

# 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조를 위한 Mo 박막의 스퍼터링 공정 연구

이민규<sup>1</sup>, 김기출<sup>1\*</sup><sup>1</sup>목원대학교 지능정보융합학과

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

## A Study on the Sputtering Process of Mo Thin Film for 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Nanostructures

Min-Gyu Lee<sup>1</sup>, Ki-Chul Kim<sup>1\*</sup><sup>1</sup>Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

### 요약

오산화 바나듐(Vanadium Pentoxide, 이하 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)은 높은 이론적 전기 용량을 갖고 있으며, 바나듐 광물의 매장량은 비교적 풍부하여 저렴하므로 리튬이온 배터리의 양극재로 많은 주목을 받고 있는 물질이다. 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 공정으로 기판 위에 직접 성장시킨 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물 위에 Mo를 추가적으로 스퍼터링하여 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조를 증착하였다. 이때 Mo의 스퍼터링 공정에 따른 형상의 변화를 조사하였다. 스퍼터링 된 나노구조물의 표면 형상을 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였고, 박막의 결정학적 특성은 Raman Spectroscopy로 평가하였다.

### 1. 서론

최근 하이브리드 자동차(hybrid vehicle)와 전기자동차(electric vehicle)의 수요가 빠르게 증가함에 따라 높은 전기 용량과 에너지 밀도, 그리고 빠른 충전 속도를 갖는 리튬이온 배터리(Lithium Ion Battery, 이하 LIB)의 개발이 요구되고 있다. 리튬이온 배터리의 전기용량은 주로 양극재(cathode materials)와 음극재(anode materials)에 의해 정해지게 된다. 현재 상용화된 음극재인 흑연(graphite)은 이론적 전기용량이 372 mAh/g인 반면, 현재 상용화된 양극재인 LiCoO<sub>2</sub>는 274 mAh/g, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 148 mAh/g, LiFePO<sub>4</sub>는 170 mAh/g으로 음극재에 비해 상대적으로 낮은 이론적 전기용량을 갖고 있다[1-3]. 반면에 매장량이 비교적 풍부하여 가격이 저렴한 또 다른 양극 소재 후보 물질 중 하나인 오산화 바나듐(vanadium pentoxide, 이하 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)은 최대 443 mAh/g의 높은 이론적 전기용량을 갖고 있다. 따라서 높은 전기용량을 갖는 LIB를 제작하기 위하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 양극재로 적용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다[4]. 하지만 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 높은 전기용량을 갖고 있지만 낮은 전기전도도와 방전 시 일어나는 비가역적인 상전이현상 등 극복해야 할 문제들이 남아있다[4, 5]. 바나듐 산화물의 낮은 전기전도도를 극복하기 위해서 다양한 방법이 연구되고 있다. 그 중에서 전이 금속인 몰리브덴(Mo)을

도핑하는 방법이 바나듐 산화물의 전기전도도를 향상 시키는 데 효과적인 것으로 보고되었다[6, 7].

따라서 본 연구에서는 스퍼터링 공정으로 기판 위에 직접 성장된 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물 위에 스퍼터링 공정으로 Mo 박층을 도핑하였고, 스퍼터링 공정 조건에 따른 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물의 특성 변화를 조사하였다.

### 2. 실험 방법

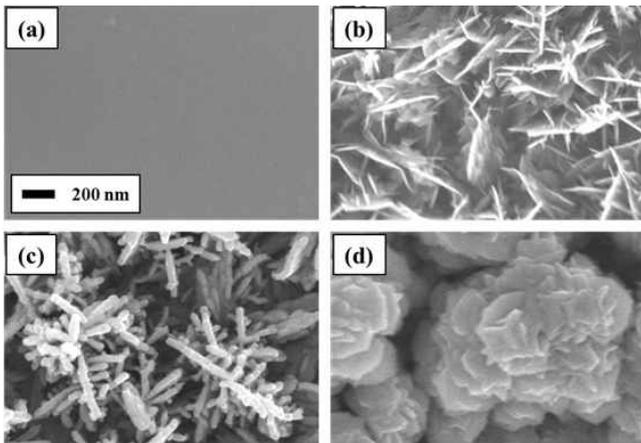
3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물의 증착부터 Mo의 도핑까지 모든 공정은 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템에서 진행되었다. 스퍼터링 실험에는 지름 2인치의 V 타겟(순도 99.96%, Kurt J. Lesker)과 지름 3인치의 Mo 타겟(순도 99.95%, Kurt J. Lesker)이 사용되었고, Si 웨이퍼(SiO<sub>2</sub>/Si) 기판은 아세톤, 에탄올, 탈이온수 속에서 각각 5분씩 초음파 세척한 뒤, 질소 가스 Gun으로 건조시켜 준비하였다. 초기 진공도는 터보 분자 펌프(turbo molecular pump)를 이용하여 5.0 × 10<sup>-7</sup> Torr 이하로 유지하였다. 기판의 온도는 기판 하부에 장착된 히터를 이용하여 상온 또는 200 °C로 유지하였고, 질량 유량 제어기(Mass Flow Controller, MFC)를 이용해 고순도 아르곤(Ar, 99.999 %) 가스와 고순도 산소(O<sub>2</sub>, 99.999 %) 가스를 흘려주어 실험에서의 산소 분압을 3 Vol%로 조절하였다. 공정 압력은 게이트 밸브(gate valve)를 조절하여 3 mTorr로 유지하였

고, 타겟과 기판과의 거리는 100 mm, RF 파워는 40, 100, 200 Watt로 조절하였다.

스퍼터링 공정으로 증착된 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 표면 형상을 전개방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 관찰하였고, 결정학적 특성을 Raman Spectroscopy로 평가하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Mo 박막의 스퍼터링 공정 변화에 따른 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물의 표면 형상 변화를 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였고, 그 결과를 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1]에서 (a)는 Mo 타겟을 이용하여 (RT, Ar 100 SCCM, 3 mTorr, 40 W) 조건으로 10분간 스퍼터링 한 박막, (b)는 V 타겟을 이용하여 (200 °C, O<sub>2</sub> 3 Vol%, 3 mTorr, 200 W) 조건으로 2시간 증착한 박막, (c)는 (b)와 같은 조건으로 증착한 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 위에 Mo 타겟을 이용하여 (RT, Ar 100 SCCM, 3 mTorr, 40 W) 조건으로 10분간 추가로 증착한 박막, (d)는 (b)와 같은 조건으로 증착한 3 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 위에 (200 °C, Ar 100 SCCM, 3 mTorr, 100 W) 조건으로 30분간 증착한 박막의 FE-SEM 이미지이다.

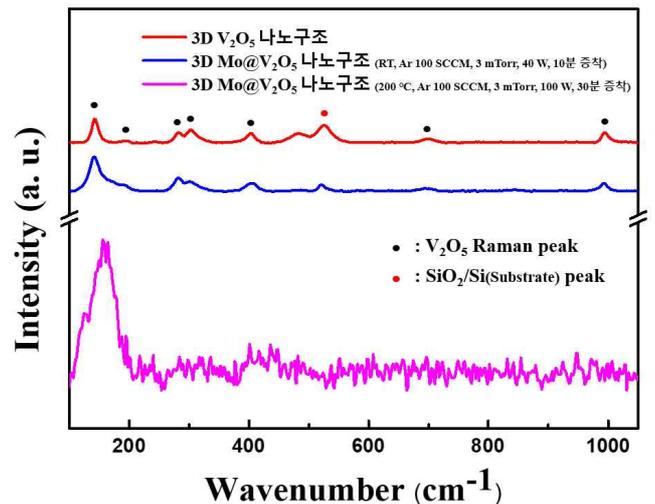


[그림 1] FE-SEM 이미지(top view, 배율: 20만배). (a) 2D Mo 박막 (RT, Ar 100 SCCM, 3 mTorr, 40 W, 10분 증착), (b) 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물, (c) 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물(RT, Ar 100 SCCM, 3 mTorr, 40 W, 10분 증착), (d) 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물(200 °C, Ar 100 SCCM, 3 mTorr, 100 W, 30분 증착)

[그림 1]의 (a)에서는 표면에 아무런 구조가 형성되지 않은 2D Mo 박막이 매끄럽게 증착된 것을 확인할 수 있고, (b)에서는 기판 위에 자기조립적 성장기구로 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물이 기판 위에 수직인 방향으로 촘촘하게 성장된 것을 확인할 수 있다. [그림 1]의 (c, d)는 3차원 형태로 뾰족하게 성장된 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막 위에 각각 다른 조건으로 Mo를 추가로 스퍼터

링한 시료의 표면구조를 분석한 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 표면 FE-SEM 이미지이다. [그림 1] (c)에서는 이미 증착되어있던 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 뾰족한 모양을 유지하면서 Mo 박막이 성장한 것으로 관찰되어진다. 이것은 상온에서 40 W의 낮은 파워로 증착하였기 때문에 기판 위에 이미 성장된 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물의 표면형상을 유지하고 있는 것으로 판단된다. 반면에 [그림1] (d)에서는 이미 증착되어있던 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 뾰족한 모양을 대부분 잃으며 Mo 박막이 성장된 것으로 보여진다. 이것은 [그림 1] (c)의 스퍼터링 공정조건과 비교하여 더 많은 증착 시간(30분)과 높은 온도(200 °C), 높은 파워(100 W)로 스퍼터링하였기 때문인 것으로 판단된다.

Mo이 도핑 된 정도에 따른 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조물의 결정성을 확인하기 위하여 Raman Spectroscopy 분석을 하였고, 그 결과를 [그림 2]에 나타내었다. [그림 1]의 (b)에 해당하는 박막의 Raman 분석 결과는 빨강색, [그림 1]의 (c)에 해당하는 박막의 Raman 분석 결과는 파랑색, [그림 1]의 (d)에 해당하는 박막의 Raman 분석 결과는 분홍색으로 나타내었다. [그림 2]에 나타난 [그림 1]의 (b, c)에 해당하는 박막의 Raman 분석 결과는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 대표적인 Raman peak인 파수 147, 286, 303, 404, 996 cm<sup>-1</sup>에서 Raman 특성 peak가 관찰된 반면, [그림 1]의 (d)에 해당하는 박막의 Raman 분석 결과는 특성 peak 이외의 노이즈가 많은 것을 확인할 수 있다[8]. 이것은 추가로 증착된 물리브덴 층이 비교적 두껍게 증착되어 노이즈가 생긴 것으로 판단된다.



[그림 2] Raman Spectroscopy 분석 결과. (빨강색) 3D V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조, (파랑색) 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조(RT, Ar 100 SCCM, 3 mTorr, 40 W, 10분 증착), (분홍색) 3D Mo@V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 나노구조(200 °C, Ar 100 SCCM, 3 mTorr, 100 W, 30분 증착)

### 4. 결론

본 연구에서는 높은 이론적 전기용량 특성과 저렴한 가격으로 인해 리튬이온 배터리의 양극재로 많은 주목을 받고 있는 오산화 바나듐( $V_2O_5$ )의 3D 나노구조물 스퍼터링 공정 조건에 대하여 조사하였다. 특히 오산화 바나듐( $V_2O_5$ )은 높은 이론적 전기용량을 갖고 있지만 낮은 전기전도도는 극복해야 할 문제 중 하나로 알려져 있다. 이를 개선하기 위하여 Mo 박막을 스퍼터링 공정으로 도핑하였고, Mo이 도핑된 정도에 따른 3D  $Mo@V_2O_5$  나노구조의 형상 변화를 확인하였다. 향후 전기화학적 분석을 추가적으로 연구하여 Mo이 도핑된 3D  $Mo@V_2O_5$  나노구조물이 3D  $V_2O_5$ 의 높은 전기용량 특성을 유지하며 낮은 전기전도도 문제가 개선된다면, 고성능 리튬이온 배터리의 양극 물질로 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

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

#### 참고문헌

- [1] Yong Jeong Kim et al, "Suppression of Cobalt Dissolution from the  $LiCoO_2$  Cathodes with Various Metal-Oxide Coatings", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 150, pp. A1723-A1725, November, 2003.
- [2] Caihua Jiang et al, "A truncated octahedral spinel  $LiMn_2O_4$  as high-performance cathode material for ultrafast and long-life lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 357, pp. 144-148, July, 2017.
- [3] Masaya Takahashi et al, "Reaction behavior of  $LiFePO_4$  as a cathode material for rechargeable lithium batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 148, pp. 283-289, June, 2002.
- [4] Qi Liu et al, "Graphene-modified nanostructured vanadium pentoxide hybrids with extraordinary electrochemical performance for Li-ion batteries", *Nature Communications*, Vol. 6, pp. 6127, 2015.
- [5] I. Quinzeni et al, "Structural, morphological and electrochemical properties of nanocrystalline  $V_2O_5$  thin films deposited by means of radio frequency magnetron sputtering", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 10228-10233, December, 2011.
- [6] Joydeep Dey et al. "Effect of doping on thermo-optical properties of vanadium oxide sputtered thin films", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 37, pp. 580-583, 2021.
- [7] Youn-Su Kim et al. "Electrochemical and structural properties of  $MoO_3 - V_2O_5$  nanocomposite thin film electrodes for lithium rechargeable batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 177, pp. 1323-1326, May, 2006.
- [8] Petr Shvets et al, "A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides", *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 50, pp. 1226-1244, May, 2019.