

산화 열처리법에 의해 제작된 산화 몰리브데늄 박막의 표면특성 고찰

(Surface characteristics of Molybdenum Oxide Films Prepared by Oxidation Thermal Treatment Method)

김상곤* · 성열문**

(Sang-Gon Kim · Youl-Moon Sung)

Abstract

In this work, molybdenum oxide films were fabricated by heat-treatment method. Fundamental surface characteristics of molybdenum oxide films were investigated using XRD and Raman spectroscopy. From the results, the optimum MoOx films could be obtained under the conditions of thermal treatment temperature of 550°C, oxidation time of 30 minutes and oxygen flow rate of 250sccm. The thermal treatment method offers a simple and effective route for the synthesis of uniform MoO₃ films.

Key Words : MoOx, Heat-Treatment, Thin Film, XRD, Raman Spectroscopy, Arrester

1. 서 론

산화물 반도체는 오래전부터 다양한 재료, 즉 산화 마그네슘, 산화아연, 산화카드뮴, 산화니켈, 산화티탄, 산화인듐 등이 산업 응용적 측면에서 개발되어 왔다 [1-3]. 그 중 산화 몰리브데늄(MoOx)은 반도체적인 성질, 결정성장제어의 어려움 등이 알려져 있어서 많은 연구가 이루어지고 있지는 않으나, 최근 전력용 아레스터 소자의 재료로써 MoOx를 사용하면 응답속도

가 빠르고 다수에 걸쳐 반복 사용이 가능한 것으로 알려져 있어서, 이에 대한 연구가 최근 주목을 받고 있다 [4-5]. 아레스터(Arrester)는 전력계통에 발생하는 이상전압, 즉 낙뢰 또는 회로의 개폐 동작 시에 발생하는 충격 과전압을 제어하여, 전력 계통의 정상 운전에 영향을 주지 않도록 보호하는 장치이다. 현재 고압선로 측에는 산화아연(ZnO) 소자가 시장을 점유하고 있으나, 저압 선로의 경우 ZnO 소자의 사용이 어렵고, 국내에서는 아직 적합한 소자의 개발이 이루어지고 있지 않다. 그 이유는 ZnO 소자는 정전용량이 크고 응답속도가 느려 저압 측에 적용하기가 곤란하고, 기타 아레스터 소자는 한번 사용 후 교체해야 하는 1회성 소모품이 대부분이다. 이러한 측면에서 MoOx 기반의 반 영구적 아레스터 소자가 개발되면 우선 저압 선로용으로써 응용가치가 클 것으로 기대된다[5]. MoOx 소자는 최근 일본에서 소개되고 있으며, Mo 표면을

* 주저자 : 경성대학교 전기공학과 석사과정
** 교신저자 : 경성대학교 전기공학과 교수
* Main author : Kyung Sung Univ. Graduate School
** Corresponding author : Professor, Kyung Sung Univ., Dept. of Electrical Engineering
Tel : 051-663-4777, Fax : 051-624-5980
E-mail : ymsung@ks.ac.kr
접수일자 : 2014년 1월 15일
1차심사 : 2014년 1월 18일
심사완료 : 2014년 2월 3일

전기 화학적으로 가열시키는 방법에 의해 Mo 표면에 나노구조의 미세한 MoOx 박막을 형성시킨 MoOx/Mo 구조를 지닌다. 일반적으로 전기로 방식의 가열에 의한 MoOx 제작 방식은 고온의 정밀한 열처리가 요구되며, 대기압 하에서 산소 이외의 다른 가스들과의 반응을 억제하기 어렵고, 제작시간이 많이 걸리는 문제점들이 지적되고 있다[6-7]. 본 연구에서는 비교적 만들기 쉽고, 저가이면서 고효율의 박막형 MoOx 소자의 제작과 그 특성에 대해 조사하여 그 결과에 대해 검토하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 MoOx 소자 제작을 위해 특별히 설계 제작된 실험장치의 개략도를 나타낸다. MoOx 층의 두께를 제어하기 위한 조건은, 열처리 온도, 열처리 시간, 산소유량 등은 소자의 물성을 좌우하는 매우 중요한 실험인자이다. 본 실험 장치는 이러한 세 가지 조건을 정밀 제어할 수 있도록 고안되었다. Mo는 500°C 부근에서부터 산화되기 시작하며, MoOx의 용점은 800°C 부근이므로 적어도 800°C 이상 안정적으로 가열가능하며 최대 1,200°C까지 가열가능하도록 고안되었다. 그리고 산화로 내부에 직경 30mm 크기의 석영관이 설치된 800W(200V, 4A) 사양의 가열로를 제작하였다. 산화로 내부의 온도측정을 위해 최대온도 1,400°C 부근까지 측정 가능한 백금-백금 로듐 열전대(Platinum-Platinum Rhodium Thermocouple)가 사용되었다. 한편 Mo는 고온에서 안정성을 띄지만 장시간의 불필요한 가열에 의한 손상을 방지하기 위해 가열속도를 30분에 500°C 정도로 유지되도록 하였다. 산화시간의 제어는 먼저 산화로를 가열하여 내부가 목표 온도에 도달하였을 때, 산소를 주입하여 산화반응이 시작되며, 산화시간이 종료되면 산소주입을 중단하였다. 이 때 산화반응을 조속히 차단시키기 위해 별도로 질소를 주입함으로써 산화로 내부의 산소가 신속히 외부로 방출되도록 하는 방법을 사용하였다. 질소는 99.9995%, 산소는 99.9%의 고순도 기체를 사용하였다. 가스유량은 Mass Flow Controller(MFC)를 사용하여 정밀 제어하였고, 대기 가스의 혼입을 방지하기 위해

산화로 내의 석영관은 진공펌프와 연결되도록 하였다. 한편 산화막의 제작을 위해 사용된 Mo기판은 원래 크기가 0.1×50×50mm이며, 그림 1 (b)에 나타내었듯이, 석영관 내부로부터 꺼내기 용이하도록 25×22mm 크기의 석영재질의 기판 지지대에 10×10mm 크기로 시편 2개를 잘라서 올려놓고 산화로의 석영관 내부에 넣어 가열하였다.

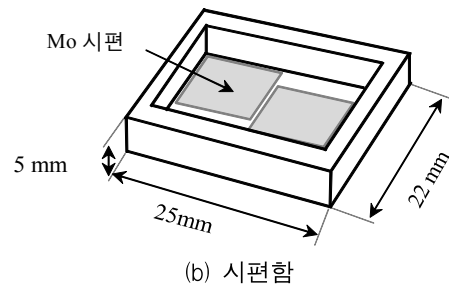
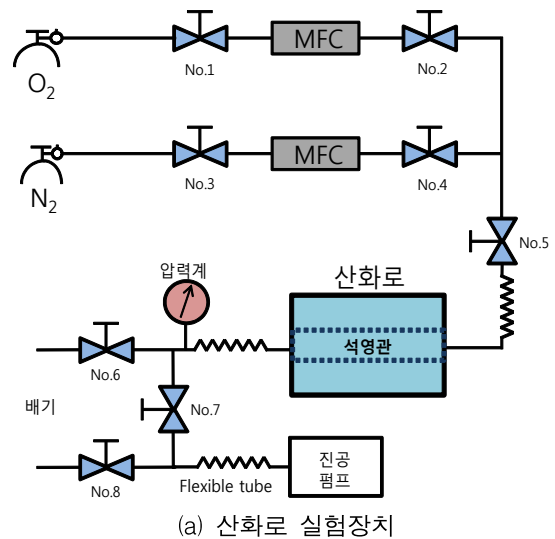


그림 1. 산화로 실험장치의 개략 (a) 및 시편함 (b)
Fig. 1. Schematic diagram of MoOx heat treatment system (a) and substrate holder (b)

Mo시편의 표면은 불순물 혹은 대기의 산소와 결합에 의해 산화층이 형성되어 있으므로 전처리 과정으로써 표면세정이 필요하였다. Mo시편은 아세톤, 메타놀 그리고 증류수 용매에 넣어 각각 3분간씩 초음파 세정하여 열처리 하였다. 그리고 산화처리가 종료된 후, 산소 및 전류의 공급을 중단하고 산화로 내부의 온도가 100°C 이하로 내려간 것을 최종 확인한 후, 시편

을 꺼내었다. 산화로의 입구와 출구 부근은 각각 상온 및 고온의 가스가 통과하여 온도차가 발생한다. 따라서 석영관의 위치에 따라 시료의 산화속도에 차이가 발생하므로, 실험에서는 온도차가 거의 일정한 석영관의 중앙(입구로부터 15~20cm)에 시료를 놓고 열처리 하였다. 산화막의 성장은 산화온도, 산소유량 그리고 산화시간의 3가지 파라메타에 의해 제어되도록 하였다. 열처리 조건은 Mo가 산화되기 시작하는 500℃에서부터 MoOx가 용해되는 700℃까지 50℃ 간격으로 온도 변화시켰으며, 각 조건에서 얻어진 시편에 대해 물성을 분석하였다. 산화시간은 기본적으로 30분으로 하였으며 10분과 60분을 추가하였다. 산소유량은 250sccm을 기본으로 하였고, 100sccm과 500sccm에서 추가 실험을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 MoOx박막의 표면 분석 결과

먼저 열처리법에 의해 제작된 MoOx 박막의 표면과 구조적 특성에 대해 조사하였다. MoOx 표면의 관측 결과를 그림 2에 나타내었다. 각각의 산화처리 실험조건을 표 1에 요약 정리하였다. 그림 2 (a)는 Mo 기판을 세정한 후 자연적으로 산화막이 성장했을 때의 표면사진이며, 그림 2 (b)는 산소 유량 250sccm, 열처리 온도 500℃, 열처리 시간 30분 경과했을 때의 MoOx 박막의 표면사진에 해당한다. 그림 2 (c)는 산화시간 30분, 산소유량 250sccm, 온도 550℃일 때 결정이 성장하고 있는 형상을 보여준다. 그림 2 (d)에서는 산화시간 30분, 산소유량 250sccm, 열처리 온도 600℃일 때 그레이인이 형성되고 불균일한 표면 상태로 변화되고 있는 상태를 보여주고 있다. 그림 2 (e)에서는 산화시간 30분, 산소유량 250sccm, 열처리 온도 650℃일 때 결정상을 확인할 수 있을 정도의 변화된 표면 상태를 나타내고 있다. 열처리 온도 500~650℃와 비교할 때 표면의 요철이 크게 발달되었음을 확인할 수 있다. 그림 2 (f)는 산화시간 30분, 산소유량 500sccm, 열처리 온도 600℃일 때의 MoOx의 표면 상태를 보여준다. 이상의 실험결과에 의하면, 열처리 시간 30분, 산소유

량 250sccm 그리고 열처리 온도 550℃의 조건인 그림 2 (c)에서 MoOx의 표면상태가 가장 균일하게 산화되고 있는 것으로 나타났다.

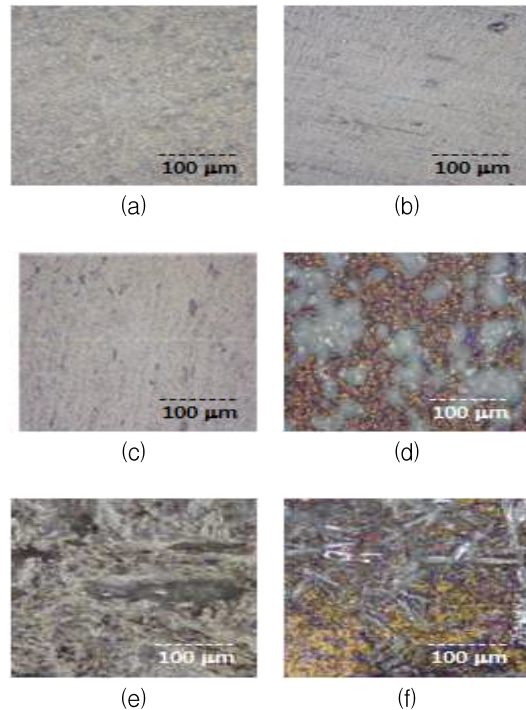


그림 2. 산화 열처리 조건에 따른 MoOx 박막의 표면 사진
Fig. 2. Surface image of MoOx films for various experimental conditions

표 1. 산화 열처리 조건
Table 1. Conditions of oxidation heat-treatment

	열처리 온도[℃]	산화시간[분]	산소유량[sccm]
(a)	0	0	0
(b)	500	30	250
(c)	550	30	250
(d)	600	30	250
(e)	650	30	250
(f)	600	30	500

3.2 MoOx박막의 XRD 분석 결과

그림 3, 4 그리고 5는 열처리 온도변화, 산화 시간 그리고 산소유량을 가변시켜 제작한 MoOx 박막의

XRD 분석결과를 각각 나타낸다. 실험결과 열처리 조건에 따라 MoOx 고유의 XRD 피크가 나타남을 확인할 수 있었으며, 특히 열처리 온도에 크게 좌우되었는데 그림 3에 열처리 온도에 따른 MoOx 박막의 XRD 피크의 변화를 나타내었다. 공통조건으로써 산화시간은 30분이며 가스유량은 250sccm으로 하였다. 질소(N₂) 가스의 주입은 열처리 종료 후 산화물에 잔류해 있는 산소를 외부로 배출하기 위해 사용되었다. 그림 3에서 알 수 있듯이, 산화종료 후 모든 시료의 회절각도 58.5° 부근에서 Mo(200)의 피크가 나타나고 있으며 [8], 열처리 온도가 500°C 이상으로 증가할수록 MoO₂(081), MoO₃(200), MoO₃(110)의 피크가 증가하였다. 열처리 온도를 600°C 이상으로 증가시키면 MoO₃(012), MoO₃(040) 그리고 MoO₃(200), MoO₃(020)의 피크가 새롭게 성장하였고, MoOx 구조는 주로 MoO₃의 형태로 성장함을 알 수 있었다[9].

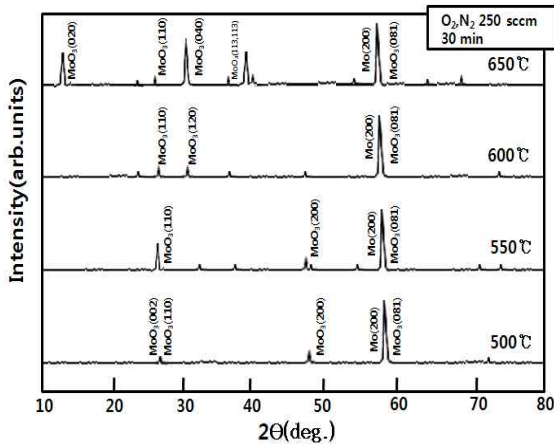


그림 3. 열처리 온도변화에 의해 따른 MoOx 박막의 XRD 분석결과
 Fig. 3. Results of XRD analysis of MoOX films for various thermal treatment temperatures

그림 4는 산화 시간에 따른 MoOx 박막의 XRD 피크의 변화를 보여준다. 공통조건으로써 열처리 온도 600°C이며 가스유량은 250sccm으로 일정하게 유지하였다. 그림 4에서 알 수 있듯이, 산화 시간이 경과함에 따라 산화가 진행되고 있음을 확인할 수 있으며, 특히 600°C에서 산화시간 30분 이상이 경과되면, 회절각도 23.5°와 26.7°에서의 MoO₃(112)와 MoO₃(012)의 피크에서

MoO₃(200), MoO₃(113), MoO₃(040) 및 MoO₃(081) 등 다양한 피크 특성을 나타내었으며, 이것은 그림 3에서의 열처리 온도 650°C와 유사한 결과임을 알 수 있었다. 즉 산화시간의 증가는 열처리 온도가 상승되는 효과를 나타내는 것으로 보인다. 그리고 산화시간이 60분이상 경과되면서 산화반응이 활성화되어 다양한 MoOx 구조의 형태로 성장됨을 알 수 있었다.

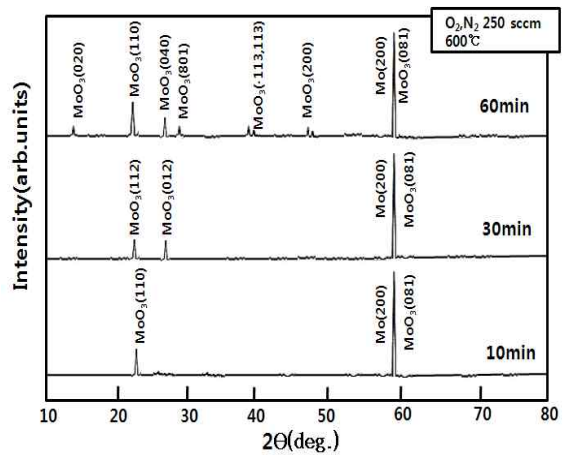


그림 4. 산화 시간 변화에 의해 따른 MoOx 박막의 XRD 분석결과
 Fig. 4. Results of XRD analysis of MoOX films for various oxidation treatment times

그림 5는 가스 유량에 따른 MoOx 박막의 XRD 피크의 변화를 보여준다. 공통조건으로써 열처리 온도 600°C이며 산화시간은 30분으로 일정하게 유지하였다. 그림 5에 나타내었듯이, 질소(N₂)의 유량에는 큰 변화가 없으나, 산소(O₂)의 유량이 증가함에 따라 산화반응이 활발히 증가하는 것으로 나타났다. 특히 600°C에서 산소(O₂)의 유량을 450sccm 이상 증가시키면, 회절각도 23.5°와 26.7°에서의 MoO₃(112)와 MoO₃(012)의 피크에서 MoO₃(020), MoO₃(040), MoO₃(111), MoO₃(113), MoO₃(200) 및 MoO₃(081) 등 다양한 피크 특성을 얻을 수 있었으며, 이것은 그림 3에서의 열처리 온도 650°C와 그림 4에서의 산화시간 60분의 실험결과와 유사한 특성임을 확인할 수 있었다. 즉 산소(O₂)의 유량을 증가시킴으로써 열처리 온도 및 산화시간이 가속되는 효과를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 그리고 산소(O₂)의 유량을 450sccm 이상 증가시키면

산화반응이 더욱 촉진되어 MoOx 박막표면에 다양한 구조의 산화물 결정들이 형성됨을 알 수 있었다.

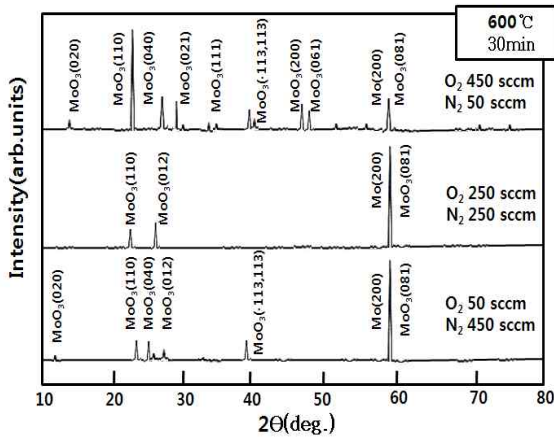


그림 5. 산소가스 유량에 따른 MoOx 박막의 XRD 분석결과
 Fig. 5. Results of XRD analysis of MoOx films for various O₂ gas flow rates

3.3 MoOx 박막의 라만 분광분석 결과

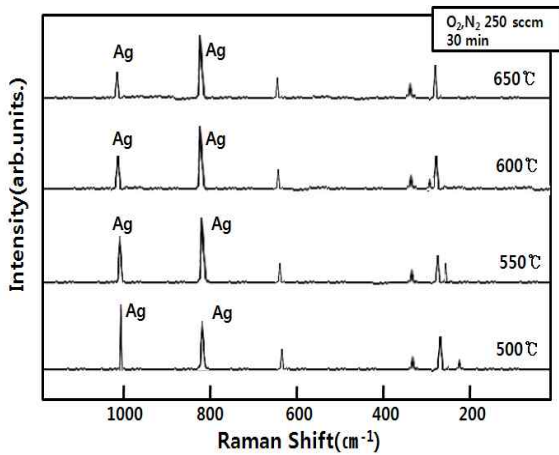


그림 6. 열처리 온도변화에 의해 따른 MoOx 박막의 라만광 분석결과
 Fig. 6. Results of Raman analysis of MoOx films for various thermal treatment temperatures

열처리법에 의해 제작된 MoOx에 대한 표면특성을 라만분광분석(Raman spectroscopy analysis)을 통하여 고찰하였다. 라만분광의 광원은 514.5nm의 Ar이온 레이저 빔이 사용되었다. 그림 6~8은 열처리 조건변

화에 의해 따른 MoOx 박막의 라만광 분석결과를 나타낸다. 각각의 열처리 조건에 따라 MoOx 고유의 라만분광 특성을 확인할 수 있었고 모든 조건에서 MoOx(VI)Ag 모드의 피크가 관측되었다. 특히 앞의 그림 2 (f)에 나타낸 바와 같이 산화시간 30분, 산소유량 250sccm 그리고 열처리 온도 550°C의 조건에서 가장 크게 성장한 결정형상이 보였는데, 이 조건의 라만분광 분석결과 90cm⁻¹ 부근에서 강한 라만 피크가 나타남을 알 수 있었다[10-11].

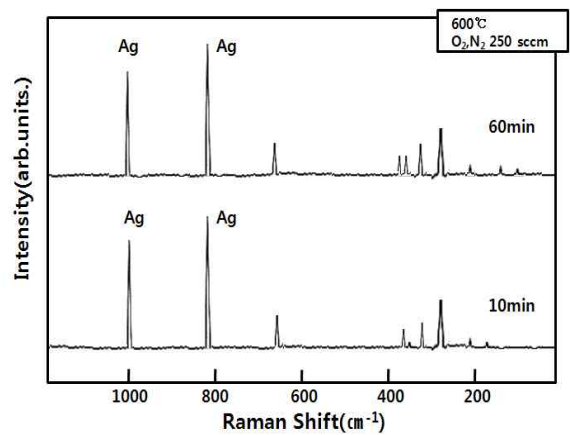


그림 7. 산화 시간 변화에 의해 따른 MoOx 박막의 라만광 분석결과
 Fig. 7. Results of Raman analysis of MoOx films for various oxidation treatment times

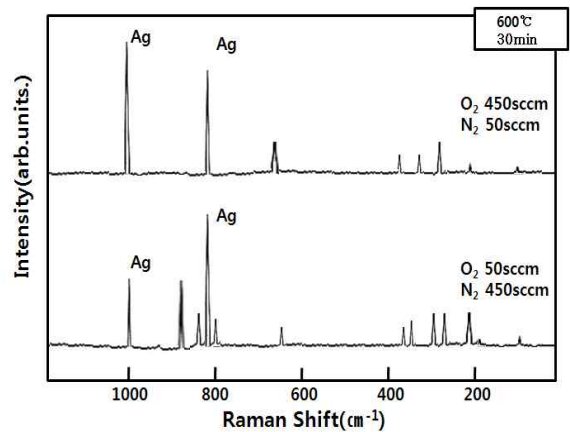


그림 8. 산소가스 유량에 따른 MoOx 박막의 라만광 분석결과
 Fig. 8. Results of Raman analysis of MoOx films for various O₂ gas flow rates

4. 결 론

본 연구에서는 아레스터 소자에의 응용을 위한 기초 연구로써 산화몰리브덴 박막을 열처리 방식에 의해 제작하였다. 열처리법에 의한 MoOx 소자의 제작에 있어서, Mo 기판의 승화를 막기 위해서는 열처리 온도는 적어도 700°C 이하로 해야 함을 알 수 있었다. 그리고 열처리 온도가 높아지고, 산화시간이 길어질수록 그리고 산소유량이 많아질수록 MoOx 박막층은 두꺼워지며, 표면의 요철상태가 크게 성장하는 경향을 확인하였다. XRD와 라만분광 분석 결과로부터, 열처리 온도 550°C, 산화시간 30분 그리고 산소유량 250sccm의 조건에서 가장 균일한 MoOx 박막이 얻어짐을 알 수 있었다. 가장 크게 성장한 결정에서 90cm⁻¹ 부근에서의 강한 라만 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 그리고 본 연구에서 설계 제작한 산화 열처리 장치는 산소(O₂)와 질소(N₂)를 사용함으로써 온도제어가 용이하고 균열 범위가 넓어서 실용성 측면에서 매우 유용함을 확인할 수 있었다. 향후 MoOx의 응용 연구에 대해서도 계속 수행해 나갈 예정이다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신 인력 양성사업으로 수행된 연구결과임.

References

[1] W. Schmidt, J. Meppelnk, B. Richter, L. E. Kehl, K. Feser, D. Qui, "Behaviour of MO-surge-arrester blocks to fast transients," IEEE Trans. Power Deliv. Vol.4, pp.292-295, 1989.

[2] I. Kim, et al., "Study of ZnO arrester model for steep front wave," IEEE Trans. Power Deliv. Vol.11, pp.834-837, 1996.

[3] S. Shichimiya, M. Yamaguchi, N. Furuse, M. Kobayashi, S. Ishibe, "Development of advanced arresters for GS with new zinc-oxide elements," IEEE Trans. Power Deliv. Vol.13, pp.465-469, 1998.

[4] Y. M. Sung, "Magnetic null discharge sputtering with full target erosion," Surface and Coatings Technology, Vol.193, pp.123-128, 2005.

[5] D. J. Kwak, E. Kuantama, D. W. Han, Y. M. Sung, "Preparation of molybdenum oxide film by a magnetic null discharge sputtering method," Surface and Coatings

Technology, Vol.202, pp.5452-5456, 2008.

[6] Matteo Ferroni, Vincenzo Guidi, Giuliano Martinelli, Paolo Nelli, Michele Sacerdoti, Giorgio Sberveglieri, "Characterization of a molybdenum oxide sputtered thin film as a gas sensor," Thin Solid Films Vol. 307, pp.148-151. 1997.

[7] A. Bouzidi, N. Benramdane, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa, R. Desfeux, "Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique," Materials Science and Engineering B Vol.97, pp.5-8, 2003.

[8] Esmat Abdel-fattah I. Saad, "Dielectric properties of molybdenum oxide thin films," Journal of optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, No. 5, pp.2743-2752, 2005.

[9] R. S. Patil, M. D. Uplane, P. S. Patil, "Electrosynthesis of Electrochromic Molybdenum Oxide Thin Films with Rod-Like Features," Int. J. Electrochem. Sci., Vol.3, pp.259-265, 2008.

[10] Chirakkal V. Krishnan, Rafael Munoz-Espi, Qi Li, Christian Burger and Benjamin Chu, "Formation of molybdenum oxide nanostructures controlled by poly(ethylene oxide)," Chinese Journal of Polymer Science Vol. 27, No. 1, pp.11-22, 2009.

[11] Y. J. Lee, C. W. Park, D. G. Kim, W. T. Nichols, S. T. Oh, and Y. D. Kim, "MoO₃ thin film synthesis by chemical vapor transport of volatile MoO₃(OH)₂," Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 11, No. 1, pp. 52-55, 2010.

◇ 저자소개 ◇



김상곤(金嘗坤)

1986년 10월 15일생. 2013년 경성대학교 전기공학과 졸업. 현재 동대학교 대학원 전기공학과 석사과정.



성열문(成烈汶)

1966년 11월 2일생. 1992년 2월 부산대학교 전기공학과 졸업. 1994년 2월 동대학교 대학원 졸업(석사). 1996년 8월 동대학교 대학원 졸업(박사). 1997~1999년 Kyushu 대학 조수. 2000~2006년 Miyazaki 대학 조교수. 2006년 3월~현재 경성대학교 전기공학과 교수. 2011~2012년 UW-Madison Visiting Professor.