

O₂/(Ar+O₂)비에 따른 바나듐 산화막의 구조적, 전기적 특성

The Structural and Electrical Properties of Vanadium Oxide Thin Films as O₂/(Ar+O₂) ratio

최용남*, 최복길*, 최창규**, 김성진***

(Yong-Nam Choi*, Bok-Gil Choi*, Chang-Kyu Choi**, Sung-Jin Kim***)

Abstract

In this study, the effect of oxygen partial pressure on the electrical properties of vanadium oxide(VO_x) thin films were investigated. The thin films were prepared by r.f. magnetron sputtering from V₂O₅ target in a gas mixture of argon and oxygen. The oxygen partial pressure ratio is changed from 0% to 8%. I-V characteristics were distinguished between linear and nonlinear region. In the low field region the conduction is due to Schottky emission, while at high fields it changes to Fowler-Nordheim tunneling type conduction. The conductivity measurements have shown an Arrhenius dependence of the conductivity on the temperature.

Key Words : Vanadium oxide, Sputtering, Electrical properties, Conduction mechanism, Conductivity

1. 서론

바나듐은 자연계에서 방사성 동위원소 ⁵⁰V(0.25%) 및 ⁵¹V(99.75%)로 존재하며, 산화가로는 -1, 0, +2, +3, +4 및 +5가로 존재하나 +3, +4 및 +5가가 가장 일반적 형태이고 이중 +4가가 가장 안정하며, 바나듐의 가장 일반적인 상업적 형태로는 오산화 바나듐(V₂O₅)이 있다.

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. 층 구조를 이루는 오산화 바나듐은 박막의 퇴적이 용이하고 낮은 온도에서 열처리가 가능하며 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를

보이므로 방사 에너지 흡수층과 조합하여 적외선과 같은 방사 에너지를 검출하는 센서로의 응용이 시도되었고 온도에 따라 비저항 값이 달라지는 hysteresis 특성, 우수한 광학적, 전기적, 유전특성과 메모리 스위칭 특성에 기인하여 선택도와 감도가 좋은 에탄올 센서, 가스 센서 등 각종 센서의 감지 막이나 태양전지의 window, 전자 스위치, 광학 스위치, 대용량과 급속 충전이 가능한 2차 전지의 전극 등의 다양한 분야에 적용할 수 있다.

다양한 바나듐 산화막은 pyrolysis, evaporation, CVD 그리고 sputter 퇴적법에 의해 만들어지며 sputtering으로 퇴적된 아주 얇은 박막은 장거리 질서가 부족하여 비정질 형태가 된다[1].

많은 비정질 형태의 절연체는 고전계 하에서 인가된 전압에 거의 지수적으로 증가하는 전류흐름을 나타내게 된다. 이 전압-전류 특성은 보통 Schottky emission 메커니즘에 의한 것이 지배적이며 전자는 계면의 장벽을 넘어 금속 전극으로부터 유전체의 전도대로 방출된다.

본 연구에서는 다양한 센서를 제조하기 위한 감지 물질로 활용이 기대되는 바나듐 산화막의 물성

* : 공주대학교 정보통신공학부
(충남 공주시 신관동 182, Fax : 041-856-7958
E-mail : bgchoi@kongju.ac.kr)

** : 서울산업대학교 전기공학과

*** : 경남대학교 전자공학과

적 특성을 조사하기 위해 r.f sputtering법을 이용하여 r.f power, 퇴적압력 등을 고정시킨 상태에서 상온에서 $O_2/(Ar+O_2)$ 의 산소 분압비를 변화시켜 바나듐 산화막을 퇴적시켰으며, Al/ VO_x /Al device 형태로 제조하여 산소 분압비에 따른 바나듐 산화막이 전기적, 열적 특성을 변화를 측정하는 다음 항복(break-down)이 일어나기 전의 전도 메커니즘과 열적 감도 등을 분석하고자 하였다.

2. 연구 방법

V_2O_5 타깃을 제조하기 위해 99.9%의 순도를 가진 V_2O_5 분말(CERAC Inc.)을 원료로 사용하였다. 용기에 V_2O_5 분말을 물과 혼합하여 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 12시간 동안 ball-milling하여 분쇄한 다음 $100^\circ C$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 유발을 이용하여 건조된 V_2O_5 덩어리를 분쇄하여 고운 가루로 만든 다음 시브(#170)를 통해 입도를 균일하게 하였다. V_2O_5 분말을 평량하여 강철제 성형틀(steel mold)에 넣고 press를 이용하여 $700kg/cm^2$ 의 압력으로 압축 성형하여 disc 형 V_2O_5 타깃을 제작한 다음 전기로를 사용하여 $650^\circ C$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 바나듐 산화막과 Al 전극은 r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System)을 사용하여 상온에서 퇴적하였으며 기판과 타깃과의 거리는 8cm를 유지하였다.

Al/ VO_x /Al sandwich 구조의 device를 제조하기 위하여 기판으로 cover glass(Corning 2)를 사용하였고 초음파 세척기로 세척한 후 그 위에 하부 전극으로 알루미늄을 dc 스퍼터링으로 60W의 전력을 가하여 2000Å의 두께로 퇴적하였다. 바나듐 산화막의 퇴적은 chamber의 초기 진공도를 3×10^{-6} Torr 이하로 하였고 바나듐 산화막을 퇴적하기 전에 V_2O_5 타깃 표면의 안정화와 오염원의 발생을 억제하기 위해 Ar 분위기에서 chamber 압력 3×10^{-3} Torr, r.f power는 60W로 하여 30분 동안 pre-sputtering을 하였다. 박막의 퇴적은 chamber의 압력을 3×10^{-3} Torr로 유지한 상태에서 60W r.f. power로 유입되는 가스의 총 유량을 50sccm으로 고정시키고 $O_2/(Ar+O_2)$ 분압비를 0-8%로 변화시키면서 실험을 하였다. 박막의 퇴적속도는 산소 분압에 큰 영향을 받으므로 퇴적시간을 각각 달리하여 박막의 두께를 일정하게 1000Å으로 하였으며, 그 위에 상부 전극을 하부 전극과 같은 조건에서 퇴적하였다. 알루미늄과 바나듐 산화막의 퇴적 시에 메탈 마스크를 사용하여 device의 pattern을 형성하였고 device의 면적은 0.16mm로 하였다.

퇴적된 바나듐 산화막의 두께는 α -step을 사용한 단차와 SEM 단면관찰로부터 측정하였다. $O_2/(Ar+O_2)$ 분압비에 따른 sample의 전류-전압 특성은 Keithley 6517A electrometer를 사용하여 바이어스 전압을 인가하고 항복이 발생하기 전의 $10\mu A$ 까지 전류를 측정하였으며 모든 분석과 측정은 상온에서 수행하였다. 전기 전도도 측정은 173K-373K까지 온도를 변화시키면서 진공 중에서 오염 영역의 바이어스 전압 0.3V를 인가하여 전류를 측정하는 다음 두께와 접촉면적을 이용하여 전기전도도를 구하였으며 이때 온도 상승률은 3K/min으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

박막의 퇴적속도는 $O_2/(Ar+O_2)$ 분압비에 따라 다르게 나타났다. $O_2/(Ar+O_2)$ 의 산소 분압비가 0%에서 8%까지 증가함에 따라 퇴적속도는 낮아졌다. 산소 분압비가 증가하면서 스퍼터링 가스인 Ar의 양이 감소함에 따라 타깃 표면에서 스퍼터율이 감소하기 때문이라고 생각된다.

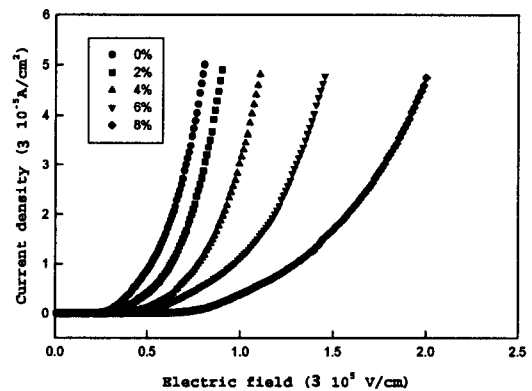


그림 1. $O_2/(Ar+O_2)$ 비에 따른 바나듐 산화막의 전류 밀도-전계 특성.

Fig. 1. J-E characteristics of vanadium oxide thin films with $O_2/(Ar+O_2)$ ratio.

대부분의 세라믹 유전체는 높은 전계 하에서 인가 전압이 증가함에 따라 전류가 비직선적으로 증가하는 형태를 보인다. 바나듐 산화막의 경우에서도 같은 경향을 보인다. 그림 1은 $O_2/(Ar+O_2)$ 분압비의 변화에 따른 바나듐 산화막의 전류밀도(J)-전계(E) 특성을 보여준다. 저전계에서 전류밀도는 전계에 비례하여 증가하였으며 0% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 30[KV/m] 이상의 전계에서 전류는 비직선

적으로 증가하다가 약 60[KV/m] 이상의 전계에서는 급격히 증가하여 항복에 이르고 있음을 보여준다. 산소 분압비가 증가함에 따라 오음 영역에서 비선형 영역으로 천이하는 천이 전압이 증가하였으며 전압이 증가함에 따라 훨씬 완만한 비선형 특성을 나타내었다. 이것은 낮은 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 산소의 부족에 의해 박막 내에 다수의 산소 공격자점이 존재하게 되고 V+4 이온으로부터 전자의 공급이 증가하여 도전율이 커지기 때문으로 판단된다.

오음 영역에서 전계를 증가시키에 따라 전극(알루미늄)에서 바나듐 산화막의 전도대에 주입된 전자는 공간전하를 형성하고, 전류는 이 공간전하층에 의하여 제한된다.

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

(1) 식과 같이 전류는 접압의 자승에 비례하게 되며, trap이 존재하여 이것이 채워지지 않고 있으면 주입전자가 trap에 포착되므로 전류는 감소한다. 고전계로 주입전하를 증가시켜 모든 trap이 채워지면 trap은 효력이 없어져 trap이 존재하지 않을 때의 전류까지 급증하고 그 후는 Child의 법칙에 따라 전류는 증대하여 간다[2].

금속과 유전체 사이의 계면에는 전위장벽이 존재하여 전자가 금속에서 바나듐 산화막의 전도대로 주입되는 것을 방해하게 되는데 전극 사이에 높은 전계를 인가하면 전계와 영상력의 조합에 의해 전위장벽의 저하를 가져오게 되고 Schottky 전자방출에 의해 전류밀도는 전계의 1/2승에 비례하여 지수함수적으로 증가하게 된다. 식 (2)는 Schottky 열전자 방출식을 나타낸다.

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

여기서 A^* 는 리처드슨 상수, T 는 절대온도, k 는 볼츠만 상수, ϕ 는 장벽의 높이, $\beta_{sc} = (e^3/4\pi\epsilon)^{1/2}$, e 는 전자의 단위전하량, ϵ 은 박막의 유전율이다.

그림 2는 비선형 영역에서 $\ln J - E^{1/2}$ 특성을 나타낸다. 0% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 30[KV/m]에서 약 60[KV/m]의 전계 범위에서, 그리고 산소 분압비가 증가함에 따라 더 높은 전계 범위에서 $\ln J - E^{1/2}$ 의 plot이 직선적인 관계를 나타내므로 이 전계 범위에서는 Schottky 열전자 방출

에 의한 전기전도가 지배적으로 일어나는 것으로 보여진다. $\ln J - E^{1/2}$ plot에서 직선의 기울기를 구하여 Schottky 상수 β_{sc} 를 구할 수 있으며, 또한 Schottky 상수에서 박막의 유전율을 계산할 수 있다. 0% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 $\beta_{sc} = 1.04 \times 10^{-22} \text{ CV}^{1/2}\text{cm}^{1/2}$ 이고 유전율은 0.343이었으며, 8%에서는 $\beta_{sc} = 9.88 \times 10^{-23} \text{ CV}^{1/2}\text{cm}^{1/2}$ 이고 유전율 0.379이었다.

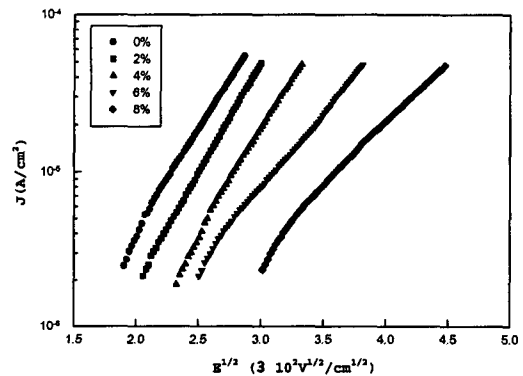


그림 2. $O_2/(Ar+O_2)$ 비에 따른 바나듐 산화막의 $\ln J - E^{1/2}$ 특성.

Fig. 2. $\ln J - E^{1/2}$ characteristics of vanadium oxide thin films with $O_2/(Ar+O_2)$ ratio.

Schottky 장벽에서 더욱 높은 고전계를 박막에 인가하게 되면 Schottky 장벽의 폭이 좁아져서 금속으로부터 전자가 장벽을 뛰어 넘을 만큼 충분한 에너지를 갖지 못했어도 장벽을 양자역학적으로 관통하여 바나듐 산화막의 전도대로 전송되는 전계 방출 전도가 일어난다. (3) 식은 Flower-Nordheim 식을 나타낸다.

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

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

그림 3은 비선형 영역에서 $\ln J / E^2 - 1/E$ 특성을 나타낸다. 0% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 약 50[KV/m]의 전계 이상에서, 그리고 산소 분압비가 증가함에 따라 더 높은 전계 이상에서 $\ln J / E^2 - 1/E$ 의 plot이 직선적인 관계를 나타내며

로 이 전계 범위 이상에서는 Folwer-Nordheim 전계 방출에 의한 전기전도가 지배적으로 일어나는 것으로 보여진다. $\ln J/E^2 - 1/E$ plot에서 직선의 기울기를 구하여 전위장벽의 높이(ϕ_B)를 구할 수 있다. 0% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서 ϕ_B 는 0.89eV이었으며, 8%에서 ϕ_B 는 1.18eV이었다.

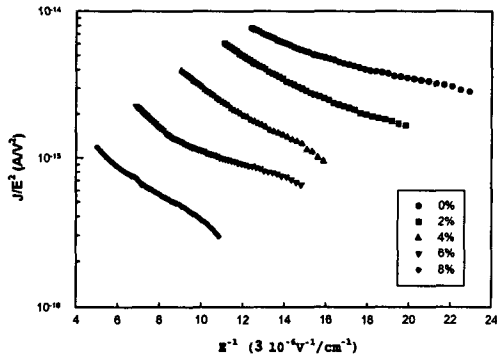


그림 3. $O_2/(Ar+O_2)$ 비에 따른 바나듐 산화막의 $\ln J/E^2 - 1/E$ 특성.

Fig. 3. $\ln J/E^2 - 1/E$ characteristics of vanadium oxide thin films with $O_2/(Ar+O_2)$ ratio.

그림 4는 다양한 $O_2/(Ar+O_2)$ 분압비 하에서 온도에 따른 전기전도도의 변화를 보여주는 Arrhenius plot이다.

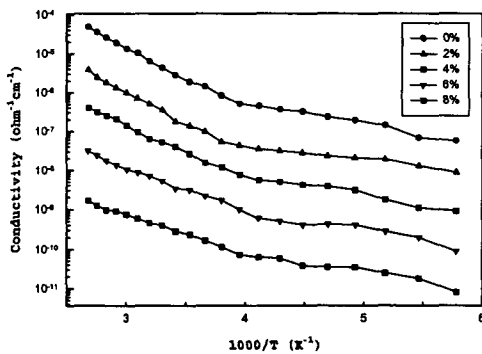


그림 4. $O_2/(Ar+O_2)$ 비에 따른 바나듐 산화막의 $\ln \sigma - 1000/T$ 특성.

Fig. 4. $\ln \sigma - 1000/T$ characteristics of vanadium oxide thin films with $O_2/(Ar+O_2)$ ratio.

온도가 증가할수록 전극으로부터 열전자 방출과 국제준위로부터 전자의 방출이 활발하게 일어나 전

기전도도가 증가하였다. 저온 영역에서는 전기전도도의 증가율이 낮은 반면 300K 이상의 고온에서는 전기전도도의 증가율이 높게 나타났다. 저온 영역 및 고온 영역에서 낮은 산소 분압비에서 퇴적시킨 박막에서 열적 활성화 에너지가 낮게 나타났으므로 산소 분압비가 낮아질수록 국제준위가 전도대 가까이 위치함을 알 수 있다. 0%와 8%의 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서 활성화에너지는 고온 영역에서 각각 0.092eV와 0.064eV로 감소하는 것으로 보였고, 저온 영역에서의 0%, 8% 산소분압비로 퇴적시킨 박막의 활성화에너지는 각각 0.03eV와 0.017eV이었다.

4. 결론

$O_2/(Ar+O_2)$ 비를 변화시켜 r.f 스퍼터링법으로 바나듐 산화막을 퇴적하고 Al/ VO_x /Al sandwich 구조의 소자를 제조한 후 전기적 특성을 측정하고 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $O_2/(Ar+O_2)$ 비의 산소 분압비가 증가함에 따라 바나듐 산화막의 퇴적속도는 감소하였다.
2. $O_2/(Ar+O_2)$ 비의 산소 분압비가 증가함에 따라 전류밀도는 감소하고, 저전계에서 전류는 공간 전하층에 의해 제한을 받고 트랩이 전자로 채워지면서 전압의 상승에 비례하여 증가하였다.
3. 0% 산소 분압비로 퇴적시킨 박막에서는 약 30[KV/m]의 전계 이상에서 Schottky 전도 메커니즘을 나타냈고, 50[KV/cm] 이상의 전계에서는 Fowler-Nordheim 터널링 효과가 우세하게 작용하였다. 산소 분압비가 증가함에 따라 더 높은 전계에서 Schottky 및 Fowler-Nordheim 전기전도가 발생하였다.
4. 저온영역에서는 온도가 증가함에 따라 전도도의 증가율이 낮은 반면 300K 이상의 고온 영역에서는 전도도도의 증가율이 증가하여 열적 활성화 에너지가 저온 영역보다 증가하였다.

참고 문헌

- [1] 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.
- [2] I. K. Yoo and S. B. Desu, "Fatigue Parameter of lead Zirconate Titanate Thin Films", Mat. Res. Soc. Proc., Vol. 243, pp. 323-328, 1992.