

## 스퍼터링으로 퇴적시킨 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성에 미치는 산소 어닐링의 효과

### Effect of Oxygen Annealing on the Structural and Optical Properties of Sputter-deposited Vanadium Oxide Thin Films

최복길\*, 최창규\*\*, 김성진\*\*\*

(Bok-Gil Choi\*, Chang-Kyu Choi\*\*, Sung-Jin Kim\*\*\*)

#### 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. Crystal structure, surface morphology, chemical composition, molecular structure and optical properties of films in-situ annealed in  $O_2$  ambient with various heat-treatment conditions are characterized through XRD, SEM, AES, RBS, FTIR and optical absorption measurements. The films annealed below  $200^\circ C$  are amorphous, and those annealed above  $300^\circ C$  are polycrystalline. The growth of grains and the transition of vanadium oxide into the higher oxide have been observed with increasing the annealing temperature and time. The increase of O/V ratio with increasing the annealing temperature and time is attributed to the diffusion of oxygen and the partial filling of oxygen vacancies. 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. Also indirect and direct optical band gaps were increased with increasing the annealing temperature and time.

**Key Words** : Vanadium oxide thin film, r.f. magnetron sputtering, Annealing, Optical band gap

#### 1. 서 론

비냉각(uncooled) 방식 열 검출기는 MCT(mercury cadmium telluride) 2차원 어레이 소자와 같이 감도와 응답 속도는 우수하나 극저온 장치가 필요한 광자 검출 방식에 비해 저 가격, 경량, 저 소비 전력의 장점으로 인하여 저 가격의 산업 및 민수용

적외선 영상 시스템을 제작하기 위한 새로운 기술로서 최근 많은 관심이 모아지고 있다[1-3].

비냉각 적외선 영상 시스템에서 채용되는 열 감지 수단으로는 저항 방사열계(bolometer) 효과, 열전 효과, 초전 효과 등의 열 검출 기구를 응용하는 것이 있으며[1], 대부분 열적 격리를 위해 미세구조 형성기술을 이용하여 제작된 매단(suspended) 구조 위에 열 검출기가 만들어진다. 저항 방사열계 검출기는 열 감지 물질로 찬이 금속 산화물, 비정질 SiC, 다결정 SiGe, 백금 박막 등이 사용되고 있으며[4], 적외선 방사 에너지가 흡수층 내에서 열로 변환되고 감지 물질에 의해 전기적 신호로 변환된다. 그리고 감지 물질의 형성이 비교적 용이하고 초전 검출기와 같이 방사 초퍼(chopper)가 필요하지 않

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

\*\* : 서울산업대학교 전기공학과

\*\*\* : 경남대학교 전기전자공학부

2000년 8월 28일 접수, 2000년 11월 3일 심사완료

며 반도체 IC 제조 기술을 적용하여 센서의 제작이 가능하므로 비냉각 방식 열 검출형 초점면 배열 소자(focal-plane-array)를 제작하기 위한 유망한 기술로서 평가되고 있다[5,6].

저항 방사열계 적외선 센서를 제조하기 위한 열 검출 물질로는 전기적, 열적 특성의 조절이 용이하고 낮은 용점과 열처리 온도를 갖는 천이 금속 산화물 중에서 넓은 온도 범위에서 우수한 저항온도 계수(TCR)를 보이는 바나듐 산화막이 가장 적합한 것으로 보여진다. 바나듐은 특정 조성 범위에서 안정된 산화물 상이 존재하며 바나듐을 기초로 한 합금과 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[7-9]. 그런데 전자소자 응용을 위한 바나듐 산화물에 대한 연구는 지금까지  $VO_2$ 와  $V_2O_5$ [10,11]를 중심으로 상온 부근에서 발생하는 반도체-금속간 천이 특성을 활용하여 임계 저항온도 계수(CTR)를 갖는 서미스터와 열차광 소자를 제조하는데 집중되었고 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를 요구하는 방사 에너지 검출에 적용하기 위한 연구는 활발하지 않은 실정이다.

본 연구는 저항 방사열계 적외선 센서를 제조하기 위한 감지 물질로 바나듐 산화막을 활용하기 위해 실리콘 및 유리 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여  $V_2O_5$  타겟으로부터 10%의 산소 분압비로 상온에서 바나듐 산화막을 퇴적시킨 다음 퇴적막을 스퍼터링 반응실내에 그대로 둔 상태(in-situ)로 산소 분위기에서 다양한 열처리 조건으로 어닐링 하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다.

## 2. 연구방법

타겟을 제조하기 위해 순도 99.9%  $V_2O_5$  분말(CERAC Inc.)을 사용하였다. 용기에  $V_2O_5$  분말을 증류수와 혼합하여 넣고 지르코니아 불을 사용하여 12시간 동안 ball-milling하여 분쇄한 다음 100℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 유발을 이용하여 건조된  $V_2O_5$  덩어리를 분쇄한 후 시브(#170)를 통해 입도를 균일하게 하였다.  $V_2O_5$  분말을 평광하여 강철 재 성형틀(steel mold)에 넣고 press를 이용하여 700 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축 성형하여 disc형  $V_2O_5$

타겟을 제작한 다음 전기로를 사용하여 650℃에서 2시간 동안 소결하였다. 퇴적막의 구조적 특성을 조사하기 위해 저항률이 5~20 Ω-cm인 (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 퇴적시키기 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 r.f. 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 10%의 산소 분압비( $P(O_2)/[P(O_2)+P(Ar)]$ )와 4.3 W/cm<sup>2</sup> 인가 r.f. 전력의 조건으로 상온에서 두께 30~100 nm의 바나듐 산화막을 금속 마스크를 통하여 퇴적시켰다. 퇴적막을 스퍼터링 반응실내에 그대로 둔 상태로  $3 \times 10^{-3}$  Torr 산소 분위기에서 다양한 온도(200~400℃)와 시간(15~60 min)의 열처리 조건하에서 어닐링 한 다음 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성을 분석하였다.

열처리 조건에 따른 바나듐 산화막의 표면 조직 변화를 관찰하기 위해 SEM(Philips XL30S)을 관찰하였으며 퇴적된 바나듐 산화막의 두께는  $\alpha$ -step을 사용한 단차와 SEM 단면판찰로부터 측정하였다. 결정학적 구조 변화를 관찰하기 위해 X선 회절계(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하여 회절 패턴을 분석하였으며 회절 패턴은 30 kV, 60 mA, Cu K $\alpha$  (1.5406 Å) 방사로부터 얻었다. 산화 상태와 화학 조성의 변화를 관찰하기 위해 Auger 전자 분광법(Perkin-Elmer  $\phi$ 660)과 RBS 분석을 수행하였으며, Auger 스펙트럼은 2V 첨두치 변조 신호를 사용하여 dN(E)/dE 모드로 얻었고 RBS 신호는 샘플에 2 MeV He<sup>2+</sup> 이온을 수직으로 입사시켜 170°로 산란된 이온을 검출하여 얻었다. 원자 결합 상태를 분석하기 위해 FTIR 분광계(Bruker EQUINOX 55)를 사용하여 파장 5~25  $\mu$ m(400~2000 cm<sup>-1</sup>)의 범위에서 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였으며 이때 기판 효과를 보상하기 위해 기준 빔에 실리콘 기판을 위치시켰다. 광학적 특성을 관찰하기 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

### 3.1 바나듐 산화막의 구조적 특성

$V_2O_5$  결정은 상온에서 비저항이 3000 Ω-cm이고

2.3eV의 광학적 에너지 갭을 가지며 257±5℃에서 반도체-금속 상전이 발생하는 N형 반도체로 격자 상수 a=11.519 Å, b=3.564 Å, c=4.373 Å, d(001)=4.38 Å인 사방정계 격자 구조를 갖고 산소 원자면과 바나듐-산소 원자면의 교차 연속으로 구성된다. 또한 c 축은 기판에 대해 수직을 이루고 (001)면은 기판에 대해 평행이 되며 (001)면을 따라 벽개성이 있는 층(layered) 구조를 이룬다[12,13].

그림 1은 실리콘 기판 위에 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기의 스피터링 반응실내에서 다양한 열처리 온도와 시간으로 어닐링 하였을 때 어닐링 전후에 있어 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 어닐링 전과 200℃ 이하에서 어닐링 한 퇴적막은 비정질로 나타났으나, 300℃ 이상에서 어닐링 한 퇴적막은 (001)과 (002)의 사방정계 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 격자면에 해당하는 두 개의 피크가 관찰되어 다결정으로 나타났고 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하였다. Bragg의 식으로부터 계산한 (001) 면간격(d)은 열처리 온도가 증가함에 따라 4.35 Å(300℃)에서 4.37 Å(400℃)으로 증가하였으며, 400℃에서 열처리 시간이 증가함에 따라 면간격은 약간씩 증가하였다.

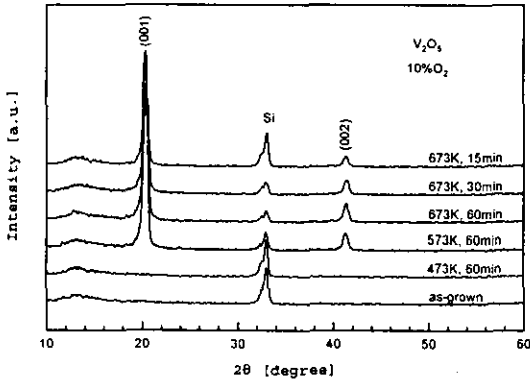


그림 1 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼

Fig. 1 XRD spectra of vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

그림 2는 실리콘 기판 위에 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기에서 다양한 열처리 온도로 1시간 동안 어닐링 하였을 때 어닐링 전후에 있어 바나듐 산화막의 SEM 사진을 보여준다. 어닐링 전의

퇴적막에서는 결정립의 크기가 작고 응집화된 모양으로 관찰되나 열처리 온도가 증가함에 따라 결정이 성장하여 결정립의 크기가 증가하며, 결정립은 개개로 분리되어 있으면서 가늘고 길게 신장된 막대 모양을 하고 있다. XRD와 SEM 관찰 결과로부터 200℃ 이하의 어닐링에서는 성장된 미세 결정체의 크기가 아주 작고 장거리 원자 질서가 크게 부족함을 알 수 있다.

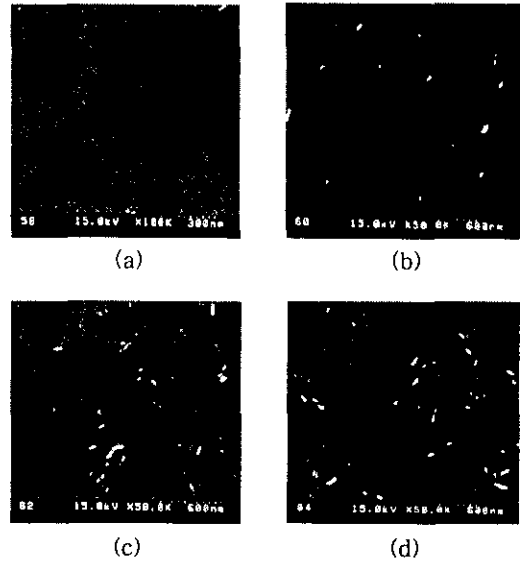


그림 2 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 SEM 사진 : (a) 퇴적막 ; (b) 200℃, 60 min ; (c) 300℃, 60 min ; (d) 400℃, 60 min

Fig. 2 SEM micrographs of vanadium oxide thin films in-situ annealed : (a) as-grown ; (b) at 200℃ for 60 min ; (c) at 300℃ for 60 min ; (d) at 400℃ for 60 min.

그림 3은 실리콘 기판 위에 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기에서 다양한 열처리 온도와 시간으로 어닐링 하였을 때 어닐링 전후에 있어 바나듐 산화막의 AES 깊이 분포를 나타낸다. 어닐링 전의 퇴적막의 경우 바나듐 산화막의 퇴적 초기에 퇴적막 내부에 다수의 산소 공격자점이 발생하여 퇴적막과 실리콘 기판과의 계면 쪽이 표면보다 O/V 조성비가 낮게 나타났으며, 퇴적막이 성장함에 따라 산소의 이동과 확산을 통해 산소 공격자점이 부분적으로 채워지면서 퇴적막이 안정화되어 O/V 조성

비가 증가하는 것으로 판단된다. 표면에서 O/V 조성비가 화학량론적  $V_2O_5$ 보다 낮게 나타났는데 이것은  $V_2O_5$ 와  $V_2O_3$ 보다 낮은 산화 상태가 국부적으로 혼재하기 때문으로 보여지며, 일반적으로  $V_2O_5$  격자에서 산소가 제거되면 점결함을 야기하거나 환원을 통해 바나듐 원자를 에워싸는 산소로 구성된 다면체의 재배열에 의해 화학량론적  $V_2O_5$ 보다 낮은 산화 상태가 만들어지며 물질의 물리·화학적, 전기적 특성에 영향을 미치게 된다[12]. 어닐링 후의 퇴적막의 경우 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 퇴적막의 표면을 통한 산소의 확산량이 증가하여 퇴적막의 표면에서 O/V 조성비가 어닐링 전의 퇴적막에 비해 증가하였고 산소 과잉의  $V_2O_5$ 가 얻어졌다. 표 1에 60초 동안 스퍼터 식각한 다음 바나듐 산화막의 조성비를 나타내었다.

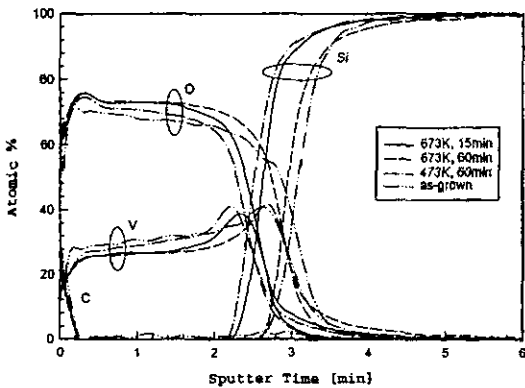


그림 3 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 AES 깊이 분포

Fig. 3 AES depth profiles of vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

그림 4는 실리콘 기판 위에 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기에서 다양한 열처리 온도와 시간으로 어닐링 하였을 때 어닐링 전후에 있어 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼을 나타낸다. 어닐링 전의 퇴적막과 300°C 이하에서 1시간 동안 어닐링 한 퇴적막의 경우 O/V 조성비가 표 1에서 보여주는 것과 같이 거의 2.5인 화학량론적  $V_2O_5$ 가 얻어졌으나 400°C에서 어닐링 한 퇴적막의 경우 산소의 과잉으로 O/V 조성비가 2.5보다 크며 열처리 시간이 길어짐에 따라 조성비가 증가하였다. 따라서  $V_2O_5$  타겟으로부터 10% 산소 분압비로 r.f. 마그네트론

스퍼터링으로 상온에서 퇴적시킨 바나듐 산화막과 산소 중에서 어닐링 한 퇴적막에서 거의 화학량론적  $V_2O_5$ 가 얻어짐을 알 수 있으며, 400°C에서 어닐링 할 경우 퇴적막의 표면으로부터 퇴적막의 내부로 산소의 확산이 크게 증가하여 산소가 격자 사이에 존재함으로써 산소 과잉의 바나듐 산화막이 형성되는 것으로 보여진다.

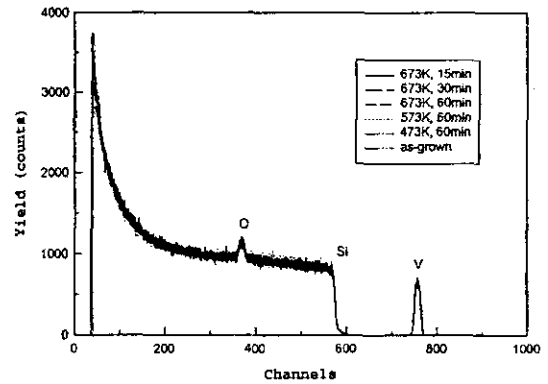


그림 4 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼

Fig. 4 RBS spectra of vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

표 1 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 화학적 조성비

Table 1 Comparison of AES O:V and RBS O:V ratios for vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

Temperature (°C)	as-grown	200	300	400	400	400
Time (min)		60	60	60	30	15
AES <sup>a)</sup> O/V	2.39	2.43		2.75		2.71
RBS O/V		2.5	2.5	2.5	2.9	2.85

a) after sputtering for 60sec

그림 5는 실리콘 기판 위에 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기에서 다양한 열처리 온도와 시

간으로 어닐링 하였을 때 어닐링 전후에 있어 바나듐 산화막의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

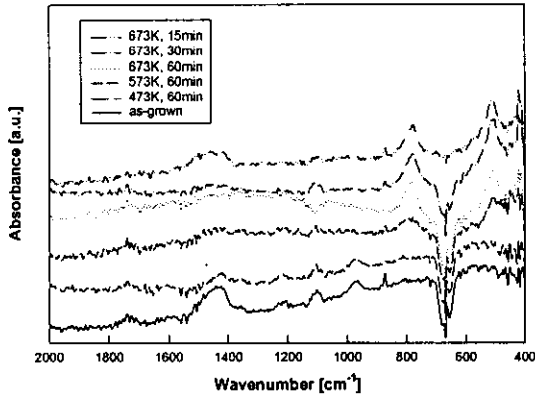


그림 5 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 FTIR 스펙트럼

Fig. 5 FTIR spectra of vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

어닐링 전의 퇴적막에서는 V-O와 V=O 결합의 확장 진동 모드에 해당하는 중첩 밴드인  $1440\text{ cm}^{-1}$ 와 산소 공격자점이 발생한 V=O 결합의 확장 진동 모드인  $1105\text{ cm}^{-1}$ ,  $965\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$ 와 V-O 결합의 진동 모드인  $660\text{ cm}^{-1}$ 에서 적외선 흡수 피크가 나타났다[14]. 열처리 온도를  $100^\circ\text{C}$ 에서  $400^\circ\text{C}$ 까지 증가시키면서 1시간 동안 어닐링 하였을 때 열처리 온도가 증가함에 따라 산화 작용에 의해 산소 공격자점이 발생한 V=O 결합의 확장 진동 모드에 의한 적외선 흡수 밴드는 크기가 감소하여  $300^\circ\text{C}$ 에서 거의 소멸하였다.  $300^\circ\text{C}$  이상에서 어닐링 하였을 때 어닐링 전의 퇴적막에서는 존재하지 않았던 V-O 진동 모드인  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $510\text{ cm}^{-1}$ ,  $420\text{ cm}^{-1}$ 에서 새로운 적외선 흡수 피크가 나타났으며 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하였다. 열처리 온도를  $400^\circ\text{C}$ 로 일정하게 하고 열처리 시간을 15분에서 1시간까지 변화시켰을 때 30분 이하의 열처리 시간에서는 산소 공격자점이 발생한 V=O 결합의 확장 진동 모드에 의한 적외선 흡수 밴드가 나타났으나 60분 동안 어닐링 하였을 때 완전히 소멸하였으며, V-O 진동 모드인  $780\text{ cm}^{-1}$ ,  $510\text{ cm}^{-1}$ ,  $420\text{ cm}^{-1}$ 에서 지배적인 적외선 흡수 피크가 관찰되었고 열처리 시간이 경과함에 따라 적외선 흡수 피크의 크기가 증가하였다. 산소 분위기에서  $300^\circ\text{C}$  이상에

로 어닐링 하였을 때 퇴적막의 표면으로부터 내부로 산소의 확산이 활성화되어 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 산화량이 증가하며, V-O 진동 모드에 의한 피크가 크게 증가하는 것으로부터  $\text{V}_2\text{O}_5$  층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 어닐링 과정에서 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다[15].

### 3.2 바나듐 산화막의 광학적 특성

그림 6은 유리 기판 위에 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기에서 다양한 열처리 온도와 시간으로 어닐링 하였을 때 어닐링 전후에 있어 바나듐 산화막의 광투과 스펙트럼을 나타낸다.

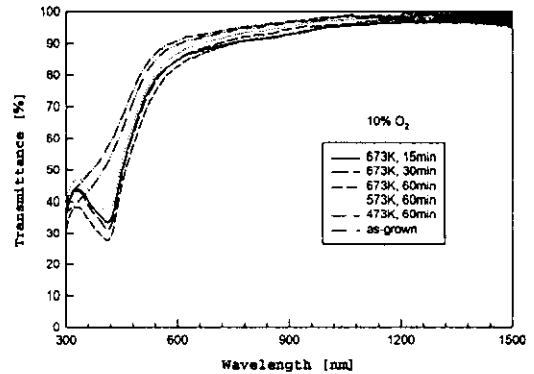


그림 6 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막에 대한 광투과 스펙트럼

Fig. 6 Optical transmittance spectra of vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

적외선 영역과 파장  $600\text{ nm}$  이상의 가시광 영역에서 거의 90%에 달하는 높은 광투과를 보이고,  $550\text{ nm}$ 와  $400\text{ nm}$  사이에서 크게 감소하며 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 기울기가 증가하였다. 이것은 단결정  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 흡수 단이  $550\text{ nm}$  부근에 위치한다는 연구 결과[13]와 일치한다.  $400\text{ nm}$  이하의 파장 범위에서 XRD 분석을 통해 비정질로 나타난 어닐링 전의 퇴적막과  $200^\circ\text{C}$  이하에서 어닐링 한 막의 경우 파장이 감소함에 따라 광투과가  $400\text{ nm}$  부근에서 낮은 기울기로 굴절한 후  $330\text{ nm}$  부근에서 높은 기울기를 보이며 계속 증가하였다. 그러나 XRD 분석을 통해 다결정으로 나타난  $300^\circ\text{C}$  이상에

서 어닐링 한 막의 경우 파장이 감소함에 따라 400 nm 부근에서 최소가 되고 광투과가 증가하여 330 nm 부근에서 최대가 되며 이 파장 범위에서 기울기는 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 증가했으며 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. 어닐링에 따른 광투과 밴드에서 기울기의 변화는 바나듐 산화막의 구조와 산화 상태의 변화에 기인하는 것으로 보여진다.

그림 7은 입사광 에너지  $h\nu$ 에 따른 광흡수 계수 ( $\alpha$ )의 변화를 보여준다. 광흡수 계수는 측정된 투과도  $T$ 와 반사도  $R$ 를 사용하여 다음 식으로부터 구할 수 있다[16].

$$T = [(1 - R)^2 \exp(-\alpha x)] / [1 - R^2 \exp(-2\alpha x)] \quad (1)$$

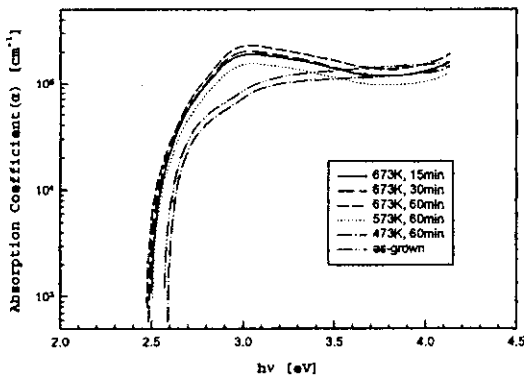


그림 7 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지  $h\nu$ 에 따른 광흡수 계수  $\alpha$ 의 변화

Fig. 7 Absorption coefficient  $\alpha$  as a function of the incident photon energy  $h\nu$  for vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

여기서  $x$ 는 시료의 두께이다. 열처리 조건에 관계없이 광 에너지가 증가함에 따라 약 3eV의 광 에너지까지 광흡수 계수는 급격하게 증가한 다음, 어닐

링 전의 퇴적막과 200°C 이하에서 어닐링 한 막에서는 완만한 기울기로 증가하나 300°C 이상에서 어닐링 한 막에서는 약 3.75 eV의 광 에너지까지 감소한 후 다시 완만한 기울기로 증가하였다. 광흡수 계수가 급격하게 증가하는 범위는 전하 천이 영역으로서 기초 광흡수 단의 개시와 관계하며 산소의 2p 밴드로 이루어는 가전자대에서 바나듐의 3d 밴드로 이루어지는 전도대로 전자의 천이가 발생한다[17].

비정질 물질에서 밴드 갭보다 큰 입사광 에너지의 경우 광흡수는 다음의 역승 법칙을 따른다[18].

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

여기서  $n$ 은 지수,  $h$ 는 프랑크 상수,  $\nu$ 는 입사광의 진동수,  $B$ 는 상수,  $E_g$ 는 물질의 광학적 밴드 갭이다.  $n$ 은 흡수를 야기하는 전자 천이의 형태를 결정하며 직접 허용(direct allowed), 직접 금지(direct forbidden), 간접 허용(indirect allowed), 간접 금지(indirect forbidden) 천이의 경우 각각 1/2, 3/2, 2, 3의 값을 갖는다. 광 에너지  $h\nu$ 에 대해  $(\alpha h\nu)^{1/n}$ 을 그려 직선이 얻어진다면  $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 이 되는 점을 외삽 하여 광학적 밴드 갭을 구할 수 있다.

전하 천이 영역에 대해 입사광 에너지  $h\nu$ 의 함수로서  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 변화 관계를 그림 8에 나타내었다. 직선적인 관계로부터 이 에너지 범위에서 광흡수가 간접 천이에 기인함을 알 수 있으며 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 표 2에서와 같이 간접 갭은 증가하였다. 스퍼터로 퇴적시킨 바나듐 산화막은 어닐링 전후에서 XRD 분석 결과로부터 알 수 있듯이 장거리 질서가 부족하여 비정질 혹은 다결정 상태이므로 가전자대 혹은 전도대에 인접하여 금지대내로 확장된 연속 분포의 상태(state)들이 존재하며 전자의 광학적 천이 과정이 이들을 매개로 이루어지게 된다. 바나듐 산화막을 상온에서 스퍼터링으로 퇴적시킬 때 퇴적막내에 산소의 공격자점이 많이 발생하게 되며, 산소 공격자점에 인접한 바나듐 원자의 빈 3d 궤도는 파인 전자를 국재화하여 두 개의  $V^{4+}$  이온 혹은 한 개의  $V^{3+}$  이온이 되면서 국부적으로 비화학량론적  $V_2O_5$  구조가 생성된다. 퇴적막내에 산소 공격자점이 많을수록 국재 준위의 농도는 증가하고 밴드 갭은 낮아지며 흡수 단은 긴 파장 쪽으로 이동한다. 열처리 온도와 시간이 증가하게 되면 산화량의 증가로 산소 공격자점이 부분적으로 채워지게 되므로 광학적 밴드 갭이 증가하는 것으로 해석된다.

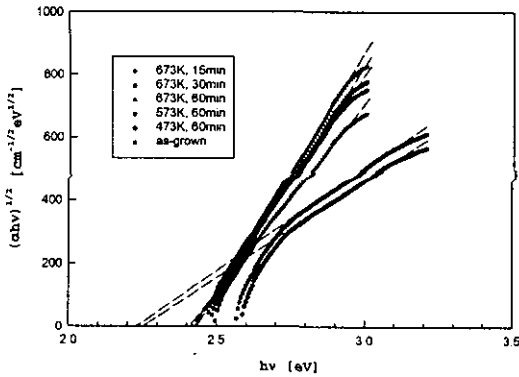


그림 8 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지  $h\nu$ 의 함수로서  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 변화

Fig. 8 Plots of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  as a function of the incident photon energy  $h\nu$  for vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

표 2 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 직접 및 간접 광학적 갭 에너지

Table 2 Direct and indirect optical gap energies for vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

Temperature (°C)	as-grown	200	300	400	400	400
Time (min)		60	60	60	30	15
Indirect Gap (eV)	2.23	2.26	2.41	2.44	2.43	2.42
Direct Gap (eV)	3.15	3.22	3.31	3.42	3.37	3.35

그림 9는 입사광 에너지  $h\nu$ 에 따른  $(\alpha h\nu)^2$ 의 의존성을 나타낸다. 직선적인 관계로부터 이 에너지 범위에서 광흡수가 직접 천이에 기인함을 알 수 있으며 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 표 2에서와 같이 직접 갭은 증가하였다. 이와 같은 바나듐 산화막의 어닐링을 통한 광학적 밴드 갭의 변화는 간접 천이에서와 같이 직접 천이가 바나듐 산화막 내에 존재하게 되는 산소 공격자점이 인접하는

V-O 면을 붕괴시킴으로써 국부적으로 야기되는 V-O 배위(coordination)의 변화 정도 그리고 장거리 원자 질서 정도와 깊은 관계가 있기 때문에 보여 진다[16].

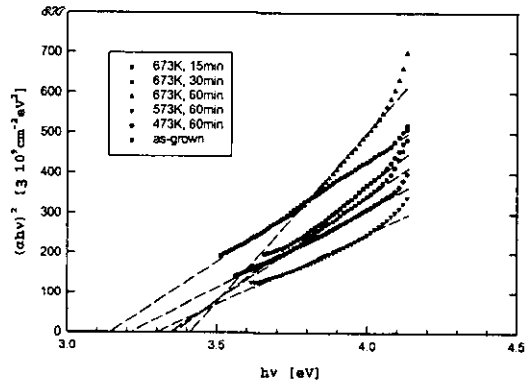


그림 9 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지  $h\nu$ 의 함수로서  $(\alpha h\nu)^2$ 의 변화

Fig. 9 Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  as a function of the incident photon energy  $h\nu$  for vanadium oxide thin films in-situ annealed with various thermal treatment conditions.

#### 4. 결 론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여  $V_2O_5$  타겟으로부터 10% 산소 분압비로 상온에서 바나듐 산화막을 퇴적시킨 다음 퇴적막을 스퍼터링 반응실내에 그대로 둔 상태(in-situ)로 산소 분위기 하에서 다양한 열처리 조건으로 어닐링 하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다. SEM 관찰과 XRD 분석으로부터 200°C 이하에서 어닐링 한 퇴적막은 비정질로 관찰되었으나 300°C 이상에서 어닐링 한 퇴적막은 결정립의 성장으로 다결정으로 나타났다. Auger와 RBS 분석으로부터 스퍼터링으로 퇴적시킨 바나듐 산화막에서 거의 화학량론적  $V_2O_5$ 가 얻어졌으며, 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 산소의 확산과 산소 공격자점의 채워짐으로 인하여 O/V 조성비가 증가하였다. FTIR 분석으로부터  $V_2O_5$  층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 어닐링 과정에서 영향을 크게 받는 것으로 보여진다. 광투과 결과로부터 바나듐 산화막은 300 nm에서 330 nm 파장 범위와

400 nm에서 550 nm 파장 범위의 두 개의 광흡수 밴드를 갖고 있으며, 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 퇴적막내에 국부적으로 존재하는 산소 공격자점이 부분적으로 채워지게 되므로 국제 준위의 농도는 감소하고 직접 및 간접 갭은 증가하게 된다.

### 감사의 글

이 논문은 1999년도 공주대학교 자재학술연구비에 의하여 연구되었음.

### 참고 문헌

- [1] C. M. Hanson et al., "Uncooled thermal imaging moves forward", *Lasers & Optronics*, pp. 13-18, 1996.
- [2] R. A. Wood, "Uncooled thermal imaging with monolithic silicon focal arrays", *Proc. SPIE*, Vol. 2020, pp. 322-329, 1993.
- [3] C. Lucas, "Infrared detection, some recent developments and future trends", *Sensors and Actuators A*, Vol. 25-27, pp. 147-154, 1991.
- [4] D. S. Tezcan, F. Kocer and T. Akin, "An uncooled microbolometer infrared detector in any standard CMOS technology", *Transducers '99*, pp. 610-613, 1999.
- [5] A. Tanaka et al., "Infrared focal plane array incorporating silicon IC process compatible bolometer", *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 43, No. 11, pp. 1844-1848, 1996.
- [6] M. H. Unewisse et al., "Performance of uncooled semiconductor film bolometer infrared detectors", *Proc. SPIE*, Vol. 2269, pp. 43-52, 1994.
- [7] 조봉희, 김영호, "상보형 전기변색소자용  $V_2O_5$  박막의 대향전극 특성", *전기전자재료학회지*, Vol. 9, No. 7, pp. 690-695, 1996.
- [8] 최복길, 최창규, 권광호, 김성진, 이동희, "스퍼터된 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성에 미치는 기판 온도의 효과", *전기전자재료학회 논문지*, Vol. 12, No. 6, pp. 497-504, 1999.
- [9] 전은정, 신영화, 남상철, 조원일, 윤영수, "마이크로 박막 전지용 비정질 산화바나듐 박막의 제작 및 전기화학적 특성 평가", *전기전자재료학회논문지*, Vol. 12, No. 11, pp. 1019-1024, 1999.
- [10] G. A. Nyberg and R. A. Buhrman, "Preparation and optical properties of reactively evaporated  $VO_2$  thin films", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A2, pp. 301-302, 1984.
- [11] F. C. Case, "A novel deposition technique for switchable  $V_2O_3$  thin films" *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A9, No. 3, pp. 461-465, 1991.
- [12] A. Z. Moshfegh and A. Ignatiev, "Formation and characterization of thin film vanadium oxides", *Thin Solid Films*, Vol. 198, pp. 251-268, 1991.
- [13] S. D. Hansen and C. R. Aita, "Low temperature reactive sputter deposition of vanadium oxide", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A3, pp. 660-663, 1985.
- [14] G. A. Khan and C. A. Hogarth, "Infrared absorption spectra of evaporated  $V_2O_5$  and co-evaporated  $V_2O_5/B_2O_3$  thin films", *J. Mater. Sci.*, Vol. 26, pp. 799-803, 1991.
- [15] 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.
- [16] C. R. Aita, Y. L. Liu, M. L. Kao and S. D. Hansen, "Optical behavior of sputter-deposited vanadium pentoxide", *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, No. 2, pp. 749-753, 1986.
- [17] C. R. Aita and M. L. Kao, "Low-temperature oxidation of nonstoichiometric sputter deposited vanadium pentoxide", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A5, No. 4, pp. 2714-2717, 1987.
- [18] S. Krishnakumar and C. S. Menon, "Optical and electrical properties of vanadium pentoxide thin films", *Phys. Stat. Sol.*, Vol. A153, pp. 439-444, 1996.