

# 스퍼터된 바나듐 산화막의 전기적 특성에 미치는 진공 어닐링의 효과

황인수\*, 이승철\*, 최복길\*, 최창규\*\*, 김남철\*\*\*

공주대학교 정보통신공학부\*, 서울산업대학교 전기공학과\*\*, 공주대학교 신소재공학부\*\*\*

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

In-Soo HWang\*, Seung-Chul Lee\*, Bok-Gil Choi\*, Chang-Kyu Choi\*\*, and Nam-Chul Kim\*\*\*

Kongju National Univ.\*\*\*, Seoul National Univ. of Technology\*\*\*

### Abstract

The effects of oxygen partial pressure and vacuum annealing on the electrical properties of sputtered vanadium oxide( $VO_x$ ) thin films were investigated. The thin films were prepared by r.f. magnetron sputtering from  $V_2O_5$  target in a gas mixture of argon and oxygen. The oxygen/(oxygen+argon) partial pressure ratio of 0% and 8% is adopted. Electrical properties of films sputter-deposited under different oxygen gas pressures and in situ annealed in vacuum at  $400^\circ\text{C}$  for 1h and 4h are characterized through electrical conductivity measurements. 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. 서 론

바나듐은 자연계에서 방사성 동위원소  $^{50}\text{V}(0.25\%)$  및  $^{51}\text{V}(99.75\%)$ 로 존재하며, 산화가는 -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( $V_2O_5$ )이 있다. 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 발생한다. 반도체로 산소 원자면과 바나듐-산소 원자면의 교차 연속으로 구성되며 (001)면을 따라 벽개성이 있는 층구조를 이룬다[1].  $VO_2$ 는  $68^\circ\text{C}$  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. 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, 촉은 및 열감지 영상 소자 등의 제조를 위한 물질로서 광범위하게 응용되어 왔으며 박막은 열증착, 열산화, gel 용해증발, 스퍼터링, CVD 법으로 제조되고 있다[2]. 그런데 sputtering으로 증착된 아주 얇은 바나듐 산화막은 일반적으로 장거리 질서가 부족하여 비정질 또는 다결정 형태가 된다[3].

본 연구에서는 다양한 센서를 제조하기 위한 감지 물질로 활용이 기대되는 바나듐 산화막의 물성적 특성을 조사하기 위해 유리 기판 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여  $V_2O_5$  타겟으로부터 다양한 산소 분압비로 상온에서 바나듐 산화막을 증착시킨 다음 증착막을 스퍼터링 반응실내에 그대로 둔 상태(in situ)로 진공 중에서 다양한 어닐링 조건으로 열처리하였다.  $Al/VO_x/Al$  device 형태로 제조하여 열처리에 따른 바나듐 산화막의 전기적, 열적 특성의 변화를 측정하고 다음 항목이 일어나기 전의 전도 메커니즘과 열적 감도 등을 분석하였다.

## 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  $700\text{ kg/cm}^2$ 의 압력으로 압축 성형하여 disc 형  $3'' V_2O_5$  타깃을 제작한 다음 전기로를 사용하여  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 증착된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위한 Al/ $VO_x$ /Al sandwich 구조의 소자를 유리 기판(Corning 7059) 위에 제조하였다. 바나듐 산화막과 Al 전극은 r.f./dc 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System)을 사용하여 상온에서 증착하였으며 기판과 타깃과의 거리는 8cm를 유지하였다. 기판을 초음파 세척기로 세척한 후 그 위에 하부 전극으로 순도 99.999%의 알루미늄을 dc 스퍼터링으로 60W의 전력을 가하여 2000 Å의 두께로 증착하였다.  $3 \times 10^{-6}$  Torr 이하까지 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를 50 sccm 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 가스압이 약  $3 \times 10^{-3}$  Torr가 되도록 하고  $4.3\text{ W/cm}^2$ 의 r.f. 전력을 공급하여 플라즈마를 발생시켰으며 바나듐 산화막을 증착시키기 전에  $V_2O_5$  타깃 표면의 안정화와 오염원의 발생을 억제하기 위해 30분 동안 예비 스퍼터링을 하였다. 상온에서 총 가스 유입량과 증착 가스압을 동일하게 한 상태에서 다양한(0%, 8%) 산소 분압비( $P(O_2)/[P(O_2)+P(Ar)]$ )로 두께 약 100nm의 바나듐 산화막을 증착시킨 후 증착막을 스퍼터링 반응실내에 그대로 둔 상태로  $3 \times 10^{-6}$  Torr 진공 분위기에서 일정한 온도( $400^\circ\text{C}$ )와 다양한 시간(1-4h)의 열처리 조건 하에서 어닐링하였다. 증착된 바나듐 산화막 위에 상부 전극을 하부 전극과 같은 조건에서 퇴적하였다. 알루미늄 전극의 퇴적 시에 메탈 마스크를 사용하여 device의 pattern을 형성하였고 device의 면적은  $0.16\text{ mm}^2$ 로 하였다.

증착된 바나듐 산화막의 두께는  $\alpha$ -step을 사용한 단차와 SEM 단면관찰로부터 측정하였다. 열처리에 따른 바나듐 산화막의 전기전도 특성을 고찰하기 위해 Keithley 6517A electrometer를 사용하여 소자에 바이어스 전압을 단계적으로 인가하고 항복이 발생하기 전의  $10\ \mu\text{A}$ 까지 미세전류를 측정하였으며 모든 분석과 측정은 상온에서 수행하였다. 전기 전도도 측정은 진공 중에서 소자에 오염 영역의 바이어스 전압 0.3V를 인가하고 173K-373K까지 온도를 변화시키면서 electrometer를 사용하여 전류를 측정한 다음 두께와 접촉면적을 이용하여 전기 전도도를 구하였으며 이때 온도 상승률은  $3\text{ K/min}$ 으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

산소 분압비가 0%에서 8%까지 증가함에 따라 스퍼터링 가스인 Ar의 양이 감소하게 되고 따라서 타깃 표면에서 스퍼터율이 감소하게 되므로 박막의 퇴적속도는 거의 지수함수적으로 낮아졌다. 퇴적막의 외관은 0% 산소 분압비로 증착시킨 막의 경우 스퍼터링 과정에서 산소의 부족으로 회색이나, 5% 이상 산소 분압비에서 황색을 보이며 산소 분압비가 증가함에 따라 진한 황색으로 변화하였다. 증착막을 고진공 중에서 열처리하였을 경우 열처리 시간이 길어짐에 따라 더욱 연한 색으로 변화하였다. 그림 1은 유리 기판 위에 증착시킨 바나듐 산화막을 진공 분위기의 스퍼터링 반응실내에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 전류밀도(J)-전계(E) 특성을 나타낸다.

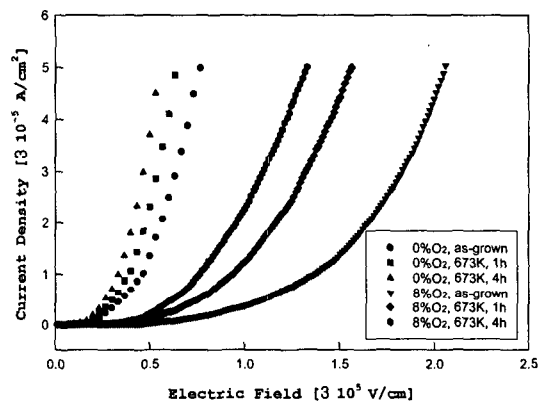


그림 1. 바나듐 산화막의 전류밀도-전계 특성.

Fig. 1. J-E characteristics of vanadium oxide thin films.

저전계에서 전류밀도는 전계에 비례하여 증가하였으며 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 20KV/m 이상의 전계에서 전류는 비직선적으로 증가하다가 약 30KV/m 이상의 전계에서는 급격히 증가하여 항복에 이르고 있음을 보여준다. 산소 분압비가 증가하면 오염 영역에서 비선형 영역으로 천이하는 천이 전압이 증가하였으며 전압이 증가함에 따라 훨씬 완만한 비선형 특성을 나타내었다. 증착된 박막을 진공 중에서 열처리하는 시간이 길어지면 오염 영역에서 비선형 영역으로 천이하는 천이 전압이 감소하였는데 이것은 고온 어닐링 과정에서 결합 산소가 이탈함에 따라 박막 내에 다수의 산소 공격자점이 존재하게 되고  $V^{+4}$  이온으로부터

전자의 공급이 증가하여 도전율이 커지기 때문에 판단된다.

금속과 반도체 사이의 계면에는 전자주입에 대한 전위장벽이 존재하며 전극 사이에 높은 전계를 인가하면 전계와 영상력의 조합에 의해 전위장벽의 저하를 가져오게 되고 Schottky 전자방출에 의해 전류밀도는 전계의 1/2승에 비례하여 지수 함수적으로 증가하게 된다. 식 (1)은 Schottky 열전자 방출식을 나타낸다.

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

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

그림 2는 비선형 영역에서  $\ln J - E^{1/2}$  특성을 나타낸다. 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 약 30 KV/cm에서 60 KV/cm의 전계 범위에서, 그리고 8% 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 약 90 KV/cm에서 160 KV/cm의 전계 범위에서  $\ln J - E^{1/2}$ 의 plot이 직선적인 관계를 나타내므로 이 전계 범위에서는 Schottky 열전자 방출에 의한 전기전도가 지배적으로 일어나는 것으로 보여진다. 그리고 증착된 박막을 진공 중에서 열처리하는 시간이 길어지면 Schottky 열전자 방출을 나타내는 전계 범위가 낮아졌다.

$\ln J - E^{1/2}$  plot에서 직선의 기울기를 구하여 Schottky 상수  $\beta_{sc}$ 를 구할 수 있으며, Schottky 상수는 증착막의 산소 분압비가 감소하거나 진공 열처리 시간이 길어지면 증가하였다.

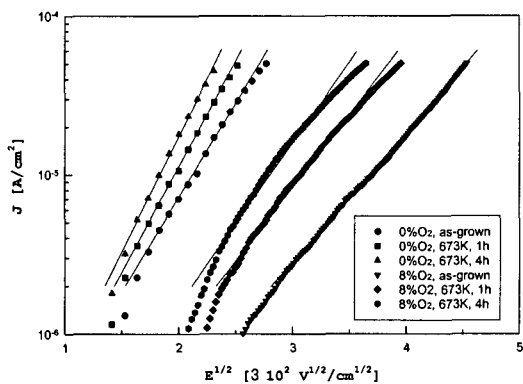


그림 2. 바나듐 산화막의  $\ln J - E^{1/2}$  특성.

Fig. 2.  $\ln J - E^{1/2}$  characteristics of vanadium oxide thin films.

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. (2) 식은 Fowler-Nordheim 식을 나타낸다.

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

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

그림 3은 비선형 영역에서  $\ln J/E^2 - 1/E$  특성을 나타낸다. 0% 산소 분압비로 증착시킨 박막에서는 약 50 KV/cm의 전계 이상에서, 그리고 8% 산소 분압비로 증착시킨 박막에서 약 150 KV/cm의 전계 이상에서  $\ln J/E^2 - 1/E$ 의 plot이 직선적인 관계를 나타내므로 이 전계 범위 이상에서는 Fowler-Nordheim 전계 방출에 의한 전기전도가 지배적으로 일어나는 것으로 보여진다. 그리고 증착된 박막을 진공 중에서 열처리하는 시간이 길어지면 Fowler-Nordheim 전계 방출이 일어나는 임계 전계가 낮아졌다.  $\ln J/E^2 - 1/E$  plot에서 직선의 기울기를 구하여 전위장벽의 높이  $\Phi_B$ 를 구할 수 있으며 전위장벽의 높이는 증착막의 산소 분압비가 감소하거나 진공 열처리 시간이 길어지면 감소하였다.

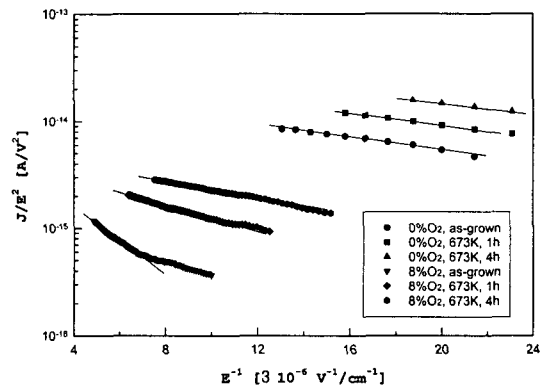


그림 3. 바나듐 산화막의  $\ln J/E^2 - 1/E$  특성.

Fig. 3.  $\ln J/E^2 - 1/E$  characteristics of vanadium oxide thin films.

그림 4는 바나듐 산화막을 진공 분위기에서 다양한 어닐링 시간동안 열처리하였을 때 열처리 전후에 있어 바나듐 산화막의 온도 T에 따른 전기 전도도  $\sigma$ 의 변화를 보여주며 다음 식과 같은 Arrhenius 관계를 따른다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

여기서  $\sigma_0$ 는 지수 인자,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $\Delta E$ 는 열적 활성화 에너지이다. 주어진 온도 범위에서 각 시료는 약 270K의 온도를 기준으로 다른 열적 활성화 에너지를 갖는 저온 영역과 고온 영역으로 구분된다.

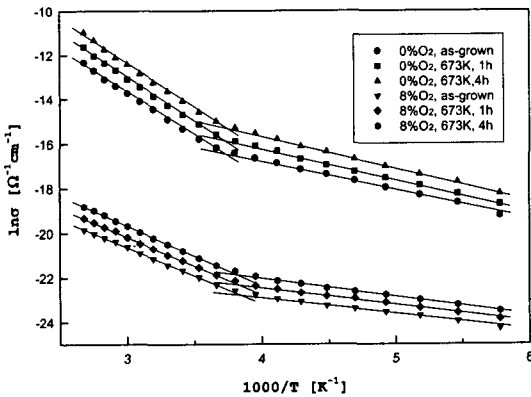


그림 4. 바나듐 산화막의 전기 전도도의 온도 의존성.  
Fig. 4. Temperature dependence of the electrical conductivity of vanadium oxide thin films.

표 1. 바나듐 산화막의 열적 활성화 에너지.

Table 1. Thermal activation energies of vanadium oxide thin films.

O <sub>2</sub> partial pressure ratio (%)	annealing time (hour)	thermal activation energy (eV)	
		high temperature	low temperature
0	-	0.329	0.111
	1	0.337	0.115
	4	0.347	0.121
8	-	0.217	0.061
	1	0.225	0.065
	4	0.235	0.070

온도가 증가할수록 전극으로부터 열전자 방출과 국제준위로부터 전자의 방출이 활발하게 일어나 전기 전도도가 증가하였다. 표 1에서 보여주는 것과 같이 저온 영역에서는 전기 전도도의 증가율이 낮은 반면 고온 영역에서는 전기 전도도의 증가율이 높게

나타났다. 저온 영역 및 고온 영역에서 높은 산소 분압비로 증착시킨 박막에서 열적 활성화 에너지가 낮게 나타났으므로 산소 분압비가 높을수록 국제준위가 전도대 가까이에 위치함을 알 수 있다. 또한 열처리 시간이 증가할수록 열적 활성화 에너지가 증가하므로 열처리 과정에서 박막 내의 산소가 제거됨을 알 수 있다.

4. 결론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 상온에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 타깃으로부터 다양한(0, 8%) 산소 분압비로 상온에서 바나듐 산화막을 증착시킨 다음 증착막을 진공 중에서 400℃에서 다양한 어닐링 시간동안 in situ로 열처리하였으며, 열처리에 따른 바나듐 산화막의 전기적, 열적 특성의 변화를 측정하고 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 산소 분압비가 감소하거나 열처리 시간이 길어지면 오옴 영역에서 비선형 영역으로 천이하는 천이 전압이 감소하였다.
2. 산소 분압비가 감소하거나 열처리 시간이 길어지면 Schottky 열전자 방출을 나타내는 임계 전계가 낮아졌고 Schottky 상수는 증가하였다.
3. 산소 분압비가 감소하거나 열처리 시간이 길어지면 Folwer-Nordheim 전계 방출이 일어나는 임계 전계가 낮아졌고 전위장벽의 높이도 감소하였다.
4. 온도가 증가할수록 전기 전도도가 증가하였고 저온 영역에서는 전기 전도도의 증가율이 낮은 반면 고온 영역에서는 전기 전도도의 증가율이 높게 나타났다. 저온 영역 및 고온 영역에서 산소 분압비가 감소하거나 열처리 시간이 길어지면 열적 활성화 에너지가 증가하였다.

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] A. M. Abo El Soud, B. Mansour and L. I. Soliman, "Optical and electrical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films", Thin Solid Films, Vol. 247, p. 140, 1994.  
[3] S. D. Hansen and C. R. Aita, "Low temperature reactive sputter deposition of vanadium oxide", J. Vac. Sci. Technol., Vol. A3, p. 660, 1985.