

BaTiO₃계 세라믹의 미세구조와 열전센서에 관한 연구

송만종

광주보건대학 의료정보공학과

A Study on the Microstructure and Thermal Sensor Devices of the Thin Films in the BaTiO₃ 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

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. Second heat treatments of the specimen were performed in the temperature range of 400 to 1350°C. X-ray diffraction patterns of BaTiO₃ thin films show that the specimen heat treated below 600°C is an amorphous phase and the one heat treated above 1100°C forms a poly-crystallization. In the specimen heat-treated at 1300°C, a lattice constant ratio (c/a) was 1.188. Scanning electron microscope(SEM) image of BaTiO₃ thin films of 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 poly-crystallization.

Key Words : rf/dc magnetron sputter, X-ray diffraction patterns, BaTiO₃ ceramic thin films, Far-Infrared Radiation, poly-crystallization.

1. 서론

반도체 소자의 이용은 공학 및 의공학 분야에서 급격히 증가한 추세에 있다. BaTiO₃계 강유전체 세라믹 반도체는 유전 재료, 압전 재료, 초전 재료, 센서 재료 등 다양하게 이용되며, 반도체 BaTiO₃계 PTCR(positive temperature coefficient of resistor) 특성은 저항-온도 특성, 전압-전류 특성, 전류-시간 특성을 이용하여 온도 보상 소자, 온풍 히터, 모터, 형광등 등의 과열, 과전류 방지 등에 사용된다.

적외선 센서는 그 동작 원리에서 “양자형” 또는 “광자형”으로 크게 분류할 수 있으며, 양자형 센서는 광전도 효과, 광기전력 효과 등을 이용한 적외선 센서로 다음과 같은 특징을 지니고 있다.

- ① 감도가 높다. ② 응답 속도가 빠르다. ③ 검출 감도에 따른 파장 의존성이 있다. ④ 원적외선 영역에서의 동작은 액체 질소 등의 냉각이 필요하다.
- 열형 적외선 센서는 직진 효과를 이용한 적외선 센서로 다음의 특징을 가지고 있다.

- ① 감도는 양자형에 비해서 낮다. ② 응답

속도는 양자형에 비해서 느리다. ③ 검출 감도에 따른 파장 의존성이 없다. ④ 냉각시킬 필요가 없다.

환자의 체온은 생리 상태를 나타내는 임상 의사에게 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.

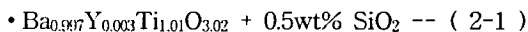
그러나, 소자의 복합기능화, 경박단소화에 대한 요구가 증대됨에 따라 스퍼터증착(sputter deposition)법으로 제조한 박막이 진공증착법으로 제조한 박막보다 접착력 등 여러 가지 장점이 있는 것으로 알려져 있다.

따라서, 본 연구에서는 RF/DC Magnetron Sputtering Equipment로 시행 착오법에 의해 최적 조건을 찾아 BaTiO₃계 PTC서미스터 박막을 제조하고, 제조된 시편의 미세구조, XRD, 전류-전압특성, 적외선 가열 분석, 먼지수에 대한 먼간거리등 세 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1 시편제작

BaTiO₃와 같은 복합원소로 구성되어 있는 물질은 각 원소의 스퍼터 속도가 다르므로 타겟 재료로서 한정되어 있지 않다. 따라서 원하는 조성의 타겟을 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.



• 전달열량

$$Q = 4.88(\epsilon A \left(\frac{T}{100}\right)^4 - \epsilon_0 A_0 \left(\frac{T_0}{100}\right)^4) [\text{Kcal/h}]$$

----- (2-2)

• 가열 시스템(면상발열체)의 열효율η

$$\eta = Wk / Q_A = (Q_A - Q_k) / Q_A$$

----- (2-3)

• Q_A는 가한 열량, Q_k는 배출 열량

$$Q = 0.24 I^2 R T$$

----- (2-4)

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:4.665(Ti) |
| TiO ₃ | 99.9 | 79.88 | 0.64(Ti ⁴⁺) | K:4510(Ba) |
| Y 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 |

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

타겟형 시편은 50.08cm가 되도록 제조하였으며, 전극용 copper plate disc와 타겟 사이에 음의 접촉이 되도록 실버 페스트(silber past)와 에폭시 결합제(epoxy binder)를 부피 비율로 섞어 만든 도전성 접착제를 양면에 도포한 후 200[°C]에서 12시간 열처리하여 접착시켰다. 또한 제조된 타겟의 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 × 10mm ² Si wafer |
| | 30 × 5 mm ² Pt plate |
| | 25 × 13 mm ² Al ₂ O ₃ ceramics |
| 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 |

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 CuK α 선을 사용하는 X-선 회절 장치 (D-Max α , 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.

$$\rho = R \cdot S/d [\Omega\text{-cm}] \quad \text{----- (2-5)}$$

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

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

$$Z = A1/\omega + A2 + (B1/1ZmI + B2 \cdot 1ZmI) \times 100(\%) \quad \text{---- (2-3)}$$

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

3. 결과 및 고찰

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

그림3-1(a)는 박막형 시편으로 800℃에서 열처리한 시편으로 결정화 되지 않은 비결질 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 $_2$ O $_3$ 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 시편이

라 생각된다.

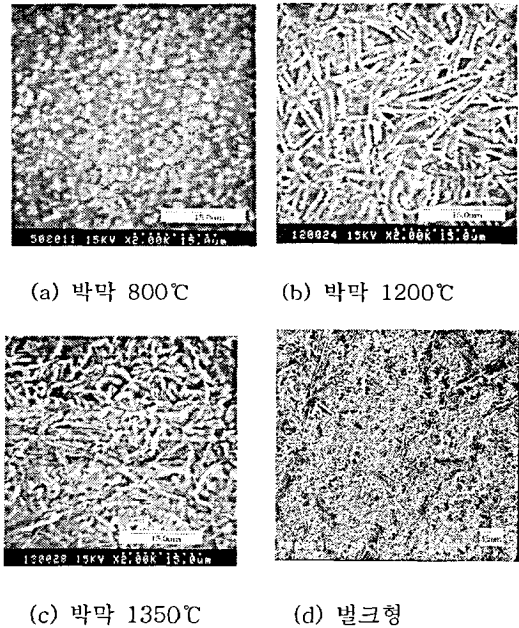
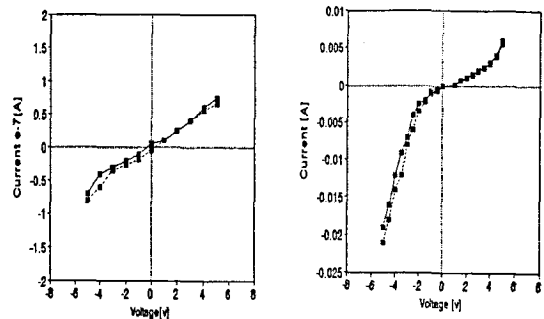


그림 3-1. 전자 주사 현미경 사진



(a) 박막형 시편 (b) 벌크형 시편

그림 3-2. 전류 - 전압 특성

그림 3-2는 전압-전류 특성 곡선이다.

박막형 시편은 Shield Box을 제1종 접지하여 외부의 노이즈를 차단하고 벌크형 시편의 측정법과 동일하게 측정 하였다. 상온에서 측정된 각 시편의 전류-전압 특성곡선을 나타낸 것으로 그림 3-2는 공급전압을 계단형(step voltage)으로 -9 ~ 9[V]까지 인가하여 그때의 전류 값을 나타낸 것이다. 그림3-2(a)는 2차 열처리 온도 400℃에서 소결

한 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 변화 시켰을 때, 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.

그림 3-3은 원적외선 발열체의 구조를 나타낸 것이다. 센서 온도를 자동으로 검침 할 수 없어 칩을 이용한 program을 구성하여 바이메탈에 105℃ 온도 센서 부착하였으며, 최고 설정 온도 90℃로 열을 가진 물체 또는 인체(사람)가 적외선을 방사하면 열을 흡수함과 동시에 발열 작용으로 인체는 일반적으로 열에 대한 흡수체로서 특정 파장에 대하여 열 흡수 특성을 지니고 인체는 각 부위에 따라 열에 대한 고유의 진동수를 가지며 원적외선의 진동수와 일치하면 공진, 공명 운동을 하도록 설계하였다.

그림 3-4는 면상발열체의 이용한 적외선방사의 체 열진단기 사진이다.

그림 3-4(a)는 원적외선 방사 전의 사진이고 그림 3-4(b)는 원적외선 방사 후 5분이 지난 사진이다. 원적외선이 물체에 흡수되어 에너지는 열로 변환하였으며, 피 가열물의 종류, 표면의 상황, 파장에 따라서 가열 효율이 다를 수 있다. 이는 화학변화와 온도계수의 영향, 단백질 구조의 변화, 생체막 지질에 의한 영향, 시간에 따라 신경계~내분비계(호르몬)에 시간경과에 따라 반응진행정도, 기질적 변화에 따라 생체고분자의 불가역 변화, 급격한 탄화나 증발에 의한 구조적 변화(기질적 변화)를 수반함을 알 수 있다.

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

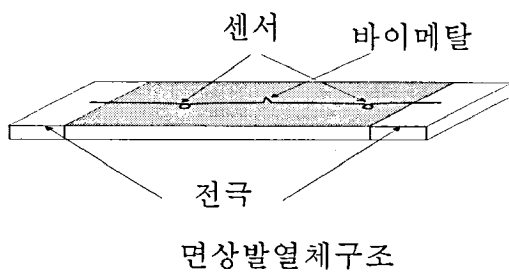


그림 3-3. 원적외선 발열체의 구조



(a) 원적외선 방사전 (b) 원적외선 방사후 5분
그림 3-4. 원적외선 방사전과 방사후의 열분석

perovskite형 결정 상은 입방정 구조 일부가 찌그러져 마름모 구조, 정방 정계(tetragonal), 사방 정계(orthorhombic) 등 여러 가지 상들이 존재하나 대부분 상온에서 입계 온도까지 정방 정계 구조를 갖는 것으로 알려져 있다. Ba²⁺를 Pb²⁺로 치환하거나 Ba²⁺를 Y²⁺로 치환하여도 면간 거리가 큰 면이 지수가 낮고, 격자점의 밀도가 클 수 있는데 이는 브래그 법칙과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

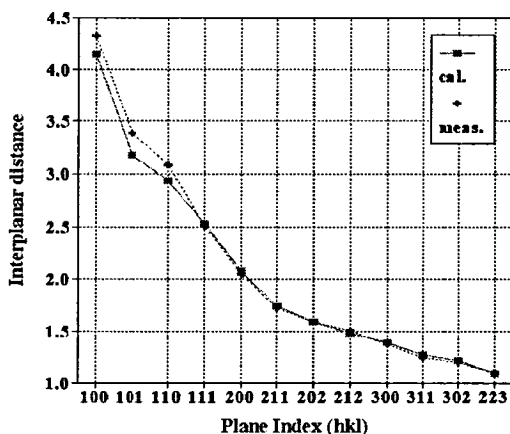


그림 3-5. 면지수에 대한 면간거리

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 잔유분극에 의한 자발분극으로 설명되어진다.

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

3) 원적외선 방사체에 관한 구조에서는 칩을 이용한 program을 구성하여 온도보정을 한 결과 열을 가진 물체 또는 인체(사람)가 적외선을 방사하면 열을 흡수함과 동시에 발열 작용으로 인체는 각 부위에 따라 열에 대한 고유의 진동수를 가지며 원적외선의 진동수와 일치하면 공진, 공명 운동을 함을 알 수 있었다.

4) 원적외선 방사전과 방사 후의 사진으로 피가열물의 종류, 표면의 상황, 파장에 따라서 가열 효율이 다르게 나타남을 알 수 있었다. 이는 온도 계수의 영향, 단백질 구조의 변화, 생체막 지질에 의한 영향, 시간에 따라 신경계~내분비계(호르몬)에 시간경과에 따라 반응진행정도, 기질적 변화에 따라 생체고분자의 불가역 변화, 급격한 탄화나 증발에 의한 구조적 변화(기질적 변화)를 수반함을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 광주보건대학 교내연구비 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

[1] 송민중, 손종기, 윤순향, "원적외선 관리기술" 광주보건대학, pp.151-156, 2003
 [2] 송민중, "BaTiO₃계 세라믹의 미세구조와 열전 센서에 관한 연구" 한국전기전자재료학회 춘계 학술대회, vol.1, no.1 pp.100-104, 2003.
 [3] W. A. Anderson, et al., "Effect of Barrier Layer on BaTiO₃ Thin Film Capacitors on

Si Substrates", J. Elec. Mat., vol. 23, no. 1, pp. 53-56, 1994.
 [4] 한국표준연구소, "센서 개발을 위한 사전 조사 연구", 과학기술처, pp. 1-79, 1988.
 [5] C. A. Muller, "The Vapor Deposition of BaTiO₃ by a Grain by Grain Evaporation Method", Elect. Technol., vol. 1, pp. 158-163, 1964.
 [6] Y. Matsuo, et al., "Semiconducting BaTiO₃ with Addition of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂", Ceram. Bull. vol. 47, no. 3, pp. 292-297, 1968.
 [7] T. Nagatomo, et al., "Fabrication of BaTiO₃ Films by Planar Magnetron Sputtering", Ferroelectrics, vol. 37, pp. 681-684, 1981.
 [8] 박춘배, 송민중, "세라믹 센서의 현상과 장래 동향" 한국전기전자재료학회지, vol. 7, no. 5, pp. 438-446, 1994.
 [9] 송민중, 박춘배, 김태완, 강도열, "BaTiO₃계 세라믹 박막의 열처리에 따른 상변화 연구" 대한전기학회논문지, vol. 45, no. 6, pp. 824-828, 1996.
 [10] 박춘배, 송민중, 김태완, 강도열, "RF/DC 마그네트론 스퍼터법을 이용한 BaTiO₃계 세라믹 박막의 제조와 PTC 특성" 한국전기전자재료학회지, vol. 8, no.1, pp. 77-82, 1995.
 [11] 김충혁, 송민중, 박춘배, 이준웅, "원적외선 방사와 응용(I)", vol. 41, no. 3, pp. 17-25, 1992.
 [12] 김충혁, 송민중, 박춘배, 이준웅, "원적외선 방사와 응용(II)", KIEEME, 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 BaTiO₃ 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学", 第3版, pp. 2-37, 369-398, 1983.