

WO₃막의 특성에 미치는 산소가스 유량 및 열처리 효과

이동희, 최복길*, 최원석**, 문병무**, 성영권**
 수원대학교, 공주대학교*, 고려대학교**

Effects of the Oxygen Flow and Annealing on the Characteristics of WO₃ Film

Dong-Hee Rhie, Bok-Gil Choi*, W.S.Choi**, B.M.Moon**, Youg-Kwon Sung**
 Univ. of Suwon, Kongju Univ.*, Korea Univ.**

Abstract - 스퍼터 퇴적 WO₃ 박막에 대해 열처리에 따른 전기적특성 및 구조적특성을 각각 4탐침법 및 AFM 관측에 의해 조사해 보고, 또한 스퍼터링시의 산소가스 유량비에 따른 WO₃ 박막의 막질을 ESCA에 의해 평가하였다. 실험 결과 열처리에 의해 WO₃ 박막 표면의 평균거칠기가 2.45Å에서 152Å으로 크게 증가함을 알 수 있었다. 또한 스퍼터시 산소유량비에 따른 효과를 ESCA로 관측한 결과, 열처리전에는 주피크가 34eV에서 나타남에 비해 열처리 후에는 36eV전후에서 나타났다.

대한 산소 유량비는 실험 조건에 따라 0-70%까지로 변화시켜 3000Å의 박막을 퇴적시켰다. 상기 조건에 따라 WO₃막을 퇴적시킨 후 대기 분위기, 500℃에서 1시간 동안 열처리하여 열처리 효과를 관측하였다.

2.2 특성 측정

시료의 표면조직(surface morphology)은 임계 선단 반경 15nm인 Si 팁(tip)을 갖춘 Nanoscope 3 현미경(Digital Instrument Inc.)을 이용하여 AFM(atomic force microscopy) 기법으로 관측하였다. ESCA 스펙트럼은, 비단색(non-monochromatised) Mg Kα 방사(광자 에너지 1253.6 eV)를 이용하여, 반구형 분석기가 장착된 Perkin-Elmer PHI5600 시스템에 의해 기록하였다. 분광기는 Au 4 f_{7/2}선의 결합 에너지(E_b)가 페르미 준위에 대해 84eV임을 이용하여 교정하였다.

1. 서 론

천이금속 산화물 중, WO₃는 현재 가스 센서(1)나 투명 EC(electrochromic) 소자(2) 분야 또는 산화-환원반응에 대한 선택 촉매(3)로서의 응용을 위하여 활발하게 연구되고 있다.

현재까지 WO₃ 박막 및 후막을 형성할 수 있는 각종 기법이 제시되어 있다. 이 WO₃ 후막은 ammonium paratungstate를 열분해함으로써 얻어진 WO₃ 분말을 소결하거나(1), 산소분위기 하에서 금속 텅스텐(4)이나, WO₃ 분말(5)을 진공증착시키는 gas-evaporation 법에 의해 얻고 있다. 한편 WO₃ 박막을 형성하기 위해서는 sol-gel법(6)이나, PECVD법(7), 그리고 금속 텅스텐 타겟을 이용한 RF 스퍼터링과 후속 열처리(8) 공정을 이용한 방법 등이 적용되어 왔다.

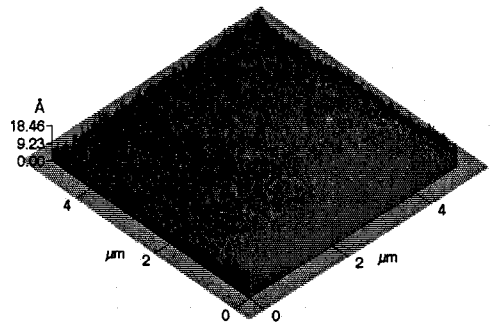
이와 같은 WO₃는 황화수소(H₂S)나 수소 가스를 선택적으로 흡수하여, 소위 Taguchi 센서로 불리는 반도체식 가스센서나 SAW(surface acoustic wave) 가스센서로 응용할 수 있음이 알려져 있다. Taguchi 센서에서는 가스 농도의 함수로서 전기전도도를 측정하며, 이에 비해 SAW 센서에서는 박막의 전도도에 비례하는 고주파(rf) 주파수를 측정한다.

이 WO₃의 가스 검지 기구는 공간전하층 내의 자유전자 농도에 비례하는 산화물의 저항 변화로 이해되고 있다. 이와 같은 저항 변화는 재료 표면에서 기상(gas phase)의 물리흡착, 화학흡착 및 촉매반응에 기인한다. 본 연구에서는 WO₃ 타겟을 이용하여 RF 스퍼터링법으로 WO₃ 박막을 퇴적시킨 후 이를 열처리하여 열처리 전후의 막 특성 변화와 스퍼터링시 산소 가스 유량비에 따른 효과를 검토해 보았다.

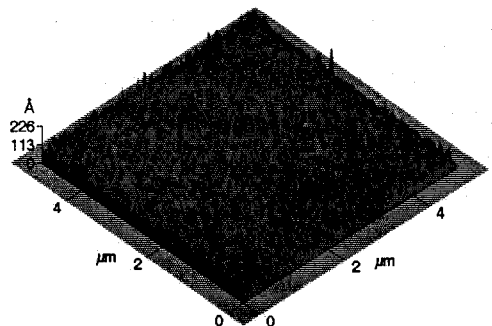
2. 실험 및 결과

2.1 시료제작

WO₃ 박막은 RF 스퍼터링법(독일 Leybold 계: L-560)으로 Si 기판 상의 질화막 위에 제작하였다. 타겟은 순도 99.99%의 직경 4-in. WO₃ 타겟(Cerac계)을 사용하였다. 퇴적조건은 다음과 같다: 초기 진공도, 8×10⁻⁸ Torr; Ar-산소 분위기에서의 퇴적시 진공도, 6×10⁻³ Torr; 퇴적시 기판온도, 100℃; 타겟과 기판 간격, 15cm; rf 전력, 13.56MHz에서 250W; Ar에



(a) 열처리 전



(b) 열처리 후

그림 1. 열처리 전후의 WO₃막 표면의 변화

2.3 실험결과

일반적으로 WO₃ 막은 퇴적시 비정질상태(amorphous state)로서 표면의 입경(garin size)는 아주 작고 막 저항은 수 MΩ 이상으로 아주 크다. 이러한 비정질 막은 분위기 가스와 반응을 일으키기 어려워 센서로의 응용에 적합하지 않다. 따라서 WO₃막을 가스 검지막으로 응용하기 위해서는 막을 활성화(activation) 시켜주어야 한다. WO₃막의 활성화 방법으로는 크게 두 가지 방법이 있다. 하나는 열처리 공정을 통한 활성화[9][10] 방법이고, 다른 하나는 Au, Pt, Pd와 같은 촉매금속 첨가를 통한 막의 활성화[10][11]방법이다. 본 연구에서는 열처리에 의한 WO₃막을 활성화시키는 경우를 대상으로 하여 열처리에 따른 WO₃막의 물리적성질 특히 그 표면조직(surface morphology)의 변화를 조사해 보았다.

그림 1에 열처리 전후에 대한 WO₃막의 표면조직에 대한 AFM 관측결과를 나타내었다. 본 실험 결과에 의하면 WO₃ 타겟에 의해 직접 RF 스퍼터링시킨 경우 열처리에 의해 막 표면의 거칠기(roughness)와 산소공격자점(oxygen vacancy)이 증가함을 알 수 있다. 막 표면의 거칠기와 산소공격자점이 증가함은 표면 부착가스에 대한 막의 흡착성이 향상됨을 나타낸다. 그림 1에서와 같이 막의 표면은 열처리후 거칠어짐을 알 수 있다. 막 표면의 PTV(Peak To Valley), 평균거칠기(Average roughness), 평균높이(Mean Height)를 <표 1>에 정리하였다.

<표 1> 열처리 전 후의 막 표면의 변화

	열처리 전	열처리 후
PTV (Peak To Valley)	213Å	249Å
Average roughness	2.45Å	152Å
Mean Height	8.64Å	89.0Å

한편 4탐침법으로 4-point probe를 이용해 WO₃ 퇴적막에 대해 열처리 공정 전후의 막 저항을 측정해 보았다. 그림 2에 4탐침법에 의한 저항 측정 방식을 나타내었다. 이 결과 그림 2에서의 1번 위치를 제외하면 열처리에 의해 WO₃막이 절연체 수준에서 수 MΩ 정도로 그 막저항이 감소함을 알 수 있었다. 여기서 1번 위치에서는 WO₃막이 정상적으로 퇴적되지 못한 것으로 생각된다. 상술한 막저항의 감소효과는 열처리 과정을 통해 입경(grain size)이 증가하여 입계(grain boundary) 수가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

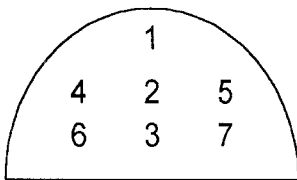
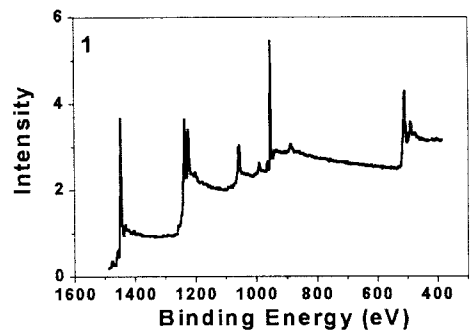


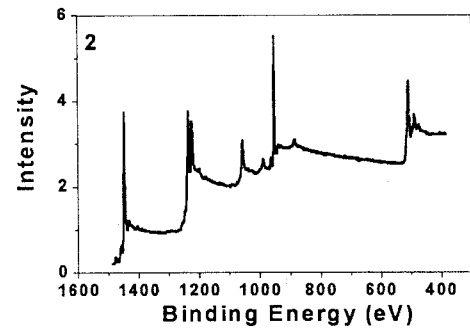
그림 2. 저항 측정용 4탐침 측정위치

그림 3에 퇴적 직후, 즉 비열처리한 시료와 열처리한 시료에 대해 0-1500eV 범위에 개한 ESCA 스펙트럼을 나타내었다. 여기서, 외부 이온에 기인하는 의사 피크(spurious peak)가 나타나지 않으므로 이들 퇴적막이 오염되지 않은 막임을 알 수 있다.

그림 4는 스퍼터링시 분위기 가스의 산소 유량비에 따른 WO₃막의 ESCA 스펙트럼을 나타내고 있다. 본 실험에서는 열처리한 시료를 대상으로 ESCA 스펙트럼을 측정하였다. 이 그림으로부터 산소가 혼입됨에 따라 WO₃ 중의 W의 특성 결합에너지가 약 35.8eV와 약 38eV 정도에서 각각 주피크와 부피크를 나타냄을 알 수 있다. 이 값으로부터 주피크는 W 4f_{7/2}에 대한 결합 에너지를 나타내고, 부피크는 W 4f_{5/2}에 대응하는 결합 에너지를 알 수 있다. 이 4f doublet은 금속의 경우(31.0eV)에 비해 약5eV 정도 고에너지 측으로 변이되어 있으며, 이는 W⁺⁶ 산화 상태를 나타낸다. 반면 산소가 혼입되지 않은 경우, 즉 분위기 가스가 순 Ar인 경우에는 주피크가 약 34eV 정도에서 나타났다.



(a)



(b)

그림 3. 비열처리 시료(a) 및 열처리 시료(b)에 대한 ESCA 스펙트럼

그림 5에 WO₃ 퇴적막 결합에너지의 산소 유량비에 따른 의존성을 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 분위기 가스 중에 산소가 혼입되면 WO₃막의 결합에너지에 대한 ESCA 스펙트럼의 주피크가 약 35.7eV 전후의 거의 일정한 값을 나타내나, 순 Ar 분위기인 경우에는 이 주피크가 저에너지측으로 약 1.5eV 정도 편이됨을 알 수 있었다.

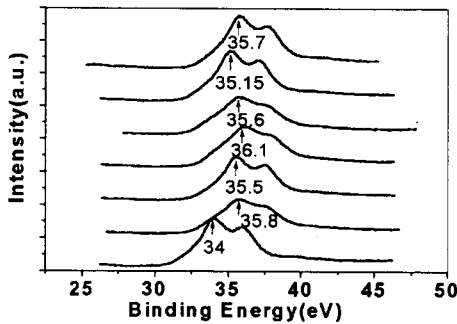


그림 4. 산소 유량비에 따른 WO₃막의 ESCA 스펙트럼. 아래로부터 왼쪽으로 각각 산소 유량비 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70%에 대한 데이터임

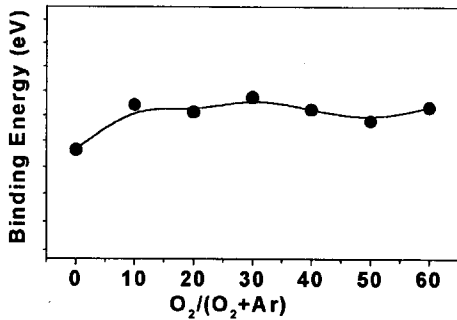


그림 5. ESCA 스펙트럼에서의 결합에너지 주피크의 산소 유량비 의존성

3. 결론

WO₃막에 대한 열처리 효과와 스퍼터링시 산소 유량비의존성을 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) WO₃ 타겟에 의해 직접 RF 스퍼터링시킨 WO₃ 퇴적막의 경우 열처리에 의해 막 표면의 거칠기 (roughness)와 산소공격자점 (oxygen vacancy)이 증가함을 알 수 있었다. 막 표면의 거칠기와 산소공격자점이 증가함으로써 표면 부착가스에 대한 막의 흡착성이 향상될 것으로 기대된다.
- 2) 열처리에 의해 WO₃막이 절연체 수준에서 수 MΩ 정도로 그 막저항이 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 막저항의 감소효과는 열처리 과정을 통해 입경 (grain size)이 증가하여 입계 (grain boundary) 수가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.
- 3) 비열처리한 시료와 열처리한 시료에 대해 0-1500eV 범위에 대한 ESCA 스펙트럼 실측 결과, 외부 이온에 기인하는 의사 피크 (spurious peak)가 나타나지 않으므로 이들 퇴적막이 오염되지 않은 막임을 알 수 있었다.
- 4) 열처리한 시료를 대상으로 스퍼터링시 분위기 가스의 산소 유량비에 따른 WO₃막의 ESCA 스펙트럼 실측 결과, 산소가 혼입됨에 따라 WO₃ 중의 W의 특성 결합에너지가 약 35.8eV와 약 38eV 정도에서 각각 주피

크와 부피크를 나타냄을 알 수 있었다. 여기서 주피크는 W 4f_{7/2}에 대한 결합에너지를 나타내고, 부피크는 W 4f_{5/2}에 대응하는 결합에너지이다. 이 4f doublet은 금속의 경우(31.0eV)에 비해 약5eV 정도 고에너지 측으로 변이되어 있으며, 이는 W⁺⁶ 산화 상태를 나타낸다. 5) 반면 산소가 혼입되지 않은 경우, 즉 분위기 가스가 순 Ar인 경우에는 주피크가 약 34eV 정도로 저에너지 측으로 약 1.5eV 정도 편이됨을 알 수 있었다.

(참고 문헌)

- [1] M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, T. Harada, N. Miura, N. Yamazoe, "Development of high sensitivity NO_x sensor using metal oxides", Tech. Digest 11th Sensor Symp. Japan, 1992, pp.181-184
- [2] J.S.E.M. Svenson, C.G. Granqvist, "Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows", Solar Energy Mater., 11(1984), pp.29-34
- [3] H.H. Kung, Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1989, Vol.45, pp.259-273
- [4] H.M. Lin, C.M. Hsu, H.Y. Yang, P.Y. Lee, C.C. Yang, "Nanocrystalline WO₃-based H₂S sensors", Sensors and Actuators B, 22(1994), PP.63-68
- [5] A. Agrawal, H. Habibi, "Effect of heat treatment on the structure, composition and electrochromic properties of evaporated tungsten oxide films:1", Thin Solid Films, 169(1989), pp.257-270
- [6] R. Bertoncello, G. Granozzi, G. Depaoli, E. Tondello, G. Battaglin, "High purity WO₃ sol-gel coatings: synthesis and characterization", J. Mater. Chem., 4 (1994) pp.407-411
- [7] C.E.Tracy, D.K.Benson, "Preparation of amorphous electrochromic tungsten oxide and molybdenum oxide by plasma enhanced chemical vapour deposition", J. Vac. Sci. Technol. A, 4 (1986) pp.2377-2383
- [8] Z. Xu, J.F. Vetelino, R. Lee, D.C. Parker, "Electrical properties of tungsten trioxide films", J. Vac. Technol. A, 8 (1990) pp.3634-3638
- [9] C.Cantalini, H.T.Sun, M.Faccio, M.Pelino, S.Santucci, L.Loizzi, M.Passacantando, "NO₂ sensitivity of WO₃ thin film obtained by high vacuum thermal evaporation", Sensors and Actuators B31, pp.81-87, 1996
- [10] Hong-Ming Lin, Chi-Ming Hsu, Hyey-Yih Yang, Pee-Yew Lee, Chao-Cheng Yang, "Nanocrystalline WO₃-based H₂S sensors", Sensors and Actuators B22, pp.63-68, 1994
- [11] P.J.Shaver, "Activated tungsten oxide gas detectors", Applied Physics Letters Vol.11, No.8, pp.255-257, 1967
- [12] M Di Giulio, D Manno, G Micocci, A Serra and A Tepore, "Gas-sensing properties of sputtered thin films of tungsten oxide", Appl. Phys. 30, pp.3211-3215, 1997