

## RF 마그네트론 스퍼터링으로 퇴적시킨 바나듐 산화막의 구조적 특성에 관한 고찰

### Investigations on the Structural Properties of Vanadium Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

최용남\*, 박재홍\*, 최복길\*, 최창규\*\*, 권광호\*\*\*

(Yong-Nam Choi\*, Jae-Hong Park\*, Bok-Gil 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. Crystal structure, surface morphology, chemical composition and bonding properties of films in-situ annealed in  $O_2$  ambient with various heat-treatment conditions are characterized through XRD, SEM, AES, RBS and FTIR 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.

**Key Words(중요용어)** : Thin films(박막), Vanadium oxide(바나듐 산화막), r.f. magnetron sputtering(r.f. 마그네트론 스퍼터링), Structural properties(구조적 특성), Annealing(어닐링)

#### 1. 서 론

다양한 서미스터(thermistor) 물질 중에서 Mn, Fe, Co, Cu 및 V와 같은 d 궤도가 부분적으로 채워진 천이 금속 산화물은 전기적, 열적 특성의 조절이 용이하기 때문에 열 검출 센서의 제작을 위해 많이 사용되어 왔다.<sup>[1]</sup> 서미스터 저항 온도계 적외선 센서를 제조하기 위한 열 검출 물질로는 낮은 융점과 열처리 온도를 갖는 천이 금속 산화물 중에서 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를 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 태양 전지의 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.<sup>[2]</sup> 그런데 전자소자 응용을 위한 바나듐 산화물에 대한 연구는 지금까지  $VO_2$ 와  $V_2O_3$ 에 주로 집중되었고 반도체-금속간 천이에 관심이 모아졌으나 방사 에너지 검출이나 온도 측정을 위해서는 사용되지 않았다.

본 연구는 서미스터 저항 온도계 적외선 센서를 제조하기 위해 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여  $V_2O_5$  타겟으로부터 10%의 산소 분압비로 바나듐 산화막을 퇴적시킨 다음

\* : 공주대학교 정보통신공학부  
(충남 공주시 신관동 182, Fax : 0416-856-7958  
E-mail : bgchoi@kongju.ac.kr)

\*\* : 서울산업대학교 전기공학과

\*\*\* : 한서대학교 전자공학과

산소 분위기 하에서 다양한 열처리 조건으로 in-situ로 어닐링 하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 구조적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다.

## 2. 연구방법

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  $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 압축 성형하여 disc 형  $V_2O_5$  타깃을 제작한 다음 전기로를 사용하여  $650^\circ\text{C}$ 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  $3 \times 10^{-6}\text{Torr}$  이하까지 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를  $50\text{sccm}$  유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약  $3 \times 10^{-3}\text{Torr}$ 가 되도록 하고 r.f. 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 10%의 산소 분압비 ( $P(\text{O}_2)/(P(\text{O}_2)+P(\text{Ar}))$ )와  $4.3\text{W}/\text{cm}^2$  인가 r.f. 전력의 조건으로 상온에서 두께 30-100nm의 바나듐 산화막을 금속 마스크를 통하여 퇴적시켰다. 퇴적막을  $3 \times 10^{-3}\text{Torr}$  산소 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 온도( $100\text{-}400^\circ\text{C}$ )와 시간(15-60min)의 열처리 조건하에서 in-situ로 어닐링 한 다음 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 구조적 특성을 분석하였다.

열처리 조건에 따른 바나듐 산화막의 표면 조직 변화를 고찰하기 위해 SEM(Philips XL30S)을 관찰하였다. 결정학적 구조 변화를 고찰하기 위해 X-ray diffractometer(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하여 회절 패턴을 분석하였으며 회절 패턴은 30KV, 60mA, Cu  $K\alpha$  (1.5406Å) 방사로부터 얻었다. 산화상태와 화학 조성의 변화를 고찰하기 위해 Auger electron spectroscopy(Perkin-Elmer  $\phi 660$ )와 Rutherford backscattering spectrometry 분석을 수행하였으며, Auger 스펙트럼은 2V 첨두치 변조 신호를 사용하여  $dN(E)/dE$  모드로 얻었고 RBS 신호는 샘플에  $2\text{MeV He}^{+2}$  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 보정하기 위해 기준 빔에 실리콘 기판을 위치시켰다. 모든 분석과 측정은 상온에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$V_2O_5$  결정은 상온에서 비저항이  $3000\ \Omega\text{-cm}$ 이고 넓은 밴드 갭을 가지며  $257 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 반도체-금속 상전이 발생 하는 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 구성된다. 또한 c 축은 기판에 대해 수직을 이루고 (001)면은 기판에 대해 평행이 되며 (001)면을 따라 벽개성이 있는 층(layered)구조를 이룬다.

그림 1은 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 어닐링 온도와 시간으로 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.

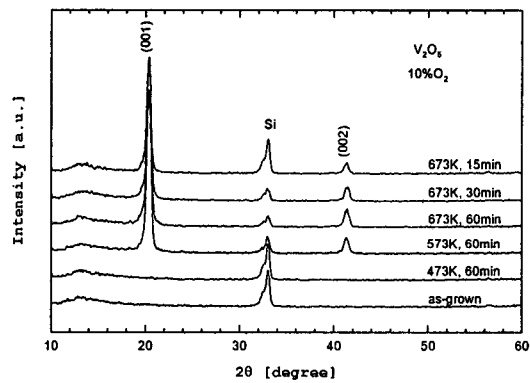


그림 1. 산소 분위기 하에서 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼

Fig. 1. XRD spectra of vanadium oxide thin films in-situ annealed in  $\text{O}_2$  ambient with various thermal treatment conditions.

열처리 전과  $200^\circ\text{C}$  이하에서 열처리한 박막은 결정 크기가 작고 장거리 원자 질서가 크게 부족하여 비정질로 관찰되었으나,  $300^\circ\text{C}$  이상에서 열처리한 박막은 다결정으로 나타났고 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 (001)과 (002)의 사방정계  $V_2O_5$  격자면에 해당하는 두 개의 피크의 크기가 증가하였다. Bragg의 식으로부터 계산한 (001) 면간격(d)은 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 약간 감소하였다. 그리고 SEM 관찰 결과 열처리 전에는 결정립이 밀집화되고 응집화된 모양으로 관찰되나 열처리 온도

와 시간이 증가함에 따라 결정립의 성장으로 결정립의 크기가 증가하고 결정립이 개개로 분리되어 있으면서 가늘고 길게 신장된 막대 모양을 보였다. 이와 같은 SEM과 XRD 관찰 결과로부터 300°C 이상의 열처리에서는 결정립의 성장으로 퇴적막이 장거리 질서를 갖게 됨을 알 수 있다.

그림 2는 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 어닐링 온도와 시간으로 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 AES 깊이 분포를 나타낸다.

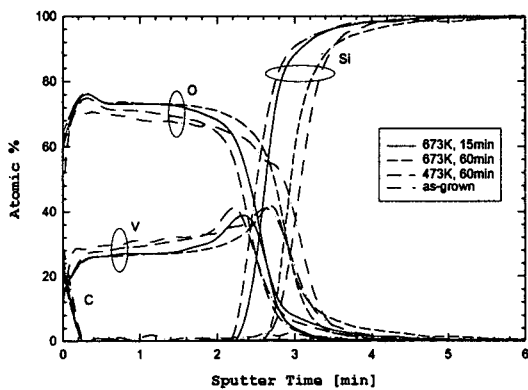


그림 2. 산소 분위기 하에서 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 AES 깊이 분포

Fig. 2. AES depth profiles of vanadium oxide thin films in-situ annealed in  $O_2$  ambient with various thermal treatment conditions.

열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 Auger 스펙트럼에서 나타나는 바나듐과 산소의 AES 피크는  $V_2O_5(001)$  표면의 Auger 스펙트럼과 모두 잘 일치하였다. 어닐링 전의 바나듐 산화막의 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 조성비가 증가하는 것으로 판단된다. 표면에서 O/V 조성비가 화학량론적  $V_2O_5$ 보다 낮게 나타났는데 이것은  $V_2O_5$ 와  $V_2O_5$ 보다 낮은 산화 상태가 혼재하기 때문으로 보이며, 일반적으로  $V_2O_5$  격자에서 산소가 제거되면 점결함을 야기하거나 환원을 통해 바나듐 원자를 에워싸는 산소

로 구성된 다면체의 재배열에 의해 화학량론적  $V_2O_5$ 보다 낮은 산화 상태가 만들어지며 물질의 물리·화학적, 전기적 특성에 영향을 미치게 된다. 어닐링 후의 바나듐 산화막의 경우 어닐링 온도와 시간이 증가함에 따라 퇴적막의 표면을 통한 산소의 확산량이 증가하여 퇴적막의 표면에서 O/V 조성비가 어닐링 전의 바나듐 산화막에 비해 증가하였고 산소 과잉의  $V_2O_5$ 가 얻어졌다.

그림 3은 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 어닐링 온도와 시간으로 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼을 나타낸다.

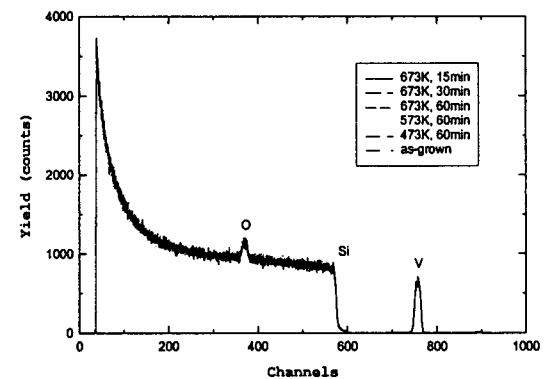


그림 3. 산소 분위기 하에서 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 RBS 스펙트럼

Fig. 3. RBS spectra of vanadium oxide thin films in-situ annealed in  $O_2$  ambient with various thermal treatment conditions.

어닐링 전의 바나듐 산화막과 300°C 이하에서 1 시간 동안 어닐링 한 바나듐 산화막의 경우 O/V 조성비가 거의 2.5인 화학량론적  $V_2O_5$ 가 얻어졌으나 400°C에서 어닐링 한 바나듐 산화막의 경우 산소의 과잉으로 O/V 조성비가 2.5보다 크며 어닐링 시간이 길어짐에 따라 조성비가 증가하였다. 따라서  $V_2O_5$  타겟으로부터 10% 산소 분압비로 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 퇴적시킨 바나듐 산화막과 산소 중에서 어닐링 한 퇴적막에서 화학량론적  $V_2O_5$ 가 얻어짐을 알 수 있으며 400°C에서 어닐링 할 경우 퇴적막의 표면으로부터 퇴적막의 내부로 산소의 확산이 크게 증가하여 산소가 격자사이에 존재함으로써 산소 과잉의 바나듐 산화막이 형성되는 것으로

보여진다.

그림 4는 실리콘 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링으로 퇴적시킨 바나듐 산화막을 산소 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 어닐링 온도와 시간으로 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 FTIR 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

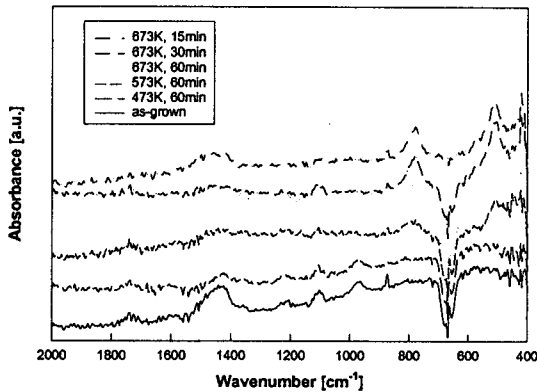


그림 4. 산소 분위기 하에서 다양한 열처리 조건으로 어닐링 한 바나듐 산화막의 FTIR 스펙트럼

Fig. 4. FTIR spectra of vanadium oxide thin films in-situ annealed in O<sub>2</sub> ambient with various thermal treatment conditions.

어닐링 전의 바나듐 산화막에서는 V-O와 V=O 결합의 확장 진동 모드에 해당하는 중첩 밴드인 1440cm<sup>-1</sup>와 산소 공격자점이 발생한 V=O 결합의 확장 진동 모드인 1105cm<sup>-1</sup>, 965cm<sup>-1</sup>, 880cm<sup>-1</sup>와 V-O 결합의 진동 모드인 660cm<sup>-1</sup>에서 적외선 흡수 피크가 나타났다. 어닐링 온도를 100℃에서 400℃까지 증가시키면서 1시간 동안 어닐링 하였을 때 어닐링 온도가 증가함에 따라 산화작용에 의해 산소 공격자점이 발생한 V=O 결합의 확장 진동 모드에 의한 적외선 흡수 밴드는 크기가 감소하여 300℃에서 거의 소멸하였다. 300℃ 이상에서 열처리하였을 때 어닐링 전의 바나듐 산화막에서는 존재하지 않았던 V-O 진동 모드인 780cm<sup>-1</sup>, 510cm<sup>-1</sup>, 420cm<sup>-1</sup>에서 새로운 적외선 흡수 피크가 나타났으며 어닐링 온도가 증가함에 따라 피크의 크기가 증가하였다. 어닐링 온도를 400℃로 일정하게 하고 어닐링 시간을 15분에서 1시간까지 변화시켰을 때 30분 이하의 어닐링 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 cm<sup>-1</sup>, 510cm<sup>-1</sup>, 420cm<sup>-1</sup>에서 지배적인 적외선 흡수 피크가 관찰되었고 어닐링 시간이 경과함에 따라 적외선 흡수 피크의 크기가 증가하였다. 산소 분위기에서 300℃ 이상으로 어닐링 하였을 때 퇴적막의 표면으로부터 내부로 산소의 확산이 활성화되어 어닐링 온도와 시간이 증가함에 따라 산화량이 증가하며, 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 어닐링 과정에서 영향을 크게 받는 것을 알 수 있다.<sup>[3]</sup>

#### 4. 결 론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 타겟으로부터 10% 산소 분압비로 바나듐 산화막을 퇴적시킨 다음 산소 분위기 하에서 다양한 열처리 조건으로 in-situ로 어닐링 하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 구조적 특성의 변화를 측정하고 평가하였다. SEM 관찰과 XRD 분석으로부터 기판 온도 200℃ 이하에서 퇴적시킨 박막은 비정질로 관찰되었으나 300℃ 이상에서 퇴적시킨 박막은 결정립의 성장으로 다결정으로 나타났다. Auger와 RBS 분석을 통해 어닐링 온도와 시간이 증가함에 따라 퇴적막의 표면으로부터 산소의 확산과 산소 공격자점의 채워짐으로 인하여 O/V 조성비가 증가하였다. FTIR 분석을 통해 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 층구조에서 V=O 결합을 이루는 산소보다 V-O 결합을 이루는 산소가 어닐링 과정에서 영향을 크게 받는 것으로 보여진다.

#### 참 고 문 헌

- [1] W. M. Morris and J. H. Filshie, "Thin film thermistors", J. Phys. E: Sci. Instrum., Vol. 8, pp. 411-414, 1975.
- [2] A. Z. Moshfegh and A. Ignatiev, "Formation and characterization of thin film vanadium oxides", Thin Solid Films, Vol. 198, pp. 251-268, 1991.
- [3] 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.