

NiO를 첨가한 WO₃박막의 미세 구조 거동

김광호 · 나동명 · 최광표* · 박진성[†]

조선대학교, 신소재공학과

*전남 신소재기술산업화 지원센터

The behavior of WO₃ Thin Film on NiO Addition

Gwang-Ho Kim, Dong-Myong Na, Gwang-Pyo Choi* and Jin-Seong Park[†]

Department of Materials science and Engineering, Chosun University, Gwangju, Korea

*JAMIC, Sunchun, Jeonnam, Korea

(2005년 6월 14일 받음, 2005년 7월 15일 최종수정본 받음)

Abstract Thin films of tungsten oxide and nickel oxide were deposited on Al₂O₃/Si-substrate by high vacuum thermal evaporation. The properties of microstructure and crystallinity were analyzed by SEM and XRD respectively. WO₃ films without addition of NiO showed polycrystalline structure after annealing at 500°C for 30 min. There were the cracks between the polycrystalline grains and the crack width was increased with the thickness of WO₃ films. The cracks in the WO₃ films could be controlled by an optimum deposition of NiO on WO₃ films and either less or more than the optimum addition fails to suppress the cracks. A process mechanism to suppress the crack has been discussed.

Key words NiO-WO₃ Thin film, Thermal Evaporation, microstructure control.

1. 서 론

금속 산화물 재료들은 높은 내구성, 고온 안정성, 특이한 전기적 성질 등의 관점에서 금속이나 유기물과 구별되는 뚜렷한 특성때문에 기계적, 전기적, 광학적 재료로 널리 연구되고 있다. 특히 20세기 후반의 전자산업, 그리고 집적화된 전자소자 및 반도체 분야의 핵심 소재로 각광 받고 있다. 전자 소재로의 접근은 고집적화, 저전력 소모, 디지털화에 따른 박막재료의 요구성이 대단히 중요해지고 있다. 이에 따라 벌크 재료 혹은 후막 재료로 널리 사용되었던 산화물 재료의 박막공정 개발과 이에 따른 응용 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)}

이러한 재료들 중 WO₃는 광소재나 기체센서 등의 다양한 용도로 코팅제나 후막소재로 활발히 연구되고 있다.³⁾ 특히 화학저항센서(chemiresistive sensor)는 특정 기체와 센서가 접촉하는 경우 전기저항이 변하는 소자이고 이에 따른 W 원자의 원자가 변화(electrochromic)와 관련된 색조변화가 수반된다.^{4,5)} 기체센서는 CO 혹은 NOx와 같은 환원성 기체와 WO₃입자의 표면 반응 특성을 이용하는 것이므로 입자 크기가 작고 균일한 것이 필수적이다. 그런데 이제까지의 박막 기체 센서의 경우는

WO₃ 증착에만 초점을 맞추고 있어서 미세구조 제어에 따른 특성 연구가 미흡하였다. WO₃ 박막은 물리 화학적인 여러 방법이 시도되고 있지만 열증착방법이 가장 용이한 방법의 하나로 알려져 있다. 그러나 박막화에 따른 특성 특히 미세 구조 제어에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구는 WO₃ 미세구조 제어에 대한 연구로 저항가열식 열증착기(thermal evaporator)로 WO₃ 박막과 NiO 박막을 제조하였고, WO₃박막의 두께 및 NiO의 증착량과 순서에 따른 WO₃ 박막의 성장거동 제어에 관한 내용이다.

2. 실험 방법

시편은 n형의 (100) 실리콘 단결정 위에 Al₂O₃절연막을 형성시키고, 여기에 WO₃ 및 WO₃-NiO 박막을 증착하는 구조, WO₃ 박막 위나 아래에 NiO를 증착하는 구조로 제작하였다. 절연막인 Al₂O₃ 막은 분쇄된 알루미늄 소결체(99.9%, Aldrich Co.)를 전자빔 증발(electron-beam evaporator)법으로 200 nm를 증착하여 열처리하여 사용하였다. 알루미늄 절연막 위의 WO₃ 박막 및 NiO 박막은 고진공 저항가열식 진공증착법을 사용하여 증착하였다. 증발원의 전압은 0.5 V/min씩 증가시키며 WO₃

[†]E-Mail : jsepark@chosun.ac.kr

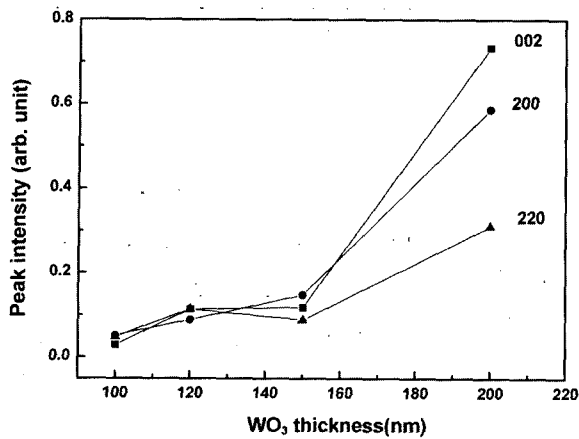


Fig. 3. XRD peak intensity variation as a function of thickness for WO₃ films after annealing.

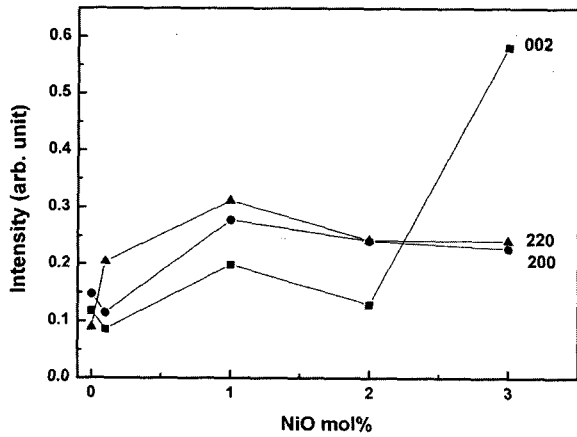


Fig. 4. XRD peak intensity variation as a function of NiO mol% for 200 nm WO₃ films after annealing.

강하게 관측되었다. 피크 비교는 아래 공식과 같이 특정 피크 세기 값을 모든 피크의 세기를 합한 값으로 나누어서 비교하였다.

$$① I_T = \frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}$$

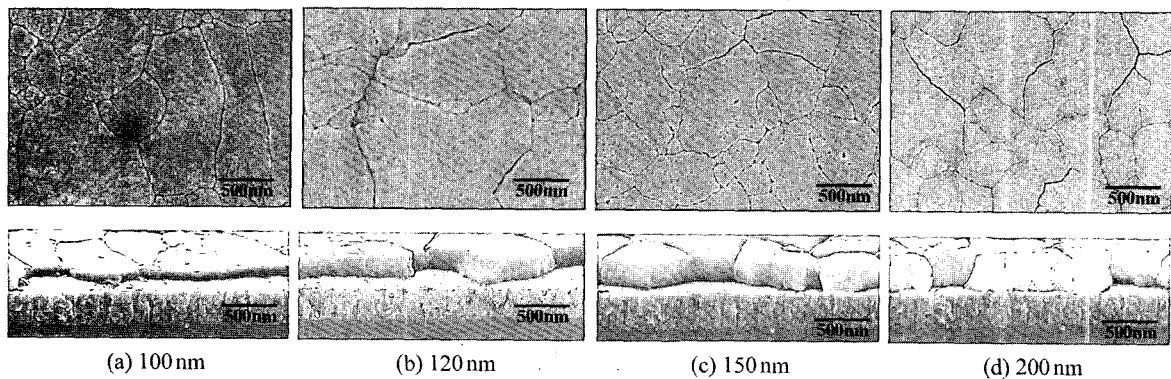


Fig. 5. SEM images as a function of film thickness for WO₃ after annealing.

WO₃를 100 nm(0.25 g), 120 nm(0.5 g), 150 nm(0.75 g), 그리고 200 nm(1.0g) 두께로 증착한 시편을 공기 중에서 30분 동안 500°C에서 열처리한 시편의 표면과 경사각의 SEM 사진을 Fig. 5에 도시했다. 증착 두께 즉 증발시료의 양과 무관하게 각각의 다결정 덩어리 입자 크기와 모양은 거의 유사하고, 두께 증가로 다결정 입자가 약간 작아졌다. 이것은 증착 조건이 WO₃ 시료 양 이외는 모두 같아서 입자 성장이 최종 열처리 과정에 의해 결정된다고 할 수 있다. 입계(grain boundary)처럼 보이는 다결정 입자간 경계 혹은 크랙 폭은 두께 증가로 넓어지는 경향을 나타내고 있다. 즉 입자간 경계는 소결체의 다결정체 입자간 경계(grain boundary)라기 보다는 열처리 중에 작은 단결정 입자들이 성장하며 치밀하게 맞닿게 되고, 열처리 후에 상온 냉각되면서 수축되며 다결정 입자 덩어리로 입자들을 분리 시키는 크랙이 생성된 것으로 판단된다.

WO₃ 막의 두께를 100(0.25 g), 120(0.5 g), 150(0.75 g), 그리고 200(1.0 g)nm 두께로 증착하고, 이 위에 NiO 양을 0.0009 g으로 일정하게 증착시킨 막의 열처리 후의 표면 SEM 사진을 Fig. 6에 도시하였다. 일정량의 NiO 양에 대해서 WO₃ 100 nm와 120 nm 두께에 대해서는 Fig. 5와 같은 다결정 입자간 크랙은 거의 발견하기 어렵고, 작은 입자들이 균일하게 분포한 것을 알 수 있다. 그러나 150 nm와 200 nm 경우는 Fig. 6에서와 같이 여전히 다결정 입자간 크랙이 존재함을 알 수 있고, 특히 200 nm 두께의 경우가 더욱 다결정 입자 덩어리가 크고 크랙도 뚜렷하다.

즉 WO₃ 막 위에 NiO를 증착하므로써 크랙 생성을 억제할 수 있으나 WO₃ 두께 혹은 양이 증가하면 소량의 NiO로는 크랙 발생을 억제할 수 없고 NiO 양 역시 증가해야만 크랙 생성 억제 효과를 얻을 수 있다.

Fig. 6(c)의 WO₃ 150 nm(0.75 g) 박막 위에 NiO 0.0009 g(0.33 mol%)을 증착 시켰음에도 다결정 입자간 크랙 생성이 나타나는 시편에 대해서 NiO 증착량을 증가시킨 경우의 미세구조 변화를 Fig. 7에 도시했다. NiO

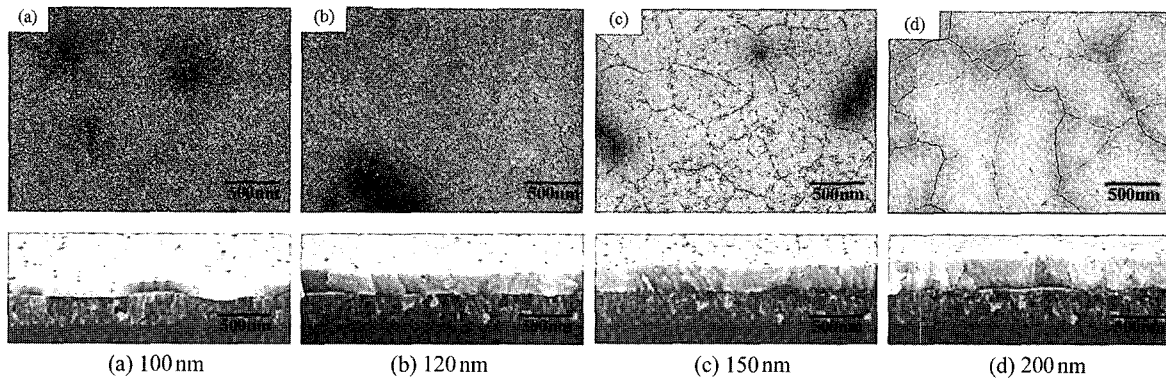


Fig. 6. SEM images as a function of WO₃ film thickness for 0.009 g NiO after annealing.

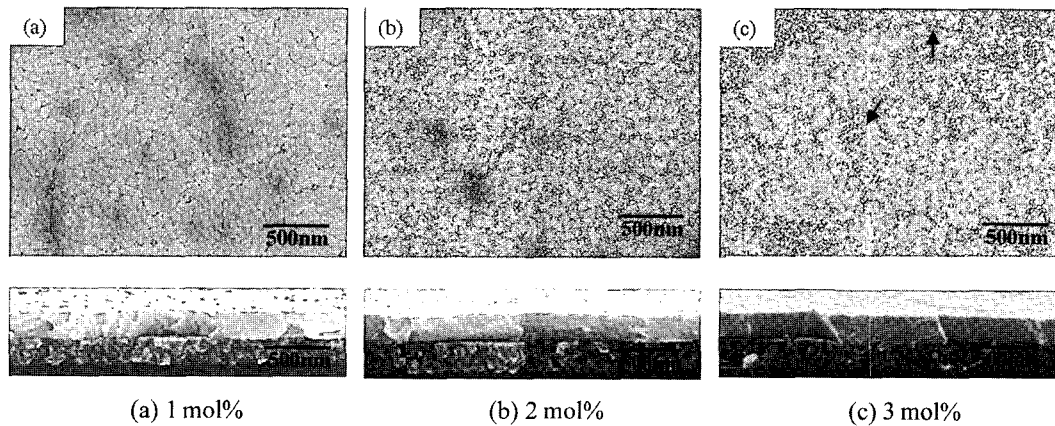


Fig. 7. SEM images of 150 nm WO₃ films for (a) 1 mol%, (b) 2 mol%, and (c) 3 mol% NiO after annealing.

증착량을 1, 2 및 3 mol%로 변화시켰다. 2 mol%까지는 다결정 입자간 크랙을 발견하기 어려우나 3 mol% NiO 막에서는 화살표와 표시된 것과 같이 아래의 WO₃ 막에서 투영된 크랙이 존재한다. 그런데 이 크랙은 NiO와 함께 형성된 것이 아니고 WO₃ 막 위에 NiO 막이 연속적으로 존재해서 아래의 WO₃ 막은 NiO를 증착하지 않은 Fig. 5(c)와 같이 성장하여 다결정 입자간 경계인 크랙이 NiO 막을 통해서 크랙이 투영된 것으로 분석된다. 즉 적정한 양의 NiO를 증착한 경우는 NiO 증착 입자가 개별적인 섬 구조를 이루어 열처리 중에 WO₃와 반응하거

나 단결정 입계에 존재하여 각 미세 입자간 연결성 및 열 충격성을 완화하여 크랙 발생을 억제할 수 있다. 그러나 NiO가 과잉인 경우는 WO₃와의 반응 혹은 입계에 존재하기보다는 NiO 간의 결합에 따른 연속막 형성이 용이하여 크랙 억제 효과가 없는 것으로 판단되고, NiO가 WO₃ 양에 비해 너무 소량인 경우는 WO₃의 핵간의 결합 및 성장에 따른 합체를 적절히 제어하지도 못하고 내열충격성도 줄 수 없어서 다결정 입자간 크랙이 발생하는 것이다.

150 nm 두께를 형성하는 0.75 g의 WO₃ 박막 증착 전

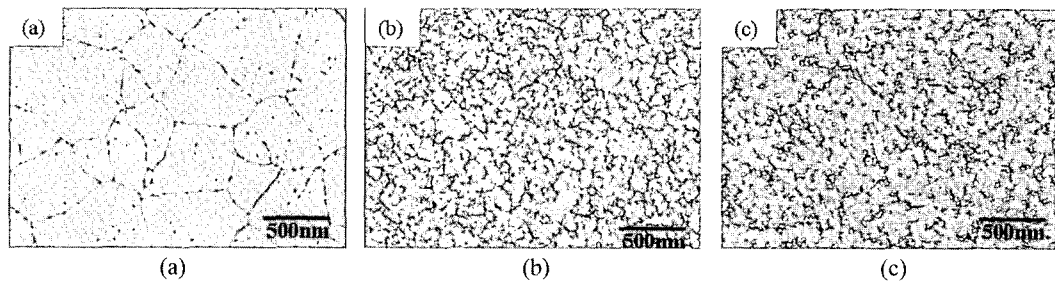


Fig. 8. SEM images with the deposition sequence of NiO and WO₃ on Al₂O₃/Si-substrate. (a) NiO beneath WO₃, (b) NiO on WO₃ and (c) NiO on both sides of WO₃.

이나 후에, 즉 WO₃ 아래나 위에 1 mol% NiO를 각각 증착하여 500°C에서 열처리한 미세 구조 사진을 Fig. 8에 나타냈다. NiO를 WO₃ 막 아래에 먼저 증착한 Fig. 8(a)의 경우는 NiO를 증착하지 않은 Fig. 5(c)와 같이 크랙 억제 효과를 발견할 수 없다. 그러나 NiO를 WO₃ 막 위나 아래와 위 양쪽에 모두 증착한 경우는 작은 단일 입자가 균일하게 분포된 전형적인 산화물 박막의 표면 미세구조를 보여주고 있어서 NiO가 작은 입자들의 뭉침 혹은 크랙 생성을 억제하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 NiO를 WO₃ 막 위에 첨가한 경우가 크랙 발생 억제에 보다 효과적임을 의미한다.

4. 결 론

n형의 (100) 실리콘 단결정 위에 Al₂O₃ 절연막을 형성하고 진공 열증착기(thermal evaporation)로 WO₃ 박막과 NiO 박막을 두께와 순서를 변화시키며 제조하였다.

NiO를 첨가하지 않은 WO₃ 박막은 500°C 30분의 열처리로 다결정체의 박막을 얻을 수 있었고, 다결정체의 박막은 작은 결정립자들이 뭉쳐진 다결체처럼 보이는 부분과 이들을 분리하는 크랙이 존재한다. 크랙은 WO₃ 두께 증가로 더욱 넓어진다.

적절한 NiO 첨가로 WO₃ 박막의 다결정 입자간 크랙

발생을 억제할 수 있다. WO₃ 두께가 증가하면 소량의 NiO로 크랙 발생을 억제할 수 없고, NiO가 과잉인 경우는 WO₃와의 반응이나 입계에 존재하기보다는 NiO 간의 결합에 따른 연속막 형성이 더 안정하여 크랙 억제 효과가 없다. NiO는 WO₃ 박막의 아래보다는 위쪽에 적당량을 형성시키는 것이 WO₃ 박막의 다결정 입자간 크랙 억제 효과가 높다.

감사의 글

본 연구결과는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-03-03) 지원으로 수행되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962).
2. J. S. Suehl, R. Z. Cavicchi, M. Gaiton and S. Semancik, *IEEE Electron Device Letters*, **14**, 118 (1993).
3. X. Q. Xu, H. Shen and X. Y. Xiang, *Thin Solid Films*, **415**, 290 (2002).
4. C. Salanga, H. Weis and M. Wutting, *Thin Solid Films*, **414**, 282. (2002).
5. M. Stolze, B. Camin, T. Galbert, U. Reinholz and L. K. Thomas, *Thin Solid Film*, **409**, 254 (2002).