

적층주기에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막의 유전 특성

이의복, 최의선, 이문기, 류기원\*, 이영희  
광운대학교, 여주대학\*

The Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Heterolayered Thick Films with Stacking Periodicity

Yoe-Bok Lee, Eui-Sun Choi, Moon-Kee Lee, Ki-Won Ryu\*, Young-Hie Lee  
Kwangwoon Univ. YeooJoo Col.\*

**Abstract** - BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterolayered thick films on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate by screen printing method with stacking periodicity. The stacking periodicity of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterolayer structure was varied from (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> to (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. The total thickness of the BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> films was about 120μm. There was an interdiffusion at the interface of the BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> layers. The dielectric constant of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterolayered thick films was increased with decreasing stacking periodicity of the BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>. The dielectric constant of the (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> heterolayered thick films was about 1780.

적층시켜 각 계면에서에서 이온의 확산으로 인해 기존의 단일 세라믹에서는 얻을 수 없었던 새로운 구조와 조성의 층을 얻음으로써 계면에서의 전하 포획에 따른 누설 전류 특성 향상과 함께 절연내압특성을 크게 향상시켜 DRAM, FeRAM 등의 기억소자는 물론 고내압 절연재료, 고유전율 재료, 초전센서 및 전기광학 변환소자 등으로 응용이 가능하다.[4]

따라서 본 연구에서는 하부전극 Pt를 코팅한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판위에 솔-젤 공정을 이용하여 제조한 BaTiO<sub>3</sub> 분말과 SrTiO<sub>3</sub> 분말을 결합체와 혼합하여 페이스트 상으로 만든 후, 스크린프린팅 법으로 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막을 임계 두께 120μm내에서 적층 주기를 달리 하여 제작하였으며, 그에 따른 구조적, 전기적 특성을 측정하였다.

1. 서 론

최근 반도체·통신 산업의 급속한 발전에 따라 전기와 전자분야 등에서 부품소자로 사용되기 위해 온도와 주파수 및 인가에 따라 전기적 특성이 안정된 세라믹 캐패시터가 필요하게 되었다. 세라믹 캐패시터는 소형화, 대용량화, 박막화, 고성능화 고신뢰화 및 고전압화 등의 방향으로 연구가 진행되고 있다.[1]

강유전체 세라믹스의 후막 기술은 박막 기술에 비하여 경제적이고 신뢰성이 높아 소자 응용이 활발하게 됨에 따라 기술 개발 고도화에 직면하고 있다. 후막기술은 IC 패키징, 컴퓨터, 디스플레이, SMD용 칩 부품 등의 개발하는데 있어서 핵심 기술을 이루고 있다. 후막기술은 후막의 두께를 최소한으로 줄임으로써 박막의 특성을 나타낼 수 있으며 대면적에 적용할 수 있다.

세라믹 캐패시터가 사용되었던 초기에는 유전상수가 큰 페로브스카이트 구조의 강유전체인 BaTiO<sub>3</sub>을 사용하였다. BaTiO<sub>3</sub>은 직류의 고전압하에서는 캐패시터의 정전용량이 현저히 감소하고, 교류의 고전압하에서는 정전용량의 증가와 동시에 유전손실이 크게 나타나므로 고전압용 캐패시터 재료로는 적합하지 않는 단점을 가지고 있다. 또한 최대 비유전율을 나타내는 curie 온도(Tc)가 120[°C] 정도로 높기 때문에 상온에서 사용하면 낮은 유전율로 인하여 캐패시터의 응용에 많은 문제점이 발생하였다. 고유전율의 저전압 의존성, 교류에서의 손실경감, 소형화등에 따라 SrTiO<sub>3</sub> 재료가 개발되었고, 개발된 SrTiO<sub>3</sub>가 BaTiO<sub>3</sub>에 비하여 유전율은 낮은 단점이 있으나 온도 특성이 양호하고, 유전손실이 적기 때문에 SrTiO<sub>3</sub> 재료의 연구가 활발히 이루어져 유전특성이 우수한 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> 세라믹 캐패시터가 개발되기도 하였다.[2-3]

강유전체 세라믹스 이종층 구조는 서로 다른 조성, 결정구조 그리고 전기적 특성을 가진 두 종류의 막을 상호

2. 본 론

2.1 실험 방법

솔-젤 공정은 급속 무기염을 출발 원료로 용액으로부터 코팅-건조-축합-소결의 과정을 통해 고상의 무기 재료를 제작하는 방법으로 상온에서 액상의 시료를 다루기 때문에 공정이 간편하고 성분비를 정확하게 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 최근 산화물계 초전도, 강유전체, 압전체 등의 응용에 많이 이용되고 있다. 특히 솔-젤 공정은 실험실 수준에서 비교적 손쉽게 물질을 제조할 수 있기 때문에 본 연구에서는 솔-젤 스크린프린팅 공정을 후막 제조 공정으로 선정하였다.

BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub> 후막을 제조하기 위한 솔-젤 용액의 제조 방법은 출발물질 및 용매선택에 따라 여러 가지가 있으나, 현재 표준화된 공정은 정립되어 있지 않고 다양한 방법이 시도되고 있다.[5-6]

본 연구에서는 Budd등이 제시한 방법을 수정하여 강유전상인 BaTiO<sub>3</sub>와 상유전상인 SrTiO<sub>3</sub>을 다음의 공정에 따라 제작하였으며, 출발물질의 제조회사 및 순도는 표 1에 나타내었다.[7]

표 1. 출발 물질의 순도 및 제조회사  
Table 1. Grade and manufacturer of starting materials

Starting Material	Purity(%)	Company
(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ba	99	Aldrich
(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Sr	99	Aldrich
Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	97	Aldrich
CH <sub>3</sub> COOH	99.8	Aldrich
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	99	TEDIA
(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	93	DUKSAN

Ba-acetate 및 Sr-acetate는 수분을 함유한 용매에 용해되기 때문에 각각 acetic에 용해시켰으며, Ti-isopropoxide의 용매로는 Ethylen glycol의 일종인 2-methoxyethanol[2-MOE]과 혼합한 후 각각 용해된 시료에 첨가하였다. 그 후 60℃에서 가수분해 반응을 시킴에 따라 혼합용액은 점차 젤화 되기 시작하였으며, 100℃ 오븐에서 6일간 충분히 건조시켰다. 그 후 건조된 분말을 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하였으며, 각각 900℃, 1100℃에서 하소하였다. 하소된 분말을 미분쇄한 후 #325 메쉬로 체가름을 하였으며, 결합제(Ferro. B75001)와 1:1 비율로 혼합하여 페이스트상을 만든 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막을 적층 주기를 달리하여 시편을 제조하였다. 기판으로는 고순도 알루미늄 기판을 사용하였으며 전기적 특성을 측정하기 위하여 스크린 프린팅법을 이용하여 Pt 전극을 코팅하였다. 제작된 시편은 1400℃에서 2시간동안 소결하였다.

술-셀법으로 제작된 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막의 결정구조 및 결정성에 대해 조사하기 위해서 X-선 회절 분석을 하였으며, 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 전자현미경으로 분석하였다. 전기적 측정을 위하여 은 상부 전극을 스크린 프린팅법을 이용하여 형성시킨 후, BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막의 주파수에 따른 유전특성은 임피던스 분석기(HP4294A)를 사용하여 측정하여 유전율을 계산하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

그림 1은 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>의 적층 주기에 따른 이종층 후막의 X-선 회절 패턴이다.

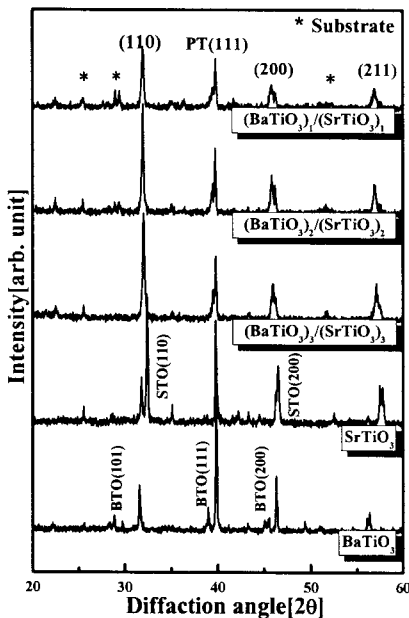


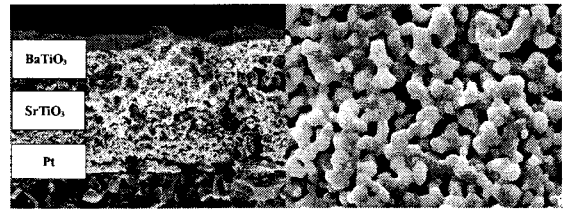
그림 1. 적층 주기에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막의 회절 패턴

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterolayered thick films with stacking periodicity.

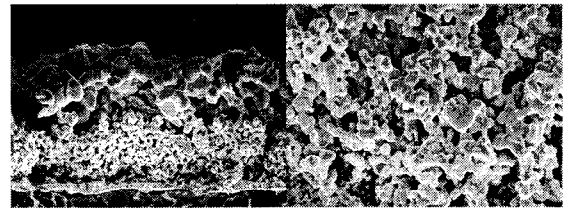
(110), (111), (200), (211) (Ba,Sr)/TiO<sub>3</sub> 주피크가 확인되었다. 이는 소결 온도로 인한 내부 확산이 증가하여

새로운 (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub>상이 형성된 것이다. 적층 주기가 증가할수록 주피크를 주위에 위성 피크들이 확인되었다. B. D. Qu에[8] 의하면 주기가 짧은 경우에는 일반적으로 평균 조성을 갖는 BST의 피크가 나타나며, 주기가 길어짐에 따라 위성 피크를 거쳐 SrTiO<sub>3</sub>와 BaTiO<sub>3</sub>가 분리되는 현상이 관찰된바 있다. 적층 주기가 증가함에 따라 (110) 회절 강도는 증가하였는데 SrTiO<sub>3</sub>와 BaTiO<sub>3</sub> 계면에서의 내부확산으로 인한 반응이 주기가 증가할수록 활발하다는 걸 알 수 있다. 2θ=23° 부근에서의 공통적으로 2차상의 피크가 나타난 것은 하부 Pt층과 SrTiO<sub>3</sub>층의 반응으로 1400℃의 소결로 인하여 내부 확산된 것임을 알 수 있었다.

그림 2는 적층 주기가 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막의 단면 및 표면의 미세구조이다.



(a) (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>의 단면과 표면



(b) (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 단면과 표면

그림 2. 적층 주기에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막의 표면과 단면

Fig. 2. SEM photographs of BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterolayered thick films with stacking periodicity.

그림 2. (a)와 (b)의 단면에서 Pt 하부 전극과의 계면은 명확하게 나타났다. 그림 2. (b)에서는 적층 주기가 증가하여 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub> 계면에서 내부 확산이 활발히 일어나 뚜렷한 계면을 볼 수 없었다. 표면상태를 보게 되면 그림 2. (a)는 비교적 치밀하고 균일한 등근 결정립의 미세구조를 확인할 수 있었으며 그림 2. (b)에서는 내부 확산으로 보이는 미세한 결정립과 기공이 다수 존재한 미세구조를 나타내었다.

그림 3은 적층 주기에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막의 유전율을 나타낸 것이다. 적층 주기가 (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> 이종층 후막의 유전율이 높은 적층 주기의 이종층 후막보다 월등히 높았다. 이는 X-선 회절 분석과 미세구조에서 관찰한 바와 같이 적층 주기가 (BaTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>/(SrTiO<sub>3</sub>)<sub>1</sub> 이종층 후막에서 고유전율의 BST 상의 균일한 결정립 성장에 따른 결과로 생각된다.

그림 4는 주파수에 따른 BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> 이종층 후막의 유전 손실이다. 적층 주기가 높아짐에 따라 유전손실은 증가하는 특성이 나타내었다. 이는 미세구조에서 관찰하였듯이 낮은 저주파에서는 다소 많은 기공에 의한 것으로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력공학 공동연구소(R-2004-B-124) 주관으로 수행된 과제에 일부임.

## [참고문헌]

- [1] 노광수, "강유전체 박막개론"
- [2] W. J. Kim, W. Chang, S. B. Qadri, J. M. Pond, S. W. Kichoefer, D. B. Chrisey, and J. S. Horwitz, "Microwave properties of tetragonally distorted  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{TiO}_3$  thin films", Appl. Phys. Lett. Vol.76, pp.1185 (2000)
- [3] D. E. Rase and R. Roy, "Phase Equilibrium in the System  $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ ", J. Am. Ceram. Soc., Vol.38[3], p.102, (1949)
- [4] 이영희, 이성갑, "반도체 기억소자용 강유전체 박막의 연구 동향", 대한전기학회지, Vol.46(1), pp.369-373, 1997
- [5] Danielle m. et al, "Processing and dielectric properties of Sol-Gel derived BST Thin Films." Integrated Ferroelectrics. Vol.15, pp.99-106, 1997
- [6] Fan Wang, et al., "Preparation and Electrical Properties of BST Thin Films Deposited by Sol-Gel Method." Physica Scripta. Vol.69, pp.325-335, 1997
- [7] K. D. Budd, et al., "Sol-Gel Processing of  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ , PZT, PLZT, Thin Films", Brit. Ceram. Proc., Vol.36, pp. 107, 1985
- [8] B. D. Qu, M. Evstigneev, D. J. Johnson, and R. H. Prince, "Dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  multilayered Thin Films prepared by pulsed laser deposition," Appl. Phys. Lett., Vol. 72, No. 11, pp.1394, 1998

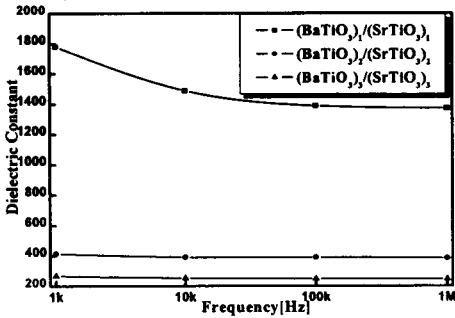


그림 3. 주파수에 따른  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  이종층 후막의 유전상수  
 Fig. 3. Dielectric constant of  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterolayered thick films with frequency

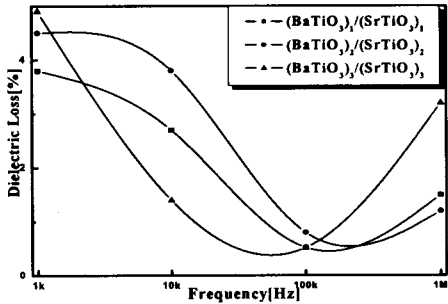


그림 4. 주파수에 따른  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  이종층 후막의 유전손실  
 Fig. 4. Dielectric Loss of  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterolayered thick films with frequency

## 3. 결 론

본 연구에서는 솔-젤법으로 제조한  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 의 분말을 결합제와 혼합한 후, 스크린 프린팅법을 이용하여 알루미늄 기판위에  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  이종층 후막을 형성시켰으며, 적층 주기에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 적층주기가 증가할수록 평균조성(50/50)인 BST상의 (110), (111), (200), (211) 회절 피크는 감소하였다.
2. 적층주기가 3인  $(\text{BaTiO}_3)_3/(\text{SrTiO}_3)_3$  이종층 후막에서, 결정립은 비교적 균일하였으나, 계면에서의 내부 확산으로 인하여 다수의 기공이 발생하였다.
3. 적층 주기가 1인  $(\text{BaTiO}_3)_1/(\text{SrTiO}_3)_1$ 의 이종층 후막은 1kHz에서 최대 1780의 유전율을 나타내었다.