

텅스텐 첨가에 따른 바나듐 막의 상전이 특성 변화에 대한 연구

최종범, 조정호, 이용현, 최병열, 이문석, 김병익, 신동욱*
요업기술원, 한양대학교*

Phase transition properties of tungsten contained vanadium oxides film

Jong-Bum Choi, Jung-Ho Jo, Yong-Hyun Lee, Byung-Yul Choi, Moon-Seok Lee, Byung-Ik Kim, Dong-Wook Shin*
KICET, HanYang Univ.*

Abstract: 바나듐 산화물은 반도체-금속성으로 상전이 하는 CTR특성의 대표적인 산화물로 상전이 온도인 68℃에서 저항의 급변 특성을 보인다. 여기에 Fe, Ni, Mo, Ti, W과 같은 금속성 산화물을 첨가함에 따라 상전이온도를 움직일 수 있다. 그중 WO₃를 첨가함으로써 상전이온도를 상온까지 낮출 수 있다. Inorganic sol-gel 법에 의해 바나듐-텅스텐 sol을 제조 하였으며, 제조된 sol을 기판에 코팅한 후 환원분위기에서 열처리 하여 막을 얻었다. 온도-저항 특성 측정 결과 순수 바나듐 막은 상전이 온도는 68℃, 전기저항 감소폭은 10⁴order 이었으나 바나듐-텅스텐막의 상전이 온도는 38℃, 전기저항 감소폭은 10^{1.5}order 로 감소함을 확인 하였다.

Key Words VO₂, WO₃, CTR, thin film, thermister

1. 서 론

바나듐 산화물의 한 종류인 VO₂는 주위 온도가 68℃이상에서 전기저항이 급격히 떨어지는 CTR thermistor 중의 하나로 반도체에서 금속성으로 변화하는 특성이 있다. 이 같은 현상은 VO₂의 결정구조가 상전이 온도를 전후로 하여 Rutile(monoclinic)에서 Rutile(tetragonal)구조로 변화하면서 생긴다. 또한 상전이 온도에서 이와 같은 구조적인 변화로 인하여 전기적, 화학적, 광학적 성질이 급격히 변하는 thermochromism 현상을 나타내는 재료로써 많은 연구가 진행되어 왔다. 순수 VO₂ 박막은 상전이 온도 부근에서 온도계수가 큰 특성과 전기저항 급변특성을 이용한 화재감기소자, 과열보호 장치 등으로 큰 이용가치가 인정되었다. 최근에는 VO₂ 박막의 상전이 온도(Tc)를 실온에 가깝게 낮추는 많은 연구가 진행되어 지고 있다. 이에 따른 첨가제는 금속성 산화물인 W⁶⁺, Mo⁶⁺, Nb³⁺ 등이 사용된다.

현재까지 연구되어 오고 있는 VO₂ 박막 제조기법은 reactive ion-beam sputtering, rf magnetron sputtering, alkoxide method, 등의 방법이 사용되어 지고 있지만 불순물에 대한 영향이 클 수가 있고 장치가 간단하지 않고 시편제작이 어렵다는 단점이 존재한다.

반면 본 실험에서 이용한 inorganic sol-gel 법은 장치가 간단하고 비용이 적게 들고 많은 양의 샘플을 손쉽게 제조 가능하다는 장점이 있다.

본 연구에서는 inorganic sol-gel 법에 의해 바나듐산화물에 텅스텐을 첨가하여 VO₂-WO₃ 박막을 제조하여 막의 전기화학적 특성 및 열처리 조건 등을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1 출발물질 및 졸의 제조

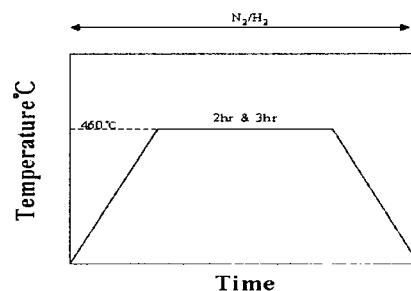
바나듐-텅스텐 박막을 제조하기 위한 재료로는 오산화바나듐(V₂O₅, 99.6% Aldrich Co.)과 텅스텐(WO₃, 99.9% High purity chemicals) 그리고 용매로는 High purity H₂O(J.T.Baker CO.)를 선정하였다.

시편은 순수바나듐을 사용한 것과 바나듐-텅스텐을 혼합한 것 두 종류를 다음과 같이 제조하였다. 순수 바나듐 졸 제조는 오산화바나듐을 로에서 녹인 후 증류수에 급냉시키고 이후 필터링을 통해서 졸을 제조 하였으며 바나듐-텅스텐 졸은 텅스텐 함량을 변화시켜 가며 24시간 불일을 수행한 후 동일한 방법에 의하여 제조 하였다.

2.2 코팅 및 열처리

바나듐 막 코팅을 위한 기판으로 알루미늄(97%, 80mm×80mm)를 선택하였고 이를 1mm×1mm로 half cutting 하였다. 대기 중에서 3000rpm으로 40sec간 코팅하고 hot plate에서 200℃로 10분간 건조시키는 과정을 10회 반복하여 200nm 두께의 박막을 제조 하였다.

그림 1. 열처리 조건



코팅된 박막은 VO₂로 환원시키기 위하여 tube furnace를 이용하여 N₂(90%)/H₂(10%) 분위기에서 450℃~470℃범위에서 열처리 하였다. 최적 특성을 찾기 위해서 유지시간을 변화 시켜 가며 열처리를 하였다. 열처리 스케줄은 그림 1에 도시 하였다.

2.3 전기적 특성측정

환원열처리가 끝난 VO₂와 VO₂-WO₃ 막의 전기적 특성 측정은 Test chamber(DELTA 9023)와 Data Acquisition(Agilent 34970A)을 이용하여 온도-저항 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기적 특성측정

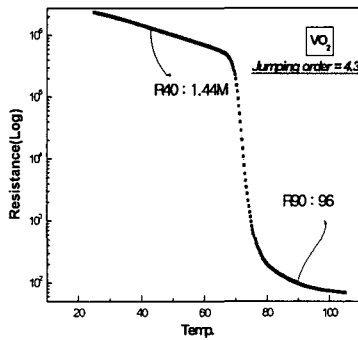


그림. 2 순수한 바나듐의 전기적 특성

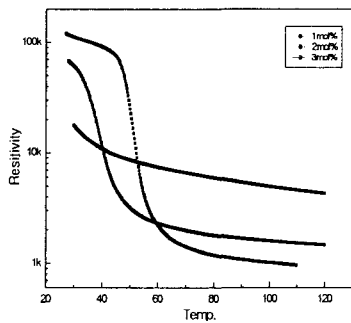


그림. 3 텅스텐 함량에 따른 바나듐-텅스텐 막의 전기적 특성

CTR의 특성은 온도가 증가함에 따라 전기저항이 어떤 온도에서 10⁴ order 정도로 급격히 감소하는 것인데, 그 원인 VO₂의 경우 상전이 온도 부근에서 결정구조의 변화로 인하여 반도체에서 금속성으로 변화하기 때문이다.

그림 2는 순수한 바나듐의 온도-저항 특성을 보여주고 있는데 그 특성은 10⁴ order로 우수한 특성을 나타내고 있다. 반면 그림 3에서 보듯이 텅스텐의 함량이 증가함에 따라

상전이 온도는 상온 근처로 이동하며 전기저항 감소폭은 줄어드는 것을 볼 수 있다.

3.2 X-선 회절 분석

그림 4에서는 순수한 바나듐과 바나듐에 텅스텐 함량을 변화 시키면서 XRD를 측정한 결과이다.

그림 3에서 보듯이 텅스텐의 함량을 높임에 따라 전기적 특성에는 영향을 미쳤으나 XRD 분석결과 결정학적 차이는 발견하지 못했다.

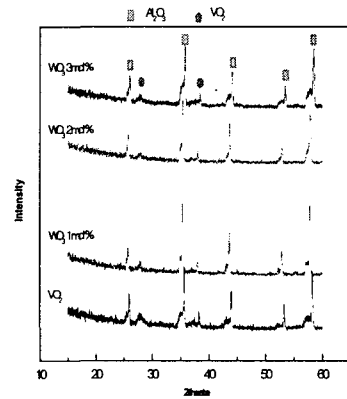


그림 4. 텅스텐 첨가량에 따른 시편의 XRD 모양.

4. 결론

본 연구는 inorganic sol-gel법에 의하여 제조된 바나듐, 바나듐-텅스텐 박막의 전기적 특성에 관한 연구이다.

순수한 바나듐에 텅스텐 함량을 증가시킴에 따라 상전이 온도는 상온으로 이동하며 전기저항 감소폭은 줄어들었다. 반면 XRD 분석 결과 텅스텐 함량 증가에 따라 intensity상에 큰 변화는 보여주지 않았다. 이는 텅스텐 함량이 전기적인 특성에는 영향을 미치나 그 양이 소량이라 결정구조에는 영향을 미치는 못 하는 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] F.J. Morin, Phys. Rev. Lett. 3, 34 (1959)
- [2] K. S. Yoo "Electric Properties of Semiconduction VO₂-based Critical Temperature Sensors J. K. C. S 1997
- [3] "Fabrication of Thermochromic Thin Films by the Sol-Gel Method" Won-sik Jang J. K. C. S 1997
- [4] "Valence reduction process from sol-gel V₂O₅ to VO₂ thin films" Yuan Ningyi, Li Jinhua, Lin Chenglu Applied Surface Science 191(2002) 176-180