

논문 21-2-11

## 플라즈마 ALD법에 의해 제조된 마이크로볼로미터용 바나듐 산화막의 제작 및 특성

### Fabrication and Properties of Vanadium Oxide Thin Films for Microbolometer by using Plasma Atomic Layer Deposition Method

윤형선<sup>1</sup>, 정순원<sup>2</sup>, 정상현<sup>1</sup>, 김광호<sup>1,a</sup>, 최창억<sup>2</sup>, 유병곤<sup>2</sup>  
(Hyeong-Seon Yun<sup>1</sup>, Soon-Won Jung<sup>2</sup>, Sang-hyun Jeong<sup>1</sup>, Kwang-Ho Kim<sup>1,a</sup>,  
Chang Auck Choi<sup>2</sup>, and Byoung Gon Yu<sup>2</sup>)

#### Abstract

The fabrication of vanadium oxide films directly on Si(100) substrates by plasma atomic layer deposition(ALD) with vanadium oxytriisopropoxide(VOIP) and oxygen as the reactants have been performed at temperature ranging from 250 to 450 °C. Growth rate of vanadium oxide was 2.8 Å/cycle at 300~400 °C defined as ALD acceptable temperature window. Vanadium oxide has been shown the different phases at 250 °C and more than 300 °C. It has been confirmed that the phase of the films deposited at 250 °C was V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> type and that of the films above 300 °C was VO<sub>2</sub>(T) type measured at room temperature, respectively. A large change in resistance and small temperature hysteresis corresponding to a temperature has been observed in the vanadium oxide film deposited at temperature 350 °C.

**Key Words** : Atomic layer deposition(ALD), Vanadium oxytriisopropoxide(VOIP), Bolometer, Vanadium oxide

#### 1. 서론

적외선 열영상 시스템은 물체로부터 방출되는 적외선을 검출기를 이용하여 측정하고 이로부터 영상을 구현한다. 적외선은 약 0.75~1000 μm 파장 대역의 전자기파를 말하며, 대기투과도가 파장에 따라 다르게 나타난다. 적외선 검출기는 적외선 광 신호를 전기적 신호로 바꿔주기 때문에 일종의 변환기(transducer)라 할 수 있으며, 검출 원리에 따라 광 검출기(photon detector)와 열 검출기(thermal detector)로 나뉜다. 광 검출기는 반도체 재료로 제작되는데, 입사되는 적외선이 에너지 밴드 갭(energy

band gap)보다 큰 에너지를 가질 경우 적외선 입사에 의해 가전자대(valence band)의 전자가 전도대(conduction band)로 여기 되면서 EHP(electron-hole pair)가 형성되어 검출기의 전기적 특성이 변화하는 것을 이용한다. 열 검출기는 목표물로부터 입사되는 적외선에 의해 물질의 온도가 상승함으로써 유발되는 물성의 변화를 감지하는 원리를 이용한다. 넓은 파장 대역에 걸쳐 균일한 감지능(detectivity)을 가지며, 비냉각이라는 장점을 가지나, 물질의 온도가 상승하거나 냉각하는데 걸리는 시간으로 인해 응답속도가 느리고 감지능이 다소 낮다는 단점이 있다. 열 검출기의 종류에는 물체의 온도 변화로부터 유발되는 저항의 변화를 감지하는 볼로미터(bolometer)[1], 온도변화에 따른 전기적 극성의 변화를 감지하는 초전형(pyroelectric) 검출기[2] 및 물질 양단의 온도차에 의해 발생하는 기전력을 감지하는 열전(thermoelectric)검출기가 있다[3]. 볼로미터는 전기저항이 온도의 상승에 의해

1. 청주대학교 전자공학과  
(충북 청주시 상당구 내덕동 36)  
2. 한국전자통신연구원 IT융합·부품연구소  
a. Corresponding Author : khkim@cju.ac.kr  
접수일자 : 2007. 12. 26  
1차 심사 : 2008. 1. 11  
심사완료 : 2008. 1. 18

감소되는 NTC(negative temperature coefficient) 서미스터(thermistor), 온도상승에 의해 저항이 증가하는 PTC(positive temperature coefficient) 서미스터로 구분되어진다.

볼로미터의 저항체 재료로는 온도저항상수(TCR; temperature coefficient of resistance)가 비교적 큰 SiGe, 바나듐 산화막( $VO_x$ ), 비정질 실리콘 등이 사용된다. 그 중에서도 저온공정이 가능한 바나듐 산화막이 대부분 사용되고 있다. 바나듐 산화막은 특정 온도에서 MIT(metal to insulator transition) 특성을 갖기 때문에 큰 비저항변화를 보인다. 이 특정 온도를 전이온도(transition temperature)라 하고 각 산화물마다 다른 값을 갖는다. 그 중에서도 전이온도가 68 °C 부근이고 비저항의 차이가 전이온도 전후로 약  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 변화를 보이는  $VO_2$ 가 주로 관심의 대상이 되고 있다[4-6]. 바나듐 산화막을 형성하는 방법으로 pulsed laser deposition[7], 솔-젤법[8], evaporation[9], 스퍼터링[10], CVD[11] 등이 사용되고 있으나, 증착방법과 공정변수에 따라 화학양론적 조성 및 그 물성 제어가 매우 까다로워 재현성 확보가 매우 어렵다. 최근 바나듐 산화막의 형성방법으로 ALD(atomic layer deposition) 방법이 나타나고 있다[12,13]. 이 방법은 CVD와 달리 반응원료를 각각 분리하여 공급하며 원자 층단위로 박막을 성장시키고 반복횟수(cycle)에 따라 증착되는 박막의 두께가 결정되기 때문에 박막의 두께 조절이 용이하다. 또한 대면적의 기판에서 CVD보다 우수한 박막의 두께 균일성과 재현성을 보이고, CVD보다 증착온도를 낮출 수 있다[14,15]. 본 연구에서는 바나듐 산화막을 플라즈마 ALD법으로 형성시켰으며, 그 특성들에 대해 보고한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 플라즈마 ALD법에 의해 바나듐 산화막을 형성하였다. 실험에는 저항율이 1~10  $\Omega \cdot \text{cm}$ 인 붕소가 도핑된 p-type Si(100) 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 유기 세정법과 RCA법[16]으로 웨이퍼 표면을 세척한 후 희석된 HF 용액에 담구어 실리콘 자연 산화막을 제거하였다. 이렇게 처리한 웨이퍼를 챔버 내부에 장착하여 공정 압력을 500 mTorr로 유지시켰다. 바나듐 산화막 형성에는 바나듐 소스로 VOIP(vanadium oxytriisopropoxide)를, 산화제 소스로 산소를 각각 사용하였으며, 바나듐 소스의 챔버로의 원활한 유입을 위한 이동가스(carrier gas)와 퍼지가스(purge gas)로는 아르곤이 사용되었다. RF 파워는 15 W로 고정시키고, 기판온도를

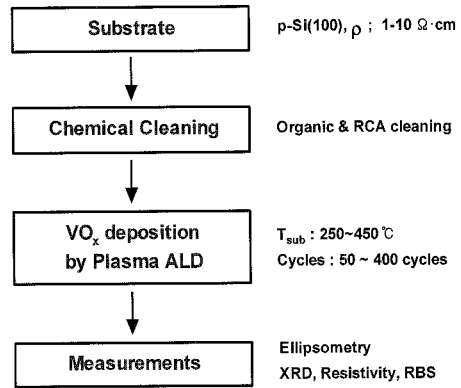


그림 1. 플라즈마 ALD법을 이용한 바나듐 산화막/Si(100) 구조의 제작 순서도.

Fig. 1. Plasma ALD법을 이용한 바나듐 산화막/Si(100) 구조의 제작 순서도.

표 1. 실험 조건.

Table 1. Process condition.

Parameter	Value
Substrate	p-Si(100)
Substrate temp.	250~450 °C
Gas line temp.	70 °C
Vanadium reservoir temp.	70 °C
Process pressure	500 mTorr
Gas flow rate (Ar/O <sub>2</sub> /Ar)	20/20/50 sccm
ALD cycle time (vanadium/Ar/O <sub>2</sub> /Ar)	4/4/4/4 sec.

할로겐 램프를 이용하여 250~450 °C까지 변화시키며 형성시켰다. 기판온도가 너무 높으면 화학적 결합이 지속되지 못하거나 화학반응영역의 밀도가 감소하게 되고, 기판온도가 너무 낮으면 화학적 흡착과 박막형성의 열적 활성화로 인해 증착속도가 조절되지 않기 때문에 공정 온도의 조절은 매우 중요하다. 캐리어 가스와 산소의 유량은 각각 20 sccm, 퍼지가스는 공정압력을 맞추기 위해서 50 sccm으로 고정시켰다. 또한 바나듐 소스의 원활한 기화를 위하여 소스와 배관의 온도를 70 °C로 유지시켰고, 원료물질과 퍼지가스의 공급시간은 각각 4 초로 하였다. 그림 1에 ALD법을 이용한 바나듐 산화막/Si(100) 구조의 제작 순서도를 보였으며, 표 1에 실험 조건을 나타냈다. 이렇게 형성된 바나듐

산화막의 두께와 굴절율은 파장이 632.8 nm인 엘립소미터(RUDOLPH RESEARCH/Auto EL)를 이용해 측정하였으며, 구조적 특성을 분석하기 위해 XRD(X-ray diffraction)를 사용하였다. 평가 온도에 따른 저항률 변화는 자체 제작 된  $R_s$ -Temp.(4-point probe)장비가 사용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

기판온도 변화에 따른 바나듐 산화막의 증착률 변화를 확인하기 위하여 기판온도를 250~450 °C 까지 변화시키며, 100 회 반복 형성시켰다. 그림 2 에 기판온도에 따른 바나듐 산화막의 증착률 변화를 나타내었다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 기판 온도의 범위가 300~400 °C 일 경우 증착률이 cycle 당 약 2.8 Å으로 일정함을 알 수 있다. 이는 VOIP 소스에 대한 바나듐 산화막의 증착률이 기판온도에 의존하지 않는 것을 의미하며, 이 온도 영역이 ALD 반응영역임을 알 수 있다. 반응영역 이외의 공정온도에서는 온도 변화에 따라 바나듐 산화막의 증착률이 다르게 나타내는데, 이는 공정온도가 너무 높으면 화학적 결합이 지속되지 못하거나 화학반응영역의 밀도가 감소하게 되기 때문이고, 공정온도가 너무 낮으면 화학적 흡착과 박막형성의 열적 활성화로 인해 증착속도가 조절되지 않기 때문으로 설명할 수 있다.

반복증착 횟수에 따른 박막의 두께 변화를 확인하기 위하여 그림 2에서는 확인된 증착률 변화가 일정한 공정온도의 범위 중, 가장 낮은 온도 조건인 300 °C에서 바나듐 산화막을 반복 증착시켰다. 50~400 회까지 반복 증착시킨 바나듐 산화막의 두께는 12 nm~110 nm로 증착됨이 확인되었으며, 이를 그림 2에서 확인된 기판온도 300 °C에서의 증착률 2.8 Å와 비교한 결과 그림 3에서와 같이 비례관계가 나타남을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 원자 층 단위로 박막의 형성이 가능한 ALD 방법을 사용하였기 때문에 반복증착 횟수에 따라 비례적으로 박막의 두께가 증가되는 상기 결과는 예상된 것이라 할 수 있겠다.

그림 4는 공정온도 변화에 따른 바나듐 산화막의 결정성을 확인한 XRD 특성을 보인 것이다. 기판온도 변화에 따른 결정성을 확인하기 위하여 기판온도를 250~450 °C까지 변화시켜 반복 증착하였으며, 바나듐 산화막의 두께는 모든 온도조건에서 동일하게 약 100 nm 이다. 그래프를 확인해 보면 기판온도가 250 °C인 경우와 300 °C 이상인 경우 서로 다른 결정상이 나타남을 알 수 있다.

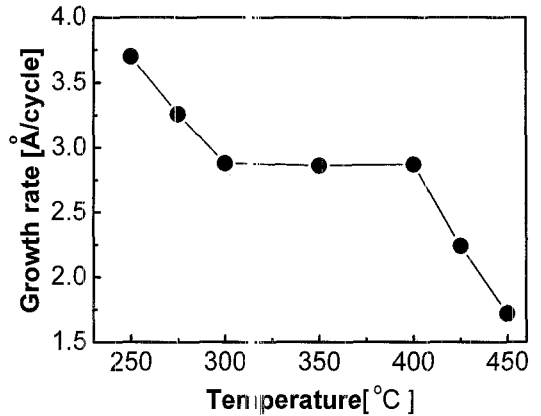


그림 2. 기판온도 변화에 따른 바나듐 산화막의 증착률 변화.

Fig. 2. Temperature dependence of the vanadium oxide thickness.

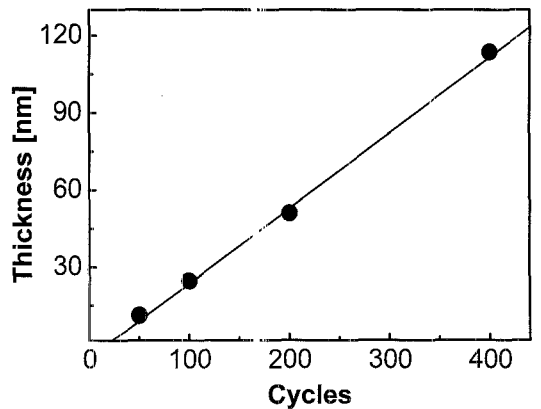


그림 3. 반복증착 횟수(cycle)에 따른 바나듐 산화막의 두께 변화.

Fig. 3. Cycle sequence dependence of the vanadium oxide thickness.

JCPDS 카드[No. 41-426]를 확인한 결과, 기판온도 250 °C에서 나타난 결정상은  $V_2O_5(O)$ 로 확인되었으며, 300 °C 이상의 공정조건에서 나타난 결정상들은 tetragonal 구조를 가진  $VO_2(T)$ 에 가장 근접하다고 확인되었다[JCPDS No. 42-0876].

Tetragonal 구조를 갖는 공정조건인 300 °C 이상인 경우에는 기판온도의 증가에 함께 피크의 강도가 증가하여 350 °C부근에서 피크의 강도가 최대가 되고, 온도를 더 증가시키면 피크의 강도는 감소하게 되어 450 °C부근에서는 피크들이 완전히

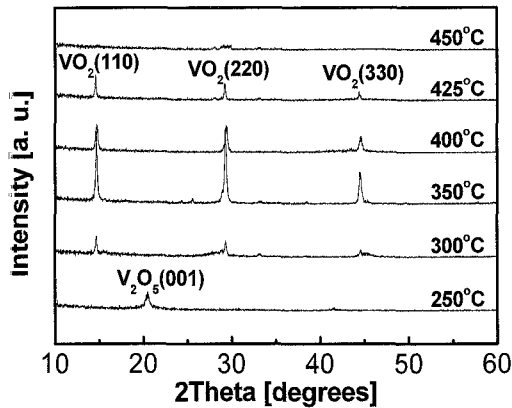
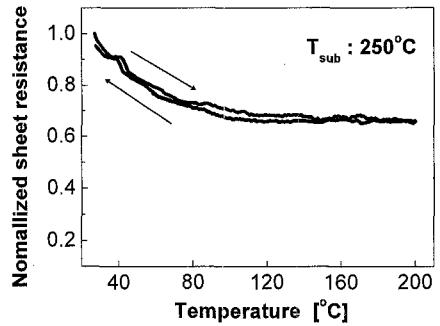


그림 4. 공정온도 변화에 따른 바나듐 산화막의 XRD 패턴.  
 Fig. 4. XRD diffraction pattern for vanadium oxide corresponding to the process temperature.

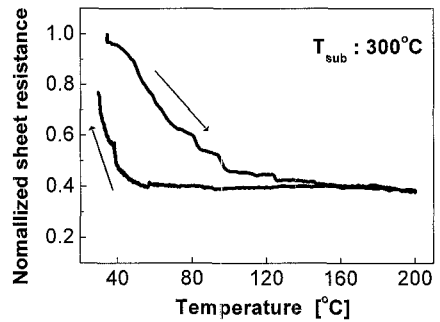
사라짐이 관측되었다. 이는 450 °C 이후에는 바나듐 산화막의 결정성이 아몰퍼스(amorphous)로 변화됨을 의미하는 것이다. 기판온도 250 °C에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(O) 결정상이 나타난 이유는 그림 2에서 확인된 증착률 차이에서 기인한 것으로 판단되며, 이때의 증착률은 3.7 Å이었다. 따라서, ALD 방법을 이용하여 원하는 결정상을 얻기 위해서는 기판온도의 정확한 조절이 매우 중요함을 알 수 있다.

그림 5는 서로 다른 기판온도에서 형성시킨 바나듐 산화막의 측정 온도 변화에 따른 저항률 변화를 평가한 것이다. 측정에 사용된 바나듐 산화막의 두께는 약 100 nm 이다. 본 평가를 위하여 기판 온도를 정밀하게 조절할 수 있도록 고온 측정이 가능한 4-point probe 시스템을 자체 제작하여 사용하였다. 측정 온도 변화에 따른 저항률 변화를 확인하기 위하여, 먼저 실온에서부터 200 °C까지 승온 속도를 일정하게 유지시키면서 평가하였으며, 다시 200 °C에서 실온까지 냉각시키면서 연속적으로 평가하였다. 그래프를 살펴보면 XRD 측정 결과 결정성이 가장 좋았던 공정온도 350 °C에서 형성시킨 바나듐 산화막의 온도변화에 따른 저항의 변화가 가장 크고, 히스테리시스 또한 다른 조건에 비해 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있다.

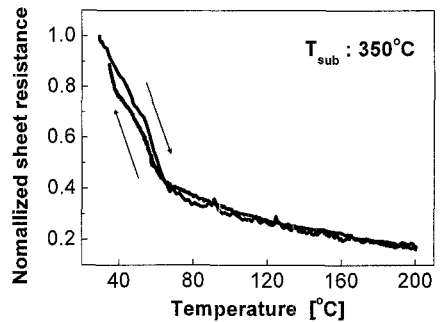
바나듐 산화막은 여러 가지 결정상을 갖는 물질이며, 각각의 결정상에 따라 각기 다른 상전이 온도를 보이는데, 그 중 바나듐 다이옥사이드(VO<sub>2</sub>)의 경우에는 약 68 °C 정도의 온도에서 상전이를 일



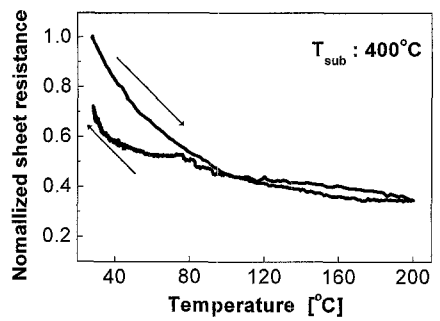
(a) 기판온도 250 °C



(b) 기판온도 300 °C



(c) 기판온도 350 °C



(d) 기판온도 400 °C

그림 5. 서로 다른 기판온도에서 형성시킨 바나듐 산화막의 측정 온도 변화에 따른 저항률 변화.  
 Fig. 5. Temperature versus Sheet resistance for vanadium oxide corresponding to the process temperature.

오키며 저항을 급격한 변화를 보인다고 보고되고 있다[4,5]. 그러나 본 실험에서 관찰된 저항률 변화를 살펴보면 보고되고 있는 결과와 다소 차이를 보이고 있는바, 이는 본 연구에서 얻어진 바나듐 산화막이 VO<sub>2</sub>(M)이 아님을 의미하는 것이다. 현재까지는 VO<sub>2</sub>(T)에 근접한 VO<sub>x</sub> 일 것으로 판단하고 있으며, 정확한 조성 분석을 위해 RBS 등의 분석법을 이용하여 평가 중에 있다. 또한, 보고되고 있는 다른 방법으로 형성된 바나듐옥사이드 박막의 두께가 마이크로미터 이상인 것을 감안하면, 본 실험에서 사용된 박막의 두께(약 100 nm)가 너무 얇았던 것도 정확한 상전이 온도를 평가하기 어려운 이유 중 하나라고 생각되어진다.

#### 4. 결론

VOIP와 산소를 반응물질로 사용하고 플라즈마 ALD법을 이용하여 바나듐 산화막을 성공적으로 형성시켰다. ALD 반응영역으로 확인된 기판온도 300~400 °C에서의 바나듐 산화막의 성장속도는 약 2.8 Å/사이클이었다. 동일 조건에서 반복 증착시킨 후 측정된 박막의 두께 또한 사이클 수에 정확하게 비례하는 것으로 확인됨으로써 원자층 단위의 박막 조절이 가능함을 확인하였다. 기판온도가 250 °C인 경우와 300 °C 이상인 경우 서로 다른 결정상이 나타남을 알 수 있었고, 기판온도 250 °C에서 나타난 결정상은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(O)로 확인되었으며, 300 °C 이상의 공정조건에서 나타난 결정상들은 tetragonal 구조를 가진 VO<sub>2</sub>(T)에 가장 근접하다고 확인되었다. 기판온도 250 °C에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(O) 결정상이 나타난 이유는 증착률 차이에서 기인한 것으로 판단되며, ALD 방법을 이용하여 원하는 결정상을 얻기 위해서는 기판온도의 정확한 조절이 매우 중요함을 알 수 있었다.

측정 온도 변화에 따른 저항률 변화를 확인한 결과, 공정온도 350 °C에서 형성시킨 바나듐 산화막이 온도변화에 따른 저항의 변화가 가장 크고, 히스테리시스 또한 다른 조건에 비해 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있었다. 그러나, 실험에서 관찰된 저항률 변화는 보고되고 있는 결과와 다소 차이를 보이고 있는바, 이는 본 연구에서 얻어진 바나듐 산화막이 VO<sub>2</sub>(M)이 아니라 VO<sub>2</sub>(T)에 근접한 tetragonal 구조일 가능성을 시사하는 것으로, 향후 RBS 등을 통한 정확한 조성 분석이 필요하다고 생각된다. 또한 본 실험에서 사용된 박막의 두께가 비교적 얇았던 것도 정확한 상전이 온도를 평가하기 어려운 이유 중 하나라고 생각되어진다.

#### 감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 IT신성장동력핵심기술개발사업의 일환으로 수행하였음[2006-S054-01, 유비쿼터스용 CMOS 기반 MEMS 복합센서 기술].

#### 참고 문헌

- [1] A. Wood, "High-performance infrared thermal imaging with monolithic silicon focal planes operating at room temperature", Proc. IEDM Tech. Digest, p. 175, 1993.
- [2] C. Hanson, "Uncooled thermal imaging at texas instruments", SPIE, Vol. 2020, p. 330, 1993.
- [3] T. Kanno and M. Saga, "Uncooled infrared focal plane array having 128×128 thermopile detector elements" SPIE, Vol. 2269, p. 450, 1994.
- [4] F. J. Morin, "Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature", Phys. Rev. Lett., Vol. 3, p. 34, 1959.
- [5] W. Paul, "Present position of theory and experiment for VO", Mater. Res. Bull., Vol. 5, p. 691, 1970.
- [6] A. Zylbersztejn and N. F. Mott, "Metal-insulator transition in vanadium dioxide", Phys. Rev. B Condens. Matter, Vol. 11, No. 11, p. 4383, 1975.
- [7] Z. P. Wu, A. Miyashita, I. Nishiyama, and H. Naramoto, "Heterophase polydomain structure and metal-semiconductor phase transition in vanadium dioxide thin films deposited on (1010 sapphire)", Philos. Magn. Lett., Vol. 79, Iss. 10, p. 813, 1999.
- [8] L. S. Hou, S. W. Lu, and F. X. Gam, "Variation of the optical properties of gel-derived VO<sub>2</sub> thin films with temperature", Vacuum, Vol. 42, p. 1054, 1991.
- [9] F. C. Case, "Modifications in the phase transition properties of predeposited VO<sub>2</sub> films", J. Vac. Sci Technol. A, Vol. 2, Iss. 4, p. 1509, 1984.
- [10] J. F. De Natale, P. J. Hood, and A. B. Harker, "Formation and characterization of grain-oriented VC<sub>2</sub> thin films", J. Appl. Phys., Vol. 66, Iss. 12, p. 5844, 1989.

- [11] A. Mantoux, H. Groult, E. Balnois, P. Doppelt, and L. Gueroudji, "Vanadium oxide films synthesized by CVD and used as positive electrodes in secondary lithium batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 151, Iss. 3, p. 368, 2004.
- [12] P. Dagur, A. U. Mane, and S. A. Shivashankar, "Thin films of VO<sub>2</sub> on glass by atomic layer deposition: microstructure and electrical properties", *J. Crystal Growth*, Vol. 275, p. 1223, 2005.
- [13] Leskela and M. Ritala, "Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures", *Thin Solid Films*, Vol. 409, Iss. 1, p. 138, 2002.
- [14] S. M. George, A. W. Ott, and J. W. Klaus, "Surface chemistry for atomic layer growth", *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, p. 13121, 1996.
- [15] R. L. Puurunen, "Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process", *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, Iss. 12, p. 121301, 2005.