

BaTiO₃/SrTiO₃ 이중층 박막/후막의 유전특성

한상욱, 김지현, 박인길*, 이성갑**, 이영희
광운대학교, 신성대학교, 경상대학교**

BaTiO₃/SrTiO₃ Heterolayered Thin/Thick films Dielectric Properties

Sang-Wook Han, Ji-Heon Kim, In-Gil Park*, Sung-Gap Lee**, Young-Hie Lee
Kwangwoon University, Shinsung College*, Gyeongsang National University**

Abstract - SrTiO₃ and BaTiO₃ sol-liquids and powders were prepared by the sol-gel method. SrTiO₃/BaTiO₃ heterolayered thin/thick films have been prepared on the Al₂O₃ substrates by screen printing and spin-coating method. The thin films were sintered at 750°C in the air for 1 hour and the thick films sintered at 1325°C in the air for 2 hours, respectively. The SrTiO₃/BaTiO₃ thin/thick films's structural and dielectric properties were investigated. Increasing the spin-coating times, (110), (200), (211) peaks of the SrTiO₃ were increased. The X-ray diffraction(XRD) patterns and SEM photographs indicated that the SrTiO₃ phase were formed in the surface of BaTiO₃ thick films. The average thickness of a BaTiO₃ thick films and SrTiO₃ thin films were 50μm and 400nm, respectively. The dielectric constant and dielectric loss of the SrTiO₃/BaTiO₃ thin/thick films with SrTiO₃ coated 5 times were 1598 and 0.0436 at 10KHz.

1. 서 론

최근 전기기기의 다양화 및 전력수요의 증가와 전력시스템의 자동화에 따라서 기존의 소재보다 우수한 특성을 가진 신소재의 개발이 필수적인 것으로 인식되고 있다. 게다가 전기기기의 소형화 및 경량화에 따라서 기존의 소자를 후막이나 박막으로 제작하고자 하는 연구도 관심이 높아지고 있고, 이에 대한 연구는 미국, 일본을 중심으로 강유전 박막[1,2]에 집중되고 있으며, 낮은 구동전압, 경제적인 제작, 디자인의 유연성, 접착화 등의 장점을 가지고 있는 박막에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다.[3,4]

세라믹스를 박막화하는 방법에는 반도체 분야에서 주로 쓰이는 박막 제조방법인 Sputtering Method, CVD, Sol-Gel법 등이 있으며, 방법에 따라 장단점이 있기 때문에 용융분야와 목적에 따라 적절한 제조방법이 선택되어야 한다.[5,6,7] 특히, Sol-Gel법에 의한 박막의 제조는 금속 유기계 화합물 용액을 spin이나 dip 코팅에 의해 박막을 형성한 후, 열처리를 통해 박막의 결정화를 이루는 방법으로, 화학적 조성의 제어가 뛰어나고 균질성이 좋으며, 대규모 면적의 제작이 가능하고 다른 방법과 달리 고가의 장비가 필요치 않아 경제적인 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 유전율이 높고 침가률의 조성변화에 따라 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있는 BaTiO₃와 다른 강유전체 물질에 비해서 광로특성 등이 우수한 SrTiO₃를 적층하였을 때 그 계면에서 두 물질의 확산에 의한 BST의 형성과 특성을 조사하였다. BaTiO₃ 분말과 SrTiO₃ 분말은 sol-gel법을 이용하여 제조하고, 스크린 프린팅 법으로 막을 제작하여 구조적, 전기적 특성을 측정하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서는 강유전상을 가지는 BaTiO₃(BT)와 상유전상을 가지는 SrTiO₃(ST)를 선택하여, Sol-Gel법을 이용하여 파우더와 줄 용액을 합성하였다. 파우더는 고순도의 Ba-acetate, Sr-acetate 시료를 각각 acetic acid에 용해시킨 후 2-MOE와 혼합한 Ti-isopropoxide 용액을 첨가한 후 60°C에서 가수분해 반응을 시켜 젤화시킨 후 80°C에서 5일간 충분히 전조시켰다. 그 후 전조된 분말을 지르코니아 유발을 이용하여 분쇄 후 각각 900°C, 1100°C에서 하소하였다. 하소된 분말을 미세분쇄한 후 #325 mesh로 체치기한 후 유기물 결합제(Ferro. B75001)와 7:3의 비율로 혼합하여 페이스트 상을 제조하였다. 줄 용액은 용액의 젤화를 방지하기 위한 안정화제로서 Ethylene Glycol을 첨가하여 제조하였다. SrTiO₃/BaTiO₃ 시편은 BaTiO₃ paste상을 스크린 프린팅 법으로 기판에 프린팅한 후 1325°C에서 2시간동안 공기 중에서 소결한 후 그 위에 스판코터를 이용하여 SrTiO₃ 줄 용액을 1회 코팅 시 4000rpm의 속도로 30초 동안 반복 코팅 1~6회 까지 코팅하여 350°C에서 10분간 전조시킨 후 750°C에서 1시간동안 공기 중에서 소결하여 SrTiO₃/BaTiO₃ 박막/후막 샘플을 제작하였다. 기판으로는 고순도 알루미나 기판을 사용하였으며, 전기적 특성을 측정하기 위한 하부 전극으로는 스크린 프린팅 법을 이용하여 Pt 전극을 프린팅하여 소결하였으며, 상부전극으로는 Ag를 스크린 프린팅 법을 사용하여 프린팅한 후 열처리 하여 사용하였다. 제작한 시편은 아래 그림 1과 같다.

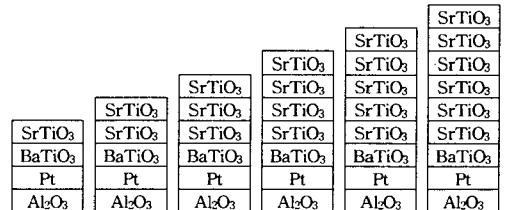


그림 1. SrTiO₃/BaTiO₃ 박막/후막의 증착횟수에 따른 시편 모양

2.1.1 측정

Sol-Gel 법으로 제작된 파우더와 SrTiO₃/BaTiO₃ 박막/후막의 결정구조, 결정성 및 SrTiO₃/BaTiO₃ 사이의 계면에서의 계면반응에 대하여 조사하기 위해서 X-ray Diffractometer를 이용하여 회절패턴을 측정하였고, 막의 표면에서의 결정립의 형태, 결정립계 및 기공 등의 미세구조는 SEM을 이용하여 측정, 분석하였다. SrTiO₃/BaTiO₃ 박막/후막의 전기적 특성 측정을 위하여 스크린 프린팅

법을 이용하여 Ag 상부전극을 바르고 열처리 한 후, 주파수에 따른 유전특성은 Impedance analyser HP4294A를 사용하여 측정한 값과 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막의 두께 및 상부전극의 면적을 이용하여 계산하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 2는 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막의 SrTiO_3 박막의 코팅횟수에 따른 XRD 회절패턴을 보여주고 있다. SrTiO_3 박막의 코팅횟수가 증가함에 따라서 BaTiO_3 의 피크는 큰 변화를 보이지 않으나 미세하게 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 SrTiO_3 박막의 두께의 증가로 인한 피크의 감소로 생각된다. 또한 SrTiO_3 의 (110), (200), (211) 피크가 증가하는 것으로 보아서는 SrTiO_3 코팅횟수의 증가로 인한 SrTiO_3 박막의 형성이 보다 잘 이루어져서 결정의 성장이 잘 이루어진 것으로 생각된다.

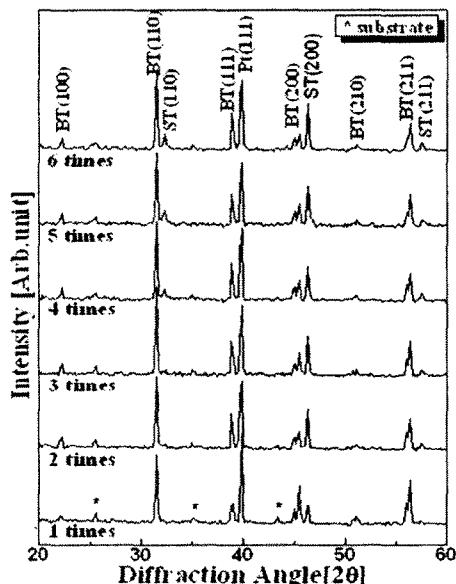
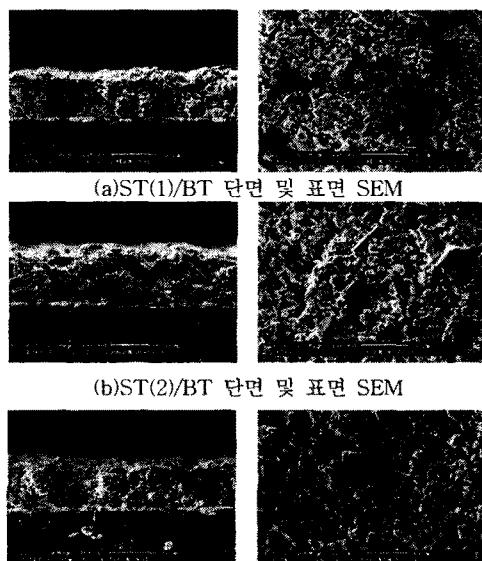
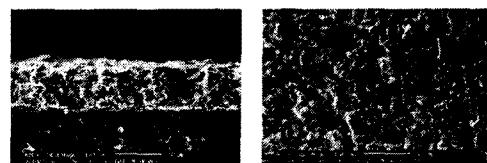


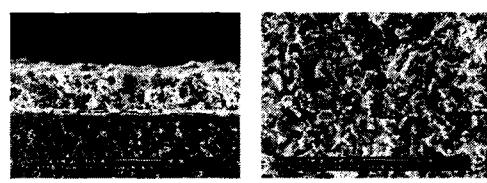
그림 2. $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막의 코팅횟수에 따른 XRD 회절패턴



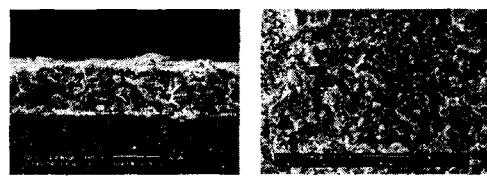
(c)ST(3)/BT 단면 및 표면 SEM



(d)ST(4)/BT 단면 및 표면 SEM



(e)ST(5)/BT 단면 및 표면 SEM



(f)ST(6)/BT 단면 및 표면 SEM

그림 3. $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막의 코팅횟수에 따른 표면 및 단면 SEM 사진

그림 3은 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막의 코팅횟수에 따른 단면 및 표면의 SEM 사진을 보여주고 있다. 후막의 두께는 $50\mu\text{m}$ 이고, 박막의 두께는 한번 코팅 시 400nm 이다. 코팅횟수가 증가할수록 SrTiO_3 표면에 균일하게 펴졌으며, 그 결과 표면이 비교적 균질한 박막을 얻을 수 있었다. 또한 SrTiO_3 층 용액이 BaTiO_3 후막 소결 시 생성된 기공사이로 침투되어 빈 공간을 채워 들어가 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 스크린 프린팅 시 첨가되는 유기물 결합제의 충발에 의해 생성된 기공, 또는 크랙이 박막/후막의 유전율 및 유전손실에 미치는 영향을 보상해줄 수 있을 것으로 생각된다.

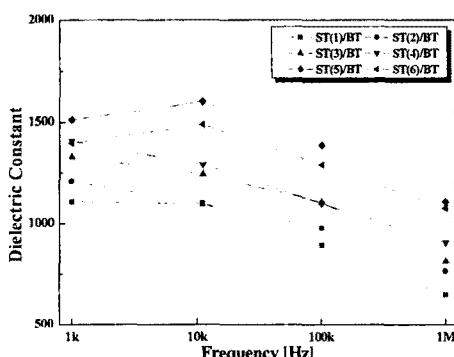


그림 4. $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막의 코팅횟수에 따른 유전상수

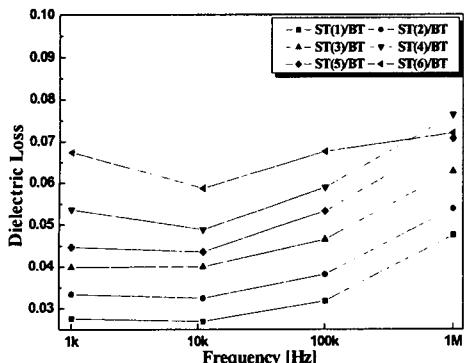


그림 5. $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막의 코팅횟수에 따른 유전손실

그림 4와 그림 5는 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막의 코팅 횟수에 따른 유전상수 및 유전손실을 보여주고 있다. 주파수가 증가함에 따라서 유전상수는 감소하는 강유전 세라믹의 유전분산 특성을 나타내고 있다. SrTiO_3 박막의 코팅횟수가 증가함에 따라서는 전체적으로 유전상수가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 SrTiO_3 가 BaTiO_3 후막내의 기공사이로 침투한 결과, 기공의 감소로 인해서 유전상수가 증가한 것으로 생각되어진다. 유전손실 값은 막의 두께가 증가함에 따라서 증가한 것으로 생각된다. SrTiO_3 를 5회 반복 코팅한 시편의 10K에서의 유전상수와 유전손실 값은 각각 1598과 0.0436의 값을 나타내었다.

3. 결 론

Al_2O_3 기판위에 sol-gel 법으로 제조한 SrTiO_3 및 BaTiO_3 를 스크린 프린팅법과 스핀코팅법을 이용하여 SrTiO_3 박막의 스핀코팅 횟수를 1~6회까지 달리하여 $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막을 제작한 후 다음과 같은 구조적, 전기적 특성을 얻을 수 있었다.

1. $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막에서 SrTiO_3 박막의 적층횟수가 증가함에 따라서 SrTiO_3 가 표면에서 고루 퍼져서 비교적 균질의 박막을 형성할 수 있었으며, 그 결과 SrTiO_3 의 (110), (200), (211) 피크 값의 증가를 확인할 수 있었으며, 이것으로부터 SrTiO_3 결정의 성장을 확인 할 수 있었다.
2. $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막에서 SrTiO_3 박막의 코팅횟수가 증가함에 따라서 SrTiO_3 가 BaTiO_3 내의 기공사이로 침투해 들어가서 빈 공간을 채우고, 후막의 표면위에 보다 균일한 막을 형성하는 것을 확인할 수 있었으며, 이때 후막의 두께는 50 μm 이고, 박막의 한번 코팅 시 두께는 400 nm 이다.
3. $\text{SrTiO}_3/\text{BaTiO}_3$ 박막/후막에서 유전상수는 주파수가 증가함에 따라서는 감소하는 유전분산특성을 보이며, SrTiO_3 박막의 코팅횟수가 증가함에 따라서는 유전상수도 증가하는 경향을 보이고 있다. 유전손실은 코팅횟수가 증가함에 따라서 증가하는 경향을 볼 수 있다. SrTiO_3 를 5회 반복 코팅한 시편의 10K에서의 유전상수와 유전손실은 각각 1598과 0.0436 이었다.

감사의 글

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

[참 고 문 헌]

- [1] J.R. Busch and V.E. wood, Condensed Matter News 1,2 (1992).
- [2] Y. Xu and D. Mackenzie, Integrated Ferroelectrics 1, 17 (1992)
- [3] W. L. Warren, D. B. Dimos, B. A. Tuttle, R. D. Nasby, and G. E. Pike, Appl. Phys. Lett. 65, 1018(1994)
- [4] J. F. Scott, C. A. Pas de Araujo, B. M. Melnick, L.D. Mernillan, and R.Zuleeg, Appl. Phys. 70, 382 (1991).
- [5] R. Takayama and Y. Tomita, J. Appl. Phys. 65, 1666(1989)
- [6] C. K. Barlingay and S. K. Dey, appl. Phys. 60, 1278 (1992).
- [7] E. Sviridov, V. Alyshin, Y. Golovko, I. Zakharchenko, V. Mukhortov, and V. Dudkevich, Ferroelectrics 128, 1 (1992)