

혼합 상의 바나듐 산화물 박막 제작 및 에탄올 가스 감지 특성 연구

한수덕¹, 강종윤^{1,2,a}

¹ 한국과학기술연구원 전자재료연구단

² 고려대학교 KU-KIST 융합대학원

Synthesis of Mixed Phase Vanadium Oxides Thin Films and Their Ethanol Gas Sensing Properties

Soo Deok Han¹ and Chong-Yun Kang^{1,2,a}

¹ Center for Electronic Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 02792, Korea

² KU-KIST Graduate School of Converging Science and Technology, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received October 10, 2017; Revised October 18, 2017; Accepted October 18, 2017)

Abstract: Using a vanadium dioxide (VO₂) source, highly pure and amorphous vanadium oxide (VO) thin films were deposited using an e-beam evaporator at room temperature and high vacuum (<10⁻⁷ Torr). Then, by controlling the post-annealing conditions such as N₂ : O₂ pressure ratio and annealing time, we could easily synthesize a homogeneous VO₂ thin film and also mixed-phase VO thin films, including VO₂, V₂O₅, V₃O₇, V₅O₉, and V₆O₁₃. The crystallinity and phase of these were characterized by X-ray diffraction, and the surface morphology by FE-SEM. Moreover, the electrical properties and ethanol sensing measurements of the VO thin films were analyzed as a function of temperature. In general, mixed-phases as a self-doping effect have enhanced electrical properties, with a high carrier density and an enhanced response to ethanol. In summary, we developed an easy, scalable, and reproducible fabrication process for VO thin films that is a promising candidate for many potential electrical and optical applications.

Keywords: Vanadium oxides, Thin film, Mixed phase, Physical vapor deposition, Gas sensor

1. 서론

4차 산업 혁명의 시대가 다가오면서 사물인터넷, 인공지능, 슈퍼컴퓨팅, 로봇기술 등의 새로운 테크놀로지가 급격하게 발전하며, 이를 뒷받침하기 위한 핵심 소자들은 더욱 많은 양의 데이터를 처리하고, 에너지를 저장하며, 주변 상황을 빠르고, 능동적으로 판단하기를 요구받고 있다 [1]. 이러한 요구와 더불어 현대 고체물

리학에서 꾸준히 연구되고 있는 강상관 물질(strongly correlated materials)은 원자들이 어떠한 결정 구조와 결합을 형성하느냐에 따라 독특한 전기적·광학적·자기적 특성을 나타내어 높은 관심을 받고 있다 [2]. 예를 들어 극저온 상전이 현상(phase transition), 고온 초전도 현상(high temperature superconductivity), 양자 홀 현상(quantum hall), 위상부도체(topological insulator), 금속-절연체 전이(metal-insulator transition) 등 기존에 알려지지 않은 현상들이 새로운 소재의 개발과 더불어 많이 연구되고 있다 [3-6].

이 중 고체상 원자 구조 변화에 따른 금속-절연체 전이 현상(metal-insulator transition, MIT)이 나타난다고 알려진 바나듐 산화물은 독특한 전기적·광학적 특성

a. Corresponding author; cykang@kist.re.kr

을 나타내며 메모리 소자, 광학 소자, 스위칭 소자, 배터리, 센서 등의 다양한 잠재적인 분야에서 폭넓은 연구가 이루어지고 있다 [7]. 바나듐은 대표적인 전이금속으로 산소와 결합하여 VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , V_3O_7 , V_4O_9 , V_6O_{13} 등의 다양한 상의 바나듐 산화물을 형성하며, 각각 매우 다른 특성을 나타낸다 [8]. 그중 VO_2 와 V_2O_5 는 상온에서 안정한 상으로 존재하여 특히 많은 연구가 이루어졌다. VO_2 는 MIT 현상이 일어나는 가장 대표적인 물질로 벌크 상태에서 빛이나 전기 열 같은 에너지가 주입되면 67°C 부근에서 구조가 급격하게 변하며 전기적·광학적 특성이 금속성으로 대폭 변하게 되며, 이를 이용하여 메모리나 센서 등에서 활발하게 연구되고 있다 [9]. 바나듐 산화물 중 가장 안정한 구조인 V_2O_5 는 이차원 구조로 배터리와 캐패시터, 스위칭 소자로 많이 연구되었으며 [10], 특히 에탄올 가스에 대하여 선택적으로 반응한다는 연구가 발표된 이후로 전기 저항식 가스 센서로도 연구가 많이 되어 왔다 [11]. 또한 이렇게 한 가지 특정한 바나듐 산화물 상이 아니라 여러 가지 복합 상을 가진 바나듐 산화물 박막이 센서와 microbolometer 같은 분야에서 연구되고 있다 [12].

최근 본 연구 그룹에서는 이러한 바나듐 산화물을 이용하여 경사각 증착 방식으로 자가 도핑된 나노 주상 구조의 바나듐 산화물 박막 센서에 대한 연구를 보고하였다 [13]. VO_2 소스에서 시작하여 상온에서 e-beam evaporator로 증착 후 간단한 산소 열처리로 나노 주상 구조 안에 VO_2 가 도핑된 V_2O_5 나노 센서를 개발하여 저온에서 높은 NO_2 가스 선택성과 감도를 확인하였다. 본 연구에서는 단순한 산소 열처리에서 나아가 가스 분압과 열처리 시간을 달리하여 다양한 조건의 후열처리 과정을 통하여 다양한 혼합상의 바나듐 산화물 박막을 제작하고자 하였다. 앞서 언급한 것처럼 바나듐은 다양한 산화물을 형성하기 때문에 특정한 특성을 갖는 상을 정확하게 만들기는 매우 어려운 일이다. 또한 기존에 많은 연구들은 화학적 합성에 의하여 나노 바나듐 산화물 박막을 만들어 저비용으로 높은 재현성을 달성하기 힘들었으며, PLD나 sputter 같은 장비를 이용하여 까다로운 증착 조건으로 높은 생산성을 달성하기 어려웠다. 이에 본 연구에서는 대면적화가 가능한 e-beam evaporator 상온 증착 방식으로 높은 생산성을 달성하고자 하였으며, 간단한 후열처리 공정 조건 제어를 통하여 다양한 상의 바나듐 산화물 박막을 제작하고자 하였다.

바나듐 산화물 박막은 상온, 고진공(10^{-7} torr)에서

e-beam evaporator를 이용하여 amorphous 상태로 증착되었으며, 후열처리 과정을 통하여 결정화되고, 산소를 주입하는 동안 산화되며 혼합 상을 형성하였다. 만들어진 결정화된 박막의 다양한 상은 XRD를 통하여 확인하여 기존 보고된 상들을 비교해 보았고, FE-SEM을 통하여 표면 형상을 확인하였다. 만들어진 바나듐 박막들의 전기적 특성을 확인하기 위하여 온도에 따른 전기 저항을 측정했다. 또한 산소 분위기 열처리 동안 산화하여 주로 안정상인 V_2O_5 로 이루어진 혼합 상의 바나듐 산화물 박막의 온도에 따른 전기적 특성과 에탄올 가스에 대한 감도를 측정하여 보았다. 혼합 상의 바나듐 산화물은 V_2O_5 에 다양한 바나듐 산화물이 도핑된 효과를 지니게 하여 박막에 높은 전하 밀도를 나타내었으며, 전기적 특성뿐만 아니라 에탄올 가스에 대한 감도에도 영향을 미쳤다. 간단한 방식으로 제어한 다양한 상의 바나듐 산화물 박막은 추후 연구를 통하여 가스 센서뿐만 아니라 bolometer나 메모리 소자 등 다양한 분야에 잠재력을 보여줄 것이라고 생각한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 다양한 상의 바나듐 산화물 박막을 만들기 위하여 먼저 클리닝 과정을 마친 SiO_2/Si 기판 위에 inter-digitated electrodes (IDE) 타입(200 μm) Pt 전극(100 nm)을 photolithography 방식으로 형성하여 준비한다. 다음으로 VO_2 소스를 e-beam evaporator를 이용하여 웨도우 마스크로 IDE 전극 위에 상온, 고진공($<10^{-7}$ torr)에서 약 300 nm 두께로 증착한다. 결정화와 혼합 상의 바나듐 박막 형성을 위하여 열처리 시간과 N_2 (99.999%)와 O_2 (99.999%)가스 분압을 달리하며 후열처리 공정을 진행한다. 열처리는 gas tube furnace를 이용하여 500°C 에서 두 시간 동안 진행하였으며, 500°C 까지 분당 5°C 씩 승온시켜 주었다. 가스 분압은 gas flowmeter로 정밀하게 제어하였으며, 각각 다른 혼합 상의 바나듐 산화물 박막(MPVO)을 만들기 위하여 9 : 1의 $N_2 : O_2$ 가스(10%)를 주입하였으며, 혼합 가스가 주입된 시간(분)에 따라 각각 MPVO (0), MPVO (50), MPVO (70), MPVO (90)으로 표시하였다. 자세한 후열처리 공정 조건은 그림 1에 나타내었다.

제조된 박막은 XRD를 (D/Max-2500, Rigaku, Cu K α radiation (wavelength = 1.5418 Å), incident angle 2°) 통하여 다양한 상의 결정화 정도를 확인하였으며, FE-SEM로 (FEI Inspect F50, 10kV) 박막의 두께 및

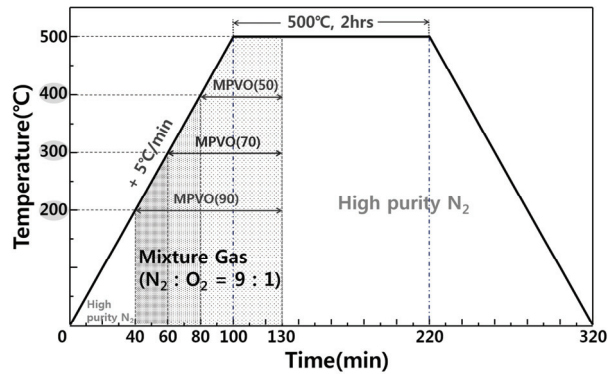


Fig. 1. Post-annealing process as a function of the MPVO thin films.

표면 형상을 확인하였다. 바나듐 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 소스 미터를 이용하여(Keithley 2635) 0.05 V의 일정한 바이어스를 인가하며 변하는 전류 값을 측정하여 소자의 전기 저항을 그래프화하였다. 에탄올 가스(50 ppm)에 대한 감도 측정은 외부 히터로 250°C와 400°C로 가열한 후 쿼츠 관에 일정한 유량의 가스(1,000 sccm)를 흘려주며 변하는 전기 저항을 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

다양한 상의 바나듐 산화물 박막을 만들기 위하여 상온에서 e-beam evaporator를 이용하여 VO₂ 소스를 amorphous 상태의 박막으로 증착 후 후열처리 조건을 다양하게 하였다. 우선 순수한 VO₂ 박막을 만들기 위하여 전체 열처리 공정을 고순도 질소(N₂, 99.999%) 분위기에서 진행하였으며, 혼합 상의 바나듐 산화물 박막(MPVO)을 만들기 위하여 산소가 10% (N₂ : O₂ = 9 : 1) 함유된 가스(500 sccm)를 적절한 시간에 따라 흘려주었다. 이전에 보고된 논문에 따르면 VO₂는 약 300°C 이상의 온도에서 급격하게 산화가 진행된다고 한다 [13]. 그러한 이유로 VO₂의 산화가 진행되는 지점을 기준으로 승온 구간인 200°C, 300°C, 400°C 산소 혼합 가스를 주입하여 MPVO 박막을 제작하고자 하였다. 온도에서 혼합 가스가 주입되는 총 시간에 따라 MPVO (50)-400°C, MPVO (70)-300°C, MPVO (90)-200°C로 구분하여 표기하였으며, 전체 열처리 과정을 산소 혼합가스 분위기 아래에서 제작한 박막을 MPVO (0)로 표기하였다.

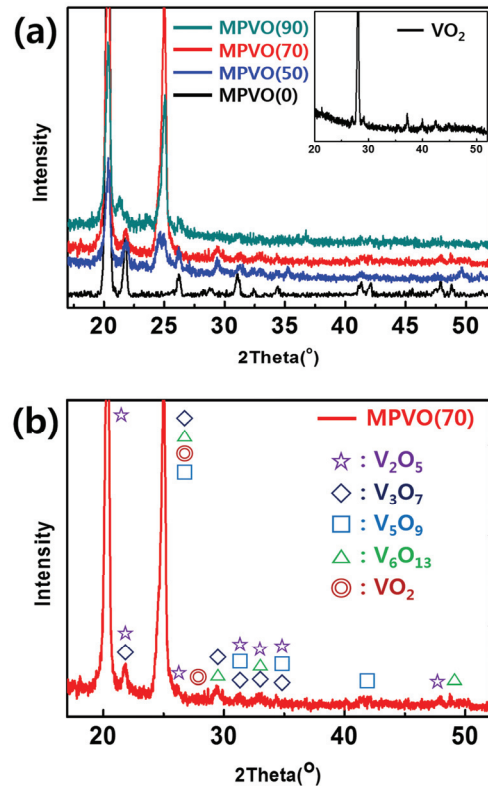


Fig. 2. (a) XRD pattern of MPVO thin films and VO₂ thin film (inset) as a function of annealing conditions and (b) XRD peaks analysis of MPVO (70) thin film.

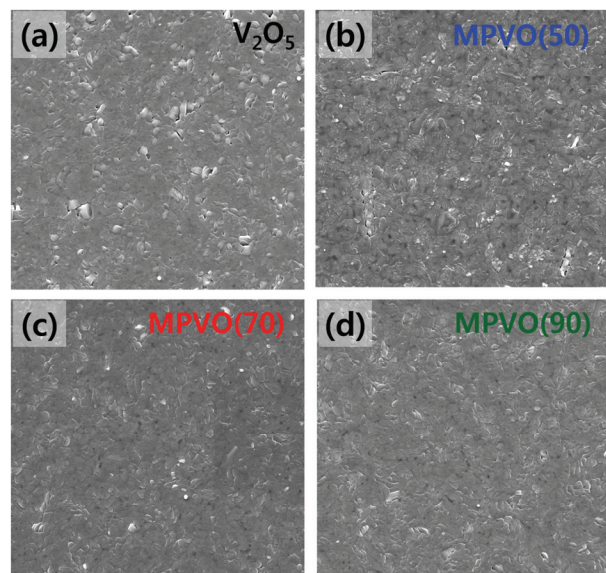


Fig. 3. FE-SEM images of surface morphology (a) MPVO (0), (b) MPVO (50), (c) MPVO (70), and (d) MPVO (90).

그림 2(a)는 MPVO 박막과 VO₂ 박막의 XRD 분석 결과이다. 우선 그래프 안쪽 작은 그래프는 VO₂ 박막의 XRD 결과로 기존에 보고된 peak들에 (JCPDS Card No.82-0661) 모두 일치하며 N₂ 분위기 열처리로 매우 잘 결정화된 VO₂ 박막을 만들었음을 확인할 수 있다. MPVO 박막들의 XRD 데이터를 분석해 보면 그림에서 보는 것처럼 VO₂ peak과 대부분이 맞지 않으며, V₂O₅ (001) peak 위치와 (JCPDS Card No.85-0601) 일치하는 main peak을 나타내며 다양한 위치에서 다른 바나듐 산화물 XRD peak들이 관찰됨을 알 수 있다. 이는 기존에 본 연구 그룹에서 발표한 논문과 같이 VO₂가 열처리 동안 산소에 의하여 표면부터 산화하면서 대부분이 V₂O₅로 변하게 되고, 열처리 가스의 주입 시간을 조절함에 따라 일부 완벽하게 산화하지 못한 VO₂가 다양한 혼합 상으로 혼재함을 의미한다 [13]. 그림 2(a)에서 혼합 산소가 지속적으로 공급된 MPVO (0)의 XRD peak는 다르게 대부분이 V₂O₅ peak과 완벽하게 일치하며 28° 부근에서만 VO₂ (011) main peak이 약하게 나타나지만, 다른 MPVO의 경우 VO₂ peak은 약화되지만 다양한 바나듐 산화물 상들이 혼재되어 나타남을 알 수 있다. 그림 2(b)는 MPVO (70) 박막의 XRD 분석 결과로 다양한 바나듐 산화물 상들의 peak들을 보여준다. 그림 3은 MPVO 박막 표면의 FE-SEM 이미지로 열처리 조건이 다르더라도 산화되는 과정에서 대부분이 V₂O₅로 이루어져 있고, 다른 바나듐 산화물 상들이 약간 도핑된 것이므로 표면 형상에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 보인다.

바나듐 산화물 박막의 전기적 특성을 측정하였다. 그림 4는 질소 분위기에서 열처리한 VO₂ 박막의 온도에 따른 전기저항 변화를 나타낸 결과이다. 약 67도의

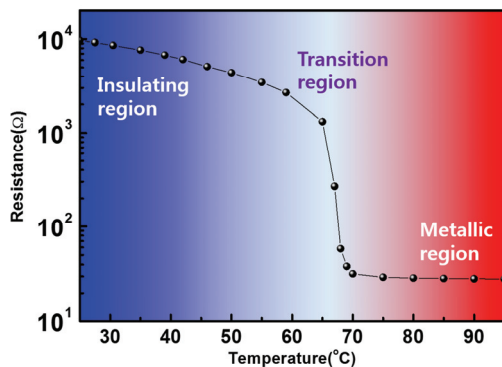


Fig. 4. Electrical resistance of VO₂ thin film as a function of temperature.

온도에서 절연체에서 금속으로 5,000배 이상 저항 차이를 보이며 급격한 상전이(MIT)가 이루어지는 것을 알 수 있다. XRD 결과와 더불어 질소 분위기에서는 순수한 VO₂ 박막이 잘 유지되면서 결정화됨을 알 수 있다. 다른 MPVO 박막들의 경우에는 이러한 MIT 현상은 전혀 나타나지 않았으며, 이는 XRD에서 나타나듯이 V₂O₅가 주 구성 상이기 때문이며, 이러한 결과를 바탕으로 에탄올 가스에 대하여 높은 선택성을 가진다고 알려진 이전 연구들을 바탕으로 가스 감도 측정을 진행하였다.

그림 5에서 보는 것처럼 열처리 전 과정에 산소를 공급한 때 [MPVO (0)]보다 제한적으로 산소를 공급했을 때 [MPVO (50), MPVO (70), MPVO (90)] 250°C와 400°C에서 모두 기본 저항이 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 V₂O₅가 주로 이루어진 구조 안에 다양한 바나듐 산화물들이 자가 도핑된 효과로 생각할 수 있다 [13]. 바나듐 산화물 간 다른 결합 구조로 인하여 이종의 산화물이 도핑 되게 되었을 때 불완전한 결합으로 인하여 결합이 발생하게 되고, 이러한 결합으로 인하여 전자 밀도가 증가하게 되어 전기적 특성이 강화되는

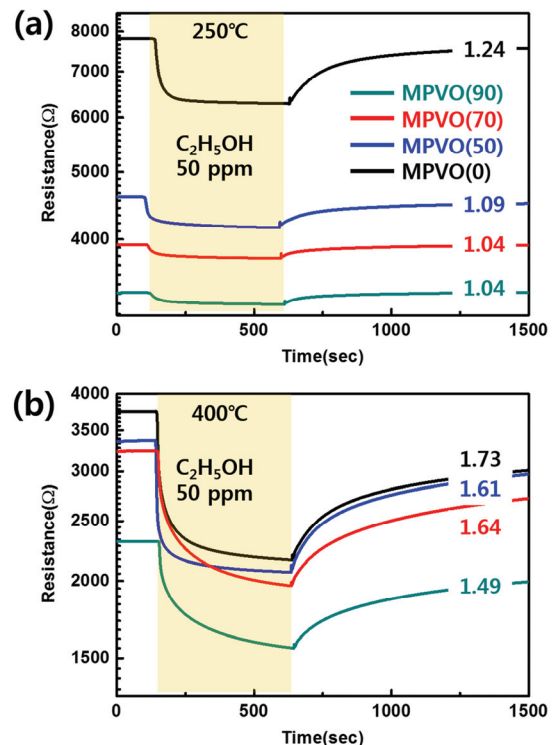


Fig. 5. Electrical resistance change of MPVO thin films to C₂H₅OH gas (50 ppm) (a) 250°C and (b) 400°C.

것이다. MPVO (0)의 경우도 XRD 결과와 기존 연구와 비교하여 생각해 보면 비록 자가 도핑 되는 수준이 낮기는 하지만 순수한 V_2O_5 에 미량의 VO_2 가 도핑 되어 향상된 전기적 특성을 나타내고 있다. 에탄올 가스(50 ppm)에 대한 감도를 비교해 보면 250°C와 400°C일 때 모두 오히려 MPVO (0)이 가장 높은 감도를 나타내고, 이는 다양한 바나듐 산화물이 혼합되어 있을 때보다 화학 구조상 안정한 V_2O_5 와 아주 미량의 VO_2 로 구성되어 있을 때 가장 우수한 센싱 특성을 나타내는 것으로 생각된다. 이번 연구에서는 다양한 혼합 상에 대한 간단한 전기적 특성과 에탄올 가스 감지 특성에 대해서만 알아보았지만, 추후 연구를 통하여 바나듐 산화물 혼합 상에 대한 우수한 성능을 보이는 microbolometer와 같은 분야에도 적용을 기대하여 본다.

4. 결론

바나듐 산화물은 독특한 전기적·광학적·자기적 특성으로 많은 관심을 받고 있는 물질이다. 하지만 저비용으로 재현성 있는 합성과 제작에 대한 어려움으로 인하여 한계에 부딪히고 있다. 본 연구에서는 대면적으로 증착이 가능한 e-beam evaporator와 간단한 후열처리 공정을 통하여 다양한 상의 바나듐 산화물 박막을 재현성 있게 구현해 내었다. XRD를 통하여 혼합 상들의 구조적 분석을 진행하였고, 전기적 특성과 에탄올 가스에 대한 감도를 측정하여 순수한 VO_2 박막과 MPVO 박막들의 특성을 평가하였으며, 반복 실험을 통하여 재현성 있는 혼합 상 바나듐 산화물 박막의 구조적·전기적 특성을 확인할 수 있었다. 향후 확립된 바나듐 산화물 혼합 상 공정을 바탕으로 가스 센서뿐만 아니라 다양한 분야에 적용이 기대되며 나아가 저비용 대량 생산이 가능한 방식으로 실제 산업에서의 적용도 기대해 본다.

감사의 글

본 논문은 미래창조과학부 정보통신기술진흥센터(No.0126-17-1050, 후각 바이오 정보 기반 감성증강

인터랙티브 콘텐츠 기술 개발)와 한국과학기술연구원 기관고유연구사업 (2E28120, 나노 적층구조제어 스위칭 소재 및 소자 개발)의 지원을 받아 수행된 연구임.

REFERENCES

- [1] K. Schwab, *The Fourth Industrial Revolution* (The Crown Publishing Group, USA, 2017).
- [2] H. Takagi and H. Y. Hwang, *Science*, **327**, 1601 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1182541>]
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B - Condensed Matter*, **64**, 189 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01303701>]
- [4] D. Xiao, W. Zhu, Y. Ran, N. Nagaosa, and S. Okamoto, *Nat. Commun.*, **2**, 596 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms1602>]
- [5] J. Maciejko and G. A. Fiete, *Nat. Phys.*, **11**, 385 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/NPHYS3311>]
- [6] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 1039 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039>]
- [7] Z. Yang, C. Ko, and S. Ramanathan, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**, 337 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100347>]
- [8] C. Wu, F. Feng, and Y. Xie, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 5157 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS35508J>]
- [9] Y. Gao, H. Luo, Z. Zhang, L. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, and C. Cao, *Nano Energy*, **1**, 221 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.12.002>]
- [10] Y. Yue and H. Liang, *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1602545 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201602545>]
- [11] G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, S. Capone, R. Rella, and P. Siciliano, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **15**, 34 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.580471>]
- [12] A. Subrahmanyam, Y.B.K. Reddy, and C. L. Nagendra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 195108 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/19/195108>]
- [13] S. D. Han, H. G. Moon, M. S. Noh, J. J. Pyeon, Y. S. Shim, S. Nahm, J. S. Kim, K. S. Yoo, and C. Y. Kang, *Sens. Actuators, B*, **241**, 40 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.029>]