

BaTiO₃계 박막의 소결온도에 따른 미세구조와 전기적 특성

김덕규^{*}, 전장배^{*}, 박준배^{*}, 송민중^{**}, 강용철^{**}, 박해암^{**}, 소병문^{***}, 김태완^{\$}, 강도열^{\$}

* 원광대학교 전자재료공학과 ** 광주보건전문대학 의공학과 *** 광운대학교 전기공학과 \$ 홍익대학교 전기제어공학과

Electrical Characteristics and Microstructure of Thin Films BaTiO₃ depending on The Sintering Temperature

D.K. Kim, J.B. Jeon, C.B. Park, M.J. Song, Y.C. Kang,
H.A. Park, B.M. Soo, T.W. Kim, D.Y. Kang

Abstract - Thin films of BaTiO₃ system were prepared by radio frequency (rf)/dc magnetron sputtering method. We have investigated crystal structure, surface morphology and PTCR(positive-temperature coefficient of resistance) characteristics of the specimen depending on second heat - treatment temperatures. Scanning electron microscope(SEM) image of BaTiO₃ thin films shows that the specimen heat treated in between 900 and 1100[°C] shows a grain growth. At 1100[°C], the specimen stops grain-growing and becomes a crystal. A resistivity-temperature characteristics of the specimen depends on the doping concentrations of Mn.

1980년 T. Nagatomo²⁾ 등은 RF 스퍼터에 의하여 백금 기판위에 BaTiO₃박막을 증착시켜 증착 온도 700[°C]부근에서 기판온도 변화에 따라 우선 배향성을 조사하였다.

1993년 M. S. Tomar³⁾ 등은 MOCVD법에 의하여 낮은 온도(200[°C])에서 SrTiO₃를 증착하였으며 1994년 Anderson⁴⁾ 등은 rf 스퍼터법으로 SiO₂/Si 기판위에서 BaTiO₃박막의 장벽층(Barrier layers)과 백금 하부전극으로하여 전계효과를 연구하였다.

본 연구는 PTCR 특성 현상을 보이는 박막을 제조하기 위하여 소결 온도를 변화시켜 시편의 상변화와 최적 결정화 조건을 확인함과 동시에 전기적 특성을 관찰하였다.

1. 서 론

BaTiO₃계 Ceramic은 높은 저항율과 높은 유전을 특징을 나타냄으로써 콘덴서등 넓은 분야에서 이용되고 있다. 전자 부품의 소형 경량화, 다기능화, 초고속화 등의 추세로 이러한 문제를 해결할 수 있는 방안으로 박막 기술의 응용이 부각되고 있으며 수행 가능성 검토와 이에 대한 연구가 활발히 진행됨과 동시에 기술 저변확대에 기여하고 있다.

기존의 벌크형 세라믹의 입자 크기는 수 μm정도이나 스퍼터 박막은 증발과정으로 형성되기 때문에 그 크기가 수 Å[10⁻⁴μm]정도의 원자나 분자로 되는 미립자가 성장한 것이며, 스퍼터 증착법으로 제조한 박막이 진공증착법으로 제조한 박막보다 접착력이 우수하고 증착조건에 따라 우선 배향성을 갖거나 혹은 배향성이 없는 다결정 박막, 이형 적층성장(hetero epitaxial)박막 등을 제조하는데 이용된다.

1955년 C. Feldman¹⁾이 진공증착법에 의하여 BaTiO₃박막을 처음으로 작성한 이래, 1962년 R. C. Dervies는 BaTiO₃의 단결정 박막을 용액으로부터 성장시키는 방법을 연구하였으며, 1970년 Y. Shintani 등은 직류 스퍼터에 의해 1000[°C] 기판 온도에서 강유전성의 BaTiO₃박막을 형성하였고,

2. 본 론

2.1 Target 제조 및 실험 방법

BaTiO₃와 같은 복합원소로 구성되어 있는 다성분계에서 원하는 조성의 타겟을 제조하기 위하여 예비실험을 거쳐 시편의 조성비를 아래 조성식과 같으며 출발원료는 표 1과 같다.

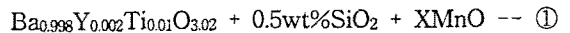


표 1. 제조회사 및 물성.

Table 1. Manufacturing company and physical properties of raw material.

출발원료	순도(%)	분자량	이온반경(Å)	에너지
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)
T ₂ O 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
MnO	99.999	178.95	0.52(Mn ⁴⁺)	K:5.898 L:0.637

PTC 특성 향상을 위하여 MnO 산화물을 첨가하였으며 하소된 분말은 Agate Ballmill과 Seive Shaker 325(mesh:45[μ m])을 이용하여 체가름(sieving)함으로써 입도를 균일하게 한 후, 바인더(3[wt%])를 혼합하여 원통형 금형(ϕ :60[mm])에 넣고 성형하였으며, 타겟 제조 공정은 그림 1과 같다.

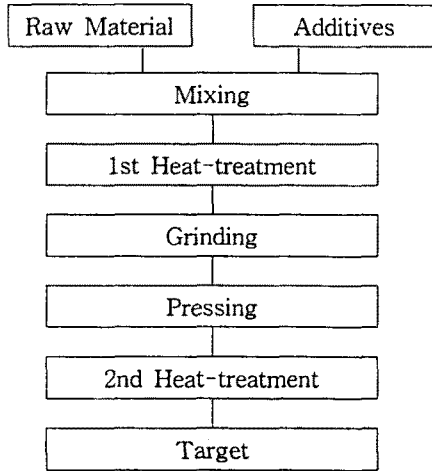


그림 1. 타겟 제조공정.
Fig. 1. Target manufacturing process.

타겟을 rf 스퍼터 장치의 타겟 홀더에 부착한 후, 스퍼터 증착 공정은 그림 2와 같다.

박막형 BaTiO₃계는 첨가제와 첨가량, 소성 온도, 소성 분위기 및 소성 방법에 따라 물리적 특성이 다를 뿐 아니라 스퍼터할 때의 조건(스퍼터 기체, 스퍼터 압, 인가 전력, 기판 온도, 증착 시간 등)과 기판종류⁵⁾에 많은 영향을 받는다.

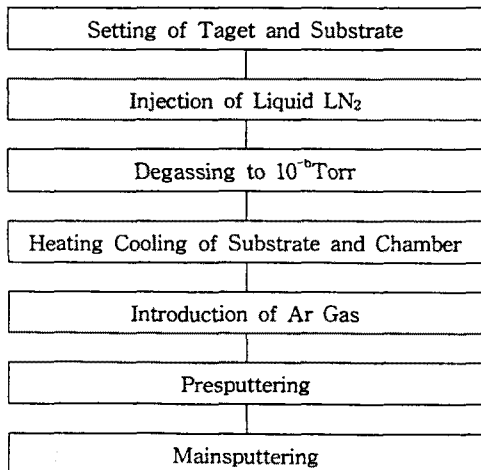


그림 2. 스퍼터 증착공정.
Fig. 2. The sputter-deposition process.

표 2와 그림 3은 스퍼터링 조건과 rf/dc 마그네트론 스퍼터링 개요도를 나타내었다.

표 2. 스퍼터링 조건.
Table 2. The sputtering condition.

Parameter	Condition
initial pressure	3.4×10^{-9} Torr
pressure	2.5×10^{-5} Torr
target(T)	50.08 mm
substrate(S)	30×5 mm ² Pt plate
S-T distance	45 mm
input power	210 W
deposition time	10 hr
substrate temperature	295 °C
oxygen gas	16 sccm
argon gas	40 sccm

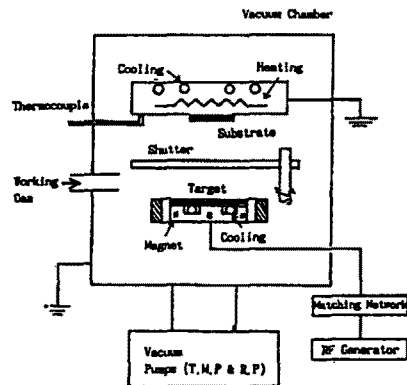


그림 3. Rf/dc 마그네트론 스퍼터링 개요도.
Fig. 3. Schematic diagram of the rf/dc magnetron sputtering system.

2.2 구조적 측정

시편의 결정 구조의 결정화와 단위 세포의 크기를 구하기 위하여 X-선 회절 분석기(GD/Max3, Rigaku)를 사용하여 회절각 2θ 가 20-80° 범위에서 측정하였다.

BaTiO₃계는 페로브스카이트(Perovskite)구조를 갖으며 온도 변화에 따라 상변이가 일어나며 상온에서 정방정계구조($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)를 갖으며 브래그식을 이용하면 다음과 같다.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{-----} \quad \textcircled{2}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{-----} \quad \textcircled{3}$$

$$\sin^2\theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{-----} \quad (4)$$

세라믹의 전과정에서 불순물의 침입과 시료의 손실등으로 인한 조성상의 변화가 있었는지 확인과 결정화에 따른 원소 확인을 SEM에 응용한 EDAX(Energy Dispersive Analysis of X-ray : Noran Voyager)를 이용하여 분석하였다.

결정립의 크기, 2차상의 생성 여부, 결정 입계구조 및 기공 등을 관찰하기 위하여 전자 주사현미경(SEM, JEOL, JSM-6400)를 사용하였으며 평균 결정립의 크기를 Jeffries의 면적 측정법을 이용하였다.

$$N_G = \frac{n_c + (n_i/2)}{A/m^2} \quad \text{-----} \quad (5)$$

2.3 전기적 특성 측정

박막 시편의 내부 구조가 입계의 형태를 전기적 인 등가 회로를 변환하여 나타내면 결정립내의 저항 R, 입계의 정전용량 C로 구성되어 있으며, 복합 임피던스의 등가회로는 아래 식과 같다.

$$Z = \frac{1}{1 - w^2 C^2 R^2} - j \frac{wCR^2}{1 - w^2 C^2 R^2} \quad \text{-----} \quad (6)$$

$$\tan \delta = \frac{1}{wCR} \quad \text{-----} \quad (7)$$

100[HZ]-40[MHZ]사이의 주파수를 변화시키면서 임피던스 분석기(HP4194A)로 측정하였다. 임피던스 분석기를 보정하기 위하여 OSC level : 1[V], DC bias level : 1[V]로 setting 하였으며 임피던스-손실 오차를 줄이기 위하여 아래식을 이용하여 계산하였다.

$$Z = \frac{A_1}{a} + A_2 + \left(\frac{B_1}{|Z_m|} + B_2 \cdot |Z_m| \right) \times \frac{100}{a} (\%) \quad \text{--} \quad (8)$$

$$\theta = \frac{Z}{100} \cdot \frac{180}{\pi} [^\circ] \quad \text{-----} \quad (9)$$

또한 시면의 저항율은 아래식으로 구하였다.

$$\rho = R \cdot S/d [\Omega \cdot cm] \quad \text{-----} \quad (10)$$

3. 결과 및 고찰

그림 4는 X-선 회절 분석기를 이용하여 소결 온도 600[°C]이하에서 열처리한 BaTiO₃계 시편은 비정질이고, 700-1000[°C]근방에서 증착된 박막은 결정성이며 1100[°C]이상에서는 결정화 되었음을 알

수 있다. 이러한 각 피크의 변형은 박막의 급냉(quenching)으로부터 초래된 비평형 구조로 설명되며, 이는 스퍼터하는 동안 증착원자나 음이온 또는 고에너지 전자들에 의한 충돌에 의해 발생하는 것으로 스퍼터법으로 증착된 박막이 압축 내인성 응력을 가짐을 보여주는 것으로 사료된다.

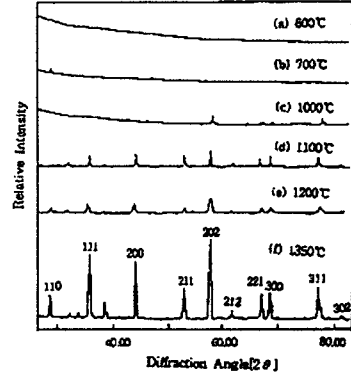
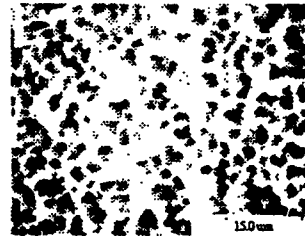
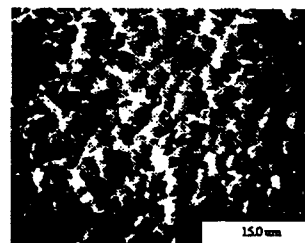


그림 4. X-선 회절 분석.
Fig. 4. XRD Pattern.

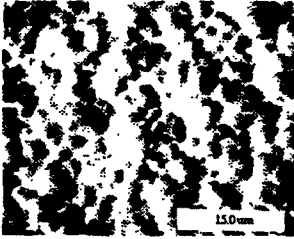
그림 5는 미세 구조를 관찰하기 위한 전자주사현미경사진이다. 기판온도 700[°C]에서는 기판에 적층되는 원자나 입자는 기판에서 표면 이동도가 낮기 때문에 조직은 크게 성장하지 못하고, grain의 표면 형상이 적층한 것 같은 형태를 보이고 있으며 1000[°C]에서는 입성장(grain growth)을 하는 것으로 보아 입성장 개시점이 있음을 알 수 있다. 1300[°C]에서는 가늘고 긴 판들이 무질서한 바늘 모양(침형)의 구조로 서로 연결되어 있음을 알 수 있다.



(a) 700°C



(b) 1000°C



(c) 1300°C

그림 5. BaTiO₃ 박막의 미세 구조.

Fig. 5. Microstructures of BaTiO₃ thin films taken by SEM.

표 3은 기판 온도 1300[°C]에서 소결한 박막 시편의 시료내의 성분과 조성식의 성분 비율을 관찰하기 위한 EDAX 분석 결과이다.

표 3. EDAX를 이용한 성분비.

Table 3. Composition ratio using EDAX.

성분	구분	조성식	분석량	비율
Ba		70.75	70.16	0.9917
Ti		29.02	29.63	1.021
Y		0.12	0.15	1.25
Si		0.07	0.06	0.8571
Mn		0.03		

그림 6은 700[°C]에서 소결한 시편의 주파수 변화에 대한 Impedance - Phase 특성 곡선이다.

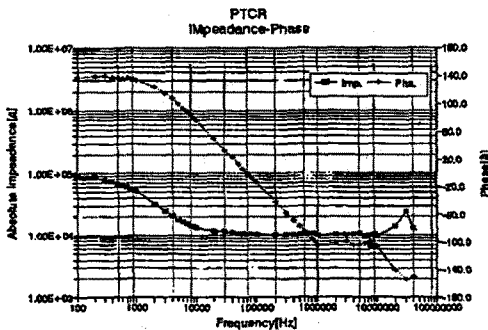


그림 6. 주파수 변화에 대한 임피던스-상 특성곡선.
Fig. 6. Impedance-Phase curves for variable frequency.

그림 7은 기판 온도 700[°C]에서 소결한 시편의 저항-온도 특성 곡선이다. 이는 저항율이 높은 절연성 박막에서는 상승 온도와 하강 온도에서 측정

한 저항율이 다르게 나타났다. 이는 큐리점 부근의 Hysteresis 현상으로 상변태에 따라서 자발분극의 영향으로 분극 전류가 흐르기 때문에 높은 저항율 변화로서 나타난것이라 사료된다. 저항율이 10⁷, 10⁸ [Ω-cm]정도 내려가면 분극전류의 영향은 무시할 수 있어서 온도 Hysteresis가 없는 저항이 측정되었다.

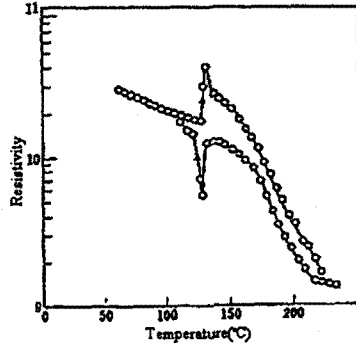


그림 7. 저항 - 온도 특성.

Fig. 7. R - T Characteristics.

4. 결 론

rf/dc 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 조성식을 갖는 타겟을 제조하여 성막된 시편을 열처리함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) EDAX로 분석결과 시료내의 성분과 조성식의 성분비율이 거의 일치함을 알수있었다.
- 2) 저항율이 높은 절연성 박막에서는 상승온도와 하강온도에서 Hysteresis현상이 나타났다.

[참 고 문 헌]

- [1] C. Feldman, Rev. Sci. Instrum., Vol. 126, pp 463-466, 1955.
- [2] T. Nagatomo, et al., Ferroelectrics, 37, pp 681-648, 1981.
- [3] M. S. Tomar, et al., Thin Solid Films, 236, pp 37-39, 1993.
- [4] W. A. Anderson, et al., J. Elec. Mat., Vol 23, no. 1, pp 53-56, 1994.
- [5] M. J. Song, et al., KIEEME, 8(1), pp 77-82, 1995.