

적층횟수에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 유전특성

한상욱, 김지현, 이상현\*, 배선기\*\*, 이영희  
 광운대학교, 신문대학교, 인천대학교\*

The Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Multilayered Thick Films with Laminating times

Sang-Wook Han, Ji-Heon Kim, Sang-Heon Lee\*, Seon-Gi Bae\*\*, Young-Hie Lee  
 Kwangwoon University, Sunmoon University\*, Incheon University\*\*

**Abstract** - Polycrystalline BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> powder was prepared by sol-gel process and the multilayered thick films were prepared on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates by screen printing method. The films were sintered at 1400°C for 2 hours in the air. The structural and dielectric properties were investigated, The X-ray diffraction (XRD) patterns indicate that the BST phase and porosity were formed in the interface of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayered thick films. The dielectric constant and the dielectric loss of the BT/ST/BT/ST multilayered thick films were about 247 and 0.84% at 1MHz.

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 연구에서는 강유전상을 갖는 BaTiO<sub>3</sub>(BT)와 상유전상을 갖는 SrTiO<sub>3</sub>(ST)를 선택한 후, 졸-겔법을 이용하여 분말을 합성하였다. 먼저 고순도의 Ba-acetate와 Sr-acetate 시료를 각각 acetic에 용해시킨 후 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가하였다. 그 후 60°C에서 가수분해 반응을 시킴에 따라 혼합용액은 점차 겔화되기 시작하였으며, 100°C 오븐에서 5일간 충분히 건조시켰다. 그 후 건조된 분말을 지르코니아 유발을 이용하여 분쇄하였으며, 각각 900°C, 1100°C에서 하소하였다. 하소된 분말을 미세분쇄한 후 #325 mesh로 체치기를 하였다. 유기물 결합제(Ferro. B75001)와 50:50의 비율로 혼합하여 페이스트상을 만든 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막을 적층횟수를 달리하여 시편을 제작하였다. 기판으로는 고순도 알루미늄 기판을 사용하였으며 전기적 특성을 측정하기 위하여 스크린 프린팅법을 이용하여 Pt 전극을 코팅하였으며, 제작된 시편은 1400°C에서 2시간 동안 소결하였다. 상부전극으로는 Ag를 사용하였다. 제작한 시편은 아래 그림 1과 같다.

1. 서 론

최근 고유전율 물질인 BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 그리고 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>(BST)를 dynamic random access memories (DRAMs)에 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. [1-3]. Memory cell 수효가 초고집적화가 계속됨에 따라 수용 가능한 size내에서 고집적화를 위해서는 memory cell당 면적이 현저히 줄어들게 되고 그에 따라 정보저장용 축전용량(storage capacitor)의 면적도 줄어들게 되었다. 적절한 신호 margin을 고려한 후의 정전용량을 만족시키기 위해서는 capacitor의 면적은 cell면적의 6배에 달해야 한다. 따라서 필요한 storage charge density는 면적의 증가를 통해서 얻는 데는 한계에 도달했다고 판단된다. 결국 초고집적화와 축전용량의 동시에 확보 가능한 방법을 찾지 않고는 초고집적화는 불가능하다. 따라서 적절한 축전용량을 확보하기 위한 방법은 도핑, 전극물질의 교체, 강유전성 초격자와 적층 등의 구조적 방법[4-5]과 유전체 자체의 재료를 달리하여 새로운 고유전체 물질을 개발하여 필요한 축전용량을 확보하는 방법이 있다. 고유전상수를 가진 재료(고유전체)에 대한 연구는 1920년대의 로셀염, BaTiO<sub>3</sub>등과 같은 강유전체와 기본물성에서 시작하여 그 역사는 대단히 길지만 실제 반도체소자를 위한 유전체로는 고려되지 않았고, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등과 같은 유전체재료가 고려되었으나, 이들은 절연전압이 대단히 낮은 단점과 SiO<sub>2</sub>에 비해 전체적으로 축전용량밀도면에서 2배이상의 증가를 기대하기 힘들다는 큰 단점을 가지고 있다. 이에 따라 최근 강유전물질 개발 필요성이 강력하게 대두되게 되었다.

따라서 본 연구에서는 유전율이 높고, 첨가물의 조성변화에 따라 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있는 BaTiO<sub>3</sub>와 다른 강유전체 물질에 비해서 피로특성등이 우수한 SrTiO<sub>3</sub>를 적층하였을 때 그 계면에서 두 물질의 확산에 의한 BST의 형성과 계면에서의 특성을 조사하였다. BaTiO<sub>3</sub> 분말과 SrTiO<sub>3</sub> 분말은 졸겔법을 이용하여 제조하고, 스크린 프린팅 법으로 막을 제작하여 구조적, 전기적 특성을 측정하였다.

			ST
		BT	BT
	ST	ST	ST
BT	BT	BT	BT
ST	ST	ST	ST
Pt	Pt	Pt	Pt
substrate (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	substrate (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	substrate (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	substrate (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
BT1/ST1	BT1/ST2	BT2/ST2	BT2/ST3

그림 1. 스크린 프린팅법으로 제작한 시편의 구조  
 Fig. 1. Structure of the samples by screen printing method

2.2 측정

졸-겔법으로 제작된 분말과 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 결정구조 및 결정성에 대하여 조사하기 위해서 X-선 회절분석을 측정하고, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 SEM를 이용하여 분석하였다. 전기적 측정을 위하여 스크린 프린팅법을 이용하여 Ag 상부전극을 바른 후 열처리한 후, BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 주파수에 따른 유전특성은 Impedance Analyser (HP4192A)를 사용하여 측정된 값과 후막의 두께 값 및 상부전극의 면적을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 적층횟수에 따른 XRD 패턴이다. SrTiO<sub>3</sub> 피크의 경우 32° 부근의 피크가 겹쳐지는 부분에서 Pt와 Sr의 반응에 의한 피크를 확인 할 수 있다. 적층횟수가 증가할수록 미세한 피크가 감소하는 경향을 볼 수 있는데 이는 막의 두께로 인해 기판 및 전극 및 2차상들의 피크가 감소한 것으로 생각된다. BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 주피크들이 겹쳐지면서 조금씩 감소하거나 증가하는 것은 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 계면 사이에서의 Ba와 Sr의 확산 후 두 물질의 반응에 의해서 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>(BST)계의 형성으로 인해 피크 값이 감소한 것으로 생각된다. 이는 (100), (110), (111), (210), (211) 면의 피크 값의 증가 및 변화로 미루어 생각해 볼 수 있다.

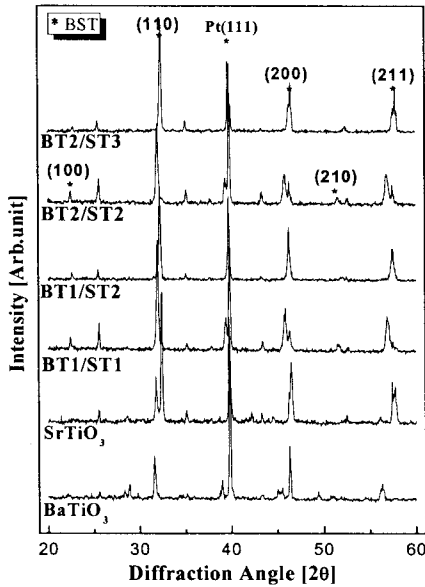
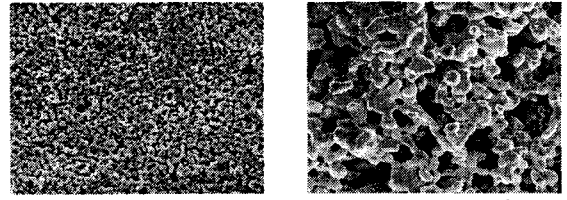
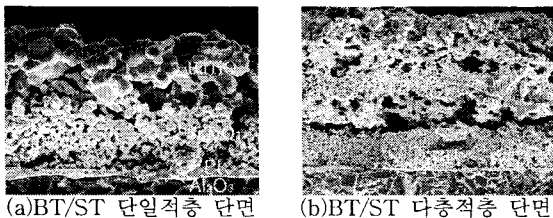


그림 2. 적층횟수에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 XRD 회절 패턴  
 Fig. 2. X-Ray Diffraction pattern of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayered thick films with laminating times

그림 3는 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 단면 및 상부 층이 각각 SrTiO<sub>3</sub>와 BaTiO<sub>3</sub>인 경우의 표면 SEM 사진이다. 이것으로부터 스크린 프린팅한 각층의 두께는 25μm임을 확인할 수 있었다. 각각의 결정립의 모양이 둥글둥글한 것을 볼 수 있는데 이는 소결 시 높은 온도 때문에 과잉소결된 것으로 생각된다. (b) 그림에서는 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 계면에서 확산이 일어난 것을 확인할 수 있다. (b)의 사진을 보면 각 층간의 기공이 많고 균일하지 못한 것을 볼 수 있다. 이는 계면에서의 확산 및 과잉소결로 인한 결정립이 불균일적으로 성장한 결과 기공이 많이 생성된 것으로 생각된다. 이는 유전율에 나쁜 영향을 보일 것으로 생각된다.



(c) SrTiO<sub>3</sub> 표면 (d) BaTiO<sub>3</sub> 표면

그림 3. BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 SEM 사진. (a) BT/ST 단일적층 (b) BT/ST 다층적층 (c) SrTiO<sub>3</sub> 표면 (d) BaTiO<sub>3</sub> 표면

Fig. 3. SEM photographs of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multi-layered thick films with laminating times (a) BT/ST heterolayered (b) BT/ST multilayered (c) SrTiO<sub>3</sub> surface (d) BaTiO<sub>3</sub> surface

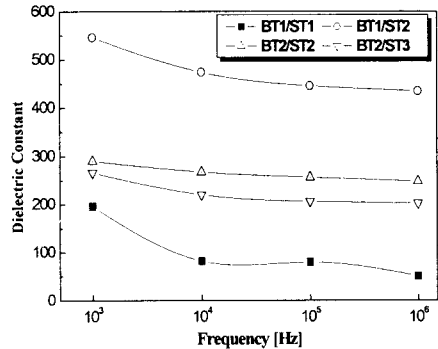


그림 4. 주파수에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 유전상수  
 Fig. 4. Dielectric constant of the BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multi-layered thick films with frequency

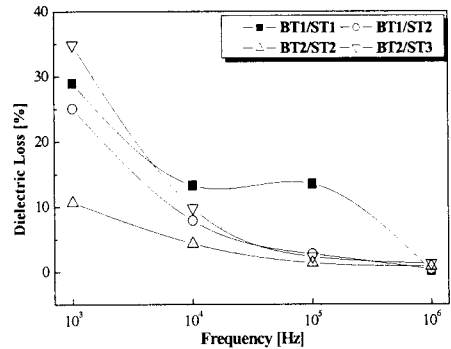


그림 5. 주파수에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 유전손실  
 Fig. 5. Dielectric Loss of the BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multi-layered thick films with frequency

그림 4 과 그림 5는 주파수에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막의 유전상수와 유전손실을 보여주고 있다. 유전상수가 적층횟수가 증가함에 따라 증가하다 감소하는 것은 계면에서의 확산으로 인한 기공의 영향이라고 생각된다. 모든 시편에서 주파수가 증가할수록 유전상수가 감소하는데 이는 주파수가 증가할수록 강유전 세라믹의 4가지 분극기구가 공간전하분극(space charge polarization), 배향분극(orientational polarization), 이온분극(ionic

polarization), 전자분극(electronic polarization)의 순으로 소멸하게 되고, 그에 따라 유전상수도 감소하는 유전분산(dielectric dispersion) 특성에 의한 것으로 생각된다. 유전손실 값도 주파수가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보인다.

epitaxial BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> superlattices", Vacuum, Volume 66, Issues 3-4, 19 August 2002, Pages 397-401

#### 4. 결 과

본 연구에서는 졸-겔법을 사용하여 BaTiO<sub>3</sub> 와 SrTiO<sub>3</sub> 분말을 제조한 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 기판위에 적층하여 다층후막을 제작하였으며, 구조적 특성과 전기적 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막에서 (100), (110), (111), (210), (211) 피크의 증가 및 변화로 인해서 BST계열의 상이 형성된 것을 알 수 있다.
2. SEM 사진으로 부터 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 계면에서의 확산 및 반응으로 인하여 계면에서는 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 계의 상이 형성되었으며, 기공이 생성된 것을 알 수 있다.
2. 계면에서의 BT와 ST의 확산과 반응으로 인해서 생성된 기공으로 인해서 유전율은 감소하는 경향을 나타내었다.
3. 1MHz의 주파수에서 3회 적층한 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 다층후막은 247의 유전상수와 0.84%의 유전손실 값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소(R-2004-B-124) 주관으로 수행된 과제의 일부임

#### [참 고 문 헌]

- [1] Y. Fukudo, K. Aoki, K. Numata, A. Nishimura, "Temperature Dependence of Dielectric Absorption Current of SrTiO<sub>3</sub> Thin-Film Capacitor", Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 34 (1995) L1291.
- [2] R. Ramesh, S. Aggarwal and O. Auciello, "Science and technology of ferroelectric films and heterostructures for non-volatile ferroelectric memories", Materials Science and Engineering: R: Reports, Volume 32, Issue 6, 16 April 2001, Pages 191-236
- [3] Angus I Kingon and Stephen K Streiffer "Ferroelectric films and devices", Current Opinion in Solid State and Materials Science, Volume 4, Issue 1, February 1999, Pages 39-44
- [4] I. Kanno, S. Hayashi, R. Takayama, H. Sakakima and T. Hirao, "Processing and characterization of ferroelectric thin films by multi-ion-beam sputtering" Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 112, Issues 1-4, 2 May 1996, Pages 125-128
- [5] O. Nakagawara, T. Shimuta, T. Makino, S. Arai, H. Tabata and T. Kawai, "Dependence of dielectric and ferroelectric behaviors on growth orientation in