2008년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집 2008. 7. 16 - 18

Ar/O_2 비에 따른 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ thin film 의 구조적, 유전적 특성

이승환*, 박인길**, 배선기***, 이영희*
광운대학교*, 신성대학**, 인천대학교***

Structural and electrical properties of $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ thin films with Ar/O_2 Ratio

Seung-Hwan Lee*, In-Gil Park**, Seon-Gi Bae***, Young-Hie Lee*
Kwangwoon University*, Shinsung College**, Incheon University***

Abstract - The $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ thin films deposited on Pt/Ti/SiO_2/Si substrates by RF sputtering method with different Ar/O_2 ratio. The $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ thin films were measured electrical and structural properties, fairly good Temperature coefficient of resistance(TCR). It was found that electrical and structural properties, TCR properties of thin films were strongly dependent upon the Ar/O_2 ratio.

The dielectric constant of the $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ thin films with 50/20 ratio were 93 with a dielectric loss of 0.535, respectively.
Also, the TCR values of the $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ thin films with 50/20 ratio were -3.15%/℃.

1. 서 론

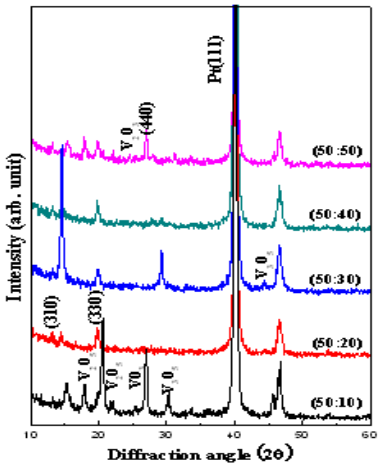
적외선을 검출하여 이용하는 기술은 군사적 용도뿐만 아니라, 의학, 화재 및 가스 누출 경보, 비파괴 시험, 비접촉 온도 측정, 산업 공정 감시 등의 민수용 분야에서 매우 중요하게 응용될 수 있으며, 따라서 이러한 적외선 검출소자에 대한 연구개발이 지난 수십 년 간 계속되어 왔다. 최근에는 냉각장치의 불필요로 인한 소형화, 경량화가 가능한 비냉각형 적외선 감지 소자를 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 발달된 미세가공 기술은 상온에서 동작하며 높은 감지도를 갖는 열 형태의 적외선 감지소자의 제조를 가능하게 하고 있다.[1],[2],[3],[4] 열 형태의 적외선 감지 소자는 이용되는 원리에 따라 볼로미터(bolometer), 열전대(thermopile), 초전검출기(pyroelectric)의 세 가지 형태로 나뉘며, 이 중에서 볼로미터는 기존의 반도체 공정을 이용하여 제조가 가능하며 높은 응답특성을 갖는 등의 장점으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다. 비냉각 적외선 센서에 응용하기 위한 물질로는 낮은 융점과 열처리 온도를 갖는 천이 금속 산화물 중에서 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를 보이고, 높은 TCR 값을 갖는 바나듐 산화물이 적합한 물질이라 할 수 있다.[5],[6],[7] 바나듐 산화물 중에서 가장 일반적이고 상업적인 V_2O_5(Vanadium pentoxide)는 박막 증착이 용이하고 낮은 온도에서 열처리가 가능하며 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를 보이므로 방사에너지 흡수 층 과 조합하여 적외선과 같은 방사 에너지를 검출하는 센서로의 응용이 시도되었고 화학 센서, 열 감지 영상소자 등의 제조를 위한 물질로서 광범위하게 응용되어 왔다.[8] 본 실험에서는 상전이 온도를 낮추기 위해 텅스텐을 첨가한 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막을 Pt/Ti/SiO_2/Si의 기판에 증착하여 Ar/O_2비에 구조적, 전기적 특성에 대해서 연구하였다.

2. 본 론

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용할 세라믹스 타겟을 제조하기 위하여 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 벌크 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발원료는 V_2O_5(순도 99.9%)와 WO_3(순도 99.9%)를 각 조성식에 따라 평량한 후, 분산매인 에틸알콜 과 지르코니아 볼을 이용하여 24시간동안 볼밀 과정을 통해 혼합하였으며, Hot magnetic Stirrer를 사용하여 magnetic bar로 혼합・건조하였다. 건조한 시료를 핸드밀로 혼합・분쇄를 하고 소결성을 향상시키기 위해 시편에 소결제로서 폴리비닐(PVA) 5wt%를 첨가하여 혼합한 후 성형 밀도를 높이기 위해 100mesh의 체로 체치기를 하였다. 소결제를 첨가한 시료는 원통형 금형(ϕ= 2inch)에 분말을 넣고 1000kg/cm^2의 압력으로 성형한 후, 성형한 시료를 300℃/hr.의 승온 속도로 650℃의 소결온도에서 5시간 동안 소결하였다. 제조한 V_2O_5 세라믹스 타겟 을 이용하여 Pt/Ti/SiO_2/Si의 기판 위에 RF Sputtering method를 이용하여 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막을 증착하였다. 증착 시 공정조건으로 증착 압력은 3×10^{-3}[Torr], RF Power는 80[W], 증착 시간은 30[min.]으로 고정하였으며, 산소분압의 조절을 위해 Ar/O_2 비를 50/10에서 50/50으로 변화하여 증착하였다. $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 FE-SEM과 AFM으로 분석하였다. 전극이 형성된 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 온도에 따른 유전특성은 Impedance Analyzer (HP4192A)를 사용하여 측정한 값과 박막의 두께 값을 이용하여 계산하였다.

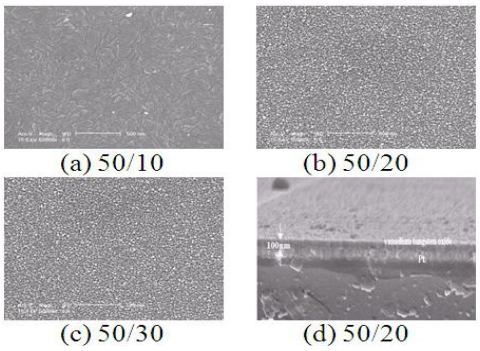
3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar/O_2비에 따른 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. 산소의 비가 증가함에 따라 이차상인 V_2O_3의 피크가 감소하였으며, $V_{1.8}W_{0.2}O_5$상 (440), (330)의 결정화가 진행됨을 나타내고 있다. 산소의 비가 20이상에서는 이차상인 V_3O_5, V_2O_3가 나타났으며 이것은 V-O결합에 영향을 크게 받은 것으로 산소의 영향을 받은 것으로 사료된다. vanadium과 tungsten의 혼합상에서는 조성에 변화와는 관계없이 Ar/O_2비의 산소 양에 의해서 결정된다고 사료된다. 일반적으로 RF sputtering에서 비중이 높거나 원자 결합력이 높은 경우에 스퍼터링 되기 위해서는 보다 높은 Ar 이온의 운동에너지가 요구되며 Ar/O_2비에서 산소비가 높은 경우에는 산소비가 낮은 경우에 비해 Ar 이온의 운동에너지는 낮은 에너지를 가지게 된다. 따라서 산소비가 증가함에 따라 tungsten에 대한 이차상보다 vanadium에 대한 이차상이 증가한 것은 vanadium 원자에 비해 비중이 높은 tungsten 원자가 높은 산소비에 따라 다른 원자들 보다 적게 스퍼터링 되어 나타난 것으로 사료된다. 산소의 비가 증가하게 되면 각 원소간의 반응이 불완전하여 성분원소, 중간상 및 파이로클로상 등의 피크로 인해 유전율 및 유전손실에 영향을 줄 것으로 생각된다.



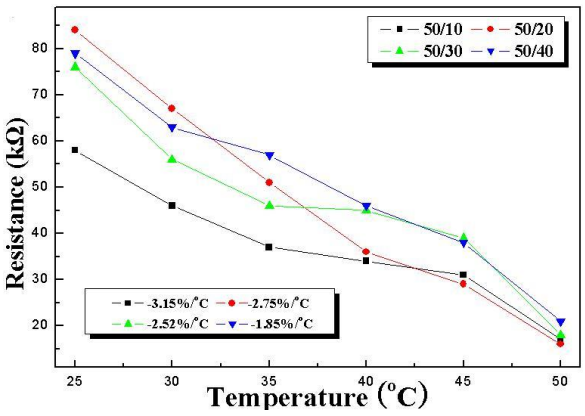
<그림 1> Ar/O_2 비에 따른 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 XRD 회절모양

Ar/O_2비에 따른 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 표면과 단면구조를 FE-SEM을 이용하여 그림 2에 보여주고 있다. 산소의 비가 증가함에 따라 결정 입자가 형성되었으며 Ar/O_2의 비가 50/10인 경우 완전한 상이 생성되지 못한 것으로 사료된다. 박막의 두께는 약 70nm이다.



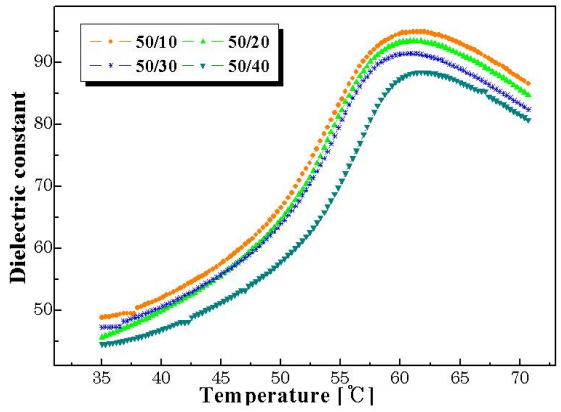
<그림 2> Ar/O_2 비에 따른 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 단면과 표면 구조

Ar/O_2비에 따른 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 산소 증가에 따른 저항변화를 측정하여 상온저항과 TCR값을 그림 3에 나타내었다. 산소의 비가 증가함에 따라 저항이 감소하는 특성을 나타내었으며 이것은 산소의 비에 따라 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$박막 내에 V_2O_3의 상이 V_2O_5의 상으로 변화하여 높은 TCR값을 갖는 산화바나듐 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있다. Ar/O_2비가 50/20인 경우 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 TCR값은 약 -3.15%/℃로 매은 높은 값을 얻을 수 있었으며 이러한 값은 높은 TCR값이 요구되는 적외선 감지소자에 매우 적합한 값이라고 여겨진다.



<그림 3> Ar/O_2 비에 따른 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 TCR값의 변화

온도에 따른 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 유전상수를 그림 4에 나타내었다. 약 60℃ 부근에서 유전율이 증가하였다가 감소하는 것으로 상전이 현상이 나타난 것으로 사료된다. 이것은 산소 분위기에서 증착한 경우 박막 내부의 입자 증대로 인해 유전 및 초전 특성이 향상되었음을 알 수 있다. Ar/O_2의 비가 50/20인 경우 유전상수의 값은 93의 값을 나타내고 있다.



<그림 4> 온도에 따른 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 유전 특성

4. 결 론

RF Sputtering method를 이용하여 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막을 제조하여 Ar/O_2 비에 따른 박막의 구조 및 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 산소의 비가 증가함에 따라 이차상인 V_2O_3, VO_3, 그리고 V_3O_5상의 회절강도는 감소하였으며 정방정계 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$의 (440), (330)회절강도가 증가하였다. 이러한 결과는 산소의 비가 증가함에 따라 V_2O_5의 계열인 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 결정화도가 증가하였으며 산소 공공(oxygen vacancy)의 영향 등의 요인으로 인하여 전기적 특성을 변화시킬 것으로 사료된다. Ar/O_2의 비가 50/20인 $V_{1.8}W_{0.2}O_5$ 박막의 TCR값은 약 -3.15%/℃로 매은 높은 값을 얻을 수 있었으며 이러한 값은 높은 TCR값이 요구되는 적외선 감지소자에 매우 적합한 값이라고 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(제 R-2005-7-094 호)주관으로 수행된 과제임.

[참 고 문 헌]

[1] A. Tanaka, S. Matsumoto, et. al, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 43, (1996) p.1844
[2] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, Appl. Phys. Lett. Vol. 61, (1997) p.2709
[3] Y. Shimizu, K. Nagase, N. Miura, N. Yamazoe, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 29, (1990) p.L1708
[4] 황인수, 최복길 외, JIT ,Vol. 11(2003) p.13
[5] Y. Zhao, Z. C. Feng, Y. Liang, Appl. Phys. Lett. Vol. 71, (1997) p.2227
[6] D. Barreca, J. Electrochem. Soc. Vol. 146, (1999) p.551
[7] F.C. Case, J. Vac. Sci. Technol. Vol. 4 (2002) p.234
[8] J.F. Denatale, P. J. Wood, A.B. Harker, J. Appl. Phys. Vol. 66, (1989) p.5844