

Na_xWO_3 ($x= 1, 0.75$) 박막 제조 및 전기전도 특성

이승현¹, 선호정^{1,a}

¹ 군산대학교 신소재공학과

Preparation of Na_xWO_3 ($x= 1$ and 0.75) Thin Films and Their Electrical Conduction Properties

Seung-Hyun Lee¹ and Ho-Jung Sun^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea

(Received July 5, 2012; Revised July 20, 2012; Accepted July 23, 2012)

Abstract: The powders for the Na_xWO_3 ($x= 1$ and 0.75) sputtering targets were synthesized by the calcination in reductive atmosphere. Near single-phase NaWO_3 and single-phase $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ powder targets were prepared. By using the targets, thin films of each composition were deposited by rf magnetron sputtering on the SiO_2 (100 nm)/Si substrates and annealed by RTP (rapid thermal processing) for crystallization. In the case of the NaWO_3 composition, single-phase Na_xWO_3 thin films, where x was believed to be slightly less than 1, were fabricated accompanying the Na-diffusion into the substrates during RTP. However, in the case of the $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ thin film preparation, it was unable to make single-phase thin films. From the phase formation behaviors of both powders and thin films, it was revealed that Na_xWO_3 with nonstoichiometric composition of x , which was slightly less than 1, was favorable. The good electrical conduction properties were obtained from the single-phase Na_xWO_3 thin films. Their electrical resistivities were as low as $7.5 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$.

Keywords: Na_xWO_3 , Sodium tungsten bronze, Thin film, RF sputtering, Electrical conduction

1. 서론

M_xWO_3 화학식을 가지고 있는 텅스텐 브론즈 (tungsten bronze)는 WO_6 팔면체가 꼭짓점을 공유하면서 3차원 그물망을 이루고 있으며, 일반적으로 알칼리 또는 알칼리토금속인 M이 WO_6 팔면체 사이에 삽입되어 있는 구조를 지니고 있다. 또한 보통 M의 조성이 $0 < x < 1$ 인 비화학양론적 화합물을 이룬다 [1]. M의 선택에 따라 여러 종류의 텅스텐 브론즈가 가능하고 이에 대한 연구가 이루어져 왔는데, 그 중에서도 특히 Na가 삽입된 Na_xWO_3 (sodium tungsten

bronze)가 많은 관심을 받아왔다 [1].

Na를 포함하지 않는 WO_3 는 광학적으로 투명하며 전기적 부도체인데, Na 첨가량 증가에 따라 일련의 구조적, 광학적, 전기적 특성 변화가 나타나는 흥미로운 특징을 지니고 있다 [2-4]. 상온에서 x 가 0에서부터 0.12까지는 monoclinic, orthorhombic, tetragonal-I 결정 구조의 상이 나타나고, 0.12 - 0.28 사이에서는 tetragonal-I과 tetragonal-II상이 혼재되며, 0.28 - 0.39 구간에서는 tetragonal-II 단독 상이, 0.39 - 0.43 에서는 tetragonal-II상과 cubic상의 혼재가, 그리고 0.43 이상에서는 cubic상만이 나타나는 상변화를 보인다 [5]. 이러한 상변화는 Na_xWO_3 의 광학적, 전기적 특성과 밀

a. Corresponding author; hjsun@kunsan.ac.kr

접하게 연관되어 있다. 광학적 특성의 적용으로는, 전압인가를 통하여 Na_xWO_3 막에 Na 이온의 삽입, 탈리를 가역적으로 조절하여 창 의 색과 투명도를 변화시키는 전기변색재료 (electrochromic materials)를 예로 들 수 있다 [6]. Na의 함량 증가에 따라 광학적 특성의 변화와 함께 전기전도특성도 변화하는데, x 가 약 0.25 조성에서 금속-비금속 전이 (metal-insulator transition)가 일어나며, 특히 x 가 0.43 이상에서 나타나는 cubic 상의 경우 전기전도도가 우수한 금속적 전기전도 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다 [2]. x 가 0.5 이상에서 비저항이 약 $7.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하일 정도로 양도체임이 보고된 바 있다 [7,8].

이와 같이 우수한 전기전도도를 나타내는 Na_xWO_3 를 박막화하면 집적화 센서 등 다양한 소자의 전극으로 활용이 가능할 것으로 생각된다. 그러나 벌크 (bulk) Na_xWO_3 에 대해서는 많은 연구가 이루어졌으나 박막 Na_xWO_3 연구는 찾아보기 어렵다 [9]. 본 연구에서는 스퍼터 증착법을 이용하여 Na_xWO_3 ($x=1, 0.75$) 박막 제조를 시도하였으며, 박막 성장 거동과 전기전도 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 스퍼터 타겟 제작

분말 스퍼터 타겟 (sputter target)을 제작하기 위하여 일반적인 고상반응법을 이용하였다. 출발물질로는 Na_2CO_3 , WO_3 분말을 사용하였다. Na_xWO_3 ($x=1, 0.75$) 조성에 맞게 원료 분말을 전자저울로 칭량하고 지르코니아 볼, 에틸알코올과 혼합하여 24시간 동안 습식 볼밀 (ball-mill)을 실시하였다. 볼밀 후 혼합된 분말을 오븐에서 100°C , 24시간 동안 건조하였다. 건조된 혼합 분말은 전기로를 이용하여 하소를 실시하였는데, $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기, 600°C - 700°C 온도에서 한 번에 하소하는 1단계 하소법과 우선 대기분위기, 600°C 에서 하소를 실시하여 산화물을 합성한 후 $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기, 650°C 에서 추가로 열처리를 실시하여 상전이를 유도하는 2단계 하소법, 2가지 방법으로 하소를 실시하였다. 합성된 분말의 상 확인을 위해서는 통상적인 X선 회절분석법을 사용하였다. 합성 조건의 최적화를 통하여 원하는 상으로 합성된 분말을 직경이 3 inch 인 원형 몰드 (mold)에 넣고 프레스를 이용하여 압축하여 압착된 스퍼터 타겟을 제작하였다. 이상의 스퍼

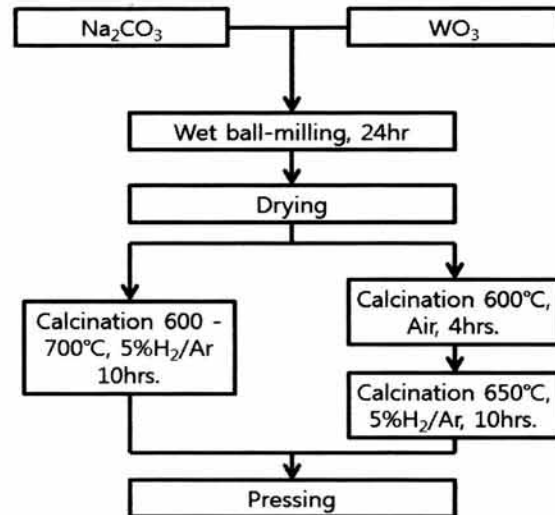


Fig. 1. Flow chart for the preparation of Na_xWO_3 powder targets.

터 분말 타겟의 제작과정을 정리하여 그림 1에 나타내었다.

2.2 Na_xWO_3 박막 제조

준비된 스퍼터 타겟을 이용하여 rf 마그네트론 스퍼터법으로 박막 증착을 실시하였다. 기판온도는 200°C 로 설정하였으며, 작업 가스로 Ar 50 sccm 주입하여 작업압력 3 mTorr를 설정하였다. 스퍼터 파워는 200 W로 고정하여 30분 간 증착을 실시하였다. 증착 시 타겟과 기판간 거리는 60 mm이었다. 박막 증착을 위한 기판으로는 열산화막 SiO_2 100 nm가 성장된 Si 기판을 사용하였다.

증착온도 200°C 는 박막을 결정화시키기에 충분한 온도가 아니다. 따라서 증착된 박막을 결정화시켜 결정상을 얻기 위해서 후열처리를 실시하였다. 일반적으로 박막은 고온 열공정 중에 층간 상호확산 및 계면반응이 일어나기 쉽다. 이러한 반응을 최소화하기 위하여 후열처리 방법으로 열처리 시간이 짧은 RTP (rapid thermal processing) 법을 적용하였다. 분말 스퍼터 타겟 제작에서와 마찬가지로 W의 산화를 방지하기 위하여 진공 (10^{-3} Torr) 분위기, $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기, Ar 분위기의 환원분위기에서 열처리를 실시하였다. 열처리 온도는 600 - 900°C 구간에서, 시간은 2분을 적용하였으며 승온속도는 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다.

열처리된 박막의 상을 확인하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였다. 박막의 경우에는 θ - 2θ 법에 비하여 결정성을 조사하기에 적합한 저각 주사법 (glancing angle scanning)을 사용하였다. 박막의 전기 전도도는 상온 비저항으로 평가하였는데, 4-탐침법 (4-point probe method)으로 면저항을 측정한 후 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy)으로 측정된 박막의 두께를 곱하여 비저항을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 스퍼터 타겟 제조

NaWO_3 상을 합성하기 위해서는 W의 산화수가 +5를 유지해야 하는데, 산소분위기에서 하소를 실시하면 W이 보다 높은 산화수를 가지려는 경향이 있어 다른 상이 생성될 가능성이 크다. 더욱이 출발 물질로 W의 산화수가 +6인 WO_3 를 사용하였기 때문에 환원분위기 하소가 필요할 것으로 생각되었다. 따라서 Na_2CO_3 와 WO_3 혼합 분말에 대해서 5% H_2/Ar 분위기에서 600°C, 650°C, 700°C로 하소를 실시하였다. 하소된 분말의 상을 확인하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였으며 그 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림의 회절 패턴에서 알 수 있듯이 600°C, 650°C, 700°C 모든 온도 조건에서 합성된 상은 대부분 cubic 결정격자를 지니는 Na_xWO_3 상이었으며 소량의 Na_2WO_4 상이 혼재되어 있었다. Na의 몰 (mole) 수가 W에 비하여 2배인 Na_2WO_4 상이 소량이나마 나타난 것은 생성된 Na_xWO_3 상의 Na 조성 x가 화학양론적 조성인 1에 약간 못 미친다는 것을 의미한다.

1단계 환원분위기 하소에서 완전한 NaWO_3 단일상을 얻지 못했기 때문에 2단계 하소법을 시도하였다. 대기분위기 600°C에서 4시간 동안 1차 하소한 후, 5% H_2/Ar 환원분위기에서 650°C, 10시간 동안 추가열처리를 진행하였으며 각각의 열처리 단계 후 형성된 상을 조사하기 위하여 X선 회절분석을 실시하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다.

그림 3(a)에서 알 수 있듯이 대기분위기 하소 후에는 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 상이 생성되었다. $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 상은 Na와 W의 몰비가 1:1로써 NaWO_3 의 경우와 동일하지만 W의 산화수가 +6이다. 이 결과는 산소가 포함되어 있는 분위기에서의 하소 시 W의 산화수가 높은 상이 형성되는 경향이 있음을 나타내는 것으로, 예견된 결

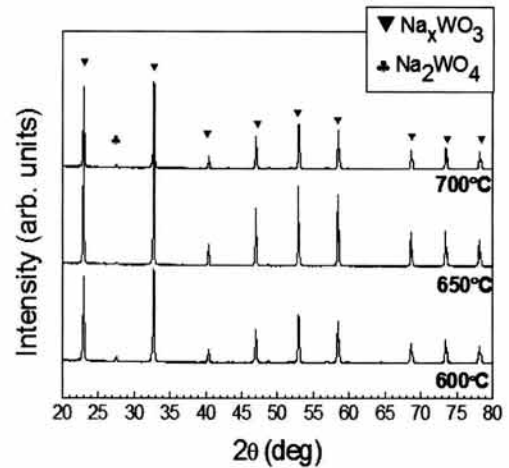


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powders of NaWO_3 composition calcined at various temperatures for 10 hours in 5% H_2/Ar atmosphere.

과라 할 수 있다. $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 을 W의 산화수가 +5인 NaWO_3 로 상전이 시키기 위해서 5% H_2/Ar 환원분위기에서 추가 열처리를 실시한 결과가 그림 3(b)에 나타나 있다. Na_xWO_3 상으로 상전이가 일어나기는 하였으나 1단계 하소의 결과와 동일하게 Na_2WO_4 상이 혼재된 결과를 보였으며 1단계 하소에 비하여 오히려 Na_2WO_4 상이 더 많았다. 1단계와 2단계 하소법 모든 경우에 완전한 단일 상이 얻어지지 않고 정도의 차이는 있으나 Na_2WO_4 상이 혼재되는 결과로부터 x=1인 화학양론적 NaWO_3 상은 얻어지기 어려우며, x가 1보다 작은 비화학양론적 조성의 상 형성이 보다 유리하다는 것을 알 수 있었다.

$\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 스퍼터 타겟을 제조하기 위하여 NaWO_3 의 경우와 동일한 방법으로 분말 합성을 진행하였다. 5% H_2/Ar 분위기에서 600°C, 650°C, 700°C로 하소를 실시하였으며 합성된 분말에 대하여 X선 회절분석을 실시하여 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 600°C, 650°C에서 하소한 분말의 경우 cubic $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 단일상이 생성되었다. 그러나 700°C에서는 환원이 과도하여 W 금속이 일부 석출되는 현상을 보였다.

$\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 경우에도 2단계 하소법을 적용하여 합성을 실시하였으며, 각각의 하소 단계 후 형성된 상을 X선 회절분석으로 조사하여 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)에서 알 수 있는 바와 같이 대기분위기 1단계 하소 후 W의 산화수가 +6으로 높은 $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ 상과

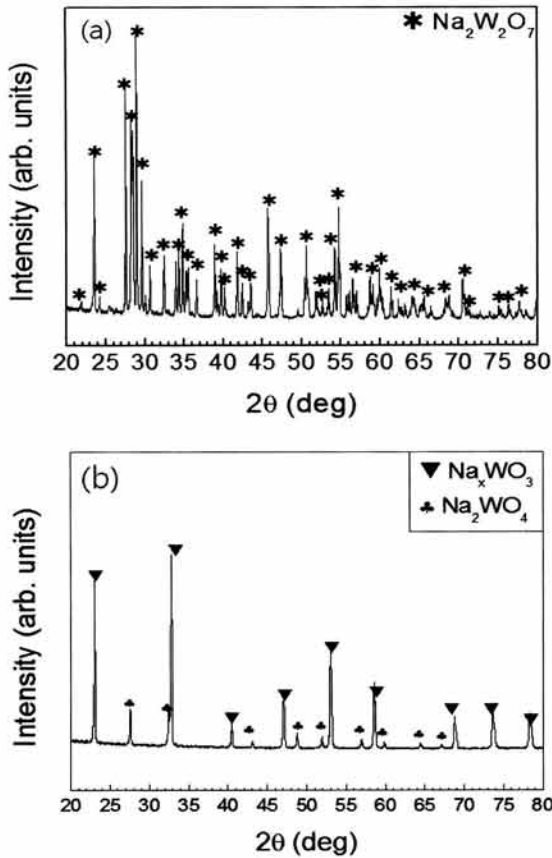


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the powders of NaWO_3 composition (a) calcined at 600°C in air for 4 hours (first step) and (b) calcined at 600°C in air for 4 hours followed by an annealing at 650°C in $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ atmosphere for 10 hours (first step + second step).

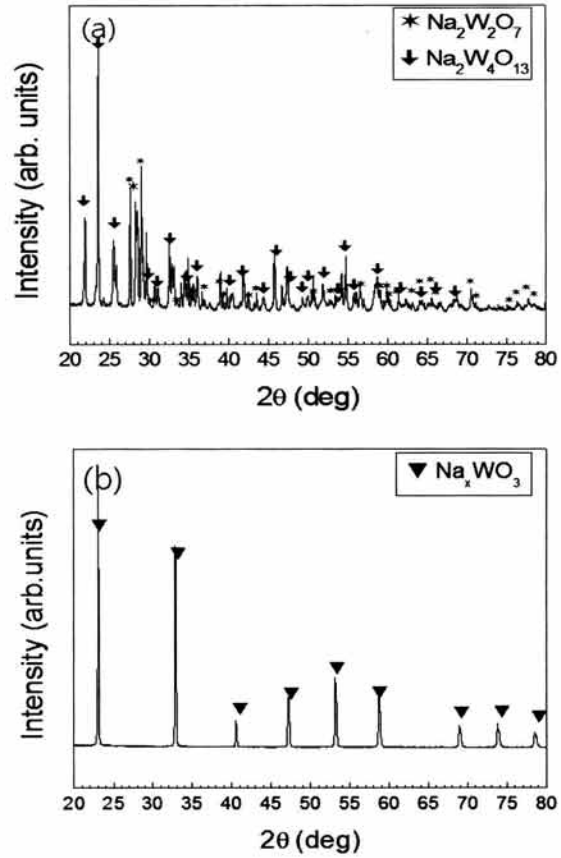


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the powders of $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ composition (a) calcined at 600°C in air for 4 hours (first step) and (b) calcined at 600°C in air for 4 hours followed by an annealing at 650°C in $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ atmosphere for 10 hours (first step + second step).

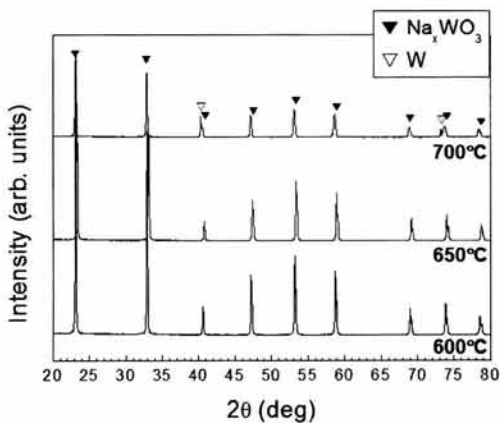


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the powders of $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ composition calcined at various temperatures for 10 hours in $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ atmosphere.

$\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 상이 나타났다. 추가로 $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기 열처리 후에는 완전히 Na_xWO_3 로 상전이가 이루어져 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 단일상이 생성되었다. $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 경우에는 1단계 하소법이든 2단계 하소법이든 상관없이 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 단일상이 얻을 수 있었다. 이러한 결과 또한 화학양론적 NaWO_3 상의 생성보다 비화학양론적 Na_xWO_3 ($0 < x < 1$)상의 생성이 보다 용이함을 나타내는 것이라 말할 수 있다.

이상의 결과로부터 NaWO_3 스퍼터 타겟 제조 조건으로는 $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기, 650°C 1단계 하소를 적용하였고 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 경우에는 600°C 대기분위기 하소 후 $5\% \text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기, 650°C 열처리하는 2단계 하소법을 적용하였다. NaWO_3 스퍼터 타겟의 경우 비록 완전한 단일상이 형성되지는 않았지만 분말 타겟

전체적으로는 Na와 W의 몰 비가 1:1을 유지하고 있기 때문에 박막 제조에는 문제가 없을 것으로 판단하였다.

3.2 박막 제조

제작된 분말 스퍼터 타겟을 이용하여 박막 증착을 시도하였다. 일반적으로 산화막 스퍼터 시에는 작업 가스로 Ar과 O₂의 혼합가스를 사용하나, Na_xWO₃상을 얻기 위해서는 박막 증착 시에도 W의 산화수를 +5로 유지할 필요가 있기 때문에 Ar만을 사용하였다. 기판온도 200℃를 적용하여 박막을 증착한 결과 NaWO₃ 조성과 Na_{0.75}WO₃ 조성 모두에서 균일한 박막이 증착되었다. 다만 증착온도 200℃는 박막이 결정화되기에 충분한 온도가 아니기 때문에 두 조성 모두 비정질 또는 비정질에 가까운 박막이 형성되었다. 따라서 결정화를 위하여 추가 열처리가 필요하였다.

NaWO₃ 조성의 박막을 결정화시키기 위하여 전기로보다 짧은 시간 내에 열처리를 진행할 수 있어 박막과 기판간의 계면반응을 최소화할 수 있는 RTP법을 이용하여 열처리를 진행하였다. 열처리 시에도 W의 산화를 방지하기 위하여 환원분위기 열처리를 적용하였다. 온도는 800℃로 고정시키고 진공분위기, Ar 분위기, 5%H₂/Ar 분위기에서 RTP 처리한 후 박막의 결정상을 조사하기 위하여 X선 회절분석을 실시하고 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림 6(a)에 나타난 바와 같이 다양한 환원분위기에서 800℃로 RTP 처리한 박막은 거의 Na_xWO₃ 단일상으로 결정화가 이루어졌다. 그러나 그림 6(b)와 같이 2θ 20° - 35° 사이의 회절패턴을 확대해서 관찰해 보면 진공분위기를 제외한 Ar, H₂ 분위기에서 열처리한 시편의 경우 27° 부근에 Na₂WO₄상이 소량 포함되어 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 진공분위기 RTP 처리가 다른 분위기에 비해서 단일상 제조에 유리하다는 결과를 얻었다.

위의 결과로부터 열처리 분위기는 진공으로 고정하고 열처리 온도에 따른 결정화 거동을 조사하기 위하여 600℃부터 900℃까지 100℃ 간격으로 온도를 차별화하여 박막을 열처리한 후 X-선 분석을 실시하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 열처리하지 않은 박막은 예상과 달리 비정질이 아니고 결정성이 약한 W를 포함하고 있는 것이 관찰되었다. 600℃에서는 Na_xWO₃ 결정상이 나타나나 완전히 결정화되지 않았다. 700℃와 800℃로 열처리 온도를 높였을 때 비로소

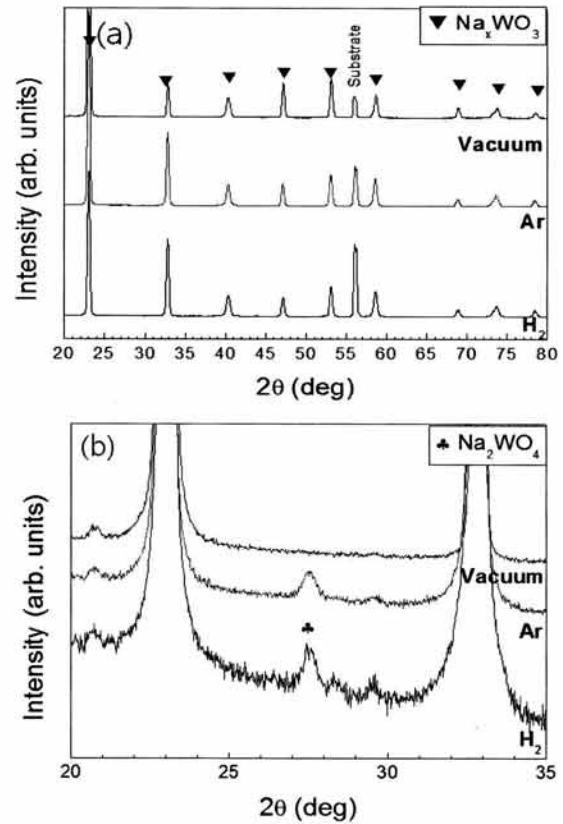


Fig. 6. (a) X-ray diffraction patterns of the thin films of NaWO₃ composition annealed by RTP at 800℃ in various atmospheres. (b) magnified patterns of (a) between 20° and 35°.

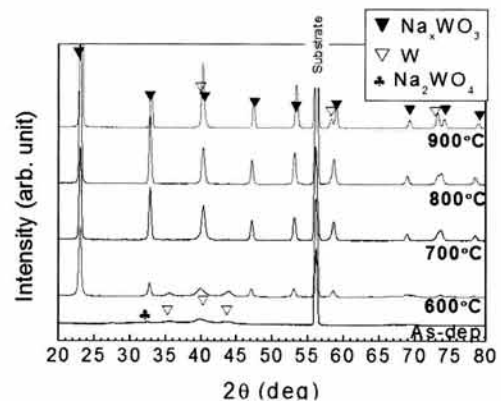


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the thin films of NaWO₃ composition annealed in vacuum at various temperatures.

결정화가 잘 이루어져 Na_xWO₃ 단일상이 나타났다. 900℃에서 열처리한 박막에서는 환원성이 강하여

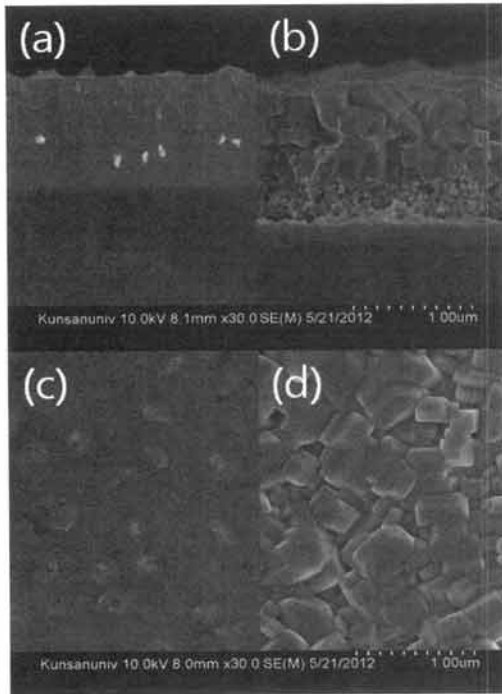


Fig. 8. Cross-sectional FE-SEM images of the thin films of Na_xWO_3 composition: (a) as-deposited and (b) annealed at 800°C in vacuum. Plane-view images: (c) as-deposited and (d) annealed at 800°C in vacuum.

Na_xWO_3 상 이외에 금속 W 상이 소량 석출되었다. 분말 제조 시에는 Na_2WO_4 상이 함께 나타나 Na_xWO_3 단일상 형성이 어려웠는데, 박막 제조의 경우에는 진공분위기에서 700°C 또는 800°C RTP 처리를 적용하여 Na_xWO_3 단일상을 얻을 수 있었다.

단일상이 형성된 Na_xWO_3 박막의 미세구조를 조사하기 위하여 박막의 단면과 표면을 FE-SEM 으로 관찰하여 열처리하지 않은 박막의 사진과 비교하여 그림 8에 나타내었다. 우선 그림 8(a)와 8(c)의 열처리하지 않은 증착막의 단면과 표면 사진을 보면 200°C 증착만으로도 일부 결정화가 이루어져 비정질 막 사이에 미세 결정이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 그림 7의 X선 분석 결과와 일치하는 것으로써 미세 결정은 금속 W으로 판단된다. 그림 8(b)와 8(d)의 진공분위기, 800°C 열처리 박막의 단면 및 표면을 관찰해 보면 박막의 형상이 장방형 Na_xWO_3 결정들로 이루어진 것을 알 수 있다. 이러한 Na_xWO_3 박막 형상 특징은 이전 연구의 보고내용과 유사하다 [10], 800°C 열처리 전후의 단면 사진인 그림 8(a)와

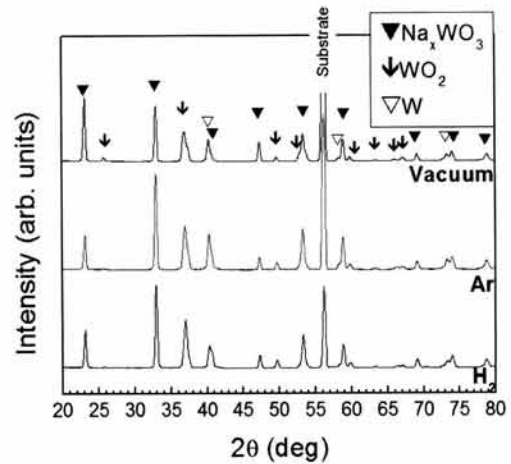


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the thin films of $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ composition annealed by RTP at 800°C in various atmospheres.

8(b)의 사진을 비교해 보면 열처리 후 박막의 두께가 증가하였으며 계면에서 반응이 일어난 것으로 보인다. 계면반응을 억제하기 위하여 RTP 처리를 적용하였음에도 불구하고 반응이 일어났다. 계면 반응으로 인하여 하지 기판으로 일부 Na가 확산해 내려갔을 것으로 판단되며, 이에 따라 800°C 열처리에 의하여 단일상으로 결정화된 박막의 Na 조성 x 가 1에 미치지 못할 것으로 판단된다. 앞의 분말 합성 결과에서 Na_xWO_3 상은 비화학양론적 조성을 지니려는 경향을 보였는데, NaWO_3 조성의 박막의 경우에도 Na 확산에 의하여 x 가 1보다 작게 되어 비화학양론적 조성을 가지게 됨으로써 단일상이 생성되었다고 볼 수 있다.

$\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 박막에 대해서도 환원분위기에서의 상형성 거동을 조사하기 위하여 진공 분위기, Ar 분위기, $5\%\text{H}_2/\text{Ar}$ 분위기에서 RTP 처리를 실시하였다. 이때 온도는 800°C 로 고정시켰다. 열처리된 박막의 X선 회절분석 결과를 그림 9에 나타내었다.

그림에 나타난 바와 같이 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 박막은 환원분위기 종류에 상관없이 Na_xWO_3 상 외에 WO_2 와 금속 W 상이 혼재되어 있는 결과를 나타냈으며 어떤 분위기 조건이 단일상 제조에 유리한지 판단할 수 없었다.

NaWO_3 조성의 경우에 진공분위기 열처리가 단일상 제조에 유리하였기 때문에 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성 경우에도 동일한 효과가 나타나기를 기대하며 진공분위기 열처리를 적용하여 $600^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$ 온도 구간에서 온

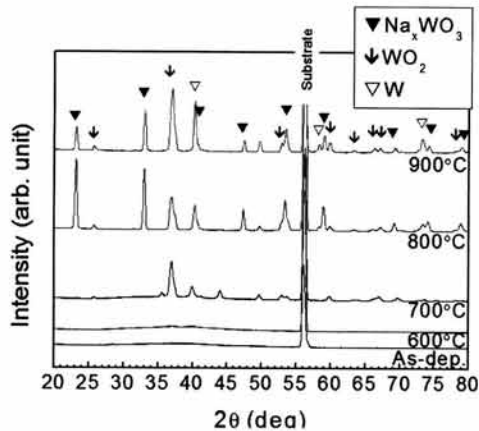


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the thin films of $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ composition annealed in vacuum at various temperatures.

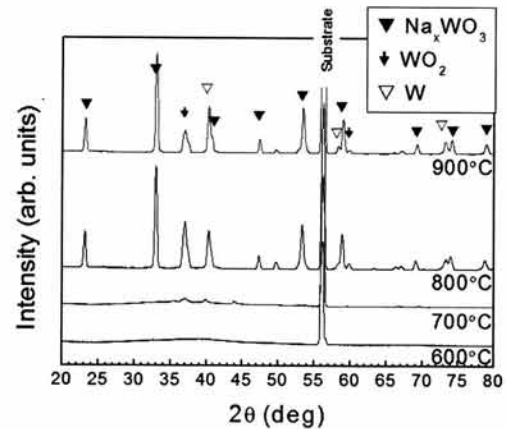


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of the thin films of $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ composition annealed in Ar atmosphere at various temperatures.

도 변화에 따른 박막의 상형성 거동을 조사하였다. X선 회절분석을 실시하여 그 결과를 그림 10에 나타내었다.

그림에 나타난 바와 같이 열처리하지 않은 박막과 600°C에서 열처리한 박막은 결정화되지 않았으며 700°C 열처리 후 결정상이 나타나기 시작하였다. 그러나 NaWO_3 조성의 경우와 달리 700°C에서 나타나는 결정상은 주로 WO_2 와 금속 W 이었다. 800°C, 900°C로 온도를 증가시키면 박막의 결정성이 증가하면서 Na_xWO_3 상이 나타나지만 WO_2 와 금속 W이 감소하지 않은 채로 남아있다. $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 경우 W의 몰수가 Na의 몰수 보다 많고 Na_xWO_3 상은 x가 1에 근접한 비화학양론적 조성을 가지려는 경향이 있다고 생각되기 때문에 WO_2 와 금속 W 형태로 W이 분리되어 나타났다고 생각된다. 또한 W 뿐만 아니라 WO_2 에서 W의 산화수는 +4로써 환원된 형태이기 때문에 진공분위기 RTP 처리가 너무 강한 환원성을 띄고 있다고 생각되었다. 따라서 환원성이 보다 약하다고 생각되는 Ar 분위기 열처리를 동일한 온도 구간에서 실시하여 상형성 거동을 조사하였으며 그 결과를 그림 11에 나타내었다.

그림 11에 나타난 바와 같이 Ar 분위기에서 열처리한 박막의 상형성 거동은 진공 분위기에서 열처리한 박막의 경우와 유사하였으며 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 단일상을 얻을 수 없었다.

진공분위기, 800°C에서 열처리한 박막의 단면 및 표면의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰하여 그림 12에 나타내었다.

그림 12(a)의 사진에서 열처리 전의 박막은 비정질임을 알 수 있으며 이는 X선 분석 결과와 일치한다. 열처리 전 박막을 그림 12(b)의 열처리 후 박막의 단면과 비교해 보면 열처리에 의하여 박막이 결정화되면서 두께가 감소하였다. 이는 NaWO_3 조성의 경우와 상반되는 결과이다. 표면 형상은 그림 12(c)의 사진에서와 같이 균일하지 않고 장방형의 결정립을 형태의 부분(그림 12(d)의 확대사진)과 물결무늬 부분(그림 12(e)의 확대사진) 두 부분으로 나뉘어 나타났다. 이러한 결과는 그림 10의 X선 회절분석 결과와 연결지어 생각해 볼 수 있다. X선 회절분석 결과에서 Na_xWO_3 상과 WO_2 상 그리고 W이 혼재되어 나타났고 앞의 NaWO_3 조성의 결과에서 박막의 표면 형상이 장방형 결정립 형태를 띠었기 때문에 장방형 결정립 부분은 Na_xWO_3 상으로 생각되고 물결무늬 부분은 WO_2 상으로 생각된다. 그러나 이를 정확히 확인하기 위해서는 추가 연구가 필요하다. NaWO_3 조성의 결과에서와 달리 열처리 후 박막의 두께가 낮아진 이유는 우선 비정질 Na_xWO_3 박막의 각 구성 원소가 단순히 섞여 있다가 결정화되면서 원소의 정렬에 의한 부피 감소를 생각해 볼 수 있다. 또한 진공분위기 열처리 시 박막의 환원에 의한 산소의 탈리, 이에 따른 박막 질량과 부피의 감소 때문으로 생각된다. Na_xWO_3 상은 WO_3 상의 WO_6 8면체 3차원 그물구조 틈에 Na이 함유되어 있는 형태로, Na 함유 유무에 따른 부피 변화가 작다. 그러나 WO_2 상과 W의 출현은 WO_3 상에 비하여 상당한 산소 유실을 의미하기 때문에 이로 인한

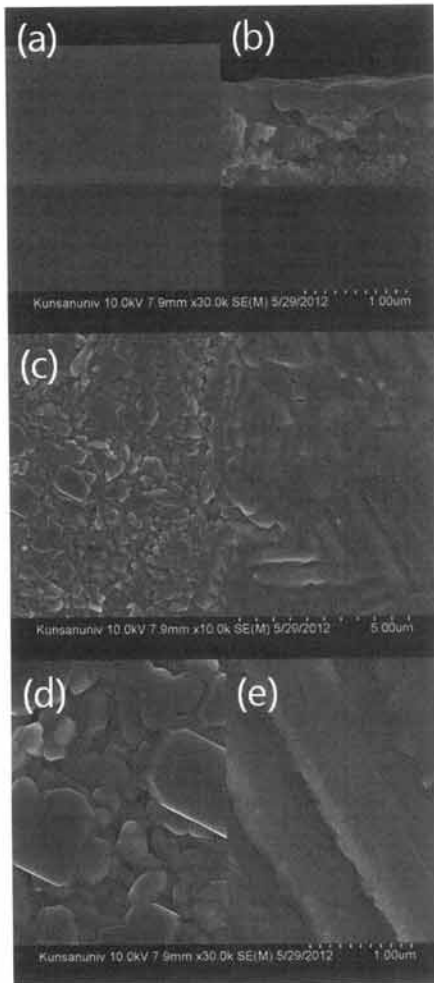


Fig. 12. Cross-sectional FE-SEM images of the thin films of $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ composition: (a) as-deposited and (b) annealed at 800°C in vacuum. (c) Plane-view image of the film annealed at 800°C in vacuum. Magnified images of (d) the left side and (e) the right side of (c).

질량과 부피의 감소가 수반될 것이다.

그림 12(b) 단면 사진에서 박막과 기판 간 계면을 관찰해 보면 계면이 뚜렷하게 관찰되어 계면반응이 일어나지 않은 것으로 보인다. 따라서 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 경우는 NaWO_3 조성의 경우와 달리 열처리 과정에서 계면반응 보다는 박막의 환원반응이 선호되는 것으로 생각된다.

NaWO_3 와 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성 박막의 전기전도특성을 평가하기 위하여 진공분위기 RTP 처리 온도변화에 따른 박막의 비저항을 조사하여 그 결과를 그림 13에 나타내었다. 두 조성의 박막 모두 600°C 열처리에서

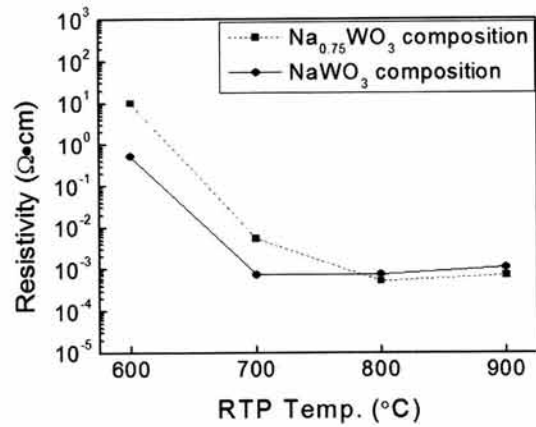


Fig. 13. Resistivities of the thin films of NaWO_3 and $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ compositions annealed in vacuum at various temperatures.

700°C 로 온도를 높였을 시 비저항이 대폭 감소하였고 그 이후 900°C 까지는 온도변화의 폭이 크지 않았다. 두 조성에서의 비저항 변화 경향은 유사하나 그 원인은 서로 다르다. 비저항 변화의 경향은 그림 7과 그림 10의 X선 회절분석 결과에 나타난 상형성 거동과 연관지어 생각해 볼 수 있는데, 우선 NaWO_3 조성의 경우 열처리 온도 변화에 따른 금속성 전기전도도를 지니는 Na_xWO_3 상의 결정도 변화와 관련이 있다. 700°C 와 800°C 열처리에 의해 조성된 단일상 Na_xWO_3 박막은 비저항이 약 $7.5 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 로써 우수한 전기전도도를 나타내었다. 900°C 열처리의 경우 금속 W이 소량 나타나는데도 불구하고 비저항이 약간 상승한 것은 고온 결정화시 박막 표면이 거칠어짐으로 인하여 박막 치밀도가 감소하는 일반적인 현상을 따르기 때문인 것으로 생각된다. $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 경우도 600°C 에서 700°C 로 열처리 온도를 높였을 때 비저항이 대폭 감소하였는데, 이 또한 열처리에 의한 비정질 박막의 결정화에서 그 원인을 찾아 볼 수 있다. 그러나 NaWO_3 조성의 경우와 달리 700°C 열처리 후 나타나 상은 WO_2 이다. 따라서 WO_2 도 상당히 양호한 전기전도도를 가지고 있음을 알 수 있다. 700°C 이후의 낮은 비저항은 금속성 Na_xWO_3 상과 금속 W의 출현 때문인 것으로 생각된다.

4. 결론

Na_xWO_3 ($x = 1, 0.75$) 분말 스퍼터 타겟을 제작하기

위하여 불밀된 Na_2CO_3 와 WO_3 혼합 분말을 고상반응법을 이용하여 합성하였다. Na_xWO_3 상을 얻기 위해서는 기본적으로 W 산화를 방지하기 위하여 환원분위기 하소가 필요하였다. NaWO_3 조성의 경우 5% H_2 /Ar 분위기 1단계 하소법이든 대기분위기 하소 후 5% H_2 /Ar 분위기 추가 열처리하는 2단계 하소든 완전한 Na_xWO_3 단일상을 얻을 수 없었으며 소량의 Na_2WO_4 상 혼재되었다. $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 경우에는 1단계 하소법과 2단계 하소법 모든 경우 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 단일상을 얻을 수 있었다. 분말 합성 과정에서 얻어진 결과들로부터 Na_xWO_3 는 x가 1에 못 미치는 비화학양론적 조성으로 단일상이 생성되는 경향이 있음을 알 수 있었다.

최적 하소조건으로 분말 스퍼터 타겟을 제작한 후 이를 이용하여 Na_xWO_3 (x= 1, 0.75) 박막 제조를 시도하였다. 박막 제조 시에도 W의 산화를 방지하기 위하여 산소의 배제가 필요하여 스퍼터 작업 가스로 Ar가스만을 사용하였으며 결정화 열처리하는 진공분위기 RTP법을 적용하였다. NaWO_3 조성 박막은 RTP 처리를 통하여 Na_xWO_3 단일상을 얻을 수 있었으며 이 단일상 박막의 비저항은 약 $7.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로써 우수한 전기전도도를 나타내었다. 그러나 RTP 처리임에도 불구하고 Na_xWO_3 박막과 기판간 계면 반응이 발생하였으며 Na의 기판으로의 확산에 의하여 조성된 Na_xWO_3 박막은 x가 1에 약간 못 미치는 비화학양론적 상이 되었다. $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 경우는 Na_xWO_3 단일상이 생성되지 않으며 WO_2 상과 금속 W이 혼재되어 나타났다. W 원소가 WO_2 와 금속 W 형태로 분리되어 나타남으로써 부분적으로 형성된 Na_xWO_3 상 또한 x는 0.75 보다 크게 되어 1에 약간 못 미치는 비화학양론적 조성을 지니고 있을 것으로 생각되었다.

$\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성 박막의 경우는 열처리에 의한 계면

반응이 일어나지 않고 박막의 결정화와 환원에 의한 산소의 탈리로 인하여 두께 감소가 관찰되었다. NaWO_3 조성과 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 조성의 박막에서 각각 전체적으로 그리고 부분적으로 형성된 Na_xWO_3 상은 장방형 결정립으로 이루어진 미세구조를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] Ph. Labbe, *Key Eng. Mater.*, 68, 293 (1992).
- [2] S. Raj, H. Matsui, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, A. Chakraborty, D. D. Sarma, P. Mahadevan, S. Oishi, W. H. McCarroll, and M. Greenblatt, *Phys. Rev.*, B75, 155116 (2007).
- [3] F. Takusagawa and R. A. Jacobson, *J. Solid State Chem.*, 18, 163 (1976).
- [4] R. Clarke, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1550 (1977).
- [5] A. S. Ribnick, B. Post, and E. Banks, *Advan. Chem. Ser.*, 39, 246 (1963).
- [6] C. G. Granqvist, *Electrochim. Acta*, 44, 3005 (1999).
- [7] L. D. Muhlestein and G. C. Danielson, *Phys. Rev.*, 158, 825 (1967).
- [8] P. A. Lightsey, D. A. Lilienfeld, and D. F. Holcomb, *Phys. Rev.*, B14, 4730 (1976).
- [9] I. Chaitanya Lekshmi, A. Gayen, V. Prasad, S. V. Subramanyam, and M. S. Hegde, *Mater. Res. Bull.*, 37, 1815 (2002).
- [10] J. Guo, C. Dong, L. Yang, and G. Fu, *J. Solid State Chem.*, 178, 58 (2005).