

스퍼터된 바나듐 산화막의 구조적 특성에 미치는 산소 분압의 효과

Effects of Oxygen Partial Pressure on the Structural Properties of Sputtered Vanadium Oxide Thin Films

최복길*, 최용남*, 최창규**, 권광호***

(Bok-Gil Choi*, Yong-Nam Choi*, Chang-Kyu Choi**, Kwang-Ho Kwon***)

Abstract

Thin films of vanadium oxide(VO_x) have been deposited by r.f. magnetron sputtering from V_2O_5 target in gas mixture of argon and oxygen. The oxygen/(oxygen+argon) partial pressure ratio is changed from 0% to 8%. Crystal structure, chemical composition and bonding properties of films sputter-deposited under different oxygen gas pressures are characterized through XRD, XPS, RBS and FTIR measurements. All the films prepared below 8% O_2 are amorphous, and those prepared without oxygen are gray indicating the presence of V_2O_4 phase in the films. V_2O_5 and lower oxides co-exist in sputter-deposited films and as the oxygen partial pressure is increased the films become more stoichiometric V_2O_5 . The increase of O/V ratio with increasing oxygen gas pressure is attributed to the partial filling of oxygen vacancies through diffusion. It is observed that the oxygen atoms, located on the V-O plane of V_2O_5 layer participate more readily in the oxidation process.

Key Words : Vanadium oxide, Thin films, r.f. magnetron sputtering, Structural properties

1. 서론

바나듐은 특정 조성 범위에서 안정된 산화물 상이 존재하며 다수의 이들 산화물은 산화-환원 반응을 통해 실험실에서 제조가 가능하다. 일반적으로 화학량론적 V_2O_5 로부터 더 낮은 산화 상으로의 전이는 바나듐 원자를 에워싸는 산소 다면체의 재배열을 수반하며, V_2O_5 격자로부터 산소가 제거되면

점결합(공격자점)을 만들게 되고 바나듐 산화물의 화학적, 전기적 성질에 영향을 미치게 된다[1]. 바나듐을 기초로 한 합금과 VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 등의 산화물은 탄화수소의 산화와 산화질소의 환원을 위한 촉매 그리고 태양전지의 창, 고체전지의 음극, 열·전기 차광 소자, 열·광학 스위칭 소자, 화학 센서, 측온 및 열감지 영상 소자 등의 제조를 위한 물질로서 광범위하게 응용되어 왔으며 박막은 열증착, 열산화, gel 용해증발, 스퍼터링, CVD 법으로 제조되고 있다[2]. 그런데 스퍼터링으로 얇은 바나듐 산화막을 퇴적시키는 경우 공정 조건에 따라 막내에 다양한 바나듐 산화물 형태가 혼재할 수 있으므로 단일 상의 안정된 바나듐 산화막을 얻기 위해서는 타겟 물질, 기판 온도, 퇴적율, 박막의 두께, 산소 분압, 후 열처리 등의 공정 변수를 최적화 할 필요

* : 공주대학교 정보통신공학과
(충남 공주시 신관동 182, Fax : 041-856-7958
E-mail : bgchoi@kongju.ac.kr)

** : 서울산업대학교 전기공학과

*** : 한서대학교 전자공학과

가 있다.

본 연구는 비냉각(uncooled) 방식 저항 방사열계(bolometer) 적외선 센서와 화학 센서를 제조하기 위한 감지 물질로 바나듐 산화막을 활용하기 위해 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 V_2O_5 타깃으로부터 다양한 산소 분압 비로 바나듐 산화막을 퇴적시킨 다음 박막 퇴적시 산소 분압에 따른 바나듐 산화막의 구조적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다.

2. 연구 방법

타깃을 제조하기 위해 순도 99.9% V_2O_5 분말(CERAC Inc.)을 사용하였다. V_2O_5 분말을 평량하여 강철제 성형틀(steel mold)에 넣고 press를 이용하여 700 kg/cm^2 의 압력으로 압축 성형하여 disc 형 V_2O_5 타깃을 제작한 다음 전기로를 사용하여 650°C 에서 2시간 동안 소결하였다. r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System)을 사용하여 저항률이 $5\text{--}20 \Omega\text{-cm}$ 인 (100) P형 단결정 실리콘 기판 위에 바나듐 산화막을 퇴적시키기 위해 3×10^{-6} Torr 이하까지 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를 50 sccm 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약 3×10^{-3} Torr가 되도록 하고 4.3 W/cm^2 의 r.f. 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 상온에서 다양한(0-8%) 산소 분압비($(P_{O_2})/(P_{O_2}+P_{Ar})$)로 두께 약 100 nm의 바나듐 산화막을 금속 마스크를 통하여 퇴적시킨 다음 박막 퇴적시 산소 분압에 따른 바나듐 산화막의 구조적 특성의 변화를 분석하였다.

결정학적 구조 변화를 고찰하기 위해 X-ray diffractometer(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하여 회절 패턴을 분석하였으며 회절 패턴은 30 KV, 60 mA, Cu $K\alpha$ (1.5406 Å) 방사로부터 얻었다. 시료의 화학적 결합 상태의 변화를 X-ray photoelectron spectroscopy(ESCALAB 22R)를 사용하여 분석하였다. 에너지원으로는 250 W의 Mg $K\alpha$ (1253.6 eV) 방사를 사용하였으며 narrow scan 분석을 위한 pass energy를 20 eV로 하였다. 산화 상태와 화학 조성의 변화를 고찰하기 위해 Rutherford backscattering spectrometry 분석을 수행하였으며, RBS 신호는 샘플에 2 MeV He^{+2} 이온을 수직으로 입사시켜 170° 로 산란된 이온을 검출하여 얻었다. 원자 결합 상태를 분석하기 위해 Fourier transform infrared spectrometer(Bruker EQUINOX 55)를 사용하여 파장 $5\text{--}25 \mu\text{m}$ ($400\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$)의 범위에서 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였으며 이때 기판 효과를 보상하기

위해 기준 빔에 실리콘 기판을 위치시켰다. 모든 분석과 측정은 상온에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.

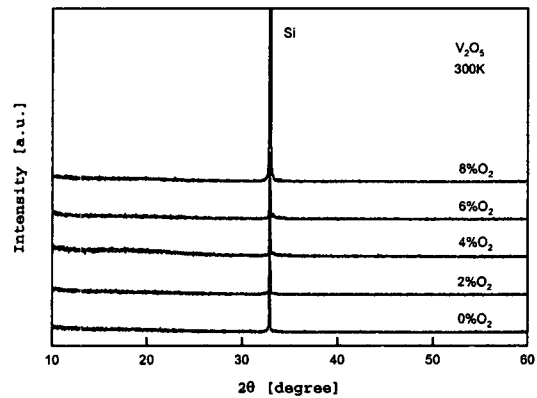


그림 1. 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼.

Fig. 1. XRD spectra of vanadium oxide thin films sputter-deposited under different O_2 partial pressures.

퇴적막의 외관은 상온에서 0% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막의 경우 스퍼터링 과정에서 산소의 부족으로 막내에 V_2O_4 상이 국부적으로 많이 혼재됨에 따라 회색을 띠었으며 2% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막은 연한 황색이 되었고 산소 분압비가 증가함에 따라 진한 황색으로 변화하였다. 상온에서 두께 1000 Å 정도로 얇게 8% 이하의 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 벌크 확산을 통한 결정립의 성장이 활발하지 않음으로 결정 크기가 작고 장거리 원자 질서가 크게 부족하여 모두 비정질로 나타났다. 그리고 박막의 표면은 SEM 관찰 결과 결정립이 밀집화되고 응집화된 모양으로 관찰되었으며 다결정 V_2O_5 박막에서와 같은 개개로 분리되어 있으면서 가늘고 길게 신장된 막대 모양의 결정립은 관찰되지 않았다.

그림 2는 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막에 대한 O(1s), V(2p_{1/2}), V(2p_{3/2}) core level의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 결합 에너지(binding

energy:BE)는 285.0eV의 C(1s) core level의 위치를 기준하여 측정하였다. 이들의 core level 결합 에너지와 full width at half-maximum (FWHM)을 표 1에 보여준다.

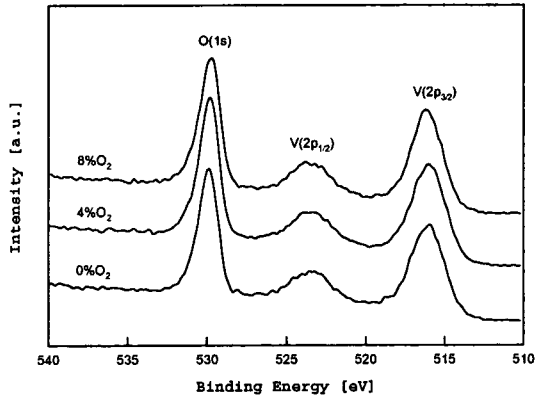


그림 2. 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막에 대한 O(1s), V(2p_{1/2}), V(2p_{3/2}) core level의 XPS 스펙트럼.

Fig. 2. XPS spectra of O(1s), V(2p_{1/2}) and V(2p_{3/2}) core levels of vanadium oxide thin films sputter-deposited under different O₂ partial pressures.

표 1. 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막에 대한 V(2p_{3/2})와 O(1s) core level의 결합 에너지와 full width at half-maximum.

Table 1. Comparison of binding energy and full width at half-maximum of V(2p_{3/2}) and O(1s) core levels of vanadium oxide thin films sputter-deposited under different O₂ partial pressures.

O ₂ partial pressure ratio (%)	V(2p _{3/2})		O(1s)	
	BE (eV)	FWHM (eV)	BE (eV)	FWHM (eV)
0	515.9	2.45	529.9	1.43
4	516.0	2.38	529.8	1.45
8	516.2	2.25	529.7	1.48

일반적으로 core level BE와 개별 원자와 관계된 전하 상태 사이에는 상관 관계가 있으며 금속 원자

의 정(+전하)가 증가하면 core level BE가 증가한다. 산소 분압비가 증가함에 따라 V(2p_{3/2})의 결합 에너지는 증가하고 O(1s)의 결합 에너지는 감소하고 있으며, V(2p_{3/2})의 FWHM은 감소하나 O(1s)의 FWHM은 증가하였다. 이와 같은 경향으로부터 산소 분압비가 증가함에 따라 산화량이 증가하여 V₂O₅ 상에 V₂O₄, V₆O₁₃, V₄O₉, V₃O₇과 같은 바나듐의 낮은 산화 상태가 혼재된 상태에서 V₂O₅ 상에 가까워짐을 알 수 있다.

그림 3은 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼을 나타낸다. 표 2는 RBS 스펙트럼으로부터 얻어진 바나듐 산화막의 O/V 조성비를 나타낸다.

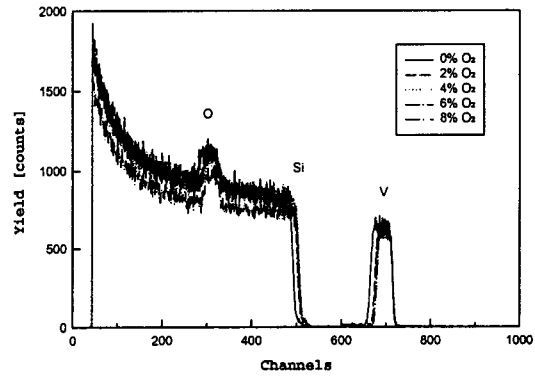


그림 3. 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼.

Fig. 3. RBS spectra of vanadium oxide thin films sputter-deposited under different O₂ partial pressures.

표 2. 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막의 화학적 조성비.

Table 2. RBS O:V ratios of vanadium oxide thin films sputter-deposited under different O₂ partial pressures.

O ₂ partial pressure ratio (%)	0	2	4	6	8
RBS O/V	2.3	2.4	2.5	2.5	2.5

0% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막의 경우 스퍼터

링 과정에서 산소의 부족으로 막내에 다수의 산소 공격자점이 발생함에 따라 O/V 조성비가 약 2.3인 비화학량론적 V_2O_5 가 일어졌으나 산소 분압비 증가함에 따라 O/V 조성비는 증가하며 4% 이상의 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 산소 공격자점이 대부분 채워짐에 따라 O/V 조성비가 거의 2.5인 화학량론적 V_2O_5 가 일어졌다.

그림 4는 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

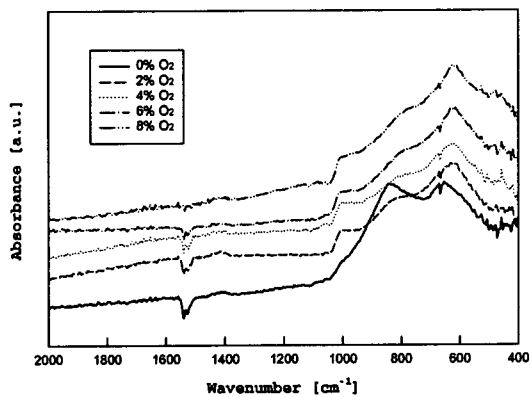


그림 4. 다양한 산소 분압 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막의 FTIR 스펙트럼.

Fig. 4. FTIR spectra of vanadium oxide thin films sputter-deposited under different O_2 partial pressures.

0%의 산소 분압비로 퇴적시킨 바나듐 산화막에서는 V=O 결합의 확장 진동 모드인 1530 cm^{-1} 및 1000 cm^{-1} 와 산소 공격자점이 발생한 V-O 결합의 확장 진동 모드인 840 cm^{-1} 와 V-O 결합의 진동 모드인 670 cm^{-1} , 650 cm^{-1} , 530 cm^{-1} 와 V-O 결합의 각 변형 모드인 480 cm^{-1} , 460 cm^{-1} 에서 적외선 흡수 피크가 나타났다. 840 cm^{-1} 에서 큰 피크가 관찰되는 것은 스퍼터링 과정에서 산소가 크게 부족하여 퇴적된 V_2O_5 막내에 다수의 산소 공격자점이 발생하게 됨에 따라 극부적으로 V_2O_4 와 같은 산소 과부족에 의한 상이 많이 혼재되어 있기 때문으로 판단된다. 산소 분압비를 증가시킴에 따라 V_2O_4 상의 존재에 의해 나타나는 840 cm^{-1} 에서의 적외선 흡수 피크의 크기는 크게 감소하였으나, 1530 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 650 cm^{-1} , 480 cm^{-1} , 460 cm^{-1} 에서 나타난 적외선 흡수 피크의 크기는 증가하였고 650 cm^{-1} 에서 나

타난 피크의 크기는 현저하게 증가하였다. 또한 1000 cm^{-1} 에서 나타난 V=O 결합의 확장 진동 흡수 밴드는 짧은 파장으로 약간 이동하였으며, 650 cm^{-1} 에서 나타난 V-O 결합 진동 흡수 밴드는 8% 산소 분압비에서 620 cm^{-1} 까지 더 긴 파장으로 이동하였다. 산소 분압비를 증가시킴에 따라 산화량의 증가로 V-O 진동 모드에 의한 피크의 크기가 크게 증가하는 것으로부터 V_2O_5 층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 바나듐의 산화 과정에서 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다.

4. 결론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 상온에서 실리콘 기판 위에 V_2O_5 타깃으로부터 0%에서 8%까지 다양한 산소 분압비 [$O_2/(O_2+Ar)$]로 바나듐 산화막을 퇴적시켰으며, 산소 분압비에 따른 바나듐 산화막의 구조적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다. XRD 분석 및 SEM 관찰로부터 두께 1000 \AA 정도로 얇게 8% 이하의 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 장거리 원자 질서가 크게 부족하여 모두 비정질로 나타났다. XPS 분석으로부터 산소 분압비가 증가함에 따라 산화량이 증가하여 V_2O_5 상에 바나듐의 낮은 산화 상태가 혼재된 상태에서 V_2O_5 상에 가까워짐을 알 수 있다. RBS 분석을 통해 0% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막의 경우 비화학량론적 V_2O_5 가 일어졌으나 4% 이상의 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 산소 공격자점이 대부분 채워짐에 따라 화학량론적 V_2O_5 가 일어졌다. FTIR 분석을 통해 V_2O_5 층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 바나듐의 산화 과정에서 영향을 크게 받는 것으로 보여진다.

참고 문헌

- [1] A. Z. Moshfegh and A. Ignatiev, "Formation and characterization of thin film vanadium oxides", *Thin Solid Films*, Vol. 198, pp. 251-268, 1991.
- [2] R. Ramirez, B. Casal, L. Utrera and E. Ruiz-Hitzky, "Oxygen reactivity in vanadium pentoxide: electronic structure and infrared spectroscopy studies", *J. Phys. Chem.*, Vol. 94, No. 26, pp. 8960-8965, 1990.