

적외선 센서로의 응용을 위한 반도체 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막의 제작 및 전기적 특성

Fabrication and Electrical Properties of Semiconducting YBa₂Cu₃O_{7-x} thin Film for Application of IR Sensors

정재운* · 조서현* · 이성갑†
(Jae-Woon Jeong · Seo-Hyeon Jo · Sung-Gap Lee)

Abstract - YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films were fabricated by the spin-coating method on SiO₂/Si substrate using an alkoxide-based sol-gel method. The structural and electrical properties were investigated for various 1st annealing temperature. Due to the formation of the polycrystalline single phase, synthesis temperature was observed at around 720°C - 800°C. YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films with the 1st annealing temperature of 450°C~500°C showed the single XRD patterns without the second phase, such as YBa₂Cu₄O₈. The thickness of films was approximately 0.23 μm~0.27 μm. Average grain size, resistance and temperature coefficient of resistance (TCR) of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films with the 1st annealing temperature of 500°C were 0.27 μm, 59.7 MΩ and -3.7 %/K, respectively.

Key Words : YBCO, Bolometer, Thin film, TCR

1. 서 론

최근 의료, 항공, 군사, 우주 산업 등의 발달과 함께 기기의 특성 또한 첨단화됨에 따라 각종 적외선 검지소자의 연구가 활발히 진행되어 지고 있다. 특히 Bolometer형 적외선 센서는 입사된 적외선 신호가 열적으로 고립된 검지부에 흡수되어 물질의 온도 변화에 따른 전기저항의 변화가 발생하는 특성을 이용한 것으로, 일반적으로 1.6μm ~ 수mm 영역의 검지 파장 범위를 가지며, 상온에서 동작 가능하며, 제조공정이 간단한 특징을 가지고 있어, 양자형 적외선 센서를 대신하여 의료용 및 군사용으로의 응용을 위해 많은 연구가 진행되어 지고 있다. Bolometer형 적외선 센서는 금속이나 반도체 및 초전도체 재료의 온도 변화에 따른 저항의 변화 특성을 이용한 resistive bolometer 형태로 연구되고 있다 [1]. 최근에는 Titanium, Vanadium oxide 및 YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO) 박막 등을 이용하여 bolometer형 적외선 센서로의 응용 가능성에 대한 연구가 일부 진행되어지고 있다. 그러나 Titanium 박막은 온도저항계수가 0.28%/K로 적외선 입사에 따른 감도성능이 낮은 단점이 있으며, Vanadium oxide는 산화물의 결정학적 불안정성으로 인해 스퍼터링법이나 증착법과 같은 일반적인 박막 제조공정으로는 단일 조성의 박막을 제작하기 힘든 단점이 있다 [2]. 그러나 우수한 초전도(superconductivity) 특성을 가지는 것으로 알려져 있는 YBCO 물질은 입사 적외선에 대해 약 3.5~4%/K의 높은

저항온도계수 특성과 함께 낮은 누설전류 특성을 가지고 있어 bolometer형 적외선 센서로의 응용 가능성이 높은 재료로 보고되고 있다 [3]. 이러한 우수한 전기적 특성을 갖는 YBCO 물질은 기본 조성에 대한 산소함량에 따라 초전도체, 반도체 및 절연체의 특성을 가지며, 적외선 검출기로서의 응용을 위해서는 산소이온의 조성비가 0.3~0.5의 범위를 갖는 반도체의 특성을 가져야 한다 [4][5]. 따라서 본 연구에서는 YBCO 박막의 제조공정을 변화시킴에 따라 반도체 YBCO 시편을 제작하고자 하며, 제작된 시편의 구조적, 전기적 특성을 측정하여 bolometer형 적외선 센서로의 응용 가능성에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 솔-젤법으로 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막을 제작하였으며, 사용된 출발 물질로 Yttrium acetate [Y(CH₃COO)₃·4H₂O], Barium hydroxide [Ba(OH)₂·8H₂O], Copper acetate [Cu(CH₃COO)₂·H₂O]를 조성식에 따라 1:2:3의 혼합비로 칭량하였으며, 용매는 8:1 비율로 propionic acid와 propyl amine을 혼합하여 사용하였다. 용액의 농도는 0.6몰로 고정하였으며, 균일한 반응과 점도 조절을 위해 dietanolamine을 첨가하여 교반한 뒤 24시간 에이징시켜 코팅용액을 제작하였다. 또한 SiO₂/Si 기판을 세척하기 위해 trichloroethylen, acetone, ethyl alcohol 순으로 초음파 세척기에서 1분씩 세척한 후, 220°C에서 5분간 건조시켰다. 그 후, YBCO 코팅용액을 스프인코터를 이용하여 SiO₂/Si 기판위에 3,000rpm으로 20초간 코팅한 뒤, 240°C에서 5분간 건조하여, YBCO 박막을 제작하였으며, 이와 같은 코팅과 건조공정을 수 회 반복

* 준 회원 : 경상대 공대 세라믹공학과 석사과정
† 교신저자, 시니어회원 : 경상대 공학원 세라믹공학과 교수
E-mail : lsgap@gnu.ac.kr
접수일자 : 2012년 6월 26일
최종완료 : 2012년 8월 23일

하여 원하는 두께의 박막을 제작하였다. 박막의 열처리 분위기는 산소와 아르곤의 비율을 5:5로 하였으며, 500°C에서 1차 열처리를 한 후, 750°C에서 2차 열처리를 하여 YBCO 박막을 제작하였다. 이와 같이 제작된 박막을 bolometer형 적외선 센서로의 응용 가능성을 조사하기 위해 XRD (x-ray diffraction)와 FE-SEM (field emission scanning electron microscope)을 이용하여 구조적 특성을 측정하였으며, LCR meter(Fluke 6306, USA)와 Electrometer(Keithley 6517A, USA)을 사용 전기적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 솔-젤법으로 제작한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 코팅 용액을 승온속도 10°C/min으로 하여 상온에서 900°C까지 열분석한 결과를 나타낸 것이다. 140°C와 400°C 부근의 흡열반응 피크는 H_2O 와 acid/amine 등의 유기물의 증발에 따른 결과이며, 720°C 부근에서의 발열피크는 $BaCO_3$ 가 BaO 와 CO_2 로 분해되는 것에 기인한 것이다. 또한 800°C 부근에서의 발열 피크는 과잉 열처리에 의한 Y_2O_3 의 단일상 형성에 기인한 것으로 판단된다 [6]. 이상의 결과로부터 본 연구에서는 $BaCO_3$ 가 분해되면서 균일한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 단일상의 합성이 이루어지는 720°C와 800°C 사이의 온도인 750°C에서 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 2차 열처리를 행하였다.

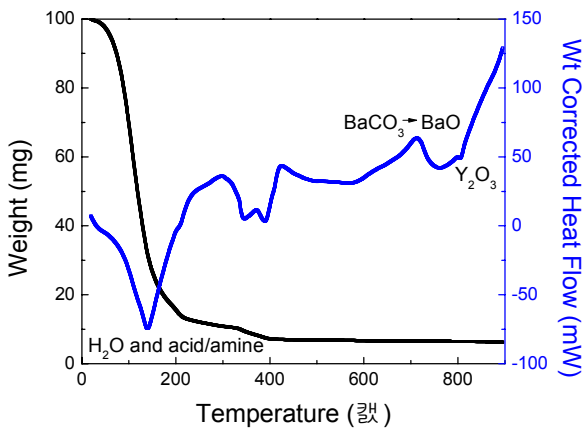


그림 1 솔-젤법으로 합성한 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 코팅 용액의 TG-DTA 곡선
 Fig. 1 TG-DTA curves of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ coating solution prepared by sol-gel method.

그림 2는 1차 열처리 온도 변화에 따른 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 X-선 회절 분석을 나타낸 것이다. 1차 열처리 온도가 400°C인 경우, 낮은 열처리 온도에 의해 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 상이 형성되지 않았으며, 일부 $BaCuO_2$ 의 미반응 물질이 관찰되었다. 열처리 온도가 450°C~500°C의 경우에는 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 의 단일상이 형성되었으며, 550°C에서는 과잉 열처리 온도에 의한 2차상 ($YBa_2Cu_4O_8$)이 형성되는 것을 알 수 있었다. 특히 1차 열처리온도가 450°C~500°C에서는 본 연구에서 얻고자 하는 반도체 특성을 가지는 $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ 상이 형성되는

것을 확인 할 수 있었다.

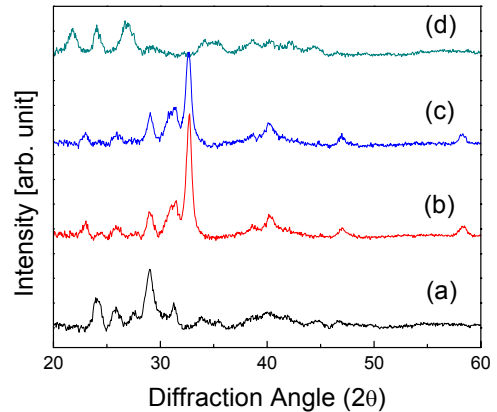


그림 2 1차 열처리 온도에 따른 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 X-선 회절 모양: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C.
 Fig. 2 XRD patterns of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin film as a function of 1st annealing temperature: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, and (d) 550°C.

그림 3은 1차 열처리 온도에 따른 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 표면 미세구조를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타내었으며, 500°C에서 60nm의 최대 평균 결정립의 크기를 나타내었다. 그러나 열처리 온도가 550°C에서는 오히려 결정립의 크기가 감소하는 특성을 나타내었다. 일반적으로 시편의 열처리 온도가 증가함에 따라 시편의 각 구성원소의 활성화 에너지 증가로 인해 반응의 촉진되어 결정립의 크기가 증가하는 특성을 나타낸다. 그러나 550°C에서 열처리한 시편의 경우에는 과잉 온도로 인한 $YBa_2Cu_4O_8$ 과 같은 2차상의 형성으로 인해 결정립의 크기가 감소한 것으로 판단된다.

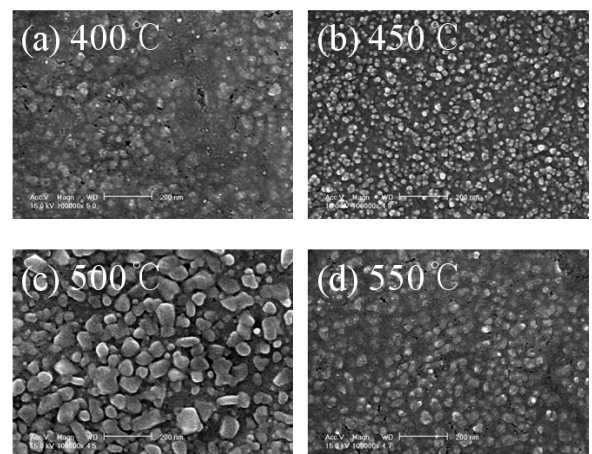


그림 3 1차 열처리 온도에 따른 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ 박막의 표면 미세구조: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C.
 Fig. 3 Surface SEM micrographs of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin film as a function of 1st annealing temperature: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, and (d) 550°C.

그림 4은 1차 열처리 온도에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 박막의 단면 미세구조를 나타낸 것이다. 열처리온도에 따른 박막의 두께는 약 $0.23 \mu\text{m} \sim 0.27 \mu\text{m}$ 를 나타내었으며, 열처리온도에 따른 의존성은 관찰되지 않았다. 제작된 모든 시편에서 평탄한 표면구조를 나타낸 반면, 박막내부에 기공이 분포하는 것이 관찰되었다. 일반적으로 이와 같은 박막 내부의 기공은 입사된 적외선이 박막 전체로 분산되는 것을 방해하는 역할을 함에 따라 센서의 감도특성을 감소시키게 된다. 따라서 우수한 적외선 감지 특성을 얻기 위해서는 치밀한 미세구조를 갖는 시편의 제작이 필요하며, 향후 지속적인 제조공정의 개선을 통해 치밀하고 균일한 미세구조를 갖는 시편을 제작하고자 한다.

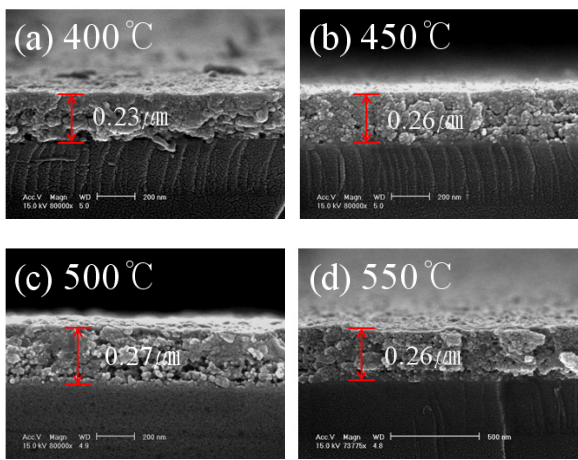


그림 4 1차 열처리 온도에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 박막의 단면 미세구조: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C.

Fig. 4 Cross-sectional SEM micrographs of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film as a function of 1st annealing temperature: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, and (d) 550°C.

그림 5는 1차 열처리 온도에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 박막의 저항특성과 저항온도계수 특성을 나타낸 것이다. 박막의 전기저항을 저온챔버(ESPEC SH-241, USA) 내에서 -10°C 에서 50°C 까지 온도 변화에 따라 측정하였다. 모든 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 박막에서 온도가 증가함에 따라 전기저항이 감소하는, 전형적인 반도체 물질의 NTCR (negative temperature coefficient of resistance) 특성을 나타내었다. 1차 열처리 온도가 증가함에 따라 시편의 전기저항과 저항온도계수는 증가하는 경향을 나타내었으며, 500°C에서 열처리한 시편의 경우 각각 $59.7 \text{ M}\Omega$, $-3.7 \text{ \%}/\text{K}$ 의 최대값을 나타내었다. 이는 그림 3의 표면 미세 구조 분석에서 언급한 바와 같이 1차 열처리온도가 증가함에 따라 단결정성의 결정립 크기가 증가함에 따른 현상으로 생각된다. 그러나 550°C에서 열처리한 시편의 경우에는 결정립 크기의 감소 즉, 비정질상의 결정입계층이 상대적으로 증가함에 따라 시편의 전기저항 및 저항온도계수 특성이 감소하는 것으로 판단된다.[7]

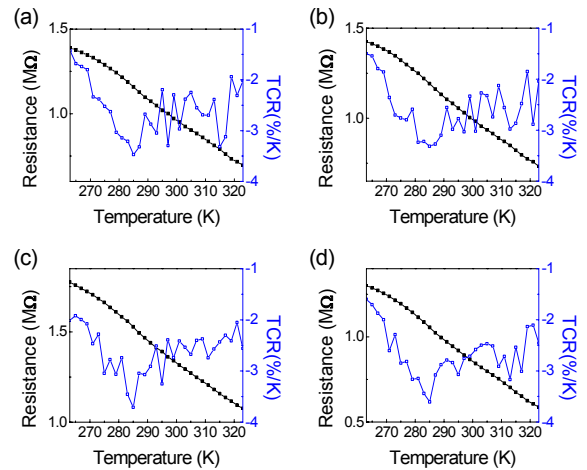


그림 5 1차 열처리 온도에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 박막의 전기저항과 저항 온도계수: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, (d) 550°C.

Fig. 5 Electrical resistance and TCR properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films as a function of 1st annealing temperature: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, and (d) 550°C.

그림 6은 1차 열처리 온도에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 박막의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 인가 전압이 증가함에 따라 전류가 선형적으로 증가하는 오옴성 전도 특성을 나타내었다. 그러나 인가전압이 변화함에 따라 전류-전압 특성의 기울기가 변화하는 특성을 나타내었으며, 이는 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 박막과 Ag 전극과의 일 함수 차에 의해 발생한 현상으로 생각되며, 이에 대한 지속적인 연구가 진행 중에 있다.

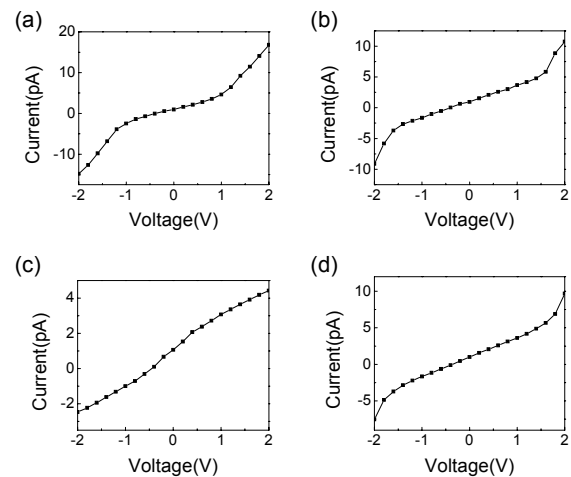


그림 6 1차 열처리 온도에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 박막의 전류-전압특성: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, and (d) 550°C.

Fig. 6 I-V characteristics of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films as a function of 1st annealing temperature: (a) 400°C, (b) 450°C, (c) 500°C, and (d) 550°C.

4. 결 론

본 연구에서는 반도체 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막을 볼로미터형 적외선 센서로 응용하기 위해 솔-젤법으로 제작하였으며, 1차 열처리 온도에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다. 열분석결과 균일한 YBa₂Cu₃O_{7-x} 단일상의 합성온도는 720°C와 800°C 사이인 것으로 관찰되었다. X-선 회절분석 결과, 미반응 및 2차상 등이 없는 균일한 박막 제작을 위한 1차 열처리온도는 450°C~500°C 부근으로 관찰되었으며, 550°C의 경우에는 YBa₂Cu₄O₈과 같은 2차상이 형성되었다. 1차 열처리온도에 따른 박막 두께의 의존성은 관찰되지 않았으며, 모든 시편에서 평탄한 표면구조를 나타내었다. 제작된 모든 YBa₂Cu₃O_{7-x} 박막에서 온도가 증가함에 따라 전기저항이 감소하는 전형적인 반도체 물질의 NTCR 특성을 나타내었으며, 인가 전압이 증가함에 따라 전류가 선형적으로 증가하는 오옴성 전도 특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2011년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-03-2011-0223).

참 고 문 헌

- [1] J. L. Tissot, M. Vilain, A. Crastes, S. Tinner, A. Larre, O. Legras, and J. J. Yon, "Uncooled IRFPA with high performance and low thermal time constant", Proc. SPIE, vol. 5612, p25-28, 2004
- [2] N. A. Khan, M. Z. Iqbal and N. Baber, Solid State Commun. 92 (1994) 607.
- [3] A. Dasgupta, S. Ghosh, and S. Ray, "Highly conductive p-type microcrystalline silicon carbide prepared by photochemical vapour deposition," in J. Mater. Sci. Lett. 14, p. 1037, 1995
- [4] M. Longhin, A. J. Kreisler, and A. F. Degardin, "Semiconducting YBCO thin films for uncooled terahertz imagers," Materials Science Forum, vol. 587 - 588, pp. 273 - 277, 2008.
- [5] A. Mahmood, D. P. Butler, and Z. Celik-Butler, "Micromachined bolometers on polyimide," Sens. Actuators A, vol. 132, pp. 452 - 459, 2006.
- [6] T. T. Thuy, S. Hoste, G. G. Herman, K. De Buysser, P. Lommens, J. Feys, D. Vandeput, I. Van Driessche, "Sol-gel chemistry of an aqueous precursor solution for YBCO thin films," J Sol-Gel Sci Technol, vol. 52, pp.124-133, 2009
- [7] J. Y. Yang, "A Research on How to Optimize the Level of the TCR and 1/f Noise Which Occur in the Polycrystalline Silicon Film Used as a Bolometer Resistor", Master's thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology(2006)

저 자 소 개



정재운(鄭再垸)

2011년 경상대학교 세라믹 공학과 졸업.
 현재 경상대학교 세라믹 공학과 석사 과정
 Tel : 010-4042-3883
 E-mail : anijgh@naver.com



이성갑(李成甲)

1985년 광운대학교 전자재료공학과 졸업
 1987년 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(석사), 1992년 광운대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(박사). 현재 경상대학교 세라믹 공학과 교수.
 Tel : 055-772-1687
 E-mail : lsgap@gnu.ac.kr



조서현(趙誦賢)

2011년 경상대학교 세라믹 공학과 졸업.
 현재 경상대학교 세라믹 공학과 석사 과정
 Tel : 010-6250-1512
 E-mail : musicjsh@gmail.com