$BaTiO_3$계 박막형 열전센서소자 개발

송민종
광주보건대학 의료정보공학과

Development of Thermal Sensor Devices in the $BaTiO_3$ Systems

Min-Jong Song
Department of Medical Information Engineering, Kwang-Ju Health College,
683-3. Shnchang-dong, kwangsan-ku, kwang-ju, 506-701, south korea.

Abstract

$BaTiO_3$ ceramic thin films were manufactured by rf/dc magnetron sputter technique. We have investigated crystal structure, surface morphology and PTCR(positive- temperature coefficient of resistance) characteristics of the specimen depending on second heat-treatment temperatures. Second heat treatments of the specimen were performed in the temperature range of 400 to 1350℃. X-ray diffraction patterns of $BaTiO_3$ thin films show that the specimen heat treated below 600℃ is an amorphous phase and the one heat treated above 1100℃ forms a poly-crystallization. In the specimen heat-treated at 1300℃, a lattice constant ratio (c/a) was 1.188. Scanning electron microscope(SEM) image of $BaTiO_3$ thin films of the specimen heat treated in between 900 and 1100℃ shows a grain growth. At 1100℃, the specimen stops grain-growing and becomes a poly-crystallization.

Key Words : rf/dc magnetron sputter, X-ray diffraction patterns, $BaTiO_3$ ceramic thin films,PTCR(positive- temperature coefficient of resistance), poly-crystallization.

1. 서 론

전자 산업의 급속한 발전에는 반도체, 컴퓨터, 로버트, 신소재 등 여러 관련 분야가 있으나 특히, 신소재의 세라믹스 분야에서는 더욱 우수한 특성을 갖는 소자의 개발을 요구하며, 이러한 요구에 부응하기 위한 다각적인 방법이 시도되고 있다.
반도체 소자의 이용은 공학 및 의공학 분야에서 급격히 증가한 추세에 있다. $BaTiO_3$계 강유전체 세라믹 반도체는 유전 재료, 압전 재료, 초전 재료, 센서 재료 등 다양하게 이용되며, 반도성 $BaTiO_3$계 PTCR(positive temperature coefficient of resistor) 특성은 저항-온도 특성, 전압-전류 특성, 전류-시간 특성을 이용하여 온도 보상 소자, 온풍히터, 모터, 형광등 등의 과열, 과전류 방지 등에 사용된다.

환자의 체온은 생리 상태를 나타내는 임상 의사에게는 중요한 정보로 작용한다. 따라서 높은 열로 인해 온도 감지 효소와 단백질이 파괴되어 호흡작용, 발한 작용, 피부 혈류의 증가로 나타나기 때문에 의공학적 측면에서 여러 특성 중 자기가열을 이용한 전류-시간 특성은 혈류속도 측정에 이를 응용한 차동 브릿지 회로는 세포 성분의 열반응을 결정하는 열량 측정계(Calorimetry)등에 응용 되고 있다.

그러나, 소자의 복합기능화, 경박단소화에 대한 요구가 증대됨에 따라 스퍼터증착(sputter deposition)법으로 제조한 박막이 진공증착법으로 제조한 박막보다 접착력 등 여러 가지 장점이 있는 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 RF/DC Magnetron Sputtering Equipment로 시행 착오법에 의해 최적

조건을 찾아 $BaTiO_3$계 PTC서미스터 박막을 제조하고, 제조된 시편의 미세구조, XRD, 전류-전압특성, 면지수에 대한 면간거리등 제 특성을 연구하였다.

2. 실 험

2.1 시편제작

$BaTiO_3$와 같은 복합원소로 구성되어 있는 물질은 각 원소의 스퍼터 속도가 다르므로 타게트 재료로서 한정되어 있지 않다. 따라서 원하는 조성의 타게트를 제조하기 위하여 예비 실험을 거쳐 박막의 실험 결과에 반영시키면서 최적 조성 비율을 찾아낸 후, 식(2-1)과 같은 조성식을 얻었으며 사용된 시료의 물리적 특성은 표2-1과 같다.

$$Ba_{0.997}Y_{0.003}Ti_{1.01}O_{3.02} + 0.5wt\%\ SiO_2 \text{ -- (2-1)}$$

Table 2-1. Physical properties of raw materials.

raw materials	purity(%)	molecular weight	Ion radius [Å]	energy [keV]
$BaCO_3$	99.9	197.34	1.43(Ba^{2+})	K:32.196 L:4.465(Ti)
TiO_3	99.9	79.88	0.64(Ti^{4+})	K:4.510(Ba)
Y_2O_3	99.9	225.81	1.06(Y^{3+})	K:14.955 L:1.922
SiO_2	99.99	60.08	0.39(Si^{4+})	K:1.740

PTC 세라믹스에서는 저항 변화율을 증대시키기 위하여 Mn을 미량 첨가하는 것이 보통이나 본 실험에서는 Mn을 첨가하지 않았다.

하소된 분말을 알루미나 유발과 시브 세이커 325(mesh:45μm)를 이용하여 체가름 함으로서 입도를 균일하게 한 후, 바인더(P.V.A:Polyvinyl Alcohol)를 3[wt%]혼합하여 원통형 금형 넣고 타게트형과 벌크형에 맞게 적정압력 성형하였다.

타게트형 시편은 50.08cm가 되도록 제조하였으며, 전극용 copper plate disc와 타게트 사이에 옴익 접촉이 되도록 실버 페스트(silber past)와 에폭시 결합제(epoxy binder)를 부피 비율로 섞어만든 도전성 접착제를 양면에 도포한 후 200[℃]에서 12시간 열처리하여 접착시켰다. 또한 제조된 타게트의 스퍼터링 조건은 표 2-2와 같다.

Table 2-2. Sputtering conditions for a preparation of specimen.

Parameter	Condition
initial pressure	3.4×10^{-5} Torr
pressure	2.5×10^{-3} Torr
targer(T)	2 inch
substrate(S)	$20 \times 10mm^2$ Si wafer
	$30 \times 5\ mm^2$ Pt plate
	$25 \times 13\ mm^2$ Al_2O_3 ceramics
S- T distance	45 mm
input power	210 W
deposition time	10 hr
substrate temperature	295 ℃
oxygen gas	16 sccm
argon gas	40 sccm

2.2 측정 및 분석

결정의 미세 구조, 원적외선 방사 특성 및 전기적 특성 등과의 상관 관계를 밝히기 위하여 전자 주사 현미경(scanning electron microscope . SEM Japan M . JSM-35CF)의 배율을 3000배로 확대하여 시편의 파단면을 관찰하였으며, 또한 물질의 결정 구조의 결정화, 결정 입자의 측정 및 결정의 형성을 확인하고 단위세포의 크기를 구하기 위하여 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 하였다. 이때 니켈 여과기를 통과한 CuKα선을 사용하는 X-선 회절 장치 (D-Max$_3$, Rigagu, Japan)를 이용하였다.

반도성 $BaTiO_3$계는 온도 보상, 온도 센서, 원적외선 방사 특성 등 전기·전자기능, 의공학 기능 등에 이용되기 때문에 전기적 특성 및 FIR 특성 실험이 필수적이다. 전기적 특성 실험을 행하기 위해서는 온도 센서로서의 기능을 갖는 식은 식 2-2에 나타내었다.

$$\rho = R \cdot S/d\ [\Omega\text{-cm}] \quad \text{(2-2)}$$

임피던스 분석기를 보정하기 위하여, 주파수 100Hz~40㎒, OSC level 1V, DC bias 1V로 setling하여 복합 임피던스 특성을 분석하였다.

임피턴스-손실 오차를 줄이기 위하여 식 (2-3), (2-4)을 이용하여 계산하였다.

$$Z = A1/\alpha + A2 + (B1/|Zm| + B2 \cdot |Zm|) \times 100/\alpha[\%] \quad (2\text{-}3)$$

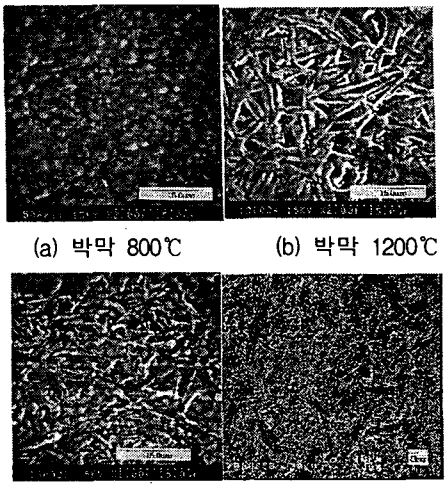
$$\theta = Z/100 \cdot 180/\pi[^\circ] \quad (2\text{-}4)$$

3. 결과 및 고찰

그림3-1은 각 시편의 미세구조를 관찰하기위한 전자주사 현미경 사진(SEM: scanning electro microstruture)이다.

그림3-1(a)는 박막형 시편으로 800℃에서 열처리한 시편으로 결정화 되지 않은 비절질 형태임을 알 수 있으며, 그림3-1(b),(c)는 각 1200℃, 1350℃에서 열처리한 시편으로 결정화가 진행되고 있음을 알 수 있으며, 그림3-1(d)는 Al_2O_3 ceramic 기판위에 증착한 시편으로 결정화되었음을 알 수 있다. 그림3-1(b),(c)는 $BaTiO_3$계 PTC서미스터 박막과 기판의 온도차에 의한 열팽창계수 차이점이라 사료되며, 그림3-1(d)는 벌크형 세라믹의 전자주사 현미경으로 박막보다 결정화가 아주 잘 된 시편이라 생각된다.

그림 3-2는 전압-전류 특성 곡선이다. 박막형 시편은 Shield Box을 제1종 접지하여 외부의 노이즈를 차단하고 벌크형 시편의 측정법과 동일하게 측정 하였다. 상온에서 측정한 각 시편의 전류-전압 특성곡선을 나타낸것으로 그림3-2는 공급전압을 계단형(step voltage)으로 -9 ~ 9[V]까지 인가하여 그때의 전류값을 나타낸 것이다. 그림 3-2(a)는 2차 열처리 온도 400℃에서 소결한 시편으로 0 ~ 9[v]증가한 후, 9 ~ -9[v]까지 감소시킨 후, 다시 -9 ~ 0[v]로 증가시켰을 때의 전류-전압 곡선이다. 상승 전압2[v]에서는 전류I는 8.2×10^{-5}[A]이고, 하강전압 2[v]에서는 1.1×10^{-5}[A]이었고, 하강전압 -3[v]에서는 -1.19×10^{-4}[A]이고, 상승전압 -3[v]에서는 -1.24×10^{-4}[A]이었다. 이 그래프는 전압을 변화시켰을때, 전류가 Hysterisis loop를 보이고 있음을 알 수 있다. 그림3-2(b)는 bulk형 시편의 전류-전압곡선이다. 이 곡선도 0[v] 이하에서 약간의 Hysterisis loop가 나타남을 알 수 있다.

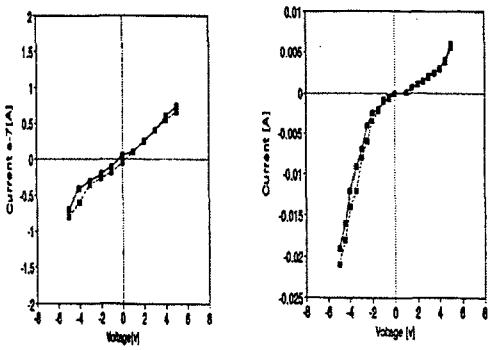


(a) 박막 800℃ (b) 박막 1200℃

(c) 박막 1350℃ (d) 벌크형

그림 3-1. 전자 주사 현미경 사진

그림 3-3은 시편을 Al_2O_3 세라믹 기판 위에 성막한 후, 600, 700, 1000, 1100, 1200, 1350[℃]에서 2차 열처리한 X-선 회절 분석으로 600 [℃]이하에서 열처리된 시편은 비정질이고, 700[℃]에서 1000[℃] 부근까지 열처리한 박막 시편은 결정성



(a) 박막형 시편 (b) 벌크형 시편

그림 3-2. 전류 - 전압 특성

이며, 1100[℃] 이상에서 증착한 박막 시편은 결정화되었음을 알 수 있다. 열처리 온도 700[℃]의 경우 (110)면에서 결정성 피크가 나타났으며, 1000[℃]에서는 (202), (221), (300), (311) 피크, 1100[℃]에서는 (111), (200), (211), (212) 피크, 1200[℃]에서는 (110) 피크, 1350[℃]에서는 모든 면에서 벌크형 세라믹과 비슷한 결정화 피크가 나타

났다. 온도 증가에 따라서 피크의 강도와 결정면의 성장이 증가하였는데 이는 높은 온도에서 박막 시편이 결정화되었기 때문이다.

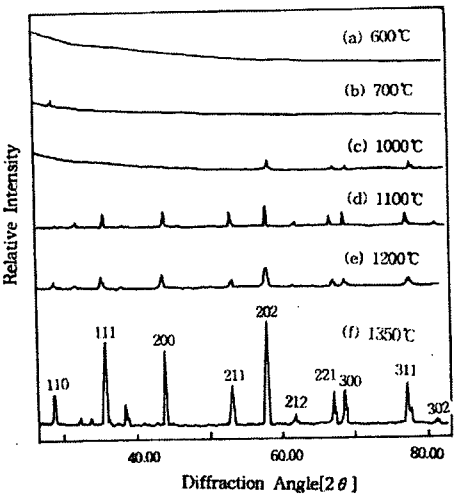


그림 3-3. X-선 회절 분석

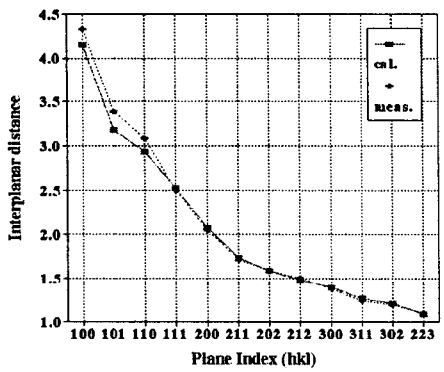


그림 3-4. 면지수에대한 면간거리

그림 3-4는 시편의 면지수에 대한 면간 거리이다. 그림에서 파선은 브래그 법칙을 이용한 XRD simulation program으로부터 얻어진 실험 값과 이론 값은 실험 오차 내에서 비교적 잘 일치하고 있는데 이것은 면지수(hkl)가 정확하게 표시되었음을 말해 주는 것이다.

perovskite형 결정 상은 입방정 구조 일부가 찌그러져 마름모 구조, 정방 정계(tetragonal), 사방정계(orthorhombic) 등 여러 가지 상들이 존재하나 대부분 상온에서 입계 온도까지 정방 정계 구조를 갖는 것으로 알져져 있다. Ba^{2+}를 Pb^{2+}로 치환하거나 Ba^{2+}를 Y^{2+}로 치환하여도 면간 거리가 큰 면이 지수가 낮고, 격자 점의 밀도가 큼을 알 수 있는데 이는 브레그법칙과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

RF/DC magnetron sputter 장치를 이용하여 $Ba_{0.997}Y_{0.003}Ti_{1.03}O_{3.02}$ + 0.5wt% SiO_2 조성비를 갖는 박막형 시편을 제조하였고, 그 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 박막형 시편의 전류-전압특성은 음의 계단형 전압을 증가시켰을 경우 Hysterisis loop가 형성되는데 이는 잔유분극에의한 자발분극으로 성명되어진다.

2) Bragg's Low을 이용한 면지수에 대한 면간거리는 큰면이 지수가 낮고 격자점의 밀도가 큼을 알 수 있었다.

3) 시편의 미세구조는 2차 열처리 온도에 따라 다르게 나타남을 알 수 있다. 400℃이하에서 비정질이고 400℃ - 1000℃까지는 온도가 증가함에 따라 입계가 입성장하였고, 1100℃에서는 sputter입자가 melting되었으며, 그 이상의 온도에서는 재결정함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 광주보건대학 교내연구비 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

[1] H. Kidoh, et al., "Ferroelectric Properties of Lead-Zirconate-Titanate Films prepared by Laser Ablation", Appl. Phys. Lett., vol. 58, no. 25, pp. 2910-2912, 1991.

[2] W. A. Anderson, et al., "Effect of Barrier Layer on $BaTiO_3$ Thin Film Capacitors on Si Substrates", J. Elec. Mat., vol. 23, no. 1, pp. 53-56, 1994.

[3] S. Yamanichi, et al., "$SrTiO_3$ Thin Film Preparation by Ion Beam Sputtering and Its Dielectric Properties", Jpn. J. Appl. Phys.,

vol. 30, no. 9, pp. 2193-2196, 1991.

[4] I. Ueda, et al., "Preparation of C-axis Oriented $PbTiO_3$ Thin Films and Their Crystallographic, Dielectric, and Phyroelectric Properties", J. Appl. Phys., vol. 60, no. 1, pp. 361-367, 1986.

[5] C. A. Muller, "The Vapor Deposition of $BaTiO_3$ by a Grain by Grain Evaporation Method", Elect. Technol., vol. 1, pp. 158-163, 1964.

[6] Y. Matsuo, et al., "Semiconducting $BaTiO_3$ with Addition of Al_2O_3, SiO_2 and TiO_2", Ceram. Bull. vol. 47, no. 3, pp. 292-297, 1968.

[7] T. Nagatomo, et al., "Fabrication of $BaTiO_3$ Films by Planar Magnetron Sputtering", Ferroeletrics, vol. 37, pp. 681-684, 1981.

[8] 박춘배, 송민종, "세라믹 센서의 현상과 장래 동향" 한국전기전자재료학회지, vol. 7, no. 5, pp. 438-446, 1994.

[9] 송민종, 박춘배, 김태완, 강도열, "$BaTiO_3$계 세라믹 박막의 열처리에 따른 상변화 연구" 대한전기학회논문지, vol. 45, no. 6, pp. 824-828, 1996.

[10] 박춘배, 송민종, 김태완, 강도열, "RF/DC 마그네트론 스퍼터법을 이용한 $BaTiO_3$계 세라믹 박막의 제조와 PTC 특성" 한국전기전자재료학회지, vol. 8, no.1, pp. 77-82, 1995.

[11] 김충혁, 송민종, 박춘배, 이준웅, "원적외선 방사와 응용(Ⅰ)", vol. 41, no. 3, pp. 17-25, 1992.

[12] 김충혁, 송민종, 박춘배, 이준웅, "원적외선 방사와 응용(Ⅱ)", vol. 41, no. 10, pp. 16-23, 1992.

[13] Min-jong Song, Choon-Bae Park, Tae-Wan Kim, "Phase Change and Electrical Properties of Thin Films $BaTiO_3$ System made by RF/DC Magnetron Sputtering", Proceeding of the 5th ICPADM, vol. 2, pp. 1030-1034, 1997.

[14] 柳田博明, "セラミツクセンサー", BLUE BACK, pp. 55-112, 昭和五十九年,

[15] 岡奇清, "セラミツク 誘電体 工學", 第3版, pp. 2-37, 369-398, 1983.

[16] 한국표준연구소, "센서 개발을 위한 사전 조사 연구", 과학기술처, pp. 1-79, 1988.