

분무열분해법으로 성장한 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 구조와 전기적 특성*

서동주 · 이관교 · 이재연

조선대학교 물리교육과
(1995년 12월 8일 접수)

Structure and Electrical Properties of $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ Films Deposited by a Spray Pyrolysis

Dong Ju Seo, Kwan Kio Lee and Jae Youn Lee

Department of Physics Education, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea
(Received December 8, 1995)

요 약 - 분무열분해법으로 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막을 석영 기판위에 성장시켰다. $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 결정구조는 정방 구조이며 Ir 조성비 x 가 0.0에서 1.0으로 변화함에 따라 격자상수는 a_0 는 4.495 Å에서 4.508 Å으로, c_0 는 3.092 Å에서 3.156 Å으로 증가하였다. $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막은 금속성 전도성을 나타냈고 비저항은 Ir 조성비 x 가 증가함에 따라 $7 \times 10^{-5} \Omega cm$ 에서 $48 \times 10^{-5} \Omega cm$ 로 증가하였다. Ir 조성비 x 가 증가함에 따라 성장된 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 표면은 더 거칠어지고 낱알의 모양은 일정하지않고 낱알 크기와 낱알경계폭은 증가하였다.

Abstract - $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ films were deposited on the quartz substrate by a spray pyrolysis method. The x-ray diffraction patterns showed that the structure of the $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ film was tetragonal and the lattice constant a_0 and c_0 were increased from 4.495 Å to 4.508 Å and from 3.092 Å to 3.156 Å, respectively as the Ir composition varied from 0.0 to 1.0. The $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ film was metallic and the resistivity of the samples was increased from $7 \times 10^{-5} \Omega cm$ to $48 \times 10^{-5} \Omega cm$ with increasing the Ir x . The surface of the sample was slightly roughed, the grain size and the grain boundary width were increased as the Ir composition varied from 0.0 to 1.0.

1. 서 론

IrO_2 와 RuO_2 단결정은 전기적[1], 자기적 그리고 전기 화학적[2] 특성이 좋은 rutile형 결정 구조를 갖는 전이 금속 산화물로서 실온에서 비저항은 $30 \sim 50 \mu \Omega cm$ 이다. [3] 이러한 성질 때문에 IrO_2 와 RuO_2 는 thick film resistors[4], electrochromic 물질[5, 6], pH-sensing 물질[7]로 이용 가능하고, 불활성 기판위에 산화물층으로 IrO_2 박막을 성장시켜 전극 촉매제[8]로써 사용하고 있으며 산소 방출 반응에 있어서 순수한 Pt보다 성능이 우수하다고 알려져 있다. 또한 IrO_2 는 WO_3 에 비하여 넓은 스펙트럼 영역에 걸쳐 광흡수가 일어나며 부식에 대한 안정

성이 좋고 물과 반응하지 않는 등 잇점이 있다[2]. IrO_2 , RuO_2 박막을 성장시키는 방법에는 chemical vapor transport(CVT)[3, 9], 양극산화법[2, 10], sputtering[11, 12], 열분해법[13, 14], 전기화학적산화법[15], 열산화법[16] 등이 이용되고 있지만 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 미세구조와 비저항에 관한 연구는 그다지 많지 않고 분무열분해법으로 성장된 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 물성에 관한 보고는 거의 없는 것으로 조사되었다.

본 연구에서는 분무열분해법으로 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막을 석영기판위에 성장시켜 Ir 조성비 x 의 변화에 따른 결정 구조와 격자상수를 조사하였고, Van der Pauw법으로 실온에서 Hall 효과를 측정하여 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막 시료의

*이 논문은 1994년도 조선대학교 학술연구비 지원을 받아 수행되었음.

전기적 특성을 측정하였으며, SEM으로 Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막의 표면형태와 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막 성장

본 실험실에서 제작한 spray pyrolysis 장치[17]를 사용하여 Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막을 분무법으로 석영 기관위에 성장시켰다. Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막 성장시 사용한 시약은 IrCl₃ (Aldrich, 99.9%)과 RuCl₃(Aldrich, 99.9%)이며 몰비로 혼합하여 2차 증류수에 녹여 0.01 M의 분무용액을 만들어 사용하였다. Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막 성장은 spray pyrolysis 장치 내부에 있는 기관 지지대위에 깨끗이 세척된 석영 기관을 올려 놓고 온도를 400~500°C로 일정하게 유지하면서 이미 제조된 분무용액을 석영기관에 분무한 후 자연 냉각시키면 석영기관위에 Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막이 성장되었다. As-deposit된 Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막을 700~750°C 온도 범위에서 흐르는 산소분위기에서 각각 후열처리하여 측정용 시료로 사용하였다. 이 때 성장된 Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막의 두께는 1000~2000 Å이었다.

2.2. 측정 장치 및 방법

As-deposit된 Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막의 후열처리 온도와 분위기에 따른 결정구조와 격자 상수를 조사하기 위하여 x-ray diffractometer(Rigaku, Geiger Flex, Japan)를 사용하여 2θ를 20~70°까지 변화시키면서 엑스선회절무늬의 세기를 기록하였다. 이 때 사용한 엑스선은 CuKα(1.5418 Å), 가속 전압은 35 kV, 전류는 15 mA, full scale은 1000 cps 조건으로 실온에서 측정하였다.

As-deposit된 Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막의 Ir 조성비 x의 변화에 따른 전기적 특성을 조사하기 위하여 실온에서 Van der Pauw법으로 Hall 효과를 측정하였고, 이 때 인가된 자기장은 2000 Gauss였다.

Ir 조성비 x의 변화에 따른 Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막의 표면형태와 미세구조를 조사하기 위하여 JEOL사의 JSM 840A형의 SEM을 사용하여 시료를 sample holder에 부착하고 가속전압 10 kV, 전자 빔의 전류를 0.01 μA로 시료에 주사하면서 실온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ru_{1-x}Ir_xO₂ 박막의 결정구조

분무용액의 Ir조성비 x를 0.0에서 1.0까지 변화시키면

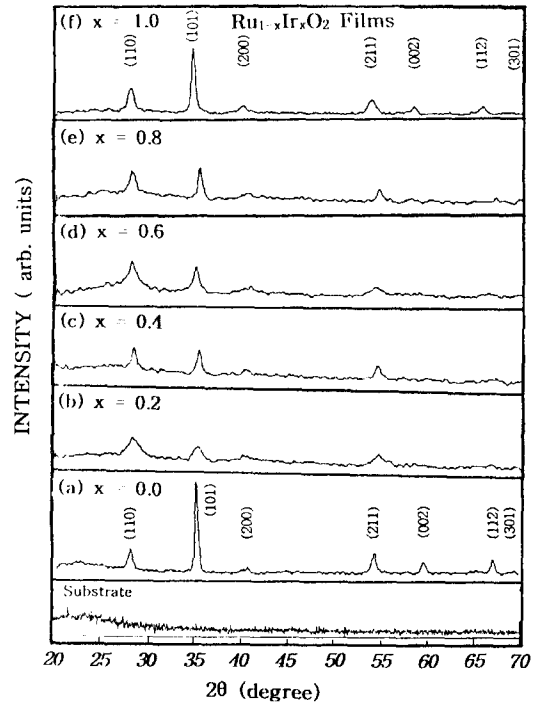


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ru_{1-x}Ir_xO₂ films with various Ir composition x.

서 분무열분해법으로 석영기관위에 성장시킨 Ru_{1-x}Ir_xO₂ (x=0.0~1.0) 박막의 결정구조를 조사하기 위하여 엑스선 회절실험을 하였다. 그림 1은 기관의 온도를 430°C로 유지하여 성장시킨 Ru_{1-x}Ir_xO₂(x=0.0 1.0) 박막을 흐르는 산소분위기에서 700~750°C 온도에서 10분 동안 후열처리한 시료를 엑스선회절각 2θ을 20~70°까지 변화시키면서 기록한 엑스선 회절무늬이다. 그림 1에서 (a)는 Ir조성비 x가 0.0인 경우 후열처리한 시료의 엑스선회절무늬인데 회절각 2θ=28.1, 35.2, 40.4, 45.5, 54.4, 59.7, 67.2, 69.7°에서 관측된 회절무늬는 RuO₂의 (110), (101), (200), (211), (200), (002), (310), (112), (301)면의 회절무늬피크로 확인되었고, 그림 1(b)~(e)는 Ir조성비 x가 0.2, 0.4, 0.6, 0.8인 시료의 엑스선회절무늬인데 Ir조성비 x가 증가함에 따라 (110), (200), (211), (022), (112)면의 회절무늬는 순수한 RuO₂와 IrO₂의 피크보다 약간 퍼진 형태의 회절무늬를 나타냈다. 이는 시료의 결정성이 Ru 성분에 의해서 상승되고 Ir 성분에 의해 결정성이 나빠지는 경향이 있기 때문에 서로 근접한 피크들이 중첩효과를 증가시켜서 퍼진 피크들이 나타났다고 할 수 있다. 그림 1(f)는 2θ=27.9, 34.5, 40.4, 53.9, 58.2, 66.0,

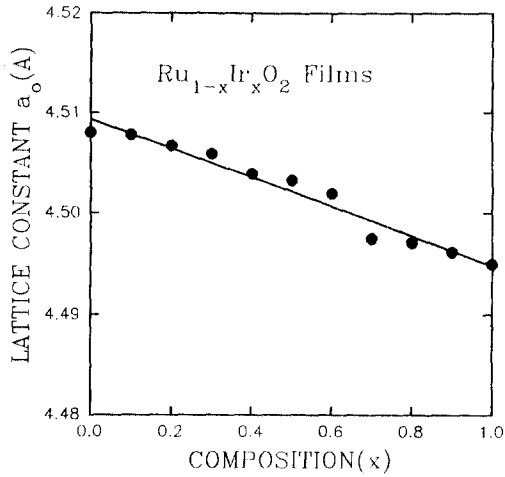


Fig. 2. Variation of lattice constant a_0 of Ru_{1-x}Ir_xO₂ films as a function of Ir composition x .

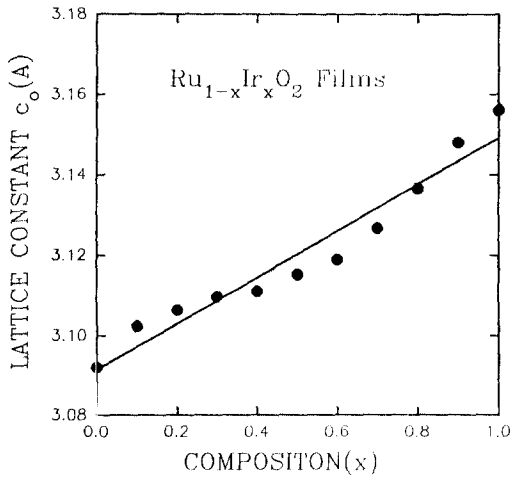


Fig. 3. Variation of lattice constant c_0 of Ru_{1-x}Ir_xO₂ films as a function of Ir composition x .

69.5°에서 회절무늬피크가 관측되었는데 이들은 IrO₂의 (110), (101), (200), (211), (200), (002), (310), (112), (301)면의 회절무늬피크로 확인되었다. 본 실험에서 성장시킨 박막의 Ir 조성비 x 에 따른 엑스선회절무늬를 RuO₂와 IrO₂의 JCPDS 카드(21-1172, 15-870)와 비교한 결과 각각의 회절무늬의 세기는 약간 차이가 있으나 면간격 d 와 회절각 2θ 가 일치하여 분무열분해법으로 성장한 Ru_{1-x}Ir_xO₂ ($x=0.0\sim 1.0$) 박막은 정방구조의 다 결정박막임을 알 수 있었다. Ir 조성비 x 의 변화에 따른 Ru_{1-x}Ir_xO₂ ($x=0.0\sim 1.0$) 박막의 면간격 d 와 Miller 지수

Table 1. The results of Hall effect measurement of the Ru_{1-x}Ir_xO₂ ($x=0.0\sim 1.0$) films post-annealed at 700~750°C for 10 min in a flowing O₂ atmosphere

Com- position (x)	R_H ($\times 10^{-8}$ cm ² /C)	ρ ($\times 10^{-5}$ Ω-cm)	μ_H ($\times 10^{-3}$ cm ² /V·sec)	n ($\times 10^{24}$ cm ⁻³)
$x=0.0$	-118	7	6	6
$x=0.2$	-52	12	4	14
$x=0.4$	-25	45	6	29
$x=0.6$	-25.0	38	7	29
$x=0.8$	-25.0	44	3	29
$x=1.0$	-75	48	3	10

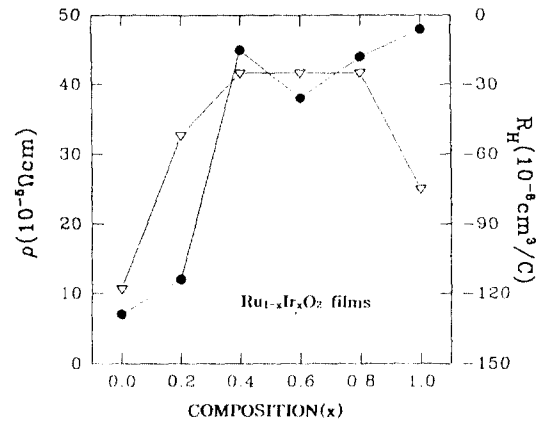


Fig. 4. Resistivity (●) and Hall coefficient (▽) of Ru_{1-x}Ir_xO₂ films as a function of Ir composition x .

(hkl)로부터 구한 격자상수 a_0 와 c_0 의 변화는 그림 2, 3과 같다. 그림 2와 3에 나타난 바와 같이 Ir 조성비 x 가 증가함에 따라 격자상수 a_0 는 감소하는 반면 c_0 는 증가하였고 격자상수의 비 c_0/a_0 가 증가하여 조성비 x 가 증가함에 따라 R_H 원자가 I, 원자로 대치됨을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Georg 등 [18]이 CVT법으로 성장시킨 Ru_{1-x}Ir_xO₂ 단결정의 조성비 x 에 따른 격자상수의 변화와 Roginskaya 등 [19]이 열분해법으로 석영기판위에 성장시킨 x RuO₂(1-x)IrO₂ 박막의 조성비 x 에 따른 격자상수의 변화와도 일치하였다. Ru_{1-x}Ir_xO₂ ($x=0.0\sim 1.0$) 박막의 격자상수 a_0 는 비교적 Vegard 법칙을 만족하는 반면 c_0 는 약간 벗어남을 알 수 있는데 이것은 금홍석구조에서 a_0 는 c_0 축을 따라 팔면체 모서리에 연결되어 있는 축 사이에 위치한 공동에 민감하고 박막의 조성비 편차 또는 고용체의 미세구조 차이에 의한 것으로 생각된다. Ru_{1-x}Ir_xO₂ ($x=0.0\sim 1.0$) 박막의 형성은

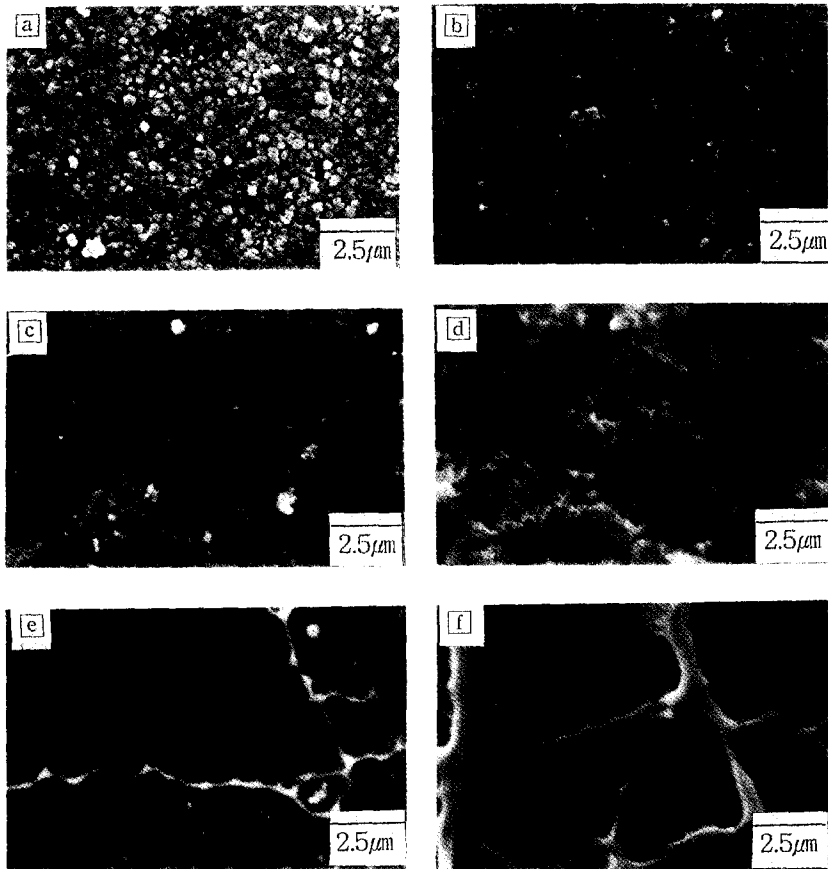


Fig. 5. Surface morphology of $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ films with various Ir composition x .

가수분해와 열분해 과정에서 수화는 $Ru-Cl$, $Ir-Cl$ 의 결합세기에 의존한다. 따라서 마지막 단계의 반응이 일어나기 위해서는 RuO_2 와 IrO_2 를 통하여 산소의 확산이 있어야 한다[20]. 이 때 충분한 확산이 일어나지 않으면 $RuCl_2 \cdot xH_2O$, $IrCl_3 \cdot xH_2O$, RuO_3 , IrO_3 등이 불순물 형태로 남게 되는데 이들은 bulk 시료에서와 같이 후열처리의 온도를 충분히 높이고 후열처리의 시간을 길게 하면 완전한 반응을 시킬 수 있으나 박막의 경우에는 박막과 기판과의 반응문제가 발생하여 가능한 후열처리의 온도를 낮추고 후열처리시간을 짧게 해야 하기 때문에 불순물이 박막내에 포함되기 쉽다. 그러므로 본 실험에서 전도성이 좋은 박막을 성장시키는 조건은 용점 바로 밑의 온도에서 짧은 시간 후열처리할 때 얻어지며 이 온도에서 10분 이상 후열처리하면 박막은 기판과 상호 확산반응에 의하여 박막의 표면에 균열이 발생하여 결정성이 나빠짐을 알 수 있다.

3.2. $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 비저항

분무열분해법으로 석영기판위에 성장된 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 Ir 조성비 x 에 따른 Hall 효과를 Van der Pauw법으로 실온(293 K)에서 측정한 결과 Hall계수, 비저항, 이동도, 운반자농도는 표 1과 같다. 표 1에서 Ir 조성비 x 가 0.0인 경우 비저항의 값은 $\sim 70 \mu\Omega cm$ 였는데 이 값은 bulk RuO_2 의 비저항보다 높은 값이다. 이 결과는 Vossen 등[21]이 reactive sputtering법으로 SiO_2 위에 성장시킨 RuO_2 박막의 비저항 $200\sim 300 \mu\Omega cm$ 였는데 이 값과 비교하면 타당한 값이다. Ir 조성비 x 가 1.0인 경우 비저항의 값은 $\sim 480 \mu\Omega cm$ 였는데 이 값은 bulk IrO_2 의 비저항보다 높은 값이다. 이 결과는 R. Sanjines 등[7]이 reactive sputtering법에 의해 SiO_2 위에 성장시킨 IrO_2 박막의 비저항 $600\sim 1000 \mu\Omega cm$ 와 K. G. Kreider[12]이 reactive sputtering법에 의해 Al_2O_3 위에 성장시킨 IrO_2 박막의 비저항 $100\sim 500 \mu\Omega cm$ 와 비교한 결과 일치하였

으며 Ir 조성비 x 의 변화에 따른 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 비저항과 홀계수변화는 그림 4과 같다. 그림 4에 나타낸 바와 같이 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 비저항은 Ir 조성비 x 가 증가함에 따라 증가하였고 홀계수의 값은 Ir 조성비 x 가 0.2에서 0.6까지 변화시키면서 성장한 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 경우 거의 변화하지 않음을 알 수 있다. 본 실험에서 제조한 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 Ir 조성비 x 에 따른 운반자 농도는 $6.29 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 의 값을 갖는다. 일반적으로 전기저항은 운반자농도와 이동도에 의하여 결정된다. SnO_2 와 같은 산화물 반도체의 산소의 함량의 변화는 운반자 농도에 영향을 미친다고 알려져 있다. 전도성산화물(RuO_2 , NbO_2 , VO_2 , CrO_2 , ReO_3)[4, 9, 22]에서 전도대는 금속 원자의 d-상태에 의하여 이루어지며 산소 2p-상태의 가전자대에 의하여 에너지 갭으로 분리되어 있다. RuO_2 와 IrO_2 는 각각 4개와 5개의 d-상태의 전자를 갖고 있으며 이들 전자들은 전도대의 낮은 d_z^2 -상태를 부분적으로 채우고 있고 전이금속의 전기저항은 이동도가 높은 때에서 낮은 때로 전도전자의 산란 현상으로 설명할 수 있는데 이들 전도전자들은 포논, 전자, 결합이나 불순물에 의해 산란되고 이들의 산란은 온도에 의존한다.

3.3. SEM 분석

Ir 조성비 x 를 변화시키면서 430°C 에서 성장시킨 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막을 흐르는 산소분위기에서 10분 동안 $700\sim 750^\circ\text{C}$ 온도로 후열처리한 시료의 표면 morphology는 그림 5와 같다. 그림 5(a)는 분무용액의 Ir 조성비 x 가 0.0 인 시료의 표면 morphology로 날알이 기관 위에 균일하게 둥근모양으로 성장되어 있고 날알의 경계도 분명하고 약하게 결합되어 있음을 알 수 있다. (b)~(f)는 Ir 조성비 x 를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0으로 변화시키면서 성장시킨 시료에 대한 표면 morphology인데 Ir 조성비 x 가 증가함에 따라 날알의 모양도 일정하지 않고 경계도 확실하지 않음을 알 수 있다. 박막 시료의 경우 비저항의 날알크기 의존도는 Mayadas와 Shatzkes (MS)[23]의 날알경계산란으로 설명할 수 있으며 시료의 이동도는 날알경계에 의존하는 반면 운반자농도는 거의 일정하다고 알려져 있다. 표 1에 요약한 바와 같이 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 전기저항은 Ir 조성비 x 가 증가함에 따라 증가하는 반면 운반자농도는 Ir 조성비 x 가 0.2~0.6인 경우 $29 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 으로 거의 일정함을 알 수 있는데 이것과 비교하면 타당하다고 할 수 있다. 시료내의 산소의 과잉 혹은 부족에 기인한 이동도 변화는 날알 경계에서

일어나며 날알경계산란은 반사계수에 의존한다. 박막이 화학조성을 만족하고 순도가 좋으면 반사계수가 작아지고 시료의 전기저항은 날알크기에 영향을 작게 받는다.

5. 결 론

분무열분해법으로 석영기관위에 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막을 성장시켜 Ir 조성비 x 의 변화에 따른 결정구조와 격자상수를 XRD로 조사하였고, 상온에서 Hall 효과를 Van der Pauw법으로 측정하여 전기적 특성을 조사하였고, SEM를 이용하여 박막의 표면형태와 미세구조를 분석한 결과 결론은 다음과 같다.

1. 분무열분해법으로 석영기관위에 성장시킨 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 결정구조는 정방구조이며, Ir 조성비 x 에 따라 격자상수 $a_0 = 4.495\sim 4.508 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.092\sim 3.156 \text{ \AA}$ 이었다.
2. 분무열분해법으로 성장시킨 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막은 금속성 전도성을 나타냈으며 비저항은 Ir 조성비 x 가 0.0에서 1.0으로 증가함에 따라 $7 \times 10^{-3} \sim 48 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 로 증가하였고 Hall 계수, 이동도, 운반자농도는 실온에서 각각 $-25\sim -118 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $3\sim 7 \times 10^{13} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $6\sim 29 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.
3. Ir 조성비 x 가 증가함에 따라 성장된 $Ru_{1-x}Ir_xO_2$ 박막의 표면은 약간 더 거칠어지고 날알의 모양은 일정하지 않고 날알크기와 날알경계폭은 증가하였다

참고문헌

1. D. J. Seo, J. Y. Lee and K. H. Kim, J. Kor. Vacuum Society **3**, 442 (1994).
2. S. Gottesfeld, J. D. E. McIntyre, G. Beni and J. L. Shay, Appl. Phys. Lett. **33**, 208 (1978).
3. Y. S. Huang and P. C. Liau, Chin. J. Phys. **25**, 232 (1987).
4. A. Dziedzic, J. Microelectron. **19**, 24 (1988).
5. B. Aurian-Blajeni, M. M. Boucher, A. G. Kimball and L. S. Robblee, J. Mater. Res. **4**, 440 (1989).
6. S. Hackwood, G. Beni and P. K. Gallagher, Solid State Ionics **2**, 297 (1981).
7. R. Sanjines, A. Aruchamy and F. Levy, J. Electrochem. Soc. **136**, 1740 (1989).
8. I. D. Belova, T. V. Varlamova, B. S. Galyamov, Y. S. Roginskaya, R. R. Shifrina, S. G. Prutchenko, G. I. Kaplan and M. A. Sevostyanov, Mater. Chem.

- Phys. **20**, 39 (1988).
9. R. R. Daniel, G. Margaritondo, C. A. Georg and F. Levy, Phys. Rev. **B29**, 1813 (1984).
 10. P. V. Houdt, D. Lewandowski and B. Little, Biotechnology and Bioengineering **40**, 601 (1992).
 11. N. Bestaoui, E. Prouzet, P. Deniard and R. Brec, Thin Solid Films **235**, 35 (1993).
 12. K. G. Kreider, Modern Perspectives on Thermoelectrics and Related Materials Symposium (A9224-072), 205 (1991).
 13. L. Atanasoska, R. Atanasoski and S. Trasatti, Vac. **40**, 91 (1990).
 14. H. Chen and S. Trasatti, J. Electrochem. Soc. **357**, 91 (1993).
 15. J. D. E. McIntyre, W. F. Peck, Jr. and S. Nakahara, J. Electrochem. Soc. **127**, 1264 (1980).
 16. Y. Sato, K. Ono, T. Kobayashi, H. Wakabayashi and H. Yamanaka, J. Electrochem. Soc. **134**, 570 (1987).
 17. D. J. Seo and K. H. Kim, J. Kor. Vacuum Society **1**, 389 (1992).
 18. C. A. Georg, P. Triggs and F. Levy, Mat. Res. Bull. **17**, 1051 (1982).
 19. Y. E. Roginskaya et al, Mater. Chem. Phys. **30**, 101 (1991).
 20. J. Si and S. B. Desu, J. Mater. Res. **8**, 2644 (1993).
 21. J. L. Vossen, A. Belkind, Z. Orban and J. A. Woollam, Thin Solid Films **207**, 242 (1992).
 22. G. K. Werthiem and H. J. Guggenheim, Phys. Rev. **B22**, 4680 (1980).
 23. A. F. Mayadas and M. Shatzkes, Phys. Rev. **B1**, 1382 (1970).