

BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 유전특성

남성필, 이상철, 이성갑*, 이영희
광운대학교, 서남대학교*

The Dielectric Properties of BaTiO₃/SrTiO₃ Heterolayered Thick Films

Sung-Pill Nam, Sang-Chul Lee, Sung-gap Lee*, Young-Hie Lee
Kwangwoon University, Seonam University*

Abstract - The BaTiO₃/SrTiO₃ heterolayered thick films were fabricated on alumina substrate by screening printing method. The obtained films were sintered at 1400℃ with bottom electrode of Pt for 2 hours. The structural and electrical properties of BaTiO₃/SrTiO₃ heterolayered thick films were compared with pure BaTiO₃ and SrTiO₃ films. The (Ba,Sr)TiO₃ phase was appeared at the BaTiO₃/SrTiO₃ heterolayered thick films. The thickness of BaTiO₃/SrTiO₃ heterolayered thick film, obtained by one printing, was about 50μm. The dielectric constant and dielectric loss of the BaTiO₃/SrTiO₃ heterolayered thick films were about 1964, 5.5% at 1KHz, respectively.

용량을 확보하기 위하여 활발한 연구가 이루어지고 있다.[7] 이와 같은 물질 특성의 개선 이외에도 높은 유전율, 개선된 누설 전류 등의 특성을 얻기위한 방법으로 PbTiO₃/PbZrO₃와 Pb(Zr,Ti)O₃/ (Pb,La) TiO₃와 같은 이중구조 및 buffer layer와 같은 하부전극과의 반응을 막기 위한 방법이 제안되고 있다.[8] 그러나 두가지 다른 막의 적층시 각 계면에서의 확산과 응력 등에 의해 발생하는 구조적, 전기적 현상에 대한 측정 및 분석은 아직 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 sol-gel법으로 제조한 BaTiO₃ 분말과 SrTiO₃ 분말을 유기물 결합제와 혼합하여 페이스트상으로 만든 후, 스크린 프린팅법으로 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막을 제작하였으며, 구조적, 전기적 특성을 측정하였다.

1. 서 론

산업구조의 급격한 변화에 따라 전자소자의 소형화, 경량화 및 저전력화가 중요한 관점으로 대두되어지고 있다. 이러한 전자소자 중에 캐패시터의 경우 좀더 작고, 높은 캐패시턴스 값을 가지는 방향으로 연구가 진행되어 왔으며, Multilayer Ceramic Capacitor(MLCC) 및 DRAM의 캐패시터층에 대해 연구되어왔다. [1] 이러한 경향은 캐패시터의 구조를 변화시키는 방법과 캐패시터의 특성을 개선하는 방법으로 나눌 수 있다. 이 중 유전체를 개선하기 위한 방법으로 높은 유전율을 가지며, 낮은 유전 손실을 가지는 세라믹스에 대해 활발하게 연구되고 있다. 하지만, 세라믹스는 높은 온도에서의 소결과정이 요구되며, 전극 종류 및 전극과의 계면에서 나타나는 누설 전류 특성등 많은 개선점을 가지고 있다. 이에 따라 다양한 전극물질에 대한 연구와 함께 유전체 두께의 감소 및 캐패시턴스의 증가를 위한 세라믹 유전체 사용에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.[2] 이러한 세라믹 유전체는 미세구조에 따라 유전상수(ε), 온도 및 전압에 따른 의존성 등 유전 특성에 많은 영향을 주게 되며, 이는 소결 조건에 의한 세라믹 유전체의 미세구조를 조절함으로써 가능하다.[3,4] 최근 SrTiO₃, BaTiO₃, (Ba,Sr)TiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃와 같은 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 강유전 및 상유전 물질들은 적층 세라믹 캐패시터, 각종 센서, 메모리 전자축적물질 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 BaTiO₃계 세라믹은 소량의 불순물 첨가와 소결조건을 변화시킴에 따라 다양한 전기적 특성을 나타내며, 최근에는 우수한 전자적 특성을 이용하여 비냉각 적외선 검출기 및 마이크로파 대역의 유전체 공진기로 응용되고 있다.[5,6] 또한 SrTiO₃계 세라믹은 BaTiO₃계 세라믹에 비해 유전율은 낮지만 상유전 물질로서 강유전 물질의 분극반전에 의한 피로특성등이 나타나지 않으며 우수한 온도의존성 등에 의하여 복합기능을 갖는 캐피터 등에 응용되고 있고, 최근 대용량, 저손실, 우수한 정전

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 연구에서는 Budd[8]등이 제시한 방법을 수정하여 그림의 공정에 따라 강유전상을 갖는 BaTiO₃와 SrTiO₃ 조성의 분말을 제조하였다. 출발물질로는 고순도의 Ba-acetate와 Sr-acetate 시료를 각각 acetic에 용해시킨후 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가하였다. 그 후 60℃에서 가수분해 반응을 시킴에 따라 혼합용액은 점차 겔화되기 시작하였으며, 120℃ 오븐에서 충분히 건조시켰다. 이상의 제조공정을 그림 1에 나타내었다. 건조된 분말을 지르코니아 유발을 이용하여 분쇄하였으며, 각각 900℃, 1100℃에서 하소하였다. 하소된 분말을 미분쇄한 후 #325 메쉬로 체가름 하였으며, 유기물 결합제(Ferro. B75001)와 50:50%의 비율로 혼합하여 페이스트상을 만든 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막을 적층 횟수를 달리하여 시편을 제조하였다. 기판으로는 고순도 알루미늄 기판을 사용하였으며, 전기적 특성을 측정하기 위하여 스크린 프린팅법을 이용하여 Pt 전극을 코팅하였다. 제작된 시편은 1400℃에서 2시간 동안 소결하였다.

2.2 측정

sol-gel법으로 제작된 분말과 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해서 X-선 회절분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 전자현미경으로 분석하였다. 전기적 측정을 위하여 스크린 프린팅법을 이용하여 Ag 상부전극을 형성시킨 후, BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 주파수에 따른 유전 특성은 Impedance Analyser(HP4192A)를 사용하여 측정된 값과 박막의 두께값을 이용하여 계산하였다.

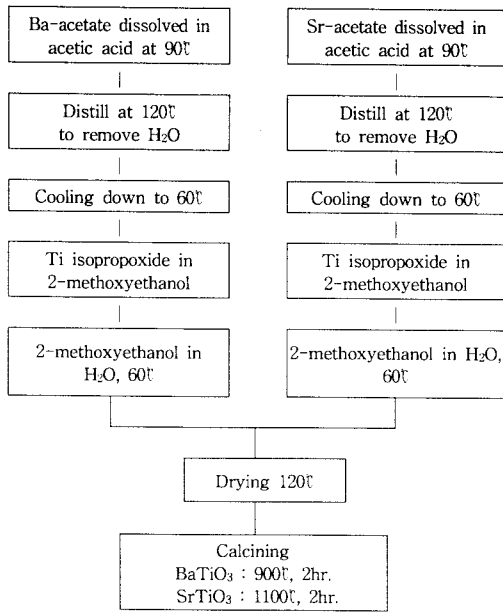


그림 1. BaTiO₃와 SrTiO₃ 분말의 제조 과정
Fig. 1. Preparation process of BaTiO₃ and SrTiO₃ powder

3. 결과 및 고찰

그림 2은 BaTiO₃와 SrTiO₃를 서로 적층한 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 X-선 회절 모양이다. BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막에서는 순수한 BaTiO₃와 SrTiO₃ 후막과 비교하였을 때, 새로운 (Ba,Sr)TiO₃계 회절 피크들이 나타났으며, 이것은 BaTiO₃와 SrTiO₃를 서로 적층하고 높은 소결온도 1400°C에서 열처리를 함으로써 BaTiO₃와 SrTiO₃ 계면에서 서로 확산이 일어나 (Ba,Sr)TiO₃ 계의 물질을 형성하였기 때문으로 생각된다. 이차상을 나타내는 미세한 피크는 적게 나타났으며, 정방정 구조를 나타내는 (110) 피크의 배향성이 되었다. BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 경우, 20°에서 25° 사이에 결정면 이외의 미세한 피크는 pyrochlore 상이 발생하였으며, 이는 Sr의 고용량이 증가됨에 따라 계면에서 하부층인 Pt와 반응하여 이차상을 유발하여 배향성이 저하된 것으로 생각된다.

BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 X-선 회절 모양에서 새로운 (Ba,Sr)TiO₃계 (200), (210), (110), (311) 회절 피크들이 나타났다. 특히, (110) 피크는 BaTiO₃ (110)의 피크와 이 회절 피크들은 적층 횟수가 증가할수록 회절 강도가 줄어드는 현상을 나타내었다. 또한 적층횟수가 증가함에 따라 계면간 확산이 활발히 일어나 BaTiO₃와 SrTiO₃의 회절패턴이 줄어드는 현상이 나타난 것으로 생각된다.

그림 3은 순수한 BaTiO₃, SrTiO₃ 그리고 BaTiO₃/SrTiO₃의 이중층 후막의 표면 및 단면의 구조를 나타내고 있다. 그림 3 (d)에서 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 두께는 50μm이었으며, Pt 층과 SrTiO₃ 층 사이의 계면층의 형성이 관찰되었다. 이것은 Pt와 Sr이 반응하여 Pt₃Sr₂ 등의 이차상이 형성된 것으로 사료된다. 순수한 BaTiO₃와 SrTiO₃는 각각 10μm와 2μm의 입자크기를 나타내고 있다. 상부층의 BaTiO₃를 가지는 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 표면에서는 BaTiO₃와 SrTiO₃의 입자가 같이 존재하고 있다. 이것은 소결온도가 높음으로써 하부층에 있는 SrTiO₃가 상부층인 BaTiO₃에 확산한 것으로 사료된다. 소결된 시편의 맑은 기공과 둥근 결정립의 형태로 보아 파인 소결이 이루어진 것으로 보이며 두꺼운 두께로 인하여 막의 양끝에서만 반응이 일어난 것으로 사료된다.

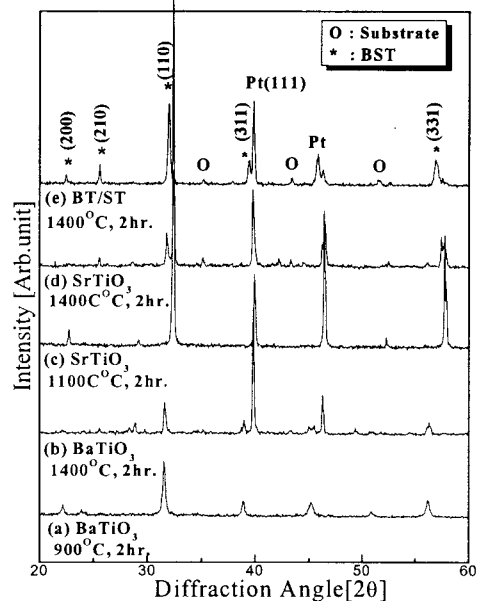
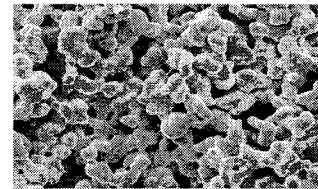
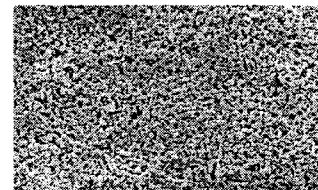


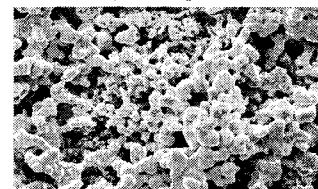
그림 2. BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 X-선 회절모양
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BaTiO₃/SrTiO₃ heterolayered thick films



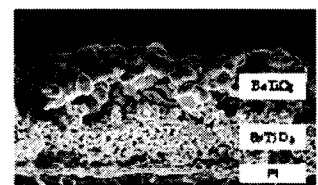
(a) BaTiO₃ 표면



(b) SrTiO₃ 표면



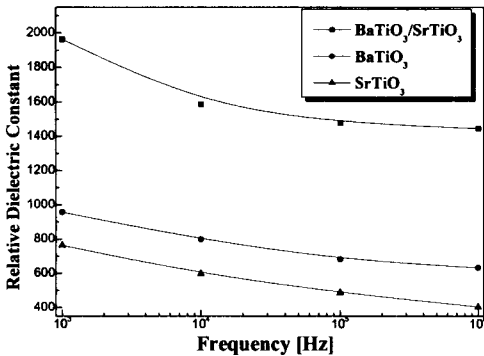
(c) BaTiO₃/SrTiO₃ 표면



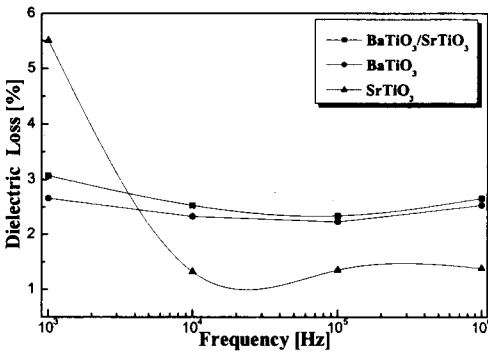
(d) BaTiO₃/SrTiO₃ 단면구조

그림 3. BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 미세구조
Fig. 3. SEM photographs of BaTiO₃/SrTiO₃ heterolayered thick films

그림 4는 주파수에 따른 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 유전율과 유전손실 특성을 나타내고 있다. 모든 후막에서는 주파수가 증가함에 따라 유전상수가 완만하게 감소하는 전형적인 유전분산 특성을 나타내며, 유전손실은 주파수가 증가함에 따라 완만하게 감소하다가 1MHz에서 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 1MHz 부근에서 배향분극의 소멸에 의한 유전흡수 현상에 기인한 것으로 생각된다. BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 유전손실은 같은 두께를 가진 순수한 BaTiO₃와 SrTiO₃와 비교하였을때, 높은 유전 손실값을 나타내고 있다. 이것은 그림 3의 (d)에서 보여지는 것처럼 중간층에 계면 불일치로 인하여 많은 손실이 발생한 것으로 사료된다. BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 유전율은 1KHz에서 1964의 높은 유전상수와 5.5%의 유전 손실값을 나타내고 있다



(a) Relative Dielectric Constant



(b) Dielectric Loss

그림 4. 주파수에 따른 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 유전상수 및 유전손실

Fig. 3. Dielectric constant and dielectric loss of BaTiO₃/SrTiO₃ heterolayered thick films with frequency

3. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법으로 제조한 BaTiO₃와 SrTiO₃의 분말을 결합제와 혼합한 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 알루미늄 기판위에 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막을 형성하고, 구조적특성과 유전적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막에서는 새로운 (Ba,Sr)TiO₃계 (200), (210), (110), (311) 회절 피크들이

나타났다.

2. BaTiO₃와 SrTiO₃ 후막을 서로 적층한 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막의 표면에서는 BaTiO₃와 SrTiO₃의 입자가 공존하였다.

3. 1KHz의 주파수에서 BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 후막 은 1964의 비교적 큰 유전율을 나타내었으나, BaTiO₃와 SrTiO₃의 계면에서의 격자불일치로 인하여 유전손실도 5.5% 로 크게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소(R-2004-B-124) 주관으로 수행된 과제 의 일부 임.

[참 고 문 헌]

- [1] A. F. Tasch Jr and L. H. Parker, "Memory Cell, and Technology Issues for 64- and 256-Mbit One-Transistor Cell MOS DRAMs", Proceedings of the IEEE, Vol. 77, No. 3, 1989.
- [2] W. P. Noble, K. Wakino and K. Minai, "Fundamental Limitations on DRAM Storage Capacitors", IEEE Circuit and Devices Magazine, pp. 45, 1985.
- [3] M. Azuma and O. Renault, "Electrical characteristics of High Dielectric Constant Materials for Integrated Ferroelectrics", Proc. 4th ISIF, pp. 109, 1992.
- [4] Raza Moazzami, Chenming Hu, and William H. Shepherd, "Electrical characteristics of ferroelectric PZT thin films for DRAM applications", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. 39, p 2044, 1992
- [5] Lee Sung Gap, Lim Sung Soo, Han Myung Soo, and Hahn Suk Ryoung, "Dielectric and pyroelectric properties of (Ba, Sr, Ca)TiO₃ ceramics for uncooled infrared detectors", Jap. J. Appl. Phys., Vol. 39, No. 8, p. 4835, 2000
- [6] L. C. Sengupta, "Ceramic ferroelectric composite material - ZrO₂". U. S. Patent, 5, 486, 491, 1996
- [7] G. Teowee, D.Ruhlmann "medeling of a thin pyroelectric pixel", Integrated Ferroelectrics. Vol.22, pp.421-429, 1998
- [8] K.D. Budd, S.U. Dye and D.A. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, PZLT Thin Film", Brit. Ceram. Proc., VOL. 36, p. 107, 1985