

Ba(1-x)Y_xTiO₃계 박막의 미세구조 및 전기적 특성Electrical Properties and Microstructure of
Ba(1-x)Y_xTiO₃ system Thin Films

송민중 광주보건대학 의공학과

강용철 광주보건대학 의공학과

Min-Jong Song, Dept. of Medical Eng., Kwangju Health College
Yong-Chul Kang Dept. of Medical Eng., Kwangju Health College

Abstract

Thin Films of BaYTiO₃ system were Prepared by frequency (rf)/dc magnetron sputtering method. The preparation of target were accomplished by the mixed oxide method, and their composition consisted of the Ba_{0.997} Y_{0.003} TiO₃+0.5SiO₂+xMnO (x=0, 0.073, 0.1, 0.127, 0.154). The average particle size of (Ba,Y)TiO₃ system ceramics with MnO₂ additives increases as the amount of MnO additives increase and reaches the maximum grain growth when the amount of MnO is 0.127[mol%].

1. 서 론

강유전체의 분극전하로 반도체의 표면전하를 제어한 실험이 행해진 이래¹⁾ 복합산화물 강유전 현상을 이용하여 각종 device의 연구가 활발히 진행되어 실제 소자제작에 MgTiO₃, CaTiO₃, BaTiO₃, SrTiO₃ 등이 사용되어지고 있다. 그 중 Perovskite structure를 갖는 BaTiO₃계 세라믹 반도체에 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MnO₂ 등의 도너 이온을 첨가하고²⁾ BaCO₃을 Y₂O₃로 일부 치환하여 환원성 분위기에서 열처리를 행함으로써 높은 강유전체를 얻을 수 있다. 이를 응용하여 소형화, 대용량화, 저가격화 및 유전율의 온도 의존성이 없는 마이크로파 재료로 고주파 응용에 연구가 활발히 진행 중에 있다. 또한 원자가를 제어함으로써 서미스터 등 device에 이용되고 있으며, 이 소자를 응용하여 의공학에 접목시키고자하는 연구도 서서히 진

행중에 있다. 접목분야는 인체전극으로서 외부 체온은 환자가 충격을 받았는지를 평가하는 매개변수들 중의 하나이다.

인체와 전자측정장치 사이를 연결시키는 전극으로서 환자의 체온은 생리상태를 나타내므로 의사에게는 중요한 정보가 된다³⁾.

1971년 Sapoff는 의료용으로 적합한 각종 형태의 서미스터를 검토한 이래⁴⁾ 1974년 Cobbold는 더 넓은 온도영역에서 선형성 특성을 나타내기 위하여 시도하였으며⁵⁾, 전극 형태는 구슬형(bead), 칩형(chips), 막대기형(rods) 및 와셔형(washer)등이 이용되고 있다.

박막화는 1955년 C.Feldman이 진공증착법으로 BaTiO₃박막을 처음 작성한 이래⁶⁾, 1980년 T. Nagatomo 등은 RF스파터에 의해서 백금기판위에 BaTiO₃박막을 증착시켜 증착온도 70

0°C 부근에서 기판온도 변화에 따라 우성배향성을 조사하였으며⁷⁾, 강유전-상유전의 전이온도(큐리점)는 Ba를 Sr나 Pb로 치환에 의하여 자유로이 이동시킴으로서 센서, 의공학 분야 등 넓은 범위에서 이용이 가능하다. 1972년 深海 등은 BaTiO₃에 Y₂O₃를 첨가한 PTC 반도체를 타겟으로 하여 반도체 박막을 제작하기에 이르렀다⁸⁾.

본 연구는 PTCR 특성 현상을 보이는 박막을 제조하기 위하여 첨가제를 변화시켜 시편의 결정화 미세구조 및 전기적 특성을 측정 관찰하였다.

II. 본 론

2.1. Target 제조 및 실험 방법

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

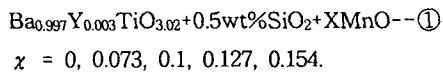


Table 1. Physical properties of raw materials.

raw materials	purity (%)	molecular weight	ion radius [Å]	energy [keV]
BaCO ₃	99.9	197.34	1.43(Ba ⁴⁺)	K:32.196 L:4.465(Ti)
TiO ₃	99.9	79.88	0.64(Ti ³⁺)	K:4.510(Ba)
Y ₂ O ₃	99.99	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 ²⁺)	K:5.898 L:0.637

BaYTiO₃계 혼합물질은 고상반응에 의해 만들어지므로 다성분계에서 원료를 도핑한 상태에서 검토할 필요가 있다.

제조공정은 그림 1과 같다.

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

박막형 BaYTiO₃계는 첨가제와 첨가량, 소성

온도, 소성 분위기 및 소성 방법에 따라 물리적 특성이 다를 뿐아니라 스퍼터할 때의 조건(스퍼터 기체, 스퍼터 압, 인가 전력, 기판 온도, 증착 시간 등)과 기판종류에 많은 영향을 받는다^{9,10)}.

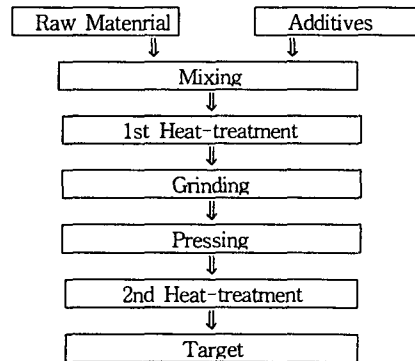


그림 1. 제조공정.

Fig. 1. Target manufacturing process.

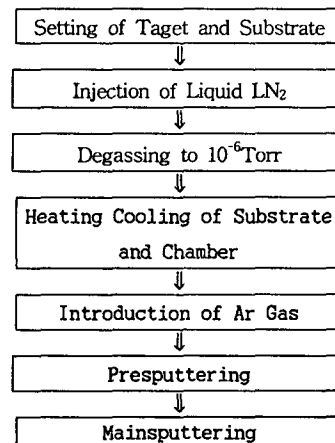


그림 2. 스퍼터 증착공정.

Fig. 2. The sputter-deposition process.

그림 3와 그림 4는 전극의 구조와 rf/dc 마그네트론 스퍼터링 개요도를 나타내었다.

2.2 구조적 및 물리적 측정

시편 결정 구조의 결정화, 단위 세포의 크기를 구하기 위하여 X-선 회절 분석기

(XRD;D-MAX3, Rigaku, Japan)를 사용하여 회절각 2θ 가 $20\text{--}80^\circ$ 범위에서 측정하였다.

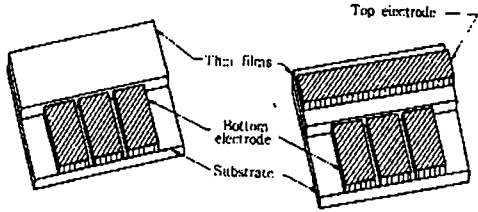


그림 3. 전극의 구조
Fig. 3. Schematic structure of the electrodes.

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

불순물의 침입과 시료의 손실 등으로 인한 조성식의 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 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

그림 5는 Al_2O_3 세라믹 기판위에 BaYTiO_3 계 세라믹 박막을 제조하여 소결온도 400°C 에서 열처리한 시편(그림 5-a)이고, 1350°C 에서 2차 열처리한 박막형 시편(그림5-b)의 XRD이다. 그림5-a는 비정질로써 (200), (211), (212)피크가 생성되기 시작하고 있으며 2차열처리온도를 증가함으로써 (100), (002), (301) 피크가 소멸되고 있음을 알 수 있다.(그림 5-b).

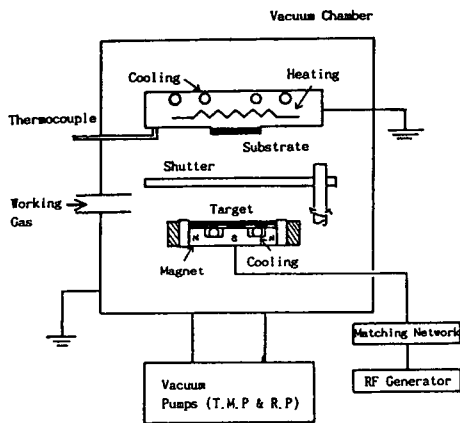
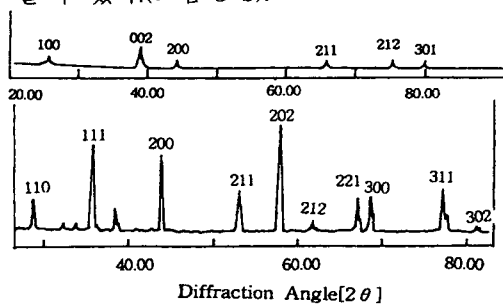


그림4. Rf/dc 마그네트론 스퍼터링 개요도.
Fig.4. Schematic diagram of the rf/dc magnetron sputtering system.



(a) Al_2O_3 ceramic, 400°C
(b) Al_2O_3 ceramic, 1350°C

그림 5. X-선 회절 분석
Fig. 5. X-RD pattern.

BaTiO_3 계는 온도변화에 따라 상 변화가 일어나며, 상온에서 정방정계 구조($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; tetragonal structure)를 갖는다. 본 실험에 이용된 성막된 시편을 X-선 회절 분석을 위하여 Bragg법칙을 이용하면 아래식과 같다.

$$\bullet \lambda = 2d\sin\theta \quad \text{----- (2)}$$

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

표 2는 면지수에 대한 면간 거리로서 각 면지수에서 실험값과 이론값의 오차의 차이는 있으나 Ba^{2+} 를 Y^{2+} 로 치환하여도 면간거리가 큰 면이 지수가 낮고 격자점의 밀도가 클 수 있는데 이는 브래크 법칙과 잘

일치함을 보여주고 있다.

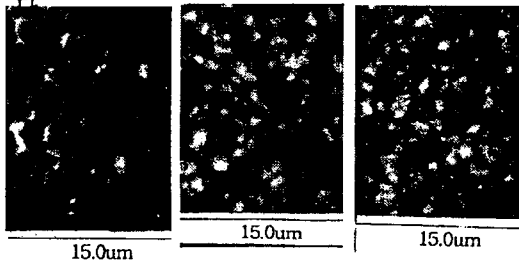
표 2. 면지수에 대한 면간거리

Table 2. Interplanar spacing of the specimen as a function of planer index.

면지수	2-Theta	D - space[Å]				
		하 소	1230	1250	1270	1300
100	22.34		4.037	3.990	3.979	3.979
110	31.96	2.820	2.834	2.836	2.796	2.829
111	39.14	2.309	2.313	2.313	2.309	2.308
002	44.98	2.012	2.015	2.017	2.013	2.012
200	45.66	1.995	1.996	1.996	1.993	1.992
201	50.72	1.799	1.799	1.801	1.799	1.794
210	51.16	1.782	1.799	1.781	1.784	1.784
112	56.060	1.633	1.638	1.634	1.640	1.639
211	56.56	1.628	1.633	1.628	1.627	1.626
202	65.620	1.418	1.419	1.419	1.421	1.417
220	65.90	1.415	1.416	1.414	1.418	1.410
301	74.34	1.274	1.274	1.274	1.274	1.277
310	75.42	1.259	1.263	1.260	1.262	1.263

그림 6은 미세 구조를 관찰하기 위한 전자 주사 현미경사진이다.

크랙이나 기공 등 결함이 거의 없이 치밀함을 알 수 있으며, 증착된 박막의 결정입들의 크기차이에 비롯된 울퉁불퉁한 정도(roughness)는 0.127mol% 시편에서 가장 작게 나타났다. MnO₂의 첨가량이 많아짐에 따라 결정립의 크기가 작아지는 양상을 보인다.



(a) 0 mol% (b) 0.127 mol% (c) 0.154 mol%

그림 6. 전자주사현미경사진

Fig.6. SEM photograph of the specimen.

그림 7은 target의 미세구조를 2200배로 확대하여 입계내 결정립 A와 석출물(Extraction)B에 대한 시료의 성분을 EDAX로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

EDAX 분석결과 0.127mol% 석출물에도 확산되어 존재하고 있음을 알 수 있다. 또한 Y₂O₃경우에 입계내 결정립에 과량 존재하며, 석출물에서는 미량 존재하는 것으로 보아 입계내 석출물에 제2상을 이루고 있음을 알 수 있다.

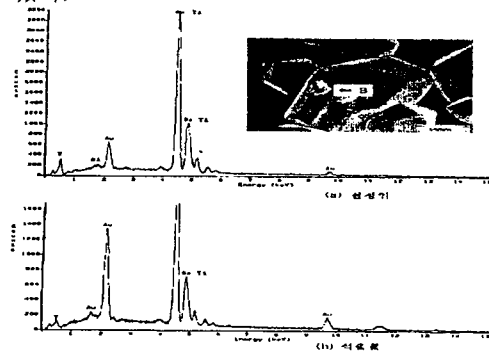


그림 7. 시편의 미세구조 및 EDAX
Fig. 7. SEM and EDAX pattern

4. 결 론

전자부품의 소형경량화 및 복합 다기능화를 위하여, 반도체 BaYTO₃계 세라믹 박막은 예비 실험을 거쳐 일정 조성식을 갖는 타게트를 제조하여 성막된 시편을 2차열처리함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 2차 열처리 온도를 증가함으로써 결정 피크가 생성되어 시편이 결정화 되었다.
- 2) Ba²⁺를 Y³⁺로 치환하여도 브레크 범칙과 잘 일치함을 알 수 있었다.
- 3) MnO의 첨가량이 일정 mol%까지 증가할 수록 결정립의 크기가 작아짐을 알 수 있다.
- 4) EDAX분석결과 Y₂O₃는 결정립에 과량 존재하고 석출물에 미량 존재함을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 반도체 BaYTiO₃계 세라믹 박막의 온도센서와 의공학분야에서 전극의 이용은 추후 더 많이 연구해야 할 과제로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Moll. J .L., et al., IEEE Trans. Elec.dev.,(Solid State Res. Conf. Abs) vol.ED-10, 338-339, 1963
2. Y.Matsuo. et al., Ceramic Bull., vol.47, no. 3, pp.292-297, 1968
3. Vaughan. M. S., in J. G. Webster(ed), Encyclopedia of Device and Instru, N.Y., Willey. pp.2723-2730, 1988
4. Sapoff. M., Fifth Sympos. on Temper., Proceeding, Washing DC. Ins. Soc. of Amer., pp.2109-2121. 1971
5. Cobbold. Transducer for Biomedical Measurement. N.Y. Wiley. 1974
6. C.Feldman, Rev.Sci. Instrum., 126, pp.463-466, 1955.
7. T. Nagatomo, et al., Ferroeletrics, 37, pp.681- 684, 1981.
8. 深海, 通信學會回路陪品材料研究會資料, pp.51- 70, 1972.
9. M. J.Song,et al., KIEEME 8(1), pp.77-81,1995.
10. M. J. Song,et al., KIEEME 3(2), pp.78-83,1997.

감사의 글

이 논문은 1998학년도 광주보건대학
교내연구비에 의해 수행되었습