

스퍼터 퇴적 WO₃ 막에 대한 열처리효과

Effects of Annealing on the Characteristics of the Sputtered WO₃ Film

이동희, 정진휘, 유형풍, 조봉희, (수원대)

(Dong-Hee Rhie, Jin-Hwee Jung, Hyung Pung Yoo, Bong-Hee Cho)

Abstract

The effects of annealing on the electrical and structural characteristics for the rf sputter deposited WO₃ thin film. The sputtered thin films are annealed at 773K for 1 hour in air atmosphere. Oxygen flow rate were changed from 0 to 70% during sputtering. It is observed from the results of the AFM measurement that the average roughness for the rf sputter deposited WO₃ thin film would be increased from 2.45 angstrom to 152 angstrom by annealing. The sheet resistance of the sputtered WO₃ film is changed from insulating to MOhm after annealing. According to the results of the XRD, the as-deposited films revealed the amorphous state whereas the peaks of X-ray diffraction at 2 theta = 28 degrees and 2 theta = 25 degrees corresponding to the (111) and (200) plane of the WO₃ film respectively are observed after annealing.

Key Words : sputter, annealing, AFM(atomic force microscopy), XRD, polycrystal

1. 서론

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-evaporation법에 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 적용되

어 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

* 수원대학교 전기전자공학부
(경기도 화성군 봉담면 와우리 산 2-2,
Fax: 0331-220-2494
E-mail : dhrhie@mail.suwon.ac.kr)

2.1 시료제작

WO₃ 박막은 RF 스퍼터링법(독일 Leybold 제: L-560)으로 Si 기판 상의 질화막 위에 제작하였다. 타겟은 순도 99.99%의 직경 4-in. WO₃ 타겟(Cerac제)을 사용하였다. 퇴적조건은 다음과 같다: 초기 진공도, 8×10^{-8} Torr; Ar-산소 분위기에서의 퇴적시 진공도, 6×10^{-3} Torr; 퇴적시 기판온도, 100°C; 타겟과 기판 간격, 15cm; rf 전력, 13.56MHz에서 250W; Ar에 대한 산소 유량비는 실험 조건에 따라 0-70%까지로 변화시켜 3000Å의 박막을 퇴적시켰다. 상기 조건에 따라 WO₃막을 퇴적시킨 후 대기 분위기, 500°C에서 1시간 동안 열처리하여 열처리 효과를 관측하였다.

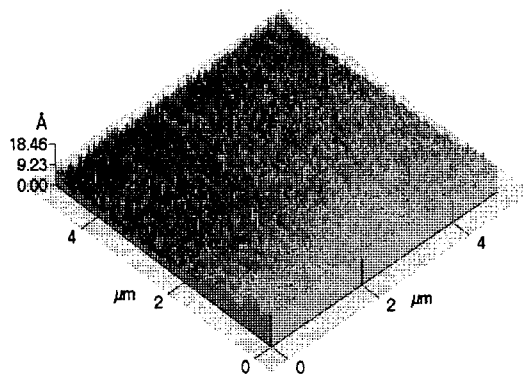
2.2 특성 측정

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.

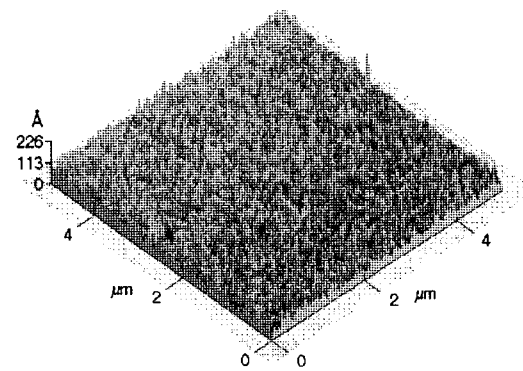
ESCA 스펙트럼은, 비단색(non-monochromatised) Mg K α 방사(광자 에너지 1253.6 eV)를 이용하여, 반구형 분석기가 장착된 Perkin-Elmer PHI5600 시스템에 의해 기록하였다. 분광기는 Au 4f_{7/2}선의 결합에너지(E_b)가 페르미 준위에 대해 84eV임을 이용하여 교정하였다.

2.3 실험결과

일반적으로 WO₃ 막은 퇴적시 비정질상태(amorphous state)로서 표면의 입경(garin size)는 아주 작고 막 저항은 수 M Ω 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]방법이고, 다른 하나는 Au, Pt, Pd와 같은 촉매금속 첨가를 통한 막의 활성화[10]방법이다. 본 연구에서는 열처리에 의한 WO₃막을 활성화시키는 경우를 대상으로 하여 열처리에 따른 WO₃막의 물리적성질 특히 그 표면조직(surface morphology)의 변화를 조사해 보았다.



(a) 열처리 전



(b) 열처리 후

그림 1. 열처리 전후의 WO₃막 표면의 변화

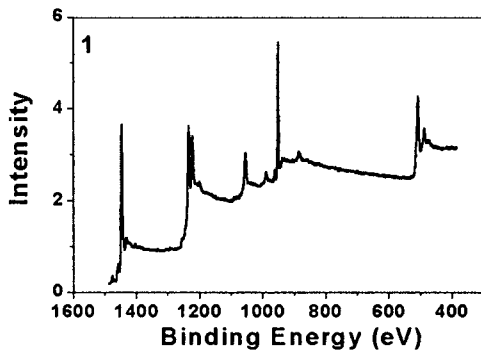
그림 1에 열처리 전후에 대한 WO₃막의 표면조직에 대한 AFM 관측결과를 나타내었다. 본 실험 결과에 의하면 WO₃ 타겟에 의해 직접 RF 스퍼터링시킨 경우 열처리에 의해 막 표면의 거칠기(roughness)와 산소공격자점(oxygen vacancy)이 증가함을 알 수 있다. 막 표면의 거칠기와 산소공격자점이 증가함은 표면 부착가스에 대한 막의 흡착성이 향상됨을 나타낸다. 그림 1에서와 같이 막의 표면은 열처리후 거칠어짐을 알 수 있다. 막 표면의 PTV(Peak To Valley), 평균거칠기(Average roughness),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

한편 4탐침법으로 WO₃ 퇴적막에 대해 열처리 공정 전후의 막 저항을 측정해 본 결과 열처리에 의해 WO₃막이 절연체 수준에서 수 M Ω 정도로 그 막저항이 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 막저항의

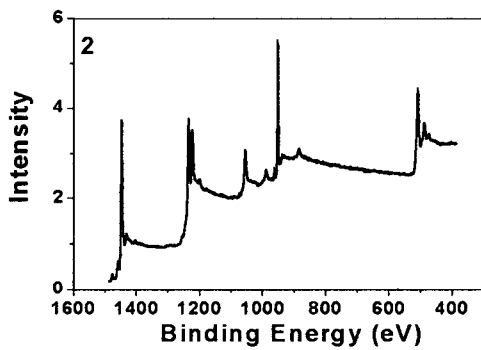
감소효과는 열처리 과정을 통해 입경(grain size)이 증가함으로써 입계(grain boundary) 수가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

<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



(a)



(b)

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

그림 2에 퇴적 직후, 즉 비열처리한 시료와 열처리한 시료에 대해 0-1500eV 범위에 대한 ESCA 스펙트럼을 나타내었다.

그림 3은 스퍼터링시 분위기 가스의 산소 유량비에 따른 WO₃막의 ESCA 스펙트럼을 나타내고 있다.

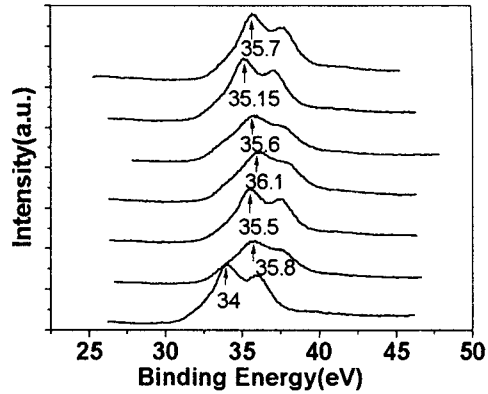


그림 3. 산소 유량비에 따른 WO₃막의 ESCA 스펙트럼. 아래로부터 왼쪽으로 각각 산소 유량비 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70%에 대한 데이터임

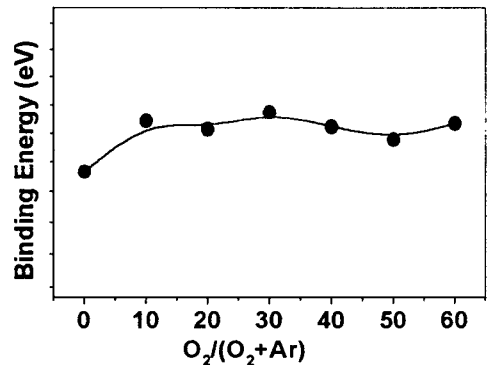


그림 4. ESCA 스펙트럼에서의 결합에너지 주피크의 산소 유량비 의존성

그림 3은 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 결합에너지를 나타내고, 부피크는 W 4f_{5/2}에 대응하는 결합에너지임을 알 수 있다. 이 4f doublet은 금속의 경우(31.0eV)에 비해 약5eV 정

도 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.

그림 4에 WO_3 퇴적막 결합에너지의 산소 유량비에 따른 의존성을 도시하였다. 여기서 알 수 있듯이 분위기 가스 중에 산소가 혼입되면 WO_3 막의 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.

3. 결 론

WO_3 막에 대한 열처리 효과와 스퍼터링시 산소 유량비 의존성을 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) WO_3 타겟에 의해 직접 RF 스퍼터링시킨 WO_3 퇴적막의 경우 열처리에 의해 막 표면의 거칠기와 산소공격자점이 증가함을 알 수 있었다. 막 표면의 거칠기와 산소공격자점이 증가함으로써 표면 부착스에 대한 막의 흡착성이 향상될 것으로 기대된다.

2) 열처리에 의해 WO_3 막이 절연체 수준에서 수 $M\Omega$ 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 WO_3 막의 ESCA 스펙트럼 실측 결과, 산소가 혼입됨에 따라 WO_3 중의 W의 특성 결합에너지가 약 35.8eV와 약 38eV 정도에서 각각 주피크와 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 약 5eV 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 저에너지측으로 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 WO_3 -based H_2S 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. Bertonecello, G. Granozzi, G. Depaoli, E. Tondello, G. Battaglin, "High purity WO_3 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. Lozzi, M. Passacantando, "NO₂ sensitivity of WO_3 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 WO_3 -based H_2S sensors", Sensors and Actuators B22, pp.63-68, 1994