

VO_x 박막의 구조적 특성과 전기적 특성에 대한 열처리 영향

이장우 · 정지원[†]

인하대학교 화학공학과
(2006년 5월 3일 접수, 2006년 8월 10일 채택)

Effect of Annealing on Structural and Electrical Properties of VO_x Thin Films

Jang Woo Lee and Chee Won Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received May 3, 2006; accepted August 10, 2006)

VO_x 박막이 상온에서 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 반응성 radio frequency (rf) 마그네트론 스퍼터링 방법에 의하여 450 nm 두께로 증착되었다. 증착 공정에서 산소의 농도와 타겟에 인가되는 rf power를 변수로 설정하여 증착 속도를 조사하였다. VO_x 박막의 증착속도는 산소 농도가 증가함에 따라서 감소하고, rf power가 증가할수록 증가하는 것이 관찰되었다. 증착된 VO_x 박막은 O₂와 N₂ 가스 분위기에서 450 °C의 온도로 2, 4, 그리고 6 h 동안 각각 열처리 되었고, 열처리 과정을 진행한 후 x-ray diffraction (XRD) 분석을 이용하여 열처리 전과 후의 결정성 변화를 관찰하였다. 그리고 열처리 전과 후의 VO_x 박막의 표면과 단면을 field emission scanning electron microscopy (FESEM)를 이용하여 관찰하였으며 전류-전압 측정을 이용하여, 증착된 VO_x 박막의 metal-insulator transition (MIT) 특성을 관찰하였다. N₂ 분위기에서 열처리된 VO_x 박막보다 O₂ 분위기에서 열처리된 VO_x 박막에서 더 우수한 MIT 특성을 관찰 할 수 있었다.

VO_x thin films with the thickness of 450 nm were prepared on a Pt/Ti/SiO₂/Si substrate at room temperature by a reactive radio frequency (rf) magnetron sputtering method. The deposition rates of VO_x thin films were investigated as a function of O₂ concentration and rf power. As the O₂ concentration in a O₂/Ar mixture increased, the deposition rate decreased. However, the deposition rate increased with increasing rf power. The deposited VO_x thin films were annealed at 450 °C for 2, 4, and 6 h in O₂ and N₂ ambient. After annealing, the phase changes of VO_x thin films were investigated using X-ray diffraction analysis. The plane and cross-sectional views of VO_x thin films before and after annealing were observed by field emission scanning electron microscopy. The metal-insulator transition (MIT) properties of VO_x thin films were measured using current-voltage measurement. The excellent MIT properties were observed in VO_x thin films annealed in O₂ ambient.

Keywords: metal-insulator transition property, VO_x, sputtering, annealing

1. 서 론

오늘날 산업은 급성장하는 정보화 시대에 접어들고 있다. 이러한 정보화 산업의 발달은 많은 양의 정보를 빠른 시간 내에 처리할 수 있는 고집적, 고속, 저전력, 그리고 비휘발성 등의 특성을 가지는 메모리 소자를 요구한다. 기존의 dynamic random access memory (DRAM), static random access memory (SRAM), 그리고 flash memory 소자 등은 각각 장단점을 가지고 있는 바, 이러한 메모리 소자를 하나의 소자에 융합하는 universal memory 소자의 개발이 절실히 요구되어진다. 이러한 요구에 부응하기 위하여 현재 활발히 연구되고 있는 소자들은 ferroelectric random access memory (FeRAM), magnetic random access memory (MRAM), 그리고 phase-change random access memory (PCRAM) 등의 차세대 메모리 소자들이 있다.

한편, 1950년대부터 현재까지 metal-insulator transition (MIT) 특성을 나타내는 물질에 대한 연구가 끊임없이 진행되고 있다. MIT 특성

은 특정 조건에서 저항 값의 변화에 기인하여 물질의 성질이 금속에서 절연체, 또는 절연체에서 금속으로 순간적으로 변화하는 특성이다. 이러한 독특한 저항의 변화를 이용하여 새로운 메모리 소자의 개발을 위한 연구가 진행되고 있다[1-4]. 이러한 MIT 특성을 나타내는 물질은 vanadium oxide (VO_x), nickel oxide, titanium oxide, 그리고 niobium oxide 등이 있으며 [5], 이러한 물질 중에서 VO_x는 MIT 특성을 나타내는 대표적인 물질로서 주목받고 있다. VO_x는 VO, V₂O₃, VO₂, V₆O₁₃, 그리고 V₂O₅ 등의 다양한 상(phase)으로의 존재가 가능하다[1,6-8]. 이러한 상 중에서 VO₂, V₂O₃, 그리고 V₂O₅ 상은 각각 67 °C, 134 °C, 그리고 250 °C에서 전기적 특성과 광학적 특성의 큰 변화를 나타내고 있으며[9,10], 이러한 특정 조건에서 저항의 급격한 변화 즉, MIT 특성은 새로운 메모리 소자에 응용 가능성을 제시한다.

본 연구에서는 반응성 radio frequency 마그네트론 스퍼터링(reactive rf magnetron sputtering) 방법을 이용하여 VO_x 박막을 증착하였다. 증착된 VO_x 박막은 furnace 내에서 열처리 가스와 시간을 변수로 설정하여 열처리 되었다. X-ray diffraction (XRD)를 이용하여 VO_x 박

[†] 주 저자 (e-mail: cwchung@inha.ac.kr)

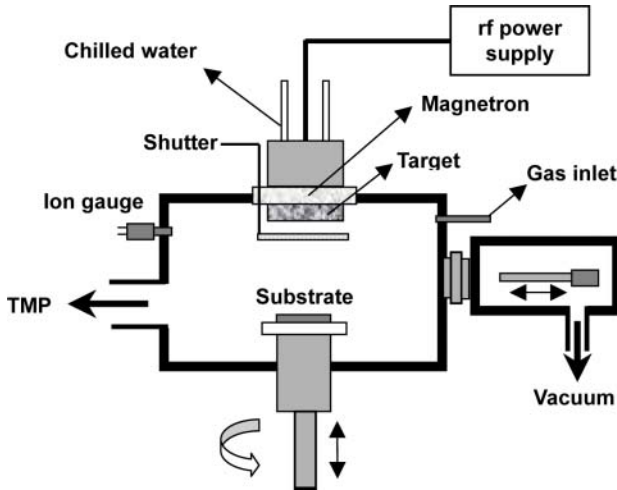


Figure 1. Schematic of a rf magnetron sputtering system.

막의 열처리 전과 후의 상 변화를 관찰하였고, field emission scanning electron microscopy (FESEM)를 이용하여 VO_x 박막의 열처리 전과 후의 표면과 단면의 변화를 관찰하였다. 또한 current-voltage (I-V) 측정을 이용하여 VO_x 박막의 MIT 특성을 관찰하였다.

2. 실험

바나듐 타겟과 O₂ 가스를 이용한 반응성 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 VO_x 박막을 증착하였다. 증착 공정에 사용되는 타겟의 직경과 두께는 각각 2 inch와 1/4 inch이며, VO_x 박막을 증착하기 위한 기판은 Pt/Ti/SiO₂/Si 웨이퍼를 사용하였다. 증착된 VO_x 박막의 전기적 특성을 조사하기 위한 metal/insulator/metal (MIM) 구조의 커패시터 (capacitor)를 제조하기 위하여 하부 전극으로 Pt 박막이 사용되었으며 두께는 200 nm이었다. Ti 박막은 Pt와 SiO₂ 박막의 접착성을 용이하게 하기 위한 박막으로 증착되었다. 타겟과 기판과의 거리는 7 cm로 유지하였고, 균일한 박막의 증착을 위해서 13 rpm으로 기판을 회전하였다. Figure 1은 rf 마그네트론 스퍼터링 증착 장비의 개략도이다. Mechanical pump와 turbomolecular pump를 이용하여 2~3×10⁻⁶ Torr까지 chamber 내부의 초기 진공을 형성한 후 O₂ 가스를 주입하여 상온에서 VO_x 박막 증착 공정을 진행하였다. 증착된 VO_x 박막은 furnace에서 특정 온도에서 열처리 가스와 시간을 변화하며 열처리 되었다.

본 실험에서 VO_x 박막은 산소농도와 rf power를 변수로 설정하여 증착되었다. 산소농도는 1, 2, 3, 5, 7, 10, 30, 그리고 50%로 변화되었으며 rf power는 90, 120, 150, 그리고 180 W의 범위로 변화되었다. 각 조건에서의 증착속도를 조사한 뒤, 열처리에 대한 영향을 조사하기 위해서 2%의 산소농도, 150 W의 rf power, 그리고 5 mTorr의 공정압력에서 대략 450 nm의 두께로 VO_x 박막을 상온에서 증착하였다. VO_x 박막의 증착 이전에 바나듐 타겟 표면의 오염원을 제거하기 위해서 예비 스퍼터링이 15 min간 진행되었으며, 이 때 시료는 타겟과 기판 사이의 셔터에 의해서 보호된다. 증착된 박막은 furnace에서 N₂와 O₂의 가스의 분위기에서 온도를 450 °C로 고정시키고 2, 4, 그리고 6 h 동안 각각 열처리되었다.

증착된 VO_x 박막의 두께는 FESEM과 dektak surface profilometer를 이용하여 조사하였다. 열처리 전과 후의 박막의 결정성 변화를 관찰하기 위해서 XRD 분석을 사용하였으며, 전기적 특성을 관찰하기 위해서 I-V 측정 방법이 사용되었다. 그리고 FESEM을 사용하여 열처리

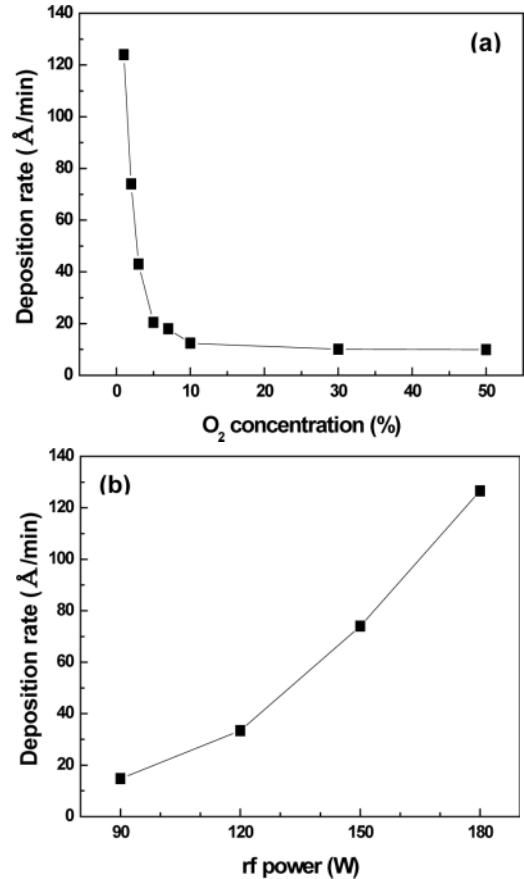


Figure 2. The deposition rates of VO_x thin films as a function of (a) O₂ concentration (150 W of rf power; 5 mTorr of gas pressure; room temperature) and (b) rf power (2% O₂ concentration; 5 mTorr of gas pressure; room temperature).

전과 후의 VO_x 박막의 표면과 단면의 구조적인 모습 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

MIT 특성을 나타내는 대표 물질로서 VO_x 박막은 바나듐과 산소의 결합 형태에 따라서 VO, V₂O₃, VO₂, V₆O₁₃, 그리고 V₂O₅ 등의 약 13가지의 다양한 상의 형성이 가능하다. 이 중에서 VO₂와 V₂O₅ 상은 특정 온도에서 절연체에서 금속으로의 전이현상을 나타낸다. VO₂는 67 °C 이상에서 tetragonal 격자 구조를 갖는 금속으로 존재하며 transition 온도인 67 °C 이하의 범위에서는 monoclinic 격자 구조를 갖는 반도체로 존재한다. 그리고 V₂O₅ 상은 250 °C의 높은 온도에서 MIT 특성을 나타낸다. 증착된 VO_x 박막은 증착과정에서 첨가되는 산소의 양과 증착 후의 열처리 조건에 의존하여 서로 상이한 상을 형성하며, 형성된 상에 따라서 다른 전기적 특성과 광학적 특성을 나타낸다.

Figure 2(a)는 산소농도를 1, 2, 3, 5, 7, 10, 30, 그리고 50%로 변화시켜서 얻은 VO_x 박막의 증착속도를 보여준다. 150 W의 rf power와 5 mTorr의 공정압력에서 산소가 증가함에 따라서 VO_x 박막의 증착속도가 감소하는 것이 관찰되며, 10% 이상의 산소 조건에서 증착 속도는 일정해지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 chamber 내에 산소가 많이 첨가됨으로써 Ar이 상대적으로 줄어들어 타겟에 대한 스퍼터링 현상이 줄어들며, 타겟으로부터 스퍼터링 되어 떨어져 나온 바나듐이

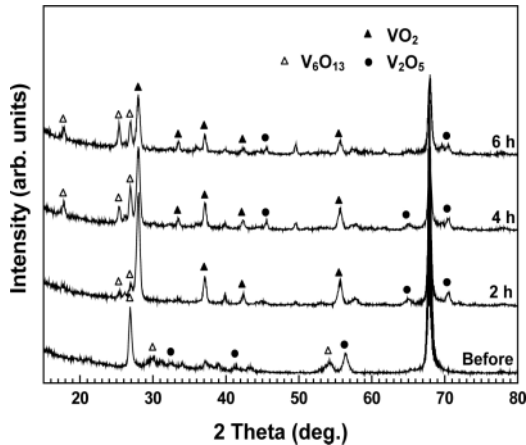


Figure 3. XRD patterns of VO_x thin films annealed by varying annealing time at 450 °C in N₂ ambient.

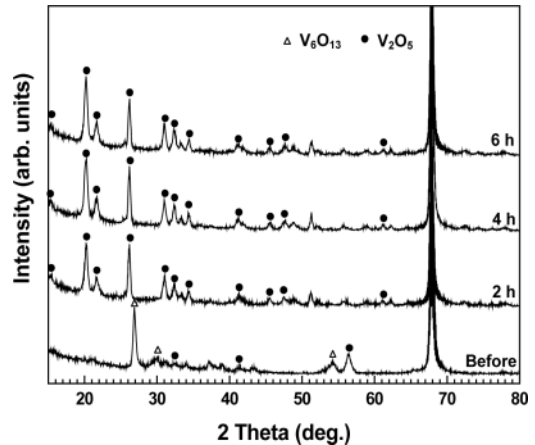


Figure 5. XRD patterns of VO_x thin films annealed by varying annealing time at 450 °C in O₂ ambient.

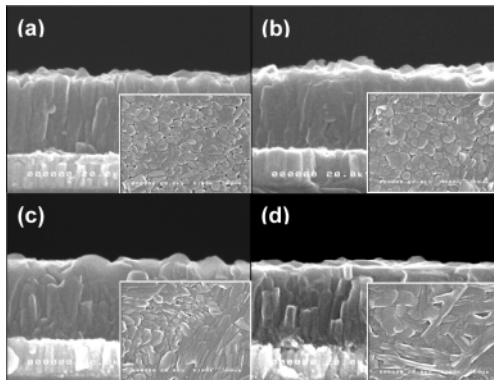


Figure 4. SEM images of VO_x thin films (a) before annealing and after annealing for (b) 2 h, (c) 4 h, and (d) 6 h at 450 °C in N₂ ambient.

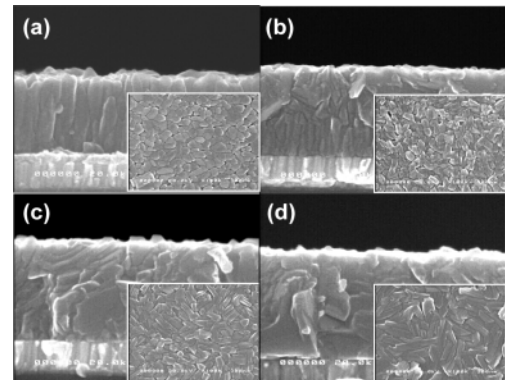


Figure 6. SEM images of VO_x thin films (a) before annealing and after annealing for (b) 2 h, (c) 4 h, and (d) 6 h at 450 °C in O₂ ambient.

첨가되는 산소로 인해서 기판으로 도달하기 어렵기 때문에 판단된다. 그리고 rf power의 변화에 따른 VO_x 박막의 증착 속도를 Figure 2(b)에서 볼 수 있다. rf power가 90, 120, 150, 그리고 180 W로 증가함에 따라서 VO_x 박막의 증착속도는 선형적으로 증가한다. 이러한 현상은 rf power가 증가함에 따라서 타겟에 더욱 큰 음전압이 형성되며, chamber내에 있는 Ar의 양이온이 더욱 큰 운동 에너지를 가지고 타겟의 표면을 스퍼터링 하기 때문에 발생한다. 이로 인하여 더욱 많은 양의 바나듐이 타겟으로부터 떨어져 나오며 기판으로 증착된다.

증착 과정에서 산소농도와 타겟에 인가되는 rf power를 각각 2%의 농도와 150 W의 power로 고정시키고 450 nm의 두께로 VO_x 박막을 증착하였다. 증착된 VO_x 박막의 상 변화를 관찰하기 위해서 열처리 가스와 시간의 변화를 변수로 설정하여 각각 열처리 과정을 수행하였다. Figure 3은 N₂ 가스 분위기에서 450 °C의 온도로 열처리 시간을 변화하며 분석한 VO_x 박막의 XRD 분석 결과이다. 열처리 시간이 2, 4, 그리고 6 h으로 증가함에 따라서 V₂O₅의 산소가 많은 상에서 V₆O₁₃과 VO₂의 산소가 상대적으로 적은 상으로 변화하는 것을 관찰할 수 있다. Figure 4에서 열처리 과정에서 일어나는 VO_x 박막의 표면과 단면의 구조적인 변화를 FESEM 사진으로 볼 수 있다. 열처리 전의 VO_x 박막은 단면과 표면의 그림에서 각각 column의 형태와 grain들이 비교적 고르게 분포되어 있는 형태로 증착되었음을 관찰할 수 있다. 그러나 열처리의 시간이 증가함에 따라서 VO_x 박막의 단면모습은

column의 형태를 유지하며 결정화된 모습으로 변화하였고, 표면은 큰 grain의 형태가 서로 뭉치면서 점진적으로 큰 덩어리를 형성하는 것을 관찰할 수 있다. 결과적으로 나무마대 모양의 긴 형태의 결정화 모습을 나타내며 grain들끼리의 경계가 불분명해진다.

이와 반대로 Figure 5의 XRD 분석에서는 O₂ 분위기에서 450 °C의 온도로 열처리 시간을 2, 4, 그리고 6 h으로 증가시키면, 열처리 시간이 증가함에 따라서 산소가 많은 V₂O₅의 상으로 VO_x의 결정화가 진행되는 것을 관찰 할 수 있다. 이러한 현상은 열처리 과정에서 산소가 첨가됨에 따라서 VO_x 박막의 산화 과정이 발생하기 때문이다. Figure 6은 열처리 시간이 경과함에 따라서 결정화된 VO_x 박막의 단면과 표면의 FESEM 사진이다. 단면의 모습에서 열처리 시간이 증가함에 따라서 초기의 column 형태의 모습이 사라지고, 서로 뭉치면서 결정화 되는 것을 관찰할 수 있으며, 이러한 현상은 박막의 윗 부분부터 진행되는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 시간이 경과함에 따라서 비교적 균일한 크기의 grain으로 성장되었던 VO_x 박막이 grain들끼리 서로 뭉치면서 점차적으로 결정크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

VO_x 박막의 전기적 특성을 조사하기 위해서 커패시터의 구조를 형성하였다. Pt 박막을 하부 전극으로 사용하기 위하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판이 사용되었다. 상부전극으로 Pt 박막을 lift-off 방법으로 제작하였으며, Figure 7에 전기적 특성을 조사하기 위한 MIM 구조를 갖는 커패시터의 단면 구조가 나타내진다. 상부전극은 10×10 μm², 30×30

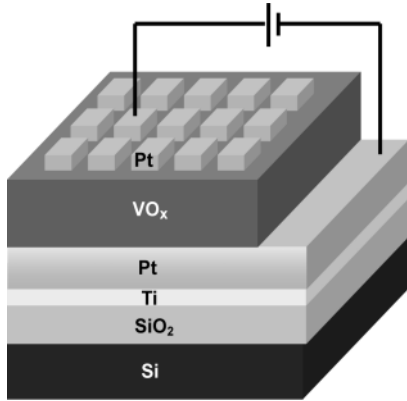


Figure 7. Schematic of VO_x capacitor.

μm², 50×50 μm², 그리고 100×100 μm²의 크기로 제작되었다. 제작된 커패시터의 상부전극과 하부전극을 연결하고, I-V 측정 방법을 이용하였고, N₂와 O₂의 가스 분위기에서 450 °C의 온도로 각각 4 h 동안 열처리된 VO_x 박막의 전기적 특성이 조사되었다.

Figure 8은 VO_x 박막에 대한 I-V 측정 결과를 보여준다. Figure 8(a)에서 열처리 전의 VO_x 박막에 대한 전기적 특성을 볼 수 있다. 박막에 인가되는 전압이 증가함에 따라서 선형적으로 전류도 증가한다. 이것은 박막의 누설전류가 크다는 것을 의미하며, 금속의 성질을 내포하는 것으로 해석된다. 그러나 Figure 8(b)와 (c)에서는 MIT 특성을 확인할 수 있다. Figure 8(b)는 N₂ 분위기에서 450 °C의 온도로 4 h 동안 열처리된 VO_x 박막의 전기적 특성이다. 약 0.9 V에서 절연체에서 금속으로 급격한 전이의 전기적 특성을 나타낸다. 이와 비교해서

Figure 8(c)는 깨끗하고 더 낮은 문턱전압(threshold voltage)을 나타낸다. 약 0.6 V의 voltage에서 절연체에서 금속으로의 급격한 전이를 나타내고 있으며, Figure 8(b)와 비교하여 깨끗한 I-V curve를 나타낸다. 낮은 문턱전압과 깨끗한 I-V curve는 보다 우수한 MIT 특성을 의미한다. N₂ 분위기에서 열처리되어 산소가 적게 포함되어 있는 VO_x 박막보다 상대적으로 산소를 많이 포함하는 O₂ 분위기에서 열처리된 VO_x 박막이 더 우수한 MIT 특성을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 MIT 특성을 나타내는 대표적인 물질인 VO_x 박막을 선택하여 박막의 구조적 특성과 전기적 특성에 열처리 과정이 미치는 영향을 조사하였다. 상온에서 VO_x 박막이 rf 마그네트론 스퍼터링 방법에 의해서 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 증착되었고, 증착 후 박막의 열처리 공정이 furnace 내에서 열처리 가스와 시간을 변화하여 진행되었다.

VO_x 박막의 증착 속도는 산소의 농도가 증가함에 따라서 증착 속도는 감소하고, rf power가 증가함에 따라서 증착 속도는 증가하는 경향이 관찰되었다. N₂와 O₂의 분위기에서 열처리 시간을 변화하며 결정화된 VO_x 박막들은 시간이 증가할수록 O₂ 분위기에서는 산소를 많이 포함하고 있는 V₂O₅의 상을 형성하였고, N₂ 분위기에서는 산소가 상대적으로 적은 VO₂ 상을 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 열처리를 진행함에 따라서 VO_x 박막의 표면과 단면의 관찰결과, 열처리 시간이 증가함에 따라서 결정이 성장되는 것이 관찰 되었다. N₂와 O₂의 분위기에서 4 h 동안 열처리 된 시료에 대해서 I-V 측정 방법으로 전기적 특성을 조사한 결과 O₂ 분위기에서 열처리를 수행하여 형성된 VO_x 박막에서 우수한 MIT 특성을 확인할 수 있었다.

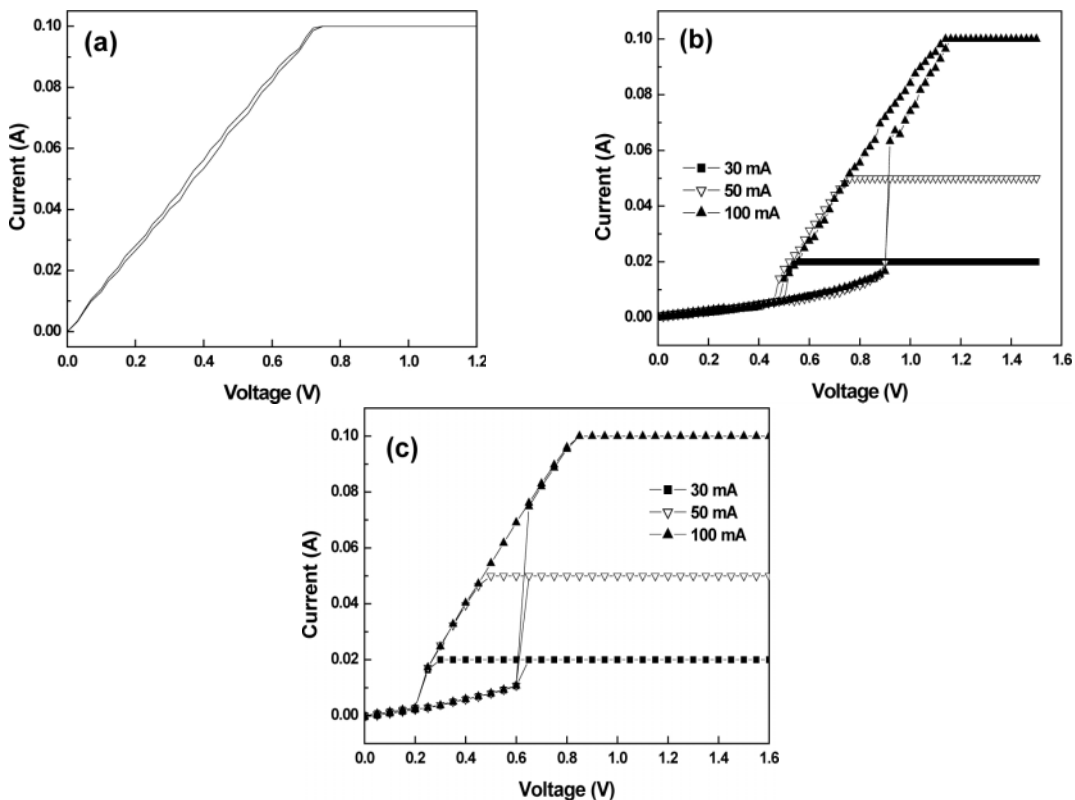


Figure 8. Current-voltage measurement of VO_x thin films (a) before annealing and after annealing at 450 °C for 4 h in (b) N₂ and (c) O₂ ambient. The size of top electrode: 10×10 μm².

참 고 문 헌

1. J. M. Hong, *J. Solid State Chem.*, **45**, 1 (1982).
2. H. Ermine, F. Picard, and D. Vincent, *Opt. Eng.*, **32**, 2092 (1993).
3. Z. S. El Mandouh and A. N. Selim, *Thin Solid Films*, **371**, 259 (2000).
4. Y. Takahashi, M. Kanamori, H. Hashimoto, Y. Moritani, and Y. Manuda, *J. Mater. Sci.*, **24**, 192 (1989).
5. F. A. Chudnovskii, L. L. Odynets, A. L. Pergament, and G. B. Stefanovich, *J. Solid State Chem.*, **122**, 95 (1996).
6. M. Borek, F. Qian, V. Hagabushnam, and R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3288 (1993).
7. A. D. Rata, A. R. Chezan, C. Presura, and T. Hibma, *Surf. Sci.*, **341**, 532 (2003).
8. G. A. Rozgonyi and D. H. Hensler, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A5**, 194 (1968).
9. A. A. Bugaev, B. P. Zakharchenya, and F. A. Chudnovskii, in *Metal-Semiconductor Phase Transition and Its Application*, Leningrad, Nauka (1979).
10. S. B. Wang, S. B. Zhou, G. Huang, and X. J. Yi, *Surf. Coat. Tech.*, **191**, 330 (2005).