

## 스퍼터링 조건에 따른 바나듐 산화막의 감습 특성

이승철, 최복길, 최창규, 권광호

공주대학교 정보통신공학부, 서울산업대학교 전기공학과, 한서대학교 전자공학과

### Humidity-Sensitive Properties of Vanadium Oxide Thin Films on Sputtering Conditions

Seung-Chul Lee, Bok-Gil Choi, Chang-Gyu Choi, Gwang-Ho Kwon

Kongju Uni, Seoul Uni of Technology, Hanseo Uni

#### Abstract

Vanadium oxides have been widely used in a variety of technological applications such electrochromic devices as infrared detectors and are expected as a material suitable for gas sensing applications. Thin films of Vanadium oxide (VOx) have been deposited by r.f magnetron sputtering under different oxygen partial pressure ratios and substrate temperatures. Humidity-sensitive properties of resistive sensors having interdigitated electrode structure are characterized. Our sensors show good response to humidity over 20%RH to 80%RH. Vanadium oxide films deposited with 0% O<sub>2</sub> partial pressure at 400°C exhibit greater sensitivity to humidity change than others.

Key words : Vanadium oxide thin film, r.f. magnetron sputtering, Humidity-sensitive properties

#### 1. 서 론

1970년대 후반에 들어서 세라믹 등의 신물질과 재료가 개발되고 컴퓨터에 의한 데이터 처리 기술의 진보와 동시에 에너지 절감을 위한 습도 제어의 요청이 높아짐에 따라 재차 센서 개발이 활발해졌으며 현재도 보다 좋은 습도, 수분 센서를 위한 연구 개발이 진행되고 있다[1]. 현재 가장 널리 사용되고 있는 습도 센서는 저항 변화용 습도센서로서 이는 습도의 변화에 의해서 센서의 저항값이 변화하고 그 변화를 전기신호의 변화로서 검출하는 방식이다.

저항 변화용 습도 센서는 감습 재료에 따라 세라믹형과 고분자형으로 분류할 수 있으며 이 중 세라믹형 습도센서의 감습 재료는 금속 산화물을 주체로 한 소결체이다. 센서 제작 시 조성이나 소결 조건을 선택함으로써 습도 민감 특성을 얻을 수 있는데 세라믹의 다공질 표면에 흡착된 물분자가 세라믹의 성분과 결합하고 이온이 만들어짐으로서 전기 전도가 발생하게 된다. 흡착되는 물분자의 양은 공기 중의 물분자량과 관계하므로 이 결과 습도변화를 저항값의 변화로서 검출할 수 있다[2].

세라믹스 습도 센서는 bulk type으로 제조가 용이하고 측정 및 동작 범위가 넓은 장점이 있는 반면에 오염 물질이나 고온 고습도 분위기에 장시간

노출되었을 때 센서의 특성이 열화하여 감도, 안정성, 재현성 등이 나빠지게 되므로 센서의 감습 특성을 회복시키기 위해 내부 발열체를 사용하여 주기적으로 가열할 필요가 있다. 따라서 센서의 소형화, 집적화 추세에 따라 이와 같은 특성의 개선을 위한 제조 기술의 개발에 많은 연구가 이루어지고 있다[3].

바나듐 산화막은 특정 온도에서  $10^2 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  정도로 비저항이 급격히 변화하면서 금속에서 반도체로의 특성 변화가 나타나는 전이 온도를 갖고 있는데 이는 결정 구조의 변화에 기인한다고 알려져 있고 산화물의 조성에 따라 전이온도가 다르게 나타나며 가열과 냉각에 따라 같은 온도에서 서로 다른 저항값을 갖는 히스테리시스 현상을 나타내므로 센서 응용화에 많은 연구가 진행되고 있다[4,5].

본 연구에서는 습도 센서의 제조를 위한 감습 물질로 이러한 특성을 갖는 바나듐 산화막을 활용하기 위해 실리콘 또는 유리기판 위에 r.f. magnetron sputtering 시스템을 이용하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Target으로부터 산소 분압비와 기판온도를 공정 변수로 하여 바나듐 산화막을 증착시킨 다음 각각의 변수에 따른 습도-전류 히스테리시스 및 응답특성을 조사하고 화학센서 재료를 위한 활용 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험

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 disc형 3"  $V_2O_5$  타깃을 제작한 다음 전기로를 사용하여  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 증착된 박막의 구조적 특성을 조사하기 위해 저항률이 5-20  $\Omega\text{-cm}$ 인 (100) P형 단결정 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였다. r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템 (Varian VKS35)을 사용하여 바나듐 산화막을 증착시키기 위해  $3 \times 10^{-6}$  Torr 이하까지 초기 진공 상태를 만든 다음 Ar 가스를 40 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 발생시켰다. 상온에서 총 가스 유입량과 증착 가스압을 동일하게 한 상태에서 다양한(0%, 10%) 산소 분압비( $P(\text{O}_2)/(P(\text{O}_2)+P(\text{Ar}))$ )와 기판온도(상온,  $400^\circ\text{C}$ )로 두께 약 300 nm의 바나듐 산화막을 증착시켰다. 습도 센서를 제작하기 위해 유리 기판(Corning 7059)을 사용하였고 금속마스크를 사용하여 백금을 dc sputtering을 사용하여 빛살형의 바탕 전극을 형성하였다. 전극 위에 r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하여 바나듐 산화막을 증착시켜 surface type의 센서를 제작하였다. 제작된 센서의 구조는 그림 1과 같다.

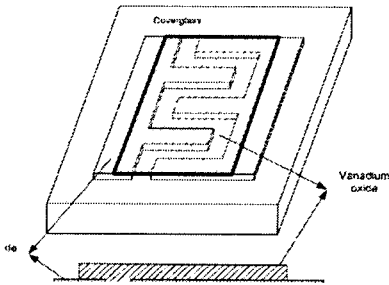


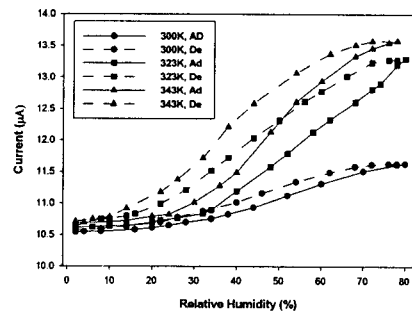
그림 1. 센서의 구조.  
Fig. 1. Structure of sensor.

제작된 습도 센서의 감습 특성을 조사하기 위하여 자체 제작한 습도 발생 장치와 probe station을 사용하였다. 주입 가스로  $\text{N}_2$ 를 사용하였고 flow rate를 1 L/min으로 하였으며 silicalgel을 통한 dry  $\text{N}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$  bubbling을 통한 wet  $\text{N}_2$ 의 혼합비를 조절하여 습도를 변화시켰다. 제작된 센서의 습도-전류 히스테리시스 특성과 응답특성을 측정하기 위하여 Keithley 6517A Electrometer를 사용하였다. 습도 변화에 따른 센서의 전류는 전극 사이에 3V의

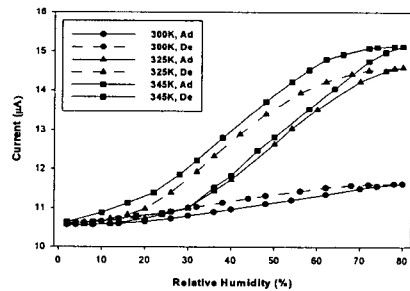
정전압 바이어스를 인가해서 측정하였고, 응답특성 역시 3V의 정전압 바이어스를 인가한 상태에서 1분 간격으로 측정된 전류의 변화를 저항값으로 환산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 각각 상온( $27^\circ\text{C}$ )에서 10%의 산소 분압비로 제조한 센서와  $400^\circ\text{C}$ 에서 0%의 산소 분압비로 제조한 센서를 다양한 온도에서 측정된 감습 특성을 보여준다.



(a)



(b)

그림 2. 측정 온도에 따른 다양한 스퍼터링 조건으로 제작된 센서의 감습 특성; (a)  $27^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{O}_2$ , (b)  $400^\circ\text{C}$ , 0%  $\text{O}_2$ .

Fig. 2. Humidity-sensitive properties of sensors made from different sputtering conditions on measuring temperatures; (a)  $27^\circ\text{C}$ , 10%  $\text{O}_2$ , (b)  $400^\circ\text{C}$ , 0%  $\text{O}_2$ .

감습 특성 분석 결과 저습도에서는 감도가 낮으나 20%RH 이상의 고습도에서는 비교적 양호한 감도를 보였다. 센서의 감도는 측정된 전류값을 저항으로 환산하여 그 비율로 정의하였고 다음의 식을 사용하였다.

$$S = [(R_H - R_A) / R_A] \times 100$$

여기서  $R_H$ 는 습도를 가해주었을 때의 저항이고  $R_A$ 는 습도를 가해주지 않은 건조 공기 상태에서의 저항이다. 표 1은 조건별로 제작된 센서들의 상대습도 60%RH에 대한 감도를 보여준다.

표 1. 조건별로 제작된 센서의 감도.  
Table 1. Sensitivity of sensor made on each condition.

증착 조건	측정 온도		
	27°C	50°C	70°C
27°C, 0%O <sub>2</sub>	7.3	12.6	15.3
27°C, 10%O <sub>2</sub>	7	13.1	17
400°C, 0%O <sub>2</sub>	6	21.5	28.9
400°C, 10%O <sub>2</sub>	9.5	21	18.9

감도분석 결과 측정온도가 증가함에 따라 감도가 향상되었으나 히스테리시스 현상은 증가하였으며, 400°C, 0% 산소분압비에서 제작한 센서의 감도가 가장 컸다. 전체적인 센서들의 감도가 실생활에 응용하기에는 감도가 많이 낮으므로 이를 보상하기 위해 증폭회로 등의 보상회로가 필요하다.

바나듐 산화막 증착 시 고온의 조건하에서 증착을 하면 산화막 내의 산소가 표면으로 이동하거나 확산하는율이 증가하게 되고 이로 인해 산화막 내의 산소 공격자점이 증가하게 된다. 그 결과로 국제

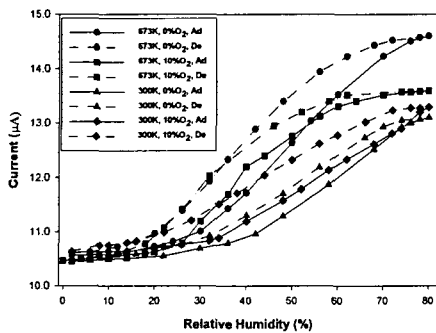


그림 3. 스퍼터링 조건에 따른 50°C에서 측정된 센서의 감습 특성.

Fig. 3. Humidity-sensitive properties of sensors measured at 50°C on different sputtering conditions.

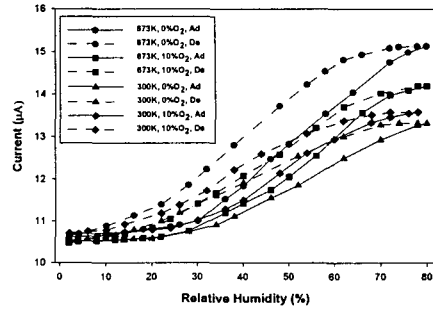


그림 4. 스퍼터링 조건에 따른 70°C에서 측정된 센서의 감습 특성.

Fig. 4. Humidity-sensitive properties of sensors measured at 70°C on different sputtering conditions.

준위의 농도가 증가하게 되고  $V^{4+}$ 와  $V^{5+}$ 사이에서 전자의 hopping에 의한 전기전도가 증가하게 된다. 또 낮은 산소 분압비로 증착한 박막은 산소의 부족으로 인해서 박막 내에 다수의 산소 공격자점이 형성되게 되고  $V^{4+}$ 이온으로부터 전자의 공급이 증가해 전기전도도가 증가하게 된다. 따라서 400°C, 0% 분압비에서 제조된 센서의 감도가 가장 좋을 것으로 판단된다. 그림 3과 그림 4는 스퍼터링 조건에 따른 각각 50°C와 70°C에서 측정된 센서의 감습 특성을 보여준다.

응답시간을 측정하기 위하여 습도를 변화시키기 전에 센서의 저항값을 안정시키기 위해 30분간 dry N<sub>2</sub>를 가해주었다. 그림 5는 상온, 10%의 산소분압비로 제조한 센서의 과도응답특성을 보여준다.

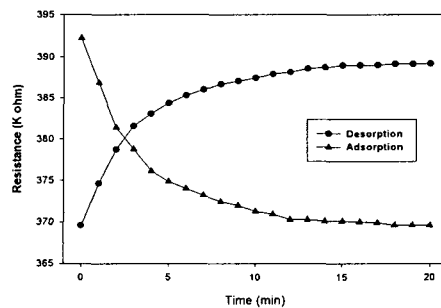


그림 5. 센서의 과도응답특성.

Fig. 5. Transient response properties of sensor.

상대습도를 0%RH에서 80%RH로 변화시키면 초

기에 수분의 활발한 흡착과정을 통한 빠른 응답과 포화상태에 도달할 때 까지 장시간에 걸친 저항 변화가 이어졌다. 응답시간 및 회복시간을 센서 전체 저항 변화값의 10%에서 90%까지의 변화시간으로 정의할 때 응답시간은 515s, 회복시간은 552s로 거의 비슷하게 측정되었다. 조건별로 제작된 센서의 응답시간 및 회복시간을 표 2에 나타내었다. 전반적으로 응답시간 보다 회복시간이 더 오랜 시간이 걸리는 것으로 측정되었다.

표 2. 다양한 스퍼터링 조건으로 제작된 센서의 응답시간 및 회복시간.

Table 2. Response time and recovery time of sensors fabricated from different sputtering conditions.

증착 조건	응답시간	회복시간
27°C, 0%O <sub>2</sub>	490s	665s
27°C, 10%O <sub>2</sub>	515s	552s
400°C, 0%O <sub>2</sub>	510s	460s
400°C, 10%O <sub>2</sub>	460s	637s

그림 6은 상온, 10%의 산소분압비로 제조한 센서의 연속응답특성을 보여준다. 첫 번째 흡·탈착 과정이 완전하게 정상상태에 도달한 후 두 번째 흡·탈착 과정을 반복했을 때 저항값은 큰 변화가 없었고 응답시간 및 회복시간도 변화가 없었다. 이와 같은 결과로부터 탈착 과정에서 잔류 수분이 남지 못하고 완전히 제거되었음을 알 수 있다.

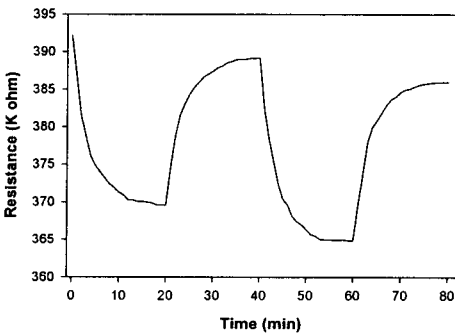


그림 6. 센서의 연속응답특성.

Fig. 6. Sequence response property of sensor.

#### 4. 결론

r.f. 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 다양한 기판온도(상온, 400°C)와 산소 분압비 (0%, 10%)의 조건으로 유리 기판(Corning 7059)위에 바나듐 산화막을 증착해서 surface type의 센서를 제작하여 감습 특성 및 응답특성을 조사하였으며, 습도를 포함한 화학센서의 제작을 위한 감지 물질로 바나듐 산화막의 응용 가능성을 검토하였다.

제조된 센서는 저습도에서는 낮은 감도를 보였지만 20%RH이상의 습도에서는 비교적 양호한 감도를 나타내었다. 감도분석 결과 측정온도가 증가함에 따라 감도가 향상되었으나 히스테리시스 현상은 증가하였으며, 400°C, 0% 산소분압비에서 제작한 센서의 감도가 가장 높게 나타났다. 측정온도가 높을수록 좀더 좋은 감도를 보여서 감도의 온도 의존성을 확인 했지만 변화폭이 미비해서 이를 개선하기 위한 연구가 필요하다. 응답시간은 전반적으로 회복시간보다 빨랐으며 연속된 흡·탈착 과정에도 잔류 수분이 완전히 제거되어 좋은 특성을 얻을 수 있었다. 제작한 센서들의 응답시간 및 회복시간은 상당히 느린 편이어서 이를 개선하기 위한 연구가 요구된다.

#### 참고 문헌

- [1] B. M. Kulwicki, "Humidity sensors", J. Am. Ceram. Soc., Vol.74, No.4, p. 697, 1991.
- [2] A. M. Azad, et al., "Solid-state gas sensors: A review", J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 12, p. 3690, 1992.
- [3] P. T. Moseley, "Materials selection for semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators B, Vol. 6, p. 149, 1992.
- [4] S. Krishnakumar and C. S. Menon, "Optical and electrical properties of vanadium pentoxide thin film", Phys. Stat. Sol., Vol. A153, p. 439, 1996.
- [5] D. S. Tezcan, F. Kocer and T. Akin, "An uncooled microbolometer infrared detector in any standard CMOS technology", Transducer '99, p. 610, 1999.