

BaTiO₃계 세라믹 박막의 제조와 PTC특성

Preparation and PTC Properties of Thin Films BaTiO₃ System

박춘배	원광대학교 전자재료공학과
송민중*	홍익대학교 전기제어공학과
김태완	홍익대학교 물리학과
강도열	홍익대학교 전기제어공학과

Choon-Bae Park	Dept. of Electronic Materials Eng. Wonkwang Univ.
Min-Jong Song*	Dept. of Electrical & Control Eng. HongIk Univ. Grad.
Tae-Wan Kim	Dept. of Phisics. HongIk Univ.
Dou-Yol Kang	Dept. of Electrical & Control Eng. HongIk Univ.

ABSTRACT

PTCR(positive temperature coefficient of resistivity) thermistors in the thin film BaTiO₃ system were deposited by radio frequency (13.56MHz) and dc magnetron sputter equipment. R-T(resistivity -temperature) properties was investigated as a funtion of substrate and the temperature variation. The specimens make a comparison between the thin films and the bulk in the resistivity variation. Substrate temperature, deposition time, and forward power are deposited at the 400℃, 10 hours, and 210 watt, respectively. The aim of this work is to obtain lower than bulk speciman resistivity in thin films BaTiO₃ system thermistor by RF/DC magnetron sputter equipment

1. 서론

지금까지 전자세라믹 재료로서의 BaTiO₃계 PTC 서미스터는 벌크형이 주로 사용되어 왔으나 이를 박막화 함으로서 전자부품의 소형화와 다기능화를 이룩할 수 있을 뿐 아니라, 가격, 부피, 재현성

등의 문제점의 대부분을 해결할 수 있다.

서미스터의 원리는 입계(grain boundary)를 이용하는 기술이므로 박막에서도 이러한 입계의 특성이 가능할 것인가에 대한 문제에 대해서 국내의 적으로 연구가 활발히 진행되고 있으나, 아직 미비한 상태에 있다.

F. C. Feldman에 의하여 처음 강유전성 박막이 제조된 이래 BaTiO₃, SrTiO₃, PZT, PbTiO₃, LiNbO₃ 등 다양한 페로브스카이트형 물질의 박막화 연구가 evaporation, sputter, PECVD, laser ablation, Sol-Gel process, hydrothermal process, MBE, screen printing 등의 방법에 의해 thermistor, capacitor, intergrated optics, solid state display, high frequency transducer 등의 응용분야에서 지속적으로 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 응축 에너지가 높은 RF/DC magnetron sputtering 장치로 시행착오법에 의해 최적조건을 얻었다. 그 조건으로 BaTiO₃계 PTC 서미스터 박막을 제조하여 저항율에 대한 온도 의존성, 미세구조 및 XRD를 이용하여 박막과 벌크상태를 비교 분석하고 검토하였다.

2. 실험

목표로 하는 타게트를 얻기 위하여 예비실험의

각 $7.9 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, $3.7 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$, $5.5 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 의 저항율을 보여 주었고, 임계점 이상의 온도에서 $3.9 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$, $4.2 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$, $3.4 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$ 의 저항율을 나타내었다.

3) 박막의 미세구조는 기판 종류에 따라 다르게 나타났다.

slide glass, Si wafer 기판상에서는 비정질(amorphous)이고, Al_2O_3 ceramic 기판상에서는 결정화 되려는 경향을 보였다. 이는 기판의 열팽창계수에 의한 것으로 사료된다.

4) 박막형 시편의 저항율이 벌크형의 저항율보다 높은 것은 박막형 시편의 결정입의 크기가 벌크형보다 현저히 작기 때문임을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. H.D.Megaw, "Crystal Structure of double Oxide of the Perovskite type" Phy. soc., 1946, vol. 58, pp. 132-152.
2. R.C.Dervies, "On the Preparation of thin Single-Crystal Films of BaTiO_3 " J. Amer. Ceram. Soc., 1962, vol. 45, pp. 225-228.
3. E.K.Muller, "The Vapor Deposition of BaTiO_3 by a Grain by Grain Evaporation Method" Elect. Techno., 1964, vol. 1, pp. 158-163.
4. Y.Shintani, etc., "Preparation of the BaTiO_3 films by DC Diode Sputtering" J. Appl. Phys., 1970, vol. 41, pp. 2376-2380.
5. C.B.Park, etc., "A Study on the Radiation Properties of Far-infrared and Microstructure in PTC Thermistor" T. IEEEM, 1993, vol. 6, no. 4, pp. 311-317.
6. W.A.Anderson, "Electrical and Dielectric Properties of Thin film BaTiO_3 Capacitors deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering" J. vac. sci., Technol., 1992, A10(4), pp. 733-736.
7. H.G.Kim, etc., "Characterization of SrTiO_3 thin film prepared by radio frequency Magnetron sputtering" J. phys. D. Appl. phys., 1992, 25, Printed in the UK, pp. 727-729, 1992, A. 10, pp. 87-91.

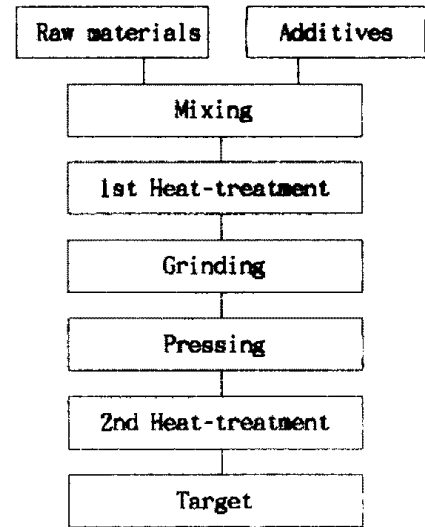


그림1. 타겟 제조공정 순서
Fig1. Process flow of target fabrication

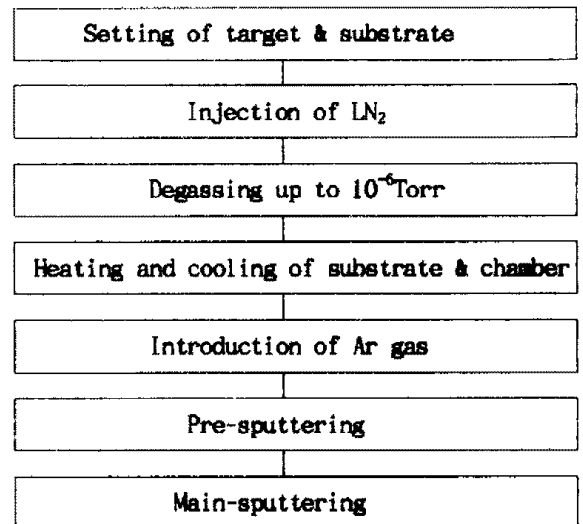


그림2. 스퍼터 증착 과정.
Fig.2. Flowchart of the sputter-deposition process.

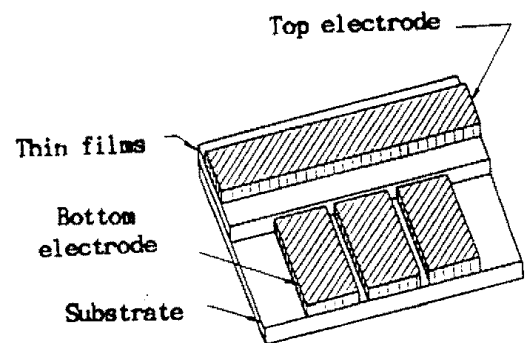


그림3. 전극의 구조.
Fig.3. Schematic structure of the electrodes.

결과를 반영하여 최적 조성비율을 찾았으며, 그 결과 식(2-1)과 같은 조성식을 얻었다.



출발 원료는 고순도 酸化物(TiO_2) 및 炭酸鹽(BaCO_3)으로서 그림 1과 같은 방법으로 타게트를 만들었다.

BaTiO_3 계 PTC 서미스터 박막 제조에 사용된 sputtering 장치는 RF/DC Magnetron sputtering 장치로 13.56MHz, 30-1800 Watt의 출력(MRC S-3013)을 갖는다. 타게트의 지름은 50.08cm이며, 타게트와 기판사이의 거리는 7/4 - 13/4 인치까지 조절가능하다. 기판 가열장치는 800°C까지 온도조절이 가능하고, 주입되는 가스는 MFC(mass flow controller)로 미세한 유량(5-240sccm)까지 조정가능하다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 벌크형 시편과 박막형 시편 양면에 5.7×10^{-5} torr이하의 고진공을 유지하는 진공증착 챔버에서 온 전극판을 증발시켜 온전극을 부착 사용하였다.

PTC 서미스터는 첨가제와 첨가량, 소성온도, 소성분위기, 소성방법에 따라서 매우 민감한 성질을 갖는 반도체이므로 스퍼터링된 박막의 저항-온도특성등의 재특성은 기판의 재질 및 스퍼터 조건에 지대한 영향을 받는다.

스퍼터 방법을 이용한 세라믹스 박막을 증착시킬때 증착에 미치는 조건은

스파타가스, 스파타압, 투입전력(입력전압과 전류), 기판온도, 증착시간 등이다.

이와같은 조건을 결정후, RF/DC magnetron sputtering 장치에 타게트를 부착하여 그림 2와 같은 방법으로 스퍼터링하였다.

기판위에서 저항률-온도특성을 측정하기 위하여 전극증착용 진공증착 장치로 온전극판을 보트(boat)위에 올려놓은 후, 저항가열법으로 증착하고 수직방향으로 시편의 전극을 형성하였다. 그림 3은 전기적 특성을 측정하기 위한 전극구조이다.

3. 실험결과 및 고찰

위의 조건에 따른 저항률-온도를 측정하기 위하여 주열원에 의해 시편의 주위온도를 조절하는 간접 가열 방식을 사용 하였으며, 박막형 시편은 shield box을 제 1종 접지하여 외부의 noise를 차단하였다. 그림 4은 각 시편의 R-T 특성곡선이다.

그림 4의 벌크형(bulk type)시편에서 저항율은 큐

리 온도 부근에서 부정 저항특성을 나타내며 $2.6 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$ 의 비교적 낮은 값으로 반도체화 되었고, 큐리 온도 이상에서 저항율은 $10^5 \Omega\text{-cm}$ 으로 높은 저항값을 보였다. 박막형(thin films type)시편의 slide glass 기판상에서 제조된 시편은 임계점 이하와 임계점 이상 온도에서 각각 $7.9 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$, $3.9 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$ 로 높은 저항율을 보였다. Si wafer상에서 제조된 시편은 임계점 이하에서 $3.7 \times 10^7 \Omega\text{-cm}$ 의 저항율과 부정저항특성을 보이다가 임계점 이상에서 $4.2 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$ 로 높은 저항율을 보였다. 또한, Al_2O_3 ceramic 기판상에서 제조된 시편은 임계점 이하의 온도에서 부정저항특성을 보였으며, 저항율은 $5.5 \times 10^6 \Omega\text{-cm}$ 로 비교적 높았으나, 임계점 이상에서 $3.4 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$ 로 높은 저항율을 보였다.

벌크형인 경우 저항율 값이 $2.6 \times 10^2 - 10^5 \Omega\text{-cm}$ 로 반도체성으로 나타났으나 박막의 경우 $5.5 \times 10^6 - 4.2 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$ 로 절연체화 되려는 경향을 보여 주었다. 박막의 경우, Al_2O_3 ceramic을 기판으로 사용한 경우가 가장 낮은 저항값을 가졌으며 임계점 이하에서 부정 저항특성과 임계점 이상에서 약간의 PTCR (positive temperature coefficient of resistivity)특성이 나타남을 관찰할 수 있었다.

그림 5는 실온과 임계점에서 측정한 벌크형 및 박막형 시편의 온도-저항을 특성곡선이다.

그림 6(a, b, c, d)는 벌크형 시편과 박막형 시편의 전자주사 현미경 사진(SEM)이다. (a)는 벌크형 시편으로 결정립의 크기가 크고 결정화가 잘 되었음을 알 수 있으며, (b), (c)는 slide glass, Si wafer상에 증착한 시편으로 비정질(amorphous)이었고, (d)는 Al_2O_3 세라믹 기판상에 증착한 시편으로 결정화 과정임을 알 수 있다.

4. 결 론

RF/DC magnetron sputter 장치를 이용하여 $\text{Ba}_{0.998}\text{Yb}_{0.002}\text{Ti}_{1.01}\text{O}_{3.02} + 0.5\text{wt}\% \text{SiO}_2$ 조성비를 갖는 박막형 시편을 제조하였고 기판의 종류에 따라 그 특성을 벌크형 시편과 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 박막형 시편에서 임계점 이하의 온도에서는 대체로 $10^6 [\Omega\text{-cm}]$ 저항율값을, 임계점 이상의 온도에서는 $10^{10} [\Omega\text{-cm}]$ 의 저항율값을 갖는 PTCR 현상을 발견하였다.

2) 박막의 R-T특성은 기판 종류에 따라 다르게 나타났다.

slide glass, Si wafer, Al_2O_3 ceramic 기판상에서 제조된 시편은 임계점 이하의 온도에서 각

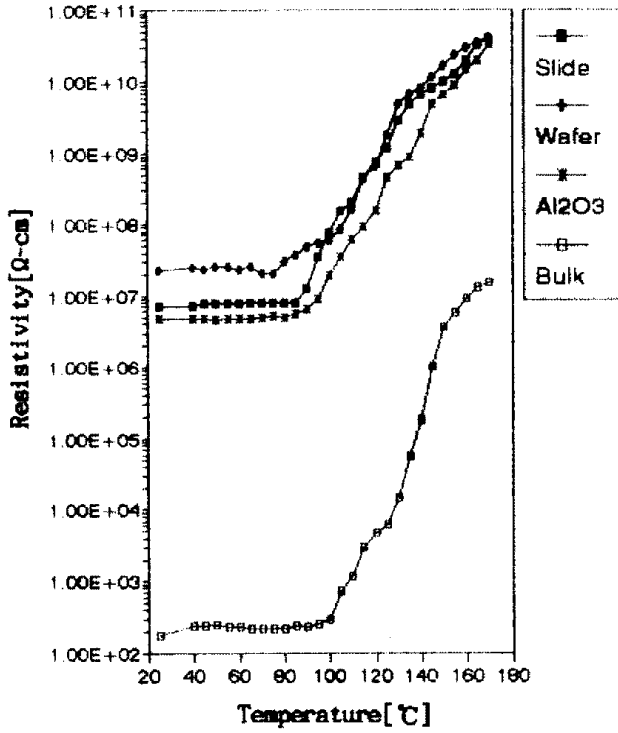
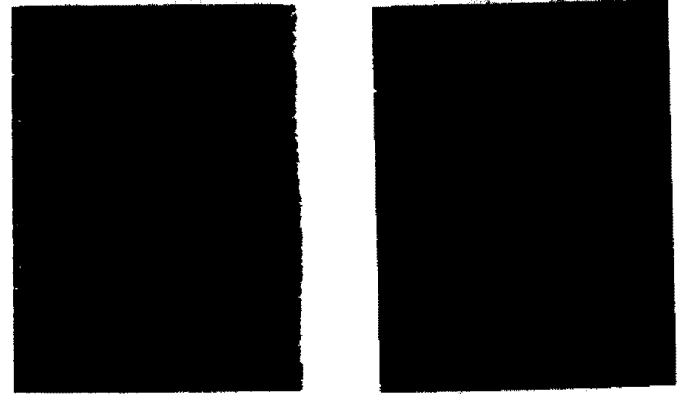
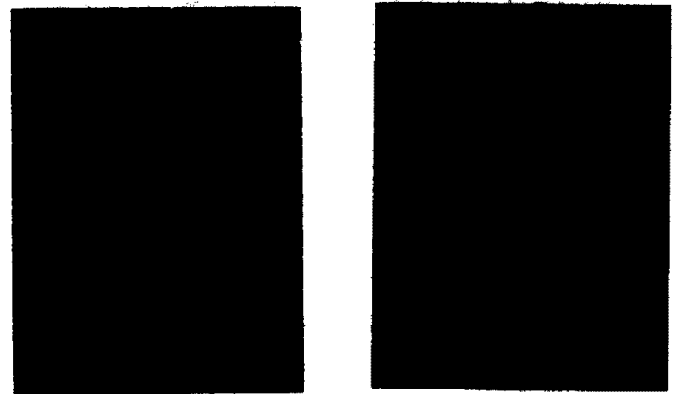


그림4. 시편의 저항율-온도특성곡선
Fig.4. R-T curves of specimens



(a) Bulk type

(b) Slide glass



(c) Si wafer

(d) Al₂O₃ ceramic

그림6. 시편의 전자주사 현미경사진
Fig.6. SEM of specimens

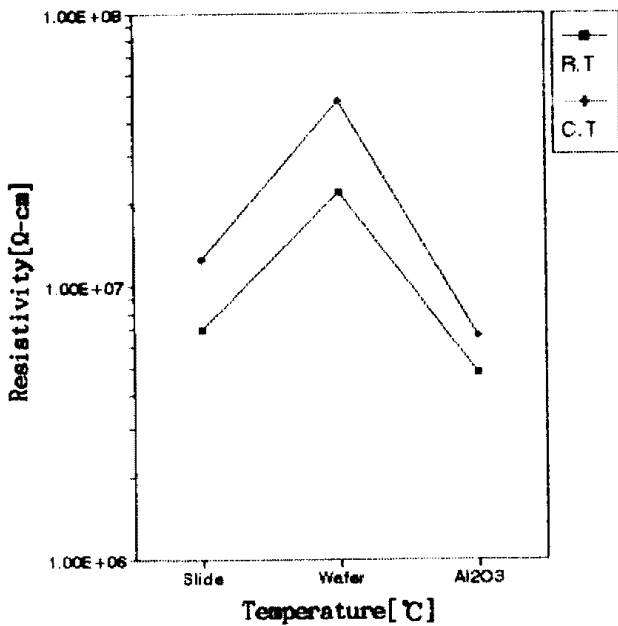


그림5. 실온과 임계점에서 저항율-온도 특성곡선
Fig.5. R-T curves of specimens at room temperature and curie point.