

RF 마그네트론 스퍼터링 공정에서 산소 분압 변화에 따른 바나듐 옥사이드 나노구조의 형상 제어

이민규¹, 김기철^{1*}

¹목원대학교 신소재화학공학과

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

Morphology Control of Vanadium Oxide Nanostructures with Various Oxygen Partial Pressures in RF Magnetron Sputtering Process

¹Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

요 약

오산화 바나듐(Vanadium Pentoxide, 이하 V_2O_5)은 다른 바나듐 옥사이드(Vanadium Oxide)들에 비해 안정한 바나듐 산화물이며, 층상 구조를 가지고 있어 리튬이온전지의 양극소재로 주목을 받고 있는 기능성 소재이다. 본 연구에서는 바나듐 옥사이드 나노구조물의 형상을 제어하기 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에서, 산소 분압과 증착 시간을 변화시키면서 바나듐 옥사이드 박막을 증착하였다. 증착된 박막의 표면 형상을 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 관찰하였고, 결정학적 특성은 Raman Spectroscopy로 평가하였다. 분석 결과 스퍼터링 공정에서의 산소 분압이 바나듐 옥사이드 나노구조물의 형상에 영향을 주는 것을 확인하였다. 산소분압이 낮을수록 3차원 나노구조물이 활발하게 형성되었다. 2차원 V_2O_5 박막에 비해 높은 표면적을 갖는 3차원 V_2O_5 나노구조물은 리튬이온전지의 양극소재 및 가스센서 등 다양한 응용분야에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

1. 서론

바나듐 옥사이드(Vanadium Oxide)는 매우 다양한 산화 상태(VO , VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , V_3O_5 , V_3O_7 , V_4O_9 , V_6O_{11} , V_6O_{13} , V_7O_{16} ...)로 존재하는데, 그 중 오산화 바나듐(V_2O_5)이 가장 안정한 바나듐 산화물이다[1, 2]. V_2O_5 는 층상 구조를 갖는 n형 반도체 소재로서, 트랜지스터, 고감도 가스 센서, 압전 재료, 촉매, 수소 저장 재료, 화학센서 및 바이오센서와 같은 많은 분야에 응용되고 있으며, 저렴한 가격과 높은 에너지 밀도로 인하여 리튬이온전지의 양극 소재로 주목을 받고 있다[2, 3]. 이러한 V_2O_5 박막을 증착하는 방법으로 이온 빔 증착법(Ion Beam Deposition)[4], 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, PLD)[5, 6], 스퍼터링법(Sputtering)[7], 열 증착법(Thermal Evaporation)[8], 스프레이 열분해법(Spray Pyrolysis)[9], 졸-겔법(Sol-Gel)[10], 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)[11]과 같은 다양한 방법들이 있다. 이 중에서 스퍼터링법은 박막의 두께 균일성과 균질성 및 재현성이 우수하고, 공정변수 조절에 따른 막질 제어가 용이한 장점이 있다[7, 12].

따라서 본 연구에서는 스퍼터링 공정에서 산소 분압에 따른 바나듐 옥사이드 나노구조물의 형상 변화를 조사하였다.

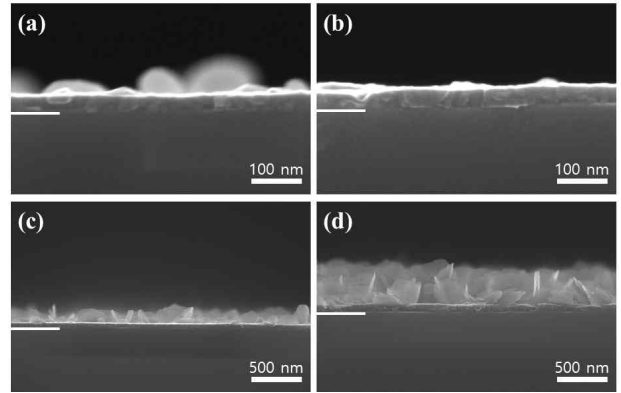
바나듐 옥사이드 나노구조물을 지름 2인치의 바나듐 타겟(순도 99.96%, 지름 50 mm, 태원과학㈜)을 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템으로 증착하였다. 증착의 기판은 Si 웨이퍼($SiO_2(300\text{ nm})/Si$)를 사용하였고, 기판은 아세톤, 에탄올, 탈이온수(Deionized Water) 속에서 각각 5분씩 초음파 세척한 뒤, 질소 가스 Gun으로 건조시켜 준비하였다. 초기 진공도는 터보 분자펌프(Turbo Molecular Pump)를 이용하여 5.0×10^{-7} Torr 이하로 유지하였고, 기판 히터를 이용하여 기판의 온도를 200 °C로 일정하게 유지하였다. 질량 유량 제어기(Mass Flow Controller, MFC)를 이용해 고순도 아르곤(Ar, 99.999 %) 가스와 고순도 산소(O_2 , 99.999 %) 가스를 흘려주었고 실험에서의 산소 분압은 18 %, 9.1 %, 5 %로 조절하였다. 공정 압력은 게이트 밸브(Gate Valve)를 조절하여 3 mTorr로 유지하였고, 바나듐 타겟과 기판과의 거리는 100 mm, RF 파워는 200 Watt로 고정하였다.

스퍼터링 된 바나듐 옥사이드 나노구조물의 표면 형상을 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 관찰하였고, 결정학적 특성을 Raman Spectroscopy로 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

다양한 산소 분압조건에서 Si 기판 위에 스퍼터링 된 바나듐 옥사이드 나노구조물의 표면 형상을 전계방출형 주사전자 현미경(FE-SEM)으로 관찰하였고, 그 결과를 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1]의 (b)와 (d, f)를 비교하면 산소 가스 분압이 18 %에서 9.1 %, 5 %로 낮아지면서 V_2O_5 박막에서의 3D Nanowalls의 밀도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 (c, d)와 (e, f)를 비교하면 산소 가스 분압이 9.1 %에서 5 %로 낮아졌지만 박막 표면에서의 3D Nanowalls의 밀도는 크게 차이가 나지 않는다. 또한 (e, f)와 (g, h)를 비교하면 증착시간이 1 시간에서 2 시간으로 늘어나면서 3D Nanowalls의 밀도가 뽀뽀하게 증가하였다.

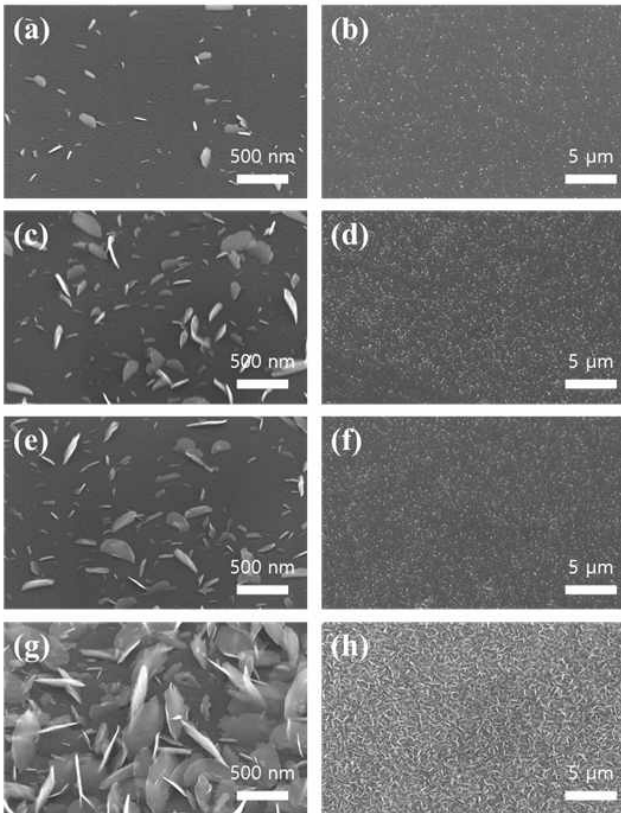
각각 다른 산소 가스 분압으로 스퍼터링 된 바나듐 옥사이드 나노구조물의 두께 및 단면구조를 관찰하기 위하여 Cross-sectional FE-SEM을 분석하였고, 그 결과를 [그림 2]에 나타내었다. 박막 증착의 경우에 원자들 간의 상호작용 에너지에 따라서 Frank-van der Merwe 성장모드(Layer-by-Layer Growth), Stranski-Krastanov 성장모드(3D Island Growth on Top of Predeposited Thin-layer), Volmer-Weber 성장모드(3D Island Growth)가 있다.



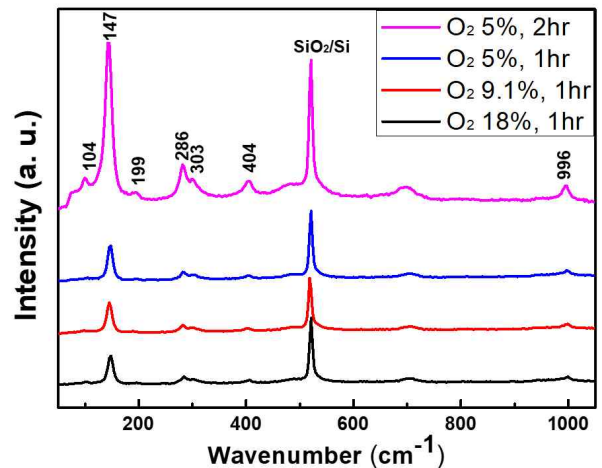
[그림 2] 다양한 산소 가스 분압과 증착시간으로 스퍼터링 된 바나듐 옥사이드 나노구조물의 Cross-sectional FE-SEM 이미지. (a) O_2 18 %, 1 시간, 50만배, (b) O_2 9.1 %, 1 시간, 50 만배, (c) O_2 5 %, 1 시간, 10 만배, (d) O_2 5 %, 2 시간, 10 만배 (기판의 SiO_2 층과 스퍼터링 된 바나듐 옥사이드 나노구조물의 경계를 구분하기 용이 하도록 흰색의 실선을 부분적으로 표시하였음)

[그림 2]의 (a)와 (b)는 산소 가스 분압이 18 %, 9.1 %인 경우인데, Frank-van der Merwe 성장모드(Layer-by-Layer Growth) 또는 Stranski-Krastanov 성장모드(3D Island Growth on Top of Predeposited Thin-layer)인 것을 확인할 수 있다. (c)와 (d)는 산소 가스 분압이 5 %인 경우로서 Volmer-Weber 성장모드(3D Island Growth)로 3D 나노구조물이 성장된 것을 확인할 수 있다.

다양한 공정조건으로 스퍼터링 된 바나듐 옥사이드 나노구조물의 결정상을 확인하기 위하여 Raman Spectroscopy 분석을 하였고, 그 결과를 [그림 3]에 나타내었다. 파수 104, 147, 286, 303, 404, 996 cm^{-1} 에서 V_2O_5 결정상의 Raman 특성 피크가 관찰되었다[13]. 특히 산소 가스 분압 5 %에서 2 시간동안 스퍼터링 된 시료의 Raman 피크 강도가 매우 강하게 측정되었다. 이것은 [그림 2] (d)에서 볼 수 있는 것처럼 3D V_2O_5 나노구조물이 두껍고 조밀하게 성장되었기 때문이다.



[그림 1] 다양한 산소 가스 분압과 증착시간으로 스퍼터링 된 바나듐 옥사이드 나노구조물의 FE-SEM 이미지. (a-b) O_2 18 %, 1 시간, (c-d) O_2 9.1 %, 1 시간, (e-f) O_2 5 %, 1 시간, (g-h) O_2 5 %, 2 시간, (a, c, e, g) 10만배, (b, d, f, h) 1만배



[그림 3] 다양한 산소 가스 분압과 증착시간으로 스퍼터링 된 바나듐 옥사이드 나노구조물의 Raman Spectra

결론적으로, 산소 가스 분압이 18 %에서 9.1 %, 5 %로 낮아짐에 따라 V_2O_5 박막의 표면에 3D Nanowalls이 조밀하게 성장되는 것을 관찰할 수 있다. 산소 가스 분압이 9.1 %인 경우와 5 %인 경우, 박막 표면에서 성장된 3D Nanowalls의 밀도 차이는 크지 않았지만 단면 FE-SEM 분석을 통하여 성장 모드가 다르다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 증착 시간이 증가함에 따라 V_2O_5 박막에서의 3D Nanowalls의 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 높은 에너지 밀도를 가지고 있으며, 또한 층상 구조를 갖고 있어서 리튬이온전지의 양극소재로 주목을 받고 있는 3D V_2O_5 나노구조물의 스퍼터링 조건에 대하여 조사하였다. 특히 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에서 산소 가스의 분압에 의해 3차원 V_2O_5 나노구조물의 표면형상을 제어할 수 있음을 확인하였다. 연구 결과 산소 가스 분압이 박막 표면의 3D Nanowalls의 성장에 영향을 주었다. 특히 산소가스 분압 5 %에서 높은 표면적을 갖는 3D V_2O_5 Nanowalls이 촘촘하고 균일하게 성장되었다. 이러한 3D V_2O_5 Nanowalls은 높은 표면적 특성으로 인하여 고성능 리튬이온전지의 양극소재로 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] Manil Kang et al, "Conductivity, carrier density, mobility, Seebeck coefficient, and power factor in V_2O_5 ", *Thermochimica Acta*, Vol. 576, pp. 71-74, January, 2014.
- [2] H.M.R. Giannetta et al, "Electrical transport properties of V_2O_5 thin films obtained by thermal annealing of layers grown by RF magnetron sputtering at room temperature", *Thin Solid Films*, Vol. 589, pp. 730-734, August, 2015.
- [3] Kalim Deshmukh et al, "Synergistic Effect of Vanadium Pentoxide and Graphene Oxide in Polyvinyl alcohol for Energy Storage Application", *European Polymer Journal*, Vol. 76, pp. 14-27, March, 2016.
- [4] T. Gallasch et al, "Ion beam sputter deposition of V_2O_5 thin films", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 428-435, January, 2011.
- [5] S. Beke et al, "Structural and optical properties of pulsed laser deposited V_2O_5 thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 4659-4664, June, 2008.
- [6] R. T. Rajendra Kumar et al, "Properties of pulsed laser deposited vanadium oxide thin film thermistor", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 6, pp. 375-377, October-December, 2003.
- [7] C. Navone et al, "Sputtered Crystalline V_2O_5 Thin Films for All-Solid-State Lithium Microbatteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, No. 9, pp. A763-A767, July, 2009.
- [8] R.T. Rajendra Kumar et al, "Structural properties of V_2O_5 thin films prepared by vacuum evaporation", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 6, pp. 543-546, October-December, 2003.
- [9] M. Abbasi et al, "Synthesis and gas sensing behavior of nanostructured V_2O_5 thin films prepared by spray pyrolysis", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 29, pp. 132-138, January, 2015.
- [10] D. Vasanth Raj et al, "Effect of annealing and electrochemical properties of sol-gel dip coated nanocrystalline V_2O_5 thin films", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 16, pp. 256-262, April, 2013.
- [11] H. Groult et al, "Study of the Li^+ insertion into V_2O_5 films deposited by CVD onto various substrates", *Journal of Power Sources*, Vol. 174, pp. 312-320, November, 2007.
- [12] P. Deepak Raj et al, "Nanostructured V_2O_5 thin films deposited at low sputtering power", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 39, pp. 426-432, November, 2015.
- [13] Petr Shvets et al, "A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides", *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 50, pp. 1226-1244, May, 2019.