

RF/DC 마그네트론 스퍼터법을 이용한 BaTiO₃계

논문
8-1-12

세라믹 박막의 제조와 PTC특성

Preparation and PTC Properties of Thin Films BaTiO₃ Ceramic System using RF/DC Magnetron Sputtering Method

박춘배*, 송민중**, 김태완***, 강도열**

(Choon-Bae Park, Min-Jong Song, Tae-Wan Kim, Dou-Yol Kang)

Abstract

PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) thermistor in thin film BaTiO₃ system was prepared by using radio frequency(13.56 MHz) and DC magnetron sputter equipment. Polycrystalline, surface structure, and R-T(Resistivity-Temperature) characteristics of the specimens were measured by X-ray diffraction(D-Max3, Rigaku, Japan), SEM(Scanning Electron Microscopy: MJSM84 01, Japan), and insulation resistance measuring system (Keithley 719), respectively. Thin films characteristics of the thermistor showed different properties depending on the substrate even with the same sputtering condition. The thin film formed on the Al₂O₃ substrate showed a good crystalline and a low resistivity at below curie point. However, the thin films prepared on slide glass and Si wafer were amorphous. The thicknesses of the three samples prepared under the same process conditions were 700[Å], 637.75[Å], and 715[Å], respectively.

Key Words(중요용어) : PTCR thermistor in thin film BaTiO₃(박막형 BaTiO₃계 정온도 서미스터), RF & DC magnetron sputter(마그네트론 스퍼터), Sputtering conditions (스퍼터링 조건), Amorphous(비정질).

1. 서 론

산업체의 경박 탄소화의 요구에 부응하기 위한 다각적인 방법이 시도되고 있으며 이러한 문제를 해결할 수 있는 방안으로 박막기술의 응용이 주목받고 있다.

지금까지 전자 세라믹 재료로서의 BaTiO₃계 PTC서미스터는 벌크형이 주로 사용되어 오고 있으나, 이를 박막화 함으로서 위의 고려사항들의 대부분을 해결할 수 있다. 그러나 서미스터의 원리가 입계(grain boundary)를 이용하는 기술이므로 박막에서도 이러한 입계의 특성이 가능할 것인가에

대한 문제에 대해서 국내외적으로 연구가 활발히 진행되고 있으나, 아직 미비한 상태에 있다.

박막형 PTC 서미스터는 1955년 C. Feldman^{1,2)}이 진공증착법에 의하여 BaTiO₃ 박막을 처음으로 연구하였으며, 1962년 Devries³⁾는 BaTiO₃의 단결정박막을 용액으로 부터 성장시키는 방법을 연구하였고, 1964년 Muller⁴⁾ 등은 grain by grain 방법으로 진공증착한 BaTiO₃ 박막을 전자 회절 패턴으로 결정화 정도를 보고하였으며, 1970년 Y. Shintani⁵⁾ 등은 DC sputter에 의해 1000[°C] 기판 온도에서 강유전성의 BaTiO₃ 박막을 형성하였고, 1981년 T. Nagatamo⁶⁾ 등은 RF sputter에 의해서 기판 온도 700[°C]에서 BaTiO₃ 박막을 얻었다.

또한, 1972년 深海⁷⁾ 등은 BaTiO₃에 Y₂O₃를 첨가한 PTC 반도체를 목표로하여 반도체 박막을 시도하였으나, 작성된 박막은 모두 절연성으로 PTC특성은 나타나지 않았다.

박막 제조법으로는 진공 증착법과 코팅법으로

* : 원광대학교 전자재료공학과

** : 홍익대학교 전기제어공학과

*** : 홍익대학교 물리학과

접수일자 : 1994년 9월 2일

심사완료 : 1994년 10월 3일

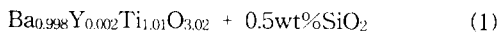
나눌 수 있으며, 진공 증착법으로는 물리적인 증착법(PVD)과 화학적 증착법(CVD)으로 분류할 수 있으며, 물리적인 증착법으로는 진공 증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법, LB(Langmuir-Blodgett)법으로 분류할 수 있다. BaTiO₃계 PTC 서미스터 박막을 제조하는 방법으로는 ①진공 증착법 ②스퍼터링법 ③스크린 인쇄법 ④다터 브레이드법으로 분류할 수 있으나, ③과 ④는 후막 제작에 적합하다.

본 연구에서는 RF/DC Magnetron Sputtering 장치로 BaTiO₃계 PTC 서미스터 박막을 제조하고, 제조된 시편의 미세 구조, XRD, 저항률의 온도 의존성 등을 벌크형 시편과 비교 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시편제작

BiTiO₃와 같은 복합 원소로 구성되어 있는 물질은 각 원소의 스퍼터 속도가 다르므로 타겟 재료로서 한정되어 있지 않다. 따라서 원하는 조성의 타겟을 제조하기 위한 조성 비율은 예비 실험에서 식 (1)과 같은 식을 얻었다.



BaTiO₃계 PTC 서미스터 박막 제조에 사용된 스퍼터 장치는 RF/DC 마그네트론 스퍼터 장치로 이 장치의 구조는 그림 1과 같다. 스퍼터에 사용되는 전원은 13.56MHz, 30-1600[W]의 출력을 갖는 RF장치(MRC S-3013)로 impedance matching network가 부착되어 있다.

2-2. 다결정 박막의 증착 조건

PTC 서미스터는 첨가제와 첨가량, 소성 온도, 소성 분위기, 소성 방법에 따라서 매우 민감한 성질을 갖는다. 따라서 스퍼터법에 의해 제조된 박막 PTC 서미스터의 저항-온도 특성 등의 제 특성도 기판의 재질에 따라 영향을 받을 뿐 아니라 스퍼터 가스, 스퍼터 압력, 인가 전력, 기판 온도, 증착 시간 등에 따라서도 많은 영향을 받으므로 이들 조건에 대한 본 실험의 값은 표 1과 같다.

2-3. 전극 구조

기판 위에서 전기적 특성을 측정하기 위한 전극 부착은 증착용 진공 증착 장치를 사용하여 5.7×10⁻⁵Torr 이하의 고진공에서 은판(silver plate)을 적당량 boat 위에 올려 놓은 후, 저항 가열법으로

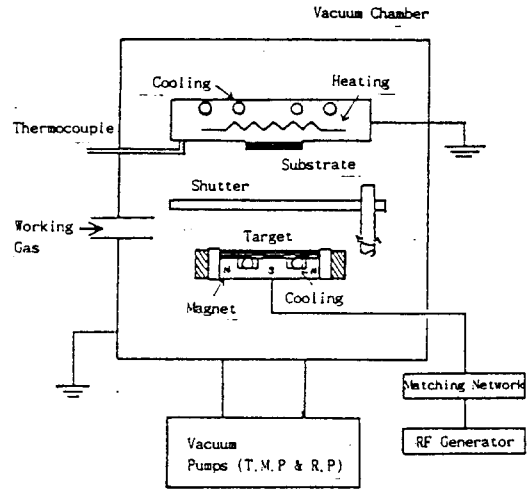


그림 1. RF/DC 마그네트론 스퍼터링 개요도.

Fig. 1. Schematic diagram of the RF/DC magnetron sputtering system.

표 1. 시편 제조시의 스퍼터링 조건.

Table 1. Sputtering conditions used for a preparation of specimens.

변 수	조 건
초기진공도	8×10 ⁻⁶ [Torr] 이하
진공도	3.0×10 ⁻² [Torr]
타겟(T)	50.08[mm]
기판 (S)	25×75[mm] Slide glass 25×75[mm] Si(100) wafer 22×35[mm] Al ₂ O ₃ ceramics
S-T 거리	45[mm]
입력전력	210[w]
증착시간	10[hr]
기판온도	400[℃]
산소가스	10[sccm]
아르곤가스	10[sccm]

증착시켜 부착하였다.

그림 2는 전기적 특성을 측정하기 위한 수직방향 전극 구조이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 저항-온도(R-T) 특성

시편의 저항-온도 특성을 측정하기 위하여 시편을 밀폐된 항온조에 넣고 전압 강하법에 의한 회로를 구성하여 주울열에 의해 시편의 주위 온도를 조절하는 간접 가열방식을 사용하였으며, 박막형

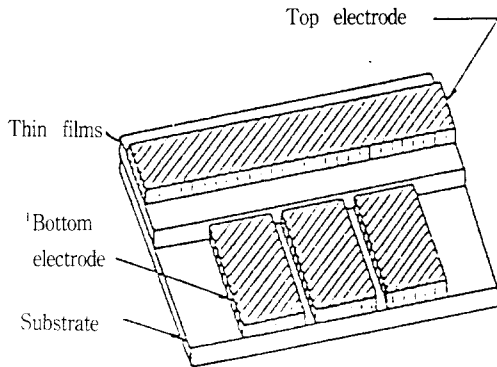


그림 2. 전극의 구조.
Fig. 2. Schematic structure of the electrodes.

시편은 차폐 상자를 제 1종 접지하여 외부의 잡음(noise)을 차폐하였다. 이렇게 측정된 각 시편의 R-T 특성 곡선은 그림 3과 같다.

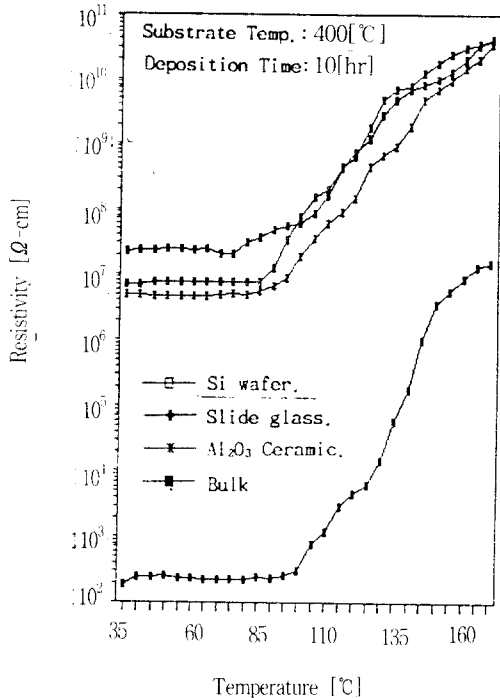


그림 3. 시편의 저항-온도 특성 곡선.
Fig. 3. R-T characteristic curves of the specimens.

그림 3에서 벌크형은 큐리 온도 이하에서 NTCR(negative temperature coefficient of resistivity) 특성을 나타내고 $2.6 \times 10^7 [\Omega \text{ cm}]$ 의 비교적 낮은 저항을

값으로 반도체성을 나타내었으며, 큐리 온도 이상에서는 $10^{10} [\Omega \text{ cm}]$ 의 높은 저항을 값으로 절연성을 나타내었다.

박막형에서 Slide glass 기판의 시편은 큐리 온도 이하에서 저항율은 $7.9 \times 10^6 [\Omega \text{ cm}]$ 의 높은 값과 큐리 온도 이상에서는 $3.9 \times 10^{10} [\Omega \text{ cm}]$ 로 높은 저항율을 보였으며, Si wafer 기판의 시편은 큐리 온도 이하의 저항율 $3.7 \times 10^7 [\Omega \text{ cm}]$ 의 값과 큐리 온도 이상에서 $4.2 \times 10^{10} [\Omega \text{ cm}]$ 로 높은 저항율을 보였다. 또한, Al₂O₃ ceramic 기판의 시편은 큐리 온도 이하에서 부성 저항 특성을 보였으며 저항율은 $5.5 \times 10^6 [\Omega \text{ cm}]$ 로 비교적 높았으나, 큐리 온도 이상에서 $3.4 \times 10^{10} [\Omega \text{ cm}]$ 로 높은 저항율을 보였다.

이는 벌크형인 경우 저항값이 $2.6 \times 10^2 - 10^8 [\Omega \text{ cm}]$ 로 반도체성과 절연성으로 나타났으나, 박막의 경우 $5.5 \times 10^6 - 4.2 \times 10^{10} [\Omega \text{ cm}]$ 로 고저항 반도체성과 절연성을 나타내고 있다. 박막형에서, Al₂O₃ ceramic을 기판으로 사용한 경우가 큐리 온도 이하에서 가장 낮은 저항값과 부성 저항 특성을 나타내고 큐리 온도 이상에서 절연성을 나타냄으로서 PTCR(positive temperature coefficient of resistivity) 특성이 나타남을 관찰할 수가 있다.

그림 4는 실온과 큐리 온도에서 벌크형 및 각 기판 종류별로 특정한 박막형 시편의 저항 특성 곡선이다. 벌크형과 Al₂O₃ ceramic을 기판으로 사용한 경우, 큐리 온도 이하에서 NTCR 특성이 나타남을 알 수 있다.

3-2. 미세구조

그림 5는 각 시편의 미세 구조를 관찰하기 위한 전자주사 현미경 사진(SEM:scanning electron microscope)이며, 박막 두께는 ellipsometry를 이용하여 측정하였다.

그림 5(a)는 벌크형 시편으로 결정입의 크기가 크고 결정화가 잘 되었음을 알 수 있고, 그림 5(b)와 (c)는 각각 slide glass, Si wafer 위에 증착한 시편으로 비정질(amorphous)임을 알 수 있으며⁶⁾, 동일한 조건에서 두께는 각각 673.75[Å], 715[Å]이었다. 그림 5(d)는 Al₂O₃ ceramic 기판 위에 증착한 시편으로 결정성임을 알 수 있으며, 두께는 700[Å]이었다.

일반적으로 기판 재료는 BaTiO₃계 박막 재료의 열팽창계수와 근사한 열의 양도체를 사용하여야 한다.⁹⁾ 그러므로 그림 5(b)와 (c)에서 비정질인 것은 기판 재료와 BaTiO₃계 박막 재료의 열팽창계수 차이에 의한 것이고, PTCR 현상은 비정질 계면(interface) 현상에 의한 것으로 여겨진다.^{10,11)}

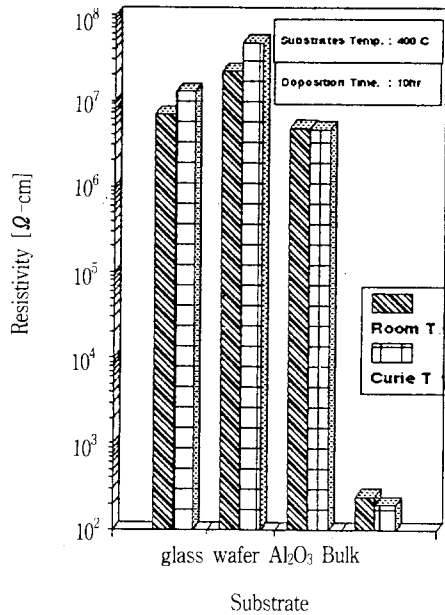


그림 4. 실온과 큐리 온도에서 각 시편의 저항값.
 Fig. 4. Resistance of each specimen at room temperature and curie temperature.

그림 5(d)는 결정성으로 400℃ 이상의 재결정 온도에서 열처리하면 결정화가 향상되어 PTCR 특성이 향상되리라 본다.

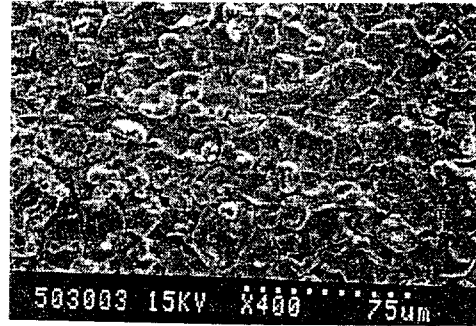
3-3. XRD 분석

그림 6은 각 시편의 X-선 회절분석장치(XRD: Rigaku사 X-ray diffractometer, Ni filter, CuK α)를 이용하여 벌크형과 박막형의 기판 재료에 따른 결정상을 분석하였다.

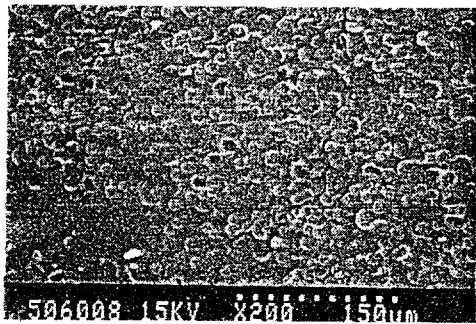
그림 6(a)는 벌크형 시편으로 각 격자 피크는 크게 나타남으로서 페로브스카이트 결정 구조를 가지고 있음을 알 수 있고, 그림 6(b)와 (c)는 각각 slide glass, Si wafer 위에 증착한 시편으로 각 격자 피크가 나타나지 않은 것으로 비정질임을 알 수 있으며, 그림 6(d)는 Al₂O₃ ceramic 기판 위에 증착한 시편으로 그림 6(a)와 유사한 2 θ 값에서 격자 피크를 나타낸다. 이는 SEM과 비교 검토한 결과, 결정성임을 알 수 있다.

4. 결 론

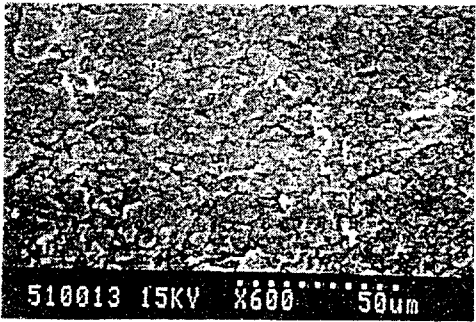
RF/DC magnetron sputter 장치를 이용하여 Ba_{0.998}Y_{0.002}Ti_{1.01}O_{3.02} + 0.5wt% SiO₂ 조성비를 갖는 박막형 시편을 기판의 종류에 따라 제조하여



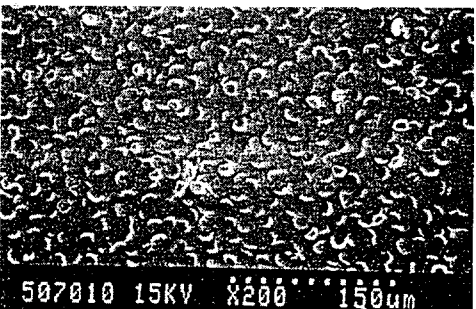
(a) bulk type



(b) slide glass



(c) Si wafer



(d) Al₂O₃ ceramic

그림 5. 시편의 전자 현미경 사진.
 Fig. 5. Microstructure of each specimen.

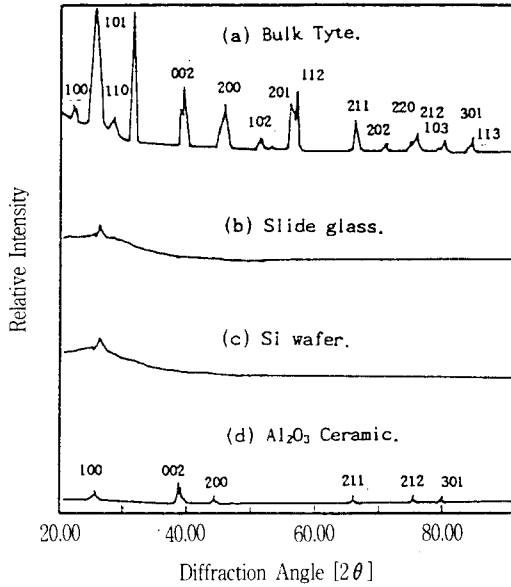


그림 6. 시편의 X-선 회절분석.
 Fig. 6. XRD of each specimen.

그 특성을 벌크형 시편과 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

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

2) 박막의 R-T 특성은 기판 종류에 따라 다르게 나타났다. slide glass, Si wafer, Al₂O₃ ceramic 기판상에서 제조된 시편은 임계점 이하의 온도에서 각각 $7.9 \times 10^6[\Omega\text{-cm}]$, $3.7 \times 10^7[\Omega\text{-cm}]$, $5.5 \times 10^6[\Omega\text{-cm}]$ 의 저항을 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 저항을 나타내었다.

3) 박막의 미세 구조, 결정상 및 두께는 기판 종류에 따라 다르게 나타났다. slide glass, Si wafer 기판 상에서는 비정질이고, 두께는 각각 675.75 [Å], 715 [Å] 이었으며, Al₂O₃ ceramic 기판 상에서는 결정화되려는 경향을 보였고, 두께는 700 [Å] 이었다. 이는 기판의 열팽창계수의 차이에 기인한 것으로 여겨진다.

참 고 문 헌

1. C. Feldman, "Formation of Thin Films of BaTiO₃ by Evaporation", Rev. Sci. Instrum., vol. 126, pp. 463-466, 1955.
2. C. Feldman, "Time Changes in Thin Films of BaTiO₃", J. Appl Phys., vol. 27, pp. 870- 873, 1955.
3. R. C. Dervies, "On the Preparation of thin Single-Crystal Films of BaTiO₃", J. Am. Ceram. Soc., vol. 45, pp. 225-228, 1962.
4. E. K. Muller, "The Vapor Deposition of BaTiO₃ by a Grain by Grain Evaporation Method", Elect. Tech., vol. 1, pp. 158-163. 1964.
5. Y. Shintani. et al., "Preparation of the BaTiO₃ films by DC Diode Sputtering", J. Appl. Phys., vol. 41, pp. 2376-2380, 1970.
6. T. Nagatomo. et al., Ferroelectrics, vol. 37, pp. 681-684, 1981.
7. 深海 山中, 通信學會回路部品材料研究會資料, p. 51-70, 1972.
8. W. A. Anderson, "Electrical and Dielectric Properties of Thin film BaTiO₃ Capacitors deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering", J. Vac. Sci., Tech., vol. A10(4), pp. 733-736, 1992.
9. 湯淺 山本, "チタン酸バリウム研究會資料, 34-187-1154, (1986-2).
10. W. A. Anderson, "Effect of Barrier layer on BaTiO₃ Thin film Capacitors on Si Substrate", J. Elect. Mat, vol. 23, no. 1, pp. 53-56, 1994.
11. W. A. Anderson, "Interaction Between ferroelectric BaTiO₃ and Si", J. Elect. Mat., vol. 23, no. 6, pp. 551-556, 1994.

※ 이 논문은 1994년 교육부 기초과학 연구소 프로그램 BSRI 92 2428에 의해 지원받아 수행되었음.

저자소개



박춘배

1950년 11월 1일생. 1973년 2월 조선대학교 전기공학과 졸업. 1976년 8월 동대학원 전기공학과 석사. 1990년 2월 전남대학교 대학원 전기공학과(공박). 1991년 1월-1992년 1월 미국 미시시피주립대학 교환교수. 1994년 현재 원광대

학교 전자재료공학과 교수.



김태완

1958년 7월 5일생. 1981년 2월 연세대학교 물리학과 졸업. 1983년 동 대학원 물리학과 석사. 1990년 미국 UCLA 물리학과(이박). 1994년 현재 홍익대학교 물리학과 및 전기제어공학과 겸임교수.



송민중

1963년 8월 10일생. 1989년 2월 원광대학교 전기공학과 졸업. 1991년 동 대학원 전기공학과 석사. 1994년 현재 홍익대학교 대학원 전기제어 공학과 박사과정. 원광대학교 전자재료공학과 조교.



강도열

1934년 12월 30일생. 1957년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업. 1979년 홍익대학교 대학원 전기공학과(공박). 1986년 2월 일본 동경공업대학 객원 연구원. 1994년 현재 홍익대학교 전기제어공학과 교수.