

MOD법으로 제조된 Copper Manganite 박막의 구조 및 NTCR 특성

이귀웅^{1,2}, 전창준^{1,3}, 정영훈^{1,a}, 윤지선¹, 남중희¹, 조정호¹, 백종후¹, 윤종원²

¹ 한국세라믹기술원 전자소재융합본부 지능형전자부품팀

² 단국대학교 신소재공학과

³ 경기대학교 재료공학과

Micro-structure and NTCR Characteristics of Copper Manganite Thin Films Fabricated by MOD Process

Kui Woong Lee^{1,2}, Chang Jun Jeon^{1,3}, Young Hun Jeong^{1,a}, Ji Sun Yun¹, Joong Hee Nam¹,
Jeong Ho Cho¹, Jong Hoo Paik¹, and Jong-Won Yoon²

¹ Intelligent Electronic Component Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
Seoul 153-801, Korea

² Department of Advanced Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

³ Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received June 2, 2014; Revised June 10, 2014; Accepted June 18, 2014)

Abstract: Copper manganite thin films were fabricated on SiN_x/Si substrate by metal organic decomposition (MOD) process. They were burned-out at 400°C and annealed at various temperatures (400 ~ 800°C) for 1h in ambient atmosphere. Their micro-structure and negative temperature coefficient of resistance (NTCR) characteristics were analyzed for micro-bolometer application. The copper manganite film with a cubic spinel structure was well developed at 500°C which confirmed by XRD and HRTEM analysis. It showed a low resistivity (47.5 Ω·cm) at room temperature and high NTCR characteristics of -4.12%/°C and -2.15%/°C at room temperature and 85°C, implying a good thin film for micro-bolometer application. Furthermore, its crystallinity was enhanced with increasing temperature to 600°C. However, the appearance of secondary phase at temperatures higher than 600°C lead to deteriorate the NTCR characteristics.

Keywords: Metal organic decomposition, Spin-coating, Micro-bolometer, Temperature coefficient, Copper manganite, Thin film

1. 서 론

센서는 일상생활에서부터 산업 전반에 이르기까지 매우 광범위하게 이용되고 있으며 최근 전자 산업의 급속한 발전과 더불어 저가격화, 고성능화, 지능화, 고신뢰성화가 요구되고 있는 추세이다 [1,2]. 측정 목표물로부터 방사되는 적외선을 흡수할 때 소자에서 발생하는 전기적인 특성의 변화를 적정 회로를 이용

a. Corresponding author: yhjeong@kicet.re.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하여 전기적 신호로 변환하여 검출하는 장치인 적외선 센서 중에서 볼로미터는 온도 변화에 따라 저항이 변하는 소자를 이용한 센서로 비냉각 방식으로 적외선을 검출하고자 고안되었으며, 산화바나듐 (VO_x)을 주로 이용한다 [3]. 그러나 산화바나듐은 고온에서 안정하지 못하여 제품 응용 시 $-15^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ 사이의 다소 좁은 온도 범위의 동작 온도를 가진다. 이 단점을 극복하기 위해 서미스터로 널리 이용되는 spinel 구조의 산화물을 이용하려는 연구가 진행되어 왔으며, Ni, Mn, Co, Cu 등과 같은 전이금속으로 이루어진 spinel 구조의 산화물 온도에 따른 상변화, 전기전도기구 및 양이온 분포에 대한 연구를 진행하였고 [4-8], Ko 등 [9,10]은 마이크로 볼로미터에 응용하기 위해 spinel 구조를 가지는 니켈 망가나이트 박막의 제작에 대해 연구하였다.

마이크로 볼로미터를 구성하는 회로 중 저항의 변화를 전기적 신호로 변환하여 주는 ROIC (read-out integrated circuit) 기판 상에 박막을 제조하기 위해서는 $500^{\circ}C$ 이하의 열처리 온도가 요구된다. 이로 인해 spinel 구조의 산화물 박막을 적용하기 위해서는 $500^{\circ}C$ 이하에서 결정이 형성되어야 하며, 그림 1의 phase diagram을 통해 Cu-Mn-O계 산화물이 낮은 온도에서 spinel 구조의 제작이 가능한 것을 확인하였다. MOD법이란 금속 화합물을 안정한 유기용매에 녹여 그 혼합용액을 이용하는 습식화학적 박막 제조방법으로서 공정이 비교적 간단하고 대면적의 기판에 적용 가능하다는 장점이 있다. 또한, 원하는 화학 양론비를 그대로 유지하면서 박막을 제작할 수 있어 몰농도 변화에 민감한 실험에 적합한 방법이다. 제조된 MOD 용액은 딥 코팅 (dip-coating)이나 스핀코팅 (spin coating)법과 같은 간단한 방법으로 기판위에 박막을 증착하며, 열처리를 통해 원하는 산화물 박막을 얻을 수 있다 [11,12].

본 연구에서는 MOD법을 이용하여 Cu-Mn-O계 세라믹 박막을 $SiN_x(200\text{ nm})/Si(700\text{ }\mu\text{m})$ 웨이퍼 위에 증착하였다. 제조한 박막의 열처리 온도 변화에 따른 결정구조와 미세구조의 변화를 확인하고, 상온에서 $85^{\circ}C$ 까지 다양한 온도 변화에 따른 저항 특성 (NTCR)을 조사하여 마이크로 볼로미터용 박막 소재로서 응용 가능성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 마이크로 볼로미터에 대한 응용을 위

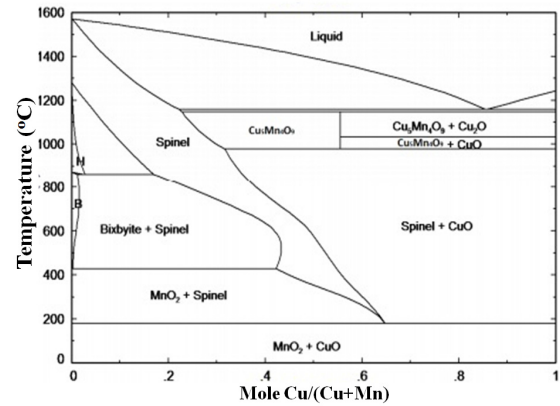


Fig. 1. Cu-Mn-O₂ phase diagram.

해 장파장 ($8 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$) 영역의 적외선을 흡수할 수 있는 흡수 층으로서 200 nm 두께의 SiN_x 가 코팅된 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 준비된 웨이퍼는 절삭을 통해 가로, 세로 각 1 inch 의 크기로 제작하였다. 또한 MOD 용액을 기판에 코팅하기 전에 웨이퍼 표면에 흡착되어 있는 불순물과 유기물의 제거를 위해 아세톤, 에탄올, 증류수에서 각각 10분씩 초음파로 세척하였다.

Cu-Mn-O계 MOD 용액을 제조하기 위한 출발물질은 EMOD (KOJUNDO, Concentration, Japan) 전구체 용액을 이용하였다. 저온에서 입방정 스피넬 (cubic spinel) 구조의 구리 망가나이트를 제작하기 위하여 그림 1의 Cu-Mn 2성분계 phase diagram을 참고하여 $500^{\circ}C$ 이하에서 spinel 구조의 결정이 형성될 수 있는 Cu:Mn=1:1의 조성비로 제조하였으며, CuO, $MnO_{1.5}$ 전구체 용액에 부틸아세테이트 (butylacetate)를 첨가하여 0.2 mol/L 농도의 MOD 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 1시간 동안 교반한 후, 스핀코터를 이용하여 웨이퍼에 $1,000\text{ rpm}$ 으로 30초 동안 코팅하였으며, 이때 MOD 용액은 웨이퍼 표면에 균일하게 도포되도록 0.5 ml 씩 용액을 투입하였다.

웨이퍼에 용액이 코팅된 후에 열판 (hot plate) 위에서 burn-out 공정을 실시하여 용매 및 유기물을 제거하였다. Burn-out 공정 시 열판의 표면은 $400^{\circ}C$ 까지 $10^{\circ}C/min$ 의 승온 속도로 가열하였다. Burn-out 공정이 끝난 박막은 결정화를 위해 튜브관 로 (tube furnace)에서 후열처리를 진행하였으며, air 분위기에서 $400 \sim 800^{\circ}C$ 까지 $100^{\circ}C$ 간격으로 1시간 동안 실시하였다. 그림 2에 Cu-Mn-O계 박막의 제조 공정도를 상세하게 나타내었다.

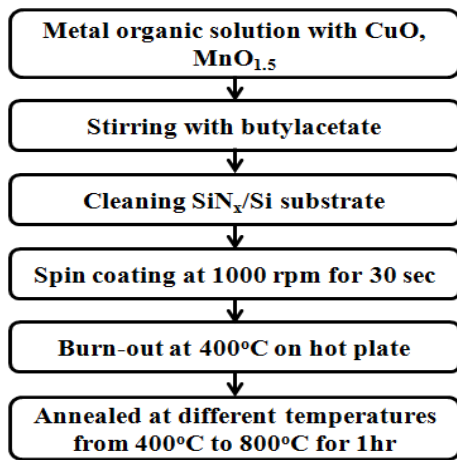


Fig. 2. Fabrication process of the copper manganite thin films.

MOD 법으로 제작된 spinel 산화물 박막의 결정상을 조사하기 위하여 XRD (D/Max-2,500 V/PC, RIGAKU) 분석을 행하였으며, 증착된 박막의 표면 미세구조를 분석하기 위하여 FESEM (JSM-6500F, JEOL) 분석을 실시하였다. 박막 내부에 형성된 결정립을 확인하기 위해 HRTEM (JEM-4010, JEOL) 분석을 실시하였다. 또한 박막의 전기적 특성을 확인하기 위해 4 point probe장비 (Vacuum Probe Station System, NARACELLTECH)를 이용하여 상온 표면저항과 TCR을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Cu:Mn=1:1의 몰 비율로 제작된 MOD 용액을 이용하여 제조한 박막의 열처리 온도에 따른 결정구조 분석을 위하여 400~800°C의 다양한 온도 범위에서 후열처리한 박막의 X선 회절 패턴을 그림 3에 나타내었다. 400°C에서 후열처리한 시편의 경우 결정 피크를 관찰할 수 없었으나 500°C 이상으로 후열처리 한 박막에서는 $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 조성의 입방정 spinel 구조의 결정피크를 확인할 수 있었으며, 이 결과로 미루어보아 400~500°C에 결정화 온도가 존재한다는 것을 알 수 있었다.

결정피크의 강도는 후열처리 온도가 600°C일 때 가장 강한 것을 확인할 수 있었고, 700°C의 후열처리 온도에서는 CuO가 일부 생성되는 것을 확인하였으며, 800°C로 열처리 온도를 더욱 증가시킨 경우, $\text{Cu}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의

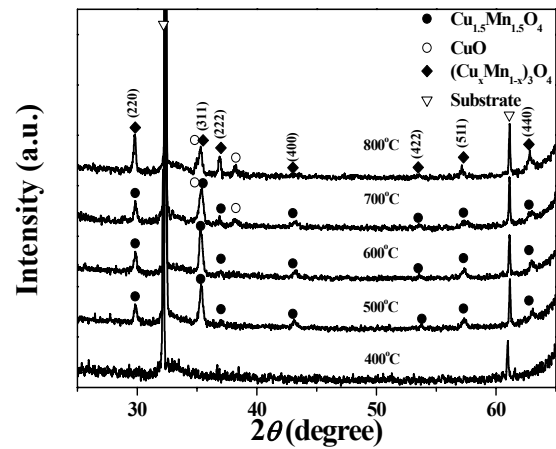


Fig. 3. XRD patterns of copper manganite thin films annealed at different temperatures.

spinel 구조에서 Cu의 함량이 감소함에 따라 $(\text{Cu}_x\text{Mn}_{1-x})_3\text{O}_4$ 구조로 구조적 특성이 변화하는 것을 확인하였다.

XRD 분석 결과로부터 MOD법으로 제작한 구리 망가나이트 박막은 400°C 이상의 온도에서 생성되어 600°C 이하의 열처리 온도까지 입방정 스피넬 박막으로 성장하며, 구리 망가나이트상의 결정피크 이외의 다른 결정피크가 관찰되지 않는 것으로 보아, 제조한 박막은 웨이퍼 표면 위에 입방정 스피넬 구조의 단일상을 갖는 결정막으로 안정적이게 형성된 것을 알 수 있었다.

제조된 구리 망가나이트 박막의 표면 구조를 확인하기 위하여 400~800°C까지 후열처리한 박막 시편의 표면 FE-SEM 이미지를 그림 4의 (a)~(d)에 나타내었다. 결정화가 이루어지지 않는 400°C에서 후열 처리한 박막 표면의 경우 그림 4(a)에서 확인할 수 있듯이 표면에 결정이 형성되지 않고 매끄러운 표면으로 기판의 계면 위에 막이 형성되었다. 그림 4(b)와 4(c)는 500°C와 600°C에서 후열 처리한 박막의 표면 이미지로 XRD 분석에서 확인한 바와 같이 작은 결정립이 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 열처리 온도가 증가할수록 그 결정립이 점점 더 커지는 것을 확인하였다. 그러나 그림 4(a)와 같은 매끄러운 표면을 제작할 수 없었는데 이는 박막 제조 시 액상 공정을 이용하였기 때문으로 일반적으로 졸겔 (sol-gel)이나 MOD법과 같은 액상을 이용한 박막 제조공정에서는 용액의 고상화 (solidification) 및 결정화를 위한 열처리 공정 시에 박막 표면에 급격한 온도 변화가 수반되고,

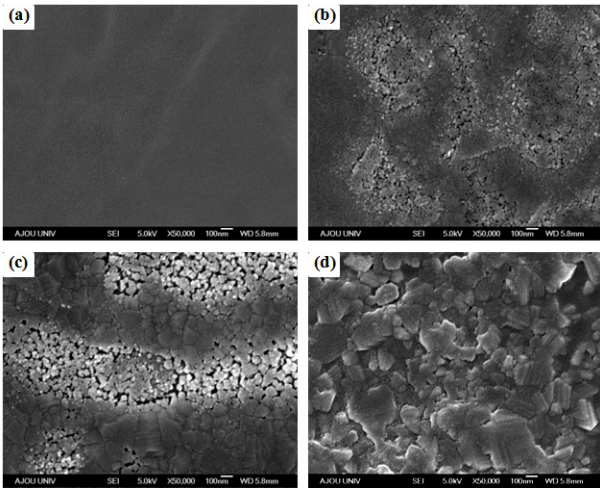


Fig. 4. Surface FE-SEM image of the nickel manganite thin films annealed at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, and (d) 800°C.

이로 인해 전구체를 구성하고 있는 유기물이 순간적으로 증발하게 되며 유기물이 증발한 표면 코팅 층에서 상당한 부피 수축이 발생하면서 박막 표면이나 내부에 기공을 발생시키기 때문이다.

Scherrer formula [13]를 이용하여 500°C, 600°C의 후열 처리한 박막의 구리 망가나이트 결정의 크기를 분석한 결과 각각 27.5 nm, 38.2 nm로 계산되었으며, 비록 700°C에서 열처리한 FESEM 이미지는 나타내지 않았지만, 열처리 온도가 더욱 증가하면서 결정립의 크기는 지속적으로 증가하였다. 그림 4(d)는 800°C로 열처리한 박막의 표면이미지로 앞에서 볼 수 있었던 500°C와 600°C의 박막 표면과는 다른 표면을 관찰할 수 있다. 이는 그림 3의 XRD에서도 확인하였듯이, 구리 망가나이트 상에서 다량의 Cu원소가 빠져 나가 CuO를 형성하고 $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ 의 구조에서 $(Cu_xMn_{1-x})_3O_4$ 구조의 상을 형성하였기 때문이다.

박막 내부의 구조를 확인하기 위하여 500°C로 후열 처리한 박막샘플의 cross-section 이미지를 HRTEM을 이용하여 측정하였다. 시편을 제작하기 위해 FIB (focused ion beam) 장비를 이용하였으며, Au와 Pt층은 FIB 장비로 샘플을 제작하면서 증착된 것이다. 그림 5(a)에 500°C로 열처리한 구리 망가나이트 박막의 단면구조 이미지를 나타내었으며, SiN_x 기판과 박막의 계면 사이에 어떠한 결함 없이 박막이 증착되었고 내부에 기공의 발생 없이 균질하게 박막이 증착된 것

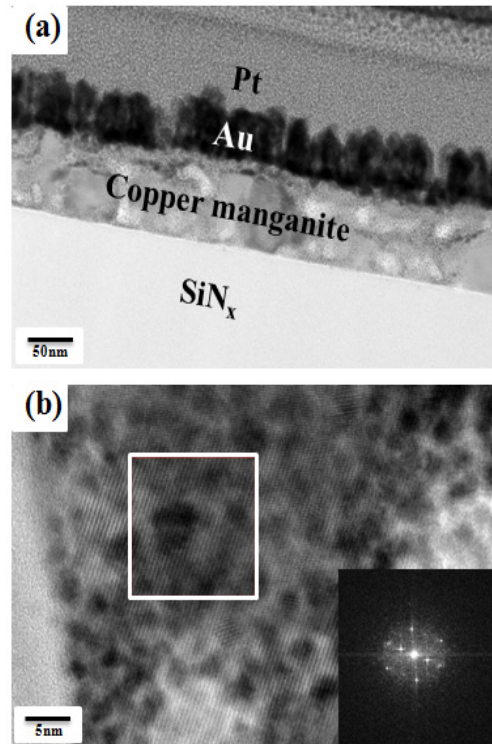


Fig. 5. (a) Low magnification, (b) high magnification TEM images and SAED patterns of the copper manganite thin film annealed at 500°C.

을 확인하였다. 또한, 기판의 계면층과 접하고 있는 부분의 결정이 대부분 더욱 크게 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 표면으로 갈수록 더욱 미소결정의 형상을 띠는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 기판의 계면과 가까운 부분에서 더욱 성장한 결정이 형성되는 이유는 burn-out 공정에서 박막 하부에 결정 핵생성 (nucleation)이 이루어지기 때문으로 burn-out 공정시 열전달이 박막의 하부에서부터 전달되기 때문에 구리 망가나이트 시드 결정이 박막 하부에 쉽게 형성되며, 후열처리공정을 통해 이미 형성되어 있던 시드 결정이 성장하여 더욱 큰 결정립을 나타내는 것이다 [14,15].

그림 5(b)는 500°C로 후열 처리한 구리 망가나이트 박막의 HRTEM 고분해능 이미지로 서로 다른 결정 방향을 가진 수십 나노미터 크기의 결정이 생성되었음을 알 수 있으며, 또한, 그림 5(b)에 삽입된 전자회절 (selected area electron diffraction, SAED) 패턴 이미지를 통해 이를 확인할 수 있었다.

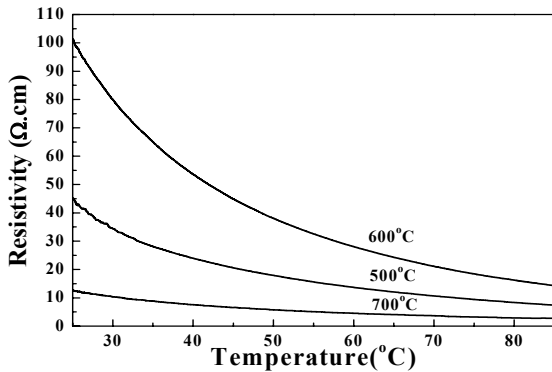


Fig. 6. Resistivity with measurement temperature of copper manganite thin films.

구리 망가나이트 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 4 point probe법을 이용하여 표면저항을 측정하였다. 500°C에서 800°C까지 다양한 열처리 온도에서 제조한 박막은 probe station의 hot plate에 위치시켜 상온에서 85°C까지 온도를 변화시켜가며 표면저항을 측정하였으며, 이를 비저항으로 환산하여 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 800°C에서 열처리한 박막을 제외한 모든 샘플은 NTCR 특성을 나타내었으며 상온에서 100 Ω·cm 이하의 매우 낮은 비저항을 나타내었고, 85°C까지 온도를 증가시켜도 안정적으로 비저항이 감소하는 특성을 나타내었다. 열처리 온도가 증가하면서 구리 망가나이트 결정이 성장함에도 불구하고, 시편의 비저항은 600°C에서 열처리한 시편에서 가장 높게 나타났는데, 이는 시편의 미세구조에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 4의 FESEM 이미지를 보면, 특히 600°C에서 열처리한 시편의 경우, 상대적으로 다공성의 표면층을 확인할 수 있으며, 이러한 다공성 표면은 구리 망가나이트 입자의 전도 메커니즘에서 저항 특성의 향상에 부정적인 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 700°C에서 열처리한 시편의 경우, 가장 낮은 비저항 특성이 관찰되었으며, 이는 600°C 이상의 온도에서 2차상인 CuO가 형성되었기 때문이다. 구리 망가나이트보다 낮은 값의 비저항을 가지는 CuO 박막이 700°C로 열처리 할 경우 다량 생성되면서 박막의 비저항을 낮추는 역할을 한다 [16]. 그러나 800°C로 열처리한 박막의 경우 NTCR 특성이 나타나지 않음은 물론 상온 비저항이 $>10^5$ Ω·cm로 절연성을 나타내었으며, 이는 CuO상의 생성으로 구리 망가나이트상 내부의 Cu 도핑량이 감소하고, 이 결과로 spinel 구조 내부에서 전

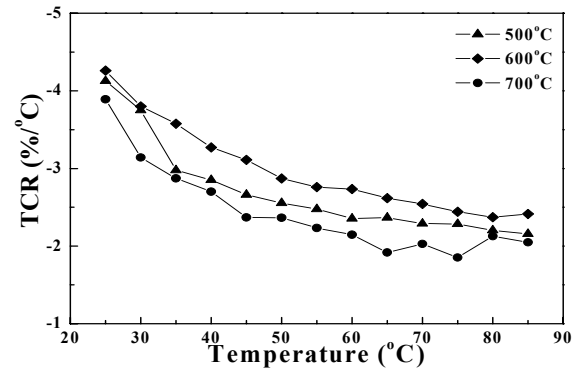


Fig. 7. TCR analysis of thin films annealed from 500 to 700°C for 1 h.

자의 hopping 빈도가 감소하여 저항이 증가하기 때문이다. 그림 6의 측정값을 이용하여 각 후열처리 온도에 따른 박막의 온도에 따른 변화율 (TCR)을 계산하여 그림 7에 나타내었으며, TCR 값은 아래 식 (1)과 같이 정의한다.

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} (\%/^{\circ}C) \quad (1)$$

R은 박막의 저항이고 T는 온도를 나타낸다. 모든 시편은 측정 온도 범위에서 -2%/°C의 우수한 TCR 특성을 나타내었으며, 특히 60°C 이상의 온도에서도 TCR 특성이 안정적으로 유지되며, VO_x 박막 소재와 비교하여 우수한 TCR 고온 안정성을 나타내었다. 또한 MOD법을 이용하여 500°C의 저온에서 열처리한 구리 망가나이트 박막의 경우, 낮은 상온비저항 (47.5 Ω·cm)과 각각 상온, 85°C의 우수한 TCR (-4.12%/°C, -2.15%/°C) 특성을 나타내며, ROIC (read-out integrated circuit) 기관 상 500°C 이하의 저온 공정을 요구하는 마이크로 볼로미터 제조 기술에 적용 가능성을 확인할 수 있었다. 나아가, 500°C 이하의 저온공정에서 보다 높은 밀도를 가지며 우수한 전기적 특성을 가지는 구리 망가나이트 박막 제조를 위한 공정 연구가 추가적으로 요구된다.

4. 결론

본 연구에서는 고온 안정성이 좋지 못한 VO_x를 대체하기 위한 물질로 구리 망가나이트 박막을 제작하

고 볼로미터 재료로서의 대체 가능성을 확인하였다. 구리 망가나이트 박막을 제작하기 위해 실험 방법이 간단하고 대면적화를 통한 대량생산에 용이한 MOD 법을 이용하였으며, 제작된 MOD용액은 스펀코팅법을 이용하여 SiN_x/Si 기판에 코팅하였다. 코팅된 박막은 400°C에서 burn-out 과정을 거친 후 400~800°C 온도에서 1시간 동안 열처리하여 결정화를 진행하였으며, 500~600°C의 후열처리 온도에서 구리 망가나이트의 단일상으로 결정화된 박막을 얻을 수 있었다. SEM 분석을 통해 형성된 박막의 표면을 분석하였으며 Scherrer formula를 통해 27.5 nm, 38.2 nm의 결정립이 형성된 것을 확인하였다. HRTEM 분석을 통해 다결정의 결정립들이 치밀하게 형성된 것을 확인하였으며, 4 point probe법을 이용하여 500°C에서 열처리한 박막의 상온 비저항 및 고온에서의 비저항 값을 분석한 결과 47.5 Ω·cm 및 7.53 Ω·cm의 낮은 비저항 값을 나타내며 상온과 85°C에서 각각 -4.12%/°C, -2.15%/°C의 높은 TCR 값을 가진다는 것을 확인하였다. 이 결과를 토대로 제작된 박막이 볼로미터에 응용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업융합원천기술개발사업 (과제번호: 10045177, 액상공정을 이용한 열변화형 세라믹 박막 및 저온 진공 게터 기술 개발)으로부터 지원받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] S. S. Falahatgar, F. E. Ghodsi, F. Z. Tepehan, G. G. Tepehan, and I. Turhan, *Appl. Surf. Sci.*, **289**, 289 (2014).
- [2] N. M. Deraz and O. H. Abd-Elkader, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 10112 (2013).
- [3] C. H. Chen, X. Yi, J. Zhang, and X. Zhao, *Infrared Physics & Technology*, **42**, 87 (2001).
- [4] K. Park and D. Y. Bang, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **14**, 81 (2003).
- [5] R. Metz, *J. Mater. Sci.*, **35**, 4705 (2000).
- [6] S. A. Kanade and V. Puri, *Mater. Lett.*, **60**, 1428 (2006).
- [7] J. M. Varghese, A. Seema, and K. R. Dayas, *J. Electroceram.*, **22**, 436 (2009).
- [8] J. Ryu, K. Y. Kim, J. J. Choi, B. D. Hahn, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, and C. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 3084 (2009).
- [9] S. W. Ko, J. Li, N. J. Podraza, E. C. Dickey, and S. Trolier-McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 516 (2011).
- [10] S. W. Ko, H. M. Schulze, D. B. S. John, K. J. Podraza, E. C. Dickey, and S. Trolier-McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 2562 (2012).
- [11] H. J. Sun, *J. KIEEME*, **23**, 311 (2010).
- [12] D. A. Kukuruznyak, S. A. Bulkley, K. A. Omland, F. S. Ohuchi, and M. C. Gregg, *Thin Solid Films*, **385**, 89 (2001).
- [13] A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, and I. Y. Chan, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **117**, 75 (2009).
- [14] K. H. Cho, C. H. Choi, Y. H. Jeong, S. Nahm, C. Y. Kang, S. J. Yoon, and H. J. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, G148 (2008).
- [15] E. Alfonso, J. Olaya, and G. Cubillos, *Crystallization-Science and Technology* (Intech, Colombia, 2012) p. 397.
- [16] A. A. Ogwu, T. H. Darma, and E. Bouquerel, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **24**, 172 (2007).