

스퍼터된 바나듐 산화막의 광학적 특성에 미치는 진공 어닐링의 효과

이승철, 황인수, 최복길, 최창규*, 김성진**

공주대학교 정보통신공학부, 서울산업대학교 전기공학과*, 경남대학교 전기전자공학부**

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

Seung-Chul Lee, In-Soo Whang, Bok-Gil Choi, Chang-Kyu Choi*, and Sung-Jin Kim**

Gongju National Univ., Seoul National University of Technology*, Kyongnam Univ.**

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. The oxygen/(oxygen+argon) partial pressure ratio of 0% and 8% is adopted. Crystal structure and optical properties of films sputter-deposited under different oxygen gas pressures and in situ annealed in vacuum at 400°C for 1h and 4h are characterized through XRD and optical absorption 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. 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. Indirect and direct optical band gaps were decreased with increasing the annealing time.

Key Words : Vanadium oxide, Thin films, r.f. magnetron sputtering, Optical properties

1. 서 론

바나듐 산화물은 조성에 따른 다양한 특성과 응용 분야로 인하여 오랜 기간동안 광범위하게 연구되어 왔다. 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 발생하며 산소 원자면과 바나듐-산소 원자면의 교차 연속으로 구성되며 (001)면을 따라 벽개성이 있는 층구조를 이룬다. 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 창호의 제조를 위한 물질로 관심을 끌었다. 일반적으로 화학량론적 V_2O_5 로부터 더 낮은 산화 상으로의 전이는 바나듐 원자를 에워싸는 산소 다면체의 재배열을 수반하며, V_2O_5 격자로부터 산소가 제거되

면 점결함을 만들게 되고 바나듐 산화물의 화학적, 전기적 성질에 영향을 미치게 된다[1]. 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. 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 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 kg/cm^2 의 압력으로 압축 성형하여 disc 형 $3''$ V_2O_5 타깃을 제작한 다음 전기로를 사용하여 650°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 3×10^{-6} Torr 이하까지 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를 50 sccm 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약 3×10^{-3} Torr가 되도록 하고 4.3 W/cm^2 의 r.f. 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 상온에서 총 가스 유입량과 증착 가스압을 동일하게 한 상태에서 다양한(0%, 8%) 산소 분압비($P(\text{O}_2)/(P(\text{O}_2)+P(\text{Ar}))$)로 두께 약 100 nm의 바나듐 산화막을 금속 마스크를 통하여 증착시켰다. 증착막을 스퍼터링 반응실내에 그대로 둔 상태로 3×10^{-6} Torr 진공 분위기에서 일정한 온도(400°C)와 다양한 시간(1-4h)의 열처리 조건 하에서 어닐링한 다음 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 특성의 변화를 분석하였다.

증착된 박막의 결정학적 구조 변화를 고찰하기 위해 X-ray diffractometer(Rigaku D/MAX-RC)를 사용하여 회절 패턴을 분석하였으며 회절 패턴은 30 KV, 60 mA, Cu $K\alpha$ (1.5406 Å) 방사로부터 얻었다. 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.

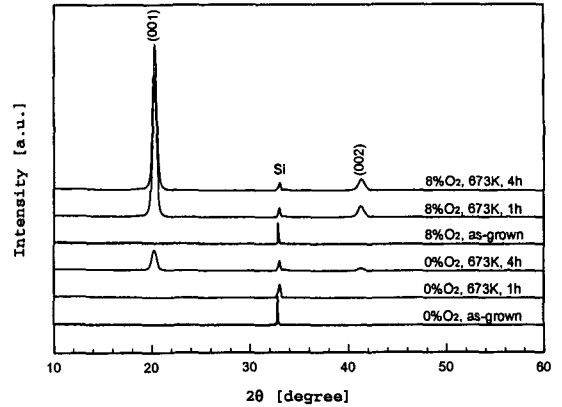


그림 1. 다양한 어닐링 시간동안 진공 열처리한 바나듐 산화막의 XRD 스펙트럼.

Fig. 1. XRD spectra of vanadium oxide thin films 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. 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 Å으로 나타났으며, 산소 분압비와 열처리 시간이 증가함에 따라 면간격은 감소하였다.

그림 2는 유리 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 입사광 에너지 $h\nu$ 에 따른 광흡수 계수 α 의 변화를 보여준다. 광흡수 계수는 측정된 투과도 T 와 반사

도 R 을 사용하여 다음 식으로부터 구할 수 있다[2].

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

여기서 x 는 시료의 두께이다. 광 에너지가 증가함에 따라 0%의 산소 분압비로 증착시킨 바나듐 산화막의 경우 열처리 전의 증착막은 약 2.8 eV에서 3.4 eV의 광 에너지까지 광흡수 계수는 급격하게 증가한 다음 완만한 기울기로 증가하고, 진공 열처리 시간이 길어짐에 따라 광흡수 계수가 급격하게 증가하는 범위는 낮은 에너지 대로 이동하는 경향을 나타내었다. 8% 산소 분압비로 증착시킨 박막의 경우 열처리 전의 증착막은 약 2.2 eV에서 2.9 eV의 광 에너지까지 광흡수 계수는 급격하게 증가한 다음 완만한 기울기로 증가하나, XRD 분석을 통해 다결정으로 나타난 1시간 이상 열처리한 증착막은 약 2.5 eV에서 3.0 eV의 광 에너지까지 광흡수 계수는 급격하게 증가한 다음 약 3.7 eV의 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.

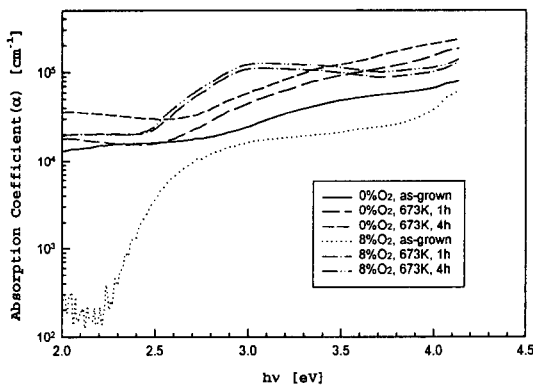


그림 2. 다양한 어닐링 시간동안 진공 열처리한 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지 $h\nu$ 에 따른 광흡수 계수 α 의 변화.

Fig. 2. Absorption coefficient α as a function of the incident photon energy $h\nu$ for vanadium oxide thin films heat-treated in vacuum for different annealing time.

비정질 물질에서 밴드 갭보다 큰 입사광 에너지의 경우 광흡수는 다음의 멱승 법칙을 따른다[3].

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

여기서 n 은 지수, h 는 프랑크 상수, ν 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 얻어지면 $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$ 이 되는 점을 외삽하여 광학적 밴드 갭을 구할 수 있다.

그림 3은 전하 천이 영역에 대해 입사광 에너지 $h\nu$ 의 함수로서 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 변화 관계를 나타낸다.

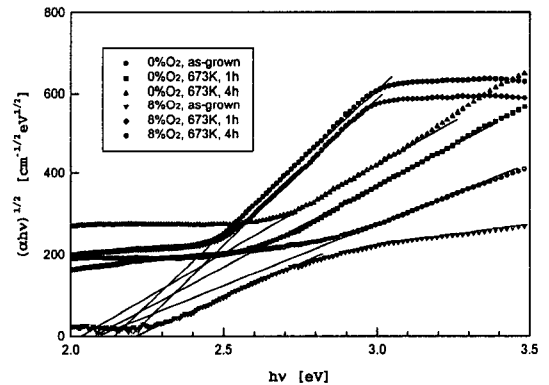


그림 3. 다양한 어닐링 시간동안 진공 열처리한 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지 $h\nu$ 의 함수로서 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 변화.

Fig. 3. Plots of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ as a function of the incident photon energy $h\nu$ for vanadium oxide thin films heat-treated in vacuum for different annealing time.

직선적인 관계로부터 이 에너지 범위에서 광흡수가 간접 천이에 기인함을 알 수 있으며 산소 분압비가 감소하거나 진공 열처리 시간이 길어짐에 따라 표 1에서와 같이 간접 갭은 감소하였다. 상온에서 스퍼터링으로 증착시킨 바나듐 산화막은 장거리 질서가 부족하여 비정질 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 증착시킬 때 산소 분압비가 작을수록 증착막내에 산소의 공격자점이 많이 발생하게 되며, 증착막내에 산소 공격자점이 많을수록 국제 준위의 농도는 증가하고 밴드 갭은 낮아진다. 진공 열처리 시간이 길어짐에 따라 환원을 통해 증착막 내에 산소 공격자점이 증가하게 되므로 광학적 밴드 갭이 감소하는 것으로 해석된다.

표 1. 다양한 어닐링 시간동안 진공 열처리한 바나듐 산화막의 직접 및 간접 광학적 갭 에너지.

Table 1. Direct and indirect optical gap energies for vanadium oxide thin films heat-treated in vacuum for different annealing time.

O ₂ partial pressure ratio (%)	Annealing time (hour)	Indirect Gap (eV)	Direct Gap (eV)
0	-	2.10	3.05
	1	2.08	3.04
	4	2.03	3.01
8	-	2.22	3.14
	1	2.20	3.12
	4	2.14	3.08

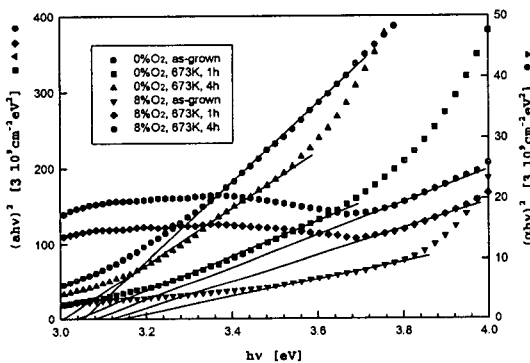


그림 4. 다양한 어닐링 시간동안 진공 열처리한 바나듐 산화막에 대한 입사광 에너지 $h\nu$ 의 함수로서 $(\alpha h\nu)^2$ 의 변화.

Fig. 4. Plots of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of the incident photon energy $h\nu$ for vanadium oxide thin films heat-treated in vacuum for different annealing time.

그림 4는 입사광 에너지 $h\nu$ 의 함수로서 $(\alpha h\nu)^2$ 의 변화 관계를 나타낸다. 직선적인 관계로부터 이 에너지 범위에서 광흡수가 직접 천이에 기인함을 알 수 있으며 진공 열처리 시간이 길어짐에 따라 표 1에서와 같이 직접 갭은 감소하였다. 이와 같은 바나듐 산화막의 진공 열처리에 따른 광학적 밴드 갭의 변화는 간접 천이에서와 같이 직접 천이가 바나듐 산화막내에 존재하게 되는 산소 공격자점이 인접하는 V-O 면을 붕괴시킴으로써 국부적으로 야기되는 V-O 배위의 변화 정도와 깊은 관계가 있기 때문에 보여진다.

4. 결론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 상온에서 V₂O₅ 타겟으로부터 다양한(0, 8%) 산소 분압 비로 상온에서 바나듐 산화막을 증착시킨 다음 증착막을 진공 중에서 400°C에서 다양한 어닐링 시간 동안 in situ로 열처리하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 광학적 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. 진공 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. 바나듐 산화막은 300nm에서 330nm 파장 범위와 400nm에서 550nm 파장 범위의 두 개의 광흡수 밴드를 갖고 있으며, 산소 분압비와 진공 열처리 시간이 길어짐에 따라 직접 및 간접 갭은 감소하였다.

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] 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.
- [3] S. Krishnakumar and C. S. Menon, "Optical and electrical properties of vanadium pentoxide thin films", Phys. Stat. Sol., Vol. A153, pp. 439-444, 1996.