

Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃ 박편 및 박막의 유전 및 초전 특성

이문희 · 조성걸 · 이상기

경상대학교 공과대학 전자재료공학과 항공기부품기술연구소
(1998년 2월 21일 접수)

Dielectric and Pyroelectric Properties of Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃ Thin Plates and Films

Moon Hee Lee, Sung Gurl Cho and Sang Ki Lee

Dept. of Electronic Materials Eng. and Research Center for Aircraft Parts Technology,
Gyeongsang National University
(Received February 21, 1998)

요 약

Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃(BST) 조성을 갖는 세라믹 박편과 박막을 제조하여 유전 및 초전 특성을 조사하였다. BST 박편은 24°C 부근에서 유전율과 초전계수의 최대 값을 보이며, 초전특성은 인가 전기장이 증가함에 따라 향상되었다. 1400°C에서 소성한 시편에 4 kV/cm의 전기장을 인가하였을 때, 0~40°C 온도 범위에서 4×10^{-7} C/cm²K 이상의 초전계수를 나타냈다. Rf 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착된 BST 박막은 기판온도 500°C 이상에서 [001] 우선 배향성을 갖는 결정상을 형성하였다. BST 박막의 유전율은 박편과 달리 15°C 이상의 온도에서 완만하게 증가하였으며, 인가전기장이 증가함에 따라 감소하였다. 상온에서의 초전계수는 기판온도와 인가 전기장이 증가함에 따라 증가하며, 박막의 초전계수는 박편의 1/10 이하의 작은 값을 보이고 있다.

ABSTRACT

Dielectric and pyroelectric properties of Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃ (BST) thin plates and films were investigated. For BST thin plates, maximum dielectric constant and pyroelectric coefficient were observed at around 24°C, and pyroelectric characteristics were improved as applied bias field was increased. When the electric field of 4 kV/cm was applied to the thin plates sintered at 1400°C, the pyroelectric coefficients over 4×10^{-7} C/cm²K were obtained in the range of 0~40°C. BST thin films deposited using rf magnetron sputtering showed [001] preferred orientation at substrate temperatures above 500°C. On the contrary to the thin plates, the dielectric constants of the thin films gradually increased above 15°C, and decreased as applied bias field increased. The pyroelectric coefficients of thin films were lower than 1/10 of those of thin plates.

Key words : Barium strontium titanate, Dielectric, Pyroelectric, Thin plate, Rf magnetron sputtering, Thin film

1. 서 론

적외선의 응용은 1940년대까지 열을 직접 이용하는 것과 분광학적으로 이용하는 것에 국한되었지만, 레이저가 발견된 후인 1960년대 초엔 고출력의 적외선 광원이 출현되어 능동 적외선 기술이 개발되었다. 또한 초기의 탄소자 센서를 활용하는 기술에서 비디콘, 폴리비콘 등과 같은 어레이형 소자를 이용한 장비가 출현되었다. 이들은 인체의 열화상, 건조물의 열설계, 로 등의 열관리, 화재탐지, 비접촉식 열분포 측정 및 우주천체관측 등에 활용되고 있다.¹⁾

상온에서 사용할 수 있는 열형 적외선 센서들 중에서 현재 주목을 받고 있는 것은 블로미터와 초전형 적외선 센서인데, 입사된 적외선에 의하여 센서의 온도가 변할 때 저항변화를 측정하여 적외선을 검출하는 것이 블로미터이며, 센서의 온도가 변할 때 초전성(pyroelectricity)에 의하여 센서의 표면에 발생된 전하나 센서의 양단에 발생된 전위 차이를 측정하여 적외선을 검출하는 것이 초전형 적외선 센서이다. 초전형 적외선 센서에서 활용하는 특성은 초전성을 직접 이용하는 초전모드(pyroelectric mode)와 온도에 따른 정전용량의 변화를 이용하는 유전성 블로미터(dielectric bo-

lometer)로 나누어진다.

티탄산바륨은 강유전체-상유전체의 상전이가 일어나는 Curie 온도($\sim 130^\circ\text{C}$) 부근에서 급격한 유전율의 변화를 보이기 때문에 초전형 적외선 센서 중 유전성 볼로미터 모드로 이용될 수 있다. 티탄산바륨은 바륨의 일부를 스트론튬으로 치환하면 Curie 온도가 상온으로 낮아지며 유전율의 온도에 따른 변화를 다소 완만하게 할 수 있다. 따라서 전압을 유전체의 양단에 인가하여 얻을 수 있는 유도초전특성을 이용하면 상온에서 사용될 수 있는 적외선 센서의 제조가 가능하게 된다. 본 연구에서는 $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ (BST)를 세라믹 박편과 박막으로 제조하여 유전 및 초전 특성을 비교 고찰하였고, 성능지수들을 계산하여 초전 센서로의 응용성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 상온 부근에서 큐리온도를 갖는 $\text{Ba}_{0.97}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$ (BST33) 조성으로 세라믹 박편과 타겟을 제조하였고, 세라믹 타겟을 사용하여 rf 마그네트론 스퍼터링에 의해 박막을 제조하였다. 세라믹 박편과 타겟은 Aldrich사의 BaCO_3 , SrCO_3 , 및 TiO_2 시약을 사용하여 일반적인 세라믹 공정을 따라 제조하였다. 세라믹 박편은 디스크 형태의 시편을 일축가압 성형하여 1350°C 및 1400°C 에서 4시간 소성한 다음 약 $100\ \mu\text{m}$ 두께로 연마하여 박편을 만들고 양면에 진공증착에 의해 알루미늄 전극을 형성하여 유전특성 및 초전특성을 조사하였다. 세라믹 타겟은 일차로 일축가압 성형을 한 다음, 1800 bar의 압력으로 정수압성형을 하고 1250°C 에서 8시간 동안 소성하여 지름 3인치, 두께 3 mm의 타겟을 제조하였다.

BST 박막을 형성하기 위한 기판으로는 $1000\ \text{\AA}$ 두께의 SiO_2 열산화막이 형성된 Si wafer를 사용하였다. 기판은 Si wafer를 약 $2 \times 2\ \text{cm}$ 로 절단한 다음, 메탄올과 아세톤을 이용 초음파세척을 하고 탈이온수로 깨끗이 닦아 준비하였다. 먼저 하부전극으로 백금을 rf sputterer를 이용하여 증착하였고, 아래 Table 1의 조건으로 BST 박막을 형성하였다. 박막은 rf 전력을 70, 100, 150

Table 1. RF Sputtering Conditions for BST Thin Film

BST target diameter	3 inch
Rf power	100 Watt
Target-substrate distance	63 mm
Substrate temperature	400, 500, 600, 650°C
Sputtering gas flow rate	Ar; 10 sccm
Gas pressure	2×10^{-3} torr
Deposition time	60 min

W로, 기판온도를 400, 500, 600, 650°C 로 변화시키며 증착하였다. 상부전극은 직경 0.35 mm의 구멍을 가진 마스크를 이용하여 진공증착법으로 Al을 증착하여 형성하였다.

소결시편, 타겟 및 박막의 결정상은 X-선 회절분석을 하여 조사하였고, 제조된 박막의 두께는 Tencor사의 α -step을 사용하여 측정하였다. 유전율 및 $\tan\delta$ 는 시편을 온도챔버(Delta 9023, Delta Design)에 넣고 -5°C 에서 55°C 까지 분당 5°C 로 가열하며 LCR 미터(Video Bridge 2150, Electro Scientific Ind.)를 이용하여 측정하였고, 전압원으로 Keithley 237 source/measure unit를 이용하여 바이어스를 인가하며 유전율 및 $\tan\delta$ 를 측정하였다. 초전특성은 Byer-Roundy 법³⁾을 이용하여 승온속도가 일정하게 유지되는 온도챔버 속에 시편을 넣고 온도 변화에 따른 전류 변화량을 Keithley 237 source/measure unit를 사용하여 측정하였다. 이때 측정온도 범위는 -5°C 에서 55°C 까지로 하였다. 시편의 전압 성능지수 및 잡음 성능지수는 각각 식 (1)과 (2)를 이용하여 구하였다.³⁾

$$F_V = \frac{p}{c' \epsilon_r \epsilon_0} \quad (1)$$

$$F_D = \frac{p}{\sqrt{c' \epsilon_r \epsilon_0} \tan\delta} \quad (2)$$

여기에서 p 는 일반초전계수, c' 은 BST의 단위 체적당 열용량으로 $3.2\ \text{J/cm}^3\text{K}^4$ 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BST 박편

1350°C 및 1400°C 에서 4시간 소성한 시편들을 XRD 분석한 결과 모두 perovskite 결정상으로 이루어져 있음을 확인하였다. 측정온도를 변화시키며 구한 유전상

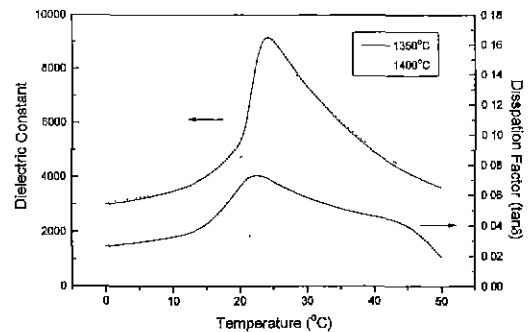


Fig. 1. Dielectric constants and dissipation factors as a function of temperature for BST thin plates sintered at 1350°C and 1400°C .

수와 $\tan\delta$ 값은 Fig. 1과 같다. BST33 시편의 큐리 온도는 24°C 부근이며, 소결온도가 높아짐에 따라 큐리 온도가 약간 증가하였다. 본 논문에 제시는 하지 않았지만 Ba_{0.66}Sr_{0.31}TiO₃(BST34) 시편을 동일 조건에서 제조하여 얻은 결과는 반대로 큐리온도가 약간 감소한 것으로 볼 때 실험오차 내에 포함되는 것으로 판단된다. $\tan\delta$ 값은 1400°C에서 소성한 시편이 1350°C에서 소성한 시편보다 작은 값을 보이고 있다. 이 차이는 소성온도가 높아짐에 따라 치밀화가 더 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다.

적외선 센서의 유전성 볼로미터 모드는 전기장을 인가한 상태에서 동작하므로 바이어스를 1~4 kV/cm로 변화하며 기하였을 경우, 1400°C에서 소결한 BST 박편에서 유전상수와 $\tan\delta$ 의 변화는 Fig. 2와 같다. 바이어스가 증가함에 따라 유전상수는 감소하였고, 큐리 온도 부근에서의 곡선도 완만하였으며 큐리 온도는 점진적으로 증가하였다. $\tan\delta$ 값의 변화는 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 바이어스의 변화에 대해 큰 차이를 보이지 않고 있다. 1350°C에서 소결한 BST 시편도 유사한 양상을 보이나, $\tan\delta$ 값은 전반적으로 1400°C 소결시편에 비해 큰 값을 보이고 있다.

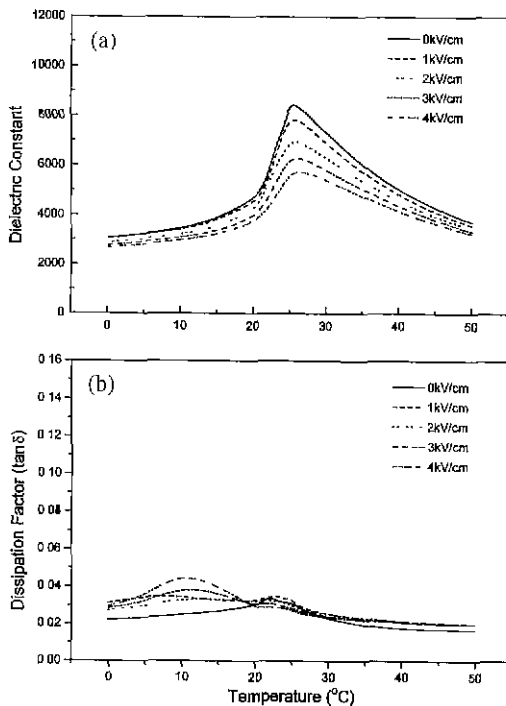


Fig. 2. (a) Dielectric constants and (b) dissipation factors measured under DC bias field as a function of temperature for BST thin plates sintered at 1400°C.

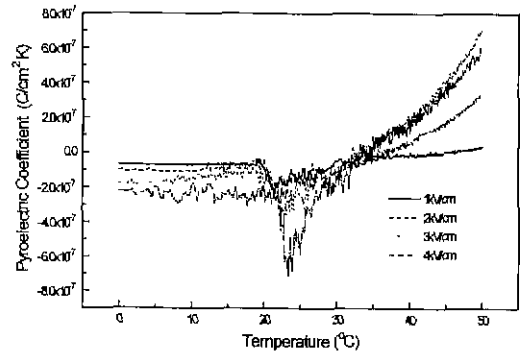


Fig. 3. Pyroelectric coefficients measured under DC bias field as a function of temperature for BST thin plates sintered at 1350°C.

1350°C에서 소결한 BST 박편의 측정된 초전전류로부터 구한 초전계수를 인가전압에 따라 온도에 대해 나타낸 그래프는 Fig. 3과 같다. 초전계수는 큐리 온도 부근에서 최대 값을 보이며 바이어스가 증가함에 따라 증가

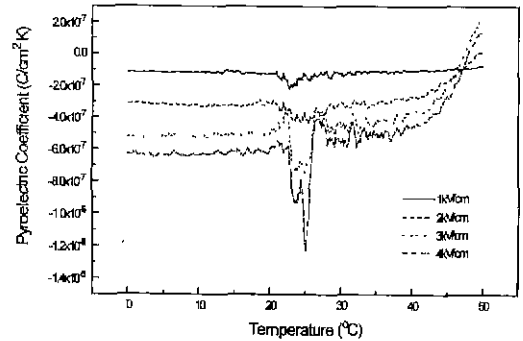


Fig. 4. Pyroelectric coefficients measured under DC bias field as a function of temperature for BST thin plates sintered at 1400°C.

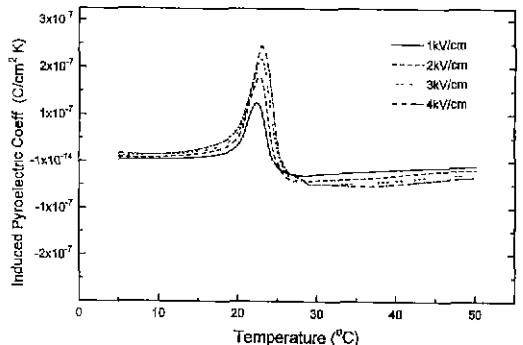


Fig. 5. Induced pyroelectric coefficients measured under DC bias field as a function of temperature for BST thin plates sintered at 1350°C.

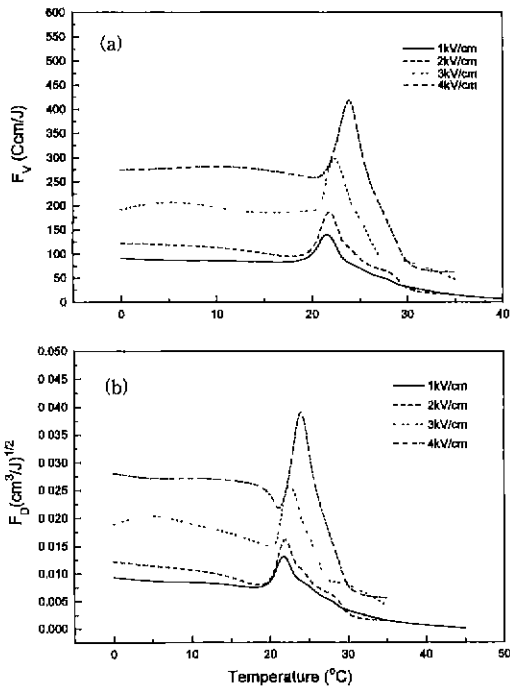


Fig. 6. Figure-of-merits under DC bias field as a function of temperature for BST thin plates sintered at 1350°C; (a) FV and (b) FD.

하여 4 kV/cm의 전기장에서 7×10^{-7} C/cm²K의 최대 값을 보이고 있다. 1400°C에서 소결한 BST 박편의 초전 계수는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 인가전압에 따른 증가가 더 두드러지며 최대 값은 1.2×10^{-6} C/cm²K로 우수한 초전특성을 나타내고 있다. 유도초전계수는 유전 상수-온도 곡선으로부터 구하였으며, 1350°C에서 소결한 BST 박편의 결과는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 인가 전압이 증가함에 따라 증가하며 피크의 폭도 커지고 있다. 이런 현상은 1400°C 소결 시편에서도 동일하게 관찰

되었다. 1350°C에서 소결한 BST 박편의 전압응답성과 관련된 성능지수, F_V 와 검출능과 관련된 성능지수, F_D 를 여러 인가전압에 따라 측정온도에 대하여 구한 그래프를 Fig. 6에 제시하였다. 인가전압의 증가에 따라 성능지수가 증가함을 알 수 있으며, 큐리 온도 부근에서 최대 값을 보이고 있다. 성능지수 F_V 의 결과는 바이어스의 증가에 따라 초전계수가 증가하고 유전율은 감소하기 때문이며, F_D 의 결과도 역시 바이어스의 증가에 따라 초전 계수가 증가하고 유전율은 감소하며 $\tan\delta$ 는 큰 변화가 없기 때문에 일어난 것이다. 본 연구에서 준비한 BST 박편들에 대하여 바이어스를 인가하였을 때 초전계수가 최대인 온도에서 구한 유전 및 초전 특성을 Table 2에 정리하였다.

3.2. BST 박막

Rf 인가전력 100 W, Ar 압력 2 mTorr의 조건에서 기판온도를 변화시키며 증착한 BST 박막의 XRD 패턴은 Fig. 7과 같다. 기판온도가 500°C 이상에서 결정상이 형성되기 시작하였으며, 기판온도가 증가함에 따라 결정

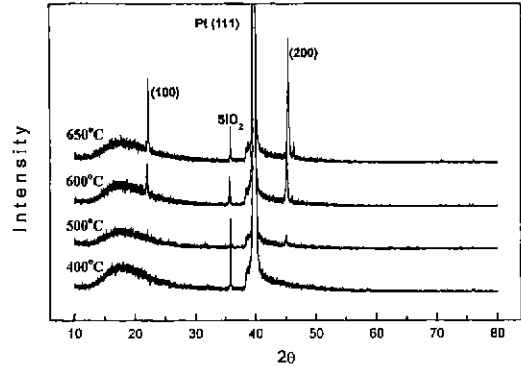


Fig. 7. XRD patterns of BST thin films deposited at various substrate temperatures.

Table 2. Dielectric and Pyroelectric Properties of BST Thin Plates at Transition Temperature

Sintering temp. (°C)	Bias (kV/cm)	T _c * (°C)	P _{max} (C/cm ² K)	ε _r	tanδ	F _V (cm ² /C)	F _D ((cm ³ /J) ^{1/2})
1350	1	21.2	2.55E-7	6467	0.068	141	0.0126
	2	22.1	4.44E-7	6411	0.072	196	0.0175
	3	22.8	4.32E-7	6349	0.069	292	0.0259
	4	23.4	7.04E-7	6054	0.064	405	0.0363
1400	1	23.1	2.04E-7	6477	0.035	163	0.0207
	2	24.0	4.40E-7	6431	0.031	306	0.0418
	3	24.7	7.55E-7	6083	0.029	459	0.0623
	4	25.0	1.22E-6	5620	0.028	536	0.0706

*Temperature at maximum pyroelectric coefficient.

도가 향상되었고 결정은 [001] 우선 방향성을 가지고 성장하였다.

분위기 압력을 2 mTorr, Ar 가스 유량을 10 sccm으로 고정하고 rf 전력을 변화시켰을 때 여러 기판온도에서 막의 증착속도를 구한 결과는 Fig. 8과 같다. Rf 전력이 증가함에 따라 증착속도가 증가하였으며, 기판의 온도가 낮을수록 증착속도는 높았다. 기판온도가 증가함

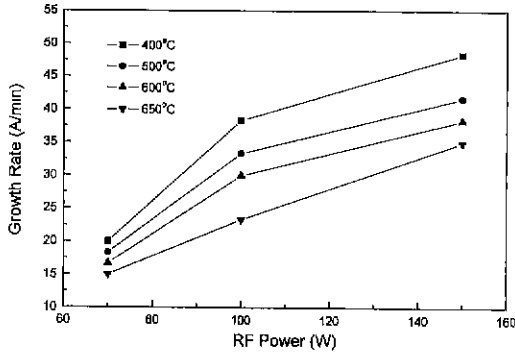


Fig. 8. Growth rates of BST thin films deposited at various substrate temperatures as a function of rf power.

에 따라 증착속도가 작은 원인은 스퍼터링 과정에서 기판온도가 높을수록 기판으로부터의 재증발이 커지기 때문으로 생각이다. 기판온도가 650°C일 때, 증착속도는 rf 전력에 대해 직선적인 관계를 보이고 있다. Rf 전력 100 W에서 기판온도가 650°C일 때 60분간 증착하여 얻은 박막의 두께는 1400 Å이었다.

여러 기판온도에서 제조된 BST 박막의 유전상수와 $\tan\delta$ 값을 온도의 함수로 측정된 결과는 Fig. 9와 같다. 박편의 경우와 달리 큐리 온도 부근에서의 최대 값을 관찰할 수가 없고 약 15°C 이상부터 완전한 증가를 보이고 있다. 유전상수 값은 기판온도가 증가할수록 결정도가 향상되면서 증가하고 있으며 $\tan\delta$ 값은 비정질상이 형성된 400°C의 경우가 매우 높았고, 기판온도 500°C에서 가장 작은 값을 나타내고 있다. 그러나 가장 높은 유전상수를 보이는 650°C 기판의 경우 상온에서 유전상수는 약 180 정도이다. 이와 같이 박막의 유전상수가 벌크 형태의 시편에 비해 낮은 현상은 이미 타 연구자들에 의해서도 관찰된 것으로 극히 미세한 결정립 크기 및 박막 제조과정 중에 나타나는 각종 응력이 원인으로 보고되고 있다.⁵⁶⁾ 큐리온도의 최대값이 관찰되지 않은 원인으로 미세한 결정립에 기인한 pseudocubic 구조를 갖게 되기

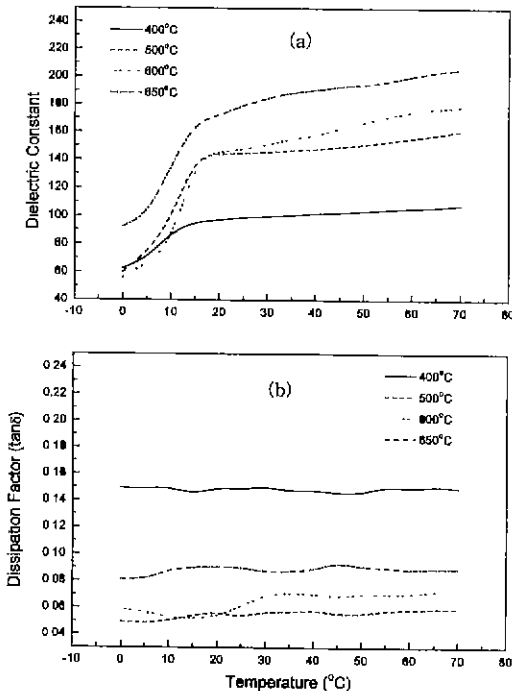


Fig. 9. (a) Dielectric constants and (b) dissipation factors as a function of temperature for BST thin films deposited at various substrate temperatures.

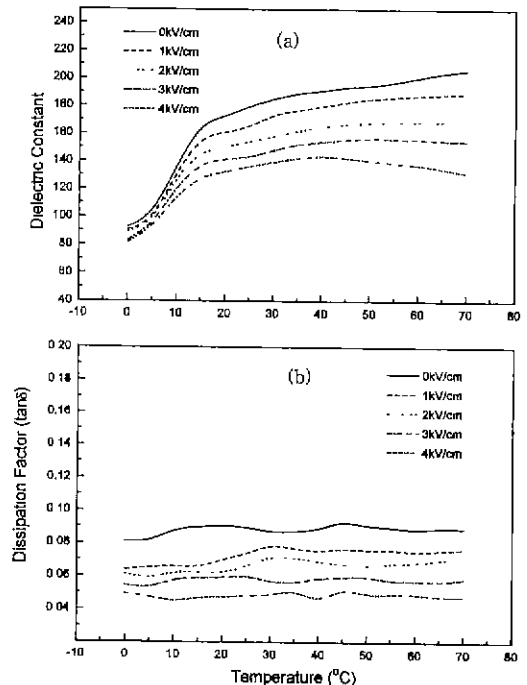


Fig. 10. (a) Dielectric constants and (b) dissipation factors measured at various DC bias field as a function of temperature for BST thin films deposited at 650°C.

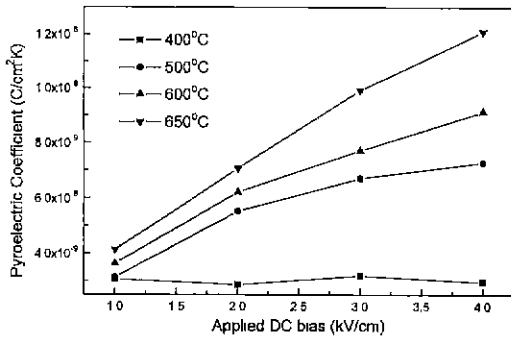


Fig. 11. Pyroelectric coefficients as a function of DC bias field for BST thin films deposited at various substrate temperatures.

때문으로 판단된다.⁶⁾ 본 연구에서 기판온도를 650°C로 유지하고 증착한 박막의 결정립 크기를 Scherer 공식을 이용하여 구한 결과는 60 nm이다.

기판온도 650°C에서 증착한 박막에 직류 바이어스를 인가하며 온도에 따라 측정된 유전상수 및 $\tan\delta$ 값은 Fig. 10과 같다. 박편의 경우와 마찬가지로 인가전압이 증가함에 따라 유전상수는 감소하였으며, $\tan\delta$ 값도 인가전압에 따라 감소하고 있음을 보여주고 있다.

BST 박막의 상온에서의 초전계수를 인가전압에 대하여 구한 그래프를 Fig. 11에 제시하였다. 비정질상이 형성된 기판온도 400°C에서 증착한 시편을 제외하고 모두 인가전압이 증가함에 따라 초전계수가 증가하였으며, 가장 큰 값은 기판온도 650°C에서 4 kV/cm의 전기장을 인가하였을 때 얻은 약 1.2×10^{-8} C/cm²K이다. 이 값은 세라믹 박편에서 구한 초전계수의 1/10 이하이다.

4. 결 론

Ba_{0.67}Sr_{0.33}TiO₃ 조성을 갖는 세라믹 박편을 1350°C 및 1400°C에서 소성하여 제조하고, 동일 조성을 갖는 세라믹 타겟을 이용하여 rf magnetron sputtering에 의해 박막을 제조하여 유전 및 초전 특성을 조사하였다.

BST 박편은 24°C 부근에서 유전율의 최대 값을 보이

며, 초전계수도 큐리온도 부근에서 최대 값을 나타내고 있다. 초전특성은 인가 전기장이 증가함에 따라 향상되었고, 1400°C 소성 시편이 1350°C에 비해 우수한 특성을 보이고 있다. 1400°C 소성 시편의 경우 4 kV/cm의 전기장을 인가하였을 때, 0~40°C 온도 범위에서 4×10^{-7} C/cm²K 이상의 초전계수를 가지며, 큐리온도 부근에서 $\sim 10^{-6}$ C/cm²K의 높은 초전계수를 보이고 있다.

기판온도 500°C 이상에서 증착한 BST 박막은 페로브스카이트 결정상을 가지고 있으며, 본 실험에서 적용한 최고 기판온도인 650°C에서 증착한 박막의 상온에서 유전상수는 180이었다. BST 박막의 유전율은 박편과 달리 15°C 이상의 온도에서 완만하게 증가하였으며, 인가 전기장이 증가함에 따라 감소하였다. 상온에서의 초전계수는 기판온도가 증가함에 따라 증가하며, 비정질막이 형성된 경우를 제외하고 인가 전기장이 증가함에 따라 증가하고 있다. 박막의 초전계수는 박편의 1/10 이하의 작은 값을 보이고 있다.

REFERENCES

1. 이문희, "세라믹 적외선센서의 국산화 개발 현황과 과제," 월간세라믹스, 5, 93-97 (1997).
2. R. L. Byer and C. B. Roundy, "Pyroelectric Coefficient Direct Measurement Technique and Application to a NSEC Response Time Detector," *Ferroelectrics*, 3, 333-338 (1972).
3. R. Watton and M. A. Todd, "Ferroelectric Ceramics for Infrared Detection," pp. 205-217 in *Electroceramics*, Ed. by A. J. Moulson, J. Binner and R. Morrell, The Institute of Ceramics, Shelton, UK (1989).
4. B. M. Kulwicki, A. Amin, H. B. Beratan and C. M. Hanson, "Pyroelectric Imaging," Proc. 8th IEEE Inter. Symp. on Application of Ferroelectrics, Greenville, SC, U.S.A., Aug. 30~Sep. 2, 1992, pp. 1-10.
5. T. Horikawa, N. Mikami, T. Makita, J. Tanimura, M. Kataoka, K. Sato and M. Nunoshita, "Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films Deposited by RF Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32(9B), 4126-4130 (1993).
6. G. Arlt, D. Hennings and G. de With, "Dielectric Properties of Fine-grained Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, 58(4), 1619-1625 (1985).