

스퍼터링으로 퇴적시킨 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성

최복길\*, 신규호\*, 정상진\*, 최창규\*\*, 김성진\*\*\*

\*공주대 전기공학과, \*\*서울산업대 전기공학과, \*\*\*경남대 전자공학과

Structural and optical properties of sputtered vanadium pentoxide thin films

Bok-Gil Choi\*, Kyu-Ho Shin\*, Sang-Jin Jung\*, Chang-Kyu Choi\*\*, Sung-Jeen Kim\*\*\*

\*Kongju National Univ., \*\*Seoul National Polytechnic Univ., \*\*\*Kyungnam Univ.

**Abstract** - Thin films of vanadium pentoxide ( $V_2O_5$ ) have been deposited by r.f. magnetron sputtering from  $V_2O_5$  target in gas mixture of argon and oxygen. Crystal structure, surface morphology, surface composition and optical properties of films prepared under different substrates are characterized through XRD, SEM, AES, XPS and optical absorption measurements. The films prepared below 100°C are amorphous, and those prepared above 200°C are polycrystalline. Thermally Induced oxidation of films into higher oxide has been observed with increasing substrate temperature. Vanadium oxide films show two optical absorption bands indicating the presence of direct and indirect transitions.

1. 서 론

열 영상 시스템은 야간 전투에서 전투력 향상과 탐지 및 감시 등의 군사적 목적으로 오랜 동안 연구되어 왔으며 산업 공정 감시장치, 비파괴 시험, 예방 보수 유지 및 안전 시스템과 같은 민수용 분야에서도 현재 꾸준한 성장이 이루어지고 있다.

오늘날 실용화되고 있는 열영상 시스템에는 광자 검출 기구를 열감지 수단으로 하는 MCT(mercury cadmium telluride) 2차원 어레이 소자가 주류를 이루고 있으며 화소를 각각 정보 판독 회로가 제작된 실리콘 기판에 bump-bond하는 hybrid 형이며 감도와 응답 속도는 우수하나 극저온 장치가 필요하다(1).

최근 산업 자동화, 보안 및 안전 시스템 분야에서 저가격의 열 영상이 요구됨에 따라 비냉각 방식 열 검출형 초점면 배열 소자(focal-plane-array:FPA)의 개발에 많은 관심이 모아지고 있다. 열 검출기는 역사적으로 응답 속도가 낮은 것으로 인식되었으나 현대 IC 제조 기술의 발달은 비디오 카메라에 대응하는 응답 시간을 갖는 어레이 형태의 열 검출기의 제작이 가능하게 하였다. PZT(lead zirconium titanate)와 BST(barium strontium titanate)와 같은 강유전체를 열 감지 물질로 사용하는 초전 검출기(pyroelectric detector)는 입사 적외선을 변조시키기 위해 방사 초퍼(radiation chopper)가 필요하나, 저항 온도계(bolometer)는 감지막의 제조가 용이하고 초퍼가 필요하지 않으며 상온 동작이 가능하기 때문에 열 검출형 FPA 적외선 영상 시스템의 제작에 유망한 감지 기구로 관심이 모아지고 있다. 또한 센서의 제작에 기존의 모놀리식(monolithic) VLSI 반도체 제조 기술의 사용이 가능하므로 극저온 냉각 방식과 혼성 집적회로 기술을 사용하는 다른 형태의 적외선 센서에 비해 제조 공정이 간단해 진다(2).

비냉각 방식 서미스터 저항 온도계 적외선 센서를 제조하기 위한 열 검출 물질로는 낮은 용점과 열처리 온도를 갖는 천이금속 산화물 중에서 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를 보이는 바나듐 산화막이 가장 적합한 것으로 보여진다.

본 연구는 비냉각 방식 서미스터 저항 온도계 적외선 센서를 제조하기 위해 실리콘 기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여  $V_2O_5$  타겟으로부터 퇴적시킨  $V_2O_5$  박막의 기판 온도, 산소와 아르곤 가스의 유량 비와 같은 퇴적 조건에 따른 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 물과 혼합하여 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 12시간 동안 ball-milling하여 분쇄한 다음 100°C에서 24시간 동안 건조시켰다. 유발을 이용하여 건조된  $V_2O_5$  덩어리를 분쇄하여 고온 가루로 만든 다음 시브(#170)를 통해 입도를 균일하게 하였다.  $V_2O_5$  분말을 평광하여 강철제 성형틀(steel mold)에 넣고 press를 이용하여 700Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축 성형하여 disc 형  $V_2O_5$  타겟을 제작한 다음 전기로를 사용하여 650°C에서 2시간 동안 소결하였다. 퇴적막의 XRD, AES, XPS 특성을 조사하기 위해 저항률이 5-20Ω-cm인 (100) P형 단결정 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하고 광학적 특성을 조사하기 위해 유리 기판(Corning #1)을 사용하였다. RF 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System)을 사용하여 감지막을 퇴적시키기 위해 3×10<sup>-6</sup>Torr 이하까지 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를 50 SCCM 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약 3×10<sup>-3</sup>Torr가 되도록 하고 RF 전력을 공급하여 프라즈마를 발생시킨다. 다양한 기판 온도(room to 400°C), 산소의 분압비(P(O<sub>2</sub>)/(P(O<sub>2</sub>)+P(Ar)): 0% to 20%), 60W 인가 RF 전력의 조건으로 두께 50-150nm의 바나듐 산화막을 금속 마스크를 통하여 퇴적시켰다.

퇴적된 바나듐 산화막의 두께는 α-step을 사용하여 측정하고 성장률은 박막의 두께를 퇴적 시간으로 나누어 구하였다. 퇴적 조건에 따른 바나듐 산화막의 표면 조직 변화를 고찰하기 위해 SEM(JEOL JSM-6330F)을 관찰하였다. 결정학적 구조 변화를 고찰하기 위해 X-ray diffractometer(Mac/Science Co. M18XHF22)를 사용하여 회절 패턴을 분석하였으며 회절 패턴은 40KV, 200mA, Cu Kα(1.5405Å) 방사로부터 얻었다. 산화 상태와 표면 화학 조성의 변화를 고찰하기 위해 Auger electron spectroscopy (PERKIN-ELMER 0660) 분석을 수행하였으며 Auger 스펙트럼은 2V 첩두치 변조 신호를 사용하여 dN(E)/dE 모드로 얻었다. 시료의 표면 조성과 화학적 결합 상태를 X-ray photoelectron spectroscopy (ESCALAB 22R)를 사용하여 분석하였다. 에너지원으로는 250W의 Mg Kα(1253.6eV) 방사를 사용하였으며, 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy를 100eV로, 검출된 원소의 화학적 결합 상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 pass energy를 20eV로 수행하였다. 광학적 특성의 변화를 고찰하기 위해 UV-VIS-NIR Spectrophotometer (Shimadzu UV 3100S)를 이용하여 300nm에서 2500nm의 파장 범위

에서 광흡수 스펙트럼을 측정하였다. 모든 분석과 측정은 상온에서 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

$V_2O_5$  결정은 상온 비저항이  $3000\Omega\text{-cm}$ 인 반도체로 격자 상수  $a=11.519\text{\AA}$ ,  $b=3.564\text{\AA}$ ,  $c=4.373\text{\AA}$ ,  $d(001)=4.38\text{\AA}$ 인 orthorhombic 격자 구조를 갖고 산소 원자면과 바나듐-산소 원자면의 교차 연속으로 구성되며 (001)면을 따라 벽개성이 있는 층(layered)구조를 이룬다[3].

그림 1은 실리콘 기판 위에 10%의 산소 분압으로 다양한 기판 온도( $27^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$ ) 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. 퇴적막의 외관은 상온에서 0%  $O_2$  분압으로 퇴적시킨 막의 경우 스퍼터링 과정에서 산소의 부족으로 회색이나 5%  $O_2$  이상의 분압에서 황색을 보이며 기판 온도가 증가함에 따라 진한 황색으로 변화했다. 상온과  $100^\circ\text{C}$ 에서 퇴적시킨 박막은 결정 크기가 작고 장거리 원자 질서가 크게 부족하여 비정질로 관찰되었으나  $200^\circ\text{C}$  이상에서 퇴적시킨 박막은 다결정으로 나타났고 (001)과 (002)의 사방정계  $V_2O_5$  격자면에서 두 개의 피크가 확인되었다. 결정에서  $c$  축은 기판에 대해 수직을 이루고 (001)면은 기판에 대해 평행이 된다[4]. Bragg의 식으로부터 계산한 (001) 면간격( $d$ )는 기판 온도가  $200^\circ\text{C}$ 에서  $400^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라  $d=4.51\text{\AA}$ 에서  $d=4.46\text{\AA}$ 으로 감소하였다.

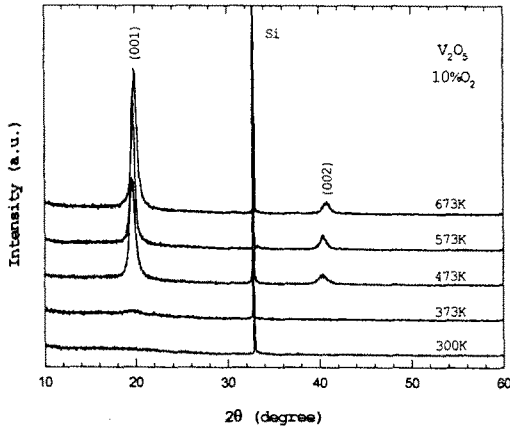


Fig. 1. XRD spectra for vanadium oxide thin films prepared at different substrate temperatures under 10%  $O_2$ .

그림 2는 실리콘 기판 위에 10%의 산소 분압으로 다양한 기판 온도( $27^\circ\text{C}$ - $300^\circ\text{C}$ ) 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막의 SEM 사진이다. 낮은 기판 온도에서는 결정립이 밀집화되고 응집화된 모양으로 관찰되나  $200^\circ\text{C}$  이상 높은 기판 온도에서는 결정립의 성장으로 결정립의 크기가 증가하고 결정립이 개개로 분리되어 있으면서 가늘고 길게 신장된 막대 모양을 보이게 된다. 이와 같은 SEM과 XRD 관찰 결과로부터  $200^\circ\text{C}$  이상의 기판 온도에서는 결정립의 성장으로 퇴적막이 장거리 질서를 갖게 됨을 알 수 있다.

그림 3은 실리콘 기판 위에 상온에서 10%의 산소 분압으로 퇴적시킨 바나듐 산화막의 표면을 30초 동안 Ar 스퍼터링 후의 Auger 스펙트럼이다. O(513eV), O(494eV), V(475eV), V(437eV)에서 큰 Auger 피크가 관찰되었다. V( $L_{23}M_{23}V$ , 475eV)에 대한 O(KVV, 513eV) 강도비와 Auger선 변위는 바나듐의 산화 상태에 의존하며 바나듐 내부각 Auger 전이( $L_{23}M_{23}M_{23}$ )에 있는 산화 상태가 증가함에 따라 결합 에너지가 증가하는 방향으로 산화수(oxidation

number) 당 약 0.6eV의 화학적 변위가 발생한다[5]. 여기서 O(513eV):V(475eV) Auger 강도비로부터 기판 온도 변화에 따른 바나듐 산화막 표면의 화학적 조성을 조사하여 표 1에 나타내었다. 기판 온도가 낮은 경우  $V_2O_5$ 와 바나듐의 낮은 산화 상태가 혼재하는 것으로 보이며 기판 온도가 증가함에 따라 바나듐의 산화량의 증가로 화학량론적  $V_2O_5$ 에 가까워짐을 알 수 있다.

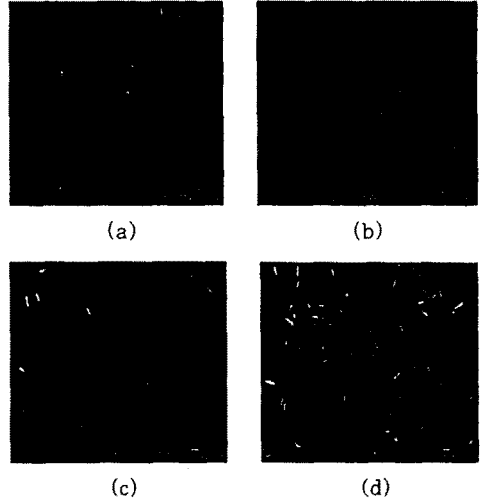


Fig. 2. SEM micrographs of vanadium oxide thin films deposited under 10%  $O_2$ : (a) at  $27^\circ\text{C}$ ; (b) at  $100^\circ\text{C}$ ; (c) at  $200^\circ\text{C}$ ; (d) at  $300^\circ\text{C}$ .

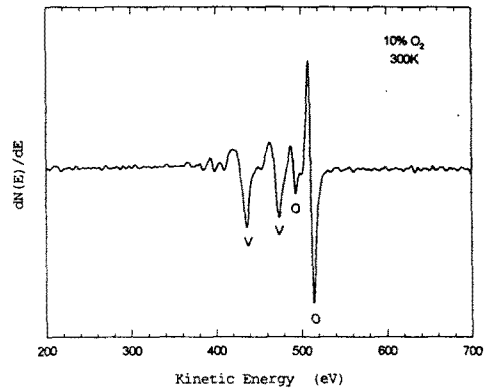


Fig. 3. AES spectrum of vanadium oxide thin films deposited with substrate temperature of  $27^\circ\text{C}$  under 10%  $O_2$ .

Table 1. Comparison of AES O(513eV):V(475eV) intensity ratio for vanadium oxide thin films grown under 10%  $O_2$ .

	Substrate Temperature( $^\circ\text{C}$ )				
	27	100	200	300	400
AES					
O:V	2.34	2.38	2.41	2.43	2.45

그림 4는 실리콘 기판 위에 10%의 산소 분압으로 다양한 기판 온도( $27^\circ\text{C}$ - $400^\circ\text{C}$ ) 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막에 대한 O(1s), V( $2p_{1/2}$ ), V( $2p_{3/2}$ ) core level의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 결합 에너지는 285.0eV의 C(1s) core level의 위치를 기준하여 측정하였다. 이들

의 core level binding energy(BE)와 full width at half-maximum(FWHM)을 표 2에 보여준다. 일반적으로 core level BE와 개별 원자와 관계된 전하 상태 사이에는 상관 관계가 있으며 금속 원자의 정전하가 증가하면 core level BE가 증가한다(6). 기판 온도가 증가함에 따라 V(2p<sub>3/2</sub>)의 결합 에너지는 증가하고 O(1s)의 결합 에너지는 감소하고 있으며 V(2p<sub>3/2</sub>)의 FWHM은 감소하였다. 이와 같은 경향으로부터 기판 온도가 증가함에 따라 산화량이 증가하며, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>과 같은 바나듐의 낮은 산화 상태가 혼재된 상태에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상에 가까워짐을 알 수 있다.

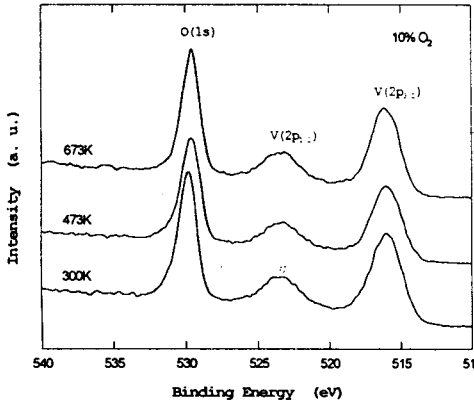


Fig. 4. XPS spectra of O(1s), V(2p<sub>1/2</sub>) and V(2p<sub>3/2</sub>) core levels of vanadium oxide thin films deposited under 10% O<sub>2</sub> with different substrate temperatures .

Table 2. Comparison of binding energy and full width at half-maximum of V(2p<sub>3/2</sub>) and O(1s) core levels of vanadium oxide thin films.

Substrate Temperature (°C)	V(2p <sub>3/2</sub> )		O(1s)	
	BE(eV)	FWHM(eV)	BE(eV)	FWHM(eV)
27	516.0	2.7	529.8	1.5
200	516.1	2.5	529.7	1.6
400	516.2	2.3	529.6	1.4

그림 5는 유리 기판 위에 10%의 산소 분압으로 다양한 기판 온도(27°C~400°C) 하에서 퇴적시킨 바나듐 산화막에 대한 광흡수 스펙트럼을 나타낸다. 전반적으로 적외선 영역과 파장 600nm 이상의 가시광 영역에서 낮은 광흡수를 보이고, 400nm와 550nm 사이에서 크게 증가하며 기판 온도가 증가함에 따라 파장이 증가하였다. 이것은 단결정 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 흡수단이 550nm 부근에 위치한다는 연구 결과(3)와 일치한다. 400nm 이하의 파장 범위에서 XRD 분석을 통해 비정질로 나타난 100°C 이하에서 퇴적시킨 막의 경우 파장이 감소함에 따라 광흡수가 400nm 부근에서 낮은 기울기로 굴절한 후 330nm 부근에서 높은 기울기를 보이며 계속 증가하였다. 그러나 XRD 분석을 통해 다결정으로 나타난 200°C 이상에서 퇴적시킨 막의 경우 파장이 감소함에 따라 400nm 부근에서 최대가 되고 광흡수가 감소하여 330nm 부근에서 최소가 되며 이 파장 범위에서 기울기는 기판 온도가 증가함에 따라 감소했으며 330nm 이하에서는 다시 광흡수가 증가하였다. 이상의 광흡수 결과로부터 바나듐 산화막은 300nm에서 330nm 파장 범위와 400nm에서 550nm 파장 범위의 두 개의 광흡수 밴드를 갖고 있으며, 비정질과 다결정 바나듐 산화막 사이에는 330nm와 400nm 파장 범위에서 다결정이 파

장이 감소함에 따라 광흡수가 감소하는 특성으로부터 구분되고, 기판 온도에 따른 광흡수 밴드에서 기울기의 변화는 퇴적막의 산화 상태의 변화로 직접 및 간접 전이 갭이 변화하기 때문으로 판단된다.

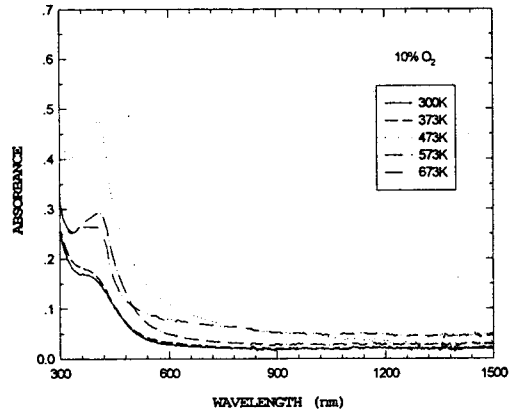


Fig. 5. Optical absorbance spectra for vanadium oxide thin films prepared at different substrate temperatures under 10% O<sub>2</sub>.

#### 4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 타깃으로부터 퇴적시킨 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 기판 온도, 산소와 아르곤 가스의 유량비와 같은 퇴적 조건에 따른 구조적, 광학적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다. 10% 산소 분압으로 기판 온도 100°C 이하에서 퇴적시킨 박막은 비정질로 관찰되었으나 200°C 이상에서 퇴적시킨 박막은 다결정으로 나타났다. SEM 관찰로부터 200°C 이상의 기판 온도에서 결정립의 성장이 이루어지므로 XRD 분석에서 확인된 것과 같이 퇴적막이 장거리 질서를 갖게 된다. O(513eV):V(475eV) Auger 강도비로부터 기판 온도가 낮은 경우 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 바나듐의 낮은 산화 상태가 혼재하는 것으로 보여지며 기판 온도가 증가함에 따라 바나듐의 산화량의 증가로 화학량론적 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 가까워짐을 알 수 있다. XPS 분석을 통해 기판 온도가 증가함에 따라 V(2p<sub>3/2</sub>)의 결합 에너지는 증가하고 O(1s)의 결합 에너지와 V(2p<sub>3/2</sub>)의 FWHM은 감소하는 경향으로부터 기판 온도가 증가함에 따라 산화량이 증가함을 확인할 수 있다. 광흡수 결과로부터 바나듐 산화막은 300nm에서 330nm 파장 범위와 400nm에서 550nm 파장 범위의 두 개의 광흡수 밴드를 갖고 있으며 기판 온도에 따른 광흡수 밴드에서 기울기의 변화는 퇴적막의 산화 상태의 변화로 직접 및 간접 전이 갭이 변화하기 때문으로 판단된다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] C. Lucas, "Infrared detection, some recent developments and future trends", Sensors and Actuators A, Vol.25-27, pp.147-154, 1991.
- [2] C. M. Hanson et al., "Uncooled thermal imaging moves forward", Lasers & Optronics, pp.13-18, 1996.
- [3] 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.
- [4] A. Z. Moshfegh and A. Ignatiev, "Formation and characterization of thin film vanadium oxides", Thin Solid Films, Vol.198, pp.251-268, 1991.
- [5] F. J. Szalkowski and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys., Vol.56, pp.6097-6103, 1972.
- [6] 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.