

에어로졸 데포지션 공정으로 제작된 BaTiO₃ 필름 성장에 출발 원료가 미치는 영향

조명연¹, 김익수¹, 이동원^{1,2}, 구상모¹, 오종민¹ 

¹ 광운대학교 전자재료공학과

² 한국산업기술시험원 재료기술센터

Effect of Starting Powder on the Growth of BaTiO₃ Film Prepared by Aerosol Deposition Process

Myung-Yeon Cho¹, Ik-Soo Kim¹, Dong-Won Lee^{1,2}, Sang-Mo Koo¹, and Jong-Min Oh¹

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

² Material Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

(Received January 20, 2020; Revised February 14, 2020; Accepted February 15, 2020)

Abstract: Four types of BaTiO₃ powders are prepared and successfully deposited on glass and Pt/Si substrates using the aerosol deposition process. Particles with sizes of 0.45 μm and 0.3 μm are selected as the starting powder, while those powders are treated using a different milling method. The jet-milled and ball-milled powders not only showed a smaller particle-size distribution, but compared with the non-milled powder, it also had a higher deposition rate using the uniformly generated aerosol. Although the films deposited using particles with size 0.45 μm exhibited some craters on the surface, significantly flat film surfaces were obtained. However, particles with size 0.3 μm create a slightly rough film surface, but the dielectric constant was greater than in the case involving particles with size 0.45 μm. Consequently, a suitably large particle size significantly influences the deposition rate and improvement in the surface roughness, and a uniform particle size distribution appears to contribute to an improved dielectric constant. Therefore, it is believed that the dielectric properties along with the growth characteristics can be enhanced by limiting particle size and shape.

Keywords: Aerosol deposition, Starting powder, BaTiO₃, Growth characteristics, Dielectric properties

1. 서론

최근 상온 및 저진공에서 치밀한 세라믹 필름 성막이 가능한 에어로졸 데포지션(aerosol deposition, AD) 공정 기술에 대한 관심이 급증하고 있다 [1,2]. AD 공정은 분말 원료의 종류 및 기판의 제약 없이 수십 나노미

터부터 수백 마이크로의 두께를 가진 필름의 성막이 가능하며, 성막층의 조성 및 화학양론비의 제어가 용이하기 때문에, 압전체, 내장형 수동소자, 광학소자, 리튬이온배터리, 초소수성 코팅 등과 같은 광범위한 범위에 응용되어 왔으며, 최근에는 전도성 브릿징 디바이스, 양극성 트랜지스터, 습도 센서, 에너지 하베스터와 같은 전기전자 디바이스 분야에서도 우수한 성능이 보고되고 있다 [3-7].

AD 공정은 원료 분말을 운송 가스에 실어 수백 m/s의 분사속도로 기판에 충돌시킴으로써, 수백 나노미터에서 수 마이크로미터의 입자들의 분쇄 또는 소성 변형

✉ Jong-Min Oh; jmOH@kw.ac.kr

에 의해 발생된 운동에너지가 열에너지로 소산되어 코팅층을 형성하는 방법이다. 따라서 출발 원료 입자의 크기 및 형상은 기판과의 물리적 충돌에 기반한 성막 특성에 크게 기여할 수 있으며, 표면 특성과 전기적 성능에 또한 영향을 끼친다. 일례로, 광학 소자에서의 거친 표면을 가진 코팅막은 반사율과 투과율을 저하시키는 가장 주요한 원인 중의 하나이며, 근래 활발히 연구되고 있는 수동소자 내에서는 누설 전류를 발생시키거나 유전 특성을 저하시키는 등 기능성 소자에서도 심각한 문제를 초래하기도 한다 [8,9].

최근 들어, AD 공정을 이용하여 디커플링 캐패시터, 소자 패키징, 미세 패터닝 전자 소자, 습도 센서 등의 분야에 응용되고 있는 강유전체 물질인 BaTiO₃의 연구가 매우 활발히 진행되고 있다 [10-14]. 현재까지 AD 공정으로 성막한 BaTiO₃의 성막 메커니즘 및 치밀화 특성을 통해 최적화된 실험 조건 또는 우수한 전기적 특성이 보고되어 왔으며, 이에 근간하여 BaTiO₃ 기반 복합막의 연구도 널리 응용되고 있다. 하지만 실험 조건 외에 출발 원료의 형상 또는 사이즈가 코팅층 형성에 주는 영향은 거의 보고되지 않았으며, 이는 막의 내부 구조 혹은 표면 형상에 지대한 영향을 끼친다.

따라서 본 연구에서는 BaTiO₃ 출발 원료의 형상 및 사이즈에 따른 성막 특성을 분석하기 위해, 입자사이즈 및 응집도가 다른 BaTiO₃ 분말을 사용하였으며, 이를 이용하여 성막한 BaTiO₃ 코팅층의 성막 특성, 전기적 특성, 표면 미세구조 등을 분석하여 원료 분말이 코팅층 형성에 주는 요인들을 모색하였다.

2. 실험 방법

각기 다른 사이즈 및 형상을 가진 네 종류의 BaTiO₃ 파우더(SBT-045J, SBT-045B, SBT-03B, SBT-03; Samsung Fine Chemical Co., Ltd., Korea)를 출발 원료로 사용했으며, AD 공정을 이용하여 상온에서 BaTiO₃ 코팅막을 형성하였다. 출발 원료의 형상 및 사이즈에 따른 성막 특성 및 전기적 특성을 분석하기 위해, 상이한 볼밀법으로 제조된 두 가지 타입의 0.45 μm 및 0.3 μm의 입자 사이즈를 가진 BaTiO₃ 파우더가 이용되었다.

에어로졸 데포지션 장비는 크게 진공 펌프, 입자를 운반하는 운송 가스, 에어로졸이 형성되는 에어로졸 챔버, 실질적인 코팅막 형성이 이루어지는 증착 챔버로 이루어진다. 운송 가스 및 진동기에 의해 형성된 에어로졸은 두 챔버 간의 압력 차이로 인해 증착챔버로 가속

Table 1. Typical experimental conditions of AD process.

Parameters	Conditions
Starting powder	SBT-045J, SBT-045B, SBT-03B, SBT-03
Substrate	Glass, Pt/Si
Type of carrier gas	He
Consumption of carrier gas	8~15 L/min
Working pressure	3.2 Torr
Size of nozzle orifice	0.4×10.0 mm ²
Atmosphere	Room temperature
Scanning rate	3 mm/sec

화되며 노즐에서 추가적으로 가속 및 분사된다. BaTiO₃ 분말의 유동성과 비산성을 향상시키기 위해 진동기를 이용하였다. 분사된 입자들은 시스템화되어 상하좌우로 움직이는 기판에 충돌하며 증착된다. 본 연구에서는 네 가지 타입의 BaTiO₃ 출발원료에 따른 성막 특성을 알아보기 위해 동일한 스캔수를 설정하였으며, 그 외의 조건은 유동적으로 변경하였다. 본 실험의 구체적인 증착 조건은 표 1에 정리하였다.

또한, BaTiO₃ 코팅막의 유전특성을 평가하기 위해 Pt/Si 기판에 네 가지 타입의 BaTiO₃ 분말을 증착하였으며, 상부층에는 진공 전자빔 증착기(electron beam evaporator)를 통해 Top electrode를 형성하여 금속-절연체-금속(metal-insulator-metal, MIM) 구조를 제작하였다.

각 원료 분말의 평균 입도 사이즈 및 입도 분포를 분석하기 위해 입도 분석기(PSA, Microtrac S3500, Retsch Technogy, Germany)를 사용하였다. 또한 분말의 형상 및 크기와 코팅층의 표면을 관찰하기 위해 주사 전자 현미경(FE-SEM, S-470, HITACHI LTD., Japan)이 사용되었으며, 원자간력 현미경(AFM, XE-100, Park system, Korea)을 통해 코팅층의 표면 조도 및 거칠기를 더욱 면밀히 분석하였다. BaTiO₃ 코팅층의 두께와 유전 특성을 측정하기 위해 표면 단차 측정기(Surface profilometer, XP-1, Ambios Technology, USA)와 임피던스 분석기(Impedance analyzer, 4192A, Agilent Ltd., USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각기 다른 네 가지 타입의 BaTiO₃ 파우더

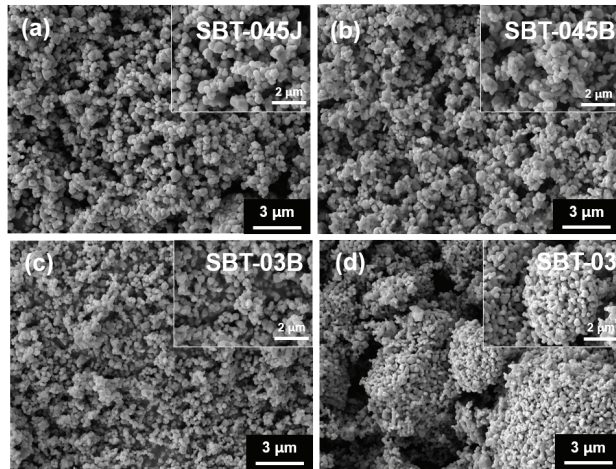


Fig. 1. BaTiO₃ starting powder with different shape and size. BaTiO₃ with 0.45 μm particle size treated by (a) jet mill and (b) ball mill, (c) BaTiO₃ with 0.3 μm particle size treated by ball mill, and (d) Non-pretreated BaTiO₃ with 0.3 μm particle size.

의 입자 크기 및 형상을 SEM을 통해 나타낸 결과이다. 그림 1(a)는 0.45 μm의 평균 입도 사이스를 가지며 제트 밀(Jet mill)법으로 분쇄된 파우더(SBT-045J)이다. 반면, 그림 1(b)는 볼밀(Ball mill)법에 의해 처리된 0.45 μm의 입도 사이스를 가진 BaTiO₃ 파우더(SBT-045B)이다. SEM 결과를 통해 관찰된 두 파우더의 형상 및 사이즈는 거의 비슷했으며, 응집도 또한 육안상 동일하게 관찰되었다. 그림 1(c)는 0.3 μm의 평균 입도 사이스를 가지며 볼밀법에 의해 전처리된 파우더(SBT-03B)인 반면, 그림 1(d)는 동일한 입도 사이스를 가지지만 미분화 공정을 거치지 않은 분말(SBT-03)을 보여준다. SBT-03 파우더는 미립자 간의 응집력이 상당히 많음을 알 수 있으며, 응집된 파우더는 수 마이크로의 직경을 가진 불균일한 형상을 지니고 있었다. 이는 작은 입도 사이스를 가진 세라믹스 미립자들의 높은 표면에너지로 인한 강한 응집력에 기인할 수 있으며, 균일한 입도 형상을 얻기 위해서는 밀링 처리가 필수적임을 알 수 있다.

그림 2는 입도 분석기를 통해 분석한 분말 입자의 사이즈 분포도를 관찰한 결과이다. 입도 분석 결과, SBT-045J, SBT-45B, SBT-03B, SBT-03의 평균 입도 (median size, D₅₀)는 각각 0.81, 1.1, 0.65, 2.6 μm임을 확인할 수 있었다. 네 가지 타입의 파우더 모두 기존 입자 사이즈보다 크게 관찰이 되었으며, 이를 통해 BaTiO₃ 분말 내에 다수의 입자들이 응집체를 이루고 있음을 알 수 있다. 특히 밀링 처리를 거치지 않은

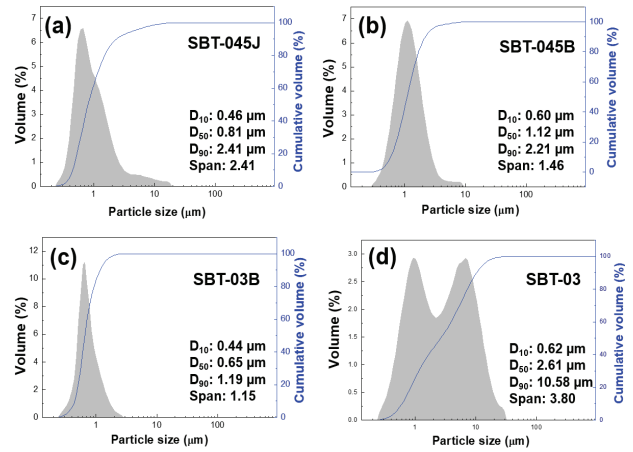


Fig. 2. Particle size analysis of (a) SBT-045J, (b) SBT-045B, (c) SBT-03B, and (d) SBT-03.

Table 2. Experimental conditions and film properties with different BaTiO₃.

	SBT-045J	SBT-045B	SBT-03B	SBT-03
Gas consumption (l/min)	8	10	10.7	15
Vibration (rpm)	200	600	600	900
Thickness (μm)	1.8	2.0	1.0	0.6
Deposition rate (μm/min)	0.51	0.57	0.28	0.17

SBT-03 분말은 미립자들의 강한 응집력으로 인해 6.0 μm 이상의 분말 응집체를 형성하였다. 한편, 그림 2의 그래프로부터 입도 분포의 균일성을 분석하기 위해 네 가지 파우더의 span 값(D₉₀ - D₁₀/D₅₀)을 도출하였으며, 결과적으로 SBT-03B가 가장 작은 분포폭을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 볼밀법에 의해 응집도가 줄어든 미분된 파우더는 더욱 균일한 에어로졸을 발생시키는 데에 효과적으로 기인할 것으로 생각할 수 있다 [15].

표 2에 본 실험에서 사용한 실험 조건 및 코팅층의 두께를 나타내었으며, 각 실험의 스캔 횟수는 동일하게 3번으로 고정하였다. SBT-045J는 상대적으로 낮은 가스 유량에서 균일한 에어로졸이 발생되었으며, 높은 성막률(0.51 μm/min)을 보였다. 볼밀법에 의해 처리된 SBT-045B와 SBT-03B는 유사한 가스유량(~10 L/min)과 진동(600 rpm)이 사용되었지만, SBT-045B의 성막

률이 약 2배 높은 결과를 보였다. 반면, 수 마이크로미터의 응집체를 가진 SBT-03 분말은 효율적인 에어로졸을 발생시키기 위해 높은 유량과 진동이 필요했으며 균일하지 못한 에어로졸로 인해 낮은 성막률을 보였다. 상기의 결과들로부터 제트 밀법에 의해 미분된 파우더가 불밀법에 비해 균일한 에어로졸 발생과 성막에 유리하며, 응집된 분말은 경제적인 측면에서 코팅층을 형성하기에 부적절함을 알 수 있다. 또한, 0.45 μm 의 입도 사이즈를 가진 BaTiO_3 분말은 기판과 충돌 시 더욱 높은 충돌 에너지로 인해 분쇄 및 적층되어 높은 성막률을 보인 것으로 생각된다.

그림 3은 BaTiO_3 분말의 형상 및 사이즈에 따른 표면을 관찰한 결과이다. 네 가지 타입의 분말 모두 상대적으로 매끄러운 표면 형상을 보였으며, BaTiO_3 분말이 기판과 충돌함으로써 충분한 분쇄 과정을 거쳐 치밀하고 균일한 막질이 얻어진 것으로 보인다. 0.45 μm 의 입도 사이즈를 가진 SBT-045J와 SBT-045B로 성막한 코팅층은 표면에 수 나노미터에서 수 마이크로의 crater가 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 입자 사이즈의 증가에 따라 crater가 형성되는 현상은 입자가 기판 또는 형성된 코팅층에 충돌할 때 분쇄된 잔여 입자들의 산물이라고 볼 수 있으며, 입자 사이즈가 더 증가하면 이러한 현상은 두드러지게 나타날 것으로 추정된다.

표면 거칠기와 형상을 더욱 자세히 관찰하기 위해, 그림 4와 같이 AFM 측정을 진행하였다. 0.45 μm 의 입자 사이즈를 사용한 코팅막은 29 nm의 표면 거칠기

를 나타냈으며, 0.3 μm 의 입자 사이즈를 사용한 경우에 표면 거칠기는 40 nm 이상으로 증가하였다. 표면에서 소량의 crater가 관찰되었던 0.45 μm 의 입자 사이즈를 이용한 코팅막의 국부적인 표면 조도는 예상과 다르게 0.3 μm 의 입자 사이즈를 이용한 코팅막보다 더욱 우수한 막질이 형성되었다. 이는 평균입경이 더 큰 분말이 기판과의 높은 충돌 에너지를 발생시키는 것으로 추정되며, 더욱 평탄한 표면 조도를 얻기 위해서는 가스 유량 혹은 에어로졸 농도의 증가로 개선할 수 있을 것으로 생각된다 [16].

그림 5는 SBT-045J, SBT-045B, SBT-03B 및 SBT-03 코팅막의 유전 특성을 측정한 결과이다. 유전 특성 결과를 얻기 위해, 주파수를 1 kHz에서 1 MHz까지 설정한 후 임피던스와 위상을 측정하였고, 이를 통해 유전율과 유전 손실을 도출하였다. 그림 5(a)와 같이 1 kHz에서 SBT-045J, SBT-045B, SBT-03B 및 SBT-03의 유전율은 52.6, 51.7, 81.6, 15.2로 측정되었다. 0.45 μm 의 입자 사이즈를 이용한 BaTiO_3 코팅막은 거의 동일한 유전율을 나타냈으며, SBT-03B는 가장 높은 값을 나타냈다. 이러한 현상을 분석하는 데 있어 추후에 더욱 연구가 필요할 것으로 보이지만, SBT-03B의 높은 유전율에는 가장 낮은 입도 분포폭을 가진 입자들이 균일하게 증착되어 상당히 치밀한 코팅층이 형성된 것으로 생각된다. 반면 불균일한 입도 분포를 가진 SBT-03은 응집된 입자들로 인해 균일하게 발생하지 않는 에어로졸 및 거친 표면 조도로 인해 유전율이 저해된 것으로 판단될 수 있다 [10,17]. 이로부터 향후 AD 공정을 통해 제작한 세라믹 필름의 전기적 특성 및 코팅막 개선에 있어, 본 연구 결과는 분말의 입자

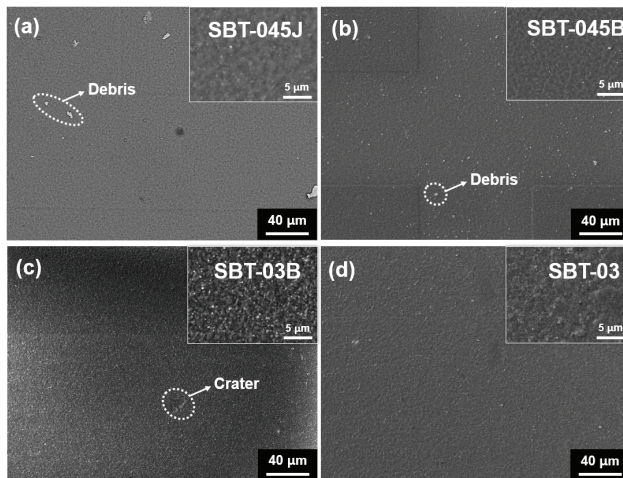


Fig. 3. SEM photograph of the coating films according to particle shape and size of BaTiO_3 starting powder.

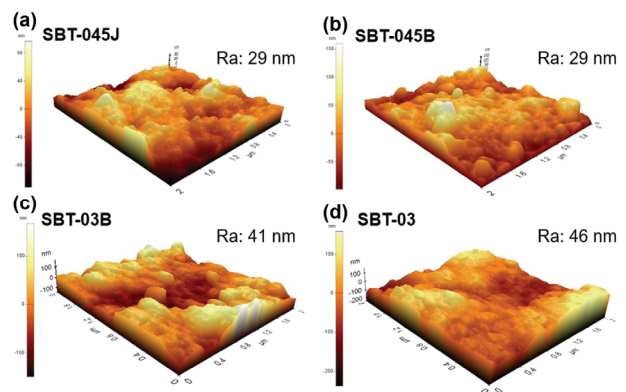


Fig. 4. Surface roughnesses and shapes of four types of BaTiO_3 films determined by AFM analysis.

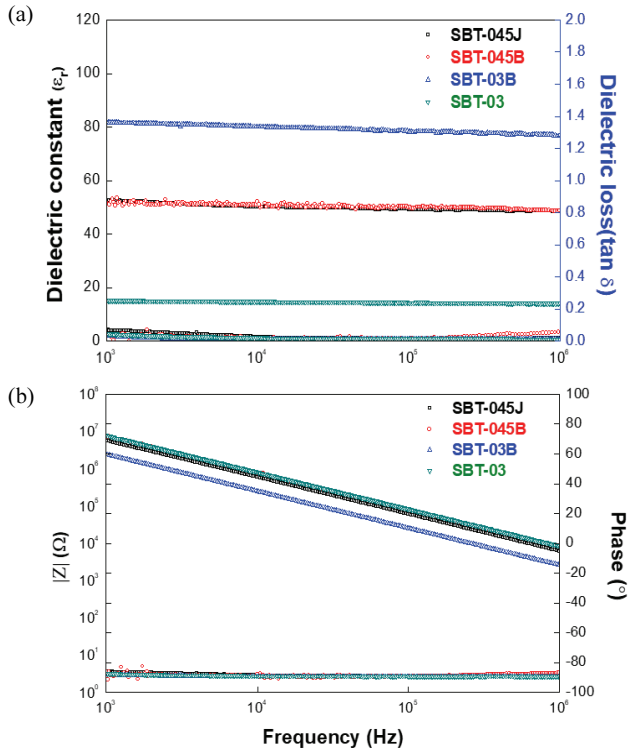


Fig. 5. (a) Dielectric constant and dielectric loss and (b) impedance and phase values of four types of BaTiO₃ films.

사이즈 및 형상 최적화 정보를 제공하는 데 있어 중요한 역할을 할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 에어로졸 데포지션 공정을 이용하여 BaTiO₃ 출발 원료의 사이즈 및 밀링 방법에 따른 성막 거동을 분석하였다. 제트 밀 및 볼밀 처리를 거친 분말은 상대적으로 낮은 가스유량 혹은 진동에도 균일한 에어로졸이 발생되었으며, 밀링 처리를 거치지 않은 파우더는 입자들 간의 강한 응집력으로 인해 에어로졸 발생이 어려움을 알 수 있었다. 또한 0.45 μm의 입자들은 0.3 μm의 입자들에 비해 약 2배 이상의 높은 성막률을 보였다. BaTiO₃ 출발 원료의 형상 및 사이즈에 따른 표면 미세구조와 AFM을 통해 표면 조도를 관찰한 결과, 0.45 μm의 BaTiO₃ 코팅막에서 소량의 crater가 관찰되었지만 더욱 평탄한 표면 조도가 형성됨을 확인할 수 있었다. 네 가지 타입의 BaTiO₃ 코팅막의 유전 특성 분석 결과, 응집된 SBT-03의 경우에는 15.2의

유전율을 보인 반면, 볼밀 처리된 0.3 μm의 입자 사이즈를 통해 증착된 BaTiO₃ 코팅층의 유전율은 81.6으로 가장 높은 값을 나타냈다. 본 실험을 통해 제시된 출발 원료의 입자 사이즈 및 밀링 방법에 따른 BaTiO₃ 필름 성막 거동을 바탕으로 향후 AD 공정 최적화를 통해 높은 전기적 특성 및 개선된 성막 특성에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다.

ORCID

Jong-Min Oh

<https://orcid.org/0000-0001-6303-2876>

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 소재부품성장동력사업(과제번호: 20003540)과 한국연구재단 (과제번호: 2018R1D1A1B07045295, 2018R1D1A1B07047515)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

REFERENCES

- [1] J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834 (2006). [DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x>]
- [2] J. Akedo, *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 181 (2008). [DOI: <http://doi.org/10.1007/s11666-008-9163-7>]
- [3] Y. Imanaka, N. Hayashi, M. Takenouchi, and J. Akedo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2789 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.055>]
- [4] J. M. Oh and S. M. Nam, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 09KA07 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1143/jjap.48.09ka07>]
- [5] J. Ryu, D. S. Park, B. D. Hahn, J. J. Choi, W. H. Yoon, K. Y. Kim, and H. S. Yun, *Appl. Catal., B*, **83**, 1 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.020>]
- [6] T. Fujihara, M. Tsukamoto, N. Abe, S. Miyake, T. Ohji, and J. Akedo, *Vacuum*, **73**, 629 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.082>]
- [7] M. Y. Cho, D. W. Lee, P. J. Ko, S. M. Koo, J. S. Kim, Y. K. Choi, and J. M. Oh, *Electron. Mater. Lett.*, **15**, 227 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s13391-018-00111-w>]
- [8] M. Y. Cho, S. J. Park, S. M. Kim, D. W. Lee, H. K. Kim, S. M. Koo, K. S. Moon, and J. M. Oh, *Ceram. Int.*, **44**, 16548 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.076>]
- [9] J. J. Park, D. Y. Kim, J. G. Lee, D. Kim, J. H. Oh, T. Y. Seong, M.F.A.M. Van Hest, and S. S. Yoon, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 1596 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12164>]

- [10] I. S. Kim, P. J. Ko, M. Y. Cho, H. K. Kim, D. W. Lee, S. M. Koo, D. Lee, C. Park, and J. M. Oh, *Ceram. Int.*, **45**, 20634 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.046>]
- [11] M. Y. Cho, D. W. Lee, I. S. Kim, W. J. Kim, S. M. Koo, D. Lee, Y. H. Kim, and J. M. Oh, *Ceram. Int.*, **45**, 6702 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.159>]
- [12] D. W. Lee, M. C. Shin, Y. N. Kim, and J. M. Oh, *Ceram. Int.*, **43**, 1044 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.037>]
- [13] J. G. Liang, E. S. Kim, C. Wang, M. Y. Cho, J. M. Oh, and N. Y. Kim, *Sens. Actuators, B*, **265**, 632 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.03.093>]
- [14] M. Y. Cho, S. Kim, I. K. Kim, E. S. Kim, Z. J. Wang, N. Y. Kim, S. W. Kim, and J. M. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907449 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201907449>]
- [15] D. W. Lee, H. J. Kim, and S. M. Nam, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 1115 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.57.1115>]
- [16] M. Y. Cho, D. W. Lee, I. K. Kim, W. H. Lee, J. W. Yoo, P. J. Ko, S. M. Koo, Y. K. Choi, and J. M. Oh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 11UF05 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.11UF05>]
- [17] J. M. Oh, N. H. Kim, S. C. Choi, and S. M. Nam, *Mater. Sci. Eng. B*, **161**, 80 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.01.028>]