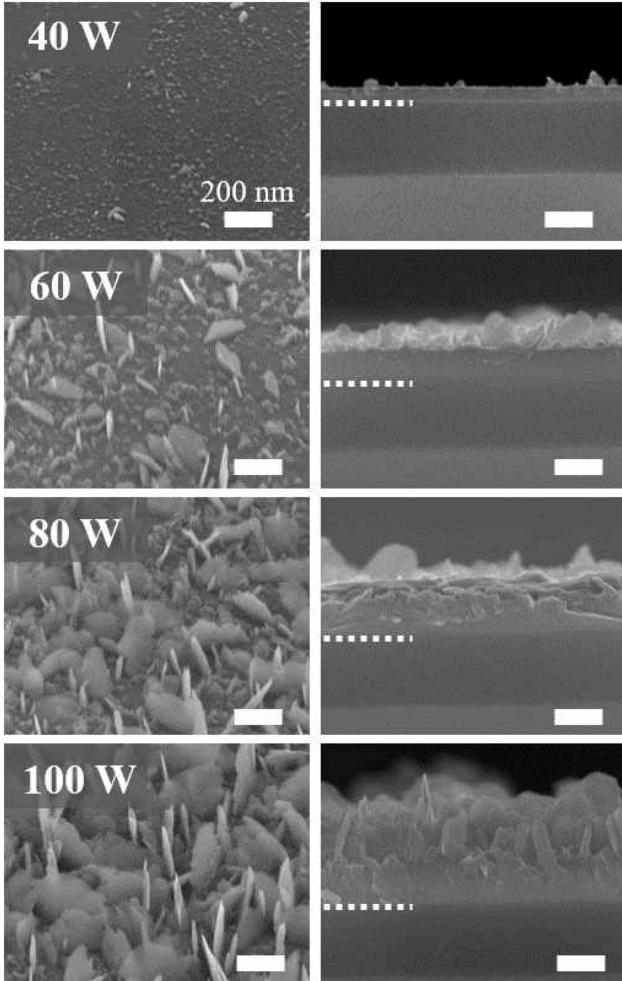
본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에서 증착 파워의 변화가  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>의 표면형상에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 스퍼터링 파워가 증가할수록 3D Island Growth가 우세하게 나타난다는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 MoO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> 원자간의 상호작용이 증가함에 기인하며 다른 금속 재료에도 폭넓게 적용될 수 있는 효율적인 3D 나노구조물 성장 방법이다. 따라서 이러한 연구결과는 높은 비표면적을 필요로 하는 에너지 저장소자, 나노센서, 광소자 등의 3D 나노구조 형성에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

RF 마그네트론 스퍼터링 공정에서 파워의 변화가  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>의 형상변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 기판의 온도와 증착 파워를 정밀하게 조절 가능한 3 Gun RF Magnetron Sputter System을 이용하여 다양한 스퍼터링 파워로 Mo 산화물을 증착하였다. 기판은 초음파 세척된 Si 웨이퍼(SiO<sub>2</sub>(300 nm)/Si)를 사용하였고, 직경 3 인치 크기의 Mo Target(99.95 %, Kurt J. Lesker)을 사용하여 스퍼터링 된 물질과 O<sub>2</sub> Gas를 반응시키는 Reactive Sputtering 방법으로 증착하였다. 증착 전 Base Pressure는  $3 \times 10^{-7}$  Torr( $3.9 \times 10^{-5}$  Pa) 이하였고, MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 고순도 O<sub>2</sub>(99.999 %) 가스와 고순도 Ar(99.999 %) 가스를 각각 10 SCCM (Standard Cubic Centimeters per Minute), 40 SCCM으로 흘려주었다. Working Pressure는 3 mTorr(0.39 Pa)로 조절하였다. 타겟에서 기판까지의 거리는 10 cm이었고, 기판의 온도는 100 °C로 유지하였다. 타겟에 인가하는 스퍼터링 파워를 40 W, 60 W, 80 W, 100 W로 조절하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Si wafer 위에 성장된  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 나노구조물의 표면형상을 전계방출형 주사전자현미경 (JEOL, JSM-6500F, FE-SEM)으로 분석하였고 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 왼쪽 옆에는 스퍼터링 파워를 변화시키면서 성장된 나노구조물의 표면형상을 나타내었고(45° Tilted Image), 오른쪽 옆에는 스퍼터링 된 나노구조물의 두께와 단면구조를 확인하기 위하여 Cross-sectional FE-SEM 이미지를 나타내었다. 스퍼터링 파워가 증가될수록 스퍼터링 된  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> 나노구조물이 2D 박막의 형태에서 Freestanding Nanowalls과 같은 3D 형태로 성장하는 것을 확인할 수 있다. 스퍼터링 파워 40 W 조건에서는 그림 1 (a)의 Layer-by-Layer 성장이 우세하며, 모든 성장 조건에서 공통적으로 110 ~ 120 nm 정도 두께의 박막이 관찰된다. 스퍼터링 파워가 증가함에 따라 Island Growth에 의해 Nanowalls이 Freestanding 하게 성장되었다. 특히 100 W의 경우에는 Nanowalls의 높이가 약 330 nm까지 높게 성장되었다.

결론적으로, 동일한 기판온도에서 스퍼터링 파워가 증가되면 증착되는 나노구조물은 3D Nanowalls 형태로 성장하며 Nanowalls의 높이와 크기가 증가한다. 즉 3D Island Growth가 우세하게 나타남과 동시에 Layer-by-Layer Growth가 억제되는 확인할 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 MoO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> 원자간의 상호작용 에너지가 증가한 것에 기인하는 것으로 판단된다.



[그림 2] 스퍼터링 증착 파워 변화에 따른 3차원 MoO<sub>3</sub> 나노구조물의 FE-SEM 이미지. 모든 이미지의 배율은 20만배이고, scale bar는 200 nm임. 특히 Si 웨이퍼의 SiO<sub>2</sub>층과 스퍼터링 된 MoO<sub>3</sub>층을 용이하게 구분할 수 있도록 흰색 점선으로 표시하였음

#### 4. 결론

본 연구에서는 RF 마그네트론 공정에서 스퍼터링 파워의 변화가 α-MoO<sub>3</sub>의 나노구조물의 표면형상에 미치는 효과에 대하여 조사하였다. 그 결과 스퍼터링 파워가 증가할수록 3D Island Growth가 우세하게 나타난다는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 MoO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> 원자간의 상호작용 에너지가 증가하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 3D Nanowalls의 성장 메커니즘은 다른 금속 재료에도 폭넓게 적용될 수 있으며, 높은 비표면적을 필요로 하는 모든 전기화학반응소자의 제작에 적용될 수 있어서, 에너지 저장소자 뿐만 아니라 센서, 광소자 등 다양한 마이크로소자 개발에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

**Acknowledgement** : 본 연구는 2021년도 산학협동재단의 지원을 받아 수행되었음. (This work was supported by Korea Sanhak Foundation(KSF) in 2021.)

#### 참고문헌

- [1] Q. Xia et al, “Tunnel Intergrowth Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub> 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 α-MoO<sub>3-x</sub> 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<sub>2</sub>”, *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] W. J. Lorenz et al, “2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization - an atomistic view by in situ STM”, *Surface Science*, Vol. 335, pp. 32-43, 1995.
- [8] Z. Xu et al, “MoO<sub>3</sub>/Carbon Dots Composites for Li-Ion Battery Anodes”, *Chemistry of Nanomaterials for Energy, Biology and More*, Vol. 5, No. 7, pp. 921-925, 2019.
- [9] N. G. Prakash et al, “High Performance One Dimensional α-MoO<sub>3</sub> Nanorods for Supercapacitor Applications”, *Ceramics International*, Vol. 44, No. 8, pp. 9967-9975, 2018.