

Structural and Electrical Properties of Vanadium Oxide Thin Films Annealed in Vacuum

崔福吉[†] · 崔昌圭^{*} · 權光虎^{**} · 金成振^{***}
(Bok-Gil Choi · Chang-Kyu Choi · Kwang-Ho Kwon · Sung-Jin Kim)

Abstract - Thin films of vanadium oxide (VO_x) were deposited by r.f. magnetron sputtering from V_2O_5 target with oxygen/(oxygen+argon) partial pressure ratio of 0% and 8% and in situ annealed in vacuum at 400°C for 1h and 4h. Crystal structure, chemical composition, molecular structure, optical and electrical properties of films were characterized through XRD, XPS, RBS, FTIR, optical absorption and electrical conductivity measurements. The films as-deposited are amorphous, but 0% O_2 films annealed for time longer than 4h and 8% O_2 films annealed for time longer than 1h are polycrystalline. As the oxygen partial pressure is increased the films become more stoichiometric V_2O_5 . When annealed at 400°C, the as-deposited films are reduced to a lower oxide. 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 at wavelength shorter than about 550nm. Electrical conductivity and thermal activation energy are increased with increasing the annealing time and with decreasing the oxygen partial pressure.

Key Words : Vanadium Oxide, Thin Films, Sputtering, Vacuum Annealing, Sensor

1. 서 론

저항 방사열계(bolometer)는 열형 적외선 검출기(thermal IR detector)로서 야간 감시 카메라(night vision), 화재 및 가스 누출 경보, 비파괴 시험, 비접촉 온도 측정, 산업 공정 감시, 미사일 유도 등의 민수용 및 군사용 분야에 응용되고 있다. MCT(mercury cadmium telluride)와 같은 좁은 밴드 갭 반도체를 바탕으로 한 광자형 검출기는 응답 속도가 빠르고 감도가 우수하나 극저온 장치가 필요한 단점이 있는 반면에, 저항 방사열계는 상온 동작이 가능하고 초전형 및 열전형 검출기에 비해 비교적 소자의 제조가 용이하며 현대 IC 제조 기술을 적용하여 센서의 제작이 가능하다[1-3].

V_2O_5 결정은 상온에서 비저항이 3000 $\Omega\cdot\text{cm}$ 이고 넓은 밴드 갭을 가지며 257 \pm 5°C에서 반도체-금속 상전이가 발생하는 반도체로 orthorhombic 격자 구조를 갖고 산소 원자면과 바나듐-산소 원자면의 교차 연속으로 구성되며 (001)면을 따라 벽개성이 있는 층(layered)구조를 이룬다. 또한 비교적 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를 나타내므로 비냉각(uncooled) 방식 저항 방사열계 적외선 센서를 제조하기 위한 물질로 많은 연구가 이루어지고 있다[4,5]. 한편, VO_2 는

68°C 부근에서 결정구조가 단사정계에서 정방정계로 변하면서 급준한 반도체-금속 상전이가 발생하며 반도체 상에서는 높은 적외선 투과와 금속 상에서는 높은 적외선 반사를 보이므로 열변색 창 의 제조를 위한 물질로 관심을 끌었다[6]. 일반적으로 화학량론적 V_2O_5 로부터 더 낮은 산화 상으로의 전이는 바나듐 원자를 에워싸는 산소 다면체의 재배열을 수반하며, V_2O_5 격자로부터 산소가 제거되면 점결함을 만들게 되고 바나듐 산화물의 화학적, 전기적 성질에 영향을 미치게 된다[7,8]. 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[9,10].

본 연구는 비냉각 방식 저항 방사열계 적외선 센서와 화학 센서 등을 제조하기 위한 감지 물질로 바나듐 산화막을 활용하기 위해 실리콘 및 유리 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 V_2O_5 타겟으로부터 다양한 산소 분압비로 상온에서 바나듐 산화막을 증착시킨 다음 증착막을 현시·현장적(in situ)으로 진공 중에서 다양한 어닐링 조건으로 열처리하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 전기적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다.

2. 실험

타겟을 제조하기 위해 순도 99.9% V_2O_5 분말(CERAC Inc.)을 사용하였다. V_2O_5 분말을 평량하여 강철제 성형틀에

[†] 교신저자, 正會員 : 公州大 工大 情報通信工學部 教授
E-mail : bgchoi@kongju.ac.kr

^{*} 非會員 : 서울産業大 電氣工學科 教授

^{**} 正會員 : 韓瑞大 工大 電子工學科 副教授

^{***} 正會員 : 慶南大 工大 電子電氣工學部 副教授

接受日字 : 2004年 7月 20日

最終完了 : 2004年 12月 23日

넣고 press를 이용하여 700 kg/cm²의 압력으로 압축 성형하여 disc 형 3인치 V₂O₅ 타깃을 제작한 후 전기로를 사용하여 650 °C에서 2시간 동안 소결하였다. 증착된 박막의 구조적 특성을 조사하기 위해 저항률이 5-20 Ω-cm인 (100) P형 단결정 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하고 광학적 특성과 전기적 특성을 조사하기 위해 유리 기판(Corning 7059)을 사용하였다. r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System)을 사용하여 바나듐 산화막을 증착시키기 위해 3×10⁻⁶ Torr 이하까지 초기 진공 상태를 만든 후 Ar 가스를 50 sccm 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약 3×10⁻³ Torr가 되도록 하고 4.3 W/cm²의 r.f. 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 상온에서 총 가스 유입량과 증착 가스압을 동일하게 한 상태에서 다양한(0%, 8%) 산소 분압비[P(O₂)/(P(O₂)+P(Ar))]로 두께 약 100 nm의 바나듐 산화막을 금속 마스크를 통하여 증착시켰다. 증착막을 스퍼터링 반응실내에 그대로 둔 상태(in situ)로 3×10⁻⁶ Torr 진공 분위기에서 일정한 온도(400 °C)와 다양한 어닐링 시간(1h, 4h)동안 열처리한 후 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성의 변화를 분석하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해 d.c. 스퍼터링으로 순도 99.999%의 Al을 금속 마스크를 통하여 두께 약 2000 Å 정도로 증착하여 하부 전극을 형성하고, 그 위에 다양한 산소 분압비로 바나듐 산화막을 증착하고 열처리한 후 상부 전극으로 Al을 증착하여 0.4×0.4 mm²의 면적을 갖는 Al/VO_x/Al 구조의 소자를 제조하였다.

증착된 박막의 결정학적 구조 변화를 고찰하기 위해 XRD(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하여 회절 패턴을 분석하였으며 회절 패턴은 30 kV, 60 mA, Cu Kα(1.5406 Å) 방사로부터 얻었다. 시료의 화학적 결합 상태의 변화를 XPS(ESCA2000)를 사용하여 분석하였으며 에너지원으로는 12 kW의 Mg Kα(1253.6 eV) 방사를 사용하였고 narrow scan 분석을 위한 pass energy를 58.5 eV로 하였다. 산화 상태와 화학 조성의 변화를 고찰하기 위해 RBS 분석을 수행하였으며, RBS 신호는 샘플에 2 MeV He²⁺ 이온을 수직으로 입사시켜 170°로 산란된 이온을 검출하여 얻었다. 원자 결합 상태를 분석하기 위해 FTIR(Bruker EQUINOX 55)를 사용하여 파장 5~25 μm(400~2000 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 분광광도계(Shimadzu UV 3100S)를 이용하여 300~1500 nm의 파장 범위에서 광 투과 및 반사 스펙트럼을 측정하였다. 모든 분석과 측정은 상온에서 수행하였다. 전기전도 특성을 고찰하기 위해 상온에서 소자에 전압을 단계적으로 인가하면서 electrometer(Keithley 6517A)를 사용하여 10 μA까지 미세 전류를 측정하였다. 전기 전도도의 측정은 진공 중에서 오음 영역의 바이어스 전압을 소자에 인가하고 173~373 K까지 온도를 변화시키면서 electrometer를 사용하여 전류를 측정된 후 두께와 접촉 면적을 이용하여 전기 전도도를 구하였으며 이때 온도 상승률은 3 K/min으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 실리콘 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진

공 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 열처리 전과 1시간 이하로 열처리한 증착막은 비정질이었으나, 4시간 이상으로 열처리한 증착막은 (001)과 (002)의 사방정계 V₂O₅ 격자면에 해당하는 두 개의 피크가 관찰되어 다결정으로 나타났다. 8% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 열처리 전의 증착막은 비정질이었으나, 1시간 이상으로 열처리한 증착막은 다결정으로 나타났으며 어닐링 시간이 길어짐에 따라 피크의 크기가 증가하였다. Bragg의 식으로부터 계산한 (001) 면간격(d)은 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막을 4시간 열처리한 경우 4.37 Å이었으나, 8% 산소 분압비로 증착시킨 박막을 1시간, 4시간 동안 열처리한 경우 각각 4.363 Å, 4.358 Å로 나타났으며, 산소 분압비와 열처리 시간이 증가함에 따라 면간격은 감소하였다.

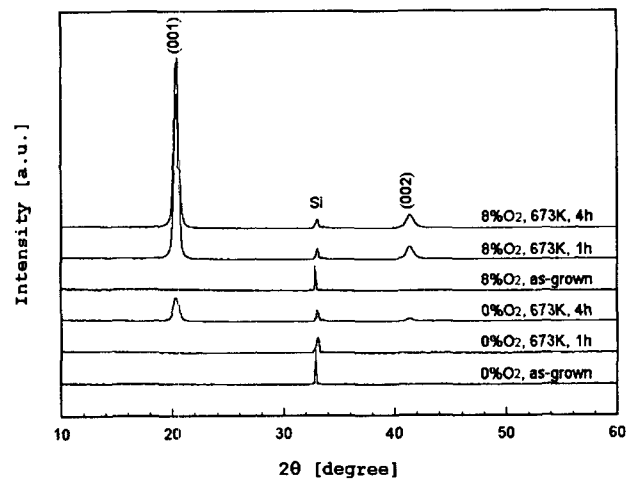


그림 1. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼
Fig. 1. XRD spectra of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

그림 2는 실리콘 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 중에서 4시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막에 대한 O(1s), V(2p_{1/2}), V(2p_{3/2}) core level의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 결합 에너지(binding energy: BE)는 285.0 eV의 C(1s) core level의 위치를 기준으로 하여 측정하였다. 이들의 core level 결합 에너지와 full width at half-maximum(FWHM)을 표 1에 보여준다. 일반적으로 core level BE와 개별 원자와 관계된 전하 상태 사이에는 상관 관계가 있으며 금속 원자의 정(+)전하가 증가하면 core level BE가 증가한다[11]. 열처리 전 증착막의 경우 산소 분압비가 증가함에 따라 V(2p_{3/2})의 결합 에너지는 증가하고 O(1s)의 결합 에너지는 감소하고 있으며, V(2p_{3/2})와 O(1s)사이의 core level 결합 에너지차는 약 0.5 eV 정도 감소하였다. 그러나 열처리 후 증착막의 경우 열처리 전 증착막에 비해 V(2p_{3/2})의 결합 에너지는 감소하고 O(1s)의 결합 에너지는 증가하고 있으며, V(2p_{3/2})와 O(1s)사이의 core level 결합 에너지차는 약 0.5 eV 정도 증가하였다. 이와 같은 경향으로부터 산소 분압비가 증가함에 따라 산화량이 증가하여

V_2O_5 상에 V_2O_4 , V_6O_{13} , V_4O_9 , V_3O_7 과 같은 바나듐의 낮은 산화 상태가 혼재된 상태에서 V_2O_5 상에 가까워지나, 증착막을 진공 중에서 열처리하게 되면 박막에서 산소가 제거됨에 따라 바나듐의 산화 상태가 낮아짐을 알 수 있다.

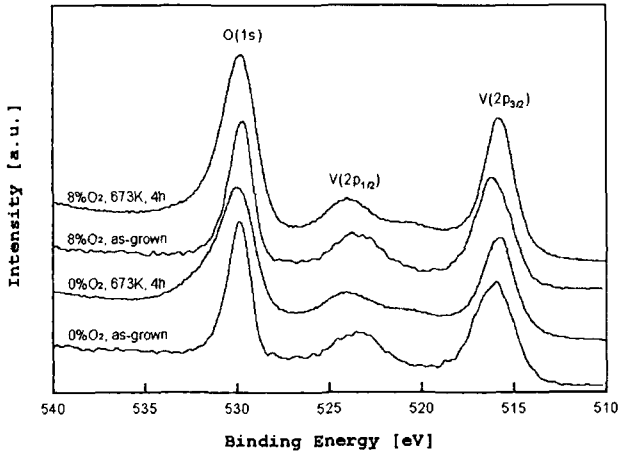


그림 2. 진공 어닐링한 바나듐 산화막에 대한 O(1s), V(2p_{1/2}), V(2p_{3/2}) core level의 XPS 스펙트럼

Fig. 2. XPS spectra of O(1s), V(2p_{1/2}) and V(2p_{3/2}) core levels for vanadium oxide thin films annealed in vacuum

표 1. 진공 어닐링한 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 for vanadium oxide thin films annealed in vacuum

O ₂ partial pressure ratio (%)	Annealing time (hour)	V(2p _{3/2})		O(1s)	
		BE (eV)	FWHM (eV)	BE (eV)	FWHM (eV)
0	-	515.9	2.45	529.9	1.43
	4	515.7	1.95	530.1	2.40
8	-	516.2	2.25	529.7	1.48
	4	515.9	1.85	529.9	2.20

그림 3은 실리콘 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 중에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼을 나타낸다. 표 2는 RBS 스펙트럼으로부터 얻어진 바나듐 산화막의 O/V 조성비를 나타낸다. 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_2O_5 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_2O_5 가 얻어졌다. 증착막을 진공 중에서 열처리하였을 때 박막에서 산소가 제거됨에 따라 O/V 조성비가 열처리 전 박막에 비해 감

소하게 되며 어닐링 시간이 길어짐에 따라 O/V 조성비는 더욱 감소하였다.

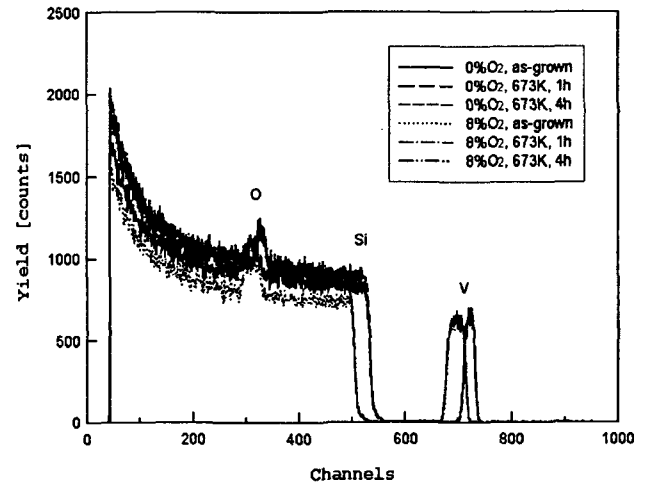


그림 3. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼

Fig. 3. RBS spectra of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

표 2. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 화학적 조성비

Table 2. RBS O:V ratios of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

O ₂ 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

그림 4는 실리콘 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 중에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 열처리 전 0% 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막에서는 V=O 결합의 확장 진동 모드인 1530 cm⁻¹ 및 1000 cm⁻¹와 산소 공격자점이 발생한 V-O 결합의 확장 진동 모드인 840 cm⁻¹와 V-O 결합의 진동 모드인 670 cm⁻¹, 650 cm⁻¹, 530 cm⁻¹와 V-O 결합의 각 변형 모드인 480 cm⁻¹, 460 cm⁻¹에서 적외선 흡수 피크가 나타났다[12]. 산소 분압비가 8%로 증가함에 따라 840 cm⁻¹에서의 적외선 흡수 피크의 크기는 크게 감소하였으나, 1530 cm⁻¹, 1000 cm⁻¹, 650 cm⁻¹, 480 cm⁻¹, 460 cm⁻¹에서 나타난 적외선 흡수 피크의 크기는 증가하였고 650 cm⁻¹에서 나타난 피크의 크기는 현저하게 증가하였다. 또한 650 cm⁻¹에서 나타난 V-O 결합 진동 흡수 밴드는 8% 산소 분압비에서 620 cm⁻¹까지 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⁻¹와 산소 공격자점이 발생한 V=O 결합의 확장 진동 모드인 880 cm⁻¹와 V-O 결합의 진동 모드인 780 cm⁻¹, 620 cm⁻¹, 510 cm⁻¹, 420 cm⁻¹에서 새로운 적외선 흡수 피크가 나타났으며 열처리 시간이 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하였다. 특히 열처리에 의해 박막이 비

정질에서 다결정으로 변화함에 따라 V-O 진동 모드인 780 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 420 cm^{-1} 에서 지배적인 적외선 흡수 피크가 관찰되었다. 열처리가 진행됨에 따라 V-O 진동 모드에 의한 피크가 크게 증가하는 것으로부터 V_2O_5 층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 산화 환원 과정에서 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다[13].

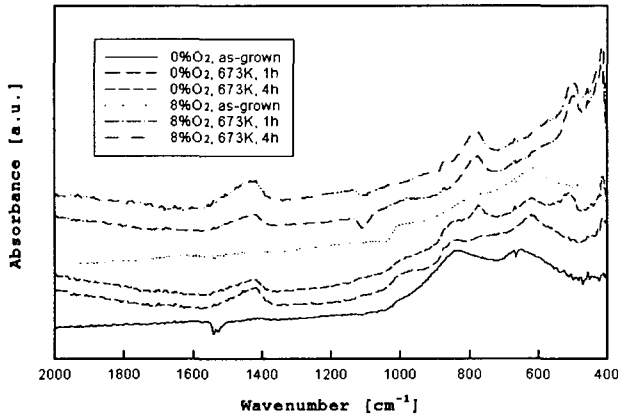


그림 4. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 FTIR 스펙트럼
Fig. 4. FTIR spectra of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

그림 5는 유리 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 중에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 광투과 스펙트럼을 나타낸다.

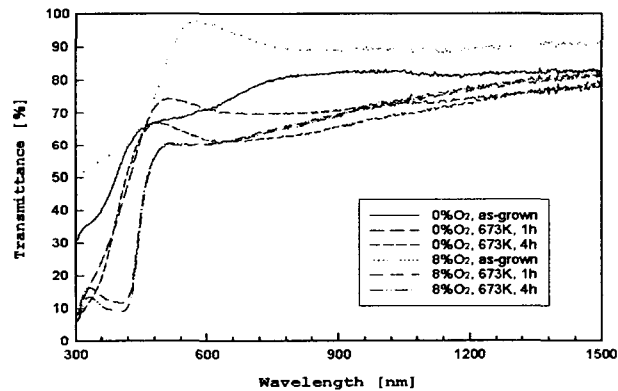


그림 5. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 광투과 스펙트럼
Fig. 5. Optical transmittance spectra of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

적외선 영역과 파장 550 nm 이상의 가시광 영역에서 산소 분압비가 증가하면 광투과가 증가하였으나 진공 열처리 시간이 길어짐에 따라 광투과는 감소하였다. 550 nm 와 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 굴절한 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 nm 에서 330 nm 파장 범위와 400 nm 에서 550 nm 파장 범위의 두 개의 광흡수 밴드를 갖고 있으며, 비정질과 다결정 바나듐 산화막 사이에는 330 nm 와 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[14].

그림 6은 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 입사광 에너지 $h\nu$ 에 따른 광흡수 계수 α 의 변화를 보여준다. 광흡수 계수는 측정된 투과도 T 와 반사도 R 를 사용하여 다음 식으로부터 구할 수 있다[15].

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

여기서 x 는 시료의 두께이다. 광 에너지가 증가함에 따라 0%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막의 경우 열처리 전의 증착막은 약 2.8 eV 에서 3.4 eV 의 광 에너지까지 광흡수 계수는 크게 증가한 후 완만한 기울기로 증가하고, 어닐링 시간이 길어짐에 따라 광흡수 계수가 크게 증가하는 범위는 낮은 에너지대로 이동하는 경향을 나타내었다. 8% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 열처리 전의 증착막은 약 2.2 eV 에서 2.9 eV 의 광 에너지까지 광흡수 계수는 급격하게 증가한 후 완만한 기울기로 증가하나, XRD 분석을 통해 다결정으로 나타난 1시간 이상 열처리한 증착막은 약 2.5 eV 에서 3.0 eV 의 광 에너지까지 광흡수 계수는 급격하게 증가한 후 약 3.7 eV 의 광 에너지까지 감소하다 다시 완만한 기울기로 증가하였다. 광흡수 계수가 급격하게 증가하는 범위는 전하 천이 영역으로서 기초 광흡수 단의 개시와 관계하며 산소의 2p 밴드로 이루어지는 가전자대에서 바나듐의 3d 밴드로 이루어지는 전도대로 전자의 천이가 발생하게 된다[16].

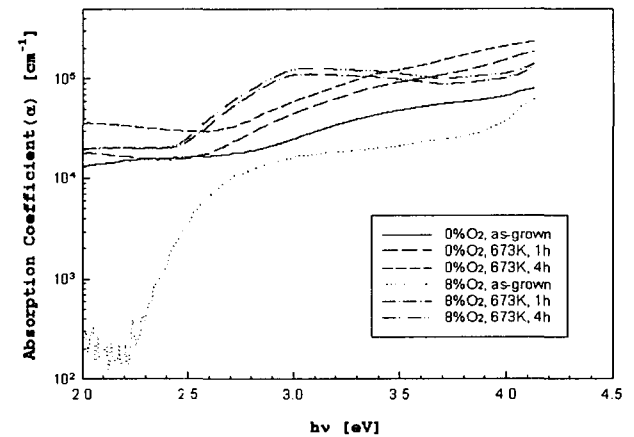


그림 6. 진공 어닐링한 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지 $h\nu$ 에 따른 광흡수 계수 α 의 변화
Fig. 6. Absorption coefficient α as a function of the incident photon energy $h\nu$ for vanadium oxide thin films annealed in vacuum

그림 7은 유리 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 전류밀도(J)-전계(E) 특성을 나타낸다. 저전계에서 전류밀도는 전계에 비례하여 증가하였으며 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 20kV/cm 이상의 전계에서 전류는 비직선적으로 증가하다가 약 30kV/cm 이상의 전계에서는 급격히 증가하여 항복에 이르고 있음을 보여준다. 산소 분압비가 증가하면 오옴 영역에서 비선형 영역으로 천이하는 전압이 증가하였으며 전압이 증가함에 따라 훨씬 완만한 비선형 특성을 나타내었다. 증착막을 진공 중에서 어닐링하는 시간이 길어지면 오옴 영역에서 비선형 영역으로 천이하는 전압이 감소하였는데 이것은 고온 어닐링 과정에서 결합산소가 이탈함에 따라 박막 내에 다수의 산소 공결자점이 발생하게 되고 V^{+4} 이온으로부터 전자의 공급이 증가하여 도전율이 커지기 때문으로 판단된다[16].

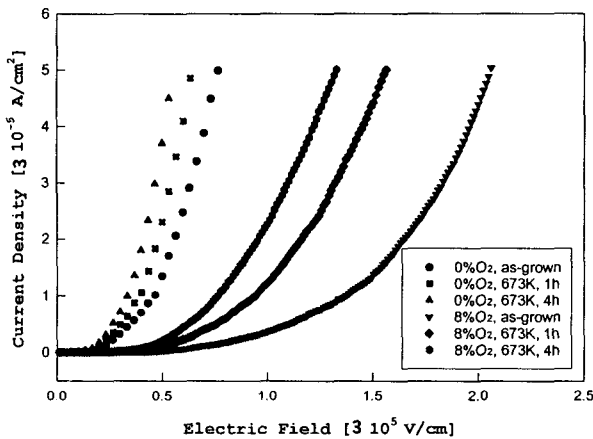


그림 7. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 전계밀도-전계 특성
Fig.. 7. J-E characteristics of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

금속과 유전체 사이의 계면에는 전위장벽이 존재하며 전자가 금속에서 바나듐 산화막의 전도대로 주입되는 것을 방해하게 되는데 전극 사이에 높은 전계를 인가하면 전계와 영상력의 조합에 의해 전위장벽의 저하를 가져오게 되고 전자방출전류는 다음 식과 같은 Schottky 열전자 방출식을 따르게 된다[17].

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_{sc} E^{1/2}}{kT}\right) \quad (2)$$

여기서 A^* 는 리처드슨 상수, T 는 절대온도, k 는 볼츠만 상수, ϕ 는 장벽높이, $\beta_{sc} = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$, e 는 전자의 단위전하량, ϵ 은 박막의 유전율이다.

그림 8은 전류밀도(J)-전계(E) 특성의 비선형 영역에서 $\ln J-E^{1/2}$ 특성을 나타낸다. 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 약 30kV/cm에서 60kV/cm의 전계 범위에서, 그리고 8% 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 약 90kV/cm에서 160kV/cm의 전계 범위에서 $\ln J-E^{1/2}$ 의 그림이

직선적인 관계를 나타내므로 이 전계 범위에서는 Schottky 열전자 방출에 의한 전기전도가 지배적으로 일어나는 것으로 보여진다. 표 3은 쇼트키 상수를 나타내며 산소 분압비가 감소하거나 진공 열처리 시간이 길어지면 증가하였다.

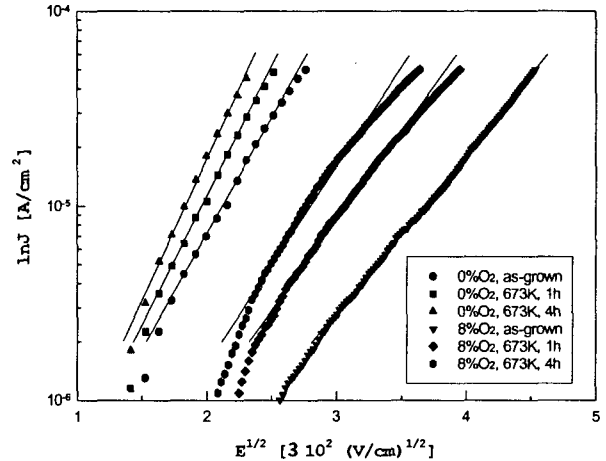


그림 8. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 $\ln J-E^{1/2}$ 특성
Fig. 8. $\ln J-E^{1/2}$ characteristics of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

표 3. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 쇼트키 상수
Table 3. Schottky constants of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

O ₂ partial pressure ratio (%)	Annealing time (hour)	Schottky constants
0	-	1.11×10^{22}
	1	1.26×10^{22}
	4	1.35×10^{22}
8	-	7.87×10^{23}
	1	8.61×10^{23}
	4	9.85×10^{23}

그림 9는 바나듐 산화막을 진공 분위기에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 온도 T 에 따른 전기 전도도 σ 의 변화를 보여주며 다음 식과 같은 Arrhenius 관계를 따르고 있다[14].

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

여기서 σ_0 는 지수 인자, k 는 볼츠만 상수, ΔE 는 열적 활성화 에너지이다. 주어진 온도 범위에서 각 시료는 약 270K의 온도를 기준으로 다른 열적 활성화 에너지를 갖는 저온 영역과 고온 영역으로 구분된다. 온도가 증가할수록 전극과 국제 준위로부터 열전자 방출이 활발하게 일어나 전기 전도도가 증가하였으며 산소 분압비가 낮고 어닐링 시간이 길수록 전기 전도도가 높게 나타났다. 표 4에서 보여주는 것과 같이 저온 영역과 고온 영역에서 산소 분압비가 높고 어닐링 시간이 짧을수록 열적 활성화 에너지가 낮게 나타났으며

로 국제 준위가 전도대 가까이에 위치하게 됨을 알 수 있으며, 저온 영역과 고온 영역에서 각각 다른 국제 준위가 열적 활성화에 기여하는 것으로 판단된다.

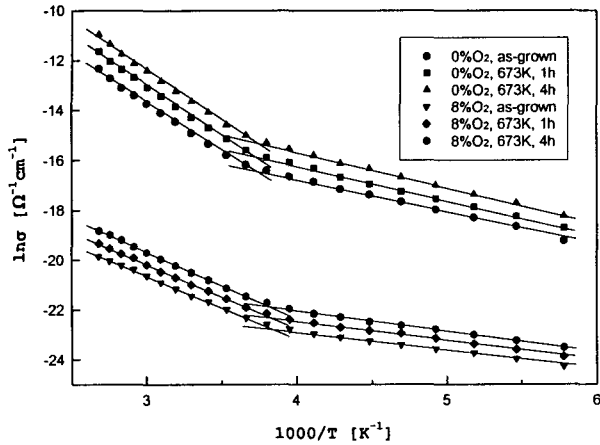


그림 9. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 전기전도도의 온도 의존성

Fig. 9. Temperature dependence of the electrical conductivity of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

표 4. 진공 어닐링한 바나듐 산화막의 열적 활성화 에너지

Table 4. Thermal activation energies of vanadium oxide thin films annealed in vacuum

O ₂ partial pressure ratio (%)	Annealing time (hour)	Thermal activation energy (eV)	
		High temp.	Low temp.
0	-	0.329	0.111
	1	0.337	0.115
	4	0.347	0.121
8	-	0.217	0.061
	1	0.225	0.065
	4	0.235	0.070

4. 결 론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 V₂O₅ 타겟으로부터 다양한 산소 분압비(0%, 8%)로 상온에서 바나듐 산화막을 증착시킨 후 증착막을 진공 중에서 400°C에서 다양한 어닐링 시간(1h, 4h)동안 in situ로 열처리하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 전기적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다. 열처리 전의 증착막과 1시간 이하로 열처리한 0%O₂ 증착막은 비정질이었으나, 4시간 이상 열처리한 0%O₂ 증착막과 1시간 이상 열처리한 8% 증착막은 다결정으로 나타났다. 0%O₂ 증착막은 비화학량론적 V₂O₅가 얻어졌으나 8%O₂ 증착막에서는 화학량론적 V₂O₅가 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

V₂O₅ 층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 바나듐의 산화 환원 과정에서 영향을 크게 받는 것으로 보여진다. 어닐링 시간이 길어짐에 따라 광투과는 감소하고 비정질과 다결정 바나듐 산화막 사이에는 330nm와 400nm 파장 범위에서 다결정이 파장이 감소함에 따라 광투과가 증가하는 특성으로부터 구분된다. 산소 분압비가 감소하고 어닐링 시간이 길어짐에 따라 오음 영역에서 비선형 영역으로의 천이 전압이 감소하였고 전기 전도도와 열적 활성화 에너지가 증가하였다.

참 고 문 헌

- [1] R. T. R. Kumar, B. Karunakaran, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, P. Manoravi, M. Joseph, and V. Gopal, "Pulsed laser deposited vanadium oxide thin films for uncooled infrared detectors", Sensors and Actuators, vol. A107, pp. 62-67, 2003.
- [2] D. S. Tezcan, S. Eminoglu, and T. Akin, "A low-cost uncooled infrared microbolometer detector in standard CMOS technology", IEEE Trans. Electron Devices, vol. 50, no. 2, pp. 494-501, 2003.
- [3] L. Dong, R. Yue, and L. Liu, "An uncooled microbolometer infrared detector based on poly-SiGe thermistor", Sensors and Actuators, vol. A105, pp. 286-292, 2003.
- [4] A. M. Abo El Soud, B. Mansour, and L. I. Soliman, "Optical and electrical properties of V₂O₅ thin films", Thin Solid Films, vol. 247, pp. 140-143, 1994.
- [5] R. Hornsey, P. Thomas, A. Savchenko, and T. Pope, "Nonoptical characterization techniques for uncooled microbolometer infrared sensors", IEEE Trans. Electron Devices, vol. 47, no. 12, pp. 2294-2300, 2000.
- [6] G. A. Nyberg and R. A. Buhrman, "Preparation and optical properties of reactively evaporated VO₂ thin films", J. Vac. Sci. Technol., vol. A2, pp. 301-302, 1984.
- [7] A. Z. Moshfegh and A. Ignatiev, "Formation and characterization of thin film vanadium oxides", Thin Solid Films, Vol. 198, pp. 251-268, 1991.
- [8] 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.
- [9] N. Özer, S. Sabuncu, and J. Cronin, "Electrochromic properties of sol-gel deposited Ti-doped vanadium oxide film". Thin Solid Films, vol. 338, pp. 201-206, 1999.
- [10] V. S. Pankajakshan and K. Neelakandan, "Electrical conductivity of vacuum-deposited vanadium pentoxide thin films", Thin Solid Films, vol. 215, pp. 196-199, 1992.
- [11] G. A. Sawatzky and D. Post, "X-ray photoelectron

- and Auger spectroscopy study of some vanadium oxides", Phys. Rev. B, vol. 20, pp. 1546-1555, 1979.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] C. V. Ramana and O. M. Hussain, "Optical absorption behaviour of vanadium pentoxide thin films", Adv. Mater. Opt. Electron., vol. 7, pp. 225-231, 1997.
- [15] 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.
- [16] S. Krishnakumar and C. S. Menon, "Optical and electrical properties of vanadium pentoxide thin films", Phys. Stat. Sol., vol. A153, pp. 439-444, 1996.
- [17] C. M. Osburn and E. J. Weitzman, "Electrical conduction and dielectric breakdown in silicon dioxide films on silicon", J. Electrochem. Soc., vol. 119, no. 5, pp. 603-609, 1972.

저 자 소 개



최복길 (崔福吉)

1957년 10월 25일생. 1979년 고려대 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1990년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1996년~1997년 일리노이대학교 방문교수. 현재 한국전기전자재료학회 협력이사, 평의원. 1992년~현재 공주대 정보통신공학부 교수.

Tel : 041-850-8605, Fax : 041-856-7958

E-mail : bgchoi@kongju.ac.kr



최창규 (崔昌圭)

1953년 2월 25일생. 1979년 울산공과대학 전기공학과 졸업. 1981년 연세대 전기공학과 졸업(석사). 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1994년~1995년 Drexel 대학 방문교수. 현재 한국산업기술평가원 전문위원. 1981년~현재 서울산업대 전기공학과 교수.

Tel : 02-970-6410, 02-6009-8234

Fax : 02-6009-8159

E-mail : choick@mail.itep.re.kr



권광호 (權光虎)

1959년 6월 18일생. 1985년 고려대 전기공학과 졸업. 1987년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1987년~1995년 한국전자통신연구원 선임연구원. 1995년~현재 한서대 전자공학과 부교수.

Tel : 041-660-1414, Fax : 041-660-1119

E-mail : khkwon@hanseo.ac.kr



김성진 (金成振)

1961년 1월 16일생. 1983년 고려대 전기공학과 졸업. 1985년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 2000년~현재 대한전자공학회 부산경남지부 이사. 1994년~현재 경남대 전자전기공학부 부교수.

Tel : 055-249-2646, Fax : 055-249-2839

E-mail : sjk1216@kyungnam.ac.kr