

비냉각형 적외선 센서로 응용하기 위한 반도체성 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 박막의 열처리 온도에 따른 구조적 전기적 특성

이태호¹, 이성갑^{1,a}, 여진호¹, 정혜린¹

¹ 경상대학교 세라믹공학과

Structural and Electrical Properties of Semiconducting YBCO Thin Film Annealed at Various Temperatures for Uncooled Infrared Sensor Application

Tae-Ho Lee¹, Sung-Gap Lee^{1,a}, Jin-Ho Yeo¹, and Hye-Rin Jung¹

¹ Department of Ceramic Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received July 29, 2013; Revised August 26, 2013; Accepted September 11, 2013)

Abstract: YBCO thin films on SiO_2/Si substrate were fabricated by spin-coating of an alkoxide-derived precursor and heat treatment. The structural and electrical properties of the YBCO films were investigated as functions of annealing temperature at 600~800°C. Although YBCO single phase was not synthesized, dense films of YBCO matrix phase and minor second phases have been successfully fabricated at the annealing temperatures of 650~800°C. Thickness and temperature coefficient of resistance (TCR) of YBCO thin films with annealing temperature of 750°C were 0.31 μm and -2.92%/°C, respectively.

Keywords: Semiconducting YBCO, Thin film, Sol-gel

1. 서 론

최근에 적외선을 산업에 응용하는 연구가 활발히 진행되어 있다. 2차 세계대전 이후로 군사용으로서의 적외선 센서 수요가 증대되면서 관련 기술의 개발이 가속화되었다. 현재 사용되고 있는 적외선 센서의 종류는 크게 양자형과 열형 두 가지로 분류할 수 있다. 양자형 센서는 빛을 이용하기 때문에 감도가 좋고 응

답 속도가 빠르지만 상온에서의 격자 진동에 의한 감도 저하가 문제가 된다.

이러한 이유로 냉각을 해서 사용해야 되기 때문에 제조단가가 비싸진다는 단점이 있다. 열형 센서는 물질의 온도 변화에 따른 특성을 이용한 센서인데, 양자형 센서 보다 성능은 떨어지나 상온에서도 사용 가능하다는 점 때문에 보편적으로 활용될 수 있다. 이 열형 센서 중에서 bolometer형 적외선 센서는 입사된 적외선 신호가 단열된 감지막 부분에 흡수되어서 온도가 상승하면 전기저항의 변화가 발생하는 특성을 이용한 것으로, 파장의 간섭을 받지 않는다는 점과 상온에서 동작 가능하고, 제조 공정이 간단해 제조 단가가 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 이러한 이유

a. Corresponding author; lsgap@gnu.ac.kr

때문에 양자형 적외선 센서를 대신해서 의료용, 민수용 및 군수용으로의 응용을 위해 많은 연구가 진행되고 있다 [1]. 최근에는 titanium, vanadium oxide 및 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) 박막 등을 이용하여 bolometer형 적외선 센서로의 응용 가능성에 대한 연구가 일부 진행되고 있다. 그러나 titanium 박막은 비저항온도계수가 $0.28\%/^\circ\text{C}$ 로 적외선 입사에 따른 감도 성능이 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 특성을 가지는 것으로 알려져 있는 YBCO 물질은 입사 적외선에 대해 약 $2\sim 3\%/^\circ\text{C}$ 의 높은 비저항온도계수 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 과잉 산소량이 $x = 0\sim 0.5$ 의 조성 범위가 되어 반도체의 특성을 가져야 한다 [4,5]. 따라서 본 연구에서는 YBCO 박막의 제조공정의 제어를 통해 반도체 시편을 제작하고 제작된 시편의 구조적 전기적 특성을 측정해 bolometer형 적외선 센서로의 응용 가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 솔-젤법(습식)으로 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 박막을 제작하였으며, 사용된 출발 물질로 yttrium acetate [$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], barium hydroxide [$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$], copper acetate [$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]를 조성식에 따라 1:2:3의 혼합비로 칭량하였으며, solvent는 6:1 비율로 propionic acid와 propyl amine을 혼합하여 사용하였다. 용액의 농도는 0.3 mol/L 로 고정하였으며, solvent에 칭량한 powder를 첨가하고 120°C 에서 2시간 용해시키고 안정화를 위해 60°C 에서 다시 2시간 교반한다. 이때 3구 플라스크에 질소를 1 cc/min 씩 주입하고 가스 배출구에 냉각수를 흘려 증발하는 수분과 solvent를 응결, 배출시켰다. 농축된 용액은 균일한 반응과 점도 조절을 위해 diethanolamine을 3 wt% 첨가하여 교반한 뒤 24시간에 이징시켜 코팅용액을 제작하였다. 그리고 SiO_2/Si 기판을 세척하기 위해 trichloroethylen, acetone, ethyl alcohol

순으로 초음파 세척기에서 1분 씩 세척한 후, 220°C 에서 5분간 건조시켰다. 그 후, YBCO 코팅용액을 스펀 코터를 이용하여 SiO_2/Si 기판 위에 $3,000 \text{ rpm}$ 으로 20초 간 코팅한 뒤 100°C 로 5분 건조 후 240°C 에서 5분간 건조하여 YBCO 박막을 제작하였으며, 이와 같은 코팅과 건조 공정을 5회 반복하여 원하는 두께의 박막을 제작하였다. 박막의 열처리 분위기는 산소와 아르곤의 비율을 5:5로 하였으며, 500°C 에서 1차 열처리를 한 후, 750°C 에서 2차 열처리를 하여 YBCO 박막을 제작하였다. 이와 같이 제작된 박막을 bolometer형 적외선 센서로의 응용 가능성을 조사하기 위해 XRD (X-ray diffraction)와 FE-SEMfield 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 만든 YBCO 코팅용액을 승온 속도 10°C/min 으로 25°C 에서 900°C 까지 열 분석한 그림이다. 150°C 부근에서 나타나는 큰 흡열 피크는 물과 solvent (propionic acid, propyl amine)의 증발이고 400°C 부근의 흡열 피크는 유기물의 증발에 의한 것으로 분석된다. 이후 650°C 부근에서의 흡열 피크는 BaCO_3 가 BaO 와 CO_2 로 분해되기 때문에 나타나는 피크다. 이후 800°C 부근의 흡열피크 이후 발열피크는 과잉 열처리에 의한 Y_2O_3 의 단일상 형성에 기인한 것으로 판단된다 [6]. 이 TG/DTA 분석 결과를 참고하여 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 사이의 온도에서 2차 annealing을 진행했다.

그림 2는 열처리 온도 변화에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 박막의 X-선 회절 패턴의 변화를 나타낸 것이다. $650\sim 800^\circ\text{C}$ 모든 열처리 온도에서 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ 피크가 관찰되었으며 BaO_2 와 같은 2차상도 함께 성장하는 것을 확인하였다. 열처리 온도 600°C 에서 열처리한 경우 어느 정도 결정화는 진행되었으나 더 뚜렷한 tetragonal상을 얻기 위해 열처리 온도를 증가시켰다. 700°C 이상에서는 미세한 피크들이 많이 분포하는 것으로 미루어 YBCO로 합성되지 못한 Ba, Cu와 같은 이차상이 증가하였다. 750°C 에서 YBCO 주피크인 32° 의 intensity값이 높았지만 800°C 에서는 intensity값이 낮아지고 peak의 모양도 넓어진 것으로 보아 750°C 에서 제작한 YBCO의 시편이 결정성이 상대적으로 좋다고 사료된다.

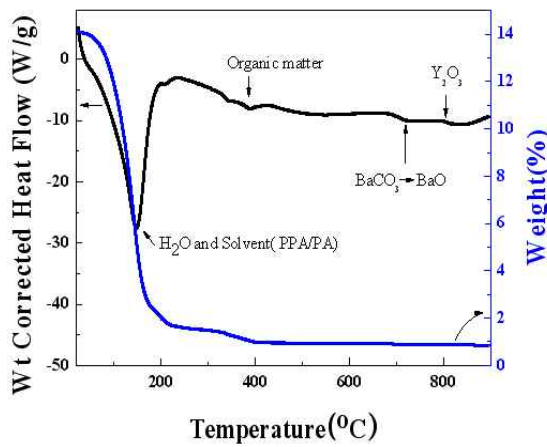


Fig. 1. TG-DTA curves of the YBCO coating solution prepared by sol-gel method.

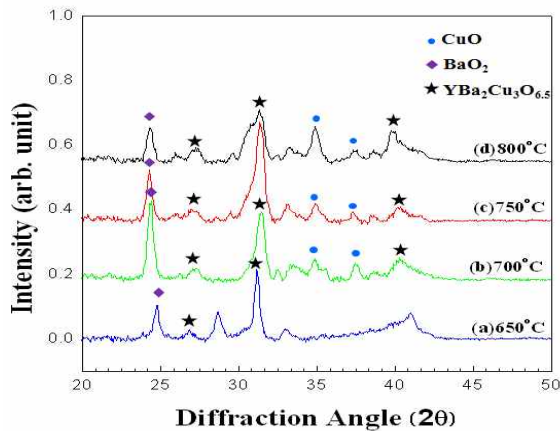


Fig. 2. Change in XRD patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ thin films with annealing temperature: (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C, and (d) 800°C.

그림 3은 열처리 온도에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 박막의 표면 미세구조를 나타낸 그림이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 결정들이 뚜렷해지는 경향을 나타내었으며, 열처리 온도가 650°C에서는 결정들이 알갱이처럼 모여 있다가 700°C 이상의 열처리 온도가 되면 결정들이 조밀한 표면을 구성하는 것을 나타낸다. 750°C에서 가장 조밀한 표면을 나타냈으며 800°C 이상의 시편의 표면에 박막의 균열이 발생한 것을 확인할 수 있다. 이것은 과잉 열처리로 인해 박막이 수축해 균열이 발생한 것으로 판단된다.

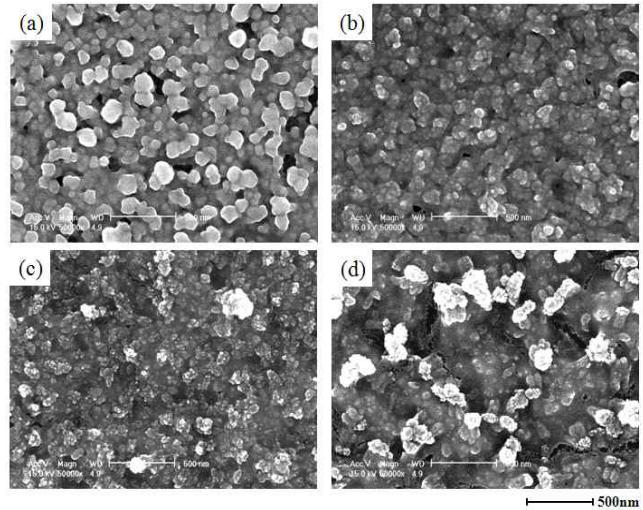


Fig. 3. SEM images of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ thin films annealed at various temperatures: (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C, and (d) 800°C.

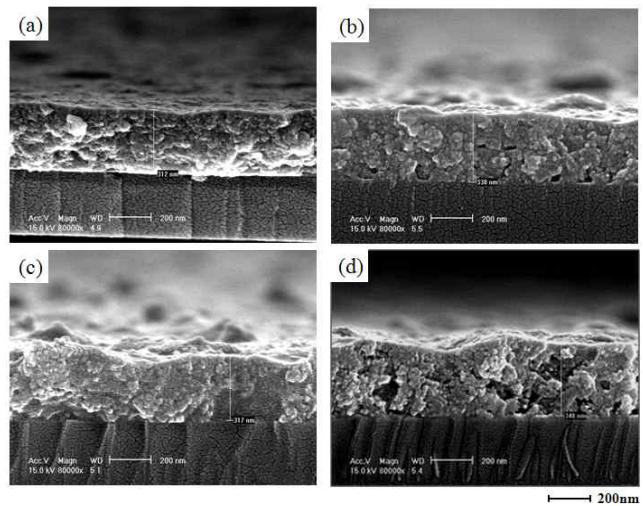


Fig. 4. Cross sectional SEM of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ thin films annealed at various temperatures: (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C, and (d) 800°C.

그림 4는 열처리 온도에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 박막의 단면 미세구조를 나타낸 그림이다. 열처리 온도에 따른 박막의 두께는 약 312 nm~348 nm를 나타내었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 표면 평탄도가 감소하였다. 800°C의 시편은 표면의 요철과 함께 조밀함이 낮아진 내부를 확인할 수 있었다. 파단면 관찰에서는 열처리에 따라 박막의 두께는 320 nm 전후로서, 열처리 온도에 따른 유의한 변화는 관찰되지 않았다.

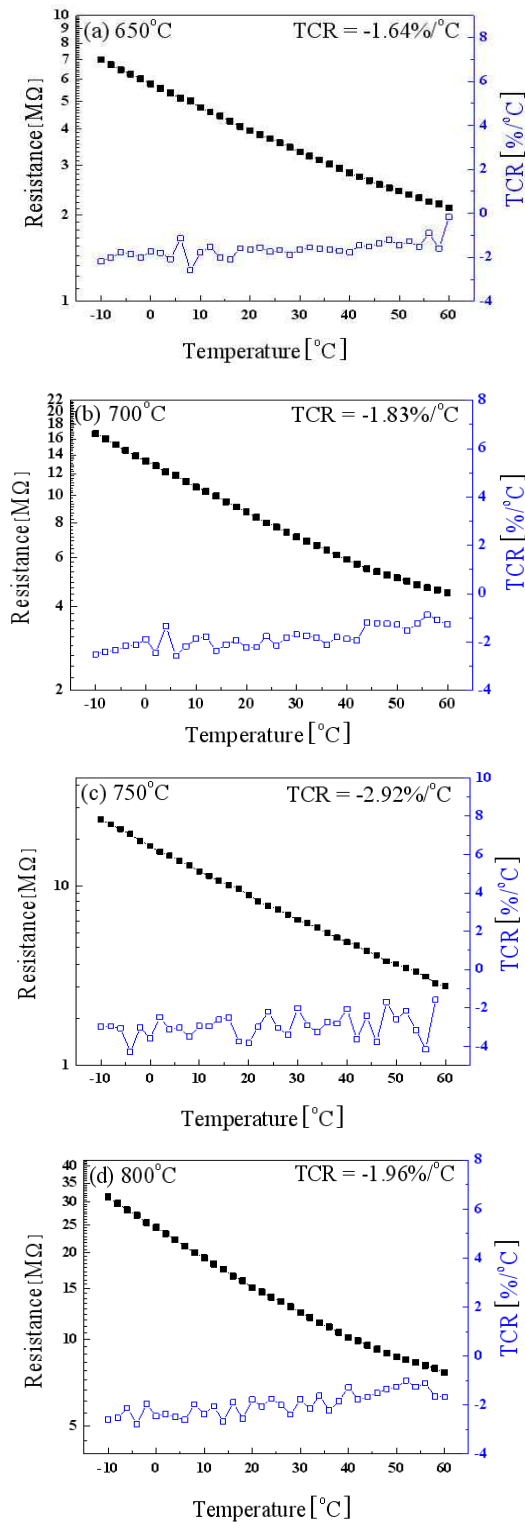


Fig. 5. Resistance and TCR of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ thin films as functions of annealing temperature: (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C, and (d) 800°C.

그림 5는 열처리 온도에 따른 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 박막의 저항과 온도저항계수 특성을 나타낸 그림이다. 박막의 표면 저항을 저온 챔버 (ESPEC SH-241, USA) 내에서 -10°C 에서 60°C 까지 온도 변화에 따라 측정하였다. 모든 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 박막에서 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 NTCR (negative temperature coefficient of resistance) 특성을 나타내었다. 이는 반도체 물질에서 나타나는 특성이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 시편의 저항과 온도저항계수는 증가하는 경향을 나타내었다. 그림 2의 X-선 회절 패턴의 변화에서 YBCO의 가장 뚜렷한 피크를 나타낸 750°C 에서 열처리한 시편의 경우 상온 저항 $23.4 \text{ M}\Omega$ 이고, $-10 \sim 60^\circ\text{C}$ 의 TCR이 $-2.92\%/^\circ\text{C}$ 의 최댓값을 나타내었다. 이후 800°C 열처리 온도의 시편은 균열로 인해서 저항이 커지고 온도저항계수가 낮아지는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 반도체성 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 박막을 비냉각형 bolometer형 적외선 센서로 응용하기 위해서 솔-젤법으로 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 박막을 제작하였으며 열처리 온도에 따른 구조적 전기적 특성을 관찰하였다. 열분석 결과 균일한 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 합성온도는 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 사이의 온도인 것으로 관찰되었다. X-선 회절분석 결과 700°C 이상에서 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ peak가 관찰되었지만 미반응 및 2차상도 같이 관찰되었다. 제작한 박막의 두께는 320 nm 전후였고 750°C 에서 제작한 시편이 가장 조밀한 표면을 형성하고 있었다. 제작한 모든 박막에서 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 NTCR 특성을 나타내어 반도체 특성을 나타냄을 확인하였다. 750°C 에서 열처리한 시편의 상온 저항 값은 $23.4 \text{ M}\Omega$ 이고, $-10 \sim 60^\circ\text{C}$ 의 온도저항계수는 $-2.92\%/^\circ\text{C}$ 의 최댓값을 나타내었다.

감사의 글

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

REFERENCES

- [1] J. L. Tissot, M. Vilain, A. Crastes, S. Tinner, A. Larre, O. Legras, and J. J. Yon, *Proc. SPIE*, **5612**, 25 (2004).
- [2] N. A. Khan, M. Z. Iqbal, and N. Baber, *Solid State Commun.*, **92**, 607 (1994).
- [3] A. Dasgupta, S. Ghosh, and S. Ray, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 1037 (1995).
- [4] M. Longhin, A. J. Kreisler, and A. F. Degardin, *Materials Science Forum*, **587**, 273 (2008).
- [5] A. Mahmood, D. P. Butler, and Z. Celik-Butler, *Sens. Actuators A*, **132**, 452 (2006).
- [6] T. T. Thuy, S. Hoste, G. G. Herman, K. De Buysser, P. Lommens, J. Feys, D. Vandeput, and I. Van Driessche, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **52**, 124 (2009).