

Al/VO_x/Al 소자 구조에서 스퍼터된 바나듐 산화막의 전기적 특성

Electrical properties of sputtered vanadium oxide thin films in Al/VO_x/Al device structure

박재홍*, 최용남*, 최복길*, 최창규**, 김성진***

(Jae-Hong Park*, Yong-Nam Choi*, Bok-Gil Choi*, Chang-kyu Choi**, Sung-Jin Kim***)

Abstract

The current-voltage characteristics of the sandwich system at different annealing temperatures and different bias voltages have been studied. In order to prepare the Al/VO_x/Al sandwich devices structure, thin films of vanadium oxide(VO_x) was deposited by r.f. magnetron sputtering from V₂O₅ target in 10% gas mixture of argon and oxygen, and annealed during 1hour at different temperatures in vacuum. Crystall structure, surface morphology, and thickness of films were characterized through XRD, SEM and I-V characteristics were measured by electrometer. The films prepared below 200°C were amorphous, and those prepared above 300°C were polycrystalline. At low fields electron injected to conduction band of vanadium oxide and formed space charge, current was limited by trap. Conduction mechanism at mid fields due to Schottky emission, while at high fields it changed to Fowler-Nordheim tunneling effects.

Key Words(중요용어) : Conduction mechanism(전도 메커니즘), Space Charge Limited Current(공간전하 제한전류), Schottky emission(쇼트키 방출), Fowler-Nordheim tunneling effects(파울러-노다임 터널링 효과)

1. 서 론

박막 유전물질은 미소 전자소자에 대한 응용이 늘어나면서 많이 연구되어지고 있다. 그중 바나듐 산화막은 금속-반도체로의 천이 특성을 나타내고 전기 화학당량이 작고 고산화력을 갖춘 이온 결합성 Channel상 천이금속 산화물이며 n형 전도율을

갖는 저 이동도 반도체로 얇은 층 구조를 갖는 비정질이나 다결정 막으로 얻어질 수 있다. 바나듐 산화막은 박막의 퇴적이 용이하고 낮은 온도에서 열처리가 가능하며 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를 보이므로 방사 에너지 흡수 층과 조합하여 적외선과 같은 방사 에너지를 검출하는 센서로의 응용이 시도되었고 온도에 따라 비저항 값이 달라지는 hysteresis 특성, 우수한 광학적, 전기적, 유전 특성과 메모리 스위칭 특성에 기인하여 선택도와 감도가 좋은 에탄올 센서, 가스 센서 등 각종 센서의 감지막^[1]이나 태양전지의 window^[2], 전자 스위치, 광학 스위치^[3], 전계 인가 하에서 electrochromism을 나타내는 ECD(electrochromic display) device, 대용량과 급속 충전이 가능한 2차 전지의

* : 공주대학교 정보통신공학부

(충남 공주시 신관동 182, Fax : 0416-856-7958

E-mail : bgchoi@kongju.ac.kr)

** : 서울산업대학교 전기공학과

*** : 경남대학교 전자공학과

구 등에서 비정질 박막의 전기 전도는 전자의 hopping에 의해 이루어지는 것으로, 다결정 박막에서는 결정 성장에 따른 grain의 크기나 저항률의 변화에 따른 전도도 변화와 계면상태에 의하는 것으로 알려져 왔다.^[3,4]

본 연구는 바나듐 산화막의 열처리(annealing) 온도 변화가 박막의 구조적 전기적 특성에 미치는 영향의 분석을 목적으로 하였고 Al/VO_x/Al device에서 인가 전계에 따른 전류밀도의 변화를 측정함으로써 항복(breakdown)이 일어나기 전후의 전도 메커니즘을 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

타깃을 제조하기 위해 순도 99.9% V₂O₅ 분말(CERAC Inc.)을 사용하였다. 용기에 V₂O₅ 분말을 물과 혼합하여 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 12 시간 동안 ball-milling하여 분쇄한 다음 100℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 유발을 이용하여 건조된 V₂O₅ 덩어리를 분쇄하여 고운 가루로 만든 다음 시브(#170)를 통해 입도를 균일하게 하였다. V₂O₅ 분말을 평량하여 강철제 성형틀(steel mold)에 넣고 press를 이용하여 700kg/cm²의 압력으로 압축 성형하여 disc 형 V₂O₅ 타깃을 제작한 다음 전기로를 사용하여 650℃에서 2시간 동안 소결하였다.

Al/V₂O₅/Al sandwich 구조의 device를 제조하기 위하여 cover glass(Corning 1)를 초음파 세척기로 세척한 후 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System)을 사용하여 유리 기판 위에 하부 전극으로 알루미늄을 dc 스퍼터링으로 60W의 전력을 가하여 퇴적하였다. 바나듐 산화막은 V₂O₅ 타깃을 사용하여 상온에서 10%의 산소 분위기(Ar:45sccm+O₂:5sccm)에서 RF 마그네트론 스퍼터링으로 60W (4.3W/cm²)의 전력을 공급하여 8시간 동안 3×10⁻³torr의 진공도를 유지하여 퇴적시켰으며, 그 위에 상부 전극을 하부 전극과 같은 조건에서 퇴적하였다. 알루미늄과 바나듐 산화막의 퇴적 시에 메탈 마스크를 사용하여 device의 pattern을 형성하였고 device의 면적은 0.04mm²로 하였다. 스퍼터링 과정 중 오염 물질에 의한 영향을 최소화하기 위하여 초기 진공을 3×10⁻⁶torr 이하의 고진공으로 하였으며, 30분간 shutter를 닫은 상태에서 pre-sputtering하였다.

박막의 결정 구조와 표면 형상 및 두께를 관찰하기 위하여 Si 웨이퍼를 사용하였다. Si 웨이퍼는 비저항이 5-20Ω·cm인 Boron이 도핑된 p-type

Si(100)를 사용하였고 자연 산화막을 제거하고 오염을 줄이기 위해서 HF:H₂O=1:10인 용액에 담가 etching 하였다. 기판 위에 바나듐 산화막을 퇴적한 후 바로 진공 분위기에서 100, 200, 300, 400℃로 1 시간 동안 in-situ annealing 하였다.

Sample의 전류-전압 특성은 electrometer(Keithley 6517A)를 사용하여 바이어스 전압을 0V에서 2V 까지 변화 시켜가며 전류를 측정하였고, 산화막의 두께는 α-step의 단차와 SEM의 단면관찰로 측정하였으며 표면 형상은 X-ray diffractometer(Rigaku D/MAX-RC)와 SEM(Philips XL30S)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

V₂O₅ 결정은 상온에서 비저항이 3000Ω·cm이고 넓은 밴드 갭을 가지며 257±5℃에서 반도체-금속 상전이 발생하는 반도체로 격자 상수 a=11.519Å, b=3.564Å, c=4.373Å, d(100)=4.38Å인 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.

Sample의 XRD와 SEM 측정 결과 퇴적된 바나듐 산화막의 두께는 1000Å 이었다. 열처리 전과 200℃ 이하에서 열처리한 박막은 결정 크기가 작고 장거리 원자 질서가 크게 부족하여 비정질로 관찰되었으나, 300℃ 이상에서 열처리한 박막은 다결정으로 나타났고 열처리 온도가 증가함에 따라 (001)과 (002)의 사방정계 V₂O₅ 격자면에 해당하는 두 개의 피크의 크기가 증가하였다. Bragg의 식으로부터 계산한 (001) 면간격(d)은 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 그리고 SEM 관찰 결과 열처리 전에는 결정립이 밀집화되고 응집화된 모양으로 관찰되나 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 성장으로 결정립의 크기가 증가하고 결정립이 개개로 분리되어 있으면서 가늘고 길게 신장된 막대 모양을 보였다. 이와 같은 SEM과 XRD 관찰 결과로부터 300℃ 이상의 열처리에서는 결정립의 성장으로 퇴적막이 장거리 질서를 갖게 됨을 알 수 있다.

3.2 전기적 특성

일반적으로 다결정체인 유전체의 결정립계에는 전위(dislocation)이나 격자결함(lattice defects)에 의

한 트랩이나 불순물 준위가 형성되고 계면에는 에너지 장벽이 형성되어 이런 트랩이나 불순물 준위가 전도에 기여하는 것으로 생각된다.

그림 1은 as-grown, 100, 200, 300, 400°C에서 annealing한 박막의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 저전계에서 전류는 전압에 비례하여 증가하지만 10[MV/m] 이상의 전계에서 전류는 비직선적으로 증가하기 시작하며 약 16[MV/m] 이상의 전계에서는 급격히 증가하여 항복(breakdown)에 이르고 있음을 나타내고 있다.

바이어스 전압을 인가함에 따라 알루미늄 전극에서 바나듐 산화막의 전도대에 주입된 전자는 공간전하를 형성하고, 전류는 이 공간 전하층에 의하여 제한이 된다. 따라서 전류는 트랩(trap)이 채워지기 전까지는 주입 전자가 트랩이 포획되어 감소하지만 트랩이 다 채워지면 트랩이 존재하지 않을 때의 전류까지 급증하고, 그 이후에는 Child의 법칙에 따라 전압의 제곱에 비례하여 증가하게 된다.

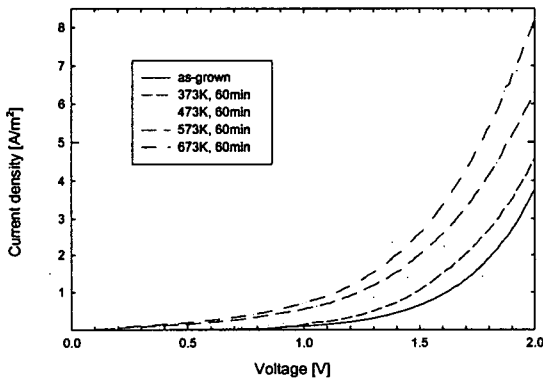


그림 1. 다양한 열처리 온도에 따른 바나듐 산화막의 전류-전압 특성

Fig. 1. I-V characteristics of vanadium oxide thin films for different annealing temperature.

그림 2는 저전계에서 트랩에 의한 공간전하 제한 전류 특성이고 이 것에 대한 Mott-Gurney의 식은 다음과 같다.

$$J = \frac{9}{8} \theta \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1)$$

여기서, θ : 자유전자 밀도와 트랩전자 밀도의 비, ϵ : 유전율, μ : 전자의 이동도, d : 박막의 두께이다. 200°C 이하에서 열처리한 비정질 박막에서는 오옴의 법칙에서 Child의 법칙으로 이행하는 전이전

압 이전의 기울기는 약 0.73이었으며 트랩이 다 채워진 이후의 기울기는 약 2.1이 되어 공간전하제한 전류에 대한 경향을 볼 수 있었으나 300°C 이상에서 열처리한 박막에서는 그 경향이 뚜렷하지 않았는데 이는 결정성장에 따른 전도도의 증가로서 생각된다. 항복이 일어나는 전계 이하에서는 이중 전위장벽의 형성에 의해 쇼트키 열전자 방출이 주된 전도 메커니즘으로 작용하는 것으로 보여진다.^[5,6]

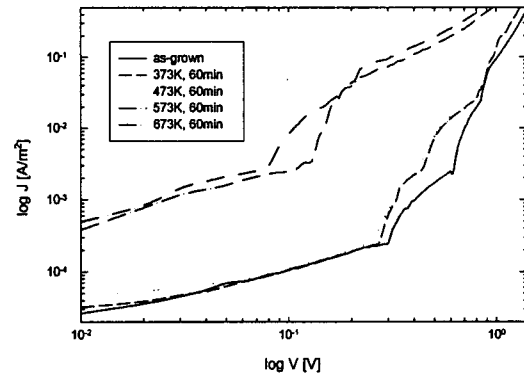


그림 2. 다양한 열처리 온도에 따른 공간전하 제한 전류에 의한 전도

Fig. 2. Conduction by Space Charge Limited Current for different annealing temperature.

그림 3은 $\log J - E^{1/2}$ 특성을 나타낸 것으로 식 (2)에 의해 나타낼 수 있다.

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

여기서, A^* : 리처드슨 상수, T : 절대온도, k : 볼츠만 상수이다. 직선의 기울기에서 β_{sc} 가 결정이 되고, $\beta_{sc} = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon}\right)^{1/2}$ 에서 박막의 유전율을 계산할 수 있다. $\beta_{sc} = 7.96 \times 10^{-2}$ 이고 0.58의 유전율 값을 얻을 수 있었다.

16[MV/m]의 고전계에서는 전자의 파동성에 착안하고 전자가 전위장벽을 뛰어넘는데 필요한 충분한 에너지를 갖지 않았음에도 전극에서 유전체로의 전위장벽을 통한 전자의 양자역학적 터널링으로 인해 전자가 방출이 된다.^[7] 이는 Fowler-Nordheim (3) 식에 의해 표현이 되고 그림 4의 $\log J/E^2 - 1/E$

로 보여진다.

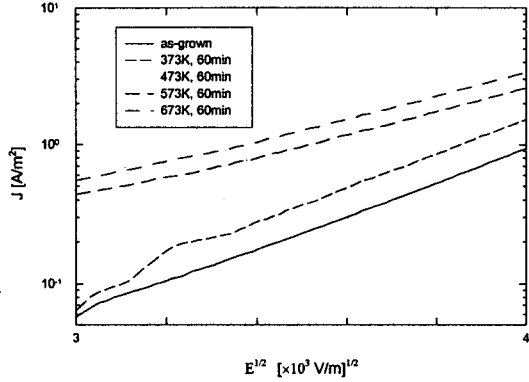


그림 3. 다양한 열처리 온도에 따른 바나듐 산화막의 $\log J - E^{1/2}$ 특성

Fig. 3. $\log J - E^{1/2}$ characteristics of vanadium oxide thin films for different annealing temperature.

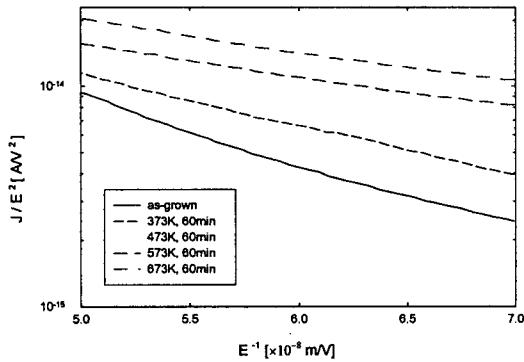


그림 4. 다양한 열처리 온도에 따른 바나듐 산화막의 $\log J/E^2 - 1/E$ 특성

Fig. 4. $\log J/E^2 - 1/E$ characteristics of vanadium oxide thin films for different annealing temperature.

$$J = \frac{A^* T^2}{\phi_B} \left(\frac{eE}{\alpha k T} \right)^2 \exp \left[-\frac{2\alpha\phi_B^{3/2}}{3eE} \right] \quad (3)$$

여기서, A^* : 리처드슨 상수, k : 볼츠만 상수, $\alpha = \frac{4\pi(2m)^{1/2}}{h}$, h : 플랑크 상수, m : 전자의 유효질량, ϕ_B : 전위장벽이다. 그림에서의 기울기를

Fowler-Nordheim 식에 적용하면 전위장벽의 높이 $\phi_B = 0.13$ eV를 얻을 수 있다.

4. 결 론

Al/V₂O₅/Al sandwich 구조의 device를 제조하기 위하여 두께 1000Å으로 퇴적하고 100~400°C까지 1시간 동안 열처리한 바나듐 산화막의 구조적 전기적 특성의 분석으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 200°C 이하에서 열처리한 바나듐 산화막은 비정질이었으며 300°C 이상에서 열처리한 것은 다결정이었다.
- 2) 진공 중에서 열처리하는 과정 동안에 V⁴⁺ 이온과 결합하는 산소 원자의 결핍에 의해 비화학량론적인 특성을 보인다.
- 3) 저전계에서 전류는 공간 전하층에 의해 제한을 받고 트랩이 전자로 채워지면 전압의 제곱에 비례하여 증가한다.
- 4) 항복(breakdown)이 일어나는 전계 이하에서의 전도는 이중 전위장벽의 형성에 의해 쇼트키 열전자 방출이 우세하게 작용한다.
- 5) 항복이 일어나는 전계 이상의 전도는 전자가 양자역학적인 터널링하는 Fowler-Nordheim 효과가 지배적이다.

참 고 문 헌

- [1] G. Micocci, A. Serra, A. Tepore and S. Capone, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 15, No. 1, pp. 34, 1997.
- [2] C. R. Aita, Ying-Li Liu, M. L. Kao and S. D. Hansen, J. Appl. Phys. Vol. 60, pp. 749 1986.
- [3] G. S. Nadkarni and V. S. Shirodkar, Thin Solid Films, Vol. 105, pp. 115, 1983.
- [4] S. Krishnakumar and C. S. Menon, Phys. Stat. Sol. A, Vol. 153, pp. 439. 1996.
- [5] V. S. Pankajakshan and K. Neelakandan, Thin Solid Films, Vol. 215, pp. 196, 1992.
- [6] K. C. Kao and Wei Hwang, "Electrical Transport in Solids", Pergamon Press pp. 90-107, 1881.