J. Korean Oph. Opt. Soc.
Vol. 13, No. 1, pp. 27-30, March 2008

진공증착법으로 제조한 투명 비정질 V_2O_5 박막의 특성평가

황규석 · 정설희 · 정주현*
남부대학교 의료공학과, *건양대학교 안경광학과
(2007년 11월 14일 받음, 2007년 12월 10일 수정본 받음)

목적: 본 논문은 저온에서 V_2O_5의 cathode의 합성이 가능하다는 것이다. **방법**: 간편한 진공 열증착법을 이용하여, 현미경용 소다 라임 실리카 슬라이드 기판위에 가시영역에서 투명하고 결정학적으로 비정질인 V_2O_5 박막을 제조하였다. 100, 150 및 200°C로 10분간 열처리가 완료된 박막의 표면미세구조와 파단면을 전계방사 주사형 전자현미경으로 분석하였다. 박막의 가시영역에서의 투과율과 표면 거칠기를 ultra violet-visible spectrophotometer와 Scanning probe microscope로 각각 분석하였다. **결과**: 열처리 온도가 100°C에서 150 및 200°C로 증가함에 따라, 박막의 투과율은 감소하는 경향을 보였다. 박막의 광학적 특성은 표면미세구조적 결과를 바탕으로 토론될 것이다. **결론**: 100°C인 경우 광학적 투과율이 우수하고, 박막의 표면특성이 균질한 비정질 V_2O_5 박막을 제조할 수 있었다.

주제어: V_2O_5, 열증착법, 투과율

서 론

마이크로 전자공학의 발전과 최근 반도체 산업의 고도화 및 미세화에 따라 이를 기반으로 한 초소형, 초박막 미세 전자 소자의 개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있으며, 특히 기능을 갖는 부분과 이 부분을 제어하는 주변회로의 on-chip화 혹은 on-board 형태의 요구가 증대되기 시작하였다. 이와 같은 추세에 있어서 문제점은 초소형 정밀 기계 부품 소자의 구동을 위한 에너지원의 개발로 소자의 크기가 작아진 것에 부합하는 초소형, 초박막 형태의 전지가 필요하게 된다. 박막전지는 전극과 전해질 등 모든 구성요소가 고체상의 박막으로 구성되므로 열적 특성, 자가 방전, 충방전 특성 및 고율 방전 측면에서 우수한 성능을 나타낸다[1,2].

최근 차세대 전자 소자, 초소형 전자기기 및 MEMS (micro electromechanical system) 에너지원으로 각광받고 있는 박막 전지의 양극물질로(cathode film) V_2O_5, LiV_2O_5, $LiMn_2O_4$ 및 $LiCoO_2$와 같은 산화물 박막이 관심의 초점이 되고 있다[3-5]. 황화물계의 경우 우수한 가역성을 보이는 것으로 알려졌으나, 1.5V-2.0V의 낮은 전위와 낮은 에너지 밀도를 가지는 단점이 있으나, 산화물 계의 경우 황화물계에 비해 전지 전압과 에너지 밀도가 높고, 취급이 용이하는 점에서 연구의 주종을 이루고 있다.

이런 산화물계 중 바나듐산화물계에 대한 리튬2차전지 소재로서의 적합성이 Murphy에 의해 1979년 보고된 후[6] 고성능 전극소재개발에 관한 연구가 지금까지 많이 이루어지고 있는데, 산화바나듐은 비정질이 결정질보다 더 좋은 특성을 나타낸다. 비정질 산화바나듐은 높은 에너지 밀도, 방전용량(capacity) 및 제조가 용이하고 리튬의 intercalation과 확산이 용이하다는 이점이 있으나[7], 이에 반해 결정상의 산화바나듐은 리튬의 삽입량이 많아질 때 비가역적인 구조 변화가 진행되어 전지의 가역성에 심각한 문제가 발생하게 되며 전지의 용량 면에서 결정상에 비해 비정질 산화바나듐이 더 우수한 특성을 보이는 것으로 보고된 바 있다[8-11].

본 연구에서는 결정상에 비해 가역성과 용량에서 더 우수한 특성을 나타내는 비정질의 산화바나듐을 cathode 물질로 선택하였다. 또한 스퍼터링보다 간단한 공정인 진공증착법을 통한 소자 제작이 가능하다 보고 열증착법(thermal evaporation)으로 cathode를 제작하였다.

본 연구의 중요성은 다른 모든 cathode가 고온 열처리 과정을 거쳐서 결정상이 되어야만 전지특성을 나타내는데 반해 산화바나듐의 경우 비정질 형태로도 전지특성이 나타나므로 저온에서 cathode의 합성이 가능하다는 것이다. 따라서 비정질 cathode를 갖는 박막 전지는 고온 공정을 사용할 수 없는 MEMS 소자, 화합물 반도체 또는 고분자 계열의 기판에 매우 유리하며 고분자 물질 상에 구현 될 경우 생체 주입형 전기·전가 소자의 전력 공급계로의 이

교신저자 연락처: 정주현, 302-718 대전광역시 서구 가수원동 건양대학교병원 의과학관 216호
TEL: +82-42-600-6333, E-mail: jerngju@konyang.ac.kr

용이 가능해 진다는 것이다.

실험방법

V_2O_5 박막은 열증착법(Sam-Han vacuum development CO., LTD)법을 이용하여 제조하였으며, Fig. 1에 본 실험의 개괄적인 공정도를 나타냈다.

5.0×10^{-6} torr로 working pressure를 유지한 후, 챔버의 셔터를 열어 증착을 실시하였다. 기판과 source 사이의 거리는 20 cm로 고정하였고, source는 Mo-boat를 사용하였다. 출발원료로는 V_2O_5(99.0%, powder, Junsei, Japan)를 사용하였다.

현미경용 soda-lime-silica slide glass(Paul Marienfeld Gmbh & Co. KG, Germany)를 기판으로 사용하였으며, 기판의 크기는 $25\times25\times1.1$ mm^{3}으로 자르고 V_2O_5 박막 증착 시 기판의 증착면적은 20×20 mm^{2}로 일정하게 유지하였다. 증착은 상온에서 실시하였으며, 증착이 완료된 시편은 공기분위기의 관상형 전기로에서 100, 150 및 200ºC로 10분간 후열처리를 행하였다.

V_2O_5 박막의 두께와 표면상태는 Slide glass에 증착된 박막을 3차원 표면조도측정기(Zygo, NewView5000)와 Field emission-scanning electron microscope(FE-SEM, JEOL, JSM-7500F+EDS, Japan)을 사용하여 관찰하였으며, 박막의 가시영역에서의 투과율을 측정하기 위하여 Ultra Violet-Visible Spectrophotometer(Human Corp., X-ma 2000, Korea)를 이용하여 파장범위가 200~900 nm의 영역에서 측정한 후, 흡수 밴드를 이용하여 박막의 밴드갭 에너지를 계산하였다. Scanning probe microscope(SPM, XE-200, PSIA, Korea)를 이용하여, 박막 중의 결정의 성장기구와 표면 거칠기를 조사하였다.

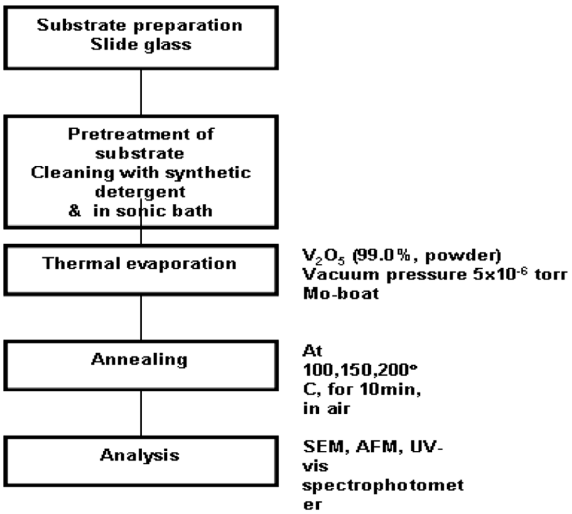

Fig. 1. Flow chart.

결과 및 고찰

본 실험에서 진공 증착된 V_2O_5 박막은 코팅 직후 노란색을 띄고 있었다.

Fig. 2는 열처리온도 변화에 따른 박막의 파단면을 나타낸 FE-SEM 사진이다. 모든 열처리온도 영역에서 박막과 기판과의 계면은 매우 균질한 특성을 나타냈으며, 결함 및 기공이 존재하지 않는 치밀한 형상을 보였다.

3차원 표면 조도측정기를 이용해서도 측정한 박막의 두께를 측정하였는데, 열처리를 행하지 않은 박막은 매우 낮은 두께값을 나타냈으며, 박막이 열처리됨에 따라 박막의 두께가 감소하는 경향을 나타냈다. 박막의 열처리 온도가 증가함에 따라 두께는 감소하는 경향을 보였으며, 이는 박막 내부에 존재하는 기공 및 결함이 감소하여 박막의 밀도를 증가시킨 결과로 사료된다. FE-SEM에 의한 박막의 파단면 측정은 표면 조도측정기의 박막의 두께 값과 거의 일치하는 결과를 나타냈다.

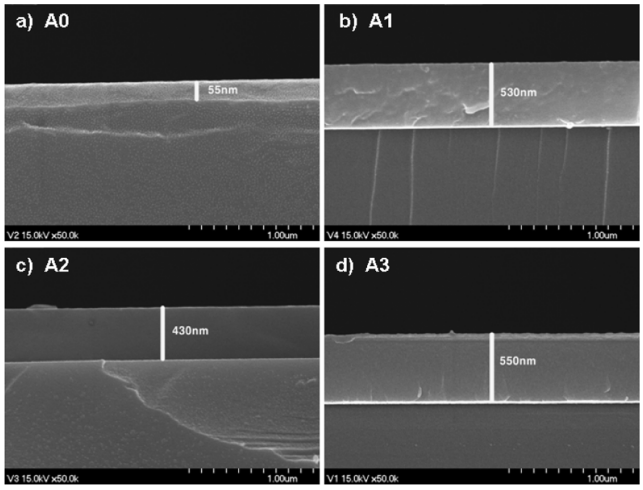

Fig. 2. FE-SEM cross sectional-images of the V_2O_5 films on glass substrates as a function of annealing temperatures.

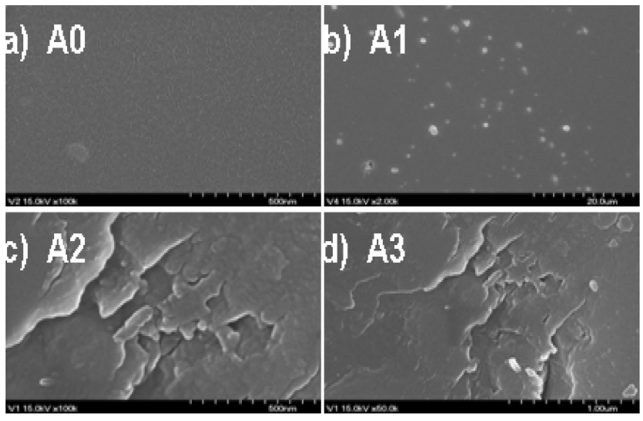

Fig. 3. FE-SEM surface-images of the V_2O_5 films on glass substrates as a function of annealing temperatures.

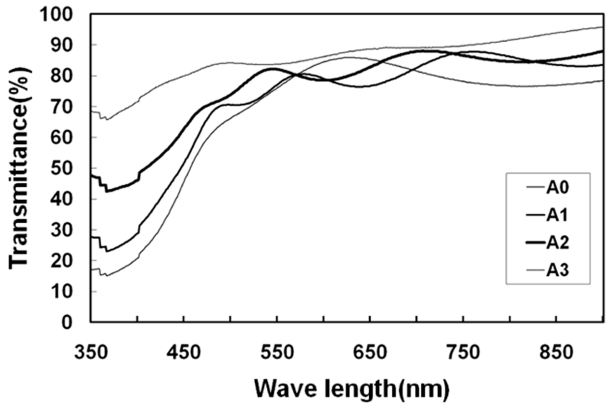

Fig. 4. Visible spectra of the V_2O_5 films on glass substrates as a function of annealing temperatures.

Fig. 3에 박막의 열처리 온도변화에 따른 표면미세구조를 나타냈다. 100°C로 열처리된 박막의 표면은 뚜렷한 입자나 계면이 없는 매우 균질한 특성을 나타내고 있었으나, 150°C 및 200°C로 열처리 온도를 함에 따라 거칠고 불균질한 표면 특성을 보였으며, 이는 비정질 박막이 열처리 온도의 증가로 인해 결정질로 변화하면서, 3차원적 입자가 성장함에 따라 박막의 표면특성이 나빠진 것으로 생각된다.

Fig. 4에 박막의 열처리 온도 변화에 따른 가시영역에서의 투과율을 나타냈다. 전반적으로 80% 이상의 높은 광투과 특성을 보였으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 투과율이 감소하는 결과를 보였다. 이는 3차원적 미세결정들의 성장에 따라 박막의 표면이 거칠어져, 박막의 표면에서의 산란이 증가한 결과로 생각된다. 한편, 박막의 투과율 곡선에서 구한 a와 h와의 관계를 이용하여 박막의 밴드갭 에너지를 구하였다. 100°C, 150°C 및 200°C로 열처리 온도가 변화함에 따라 박막의 밴드갭은 2.66 eV, 2.60 eV, 및 2.73 eV로 각각 변화하였다.

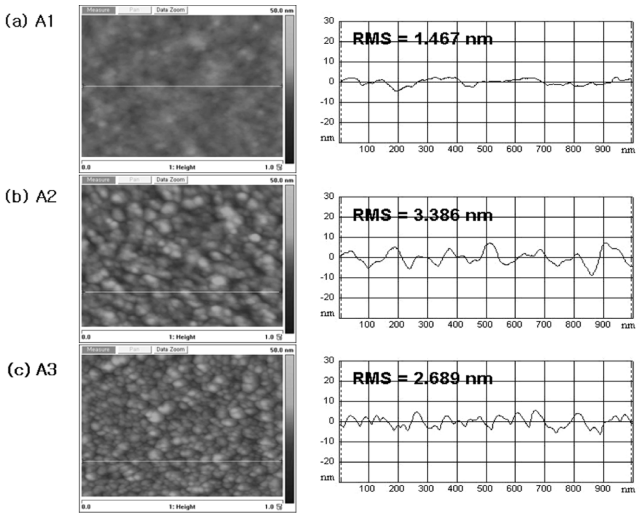

Fig. 5. SPM Root Mean Squre (RMS) roughness-images of the V_2O_5 films on glass substrates as a function of annealing temperatures.

박막의 열처리 온도 변화에 따른 표면 거칠기 변화 SPM 사진을 Fig. 5에 나타냈다. 정확한 데이터를 산출하기 위하여 10회/시편의 분석을 행하였다. 박막의 표면 거칠기는 100°C 1.467 nm에 비해, 150 및 200°C로 열처리 온도가 증가하면서 3.386 nm 및 2.689 nm로 증가하였다.

본 결과에 따르면 박막의 열처리 온도에 따라 박막의 표면에 미세결정이 성장하고 있었으며, 이에 따라 박막의 표면이 불균질 해지는 것을 확인할 수 있었다. FE-SEM 결과와 마찬가지로 100°C에서 열처리한 박막이 가장 균질한 표면 상태를 보이고 있었다.

결과적으로 본 연구에서는 진공 열 증착된 후, 박막의 후열처리 온도가 100°C인 경우 광학적 투과율이 우수하고, 박막의 표면특성이 균질한 비정질 V_2O_5 박막을 제조할 수 있었다.

결 론

진공증착으로 제조한 V_2O_5 박막의 열처리 온도변화에 따른 특성을 조사하기 위하여, 100~200°C로 열처리한 바나듐 산화막의 광학적 및 표면 미세구조적 특성 변화를 측정하였다. 증착이 완료된 박막은 약한 노란색을 띄고 있었으며, 열처리 완료 후, FE-SEM 및 SPM을 이용하여 박막의 미세구조를 분석한 결과 V_2O_5 박막의 열처리 온도가 100°C에 비해 150 및 200°C는 박막의 표면구조가 불균질해 졌다. 가시영역에서의 투과율은 80% 이상의 높은 값을 얻을 수 있었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 투과율은 감소하는 경향을 보였다. 결과적으로 본 연구에서는 진공 열 증착된 후, 박막의 후열처리 온도가 100°C인 경우 광학적 투과율이 우수하고, 박막의 표면특성이 균질한 비정질 V_2O_5 박막을 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. Bates J. B., Gruzalski G. R., Dudney N. J., Luck C. F., Yu X. H., and Jones S. D., “A facile route to thin-film solid state lithium microelectronic batteries”, Solid State Technol., 36:59-71(1993).
2. Bates J. B., Dudney N. J., Neudecker B., Ueda A., and Evans C. D., “Thin-film lithium and lithium-ion batteries”, Solid State Ionics, 135:33-45(2000).
3. Jeon E. J., Shin Y. W., Nam S. C., Yoon Y. S., and Cho W. I., “Fabrication of Electrochemical Characterization of Amorphous Vanadium Oxide Thin Film Micro-battery by Reactive Sputtering”, J. Korean Vac., 9(1):42-47(2000).
4. Lee S. H., Liu P., Tracy C. E., and Benson D. K., “All

solid-state Rocking Chair Lithium battery on a Flexible Al Substrate", Electrochem. Solid-State. Lett., 2(9):425-427 (1999).
5. Shokooho F. K., Tarascon J. M., and Wilkens B. J., "Fabrication of Thin-Film $LiMn_2O_4$ Cathode for Rechargeable Microbatteries", Appl. Phys. Lett., 59(10):1260-1266(1991).
6. Murphy D. W. and Christian P. A., "Solid state electrodes for high energy batteries", Science, 205:651(1979).
7. Johann Desilvestro and Otto Haas, "Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage", J. Electrochem. Soc., 137:5C-22C(1990).
8. Gourier D., Tranchant A., Baffier N., and Messina R., "Magnetic and thermal induced ordering in V_2O_5 xerogel films", Electrochim. Acta, 37:2755-2764(1992).
9. Sakurai Y., Okada S., Yamaki J., and Okada T., "Electrochemical Behavior of Amorphous V_2O_5(-P_2O_5) Cathode for lithium Secondary Batteries", J. Power Sources, 20:173-177 (1987).
10. Leech A. C., Owen J. R., and Steele B. C. H., "Rechargeable lithium cells with modified vanadium oxide cathodes", Solid State Ionics, 645:9-10(1983).
11. Hirai T., Okada S., and Yamaki J., "Electrochemical Behavior of Amorphous in V_2O_5-TeO_2 Lithium Cells", proceedings of the Electrochemical Society of Japan, H121(1986).

Evaluation of Transparent Amorphous V_2O_5 Thin Film Prepared by Thermal Evaporation

Kyu-Seog Hwang, Seol-Hee Jeong and Ju-Hyun Jeong*

Department of Biomedical Eng., Nambu University
*Department of Ophthalmic Optics, Konyang University
(Received November 14, 2007: Revised manuscript received December 10, 2007)

Purpose: This research is that V_2O_5 cathode's composition is possible in low temperature. **Methods:** Transparent in visible spectra range and crystallographically amorphous V_2O_5 thin films were prepared by simple vacuum thermal evaporation on soda-lime-silica slide glass substrate. After annealing at 100°C, 150°C and 200°C for 10 minutes in air, the surface morphology and the fracture-cross section of the films were investigated by field emission - scanning electron microscope. Transmittance in visible spectra range and surface roughness of the films were analyzed by ultra violet - visible spectrophotometer and scanning probe microscope, respectively. **Results:** As the increase of annealing temperature from 100°C to 150°C and 200°C, transmittance of the V_2O_5 films decreased. Optical properties will be fully discussed on the basis of the surface morphological results. **Conclusions:** Optical transmissivity was superior in case of 100°C, and could make amorphous V_2O_5 thin film that surface quality of thin film did homogeneity.

Key words: V_2O_5, Thermal evaporation, Transmittance