

Mn-Ni계 산화물 박막의 특성에 대한 기판과 열처리 온도의 영향

김철수 · 최성호 · 이용성 · 조병렬 · 김병수*

전자부품종합기술연구소

*인하대학교 전기공학과

Effects of Substrate and Annealing Temperature on the Characteristics of Mn-Ni oxide Thin Films

C. Kim, S. H. Choi, Y. S. Lee, B. Y. Cho and B. S. Kim*

KETI(Korea Electronics Technology Institute), Pyung Taek 451-860

*Inha University, Department of Electrical Engineering, Incheon 402-701

(1998년 2월 2일 받음, 1998년 3월 11일 최종수정본 받음)

초 록 RF magnetron sputter로 알루미늄 기판 위에 증착한 NTC 써미스터용 Mn-Ni계 산화물 박막의 기판온도 변화와 열처리에 따른 미세구조, 결정상, 비저항, B정수 변화에 관하여 연구하였다. 미세구조는 178°C 이하에서 증착한 막의 경우 fibrous microcrystalline이었고, 320°C와 400°C에서는 columnar grain 구조로 바뀌었다. 또한, 900°C에서 열처리한 박막의 경우 equiaxed grain 형태의 미세구조를 나타내었다. 박막의 결정상은 대부분 입방 스피넬(cubic spinel) 상과 Mn₂O₃ 상이 공존하였고, 400°C에서 증착한 경우 700°C 이상에서 열처리하면 입방 스피넬의 단상으로 바뀌었다. 기판온도가 증가함에 따라 비저항과 B정수도 급격하게 감소하였으며, 600°C~700°C로 열처리할 경우 이 값들이 대체로 낮고 안정된 특성을 보였다. 본 연구의 박막 시편들은 모두 NTC 써미스터의 특성을 나타내었다.

Abstract Mn-Ni oxide thin films for NTC thermistor application were deposited on alumina substrates by using rf magnetron sputter. Effects of various substrate temperatures and annealing temperatures on the microstructure, crystal phase, resistivity and B constant were investigated. Microstructure of the films deposited below 178°C was fibrous microcrystalline and at 320°C and 400°C their microstructure was changed to columnar grain structure. After annealing at 900°C, the microstructure was transformed to equiaxed grain structure. Most of the phases were mixture of cubic spinel and Mn₂O₃. The crystal phase of the film deposited at 400°C was changed to cubic spinel after annealing above 700°C. As the substrate temperature increased, the resistivity and B constant were greatly decreased, and these values become low and stable after annealing between 600°C and 700°C. All thin films deposited in the present study showed NTC thermistor characteristics.

1. 서 론

NTC(Negative Temperature Coefficient) 써미스터(thermistor)는 일반적으로 Mn-Ni계 산화물을 포함한 전이금속산화물 반도체로 온도상승에 따라 저항이 지수적으로 감소하는 성질을 갖고 있으며, 이를 이용하여 온도센서 및 회로의 온도보상용 부품 등으로 다양하게 사용되고 있다.¹⁾ 이러한 써미스터 재료중에서 Mn-Ni 2원계 산화물은 가장 기본적인 NTC 써미스터 조성계로서 그동안 상(phase) 변화, 전기전도기구 및 양이온 분포를 규명하기 위한 많은 연구가 행하여져 왔다.²⁾ 써미스터의 안정상인 입방 스피넬 상(Ni_xMn_{3-x}O₄, 0.6 ≤ x ≤ 1.2)은 정상 스피넬과 구별되는데 이는 Ni이 팔면체 위치를 선호하기 때문인 것으로 알려져 있다. 즉 Ni이 팔면체 위치에 존재함에 따라 Mn은 사면체 위치로 이동하게 되어 역스피넬(inverse spinel)을 형성하게 된다. 이로부터 일반적인 Ni_xMn_{3-x}O₄ 입방 스피넬의 전기전도도는 팔면체 위치의 Mn⁺³ 이온과 Mn⁺⁴

이온간의 전자의 hopping 현상으로 설명되고 있다.

NTC 써미스터의 기본적인 특성인 저항-온도 특성은 어떤 온도범위에서 저항값과 온도와의 관계를 의미하고, 근사적으로 식(1)로 표시한다.

$$R_1 = R_2 \cdot \exp[B(1/T_1 - 1/T_2)] \quad (1)$$

여기서, T₁, T₂는 서로 다른 임의의 온도(K), R₁, R₂는 T₁, T₂에서의 저항값(Ω), B는 B정수(K)를 나타낸다. B정수는 저항값의 온도에 대한 변화의 크기를 표시하며, 저항-온도특성에서 임의의 두 온도로부터 구할 수 있다. 일반적으로 써미스터의 저항과 B정수는 재료조성 및 소결조건에 의해 결정되어지며, 써미스터의 형상이 일정한 경우 B정수가 크면 저항값이 큰 경향이 있다.

최근 각종 전자 부품들은 전자통신기기의 소형화, 고기능 및 고신뢰성에 대한 요구에 부응하기 위하여 점차 경박단소화, 복합화 및 고신뢰성화 등이 진행되고 있으며, 기술적으로 박막 제조공정(thin film process)을 이용한 부품 및 표

면실장형 단일 또는 복합부품 개발이 실현되어가고 있다. 이러한 기술적인 추세에 따라 Mn-Ni계 산화물 써미스터 박막에 관한 연구가 진행되어 왔다. Baliga 등³⁾은 $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ target을 사용하여 RF magnetron sputter법에 의해 quartz 기판위에 박막을 증착하였다. 기판온도 180°C 에서 Ar분위기로 증착한 박막은 결정립 크기가 0.5 μm 이하인 다결정막으로 초기 저항값이 매우 높고 불안정한 전기적 특성을 보였으며, 이를 250°C에서 24시간 annealing 처리한 후에도 같은 경향을 보였다. 그러나, 0.04% 산소분위기에 서 스퍼터한 경우 벌크특성과 유사한 박막을 얻었다. P. Fau 등⁴⁾은 RF sputter법에 의해 $Ni_{0.75}Mn_{2.25}O_4$ 조성의 target을 사용하여 glass 기판위에 0.03~2 μm 두께의 써미스터 박막을 증착하였다. 증착된 박막의 미세구조는 conical columnar 구조이였으며, Ar분위기에서 증착한 박막의 상온 비저항과 B정수는 각각 $15k\Omega \cdot cm$ 와 4300 K로 벌크의 특성보다 높게 나타났다. 또한 O_2/Ar 비가 0.17%에서 target의 전기적 특성과 가장 근접한 박막이 형성되었다.

본 논문에서는 Mn-Ni계 산화물 써미스터 소결체 target을 이용하여 Ar 분위기에서 RF magnetron sputter법으로 기판온도를 변화시키면서 박막을 제조하였다. 또한, 제조된 박막을 600°C~900°C로 열처리함에 따른 결정상, 미세구조 및 전기적 특성의 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 target은 Mn_3O_4 와 NiO 분말(고순도 화학(연))의 비가 80:20(wt%)의 조성으로서 원료 혼합은 planetary ball mill(Fritsch pulverisette 5)을 사용하였다. 혼합된 원료는 건조한 후 분쇄하고 전기로에서 800°C로 하소(calcination)를 거친 뒤 결합제를 첨가한 다음 전술한 방법으로 혼합을 하였다. 원료 건조 후 분쇄와 sieving을 한 다음 hand press로 1차 성형을 마친 뒤 CIP(Cold Isostatic Press, 2500psi, 1분)를 이용하여 성형을 하였다. 성형체는 1250°C에서 4시간동안 소결(sintering)을 하였고, 직경 2인치, 두께 5mm의 target을 제작하였다.

RF/DC magnetron sputter 장치(APEX EOS-310)를 이용하여 표 1의 공정조건으로 약 0.7에서 1 μm 정도의 Mn-Ni계 박막을 증착하였다. 각 기판의 온도에 따른 박막의 특성 변화를 관찰하였고, 열처리(annealing) 조건에 따른 특성 변화를 관찰하기 위해 25, 178, 320, 400°C의 기판 증착온도에 대해 각각 600~900°C의 조건으로 박스형 전

Table 1. Sputtering conditions.

Target	2inch $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$
Substrate	99.6% Al_2O_3
Substrate Temperature(°C)	25, 178, 320, 400
Gas	4N Ar
Pressure(mtorr)	30
RF input power(W)	100
Sputter time(min.)	60

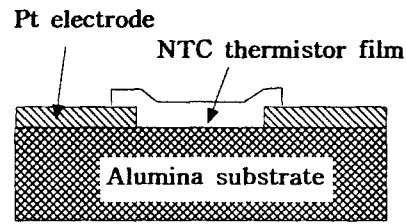


Fig. 1. Structure of the thin film NTC thermistor sample.

기로를 이용하여 대기중에서 1시간 동안 후열처리를 하였다.

증착된 시편의 조성은 SEM(Scanning Electron Microscopy, Cambridge 360)을 이용하여 EDS 방법으로 확인하였으며, 열처리 조건에 따른 결정상 변화와 미세구조 변화는 XRD(X-ray diffraction, Phillips X'PERT-MPD)와 TEM(Transmission Electron Microscopy, Phillips CM30)으로 분석하였다. 또한, 박막의 산소농도 분석을 위하여 RBS(Rutherford backscattering spectrometry)를 이용하였다.

전기적 특성을 평가하기 위해 그림 1과 같이 세정된 알루미늄 기판 위에 폭과 간격이 각각 500 μm 의 정사각형이 되도록 1 μm 두께의 백금전극을 형성한 후 써미스터막을 증착하였다. 써미스터막의 대표적인 비저항과 B정수를 구하기 위해 TCR(Temperature Coefficient of Resistance) 측정장치(S&A 2500E)를 이용하여 -25°C에서부터 85°C까지 25°C 간격으로 온도를 변화시켜가면서 온도변화에 따른 저항치를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 기판온도 변화에 따른 박막의 XRD 측정 결과이다. 그림 2(a)와 (b)는 각각 25°C와 178°C에서 증착한 시편의 XRD pattern으로 뚜렷한 peak 들은 모두 알루미늄 기판으로부터 나온 것이나, 35°와 42°부근의 broad한 peak들은 박막에 의한 것으로 microcrystal 형태의 상(相)이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 178°C에서 증착한 박막의 TEM 회절 pattern(그림 3(a))은 microcrystal에 의한 ring pattern으로 ring 반지름에 의한 면간거리의 분석결과 스피넬 상이 존재하는 것으로 나타났다. 그림 2(c)와 (d)는 각각 320°C와 420°C에서 증착한 시편으로 앞의 (a), (b)와 다른 뚜렷한 peak들이 발생하였으며, 분석결과 입방 스피넬 상과 Mn_2O_3 상이 동시에 존재하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 사용한 target은 써미스터의 대표적인 $Ni_{1-x}Mn_{2+x}O_4$ 형태에서 x값이 0.4인 $Ni_{0.6}Mn_{2.4}O_4$ 형태의 조성으로 제작되었으며, XRD 분석결과 입방 스피넬 상과 Mn_2O_3 상으로 나타났다. 일반적으로 알려져 있는 Mn-Ni계 산화물의 상태도로부터 본 연구에서 사용한 target의 조성의 열평형 결정상은 입방 스피넬 상만이 존재하여야 하나 열처리 조건 특히 냉각조건에 의해 입방 스피넬과 Mn_2O_3 상이 공존하게된 것으로 생각된다. 본 연구에서 증착한 막의 상분석 결과에서 입방 스피넬상과 일부 Mn_2O_3 상이 함께 검출된 것에도 일치되는 것이다.

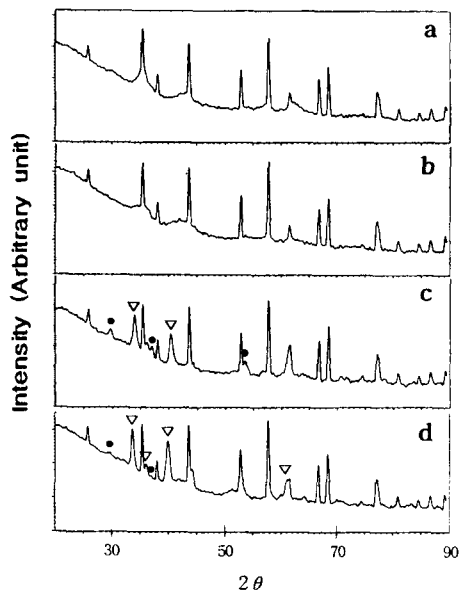


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Mn-Ni oxide thin films deposited at various substrate temperatures: (a) 25°C, (b) 178°C, (c) 320°C and (d) 400°C (● cubic spinel, ▽ Mn₂O₃, Peaks without marking : Al₂O₃)

그림 3은 기판 증착 온도 변화에 따른 박막의 단면 TEM 사진을 보인다. 그림 3(a)는 178°C에서 증착한 막으로 미세한 fiber 형태의 microcrystal 구조를 보이며, 그림 3(b)와 (c)는 각각 320°C와 400°C에서 증착한 막으로 columnar 구조를 가지는 것을 알 수 있다. 또한 columnar 결정의 폭이 기판온도 상승에 따라 다소 증가함을 알 수 있다. 미세하던 결정입도가 기판온도가 상승하면서 증가하는 것은 일반적인 박막 핵생성 및 성장 거동⁵⁾과도 일치되는 것으로 기판온도가 낮은 영역에서는 증착된 원자나 분자들이 이동하기에는 충분한 에너지가 부족하지만 높은 온도에서 증착되는 경우에는 이러한 것들이 기판 위에서 이동하기에 충분한 에너지를 가지고 있기 때문에 보다 큰 grain으로 성장할 수 있게 된다.

그림 4(b)와 (c)는 400°C에서 증착된 막을 각각 600, 800°C에서 1시간씩 열처리한 후 측정된 XRD pattern들로서 증착 직후와 600°C에서는 스피넬 상과 Mn₂O₃ 상이 공존하였으나, 800°C에서 열처리한 시편에서는 스피넬 상만이 존재함을 알 수 있었다.

그림 5(a)는 그림 3(a)의 178°C에서 증착한 박막 시편을 700°C에서 열처리 한 막의 TEM 단면사진으로, 그림 3(a)의 미세한 fiber 형태의 microcrystal이 성장하여 미세한 columnar 구조의 입방 스피넬 결정상과 함께 막의 일부에서 성장한 grain 형태(A로 표시)가 공존하는 미세조직으로 변화되었으며, 이 grain 형태의 결정상은 첨부된 CBED pattern을 분석한 결과 cell volume이 약 410 Å³으로 Mn₂O₃ 상임을 확인할 수 있었다. 그림 5(b)의 900°C에서 열처리한 시편의 경우에는 그림 5(a)의 columnar 조직과 Mn₂O₃ 상의 grain들의 대부분이 equiaxed recrystallized grains 형태(B로 표시)로 변화된 것으로 나타났으며, 재

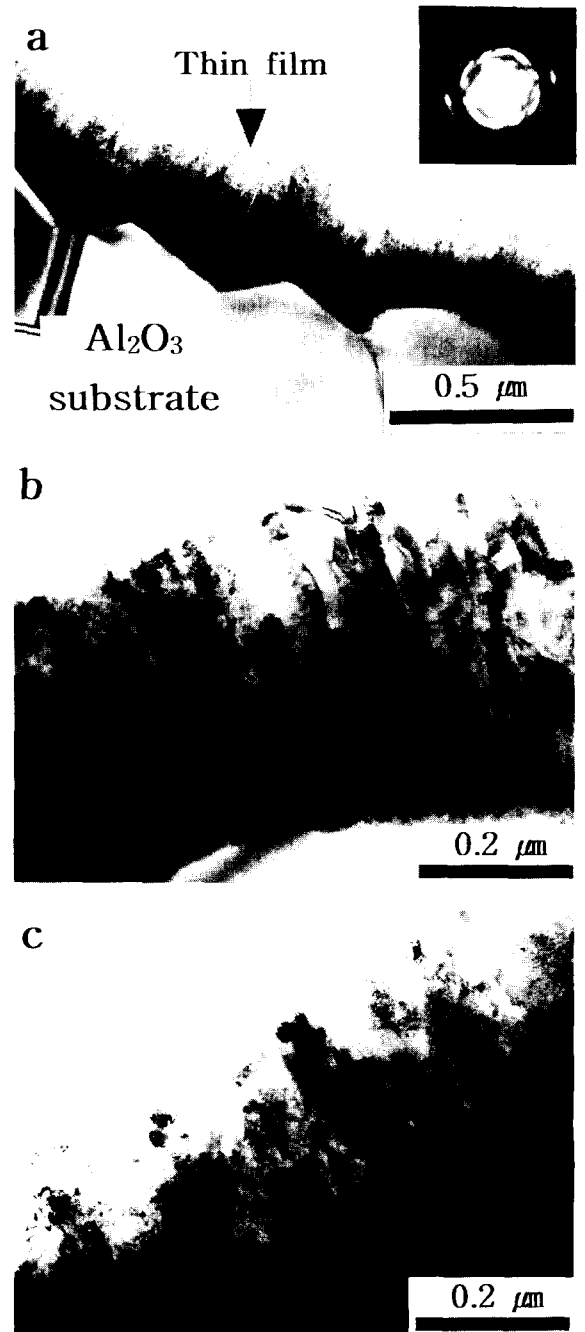


Fig. 3. TEM cross-sectional view of Mn-Ni oxide thin films deposited at various substrate temperatures: (a)178°C, (b)320°C and (c)400°C (Pure Ar, 100W, 30mtorr)

결정이 일어난 결정립으로부터 얻은 CBED pattern을 분석한 결과 cell volume이 약 151 Å³으로 이 값은 입방 스피넬 상의 이론적인 cell volume 값인 147 Å³과 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 따라서 178°C에서 증착한 박막의 경우 900°C 이상에서 열처리를 하게되면 미세한 columnar 형태의 grain과 Mn₂O₃ 상들이 열확산과 재결정 과정을 거치면서 보다 안정한 equiaxed grain의 스피넬 상으로 변화하는 것으로 생각된다.

증착된 Mn-Ni계 산화물 박막의 기판 온도 변화에 따른 전기적 특성변화를 관찰하였는데 그림 6(a)와 (b)에서와

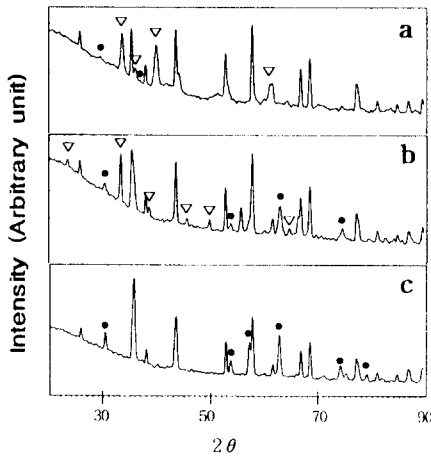


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Mn-Ni oxide thin films deposited at 400°C followed by annealing: (a) as-deposition, (b) 600°C and (c) 800°C (● cubic spinel, ▽ Mn₂O₃, peaks without marking : Al₂O₃)

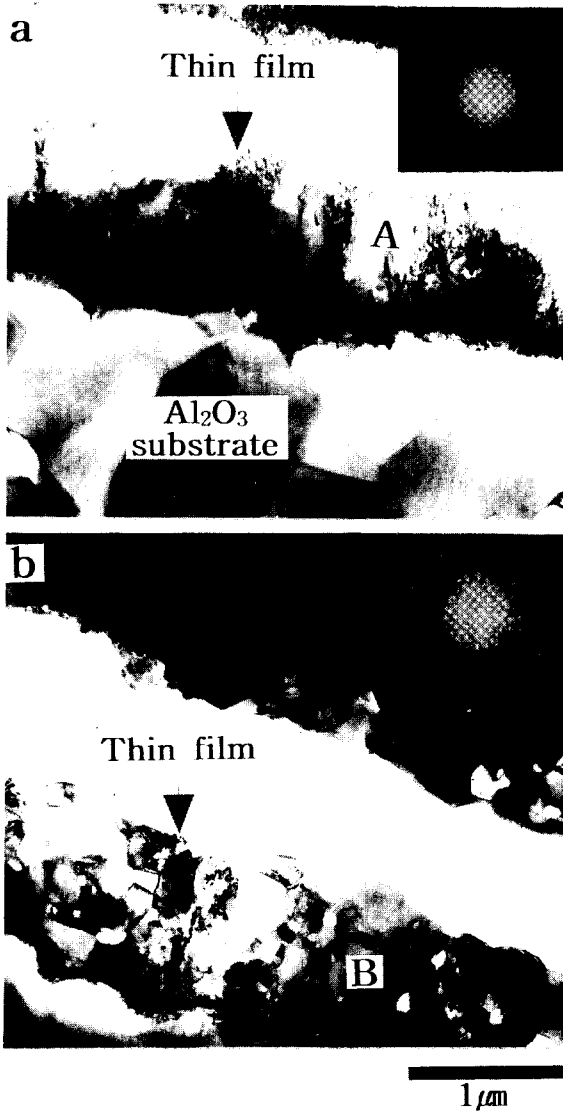


Fig. 5. TEM cross-sectional view of Mn-Ni oxide thin films annealed at (a) 700°C and (b) 900°C. (Pure Ar, 100W, 30mtorr, sub. temp. 178°C)

같이 비저항 및 B정수는 상온에서 증착한 경우 약 51kΩ·cm와 4732K로 가장 높게 나타났으며, 기판온도가 증가함에 따라서 비저항 및 B정수는 약 7kΩ·cm와 4069K로 급격히 감소함을 알 수 있었다. 이것은 일반적인 써미스터의 특성과 마찬가지로 대체적으로 비저항의 감소에 따라 B정수도 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 각 시편에서 열처리 온도에 따른 비저항과 B정수 변화를 보면 기판온도에 관계없이 600°C~700°C 부근에서 열처리한 경우 비저항과 B정수값이 886~2852Ω·cm와 3656

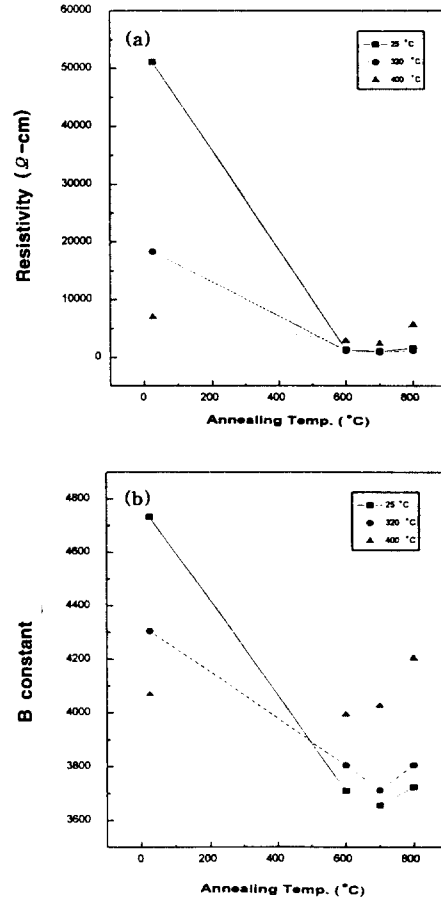


Fig. 6. (a)Resistivity and (b)B constant vs. annealing temperature of films under various substrate temperatures. (Pure Ar, 100W, 30mtorr)

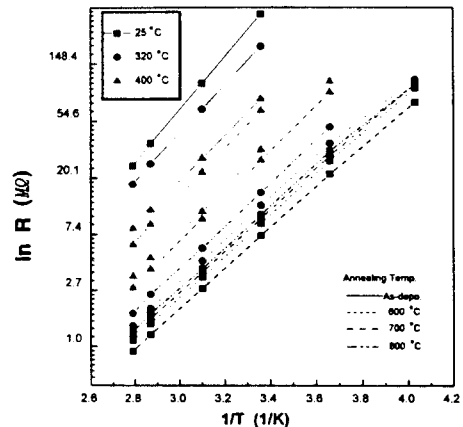


Fig. 7. lnR vs. 1/T Plot of Ni-Mn oxide thin films.

Table 2. Phases of Mn-Ni oxide thin films deposited at various substrate temperatures and annealing temperatures.

substrate temp.(°C) \ annealing temp.(°C)	As-depo.	600	700	800
25	Microcrystalline	-	-	-
178	Microcrystalline	-	Spinel+ Mn ₂ O ₃	-
320	Spinel+ Mn ₂ O ₃	Spinel+ Mn ₂ O ₃	Spinel+ Mn ₂ O ₃	Spinel+ Mn ₂ O ₃
400	Spinel+ Mn ₂ O ₃	Spinel+ Mn ₂ O ₃	Spinel	Spinel

~4028K 범위로 비교적 낮고 안정된 써미스터 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 특히 기판온도 400°C에서 증착된 막은 그 이하의 온도에서 증착된 막에 비해 열처리 온도에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 그림 7은 전술한 박막시편들의 저항(lnR)과 온도(1/T)와의 관계를 나타내는데, 이 그래프로부터 이들 모두 저항이 온도와 함께 지수적으로 감소하는 NTC 써미스터의 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

표 2는 각종 기판온도 및 열처리 온도에 따른 박막의 상 분석 결과로 이 표에 나타난 바와 같이 각 기판 온도에서 증착한 막에서 Mn₂O₃상이 적으나 발견되고 있는 것은 앞서 언급한 것과 같이 본 연구에서 사용한 target이 스피넬상과 함께 Mn₂O₃상을 포함하고 있기 때문으로 생각된다. 또한, 400°C에서 증착한 박막을 700°C 이상에서 열처리한 경우만 스피넬 단상을 가지는 것을 알 수 있었다. 표 3의 RBS 분석결과에서도 알 수 있듯이 Mn/Ni의 비가 320°C 이하에서 증착한 시편의 경우에는 3.7정도가 되며 400°C에서 증착한 시편은 3.6 정도로 target의 Mn/Ni비인 4보다 다소 작게 나타났다. Target의 비저항은 약 2.2kΩ·cm이었으나, 증착된 박막의 경우 이보다 훨씬 크게 나타난 것은 sputter에 의해 target의 조성이 정확히 재현되지 않는 원인이 클 것으로 생각된다. 또한, 기판 온도가 증가하면서 박막중의 산소함량이 다소 감소한 것을 알 수 있었다.

Table 3. RBS simulation data.

Substrate temperature (°C)	Mn (at%)	Ni (at%)	O (at%)	Mn/Ni
25	33.5	9	57.5	3.72
320	34.4	9.2	56.4	3.74
400	34.8	9.7	55.5	3.59

따라서, 그림 6(a)에 나타난 바와 같이 400°C에서 증착한 시편의 비저항이 가장 낮은 것은 X. Tang 등²⁾의 연구논문에서 보고된 바와 같이 Ni_{1-x}Mn_{2+x}O₄의 산화막의 경우 상온에 가까운 영역에서는 과잉의 산소가 존재하게 되어 상대적으로 Ni와 Mn의 vacancy가 발생하게 되고, 기판 온도가 증가하면서 산소가 감소함에 따라 Mn³⁺의 농도가 증가하면서 전기 전도도가 증가한다는 연구결과와도 일치하는 경향을 보였다.

4. 결 론

기판온도 및 열처리 온도 변화에 따른 Mn-Ni계 산화막

의 미세구조, 결정상 및 전기적 특성변화 결과에 대한 분석으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기판온도 178°C 이하에서 증착된 박막의 미세구조는 fibrous microcrystalline이었고, 기판온도 320°C와 400°C에서 columnar grain 구조로 바뀌었다. 또한, 기판온도 178°C에서 형성된 박막을 900°C에서 열처리한 경우 columnar grain이 대부분 입방 스피넬상의 equiaxed recrystallized grain으로 변화되었다.

2) 본 연구에서 증착된 박막의 결정상은 대부분 입방 스피넬상과 Mn₂O₃상이 공존하였고, 400°C에서 증착된 막의 경우만 700°C 이상에서 열처리 한 후 입방 스피넬의 단상으로 바뀌었다.

3) 본 연구의 박막 시편들은 모두 NTC 써미스터의 특성을 나타내었다. 박막의 전기적 특성은 기판온도의 증가에 따라 비저항과 B정수가 급격히 감소하였고, 600°C~700°C로 열처리한 박막의 비저항과 B정수는 기판온도에 관계없이 비교적 낮고 안정된 특성을 나타내었다.

4) 기판 온도가 증가하면서 박막중의 산소함량이 다소 감소하였고, 400°C에서 증착한 시편의 비저항이 가장 낮은 것은 산소함량의 감소로 Mn³⁺의 농도가 증가하면서 전기 전도도가 증가하였기 때문으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 정보통신부 정보통신연구개발사업 비 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다. 아울러 TEM 분석에 많은 도움을 주신 KIST의 김공호 박사께 감사드립니다.

참고 문헌

1. E. D. Macklen, Thermistors, Electrochemical Publication, (1979)
2. X. Tang, A. Manthiram and J. B. Goodenough, J. Less-Common Metals, **156**, 357 (1989)
3. S. Baliga & A. L. Jain, Materials Letters, **8**(5), 175 (1989)
4. P. Fau, J. P. Bonino, J. J. Demai and A. Rousset, Applied Surface Science. **65/66**, 319 (1993)
5. J. E. Greene, Handbook of deposition technologies for films and coatings, p.681, R. F. Bunshah edit., Noyes publications, U.S.A., (1994)