

# 스퍼터된 바나듐 산화막의 구조적 특성에 미치는 진공 어닐링의 효과

## Effects of Vacuum Annealing on the Structural Properties of Sputtered Vanadium Oxide Thin Films

황인수\*, 최복길\*, 최창규\*\*, 권광호\*\*\*, 김성진\*\*\*\*

(In-Soo Whang\*, Bok-Gil Choi\*, Chang-Kyu Choi\*\*, Kwang-Ho Kwon\*\*\*, Sung-Jin Kim\*\*\*\*)

### Abstract

Thin films of vanadium oxide( $\text{VO}_x$ ) have been deposited by r.f. magnetron sputtering from  $\text{V}_2\text{O}_5$  target in gas mixture of argon and oxygen. The oxygen/(oxygen+argon) partial pressure ratio of 0% and 8% is adopted. Crystal structure, chemical composition, molecular structure and optical properties of films sputter-deposited under different oxygen gas pressures and in-situ annealed in vacuum at  $400^\circ\text{C}$  for 1h and 4h are characterized through XRD, RBS, FTIR and optical absorption measurements. The films as-deposited are amorphous and those annealed for time longer than 4h are polycrystalline.  $\text{V}_2\text{O}_5$  and lower oxides co-exist in sputter-deposited films and as the oxygen partial pressure is increased the films become more stoichiometric  $\text{V}_2\text{O}_5$ . When annealed at  $400^\circ\text{C}$ , the as-deposited films are reduced to a lower oxide. It is observed that the oxygen atoms located on the V-O plane of  $\text{V}_2\text{O}_5$  layer participate more readily in the oxidation and reduction process. The optical transmission of the films annealed in vacuum decreases considerably than the as-deposited films and the optical absorption of all the films increases rapidly between 400 and 550nm.

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

### 1. 서 론

$\text{V}_2\text{O}_5$  결정은 상온에서 비저항이  $3000\Omega\text{-cm}$ 이고 넓은 밴드 갭을 가지며  $257\pm 5^\circ\text{C}$ 에서 반도체-금속 상전이가 발생하는 반도체로 산소 원자면과 바나듐-산소 원자면의 교차 연속으로 구성되며 (001)면을 따라 벽개성이 있는 층구조를 이룬다. 일반적으로 화학량론적  $\text{V}_2\text{O}_5$ 로부터 더 낮은 산화 상으로의 천

이는 바나듐 원자를 에워싸는 산소 다면체의 재배열을 수반하며,  $\text{V}_2\text{O}_5$  격자로부터 산소가 제거되면 점결함을 만들게 되고 바나듐 산화물의 화학적, 전기적 성질에 영향을 미치게 된다[1]. 바나듐을 기초로 한 합금과  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  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 열 감지 영상 소자 등의 제조를 위한 물질로서 광범위하게 응용되어 왔으며 박막은 열증착, 열산화, gel 용해증발, 스퍼터링, CVD 법으로 제조되고 있다. 그런데 스퍼터링으로 얇은 바나듐 산화막을 증착시키는 경우 공정 조건에 따라 막내에 다양한 바나듐 산화물 형태가 혼재할 수 있으므로 단일 상의 안정된 바나듐 산화막을 얻기 위해서는 타겟 물질, 기판

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

\*\* : 서울산업대학교 전기공학부

\*\*\* : 한서대학교 전자공학부

\*\*\*\* : 경남대학교 전기전자공학부

온도, 증착율, 박막의 두께, 산소 분압, 후 열처리 등의 공정 변수를 최적화 할 필요가 있다.

본 연구는 비냉각(uncooled) 방식 저항 방사열계(bolometer) 적외선 센서와 화학 센서를 제조하기 위한 감지 물질로 바나듐 산화막을 활용하기 위해 실리콘 및 유리 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여  $V_2O_5$  타깃으로부터 다양한 산소 분압비로 상온에서 바나듐 산화막을 증착시킨 다음 증착막을 스퍼터링 반응실내에 그대로 둔 상태(in-situ)로 진공 중에서 다양한 어닐링 조건으로 열처리하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다.

### 2. 실험 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  $700 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 압축 성형하여 disc 형  $3'' V_2O_5$  타깃을 제작한 다음 전기로를 사용하여  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 증착된 박막의 구조적 특성을 조사하기 위해 저항률이  $5\text{-}20 \Omega\text{-cm}$ 인 (100) P형 단결정 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하고 광학적 특성을 조사하기 위해 유리 기판(Corning 7059)을 사용하였다. r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System)을 사용하여 바나듐 산화막을 증착시키기 위해  $3 \times 10^{-6}$  Torr 이하까지 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를 50 sccm 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약  $3 \times 10^{-3}$  Torr가 되도록 하고  $4.3 \text{ W/cm}^2$ 의 r.f. 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 상온에서 총 가스 유입량과 증착 가스압을 동일하게 한 상태에서 다양한(0%, 8%) 산소 분압비( $P(O_2)/(P(O_2)+P(Ar))$ )로 두께 약 100nm의 바나듐 산화막을 금속 마스크를 통하여 증착시켰다. 증착막을 스퍼터링 반응실내에 그대로 둔 상태로  $3 \times 10^{-6}$  Torr 진공 분위기에서 일정한 온도( $400^\circ\text{C}$ )와 다양한 시간(1-4h)의 열처리 조건하에서 어닐링 한 다음 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성의 변화를 분석하였다.

결정학적 구조 변화를 고찰하기 위해 X-ray diffractometer(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하여 회절 패턴을 분석하였으며 회절 패턴은 30KV, 60 mA, Cu  $K\alpha$  (1.5406 Å) 방사로부터 얻었다. 산화 상태와 화학 조성의 변화를 고찰하기 위해 Rutherford backscattering spectrometry 분석을 수행하였으며, RBS 신호는 샘플에 2MeV  $He^{+2}$  이온을 수직으로 입사시켜  $170^\circ$ 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. 광학적 특성을 고찰하기 위해 UV-VIS-NIR 분광 광도계(Shimadzu UV3100S)를 이용하여 300-1500 nm의 파장 범위에서 광 투과 및 반사 스펙트럼을 측정하였다. 모든 분석과 측정은 상온에서 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 실리콘 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.

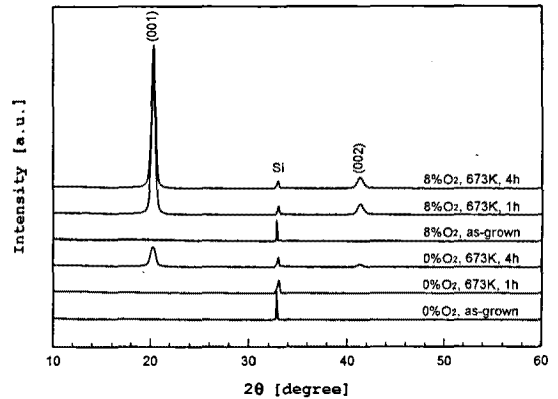


그림 1. 다양한 어닐링 시간동안 진공 열처리한 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼.

Fig. 1. XRD spectra of vanadium oxide thin films in-situ heat treated in vacuum for different annealing time.

0% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 열처리 전과 1시간 이하로 열처리한 증착막은 비정질이었으나, 4시간 이상으로 열처리한 증착막은 (001)과 (002)의 사방정계  $V_2O_5$  격자면에 해당하는 두 개의 피크가 관찰되어 다결정으로 나타났다. 8% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 열처리 전의 증착막은 비정질이었으나, 1시간 이상으로 열처리한 증착막은 다결정으로 나타났으며 열처리 시간이 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하였다.

그림 2는 실리콘 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 중에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의

RBS 스펙트럼을 나타낸다. 표 1은 RBS 스펙트럼으로부터 얻어진 바나듐 산화막의 O/V 조성비를 나타낸다.

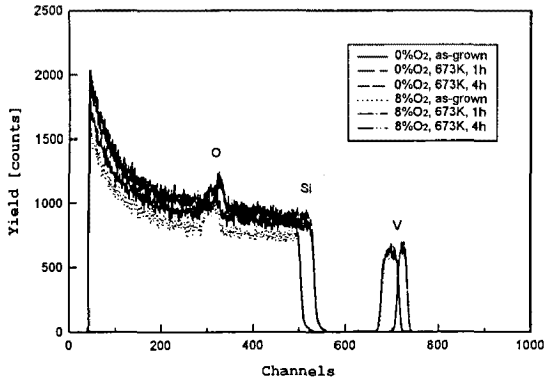


그림 2. 다양한 어닐링 시간동안 진공 열처리 한 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼.

그림 2. RBS spectra of vanadium oxide thin films in-situ heat treated in vacuum for different annealing time.

표 1. 다양한 열처리 시간동안 진공 열처리 한 바나듐 산화막의 화학적 조성비.

Table 1. RBS O:V ratios of vanadium oxide thin films in-situ heat treated in vacuum for different annealing time.

O <sub>2</sub> content (%)	0			8		
Annealing time (hour)	-	1	4	-	1	4
RBS O/V	2.31	2.23	2.20	2.50	2.46	2.39

열처리 전 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 스퍼터링 과정에서 산소의 부족으로 막내에 다수의 산소 공격자점이 발생함에 따라 O/V 조성비가 약 2.3인 비화학량론적 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 얻어졌으나 산소 분압비가 증가함에 따라 O/V 조성비는 증가하여 8%의 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 산소 공격자점이 대부분 채워짐에 따라 O/V 조성비가 거의 2.5인 화학량론적 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 얻어졌다. 증착막을 진공중에서 열처리하였을 때 박막에서 산소가 제거됨에 따라 O/V 조성비가 열처리 전 박막에 비해 감소하게 되며 어닐링 시간이 길어짐에 따라 O/V 조성비는 더욱 감소하였다.

그림 3은 실리콘 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 중에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

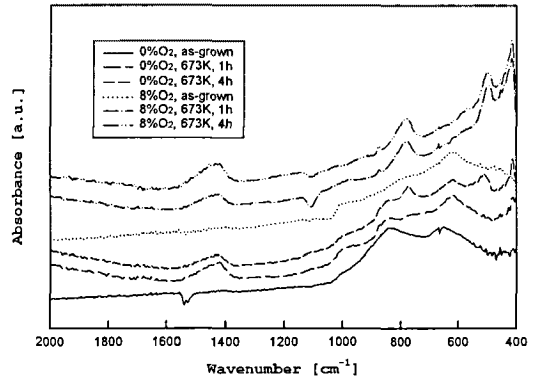


그림 3. 다양한 어닐링 시간동안 진공 열처리 한 바나듐 산화막의 FTIR 스펙트럼.

Fig. 3. FTIR spectra of vanadium oxide thin films in-situ heat treated in vacuum for different annealing time.

열처리 전 0% 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막에서는 V=O 결합의 확장 진동 모드인 1530 cm<sup>-1</sup> 및 1000 cm<sup>-1</sup>와 산소 공격자점이 발생한 V-O 결합의 확장 진동 모드인 840 cm<sup>-1</sup>와 V-O 결합의 진동 모드인 670 cm<sup>-1</sup>, 650 cm<sup>-1</sup>, 530 cm<sup>-1</sup>와 V-O 결합의 각 변형 모드인 480 cm<sup>-1</sup>, 460 cm<sup>-1</sup>에서 적외선 흡수 피크가 나타났다. 산소 분압비가 8%로 증가함에 따라 840 cm<sup>-1</sup>에서의 적외선 흡수 피크의 크기는 크게 감소하였으나, 1530 cm<sup>-1</sup>, 1000 cm<sup>-1</sup>, 650 cm<sup>-1</sup>, 480 cm<sup>-1</sup>, 460 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 적외선 흡수 피크의 크기는 증가하였고 650 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 피크의 크기는 현저하게 증가하였다. 또한 650 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 V-O 결합 진동 흡수 밴드는 8% 산소 분압비에서 620 cm<sup>-1</sup>까지 더 긴 파장으로 이동하였다. 열처리 후 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 V-O와 V=O 결합의 확장 진동 모드에 해당하는 중첩 밴드인 1440 cm<sup>-1</sup>와 산소 공격자점이 발생한 V=O 결합의 확장 진동 모드인 880 cm<sup>-1</sup>와 V-O 결합의 진동 모드인 780 cm<sup>-1</sup>, 620 cm<sup>-1</sup>, 510 cm<sup>-1</sup>, 420 cm<sup>-1</sup>에서 새로운 적외선 흡수 피크가 나타났으며 열처리 시간이 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하였다. 특히 열처리에 의해 박막이 비정질에서 다결정으로 변화함에 따라 V-O 진동 모드인 780 cm<sup>-1</sup>, 510 cm<sup>-1</sup>, 420 cm<sup>-1</sup>에서 지배적인 적외선 흡수

피크가 관찰되었다. 열처리가 진행됨에 따라 V-O 진동 모드에 의한 피크가 크게 증가하는 것으로부터 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 산화 환원 과정에서 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다[2].

그림 4는 유리 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 중에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리 하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 광투과 스펙트럼을 나타낸다.

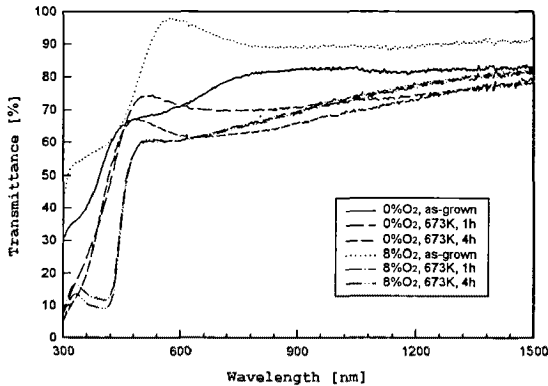


그림 4. 다양한 어닐링 시간동안 진공 열처리 한 바나듐 산화막의 광투과 스펙트럼.

Fig. 4. Optical transmittance spectra of vanadium oxide thin films in-situ heat treated in vacuum for different annealing time.

적외선 영역과 파장 550 nm 이상의 가시광 영역에서 산소 분압비가 증가하면 광투과가 증가하였으나 진공 열처리 시간이 길어짐에 따라 광투과는 감소하였다. 550 nm와 400 nm 사이에서 광흡수에 의해 광투과가 크게 감소하였으며 열처리 시간이 증가함에 따라 기울기가 증가하였다. 400 nm 이하의 파장 범위에서 XRD 분석을 통해 비정질로 나타난 증착막과 열처리한 막의 경우 파장이 감소함에 따라 광투과가 400 nm 부근에서 낮은 기울기로 굴절된 후 330 nm 부근에서 높은 기울기를 보이며 계속 감소하였다. 그러나 XRD 분석을 통해 다결정으로 나타난 열처리한 막의 경우 파장이 감소함에 따라 400 nm 부근에서 최소가 되고 광투과가 증가하여 330 nm 부근에서 최대가 되며 330 nm 이하에서는 다시 광투과가 감소하였다. 이상의 광투과 결과로부터 바나듐 산화막은 300 nm에서 330 nm 파장 범위와 400 nm에서 550 nm 파장 범위의 두 개의 광흡수

밴드를 갖고 있으며, 비정질과 다결정 바나듐 산화막 사이에는 330 nm와 400 nm 파장 범위에서 다결정이 파장이 감소함에 따라 광투과가 증가하는 특성으로부터 구분된다. 열처리에 따른 광투과 밴드에서 기울기의 변화는 바나듐 산화막의 구조와 산화 상태의 변화에 기인하는 것으로 보여진다.

#### 4. 결 론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 상온에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 타겟으로부터 다양한(0, 8%) 산소 분압비로 상온에서 바나듐 산화막을 증착시킨 다음 증착막을 진공 중에서 400℃에서 다양한 어닐링 시간동안 in-situ로 열처리하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다. 열처리 전의 증착막과 1시간 이하로 열처리한 0%O<sub>2</sub> 증착막은 비정질이었으나, 4시간 이상 열처리한 0%O<sub>2</sub> 증착막과 1시간 이상 열처리한 8% 증착막은 다결정으로 나타났다. 0%O<sub>2</sub> 증착막은 비화학량론적 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 얻어졌으나 8%O<sub>2</sub> 증착막에서는 화학량론적 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 얻어졌으며 열처리한 박막에서 산소가 제거됨에 따라 O/V 조성비가 열처리 전에 비해 감소하게 되며 어닐링 시간이 길어짐에 따라 O/V 조성비는 더욱 감소하였다. 열처리에 의해 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 바나듐의 산화 환원 과정에서 영향을 크게 받는 것으로 보여진다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 광투과는 감소하고 비정질과 다결정 바나듐 산화막 사이에는 330 nm와 400 nm 파장 범위에서 다결정이 파장이 감소함에 따라 광투과가 증가하는 특성으로부터 구분된다.

#### 참고 문헌

- [1] A. Z. Moshfegh and A. Ignatiev, "Formation and characterization of thin film vanadium oxides", Thin Solid Films, Vol. 198, p. 251, 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, p. 8960, 1990.