

13-10-9

## 적외선 흡수층 응용을 위한 다층 산화 바나듐 박막의 특성에 관한 연구

### A Study for the Characteristics of multi-layer VOx Thin Films for Applying to IR Absorbing Layer

박철우\*, 문성욱\*, 오명환\*, 정홍배\*\*  
(Chul Woo Park\*, Sung Moon\*, Myung Hwan Oh\*, Hong Bay Chung\*\*)

#### Abstract

Recently IR detecting devices using MEMS have been actively studied. Microbolometer, one of these devices, detects the change of resistivity as the change of temperature of the device by absorbing IR. IR absorbing materials for microbolometer should have high TCR value and low noise characteristics which depends on resistivity.

We fabricated multi-layer VOx thin films to improve the IR detectivity of uncooled IR devices and analyzed IR absorbing characteristics. We fabricated multi-layer VOx thin films by RF reactive sputtering method on SiNx substrate and changed characteristics using the different thickness of V and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. Then we annealed them under 300°C. The TCR (Temperature Coefficient of Resistance) measurement was carried out to estimate the IR detectivity of multi-layer VOx thin films. XRD (X-Ray Diffraction) analysis was used to find out phases and structures of V and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films. AES (Auger Electron Spectroscopy) analysis was used to find out composition of multi-layer VOx thin films before and after annealing.

We obtained the optimum thickness range of V and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films from the result of AES analysis. We changed the thickness of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> about 20 to 150 Å and thickness of V about 10 to 20 Å. As the result of this, TCR value of multi-layer VOx thin films was about -2 %/K and the resistivity was ~1 Ωcm

**Key words(중요용어)** : IR(Infrared), MEMS(Microelectromechanical System), Microbolometer, TCR(Temperature Coefficient of Resistance)

#### 1. 서 론

적외선을 이용한 기술은 수 십 년간 발전되어 왔으며 주로 군사적인 목적으로 이용되었다. 적외선 감지를 위해 사용된 소자들은 고가이며 냉각이

필요한 양자형 적외선 소자들이 주를 이루었다. 그러나 오늘날 반도체 기술이 발달에 의해 저가이며 소형의 적외선 감지 소자가 개발됨에 따라 의료용 진단기, 장비의 균열 감지, 안전 장치 등 상업용으로 많이 이용되고 있다<sup>1-3)</sup>.

비냉각형 적외선 소자 중 저항형 볼로메타는 입사되는 적외선이 감지층의 온도를 변화시키고 이 온도 변화에 따른 저항 변화를 검출한다<sup>4)</sup>. 볼로메타형 적외선 감지 소자의 특성을 향상시키기 위해서는 열적 고립구조와 우수한 특성의 적외선 감지

\* : KIST 마이크로시스템 연구센터

(서울시 성북구 하월곡동 39-1, Fax: 02-958-6909

E-mail: cw2001@hanmail.net)

\*\* : 광운대학교 공과대학 전자재료공학과

2000년 7월 22일 접수, 2000년 9월 26일 심사완료

층이 요구된다.

마이크로 볼로미터의 적외선 감지층 (heat-sensitive layer)을 선정하는 기준은 TCR, 열용량 (Heat capacity), resistance, noise 등이다. 초창기 볼로미터 어레이는 비저항이 낮은 금속박막이 사용되었는데 온도의 증가에 따라 저항이 증가하는 특성을 갖는 금속 TCR 물질의 주요 장점은 조절 가능한 증착이 가능하며 낮은 1/f noise를 가지기 때문이다.

본 실험은 기존에 제작된 산화 바나듐 박막의 적외선 흡수 특성을 향상시키기 위하여 반응성 스퍼터링 방법으로 다층의 산화 바나듐 박막을 제작하였다<sup>5)</sup>. 제조된 박막은 적외선 감지도 계수인 TCR (Temperature Coefficient of Resistance) 값과 비저항 측정, XRD 분석과 AES 분석을 통한 조성 분석을 행하여 적외선 감지층으로의 응용 가능성을 알아보려고 하였다<sup>6-8)</sup>.

## 2. 실험방법

실리콘 기판 위에 PECVD 방법으로 질화막을 두께 약 3000 Å 정도로 증착하여 산화 바나듐 박막의 기판으로 사용하였다<sup>9)</sup>.

표 1 산화바나듐 박막의 스퍼터링 조건

Table 1 The sputtering conditions of VOx

Parameter	Condition
Base pressure	$\sim 10^{-6}$ torr
Working pressure	5 mtorr
Target	vanadium (99.9 %)
Substrate	PECVD SiNx / Si(100)
RF power	350 W
O <sub>2</sub> / Ar Ratio	0, 100 %
Substrate - target distance	90 mm
Substrate temperature	RT

질화막 기판 위에 증착하는 산화 바나듐 박막의 증착 조건은 표 1과 같다. 실험의 변수를 줄이기

위해 증착 온도는 상온, 기판과 타겟과의 거리는 90 mm이었으며 작업 압력은 5 mtorr로 고정하였으며 주입되는 아르곤/산소 가스의 비는 0 % 와 100 % 만을 고려하여 다층의 산화 바나듐 박막을 제작하였다.

산화 바나듐 박막을 적외선 감지 소자에 응용할 경우 박막의 두께는 약 500~1000 Å으로 사용되므로 제작되는 다층 산화 바나듐 박막의 총 두께를 약 500 Å으로 제작하였다. 박막의 총 두께는 얇은 단층 박막으로 조절하여야하므로 단층박막의 증착율로 제어하였다. 그러므로 단층 박막의 증착율은 대단히 중요한 계수이다. 이런 단층 박막의 증착율을 얻기 위해 산화 바나듐 박막을 아르곤/산소 가스의 비율 변화시키며 단층 박막을 증착하여 그 평균값을 기준으로 하여 증착율을 구하였으며 그 결과는 그림 1과 같다.

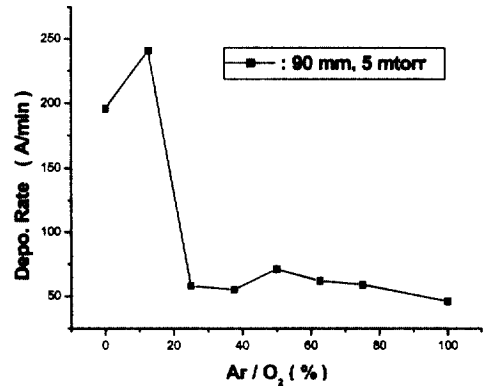


그림 1 아르곤/산소 가스 비에 따른 증착율

Fig. 1 Depo. rate as a function of Ar/O<sub>2</sub> gas ratio

다층 산화 바나듐 박막에 이용된 금속 바나듐 박막과 산화 바나듐 박막은 XRD 분석을 통하여 조성을 분석하였다.

다층 산화 바나듐 박막은 진공열처리 과정에서 발생하는 산소의 확산 특성을 이용하였는데 이는 식 1을 이용하였다.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (1)$$

$$E \text{ (J/mole)} = 121.42 \times 10^3$$

$$D_0 \text{ (m}^2/\text{sec)} = 0.011 \times 10^{-4}$$

$$R = 1.987 \text{ (cal/mole.K)} = 8.314 \text{ (J/mole.K)}$$

진공 열처리 온도가 300 °C인 경우 산화 시간에 따른 확산 속도 및 확산거리를 구하면 다음과 같

다.

$$D = 0.011 \times 10^{-4} (m^2/sec) \times \exp\left(\frac{-1.214 \times 10^6}{(8.314 \times (273 + 300))}\right)$$

$$= 9.395 \times 10^{-18} (m^2/sec)$$

1 m<sup>2</sup> = 10<sup>12</sup> μm<sup>2</sup> 이므로

$$\text{확산 거리}(d) = 2\sqrt{Dt}$$

(D는 확산 속도, t(sec)는 확산 시간)

$$= 2\sqrt{(9.395 \times 10^{-6}) \times 600} = 0.1501 \mu\text{m}$$

즉 10분 진공 열처리를 할 경우 확산 거리는 1501 Å 이 된다. 위의 식을 바탕으로 구한 열처리 온도에 따른 산소의 확산 거리는 그림 2와 같다.

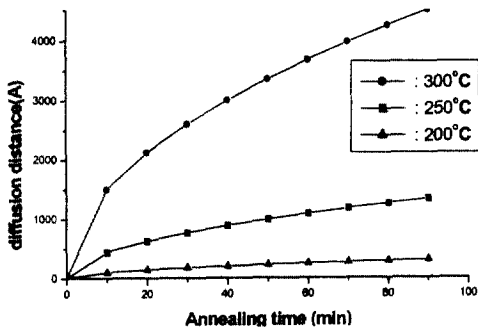


그림 2 열처리 온도에 따른 계산된 확산 거리  
Fig. 2 Calculated diffusion distance as a function of annealing temp

그러나 앞선 실험에서 진공 열처리 온도 300 °C 에서 1시간 동안 열처리 한 결과 1시간의 진공 열처리 시간은 산소 확산에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 관찰되어 충분한 산소 확산을 위해 진공 열처리 시간을 10시간 이상으로 하였다. 열처리 온도는 적외선 소자 제작시 다른 공정에 영향을 미치지 않는 가장 높은 온도인 300 °C로 정하였다. 또한 열처리 후 상온으로의 냉각은 확산된 산소의 또 다른 이동의 가능성을 배제하기 위해 질소 가스를 주입하며 20분내에 상온으로 냉각시켰다.

제조된 산화 바나듐 박막의 적외선 흡수능을 알아보기 위한 TCR 측정은 온도에 따른 비저항 측정을 선행하였다. 비저항 측정은 Van der Pauw법을 이용하여 25~80 °C 온도 구간에서 평균 5 °C 간격으로 측정하였으며 TCR 값은 식 2를 이용하여 구하였다<sup>[10,11]</sup>.

$$\alpha(TCR, \% / K) = \frac{dR}{R dT} \times 100 \quad (2)$$

R : 작동온도에서의 적외선 흡수층의 저항, 비저항

### 3. 실험 결과 및 검토

그림 3은 다층 산화 바나듐 박막 제작에 사용된 단층의 금속 바나듐 박막의 XRD 분석 결과이다. 주 피크의 회절 각도를 JCPDS 카드와 비교하면 제작된 박막은 금속 바나듐(V) 상의 박막임을 알 수 있다. 그리고 그림 4는 다층 산화 바나듐 박막 제작에 사용된 단층 산화 바나듐 박막의 XRD 분석 결과이다. XRD분석 결과 제작된 박막은 산화 바나듐(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 상임을 알 수 있었다<sup>[12]</sup>. 제작된 다층 산화 바나듐 박막은 진공 열처리 전과 열처리 후로 나누어 특성을 분석하였다.

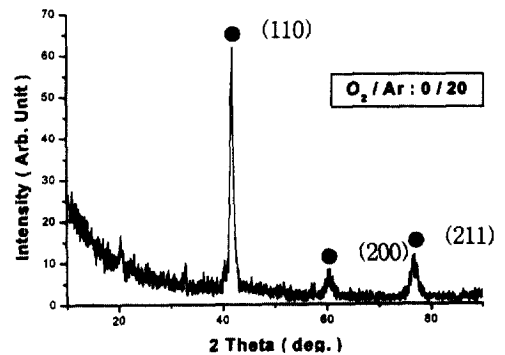


그림 3 금속 바나듐 박막의 XRD 분석결과  
Fig. 3 XRD result of V thin film

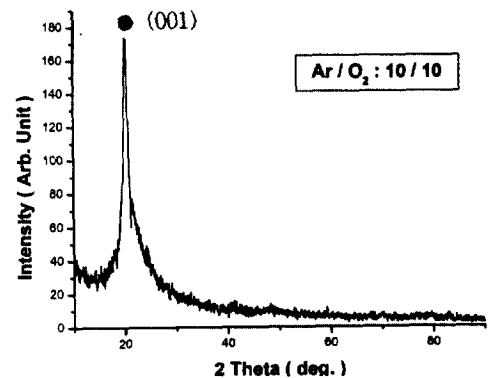


그림 4 산화 바나듐 박막의 XRD 분석결과  
Fig. 4 XRD result of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film

그림 5 3층 구조의 산화 바나듐 박막

Fig. 5 Cross sectional structure of three-layers VOx thin film

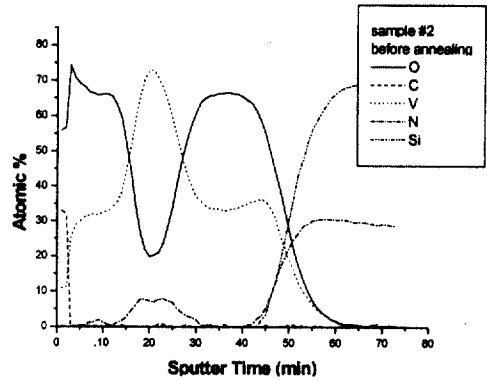
그림 5는 단층 산화 바나듐 박막과 단층 금속바나듐 박막에 의한 3층 구조의 다층 산화 바나듐 박막을 나타내고 있다. 이 박막의 열처리 전의 특성은 약  $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 의 상온 비저항값과 약  $-0.2 \text{ \%}/\text{K}$ 의 TCR값이 관찰되었고 열처리 후에는 약  $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 의 상온 비저항값과 약  $-0.9 \text{ \%}/\text{K}$ 의 TCR값이 관찰되었다.

그림 6은 진공 열처리 전과 후의 AES 분석 결과이다. 그림 6에서 보는 바와 같이 열처리 전의 다층박막은 산화 바나듐 박막과 금속 바나듐 박막의 영역이 넓게 관찰된다. 그러나 열처리 후의 다층 박막은 열처리 과정 중 산소의 확산에 의해 금속 바나듐 박막의 영역이 감소함을 관찰할 수 있다. 이 결과에서 열처리 시간이 충분함에도 산소의 확산 거리는 계산값과 큰 차이를 보이고 있다.

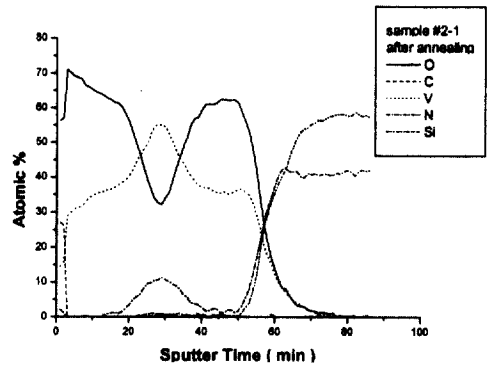
따라서 산소의 충분한 확산 거리를 고려하여 금속 바나듐 박막의 두께와 산화 바나듐 박막의 두께를 정하였다. 산화 바나듐 박막의 두께를 약 50 Å으로 금속 바나듐 박막의 두께를 약 10 Å으로 정하여 다층 산화 바나듐 박막을 제작하였다.

그림 7은 산화 바나듐 박막과 금속 바나듐 박막의 두께가 각각 약 50 Å과 10 Å으로 제작된 다층 산화 바나듐 박막의 열처리 전과 열처리 후의 AES 분석 결과이다. 그림 7 (a)와 (b)를 비교하면 산소의 분포가 그림 7 (a)에서와는 달리 그림 7 (b)에서는 열처리에 의한 산소의 확산에 의해 박막 전역에 고르게 분포함을 관찰할 수 있다. 열처리 후의 적외선 흡수능 분석결과 상온에서의 비저항값은 약  $13 \Omega \text{cm}$ 가 측정되었으며 약  $-1.8 \text{ \%}/\text{K}$ 의 TCR값이 관찰되었다. 그러나 열처리 전에 이미

산소가 확산되었음을 AES 분석에서 관찰할 수 있었는데 이는 박막 증착시 스퍼터링 에너지에 의한 확산으로 여겨지며 이에 대한 연구가 진행중이다.



(a)



(b)

그림 6 3층 산화 바나듐 박막의 열처리 전(a)과 열처리 후(b)의 AES 분석 결과

Fig. 6 The AES results of three-layers VOx thin film (a) before annealing (b) after annealing

다층 산화 바나듐 제작에 이용된 단층 금속 바나듐 박막의 두께 변화에 따른 박막 특성을 알아보기 위해 금속 바나듐 박막의 두께를 약 20 Å으로 변화 시켜 박막을 제조하여 그 특성을 분석하였다. 다층 산화 바나듐 박막의 제조에 사용된 금속 바나듐 박막의 두께가 약 20 Å의 경우 열처리 전에는  $\sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 의 비저항값과 약  $-0.5 \text{ \%}/\text{K}$  내외의 TCR값이 관찰되었으며 열처리 후에는  $\sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 의 비저항값과 약  $-0.8 \text{ \%}/\text{K}$ 의 TCR 값이 측정되었다.

짐에 따라 열처리 공정에 의해 불인정한 상들이 만들어지는 것으로 여겨지며 이에 대한 연구가 진행 중이다.

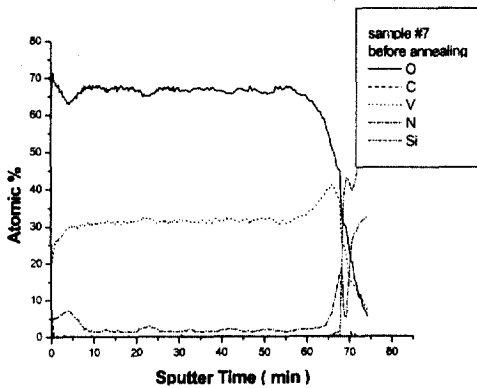
#### 4. 결 론

단층 산화 바나듐 박막과 금속 산화 바나듐 박막의 두께를 변화시키며 다층의 산화 바나듐 박막을 제작하였다. 산화 바나듐의 두께가 40 Å이고 금속 바나듐 박막의 두께가 10 Å인 경우 상온에서의 비저항값이 약 30 Ωcm이고 TCR값이 약 -2.0 %/K의 특성이 관찰되었으며 산화 바나듐 박막의 두께가 30 Å인 경우 상온에서의 비저항값이 약 8 Ωcm이고 -1.8 %/K의 TCR값이 측정되었다. 이는 모두 우수한 특성이며 소자로의 가능성을 고려한다면 산화 바나듐의 두께가 30 Å인 박막이 보다 우수한 특성으로 여겨진다.

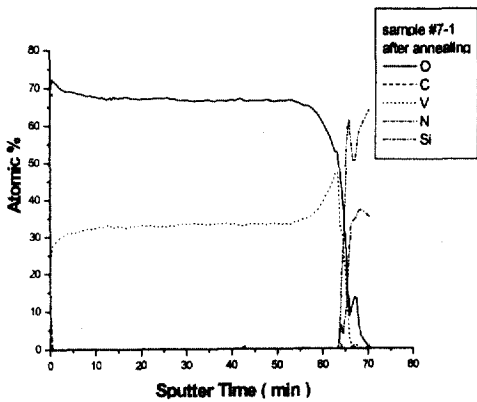
다층 산화 바나듐 박막에 대한 정확한 조성 분석과 단층 박막의 두께 변화에 따른 정밀한 특성 분석에 대한 연구가 진행되어야 할 것이다. 앞의 실험을 기초로 하여 보다 정확한 두께 제어와 금속 바나듐 박막을 대신하여 금속성을 갖는 준안정상인 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 박막을 이용한 다층 박막에 대한 연구가 진행된다면 보다 우수한 적외선 흡수능을 갖는 박막 제조가 가능할 것이다.

#### 참 고 문 헌

- [1] I. A. Khrebtov and V. G. Malyarov "Uncooled thermal IR detector arrays" J. Opt. Technol. 64(6), pp. 511-522, 1997
- [2] B. E. Cole, R. E. Higashi, and R. A. Wood "Monolithic Two-Dimensional Arrays of Micromachined Microstructures for Infrared Applications" Proceeding of the IEEE, Vol 86, pp. 1211-1220, 1998
- [3] R. A. Wood, "Uncooled thermal imaging with monolithic silicon focal plane" SPIE Vol. 2020 Infrared Technology, pp. 322-329, 1993
- [4] M. A. Gallo, D. S. Willits, R. A. Lubke, E. C. Thiede "Low cost uncooled IR sensor for battlefield surveillance" SPIE Vol. 2020 Infrared Technology, pp. 351- 362, 1993
- [5] Seung-Hwan Yi, Young-Kwon Sung, Jong-Kwan Kim "A properties of ZnO thin



(a)



(b)

그림 7 다층 산화 바나듐 박막의 열처리 전(a)과 후(b)의 AES 분석 결과

Fig. 7 The AES results of multi-layers VOx thin film (a) before annealing (b) after annealing

금속 바나듐 박막의 두께를 약 10 Å으로 고정하고 산화 바나듐의 두께를 50 Å에서 20 Å까지 10 Å씩 변화시키면서 다층 산화 바나듐 박막을 제작하여 열처리 전과 열처리 후로 나누어 특성을 분석하였다. 그 특성을 비교 분석한 결과 산화 바나듐 박막의 두께 변화하여도 열처리 전과 후의 TCR 값은 -1.8~-2.0 %/K의 범위에서 측정되었으나 상온에서의 비저항은 열처리 전에는 약 10~30 Ωcm의 범위 내에서 비저항값이 관찰되었다. 그러나 열처리 후에는 100 Ωcm 이상의 비저항값이 관찰되었다. 이는 산화 바나듐 박막의 두께가 얇아

- film deposited by magnetron sputtering and its resistivity and microstructure due to annealing" J. KIEEME. Vol. 10, No. 2, pp. 126-133, 1997
- [6] Gwiy-Sang Chung, Sang-Soo Noh "The Study on Formation of Platinum Thin Films for RTD Temperature Sensor" J. KIEEME. Vol 9, No. 9, pp. 911-917, 1996
- [7] P. C. Shan, Z. Celik-Butler, sd.P. Butler, and A. Jahanzeb, "Semiconducting YBaCuO thin films for uncooled bolometers" J. Appl. Phys., Vol 78(12), pp. 7334-7339, 1995
- [8] P. C. Shan, Z. Celik-Butler, D. P. Butler, A. Jahanzeb, and C. M. Travers, "The investigation of semiconducting YBaCuO thin films: A new room temperature bolometer" J. Appl. Phys., Vol 80(12), pp. 7118-7123, 1996
- [9] Yung-Kwon Sung, Dong-Hee Rhie, Bok-Gil Choi, Jae-Ha Oh "A Study on the Breakdown Characteristic and Wearout Phenomena of PECVD SiN Film" J. KIEEME. Vol. 1, No. 1, pp. 78-85, 1988
- [10] E. L. Dereniak "Infrared detectors and systems" John Wiley & Sons, Inc. pp. 334-437, 1994
- [11] B. E. COLE, R. E. HIGASHI, and R. A. WOOD "Monolithic Two-Dimensional Arrays of Micromachined Microstructures for Infrared Applications" Proceeding of the IEEE, Vol 86, p 1679 -1686, 1998
- [12] H. Miyazaki, F. Utsuno, Y. Shigesato, I. Yasui "The structural characteristics of VOx films prepared by He-introduced reactive RF unbalanced magnetron sputtering" J. Appl. Phys. Vol 81(6), pp. 436-440, 1997