

분광타원법을 이용한 스퍼터된 V₂O₅ 박막의 성장특성 조사

임성택·강만일·이규성·김용기·류지욱*

공주대학교 물리학과, 공주 314-701

(2007년 2월 28일 받음)

V₂O₅ 박막의 성장특성을 분석하기 위해 RF 스퍼터링 시스템으로 C-Si 기판에 10 %와 0 %의 산소 분압비로 시료를 제작하였다. 구조적 특성의 분석을 위해 SEM과 XRD 측정을 실시하였고, 위상변조방식의 분광타원계를 이용하여 0.75~4.0 eV 범위에 걸쳐 타원상수를 측정하였다. 측정된 타원상수 분석을 위해 상용화된 분석용 프로그램인 DeltaPsi2를 이용하여, Double Amorphous 분산관계식으로 최적 맞춤 하였다. SEM과 XRD 측정결과 시료의 표면 및 결정 상태는 비정질임을 확인하였고, 타원상수의 분석에 의해 V₂O₅층의 두께, void비율, 표면 거칠기를 알 수 있었다. 또한 SEM 측정치와 비교한 결과 두 시료의 두께와 표면 거칠기의 결과가 잘 일치함을 확인 하였다

주제어 : V₂O₅, 분산관계식, 스퍼터링 시스템, 분광타원법

I. 서 론

바나듐(V)은 특정 조성 범위에서 안정된 산화물 상이 존재하며 다수의 이들 산화물은 산화-환원 반응을 통해 실험실에서 제조가 가능하며, 자연계에서 방사성 동위원소 ⁵⁰V(0.25 %) 및 ⁵¹V(99.75 %)로 존재하며, 산화각로는 -1, 0, +2, +3, +4 및 +5가로 존재하나 +3, +4 및 +5가가 가장 일반적인 형태이고 이중 +5가가 가장 안정하다[1]. 화학량론적 V₂O₅로부터 더 낮은 산화 상으로의 전이는 바나듐 원자를 에워싸는 산소 다면체의 재배열을 수반하며, V₂O₅ 격자로부터 산소가 제거되면 점 결함(공격자점)을 만들게 되고 바나듐 산화물의 광학적, 화학적, 전기적 성질에 영향을 미치게 된다[2, 3].

바나듐 산화막(VO_x)은 특정 온도에서 10²~10⁵ Ω·cm 정도로 비저항이 급격히 변화하면서 금속에서 반도체로의 특성 변화가 나타나는 전이 온도를 갖고 있는데 이는 결정 구조의 변화에 기인한다고 알려져 있고 산화물의 조성에 따라 전이 온도가 다르게 나타나며 가열과 냉각에 따라 같은 온도에서 서로 다른 저항 값을 갖는 히스테리시스 현상을 나타내므로 센서 응용화에 많은 연구가 진행되고 있다 [4].

바나듐 산화물 박막은 열증착, 열산화, gel 용해증발, 스퍼터링(Sputtering), CVD 법으로 제조되고 있다. 스퍼터링으로 바나듐 산화막을 증착시키는 경우 공정 조건에 따라 막 내부에 다양한 바나듐 산화물 형태가 혼재할 수 있

므로 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[5, 6].

본 연구에서는 각종 센서의 감지 물질 및 광학박막의 제작 물질로 바나듐 산화막을 활용하기 위한 기초 자료 조사를 목적으로 RF 스퍼터링 시스템으로 산소 분압비를 공정 변수로 하여 바나듐 산화막을 제작하였고, 분광타원법을 이용하여 박막의 광학적 구조를 분석하였다. 분광타원법으로 시료의 광학상수와 박막 두께 등을 구하기 위해서는 유전함수의 모델화 및 광학모형의 구축을 포함한 데이터 해석이 필요하다[7, 8]. 위상변조방식의 분광타원계를 이용하여 타원상수를 측정하였고, 분산관계식을 적용하여 바나듐 산화막의 광학적 구조를 분석하고, SEM(Scanning Electron Microscope)과 XRD(X-ray Diffractometer) 측정을 통하여 이를 보완하였다.

II. 시료의 제작 및 측정

2.1 시료의 제작

시료의 제작에 사용된 스퍼터링 장치는 DC/RF 마크네트론 스퍼터링 시스템(Varian VKS35)으로 진공을 형성하고 유지시키는 진공 시스템과 타겟, RF 전원공급장치, 기판홀더, 가스 주입장치, 온도조절장치로 구성되어 있다.

* [전자우편] jwryu@kongju.ac.kr

표 1. V₂O₅ 박막의 RF 스퍼터링 조건

Target		3" V ₂ O ₅ disk
Base Pressure		< 3×10 ⁻⁶ torr
Total Gas Pressure		3×10 ⁻³ torr
Anode-Cathode Spacing		8 cm
Working Gas		Argon(99.999 %)
Reactive Gas		Oxygen(99.999 %)
P(O ₂)/[P(O ₂)+P(Ar)]	Sample1	10 %
Partial Pressure Ratio	Sample2	0 %
Substrate Temperature		room temperature
RF Power Density		4.3 W/cm ²
Substrate		(100) p-type Si wafer

RF 마크네트론 스퍼터링 시스템으로 바나듐 산화막의 제작을 위해 3×10⁻⁶ torr 이하까지 초기 진공상태를 만든 다음 Ar 가스를 40 sccm 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약 3×10⁻³ torr가 되도록 하였고, 4.3 W/cm²의 RF 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 상온에서 총 가스 유입량을 동일하게 한 상태에서 0%, 10% 산소 분압비로 1.5cm×1.5cm 크기의 바나듐 산화막을 제작하였다. 표 1에 시료의 제작조건을 나타내었다.

2.2 측정 및 분석

1) 타원상수의 측정 및 분석

제작된 시료의 타원상수 측정에 이용된 분광타원계(spectroscopic ellipsometer, Jobin-Yvon, UVISSEL)는 광탄성변조기(photoelastic modulator)를 이용하여 시료에 입사하는 빛의 편광상태를 50 kHz의 주파수로 변조시키는 위상변조방식이다[7, 8]. 광원으로는 출력이 75 W이고 파장 영역이 260~1700 nm인 제논 아크등을 사용하였다. 광측정장치로는 초점거리가 460 mm이고 1200 grooves/mm 격자를 갖는 분광기(Jobin-Yvon, HR 460)를 사용하였다. 시료의 표면에 대한 입사각은 70°로 하였으며 스펙트럼의 측정범위는 0.75~4.0 eV 걸쳐 측정하였다.

분광타원계를 이용하여 측정된 데이터는 상업용 분석 프로그램으로 널리 이용되고 있는 Jobin-Yvon사의 Delta Psi2를 사용하였다. 데이터 해석에는 시료의 유전함수가 필요하다. 그러나 시료의 유전함수가 알려져 있지 않을 경우에는 유전함수를 모델화할 필요가 있다. 유전함수 모델에는 많은 종류가 있고 시료에 따라 구분하여 사용해야 한

다. 투명 영역의 유전함수 모델화에는 Sellmeier 모델이나 Cauchy 모델이 사용된다. 자유전자 흡수가 있는 경우에는 Drude 모델을 사용하여 해석한다. 한편 자외/가시광 영역에 있어서의 전자 분극의 모델화에는 Tauc-Lorentz, Amorphous 모델 등이 사용된다[7-9]. 반도체 물질은 밴드 구조에서 직접 전이가 여러 에너지에서 일어난다. 그래서 반도체의 유전함수는 여러 개의 진동자(Oscillator)를 포함하는 모델을 사용하며, 최적맞춤의 질을 높이기 위해 진동자의 수를 늘리기도 한다. 본 연구에 사용된 Double Amorphous 모델은 Amorphous 모델에 진동자를 하나씩 더 추가한 모델이며 이러한 모델은 비정질 반도체의 유전함수 분석에 유용하게 사용되고 있다[9]. 분석용 프로그램을 이용한 분석법은 크게 reference를 이용한 방법과 분산관계식을 이용하는 방법으로 나눌 수 있는데 본 연구에서는 분산관계식(Double Amorphous ; DA)을 이용하였다. 시료의 기판으로 사용된 단결정규소의 광학상수는 Jobin-Yvon사에서 제공한 값을 사용하였다.

프로그램에서의 시료에 대한 광학적 구조 분석은 표면거칠기층의 경우 두께와 V₂O₅와 void의 구성비율을 분석변수로 지정하였고, 박막의 경우는 V₂O₅의 두께와 분산관계식의 변수들을 분석변수로 지정하였다.

타원법에서 반사에 의한 편광상태의 변화를 기술하는 타원상수는 다음과 같이 정의된다. 선형 편광의 두 성분인 p파와 s파의 반사계수의 비를 측정하여 이 반사계수의 비 ρ로써 아래와 같이 두개의 타원상수 Δ, Ψ를 정의한다.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i \Delta} \quad (1)$$

본 연구에 사용된 DA 분산관계식은 다음과 같다.

$$n(w) = n_\infty + \sum_{j=1}^2 \frac{B_j \cdot (w - w_j) + C_j}{(w - w_j)^2 + \Gamma_j^2} \quad (2)$$

$$k(w) = \begin{cases} \sum_{j=1}^2 \frac{f_j \cdot (w - w_j)^2}{(w - w_j)^2 + \Gamma_j^2} & w > w_g \\ 0 & w \leq w_g \end{cases} \quad (3)$$

여기서 $B_j = \frac{f_j}{\Gamma_j} \cdot (\Gamma_j^2 - (w_j - w_g)^2)$, $C_j = 2 \cdot f_j \cdot (w_j - w_g)$ 이고, w_g 는 물질의 밴드 갭에 관련된 중요한 분산변수이다.

본 연구에 사용된 분광타원계는 위상변조방식이고, 그 구조는 그림 1과 같다. 위상변조방식의 타원계는 편광자나 검광자의 방위각을 어떤 특정한 각도에 고정하고 위상변조기의 변조진동수와 관련된 빛의 세기를 측정하여 타원상수

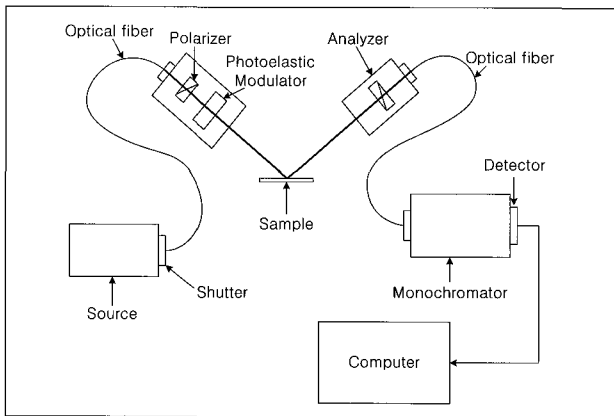


그림 1. 위상변조 방식의 분광타원계

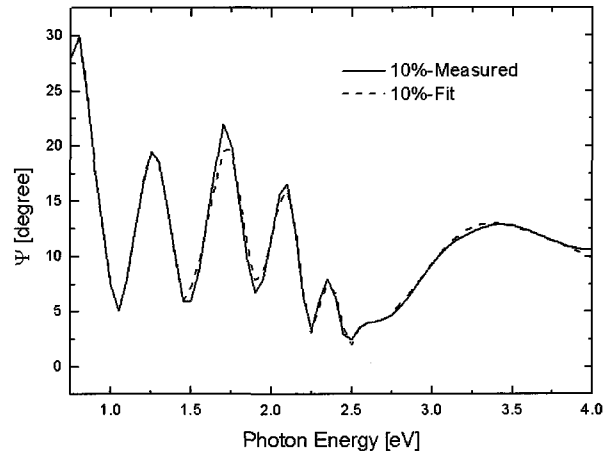


그림 2. DA 분산관계식에 의한 시료1의 Ψ 스펙트럼

를 구하는 방식이다[8].

2) SEM과 XRD의 측정

제작된 시료의 두께 및 표면의 결정상태를 알아보기 위해 주사전자현미경(Jeol, JSM6335F)을 이용하여 시료의 단면 및 표면을 측정하였다. 측정은 10 kV의 복사로부터 50,000배의 배율로 측정하였다.

제작된 시료의 결정구조를 알아보기 위해 X-선 회절기(DMAX 2000)를 사용하여 회절패턴을 분석하였으며, 회절패턴은 30 kV, 60 mA, Cu $K\alpha(1.5406 \text{ \AA})$ 복사로부터 얻었다.

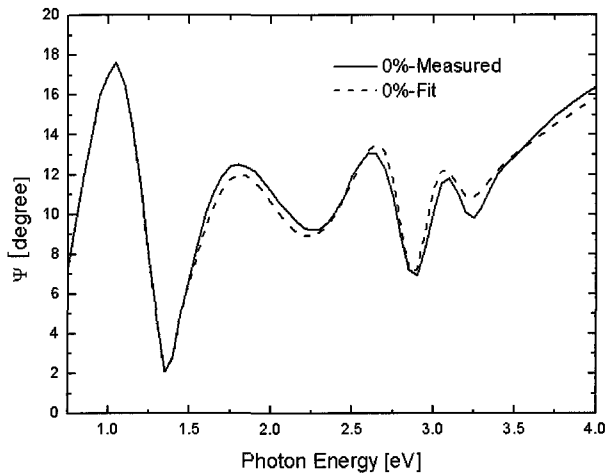


그림 3. DA 분산관계식에 의한 시료2의 Ψ 스펙트럼

III. 결과 및 논의

3.1 결과

1) 타원상수의 분석결과

제작된 시료들을 DA 분산관계식을 이용하여 최적 맞춤

하였고, 그 결과를 표 2와 3에 나타내었다. 각 시료의 V_2O_5 층의 두께는 각각 499.1 nm, 389.5 nm였으며, 표면거칠기층의 두께는 33.9 nm, 12.9 nm였고, 표면거칠기층에서

표 2. 분산관계식에 의한 분석결과

Samples	V_2O_5 thickness (nm)	Roughness thickness(nm)	Total thickness (nm)	V_2O_5 volume of roughness layer (%)	χ^2
Sample1(O ₂ 10%)	499.1	33.9	533.0	91.93	3.21
Sample2(O ₂ 0%)	389.5	12.9	402.4	49.03	4.20

표 3. DA 분산관계식의 분산변수들의 값

Samples	n_∞	ω_g	f_1	ω_1	I_1	I_2	ω_2	I_2
Sample1(O ₂ 10%)	1.7944	1.2035	0.0206	3.1803	0.3933	0.0648	4.9315	0.9155
Sample2(O ₂ 0%)	1.8950	0.8761	0.0743	1.5655	0.2429	0.0676	3.8519	1.0015

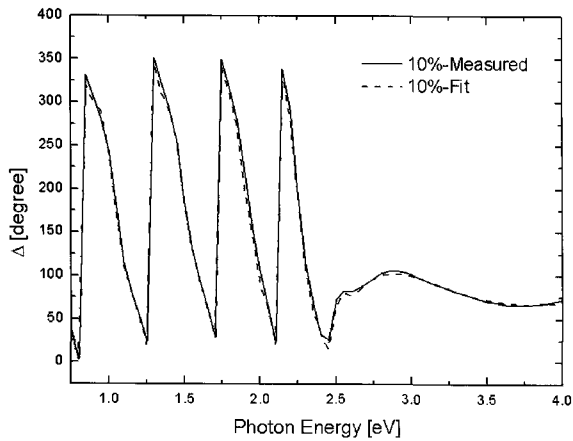


그림 4. DA 분산관계식에 의한 시료1의 Δ 스펙트럼

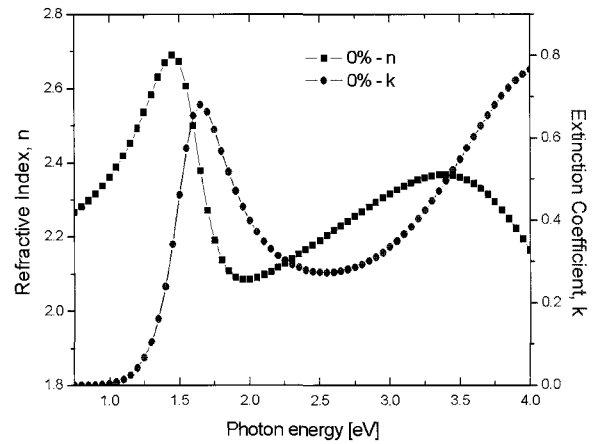


그림 7. DA 분산관계식에 의한 시료2의 n, k 스펙트럼

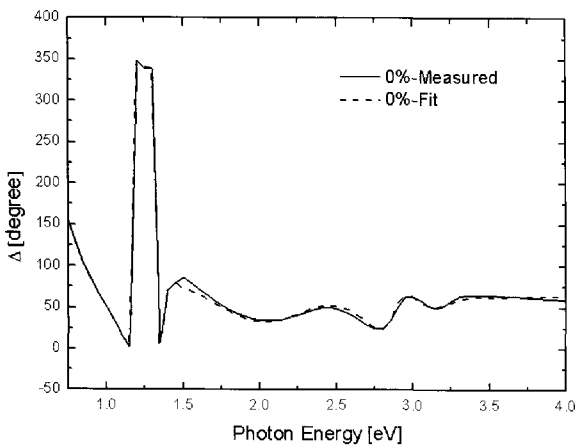


그림 5. DA 분산관계식에 의한 시료2의 Δ 스펙트럼

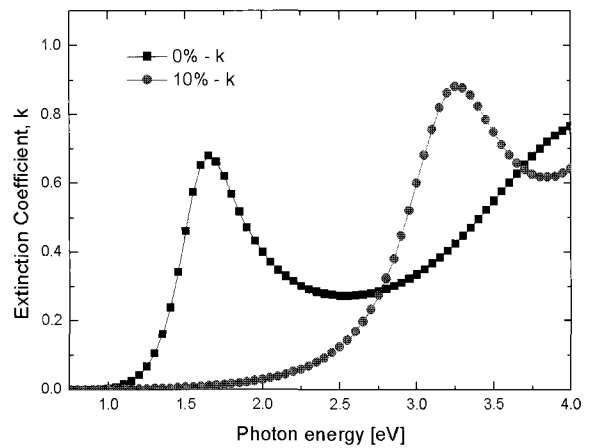


그림 8. DA 분산관계식에 의한 시료1과 2의 k 스펙트럼의 비교

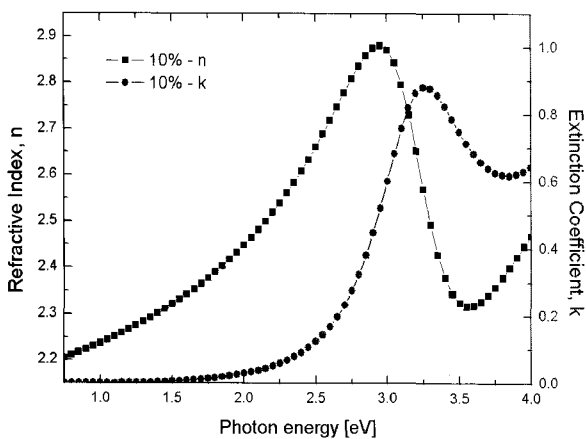


그림 6. DA 분산관계식에 의한 시료1의 n, k 스펙트럼

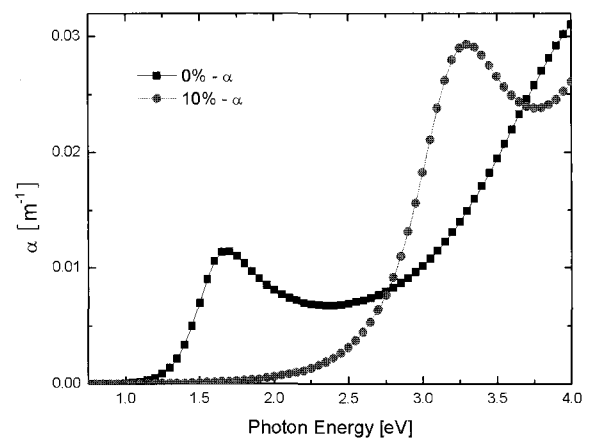


그림 9. DA 분산관계식에 의한 시료1과 2의 α 스펙트럼의 비교

의 V_2O_5 의 비율은 각각 91.93 %, 49.03 %로 나타났다. 표 2의 χ^2 은 최적맞춤에 대한 오차이다. 표 2와 3의 분산관계

식에 의한 최적맞춤의 결과를 그림 2에서 5까지 0.75~4.0 eV의 영역에 걸쳐 나타내었다.

그림 6과 7에는 시료1과 2에 대한 DA 분산관계식에 의한 복소굴절률(n, k) 스펙트럼을 나타내었고, 그림 8과 9에서는 시료1과 2의 소멸계수(k)와 흡수계수(α) 스펙트럼을 비교하여 나타내었다. 그림 8과 9는 시료1과 2의 산소 분압비에 따른 V_2O_5 의 광흡수 특성의 변화를 보여주고 있다. 시료1(O_2 10%)은 1.5 eV에서 흡수가 시작되어 2.5 eV 근처에서 급격하게 증가 하였으며, 시료2(O_2 0%)의 경우는 1.0 eV에서 흡수가 나타나기 시작했고 1.25 eV 근처에서 아주

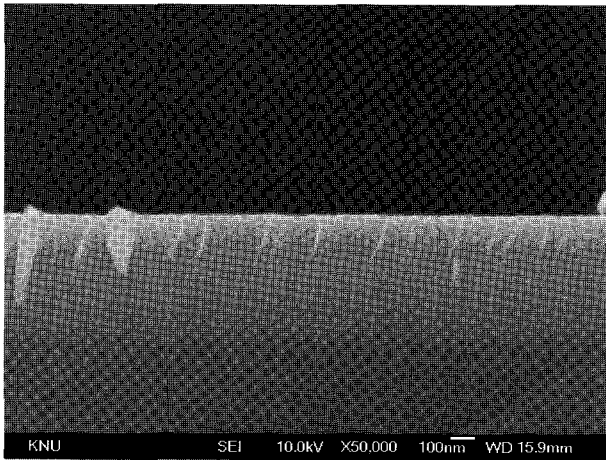


그림 10. 시료1의 SEM 단면 사진

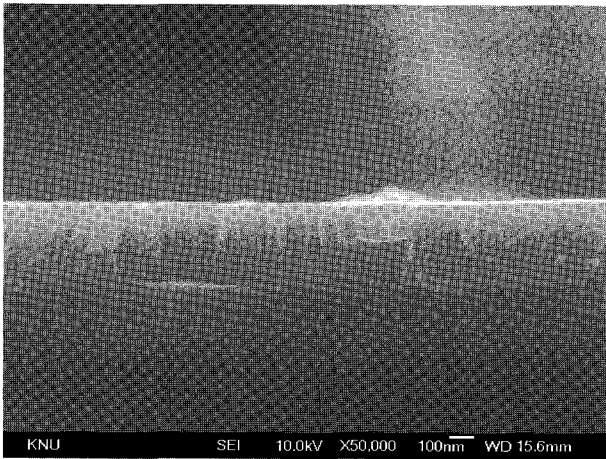


그림 11. 시료2의 SEM 단면 사진

급격한 소멸계수의 증가를 보였다.

2) SEM과 XRD 측정 결과

그림 12는 시료1과 2에 대한 XRD 측정 결과 시료들의 결정구조가 산소 분압비에 관계없이 비정질로 나타났고 [11, 12], 표면에 대한 SEM 측정 결과 역시 산소 분압비에 관계없이 비정질로 나타났다.

그림 10과 11은 시료1과 2의 단면을 찍은 SEM 사진이다. 시료1의 두께는 530 nm, 시료2의 두께는 375 nm로 확인되었다. 표 4에 DA에 의한 분석 결과와 SEM 측정에 의한 결과를 비교하여 나타내었다. 비교 결과 시료1의 경우 SEM의 측정결과와 3 nm의 차이를 보였고, 시료2의 경우는 27.4 nm의 차이를 보였다.

3.2 논 의

표 2와 4의 결과와 그림 10에서 12까지의 결과는 시료1과 2의 구조가 표면저칠기층/박막/기판의 구조를 갖는 것으로 판단되며, V_2O_5 층의 유효두께는 각각 499.1 nm, 389.5 nm였다. 표면저칠기층의 두께는 시료1에서 33.9

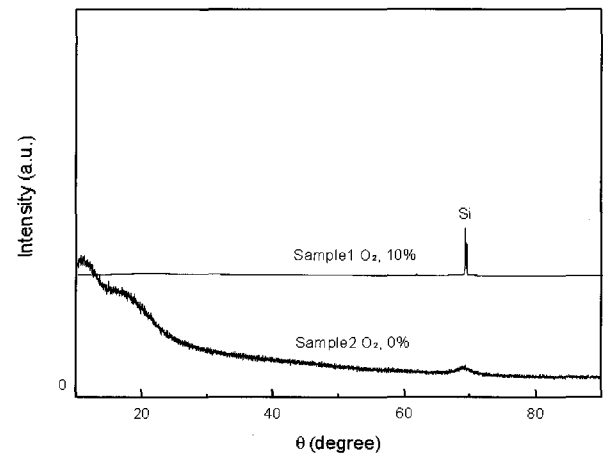


그림 12. 시료1(O_2 10%)과 2(O_2 0%)의 XRD 스펙트럼

표 4. DA 분산관계식과 SEM에 의한 결과 비교

Samples	χ^2	V_2O_5 volume of roughness layer (%)	V_2O_5 thickness (nm)	Roughness (nm)	Total thickness (nm)	SEM (nm)
Sample 1 (O_2 10%)	3.21	91.93	499.1	33.9	533	530
Sample 2 (O_2 0%)	4.20	49.03	389.5	12.9	402.4	375

nm로 더 두꺼웠지만 그림 10과 11에서도 볼 수 있듯이 시료2의 거칠기 정도가 더 크게 나타나 분산관계식을 이용한 최적맞춤에 대한 오차(χ^2)가 더 컸으며, SEM 측정에 의한 두께와의 차이도 더 크게 나타났다.

그림 6과 9의 결과는 시료1과 2의 스펙트럼의 변화가 산소 분압비에 크게 의존하고 있음을 나타내고 있다. 특히 그림 8의 소멸계수 k 스펙트럼의 변화는 산소 분압비에 따른 광학적 밴드 갭의 변화에 의한 것으로 생각된다. 상온에서 스퍼터링으로 제작한 V_2O_5 박막은 장거리 질서가 부족하여 비정질 상태이고, 가전자대 혹은 전도대에 인접하여 금지대 내로 확장된 연속 분포의 상태(state)들이 존재하며 전자의 광학적 전이 과정이 이들을 매개로 이루어진다. V_2O_5 를 상온에서 스퍼터링으로 제작할 때 산소 분압비가 작을수록 박막 내에 산소의 공격자점이 많이 발생하게 되며 이러한 것들이 많을수록 국제준위의 농도는 증가하고 밴드 갭은 낮아진다[11, 13]. 그림 8과 9의 결과는 이러한 광흡수 메커니즘을 명확하게 보여주고 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 분광타원법을 이용하여 V_2O_5 박막의 성장특성을 알아보기 위해 RF 스퍼터링 시스템으로 0%와 10%의 산소 분압비로 시료를 제작하였다. 위상변조방식의 분광타원계로 타원상수를 측정하였으며, 분산관계식을 적용하여 타원상수를 분석하였다. 이를 통하여 시료의 광학적 구조를 알 수 있었고, SEM과 XRD의 측정으로 분석을 보완하였다.

DA 분산관계식을 이용한 최적맞춤과 SEM과 XRD의 측정을 통하여 V_2O_5 박막의 광학적 구조가 표면거칠기층/박막/기판의 구조임을 알 수 있었고, 표면거칠기층의 두께 및 거칠기 정도와 박막의 두께를 알 수 있었다.

시료1과 2의 복소굴절률 스펙트럼을 비교한 결과 V_2O_5 의 광흡수특성의 변화가 산소 분압비에 크게 의존함을 보였다.

참고문헌

- [1] C. N. R. Rao and K. J. Rao, *Phase Transition in Solids* (McGraw-Hill, 1978).
- [2] S. D. Hansen and C. R. Aita, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**, 660 (1985).
- [3] G. S. Nadkarni and V. S. Shirodkar, *Thin Solid Films* **105**, 115 (1983).
- [4] A. M. Abo El Soud, B. Mansour and L. I. Soliman, *Thin Solid Films* **247**, 140 (1994).
- [5] J. B. Goodenough and H. Y-P. Hong, *Phy. Rev. B.* **8**, No. 4, 1323 (1973).
- [6] C. V. Ramana, *Thin Solid Films* **305**, 219 (1997).
- [7] I. S. An, *Ellipsometry* (Hanyang University Press, 2000).
- [8] S. Y. Kim, *Ellipsometry* (Ajou University Press, 2000).
- [9] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry* (Maruzen, 2003).
- [10] Jellison and Modine, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 371 (1996).
- [11] I. S. Hwang, M. Eng. Thesis (Kongju National University, 2004).
- [12] S. C. Lee, M. Eng. Thesis (Kongju National University, 2005).
- [13] C. V. Ramana and O. M. Hussani, *Adv. Matter. Opt. Electron.* **7**, 225 (1997).

Investigation of Growth Properties of Sputtered V₂O₅ Thin Films Using Spectroscopic Ellipsometry

Sung-Taek Lim, Man-Il Kang, Kyu-Sung Lee, Yong-Gi Kim and Ji-Wook Ryu*

Department of Physics, Kongju National University, Kongju 314-701

(Received February 28, 2007)

Optical structure of V₂O₅ thin films were analyzed and confirmed, the films were deposited in oxygen partial pressure 0 % and 10 % by RF magnetron sputtering system. Measurements of the elliptic constants were made in the range of 0.75~4.0 eV by using phase modulated spectroscopic ellipsometer.

The elliptic constants of the thin films were analyze by Double Amorphous dispersion relation. The calculated n , k spectra of V₂O₅ layer were obtained over the range of 0.75~4.0 eV photon energy. SEM and XRD measurements were also made to validate the ellipsometric analysis and they give good agreement with the structural properties of the films. It was found that optical structure of the V₂O₅ layer has a 3 phase(roughness/film/substrate) and optical absorption properties are greatly depend on the partial pressure of the oxygen.

Keywords : V₂O₅, dispersion relation, sputtering system, spectroscopic ellipsometry

* [E-mail] jwryu@kongju.ac.kr