

## 열처리조건에 따른 VO<sub>2</sub> 후막 급변온도센서의 특성연구

송건화 · 유광수<sup>†</sup>

### Characterization of VO<sub>2</sub> thick-film critical temperature sensors by heat treatment conditions

K. H. Song and K. S. Yoo<sup>†</sup>

#### Abstract

For VO<sub>2</sub> sensors applicable to temperature measurement by using the nature of semiconductor to metal transition, the crystallinity, microstructure, and temperature vs. resistance characteristics were investigated systematically as a function of the annealing condition. The starting materials, vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) powders, were mixed with vehicle to form paste. This paste was screen-printed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates and then VO<sub>2</sub> thick films were heat-treated at 450 °C to 600 °C, respectively, for 1 hr in N<sub>2</sub> gas atmosphere for the reduction. As results of the temperature vs. resistance property measurements, the electrical resistance of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sensor in phase transition range was decreased by 10<sup>3.9</sup> order. The presented critical temperature sensor could be used in fire-protection and control systems.

**Key Words** : vanadium oxide, temperature sensor, critical temperature resistor, thick film

## 1. 서 론

VO, VO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NbO<sub>2</sub>, NiO<sub>3</sub> 등의 여러 산화물은 온도, 압력 등이 변함에 따라 결정구조가 변하여 절연체 및 반도체에서 금속으로 상전이를 일으키는 MIT (Metal-Insulator Transition) 특성을 나타내며, 상전이 구간에서는 급격한 광학적, 전기적 변화를 나타내고, 온도의 가열과 냉각에 따라 hysteresis 특성을 보여준다. 특정 온도 영역에서 전기저항이 10<sup>2</sup>~10<sup>5</sup> order 정도로 급격하게 변하는 산화물 반도체를 CTR (Critical Temperature Resistor)라고 하며 CTR 효과를 나타내는 대표적인 반도체 세라믹 재료로 산화바나듐이 있다<sup>[1]</sup>.

Vanadium-Oxygen system은 산소함량에 따라 안정한 산화물인 VO, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이 있으며 V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>와 VO<sub>2</sub> 사이에는 V<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>(4≤n≤8)의 Magneli 상이 존재하는 복잡하고 다양한 조성을 가지고 있는 계이다. 그 중에서 VO<sub>2</sub>는 온도가 증가함에 따라 결정구

조가 상전이 점인 68 °C에서 단사정 결정구조에서 정방정 결정구조로 변화한다. 이는 반강유전체에서 상유전체로 상전이될 때 V-O-V결합이 공유결합에서 금속결합으로 변하기 때문이라고 알려졌다. 이러한 MIT의 특성을 이용하여 온도센서 및 정보기록매체용으로 응용할 수 있는데 VO<sub>2</sub> 소자는 상전이 부근에서 온도계수가 큰 특성과 저항급변특성을 이용한 온도센서 및 온도스위치로서 화재경보장치 또는 배터리 등의 과열 보호장치로 이용가치가 높다<sup>[2-4]</sup>. 하지만, 특히 박막의 경우에 화학센서로도 응용이 가능한데<sup>[5-6]</sup>, 최적의 열처리 조건으로 안정된 VO<sub>2</sub> 상을 얻기가 쉽지 않다.

본 연구의 목적은 화재경보장치 또는 과열방지장치로 실용화시킬 수 있는, 상전이 온도에서 충분한 저항변화를 갖는 고성능의 VO<sub>2</sub> 급변온도센서 및 온도스위치 제조에 있다. 본 연구에서는 이와 같은 특성을 얻기 위하여 열처리 조건 변화에 따른 특성 즉, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 출발물질로 사용하여 VO<sub>2</sub> 상 형성, 온도-저항특성에 미치는 영향을 N<sub>2</sub>가스의 주입량, 열처리 온도 및 시간, 퍼징(purging) 온도 등의 변수에 따라 체계적으로 고찰하였다.

서울시립대학교 신소재공학과(Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul)

<sup>†</sup>Corresponding author: ksyoo@uos.ac.kr

(Received : August 31, 2007, Accepted : October 16, 2007)

## 2. 실험방법

시편의 제조에는 출발물질로 고순도의  $V_2O_5$ (99.6%, Aldrich)를 사용하였으며, High Energy Ballmilling (FRITSCH, Planetary mill P-6)을 통하여 얻은 미세한 파우더를 vehicle(56 wt%  $\alpha$ -terpinel, 27 wt% 2-butoxy ethoxy, 11.5 wt% polyvinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate, 16.5 wt% polyethylene glycol)과 함께 질량비로 파우더:vehicle=1:0.7의 비율로 Shaker (FINEPCR, Vortex mixer)를 이용하여 24시간동안 혼합하여 페이스트(paste)화 하였다. 혼합된 페이스트를 Silk-Screen Printing법으로 알루미늄 기판위에 후막으로 입혔다. 이 시편을 열처리 시 최적의  $N_2$ 가스 주입량과 퍼징온도를 알아보기 위하여 가스량( $l/min$ )을 2, 3, 5로 변화시켰고, 퍼징온도는 25 °C, 50 °C, 60 °C로 변화시켜 가면서 실험하였다. 또한  $N_2$  분위기에서 1시간 동안 각각 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C로 열처리하였다. 특히 정밀한 가스 주입량과 열처리 온도를 제어하기 위해 반도체공정에 사용되는 furnace( $N_2$  annealing tube)를 사용하였으며, 소자와의 연결 도선은 0.1 mm의 Pt wire를 Silver paste를 이용하여 접합하였다.

시편의 결정상의 유무를 판단하기 위하여 X선 회절 분석을 측정하였으며, 이때 사용한 X선 회절장치(Burker, D8 discover)는  $CuK\alpha_1$ 의 파장을 사용하였고 측정회절각은  $2\theta = 20 \sim 80^\circ$  범위로 하였다. 결정상은 JCPDS 카드와 비교에 의해 확인하였으며, 시편의 미세구조는 FESEM(Hitachi, S-4300)을 이용하여 관찰하였다. 시편의 전기적 특성으로 온도-저항특성을 측정하였다. 이때 온도의 변화에 따른 전기저항 특성 측정시 가장 중요한 것은 정확한 온도의 제어 및 측정이다. 온도-저항특성 측정은 Climatic Chamber(Vötsch, VC4018)를 사용하여 25 °C~55 °C와 75 °C~100 °C 영역에서는 1 °C/min, 상전이점 부근인 55 °C~75 °C 영역에서는 0.1 °C/min의 승온 및 감온속도를 유지하면서 시편의 온도-저항 특성을 측정하였다. 이때, 시편의 정확한 온도를 측정하기 위해 시편 바로 옆에 K-type의 열전대를 놓고 기록계(Yogokawa, MV-100)를 통해 센서의 전기저항과 온도를 동시에 측정하였다. 온도의 증가함에 따라 전기저항의 특성은 상온인 25 °C와 상전이온도인 70 °C를 기준으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은  $VO_2$  시편의 열처리 온도에 따른 X선회절 분석도로서, 환원분위기에서 열처리한 후에는  $VO_2$ 상

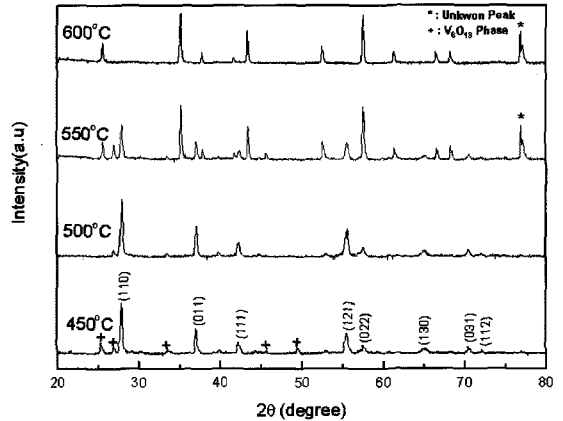


그림 1.  $VO_2$  온도센서의 X선 회절도

Fig. 1. XRD diffraction patterns of the  $VO_2$  temperature sensors.

이 결정화되어 나타났으며  $V_2O_5$ 에서  $VO_2$ 로의 상변화를 보면 다음과 같다.  $V_2O_5$ ,  $V_3O_7$ ,  $V_4O_9$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $VO_2$ 의 순서로 환원과정을 거친다<sup>[3]</sup>. 환원분위기에서 500 °C로 열처리한 후에는  $VO_2$ 상(JCPDS No. 44-0253)이 결정화되어 나타났지만 450 °C 열처리시  $VO_2$ 로 완전히 환원되지 않은 미량의  $V_6O_{13}$ 상이 관찰되었다. 550 °C 이상에서는 주 결정상의 피크의 위치가 변하였고, 새로운 결정상(unknown peak)이 나타났다. 그 이유는 아직까지 확인하지 못하였으며, 본 온도-저항 특성 실험에서는 450 °C와 500 °C에서 열처리한 시편을 사용하였다.

그림 2는 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM으로 찍은 사진이다. 그림 2의 450 °C 시편에서는 미세한 결정립 구조를 나타내었으며, 열처리 온도에 따른 미세구조의 차이는 큰 변화를 보이지 않았으며, 평균 결정립 크기는 약 1.5  $\mu m$ 이었다.

CTR의 특성은 온도가 증가함에 따라 전기저항이 어떤 온도에서  $10^2 \sim 10^5$  order 정도로 급격히 감소하는 것인데, 그 이유는  $VO_2$ 계의 경우 저항이 급격히 변하는 부근의 온도에서 결정구조의 변화로 반도체성에서 금속성으로 변하기 때문이다<sup>[7]</sup>.

그림 3은 열처리 온도에 따른  $VO_2$  온도센서의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다. 이때 예비실험결과를 참고하여, 열처리시 가스주입량은 2  $l/min$ 으로, 퍼징 온도는 60 °C로 고정하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 저항변화의 폭은 증가하였고 열처리 온도가 550 °C부터 점점 감소하여 600 °C에서는  $10^3$  order정도로 감소하였으며, 이는 다른 연구자들의 결과와도 일치함을 알 수 있었다<sup>[8]</sup>. 또한 상전이 온도에서 그래프의 기울기가 매우 날카로운 것을 볼 수 있는데 이것은 그만큼 반응

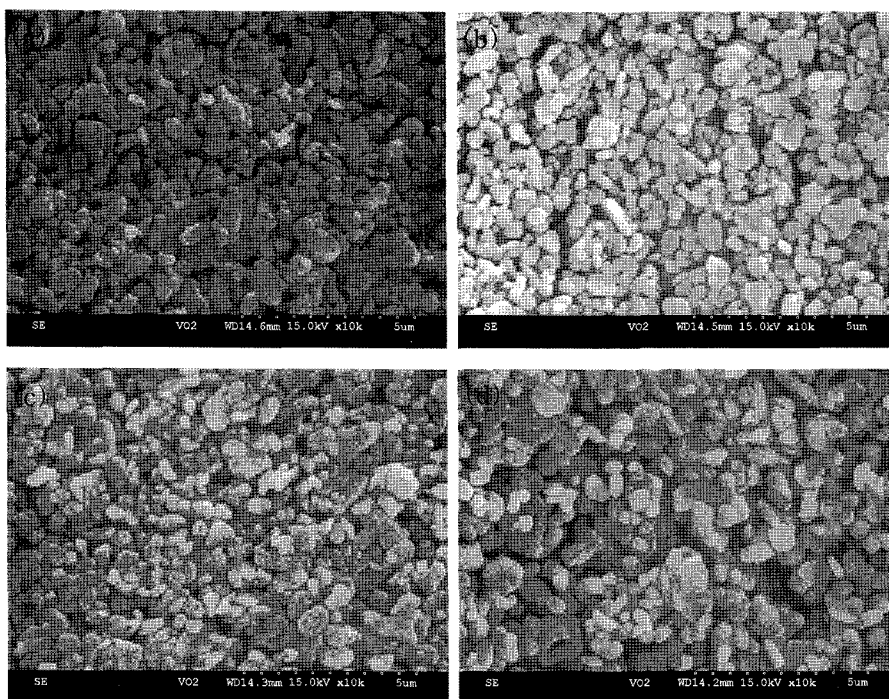


그림 2. 열처리 온도에 따른 시편의 SEM사진; (a) 450 °C, (b) 500 °C, (c) 550 °C, (d) 600 °C  
 Fig. 2. SEM images of the samples for various annealing temperatures.

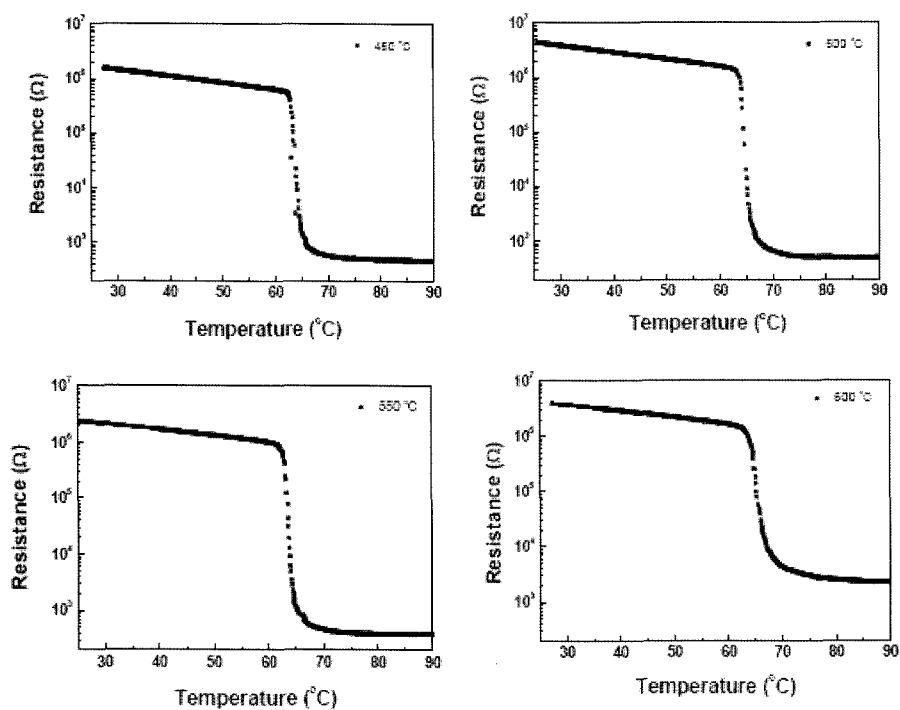


그림 3. 열처리 온도에 따른 VO<sub>2</sub> 온도센서의 전기적 특성.  
 Fig. 3. Electrical properties of VO<sub>2</sub> temperature sensors by the change of annealing temperatures.

성이 크다는 것을 의미한다. 이 결과를 그림 1의 X선 회절분석도와 비교할 때 500 °C에서 높은 결정화도를 나타내었으며 전기적 특성도  $10^{3.9}$  order로 가장 큰 값을 나타내었다. 열처리 온도가 그 이상일 때는 다른 상이 생김으로 인하여 전기적 특성이 저하되는 것으로 사료된다.

표 1에 따라 열처리시 주입되는 가스량에 따른 특성 측정결과를 그림 4에 나타내었다. 이때 열처리 온도와 퍼징 온도는 각각 450 °C와 60 °C이었다. 조건 1(Gas Quantity : 2 l/min, Process Temperature 450 °C)의 경우에는 가스량이 충분하지 않아 환원되지 않았음을 알 수 있다. 조건 2(Gas Quantity : 3 l/min, Process Temperature 450 °C)와 조건 3(Gas Quantity : 5 l/min, Process Temperature 450 °C)에 대한 결과를 보면 조건 2에서는 약  $10^{3.6}$ 의 저항변화를 확인하였으나, 조건 3에서는 과도한 환원으로 인하여 저항의 급격한 변화를

표 1. N<sub>2</sub> 가스량에 따른 공정조건

Table 1. Process Condition by N<sub>2</sub> Gas Flow Rate

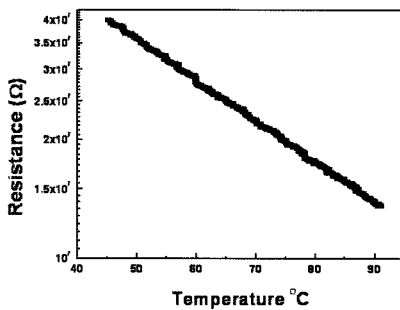
	Gas Quantity (l/min)	Process Temperature (°C)
Process 1	2	450
Process 2	3	450
Process 3	5	450

표 2. 퍼징 온도에 따른 공정조건

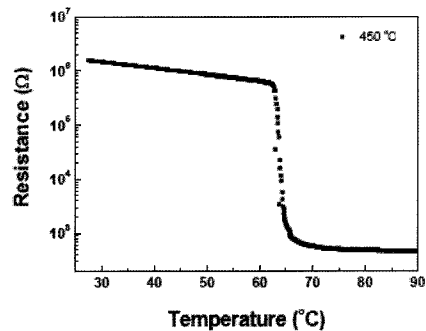
Table 2. Process Condition by Purging Temperature

	Purging Temperature (°C)	Process Temperature (°C)
Process 4	25	500
Process 5	50	500
Process 6	60	500

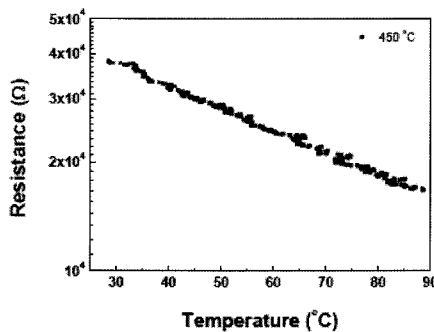
보이지 않는 것으로 보아 제조공정시 주입되는 적절한 가스량을 확인할 수 있었다.



(a) Process 1



(b) Process 2



(b) Process 3

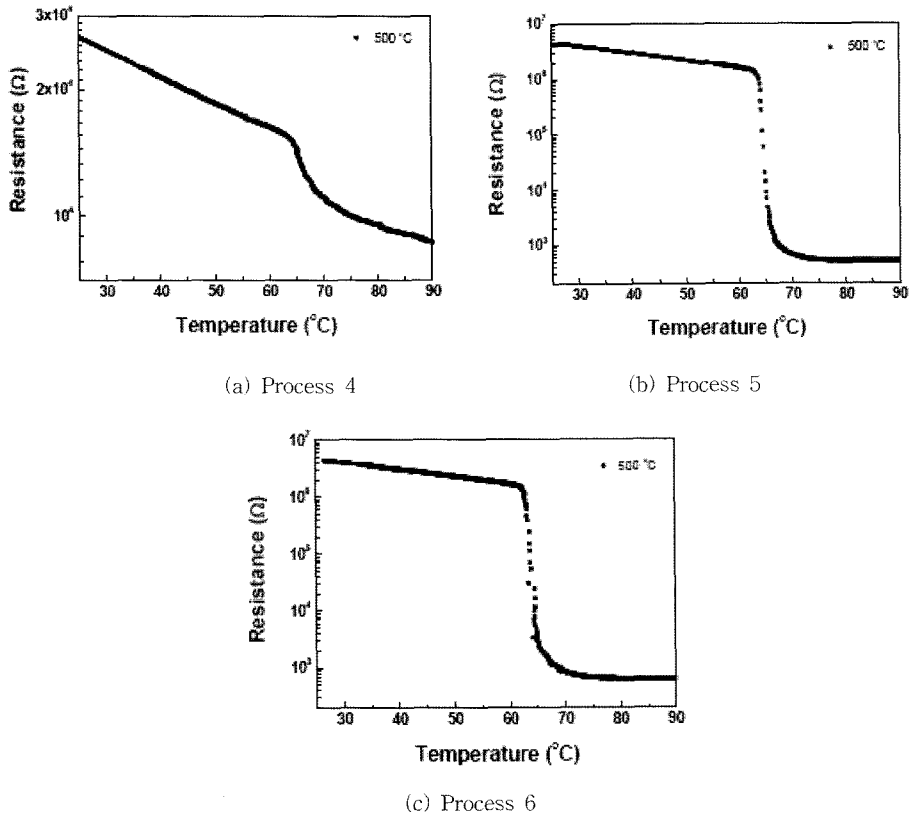
(a) Process 1 (Gas Quantity : 2 l/min, Process Temp. at 450 °C)

(b) Process 2 (Gas Quantity : 3 l/min, Process Temp. at 450 °C)

(c) Process 3 (Gas Quantity : 5 l/min, Process Temp. at 450 °C)

그림 4. N<sub>2</sub> 가스량에 따른 VO<sub>2</sub> 온도센서의 전기적 특성

Fig. 4. Electrical properties of VO<sub>2</sub> temperature sensors by the change of N<sub>2</sub> gas flow rate.



(a) Process 4 (Purging Temp. at 25°C, Process Temp. at 500°C)  
 (b) Process 5 (Purging Temp. at 50°C, Process Temp. at 500°C)  
 (c) Process 6 (Purging Temp. at 60°C, Process Temp. at 500°C)

그림 5. 퍼징 온도에 따른 VO<sub>2</sub> 온도센서의 전기적 특성

Fig. 5. Electrical properties of VO<sub>2</sub> temperature sensors by the change of purging temperatures.

표2는 시편의 적절한 퍼징 온도를 찾기 위한 공정조건을 나타내었다. 퍼징은 열처리공정 전에 상온에서 N<sub>2</sub>가스를 주입하여 시편이 들어가 있는 furnace안의 내부를 N<sub>2</sub>분위기로 조성하여 주는 것이다. N<sub>2</sub>는 환원성 가스로서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 소자를 VO<sub>2</sub> 소자로 환원시키기 위해 필요하다. 그림 5는 퍼징시 온도를 제외한 동일한 조건의 공정으로 하여 측정된 그래프이다. 안정적이고 균일한 조건을 갖는 소자생산을 위해서는 퍼징 온도에 관한 소자특성의 의존성을 줄여야한다. 그 결과 50°C 이상의 퍼징 온도에서 상당한 영향을 주며 최적의 온도는 60°C에서 공정진행시 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 출발물질로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 파우더를 이용한 열처리조건에 따른 VO<sub>2</sub> 후막 급변온도센서의 전기적 특성을 고찰하였다. X선 회절 분석결과, 500°C에서 열처리 하였을 때 VO<sub>2</sub>로의 환원과 결정화도가 가장 우수하였으며 SEM을 통한 미세구조 분석은 큰 차이를 나타내지 않았다. 전기적 특성인 온도-저항특성은 500°C일 때 저항 변화가 10<sup>3.9</sup> order로 가장 큰 값을 나타내었으며, 이는 X선 회절 분석결과와도 일치하였다. 정밀한 가스 주입량을 제어하기 위해 반도체공정에 사용되는 furnace를 사용하였으며 최적의 N<sub>2</sub>가스 주입량은 3 l/min이었다. 퍼징시 온도의 환원된 VO<sub>2</sub> 소자에 주는 영향을 실험한 결과, 60°C일 때 퍼징 온도에

다른 소자특성의 의존도가 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구에서 측정 데이터 정리를 도와준 최정운, 김한지 연구원에게 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [1] C. H. Griffiths and H. K. Eastwood, "Influence of stoichiometry on the metal-semiconductor transition in vanadium dioxide", *J. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 5, pp. 2201-2206, 1974.
- [2] 유광수, 김종만, 정형진, "반도성 VO<sub>2</sub>계 급변온도센서의 전기적 특성", 한국세라믹학회지, 제30권, 제10호, pp. 866-870, 1993.
- [3] Y. Muraoka, Y. Ueda, and Z. Hiroi, "Large modification of the metal-insulator transition temperature in strained VO<sub>2</sub> films grown TiO<sub>2</sub> substrates", *J. Phys and Chem. of Solids*, vol. 63, pp. 965-967, 2002.
- [4] J. B. Goodenough and H. Y-P. Hong, "Structures and a two-band model for the system V<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>", *Physical Review B*, vol. 8, no. 4, pp. 1323-1331, 1973.
- [5] T. Marutama and Y. Ikuta, "Vanadium dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition from vanadium (III) acetylacetonate", *J. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 5073-5078, 1993.
- [6] G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, S. Capone, R. Rella, and P. Siciliano, "Properties of vanadium oxide thin films for ethanol sensor", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, no. 1, pp. 34-38, 1997.
- [7] Y. Ningyi, L. Jinhua, and L. Chenglu, "Valence reduction process from sol-gel V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to VO<sub>2</sub> thin films", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 191, pp. 176-180, 2002.
- [8] J. Verkelis, Z. Bliznikas, K. Breive, V. Dikinis, and R. Sarmaitis, "Vanadium oxides thin films and fixed-temperature heat sensor with memory", *Sensors and Actuators A*, vol. 68, pp. 338-343, 1998.



송 건 화(宋 建 和)

- 1957년 1월 15일생
- 1984년 2월 청주대학교 전자공학과 졸업 (공학사)
- 1991년 2월 연세대학교 대학원 졸업 (공학석사)
- 2005년~현재 서울시립대학교 대학원 박사과정
- 1984년~2000년 대우전자(주) VCR 연구소 선임연구원
- 2000년~2002년 우성기업(주) 연구소장
- 2002년~현재 티네스트 대표
- 주관심분야 : 센서, 액츄에이터
- e-mail: khsong@tnest.co.kr



유 광 수(劉 光 洙)

- 1957년 1월 15일생
- 1981년 2월 한양대학교 무기재료공학과 (공학사)
- 1983년 2월 서울대학교 무기재료공학과 (공학석사)
- 1991년 8월 에리조나주립대학교 재료공학(공학박사)
- 1983년~1984년 현대산업전자(주) 반도체사업부 사원
- 1984년~1987년 한국과학기술원 무기재료연구실 연구원
- 1991년~1995년 한국과학기술연구원 세라믹스연구부 선임연구원
- 1995년~현재 서울시립대학교 신소재공학과 교수
- 1998년~현재 한국세라믹학회 편집간사, 총무운영이사, 수석운영이사, 감사 역임, (現)이사
- 2002년~현재 한국센서학회 학술이사 역임, (現)편집위원장
- 2005년~2007년 서울시립대학교 산업기술연구소 소장
- 2007년~현재 서울시립대학교 공과대학 학장/ 산업대학원 원장
- 2007년~현재 한국공과대학장협의회 부회장
- 주관심분야 : 세라믹센서, 압전세라믹스, 연료전지, 이차전지
- e-mail: ksyoo@uos.ac.kr