

적외선 센서용 $[(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ 스피넬 박막의 구조 및 전기적 특성

이귀웅^{1,2}, 전창준¹, 정영훈^{1,a}, 윤지선¹, 조정호¹, 백종후¹, 윤종원²

¹ 한국세라믹기술원 지능형전자부품팀

² 단국대학교 신소재공학과

Structural and Electrical Properties of $[(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ Spinel Thin Films for Infrared Sensor Application

Kui Woong Lee^{1,2}, Chang Jun Jeon¹, Young Hun Jeong^{1,a}, Ji Sun Yun¹, 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

(Received September 17, 2014; Revised November 21, 2014; Accepted November 24, 2014)

Abstract: $[(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films prepared by metal organic decomposition process were fabricated on SiN/Si substrate for infrared sensor application. Their structural and electrical properties were investigated with variation of Cu dopant. The $[(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ (CCNMO) film annealed at 500°C exhibited a dense microstructure and a homogeneous crystal structure with a cubic spinel phase. Their crystallinity was further enhanced with increasing doped Cu amount. The 120 nm-thick CCNMO ($x=0.6$) thin film had a low resistivity of 53 $\Omega \cdot \text{cm}$ at room temperature while the Co-free film ($x=1$) showed a significantly decreased resistivity of 5.9 $\Omega \cdot \text{cm}$. Furthermore, the negative temperature coefficient of resistance (NTCR) characteristics were lower than $-2\%/^\circ\text{C}$ for all the specimens with $x \geq 0.6$. These results imply that the CCNMO ($x \geq 0.6$) thin films are a good candidate material for infrared sensor application.

Keywords: Metal organic decomposition, Bolometer sensor, Temperature coefficient, Solution process

1. 서론

적외선 센서는 빛의 유무와 관계없이 측정 목표물

로부터 방사되는 적외선을 흡수할 때 소자에서 발생되는 전기적 변화를 감지하는 센서이다. 이러한 센서에 전자 시스템을 연동하면 열영상 시스템으로 응용할 수 있으며, 군사적 목적으로 제작된 야간 투시경 및 미사일 추적 장치뿐만 아니라 민수용으로 보안 및 방범용 카메라, 체열 감지 센서, 건축물 안전 진단 장비 등으로 제작할 수 있다. 특히, 최근 자동차 야간 운전의 보조용 나이트 비전으로 응용하기 위한 개발

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.

이 활발히 진행되고 있는 고부가가치의 핵심 소재이다 [1,2]. 이 중 비냉각형 볼로미터는 온도 변화에 따라 저항이 변하는 소자를 이용한 센서로 비냉각 방식으로 적외선을 검출하고자 고안되었으며, 주로 NTC (negative temperature coefficient) 특성을 가지는 재료를 이용한다. 현재 제작되는 대부분의 볼로미터는 산화바나듐 (VO_x)을 주재료로 이용하여 제작되고 있으나, 볼로미터의 동작 온도가 50°C 이상의 고온으로 높아질 경우 안정하지 못하기 때문에 산화바나듐을 이용하여 제작된 제품의 경우 약 $-15^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 사이의 좁은 온도 범위에서만 이용가능하다는 단점이 있다 [3]. 이러한 산화바나듐의 단점을 극복하기 위한 대체 재료가 개발되고 있으며, 그 중 스피넬 구조의 산화물 재료가 높은 TCR (temperature coefficient of resistance) 값을 가진다는 장점이 있어 대체 재료로 각광받고 있다. 특히 스피넬 구조의 산화물 재료 중 Mn_3O_4 구조에 Co, Cu, Ni를 첨가한 Co-Cu-Ni-Mn-O 복합 산화물은 고온에서의 안정성이 매우 높은 재료로 알려져 있다 [4-7]. 그러나 스피넬 구조의 산화물은 제작 온도가 높아 500°C 이하의 열처리 온도가 요구되는 볼로미터에 응용하기 어렵다[8].

본 연구에서는 500°C 의 열처리 온도에서 낮은 저항 값과 높은 TCR 값을 가지는 Co-Cu-Ni-Mn-O 복합 산화물 박막을 제작하였다. 선행 연구 결과 가장 우수하였던 $(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_3\text{O}_4$ 조성에서 Co, Cu를 0.2 mol% 첨가하였으며 [9], 낮은 온도에서 결정화를 진행시키기 위해 액상 공정 중 하나인 metal organic decomposition (MOD)법을 이용하였다. 제작된 MOD 용액을 이용하여 $[(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ (CCNMO) 세라믹 박막을 $\text{SiN}_x(200 \text{ nm})/\text{Si}(700 \mu\text{m})$ 웨이퍼 위에 증착하였으며, 제조한 CCNMO 박막의 Co 이온과 Cu 이온의 조성 변화에 따른 결정구조를 확인하고 표면 미세구조를 관찰하였다. 또한, 4 point probe 방법을 이용하여 상온에서 90°C 까지 온도를 변화시켜가며 면저항을 측정하고 이를 이용하여 비저항과 온도에 따른 저항 변화 (NTCR)특성을 조사하여 볼로미터용 적외선 센서 소재로서의 응용 가능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

CCNMO 박막을 증착하기 위한 기관으로 장파장 ($8 \sim 15 \mu\text{m}$) 영역의 적외선을 흡수할 수 있는 흡수 층으로서 200 nm 두께의 SiN_x 가 코팅된 실리콘 웨이퍼

를 사용하였다. 준비된 웨이퍼는 스프인코팅에 용이하게 다이아몬드 펜을 이용하여 가로, 세로 각 1 inch의 크기로 절삭하였다. 웨이퍼를 절삭한 후 표면에 흡착되어 있는 불순물과 유기물의 제거를 위해 아세톤, 에탄올, 증류수의 순서로 각각 10분씩 초음파를 이용하여 세척하였다.

Ni-Mn-Co-Cu계 MOD 용액을 제조하기 위한 출발물질은 NiO, Mn_2O_3 , CoO 및 CuO EMOD (KOJUNDO, Concentration, Japan) 전구체 용액을 이용하였다. 각 용액의 혼합 비율은 $[(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$)이며 각 조성에 부틸아세테이트 (butylacetate)를 첨가하여 0.2 mol/L 농도로 제작하였다. 제조된 용액은 1시간 동안 교반한 후, 웨이퍼 표면에 균일하게 도포하기 위해 0.5 ml의 용액을 투여하였으며, 스프인코터를 이용하여 웨이퍼에 500 rpm으로 15초 코팅 후 1,000 rpm으로 15초 동안 코팅하였다. 안정된 두께의 CCNMO 박막을 제작하기 위하여 위 과정을 3회 실시하였다.

MOD 용액이 코팅된 웨이퍼는 용액에 존재하는 용매 및 유기물을 제거하기 위하여 열판 (hot plate) 위에서 burn-out 공정을 실시하였다. Burn-out 공정 시 열판의 표면은 400°C 까지 가열하였으며 표면의 기공을 최소화하기 위하여 승온 속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 조절하여 천천히 가열하였다. Burn-out 공정이 끝난 후 박막의 결정화를 위해 튜브관 로 (tube furnace)를 이용하여 후열처리를 진행하였으며, 공기 중에서 500°C 로 1시간 동안 실시하였다.

MOD 법으로 제작된 CCNMO 박막의 결정상을 조사하기 위하여 XRD (D/Max-2500 V/PC, RIGAKU) 분석을 행하였으며, 증착된 박막의 표면 미세구조 및 단면을 분석하기 위하여 FE-SEM (JSM-6500F, JEOL) 관찰을 진행하였다. 또한, 박막의 전기적 특성을 확인하기 위해 4 point probe 장비 (VP75, DSF SYSTEM)를 사용하여 상온표면저항과 TCR을 측정하였으며, 측정된 값을 이용하여 비저항 및 활성화에너지를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 500°C 의 온도에서 CCNMO 박막의 조성에 따른 XRD 결과로서 조성비와 무관하게 $2\theta=35.2^\circ$ 에서 스피넬 구조의 피크를 확인하였으며, Co의 양이 감소하고 Cu의 양이 증가할수록 결정성이 증가하였다.

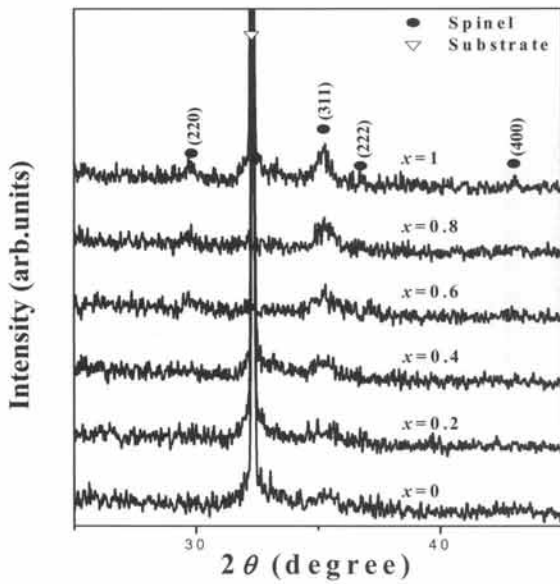


Fig. 1. XRD patterns of $[(Co_{1-x}Cu_x)_{0.2}(Ni_{0.3}Mn_{0.7})_{0.8}]_3O_4$ thin films annealed at 500°C.

상평형도를 통해 스피넬 구조가 형성되는 온도를 확인해본 결과, Co-Mn 산화물이 약 550°C 이상에서 스피넬 구조가 생성되는 반면 Cu-Mn 산화물의 경우 약 200°C 이상에서 스피넬 구조가 형성되는 것을 확인하였으며, 이러한 특성으로 인해 Cu의 양이 증가할수록 스피넬 구조의 결정성이 좋아지는 경향을 나타내었다 [10].

용매와 유기물을 제거하기 위한 burn-out 공정을 진행하는 방법은 두 가지가 있으며, 첫 번째 방법은 원하는 온도로 hot plate의 온도를 미리 맞춰놓는 방법이고, 두 번째 방법은 승온 속도를 조절하여 상온부터 서서히 올리는 방법이다.

본 실험에서는 두 방법에 의해 표면 상태가 어떻게 변하는지 확인하기 위해 400°C의 온도에서 순간적으로 용매와 유기물을 제거한 샘플과 10°C/min의 승온 속도로 서서히 온도를 올려 최종 400°C에서 용매와 유기물을 제거한 두 가지 샘플을 제작하였으며, 이를 그림 2(a)-(d)에 나타내었다. 일반적으로 액상 공정으로 박막을 제조할 경우 열처리 과정에서 전구체를 형성하고 있는 유기물들이 순간적으로 증발하기 때문에 그림 2(a), 2(b)와 같이 박막의 표면이나 내부에 많은 기공이 형성된다.

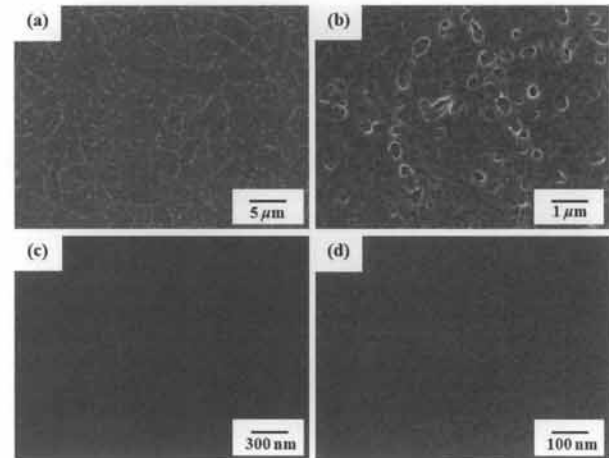


Fig. 2. Surface FE-SEM images of $[(Co_{0.2}Cu_{0.8})_{0.2}(Ni_{0.3}Mn_{0.7})_{0.8}]_3O_4$ thin films burn-out at 400°C ((a), (b)) and 10°C/min heating rate until 400°C ((c), (d)).

그러나 기공을 최소화하기 위하여 burn-out 공정 시 승온속도를 느리게 조절하여 표면에서 유기물이 순간적으로 증발하는 현상을 최소화 할 수 있었으며, 이를 통해 그림 2(c), 2(d)와 같이 표면에 기공이 발생하지 않고 균질하게 증착된 CCNMO 박막을 얻을 수 있었다.

제조된 CCNMO 박막의 두께 및 내부 밀도를 확인하기 위하여 FE-SEM을 이용하여 $[(Co_{0.2}Cu_{0.8})_{0.2}(Ni_{0.3}Mn_{0.7})_{0.8}]_3O_4$ 조성으로 제작한 박막의 단면을 측정하였으며 이를 그림 3에 나타내었다. SiN_x 층 위에 증착된 CCNMO 박막의 두께는 약 120 nm 정도였다. 박막의 내부 밀도는 표면 상태와 마찬가지로 기공이나 갈라짐 없이 높은 밀도로 증착 되었으며, SiN_x 층과의 접합 계면에서도 결함이 발견되지 않았다. 본 연구에서 제작된 다른 조성의 CCNMO 박막 역시 그림 3과 유사한 결과를 확인할 수 있었다.

CCNMO 박막의 비저항 및 활성화 에너지(ΔE)를 계산하기 위하여 4 point probe 방법을 이용하여 표면 저항을 측정하였다. 각 샘플은 probe station 내부의 hot plate에 위치시켜 상온에서 90°C까지 온도를 변화시켜 표면의 저항을 측정하였으며, 아래 식 (1)을 이용하여 비저항을 계산하고 그 결과를 그림 4와 표 1에 나타내었다.

$$\rho = R \cdot l [\Omega \cdot cm] \tag{1}$$

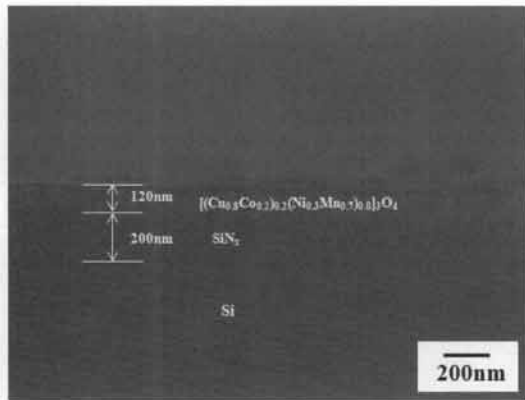


Fig. 3. Cross sectional image of $[(\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.8})_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ thin film annealed at 500°C .

여기서 R 은 4 point probe로 측정된 시편의 면저항, l 은 박막의 두께이다. CCNMO 박막의 표면저항은 $x=0.6$ 이상에서 측정되었다. 측정된 박막은 모두 NTCR 특성을 나타내었으며 상온에서 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 매우 낮은 비저항을 나타내었고, 90°C 의 온도까지 온도가 증가하면서 안정적으로 비저항이 감소하였다. 스피넬 구조를 가지는 NTC 특성의 재료는 $\text{N}_x\text{M}_{3-x}\text{O}_4$ ($\text{N}, \text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}$)의 화학식을 가지며 N 이온과 M 이온의 양에 따라 이온분포가 바뀌게 된다 [8]. 스피넬 구조의 전기적 특성은 전자 hopping에 의해 설명되며 Cu 이온이 NiMn_2O_4 의 구조에 첨가되면 스피넬 구조의 A-site 내부에 Cu^+ 이온이 Mn^{2+} 이온과 치환되며 이때 남은 이온이 B-site로 넘어가 Mn^{4+} 를 형성하게 되어 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 간의 hopping 전자가 증가하며 이 결과로 CCNMO 박막의 비저항을 감소시킨다 [11]. 반면 Co 를 첨가할 경우 B-site의 Mn^{3+} 이온과 치환 고용되며 이로 인해

Table 1. Electrical characteristics of $[(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ thin films annealed at 500°C .

Sample	Resistivity at 30°C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Resistivity at 85°C ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Temperature coefficient of resistivity at 30°C ($\%/^\circ\text{C}$)	$B_{30/85}$	ΔE (meV)
$x=0$	-	-	-	-	-
$x=0.2$	-	-	-	-	-
$x=0.4$	-	-	-	-	-
$x=0.6$	53.02	14.35	-2.79	2370.1	204.2
$x=0.8$	29.97	4.97	-2.51	2095.2	180.5
$x=1$	5.9	2.09	-2.2	1877.4	161.8

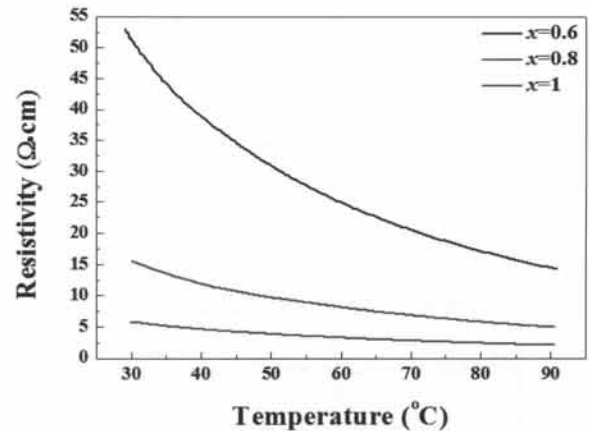


Fig. 4. Resistivity with measurement temperature of $[(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ thin films annealed at 500°C .

원자가 제어가 아닌 고용체를 형성하여 희석의 원리를 통해 비저항이 변화한다 [7]. 본 실험에서 Cu 가 증가하고 Co 가 감소할수록 비저항이 감소하는 것은 Cu 의 비저항 감소 효과가 Co 에 비해 우수하기 때문이다. R. Metz [12]는 $(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Cu}_z)_3\text{O}_4$ 조성과 $(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)_3\text{O}_4$ 조성에 대한 비저항을 계산하였으며, Cu 가 첨가된 경우 약 $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항값을 얻은 반면, Co 가 첨가된 경우 약 $700 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 비저항값을 얻었다고 보고하였다. $x=0.4$ 이하의 Cu 가 첨가된 실험의 경우 첨가된 이온에 의한 비저항 감소효과가 미비하여 저항이 다소 높았으며, 본 실험의 측정 장비에서 측정이 불가능하였다.

CCNMO 박막의 Cu 이온에 따른 활성화 에너지의 변화를 확인하기 위하여 아래 식 (2)와 (3)을 이용하여 B 상수 및 활성화 에너지를 계산하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

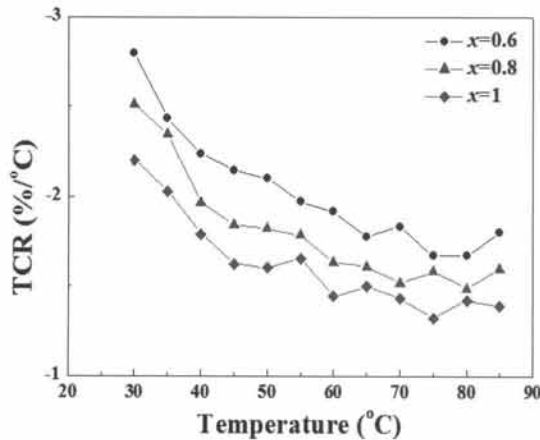


Fig. 5. TCR of $[(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_{0.2}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.8}]_3\text{O}_4$ thin films annealed at 500°C.

$$B = \frac{\ln(R_{30}/R_{85})}{(1/T_{30} - 1/T_{85})} \quad (2)$$

$$\Delta E = B \cdot k \quad (3)$$

여기서 R_{85} 과 R_{30} 은 85°C와 30°C 각각에서의 면저항이며, T_{85} 과 T_{30} 은 각 온도에 대한 켈빈 온도 그리고 k 는 볼츠만상수이다. 표 1의 결과를 보면 활성화 에너지는 Cu의 양이 증가하면서 감소하는 것을 확인할 수 있다. 활성화 에너지란 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온 간의 전자 hopping 시 필요한 에너지로서 비저항이 감소하면서 활성화 에너지도 함께 감소하는 경향과 일치하고 있다. 특히 Cu 첨가량이 $x=1$ 일 경우 비저항이 30°C에서 $5.9 \Omega \cdot \text{cm}$, 85°C에서 $2.09 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 매우 낮은 비저항을 나타내었다.

그림 4의 측정값을 이용하여 각 조성별 CCNMO 박막의 온도에 따른 변화율을 아래 식 (4)를 이용하여 계산하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

$$\text{TCR} = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} (\%/^{\circ}\text{C}) \quad (4)$$

여기서 R 은 박막의 면저항, T 는 온도이다. 측정된 CCNMO 박막은 30°C에서 $-2\%/^{\circ}\text{C}$ 이상의 TCR 특성을 보였으며, 특히 60°C 이상의 고온에서도 $-1.5\%/^{\circ}\text{C}$ 이상의 TCR 특성을 나타내어 일반적으로 볼로미터에 사용하고 있는 VO_x 소재와 비교하여도 매우 우수한

TCR 고온 안정성을 나타내었다. 특히 500°C의 저온에서 제조하였기 때문에 저온 공정을 요구하는 볼로미터 제조기술에 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 볼로미터에 응용가능한 적외선 센서 소재를 개발하기 위하여 스펀코팅 제조법을 이용한 MOD 방법으로 CCNMO/ SiN_x /Si 박막을 제작하였다. 400°C에서 burn-out 후 500°C에서 후열처리한 CCNMO 박막은 cubic 스핀넬 구조의 결정상과 기공이 없는 치밀한 미세구조를 나타내었다. 또한, 4 point probe법을 이용하여 면저항을 측정된 결과, CNMO ($x=1$) 박막의 경우, 30°C에서의 $5.9 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항값을 나타내었으며, 90°C에서도 $2.09 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 우수한 비저항 특성을 보여주었다. 뿐만 아니라, 온도 변화에 따른 저항 특성인 TCR의 경우, 30°C와 85°C에서 각각 $-2.2\%/^{\circ}\text{C}$, $-1.5\%/^{\circ}\text{C}$ 의 안정한 값을 나타내었다. 이를 통해 액상공정(MOD)을 이용하여 제조한 CCNMO 박막은 고온에서도 안정적으로 사용이 가능한 볼로미터용 센서 소재로서 응용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업핵심기술개발사업(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] S. A. Kanade and V. Puri, *Mater. Lett.*, 60, 1428

- (2006).
- [5] J. Huang, Y. Hao, H. Lin, D. Zhang, J. Song and D. Zhou, *Mater. Sci. Eng. B*, 99, 523 (2003).
- [6] M. Lee and M. Yoo, *Sensor. Actuator. Phys.*, 96, 97 (2002).
- [7] J. R. Yoon, J. G. Kim, J. Y. Kwon, H. Y. Lee, and S. W. Lee, *J. KIEEME*, 13, 472 (2000).
- [8] S. W. Ko, J. Li, and S. T. McKinstry, *Thin Solid Films*, 522, 129 (2012).
- [9] K. W. Lee, C. J. Jeon, Y. H. Jeong, J. S. Yun, J. H. Nam, J. H. Cho, J. H. Paik, and J. W. Yoon, *J. KIEEME*, 27, 266 (2014).
- [10] Y. Wang and B. Eng, *Material Science & Engineering* (McMaster University, Canada, 2013) p. 21.
- [11] R. Schmidt, A. Basu, A. W. Brinkman, Z. Klusek, and P. K. Datta, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 073501 (2005).
- [12] R. Metz, *J. Mater. Sci.*, 35, 4705 (2000).