

텅스텐을 첨가한 V_{2-x}W_xO₅ 박막의 전기적 특성

남성필*, 노현지*, 이성갑*, 배선기**, 이영희***

*경상대학교, **인천대학교, ***광운대학교

Electrical properties of V_{2-x}W_xO₅ thin film doped Tungsten contents

Sung-Pill Nam*, Hyun-Ji Noh*, Sung-Gap Lee*, Seon-Gi Bea**, Young-Hie Lee***
 *Gyeongsang University, **University of Incheon, ***Kwangwoon University

Abstract - The V_{1.85}W_{0.15}O₅ thin films deposited on Pt/Ti/SiO₂/Si substrates by RF sputtering method exhibited fairly good TCR and dielectric properties. It was found that film crystallinity, dielectric properties, and TCR properties were strongly dependent upon the annealing temperature. The dielectric constants of the V_{1.85}W_{0.15}O₅ thin films annealed at 400°C were 38.11, with a dielectric loss of 1%, respectively. Also, the TCR values of the V_{1.85}W_{0.15}O₅ thin films annealed at 400°C were about -3.45%/K.

1. 서 론

적외선을 검출하여 이용하는 기술은 군사적 용도뿐만 아니라, 의학 분야 등 우리생활의 여러 분야에 매우 중요하게 응용될 수 있으며, 따라서 이러한 적외선 검출소자에 대한 연구개발이 지난 수십 년 간 계속되어 왔다. 최근에 미세가공 기술의 발달과 더불어 많은 수의 배열(FPA)을 갖는 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] 열 형태의 적외선 감지소자는 이용되는 원리에 따라 볼로미터, 열전대쌍, 초전 검출기의 세가지 형태로 나뉘며, 이 중에서 볼로미터는 기존의 반도체 공정을 이용하여 제조가 가능하며 높은 응답특성을 갖는 등의 장점으로 인해 많은 연구가 진행되고 있다. 볼로미터용 적외선 감지층으로는 금속, 산화바나듐, YBaCuO와 SiGe등의 반도체 물질 등 많은 재료들이 있으며, 이러한 재료들 중 상온에서 높은 열저항계수(TCR)를 갖는 산화바나듐이 비냉각형 적외선 감지소자를 위한 가장 적합한 물질이라 할 수 있다. 낮은 저항을 가지며 높은 TCR값을 갖는 산화바나듐 박막의 증착은 비냉각형 적외선 감지소자의 제작에 필수적이라 할 수 있다.[4],[5],[6] V₂O₅는 박막 증착이 용이하고 낮은 온도에서 열처리가 가능하며 넓은 온도 범위에서 우수한 열적 감도를 보이므로 방사 에너지 흡수층과 조합하여 적외선과 같은 방사 에너지를 검출하는 센서로의 응용이 시도되었고 화학 센서, 측온 및 열감지 영상소자 등의 제조를 위한 물질로서 광범위하게 응용되어 왔다.[7] 본 실험에서는 텅스텐을 첨가한 V_{2-n}W_nO₅ 박막을 Pt/Ti/SiO₂/Si의 기판에 증착하여 텅스텐 첨가에 따른 V_{2-n}W_nO₅ 박막을 구조적, 전기적 특성에 대해서 연구하였다.

2. 본 론

본 실험에서는 RF Sputtering method에 사용할 세라믹스 타겟을 제조하기 위하여 V_{2-n}W_nO₅ 벌크 세라믹스를 일반소성법으로 제조하였다. 출발원료는 V₂O₅(순도 99.9%)와 WO₃(순도 99.9%)를 각 조성비에 따라 평량한 후, 분산매로서 에틸알콜과 지르코니아 물을 이용하여 24시간동안 불밀 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 급형(φ= 2inch)에 분말을 넣고 1000kg/cm²의 압력으로 성형한 후, 성형한 시료를 300°C/hr.의 승온 속도로 650°C의 소결온도에서 5시간 동안 소결하였다. 제조한 V₂O₅ 세라믹스 타겟을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si의 기판 위에 RF Sputtering method를 이용하여 V_{2-n}W_nO₅ 박막을 증착하였다. 증착 시 공정조건으로 증착 압력은 3×10⁻³[Torr], RF Power는 80[W], 증착 시간은 30[min.]으로

고정하였으며, Ar/O₂ 비를 50/20으로 고정하여 증착하였다. 텅스텐 첨가량을 서로 달리하여 V_{2-n}W_nO₅ 박막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해 X-선 회절분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 SEM과 AFM으로 분석하였다. 전극이 형성된 V_{2-n}W_nO₅ 박막의 온도에 따른 유전특성은 Impedance Analyser (HP4192A)를 사용하여 측정된 값과 박막의 두께 값을 이용하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착온도에 따른 V_{2-n}W_nO₅ 박막의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. 산소의 비가 증가함에 따라 이차상인 V₂O₃의 피크가 감소하였으며, V_{2-n}W_nO₅상 (220), (001)의 결정화가 진행됨을 나타내고 있다. 산소의 비가 20이상에서는 이차상인 V₃O₅, V₂O₃가 나타났으며 이것은 V-O결합에 영향을 크게 받은 것으로 산소의 영향을 받은 것으로 사료된다. vanadium과 tungsten의 혼합상에서는 조성에 변화와는 관계없이 Ar/O₂비의 산소 양에 의해서 결정된다고 사료된다. 일반적으로 RF sputtering에서 비중이 높거나 원자 결합력이 높은 경우에 스퍼터링 되기 위해서는 보다 높은 Ar 이온의 운동에너지가 요구되며 Ar/O₂비에서 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 파이로클로소 등 피크로 인해 유전율 및 유전손실에 영향을 줄 것으로 생각된다.

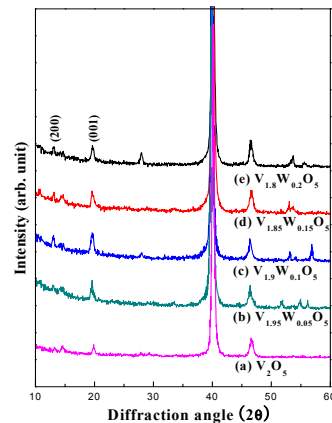


그림 1. 텅스텐 첨가에 따른 V_{2-n}W_nO₅ 박막의 XRD 회절모양

텅스텐 첨가에 따른 V_{2-n}W_nO₅ 박막의 표면을 AFM을 이용하여 그림 2에 보여주고 있다. 텅스텐 첨가가 증가함에 따라 결정입자의 크기 및 거칠기가 증가되었으며 400°C에서 비교적 높은 열증착 온도 때문에 기공이 증가하였다. 이것은 산화 바나듐 박막의 낮은 용점(V₂O₅ : 670°C) 때문에 표면으로부터 바나듐의 out diffusion과 산소와의 반응 정도가 심해져 많은 양의 바나듐이 휘발로 인하여 TCR 값에 영향을 줄 것으로 사료된다. 증착온도가 300°C인 박막의 경우 이차상으로 인하여 완전한 상이 생성되지 못한 것으로 사료된다. 박막의 두께는 약 70nm이다.

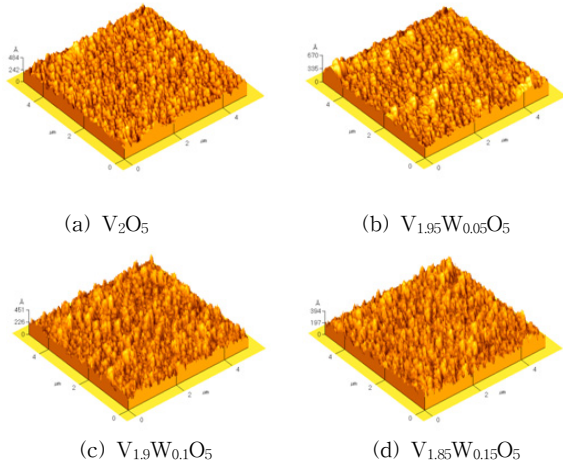


그림 2. 텅스텐 첨가량에 따른 $V_{2-n}W_nO_5$ 박막의 AFM

바나듐 산화막과 텅스텐을 첨가한 $V_{1.85}W_{0.15}O_5$ 박막의 RF-IR 흡수 스펙트럼을 나타내고 있다. 적외선 흡수파장에서 높은 파장 피크는 볼로미터에서 필요한 높은 값을 나타내고 있다. V=O 결합의 확장 진동 모드인 1000cm^{-1} 결합에서 적외선 흡수 피크가 나타났으며 텅스텐을 첨가한 $V_{1.85}W_{0.15}O_5$ 박막에서 흡수율이 증가하였다.

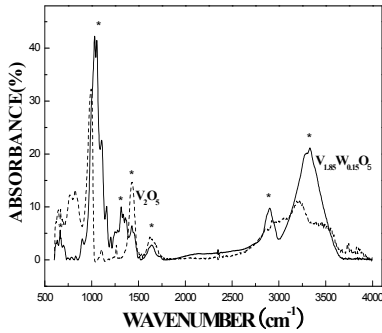


그림 3. $V_{1.85}W_{0.15}O_5$ 박막의 FT-IR 스펙트럼

텅스텐 첨가에 따른 $V_{2-n}W_nO_5$ 박막의 산소 증가에 따른 저항 변화를 측정하여 상온저항과 TCR값을 그림 4에 나타내었다. 텅스텐 첨가가 증가함에 따라 저항이 감소하는 특성을 나타내었으며 이것은 산소의 비에 따라 $V_{2-n}W_nO_5$ 박막 내에 V_2O_3 의 상이 V_2O_5 의 상으로 변화하여 높은 TCR값을 갖는 산화바나듐 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있다. 텅스텐은 금속들 중에서 비교적 높은 저항을 가지고 있으며 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 특성을 가지고 있다. Ar/O₂비가 50/20인 경우 $V_{1.85}W_{0.15}O_5$ 박막의 TCR값은 약 $-3.45\%/^{\circ}\text{C}$ 로 매우 높은 값을 얻을 수 있었으며 이러한 값은 높은 TCR값이 요구되는 적외선 감지소자에 매우 적합한 값이라고 여겨진다.

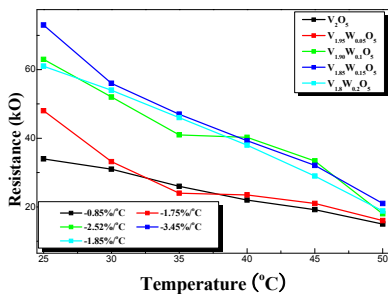


그림 4. 텅스텐 첨가에 따른 $V_{2-n}W_nO_5$ 박막의 TCR값의 변화

주파수에 따른 $V_{2-n}W_nO_5$ 박막의 유전상수를 그림 5에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 증착온도에 따른 $V_{2-n}W_nO_5$ 박막의 유전상수 값은 증가하였으며, 유전손실의 증가는 볼로미터형 비냉각 적외선 검출기에 인가된 전계의 누설전류를 증가시키고 이로 인한 유전손실 잡음을 증가시키므로 개선해야 할 것으로 사료된다. 이러한 유전 손실값의 증가는 증착온도가 증가함에 따라 결함의 형태인 산소 공공의 영향으로 사료된다.

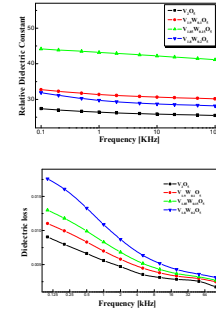


그림 4. 주파수에 따른 $V_{2-n}W_nO_5$ 박막의 유전 특성

4. 결론

RF Sputtering method를 이용하여 텅스텐 첨가에 따른 $V_{2-n}W_nO_5$ 박막을 제조하여 박막의 구조 및 전기적 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. 텅스텐 첨가가 증가함에 따라 이차상인 V_2O_3 , VO_3 , 그리고 V_3O_5 상의 회절강도는 감소하였으며 이것은 열처리 온도가 증가하면서 산소와 바나듐이 반응을 활발히 하여 $V_{1.85}W_{0.15}O_5$ 박막의 결정화에 기인한 것으로 사료된다. 또한, 400°C 이상에서 증착한 $V_{1.85}W_{0.15}O_5$ 박막에서는 결함의 형태인 산소 공공(oxygen vacancy)과 바나듐 휘발에 의해 기공이 증가하였으며 이것은 유전 손실로 증가로 사료된다. 400°C 에서 증착한 $V_{1.85}W_{0.15}O_5$ 박막의 TCR값은 약 $-3.45\%/^{\circ}\text{C}$ 로 매우 높은 값을 얻을 수 있었으며 이러한 값은 높은 TCR 값이 요구되는 저항 볼로미터형 적외선 감지소자에 매우 적합한 값이라고 사료된다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [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. 6 1, (1997) p. 2709
- [3] Y. Shimizu, K. Nagase, N. Miura, N. Yamazoe, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 29, (1990) p. L1708
- [4] Y. Zhao, Z. C. Feng, Y. Liang, Appl. Phys. Lett. Vol. 71, (1997) p.2227
- [5] D. Barreca, J. Electrochem. Soc. Vol. 146, (1999) p.551
- [6] F.C. Case, J. Vac. Sci. Technol. Vol. 4 (2002) p.234
- [7] J.F. Denatale, P. J. Wood, A.B. Harker, J. Appl. Phys. Vol. 66, (1989) p.5844