

# TEM을 이용한 산화물 반도체 입계의 구조 및 전기적 특성 평가

## TEM Study on the Structural and Electrical Features of Grain Boundaries in Semiconducting Oxides

글 \_ 문선민, 조남희, 박명범<sup>1</sup> || Department of Materials Science and Engineering, Inha University, <sup>1</sup>Semiconductor Business, Samsung Electronics  
nhcho@inha.ac.kr

### 1. 서 론

최근 IT를 비롯한 제어 시스템 등의 전자 정보산업의 급속한 발전으로 반도체 세라믹의 수요는 급증하고 있으며, 고성능 전자 제품의 등장에 따라 반도체 세라믹의 고기능성이 요구되고 있다. 다결정 세라믹 반도체의 전기적, 물리적 특성은 입계의 상태에 의해서 매우 큰 영향을 받는다.<sup>1)</sup> 이러한 문제에 기인하여 많은 연구자들이 세라믹스의 독특한 전기적 특성과 관계되는 미세구조 제어에 큰 관심을 가지고 있으며, 특히 입계 구조 및 화학 특성을 정밀하게 제어하기 위해서 많은 연구들이 진행되고 있다. 입계의 물리적 특성을 제어하기 위한 시도로서, 첨가물질의 입계 편석에 의한 시도, 소결시 분위기 조절에 의한 시도, 또한 초기 분말 표면에 화학 처리를 하여 후 열처리에 의한 입계 조절 시도 등이 이루어지고 있다.<sup>2-5)</sup>

하지만, 이러한 산화물 반도체 공정의 다양화에도 불구하고, 현재 관련 소재의 제조공정, 소자특성, 신뢰성 등에 한계를 보이고 있다.<sup>6-10)</sup> 이러한 기술적 한계를 극복하는데 중요한 역할을 하고 있는 것이 분석기술이다. 이는 산화물 반도체 제조단계에서 나타나는 다양한 상태를 물리적 그리고 화학적으로 규명하기 위해 눈에 보이지 않는 영역에서의 극미세, 극미량 분석이 필수적이고, 그 분석 결과를 명료하게 해석해야만 원하는 거동을 보이는 산화

물 반도체를 제조할 수 있기 때문이다.

투과전자현미경이 가지는 최대의 장점은 물질의 미세구조, 결정성과 같은 물리적 정보는 물론, 화학조성에 대한 정보도 동시에 제공한다는 점이다. 또한 투과전자현미경의 분해능을 떨어뜨리는 주원인 이었던 렌즈 구면수차의 보정기(Cs corrector)와 입사빔 단일파장장치(monochromator), 에너지 여과장치의 성능향상, 전자빔 방출 장치의 발전에 의해 투과전자현미경은 이제 소재의 미소영역 연구의 필수 장비로 주목받고 있다. 또한 이러한 장비의 성능 향상에 발맞추어 구조 분석의 정밀성과 효율성의 증대를 위한 image processing, image simulation 등의 다양하고 효율적인 투과전자 현미경의 분석법이 많이 개발되었다.

본 고에서는 산화물 반도체에 적용한 투과전자현미경 분석기술의 응용 예들을 간단히 소개함으로써, 이러한 분석 기술들의 특징과 유용성을 설명하고자 한다.

### 2. 투과전자현미경의 특성

전자는 음전하를 띠고 있고 질량이 작은 입자이므로, 물질을 이루는 원자와 강하게 반응하여 쉽게 산란한다. 단위 진폭의 입사파가 고체 내 입사할 때 특정한 방향에서의 산란과 진폭, 즉 입사 전자 산란과정에서 원자산란 인자는 아래와 같이 표현된다.

$$f(\Theta) = \frac{m_0 e^2}{2h^2} \left[ \frac{\lambda}{\sin \Theta} \right]^2 (Z - f_x) \quad (1)$$

: atomic scattering amplitude for electron

여기서,  $\frac{m_0 e^2}{2h^2} = 2.38 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$

$$\left[ \frac{\lambda}{\sin \Theta} \right]^2 \approx 0.2 \text{ \AA}^{-1}$$

: Rutherford scattering from the nucleus

$f_x$ : contribution of scattering from the electron cloud

와 같이 나타난다. 한편, x-ray의 원자산란인자는

$$\left[ \frac{e^2}{m_0 c^2} \right] f_x = 2.82 \times 10^{-13} f_x \quad (2)$$

이다. 따라서, x-ray에 대한 electron의 원자산란비는

$$\frac{f(\Theta)}{\left( \frac{e^2}{m_0 c^2} \right) f_x} \approx 10^4$$

가 된다. 결국 전하를 갖지 않은 X-선

에 비하여 입사전자에 기인한 원자 산란인자가 약  $10^4$ 배가 되는 것이다. 따라서 회절 전자빔의 세기가 커서 전자 회절상을 쉽고 빠르게 관찰할 수 있다. 결정결함 등에 기인한 국부적인 회절 조건의 변화까지도 전자회절상에 민감하게 나타나며, 영상의 회절 콘트라스트가 매우 크다. 이런 특징은 결정질 재료의 미세조직과 결정결함 분석의 핵심이다. 고에너지로 가속된 전자는 시편과 비탄성 산란하여 X-선 등을 발생하는데, 이때 발생한 X-선은 시편의 구성원소를 정량분석 하는데 쓰인다.

투과전자현미경으로 재료를 분석하는 방법은 다양하며, 다음과 같이 크게 세 가지로 요약할 수 있다. 현미경의 분해능이 높기 때문에 시편의 내부 조직을 100만배 이상으로 확대시켜서 관찰하여 조직 구성 요소의 형상, 크기 및 분포 그리고 조직 내의 결함을 선명하게 관찰하는 것이 첫 번째이다. 두 번째는 전자 회절법을 이용하는 것으로, 작은 부피를 가진 시료의 결정구조와 방위관계를 분석한다. 마지막으로 시료를 구성하는 원소를 규명하고, 원소 함량의 정량적인 측정과 분포를 분석한다. 이 세 가지 투과전자현미경의 특성은 산화물 반도체 특성평가에서 계면의 구조와 상태를 규명하는데 많은 도움을 줄 수 있다.

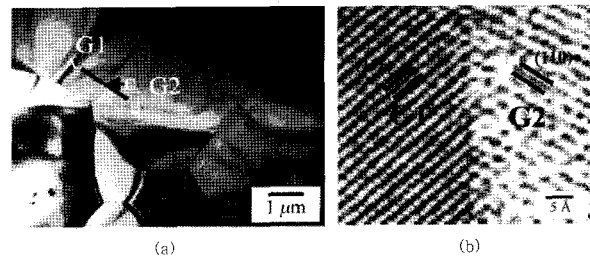
### 3. 반도체 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 입계상태에 따른 전기적 물성

반도성 다결정 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스는 전이온도( $T_c = 120^\circ\text{C}$ ) 부근에서 온도가 증가함에 따라 저항이 급격하게 증가하는 PTCR(positive temperature coefficient resistance) 현상을 나타낸다.<sup>11-14)</sup> 이런 PTCR 현상에 기인하여 BaTiO<sub>3</sub>는 저항발열체, 칼라 TV degaussing 소자 및 정전류, 정전압 회로 소자 등에 응용되고 있으며, 산화물 중에서 가장 널리 사용되고 있는 물질 중의 하나가 되었다.<sup>15)</sup> BaTiO<sub>3</sub> 산화물의 PTCR 현상은 Heywang이 제안한 시편 내 형성되는 입계 전위 장벽에 의해서 발생하는 것으로 지금까지 여겨지고 있으며, 이 전위 장벽은 입계 구조 및 화학 특성에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup> 또한, Mn, Cu, Co 등의 전이원소를 첨가하여 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 전이온도 부근의 PTCR 효과가 향상된다는 보고가 있으며, 이는 첨가된 전이온도가 입계 부근의 Ba 또는 Ti 자리를 치환함에 따라서 입계 부근 금지대에서 전자 에너지 상태를 생성하기 때문인 것으로 여겨지고 있다.<sup>16)</sup> 결국 세라믹스의 물성에 지대한 영향을 끼치는 입계의 상태 규명이 요구되는 것이다.

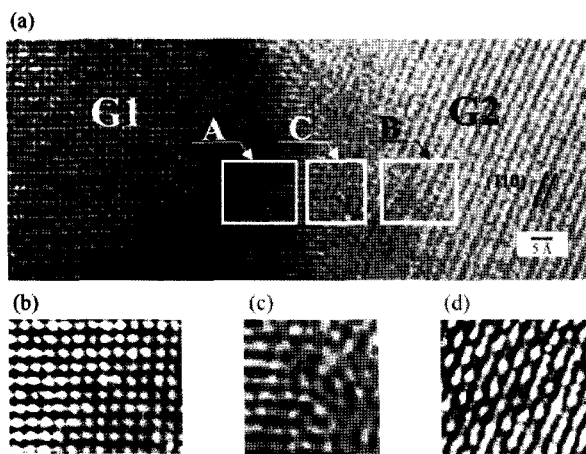
#### 3.1 HRTEM을 이용한 산화물 반도체의 계면 분석

다음은 제조된 세라믹스의 입계 구조 및 화학을 결정하는 것으로 여겨지는 입자의 계면 구조를 해석하기 위하여 순수한 BaTiO<sub>3</sub>와 Mn 코팅된 다결정 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 고분해능투과전자현미경 결과이다.

Fig. 1(a)는 0 wt% 코팅된 분말을 이용하여 제조된 소결체의 명시야상이다. Fig. 1(a)의 문자 C로 표시된 입계



**Fig. 1.** Microstructure of the hot-press sintered BaTiO<sub>3</sub> ceramics. The ceramics were synthesized from BaTiO<sub>3</sub> powders at 1250°C for 30 min. (a) Bright-field TEM image of BaTiO<sub>3</sub> ceramics. (b) HRTEM image of BaTiO<sub>3</sub> ceramics near the grain boundary indicated with letter C in (a).

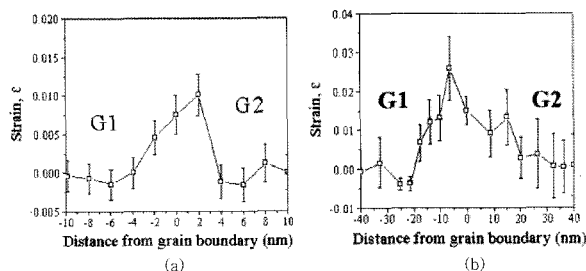


**Fig. 2.** (a) HRTEM image obtained at the grain boundary of the BaTiO<sub>3</sub> ceramics; the ceramics were synthesized from powders coated with 5wt.% Mn at 1250°C for 30 min. (b), (c), and (d) Enlarged image-processed HRTEM images of the regions indicated with letters A, C, and B in (a), respectively.

를 가로지르는 선분 AB를 따라서 얻어진 HRTEM 사진은 Fig. 1(b)에 나타내었다. 입계 부근에서는 비정질상이 거의 관찰되지 않았으며, 입계 부근에서 입자 G<sub>1</sub>과 G<sub>2</sub>의 격자면이 바로 만나고 있다.

Fig. 2(a)는 Mn 코팅된 세라믹스의 입계 부근의 영역으로부터 얻어지는 HRTEM 사진이다. 입계 부근에서는 비정질상이 관찰되었으며, 이 비정질 폭은 약 10 Å 정도 되는 것으로 여겨진다 (Fig. 2(c)). 코팅된 물질은 입자 내부의 Ba 또는 Ti 자리를 치환하는 것으로 여겨지며, 코팅된 물질 (Mn, O)과 입내에서 입계로 확산된 물질 (Ba, Ti, O)은 입계의 비정질층을 형성하는 것으로 여겨진다. 입계면의 격자간 면간거리와 비교하여 입내 영역의 격자간 면간거리가 작다 (Fig. 2(b)~(d)).

입계 부근의 구조적 특성에 대한 분말 표면 코팅 물질의 분포에 대한 효과를 고찰하기 위해서, 입계 부근에서의 HRTEM 사진으로부터 변형의 변화를 고찰하였다. 입자 G<sub>1</sub>과 G<sub>2</sub>의 내부 영역의 면간거리에 대한 입계 부근에서의 면간거리의 변화를 얻었다. BaTiO<sub>3</sub> 분말을 이용하여 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 입계면으로부터 수 nm 이내 영역에서 변형은 0.7%이었다(Fig. 3(a)). 반대로, Mn 코팅된 분말을 이용하여 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 입

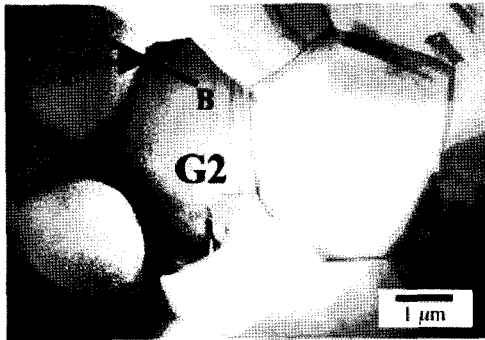


**Fig. 3.** Variation of the strain near the grain boundaries of the BaTiO<sub>3</sub> ceramics synthesized by hot-press sintering at 1250°C for 30 min from the powders coated with two different amount of coating materials; (a) 0 wt% and (b) 5 wt%, respectively.

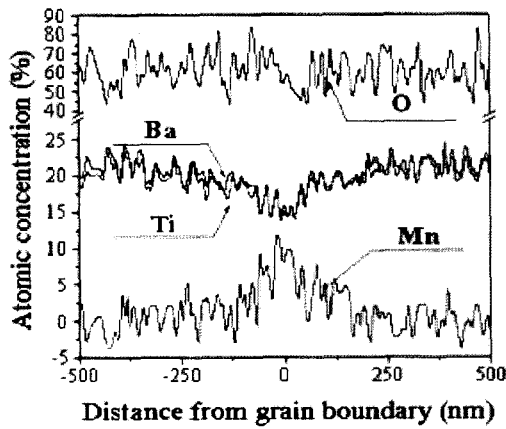
계면으로부터 20 nm 이내 영역에서 변형은 약 1.2%이었다 (Fig. 3(b)). 이는 세라믹스 입계 부근 화학 분포에 의해서 발생하는 것으로 여겨진다. 입자 내부에 비교하여 입계에서 존재하는 Mn 이온의 높은 농도는 입계 부근의 면간거리를 증가시키는 것으로 여겨진다. Mn<sup>2+</sup>의 이온 반경(0.67 Å, C.N.=6)이 Ti<sup>4+</sup>의 이온 반경(0.61 Å, C.N.=6)보다 크기 때문에, Mn 이온이 Ti 이온의 공극을 차지할 때 이 현상이 일어나는 것으로 여겨진다. 결국 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 제조에서 Mn이 첨가될 경우, 입계 부근에서 격자팽창이 발생하여 입계폭이 증가하는 것으로 여겨진다. 또한, 입계 부근의 격자 팽창은 비대칭적이며, 이는 입계면에서 만나는 서로 다른 두 입자의 면이 서로 다르기 때문이다.

### 3.2 ATEM을 이용한 산화물 반도체의 계면화학 분석

다음은 제조된 세라믹스의 입계 구조 및 화학을 결정하는 것으로 여겨지는 입자의 계면 구조를 해석하기 위하여 Mn 코팅된 다결정 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 EDS(energy dispersive spectroscopy) 결과이다. Fig. 4(a)는 Mn이 코팅된 1~10 μm 크기 분말을 이용하여 제조된 가압소결체의 TEM 명시야상이다. Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)의 G<sub>1</sub>와 G<sub>2</sub>의 두 개의 입자 사이의 입계 C를 가로지르는 선분 AB를 따라서 EDS 선 분석 결과를 나타낸다. EDS 선 분석에서 선분 AB의 A와 B 부근에서 Ba, Ti, O에 상관된 피크만이 검출되었고, 입계 C 부근에서는 Ba, Ti, O와 Mn이 균일하게 분포하였다. 결국 Fig. 4(b)의 결과에서 반도체



(a)



(b)

Fig. 4. TEM image and EDS composition profiles of the hot-pressed BaTiO<sub>3</sub> ceramics. (a) Bright-field TEM image. (b) EDS profiles along the line AB in (a).

BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 전기적 특성을 향상시키기 위해 입계에 첨가한 물질(Mn)이 균일하게 입계 및 입계 주위에 놓이도록 할 수 있으며, 또한 입자 내부에 결함 생성 등의 영향을 주지 않고서 입계에 입계 첨가물을 놓이도록 할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 앞서 고분해능 투과전자현기명의 기법으로 해석한 입자 내부에 비교하여 입계에서 존재하는 Mn 이온의 높은 농도에 의해 입계 부근의 변간거리를 증가시키는 것으로 판단한 결과와도 일치함을 보여주고 있다.

### 3.3 입계 결함에 의한 산화물 반도체의 전기적 특성 분석

입계면 부근 화학 분포는 입계 부근에 과잉전하분포를 발생시키며, 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다. 입계면 으로부터

터 거리에 따른 Mn, O, Ba, Ti와 같은 화학 조성의 분포로부터(예, Fig. 5), 입계 부근에서 구조적 결함들의 분포를 얻을 수 있다. 이와 같은 분석에서, 입자 내 구성 원소의 부족량은 해당하는 원소의 공공의 존재를 나타내며, 열처리동안 입자 내 침입형 이온은 존재하지 않는다고 가정하였다.

$$p(x) = \sum_i z_i q M_i(x) \quad (3)$$

$p$  = total charge/unit volume

$z_i$  = charge number per defect  $i$

$q = 1.602 \times 10^{-19}$  C

$M_i(x)$  = density of defect  $i$ ( $i = \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{O}^{2-}, V_{\text{Ba}}^{II}, V_{\text{Ti}}^{III}$ )

Fig. 6(a)는 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 내 입계 부근에서 전하 분

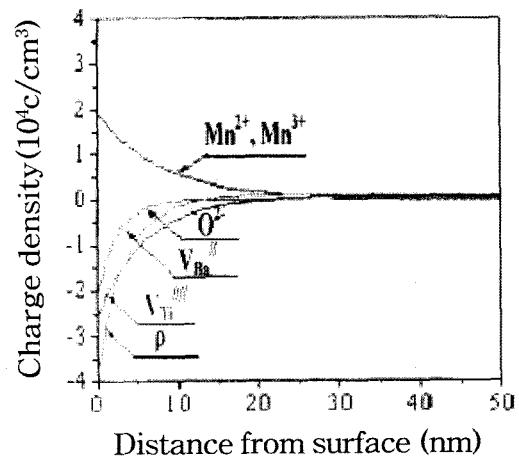


Fig. 5. Distribution of charged defects with distance from the surface.

포를 나타낸다. 이는 식 (3)에 의해서 나타내어진다. 분말 표면에 코팅된 양이 0 wt.%로부터 5 wt.%로 증가함에 따라 과잉의 음전하층의 폭은 70 nm로부터 120 nm로 증가하였다. 이 폭은 과잉의 음전하층의 95%를 포함하는 영역이다.  $V_{\text{Ti}}^{III}$ ,  $V_{\text{Ba}}^{II}$ , 그리고  $V_{\text{O}}$ 는 입계 부근에 존재하며,  $\text{Mn}^{2+}$  또는  $\text{Mn}^{3+}$  이온이  $\text{Ba}^{2+}$ 와  $\text{Ti}^{4+}$  이온에 치환 첨가됨에 따라서, 유효 결함 전하가 발생하는 것으로 여겨진다. 결과적으로 과잉 음전하 층은 입계 전위 장벽을 형성하는 것으로 여겨진다.

입계 전위 장벽은 1차원 Poisson 식에 의해서 계산 되

어질 수 있다.<sup>17)</sup>

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} \quad (4)$$

$\phi(x)$  = electrostatic potential height

$\epsilon_s$  = dielectric constant of BaTiO<sub>3</sub> ceramics

$\rho(x)$  = effective charge density

Fig. 6(b)는 전위 장벽의 분포이며, BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 입계에서 발생하는 과잉 음전하 층에 의해서 발생하는 것으로 여겨진다. 분말 표면에 코팅된 양을 0 wt.%로부터 5 wt.%로 증가시키에 따라서, 과잉 음전하층이 증가하며, 입계의 전위 장벽은 0.18 eV 로부터 0.24 eV로 증가하였다.

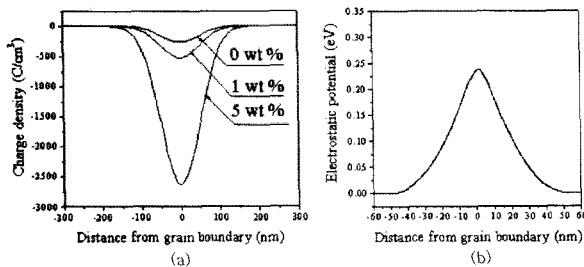


Fig. 6. Electrical features near the grain boundaries of the BaTiO<sub>3</sub> ceramics, which were synthesized at 1250°C for 30 min. (a) Effective charge density distribution near the grain boundaries of the BaTiO<sub>3</sub> ceramics synthesized from the powders coated with three different amount of coating materials; 0, 1, 5 wt% Mn(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, respectively. (b) Electrostatic potential distribution of the BTO ceramics prepared from the powders coated with 5 wt% Mn(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O.

#### 4. 결 론

일반적으로 반도체 세라믹스의 특성은 세라믹스 재료 내 입계구조 및 화학특성에 의해서 주로 결정되며, 특히 바리스터, PTC 써미스터 및 가스센서 등에서 중요하게 사용되는 반도체 ZnO, SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> 산화물의 특성은 재료 내 입계 구조 및 화학적 특성에 의해서 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

많은 연구자들이 이들 전자 세라믹스의 입계 구조 및 화학적 특성과 입계에 의해서 발생하는 전자 세라믹의 독특한 전기적 거동의 상관관계에 큰 관심을 가지고 있으며, 입계의 상태를 규명하려는 많은 연구들이 진행되고 있다. 물질의 특성이 결정되는 계면과 결정면, 계면의 화학 상태가 어떻게 되어 있는지 알 수 있다면 이론적 계산에서 제거될 수 있는 요소가 많아지게 될 뿐만 아니라, 이론적 계산을 더욱 정확하게 할 수 있고, 나아가 새로운 구조를 디자인하고 새로운 물성을 예측하는데 많은 영향을 끼치리라 판단된다. 이러한 점에서 투과전자현미경의 구조적, 화학적 해석 기법은 입자 계면 연구에 유익한 기법이라 판단된다.

#### 참고문헌

1. B. C. La Course and V. D. W. Amarakoon, "Characterization of the firing schedule for positive temperature coefficient of resistance BaTiO<sub>3</sub>," J. Am. Ceram. Soc., 78, 3352 (1995).
2. L. Schneider-Stormann and M. Vollmann, R. Waser, "Grain-boundary decorated titanate ceramics: preparation and processing," Solid State Ionics, 75, 123 (1995).
3. M.-B. Park, C.-D. Kim, H. Heo, and N.-H. Cho, "Grain Boundary Chemistry and Electrical Characteristics of Semiconducting SrTiO<sub>3</sub> Ceramics Synthesized from Surface-Coated Powders", J. Kor. Ceram. Soc., 36, 1251 (1999).
4. M.-B. Park, C.-D. Kim, and N.-H. Cho, "Electrical and Chemical Characteristics of the Grain Boundaries of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics Prepared with Surface-Coated Powders", J. Kor. Ceram. Soc., 37, 338 (2000).
5. M.-B. Park and N.-H. Cho, "Grain boundaries in semiconducting SrTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> ceramics synthesized from surface-coated powders," J. Am. Ceram. Soc., 84, 1937 (2001).
6. W. D. Kingery, "Plausible concepts necessary and sufficient for interpretation of ceramic grain-boundary phenomena: Part II, solute segregation, grain-boundary diffusion and general discussion," J. Am. Ceram. Soc., 57, 1 (1974).
7. D. McLean, Grain boundaries in metals, Clarendon Press, Oxford, 1957.
8. M. F. Yan, R. M. Cannon and H. K. Bowen, "Space

- charge layer, elastic field and dipole contributions to equilibrium solute segregation at interfaces," J. Appl. Phys., 54, 764 (1983).
9. M. H. Rahaman, Ceramic processing and sintering, Marcel Dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1995.
  10. R. Wernicke, N. Yamaoka, Y. Yamaoka, and S. Kakubari, "Intergranular insulation type polycrystalline ceramic semiconductive composition," U.S. Pat. No. 3933688, 1976.
  11. D. R. Lide, CRC handbook of chemistry and physics 74th edition, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, London and Tokyo, 1993.
  12. W. Heywang, "Barium titanate as semiconductor with blocking layers," Solid-State Electronics, 3, 51 (1961).
  13. V. Koleava, D. Stoilova and D. Mehandjiev, "Formation of copper-manganese oxides from  $Cu_xMn_{1-x} \cdot 2H_2O$  mixed crystals," J. Solid State Chem., 133, 416 (1997).
  14. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, 79, Perkin-Elmer Co., Minnesota, 1992.
  15. L. Hozer, "Semiconductor Ceramics," Ellis Horwood, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, 1994.
  16. M.-S. Kang, H. Heo, and N.-H. Cho, "electrical Potential Barrier and Resistive Characteristics of the Grain Boundaries in Semiconducting  $BaTiO_3$  Ceramics", J. of KIEEME, 12, 219 (1999).
  17. J. Daniels and R. Wernicke, "Part V. new aspects of an improved PTCR model," Philips Res. Rept., 31, 544 (1976).

●● 조남희



- 1981년 서울대학교 공과대학(학사)
- 1983년 서울대학교 대학원(공학석사)
- 1989년 미국 코넬대학교(공학박사)
- 1989년-1991년 미국 로렌스버클리 연구소, 연구원
- 1991년-1994년 한국과학기술연구원, 선임연구원
- 1994년-현재. 인하대학교 공과대학, 교수

●● 문선민



- 2005년 인하대학교 공과대학(학사)
- 2007년 인하대학교 대학원(공학석사)
- 2007년-현재. 인하대학교 대학원 박사과정

●● 박명범



- 1998년 인하대학교 공과대학(학사)
- 2002년 인하대학교 대학원(공학석사, 박사)
- 2002년-2005년 육군3사관학교 재료과학과 전임강사
- 2005년-2006년 영국옥스포드대학교 재료학과 Visiting Scientist
- 2006년-현재. 삼성전자 반도체총괄 메모리 사업부 책임