

졸-겔법을 이용한 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 박막의 제조 및 특성

황규석 · 김병훈

전남대학교 공과대학 무기재료공학과
(1995년 1월 20일 접수)

Preparation and Characteristics of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ Thin Films by the Sol-gel Process

K. S. Hwang and B. H. Kim

Dept of Inorganic Mater. Eng., Chonnam National University
(Received January 20, 1995)

요 약

본 연구에서는 sol-gel 법을 이용하여 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 계 유전성 박막을 제조하기 위하여 titanium(IV)iso-propoxide $(\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4)$ 와 Ba, Sr acetate를 사용하여 졸을 제조하였으며, dip-coating을 행하여 박막을 제조하였다. Sr의 첨가량이 증가함에 따라 sol의 안정도가 떨어졌으며, 1회 coating 시 두께는 평균 $0.13\sim 0.17\ \mu\text{m}$ 인 박막을 얻을 수 있었다. 500 및 550°C 로 열처리한 비정질 박막의 투과율은 매우 양호하였으며, 박막의 열처리 온도에 따른 결정화 경향과 1100°C 로 3시간 열처리한 박막의 결정화 특성을 분석하였다. 그 결과, 1000°C 이상에서 양호한 perovskite 구조를 가지고 있었으며, Sr의 첨가량이 증가함에 따라 박막의 정방성은 감소하였으나 pyrochlore 상이 생성되었다. Sr이 0.4 mol% 치환, 첨가된 경우에 유전상수는 288이었고 유전 손실은 0.04로서 가장 좋은 유전 특성을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

In this study, to prepare the dielectric $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films by the sol-gel process, Titanium (IV) iso-propoxide $(\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4)$, Ba and Sr acetate were used for sol and thin films were prepared by dip-coating process. Stability of sol decreased with the increase of Sr, and thickness of thin films were obtained $0.13\sim 0.17\ \mu\text{m}$ by 1 coating cycle. Transmittance of amorphous thin films heated at 500 and 550°C was very good, and crystallization tendency of thin films according to heat-treatment temperature and crystallization characteristics of thin films heated at 1100°C for 3 hrs were analysed. As a result, good perovskite structure was obtained higher than 1000°C , and tetragonality of thin film was decreased but pyrochlore was formed with increasing Sr. In case of addition to substitute 0.4 mol% Sr for Ba, dielectric constant was 288 and loss factor ($\tan \delta$) was 0.04.

Key words: Dielectric $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$, thin film, Transmittance, Perovskite, Tetragonality, Pyrochlore

1. 서 론

반도체 산업이 발달하면서 점차 고용량, 고집적, 소형화에 편승하여 미세 전자 소자의 발전이 눈부시게 이루어지고 있다. 이러한 미세 전자 소자들은 점차 그 집적도가 커지면서 기존의 재료로는 용량의 한계에 부딪치고 있어 새로운 재료의 개발의 필요성이 대두되게 되었다. 그 중에 perovskite 구조를 갖는 재료는 강유전성, 뛰어난 압전성, 높은 유전율 등 우수한 전기적 특성

과 광학적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있으며, 박막의 형태로 pyroelectric sensor, DRAM(dynamic random access memory), FRAM(ferroelectric random access memory), solid state display 및 waveguide modulator 등으로의 응용을 위한 연구가 지속적으로 수행되어 오고 있으며^{1,2)}, TFEL(thin film electroluminescent)에 여러가지 재료가 응용되어 왔지만 ABO_3 형태의 강유전성 박막이 유전율도 높고, 화학적 내구성 및 광학적 투과율이 높으므로 BaTiO_3 , PbTiO_3 등의 비정질 박막에

관한 연구도 진행되어 왔다^{3,4)}.

이중 BaTiO_3 계 세라믹스는 높은 저항율과 유전율을 가진 재료이기 때문에 condenser 등 넓은 분야에 이용되어 왔고⁵⁾, 순수한 BaTiO_3 는 10^{12} ohm·cm 이상의 상온 비저항 값을 갖는 절연체이지만 미량의 희토류 원소나, Y, Bi, Nb, Sb 등을 첨가하면 $10 \sim 10^5$ ohm·cm 정도의 상온 비저항 값을 갖는 반도체가 된다^{6,7)}. BaTiO_3 는 강 유전체에서 상유전체로의 상전이점에 해당하는 Tc 부근에서 비저항이 급격히 증가하는 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 특성을 나타내게 되며, PTCR 특성의 시작온도에 해당하는 Tc 점은 Ba를 Sr, Pb, Zr 등으로 치환하여 저온측 또는 고온측으로 변화시켜 sensor나 히로 부품으로 이용되고 있다⁸⁻¹⁰⁾.

또한 BaTiO_3 박막은 image 저장장소나 light-guide와 같은 Electro-optics 등^{12,43)}에도 이용되고 있으며, 비정질 BaTiO_3 박막을 1000 \AA 이하의 두께로 기판에 형성할 경우 높은 charge storage density와 낮은 누전율 때문에 DRAM으로 이용이 가능하다^{11,12)}. BaTiO_3 계 박막은 주로 진공증착, sputtering, 이온 증착법, 화학 증착법(CVD) 등에 의한 연구가 대부분을 이루며, sol-gel 법에 의한 박막의 제조는 극히 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 장비가 간단하고 성분비의 조절이 용이한 sol-gel 법을 이용하여 박막을 제조하였다. 한편 BaTiO_3 계에 관한 연구들 가운데 $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 계는 완전 고용체로서, 지금까지 Ti 대신 치환되어 첨가되어왔던 Sn이나 Zr에 비해 Ba(이온 반경 : 0.143 nm) 대신 첨가된 Sr(이온 반경 : 0.127 nm)이 이온 반경의 차가 크지 않으므로 구조적인 변위가 작아서 비교적 높은 유전율과 유전손실이 작으며 구조적 안정성을 갖기 때문에 근래 유전성 물질로서 널리 연구되고 있다^{13,14)}. 그러나 (Ba, Sr)TiO₃ 계 박막에 관한 연구는 드물어서 본 연구에서는 BaTiO_3 박막을 제조하여 여러가지 특성을 검토하였으며, 여기에 Ba 대신 Sr을 치환, 첨가하여 박막의 구조적 안정성 및 유전 특성을 개선하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

Ti-isopropoxide를 사용하여 졸을 제조하는 경우 Ti-alkoxide의 가수분해 속도가 매우 빨라서 박막 제조에 큰 어려움이 있다. 따라서 Ti-alkoxide의 가수분해 속도를 늦추기 위하여 glove box 안에서 질소 분위기 하에 acetylacetone을 첨가하여 킬레이트 화합물을 형성, 공기중에서도 비교적 오랜 시간 동안 안정한 졸을 얻었으며,

Table 1. Composition Rate of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ System.

Composition \ X range	0.2	0.4	0.6
Ba	0.8	0.6	0.4
Sr	0.2	0.4	0.6
Ti	1	1	1
iso-Propanol	40	40	40
Acetylacetone	1	1	1
Distilled water	1	1	1

여기에 Ba, Sr acetate 원료를 칭량하여 acetic acid에 녹여서 첨가하였으며, Ba 대신 Sr을 각각 20, 40, 60 mol%(이하 Sr 0.2, Sr 0.4, Sr 0.6)로 치환하여 첨가하였고, 본 실험에 사용된 원료의 조성비를 Table 1에 나타내었다. 박막의 제조는 dip-coating 법으로 행하였으며 박막의 인상속도는 10 cm/min으로 하였다. 열처리 온도는 표면의 유기물 및 휘발물질을 제거하여 결함없는 박막을 제조하기 위하여 500°C에서 10분간 유지하여 1차 열처리를 행하였다. 이 기판을 반복 코팅하기 위하여 앞의 방법과 똑 같이 열처리한 후 반복 코팅을 행하였다. 최종적으로 180°C/h의 승온 속도로 1100°C에서 3시간 유지하여 로빙하였으며 본 실험의 공정도를 Fig. 1에 나타냈다.

2.2. 분석 및 측정 방법

건조된 겔로부터 열적 거동을 통한 결정화온도와 유기물의 제거온도를 관찰하기 위하여 건조기에서 80°C로 48시간 건조시켜서 TG-DTA를 사용하여 열분석을 행하였고, UV-160 Spectrophotometer(Shimadzu 사)를 이용하여 soda-lime-silica slide 유리 위에 코팅한 박막의 두께와 조성 및 열처리 온도 변화에 따른 가시광 영역에서의 투과율 변화를 측정하였고, 건조겔을 열처리하여 미분한 후 KBr 법을 이용하여 적외선 스펙트럼 변화를 관찰하였다. 열처리 온도 조건과 조성에 따른 결정의 생성 및 성장을 규명하기 위하여 XRD(Rikaku Co. D-Max-1000)를 사용하여 측정하였고, 조성 및 열처리온도 변화에 따른 박막의 표면 미세구조 변화를 SEM(JEOL 사, JSM-5400 SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 조성 및 열처리 온도 변화에 따른 유전 상수와 유전 손실을 측정하기 위하여 sapphire 기판 위에 두께 약 0.4 μm인 박막을 코팅하여 열처리를 행하였다. 박막의 전극은 Ag 70/Pd30 alloy ink를 사용하여 spin coating 하였으며,

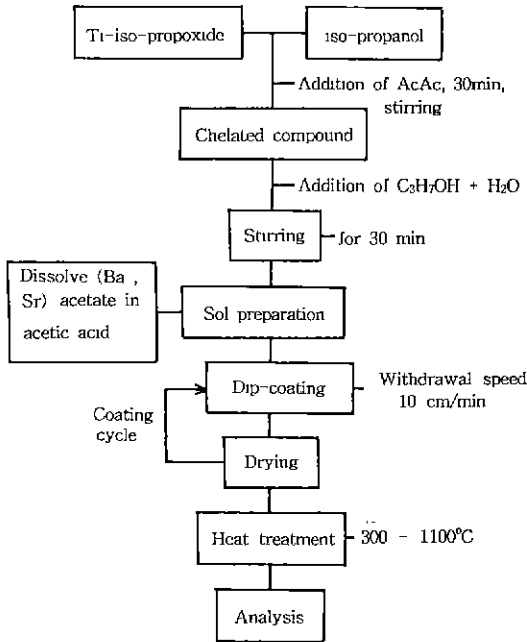


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure of (Ba, Sr)TiO₃ system.

전극의 크기는 ϕ 0.64 cm였다. 분석기기는 impedance analyzer(HP 4192)를 사용하여 1 kHz에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

Fig. 2는 BaTiO₃ 건조 gel을 열분석한 것으로서 100°C 부근의 흡열 peak와 중량 감소는 물과 acetic acid의 증발에 의한 것으로 생각되며, 400°C 부근의 발열 peak와 중량 감소는 alkoxide와 acetate기로부터 alcohol과 acetic acid의 유리에 따른 연소에 의한 것으로 생각되며, 600°C 부근의 발열 peak는 뒤의 XRD나 IR 결과에서도 나타낸 바와 같이 BaTiO₃의 결정화가 시작됨에 따른 것이다.

3.2. 졸의 점도 변화

Sol 제조 후 경과 시간에 따른 BaTiO₃ 계 sol의 점도 변화 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 12일 이상 경과시 용액에 침전이 형성되어 coating이 불가능하였지만 sol 제조시 2.5 centi poise였던 점도가 약 12일 정도까지 3 centi poise 이하로 유지되어 dip-coating 법으로 박막을 형성시 결합 없는 박막 제조가 가능한 약 4 centi poise

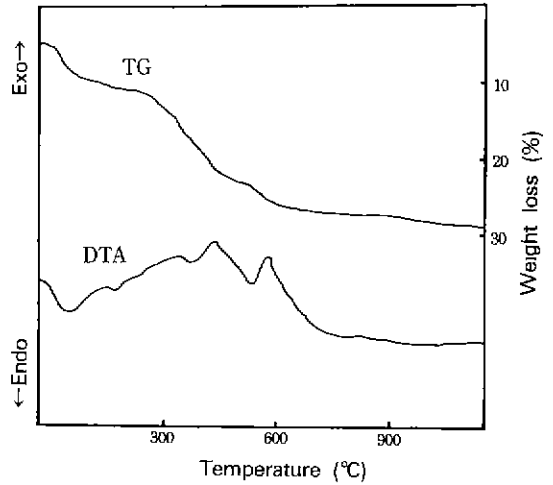


Fig. 2. TG-DTA analysis of BaTiO₃ system.

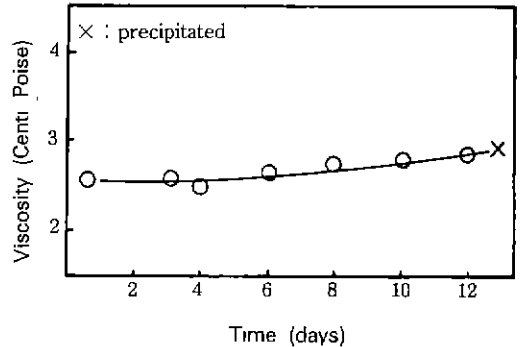


Fig. 3. Viscosity of coating solution of BaTiO₃ system as a function of time from preparation.

이하의 점도를 얻을 수 있었다. Fig. 4에 BST 계 sol의 건조 후 시간경과에 따른 점도 변화를 나타냈다. BaTiO₃ 계와 비교하여서는 전체적으로 sol의 안정화 유지 시간이 짧았으며 Sr의 치환량이 증가함에 따라 sol의 초기 점도도 2.5에서 3 centi poise 정도로 증가하였다. 또한 Sr의 치환량이 0.6 mol%인 경우에는 sol 제조 후 24시간 만에 침전물이 형성되어 그 이후에는 박막의 형성이 불가능하였다. 일반적으로 대부분의 acetate 용액은 pH가 basic이며, 따라서 coating 용액의 pH를 증가시켜서 결과적으로 TiO₂·nH₂O의 침전을 일으키므로 안정된 coating을 위해서는 acetic acid의 보정에 의하여 pH를 유지시켜 주어야 한다고 Cotten^{15,16)} 등은 보고하였다. 본 실험에서도 약간의 acetic acid를 추가, 첨가한 결과 sol의 안정화 유지시간을 증가시킬 수 있었다.

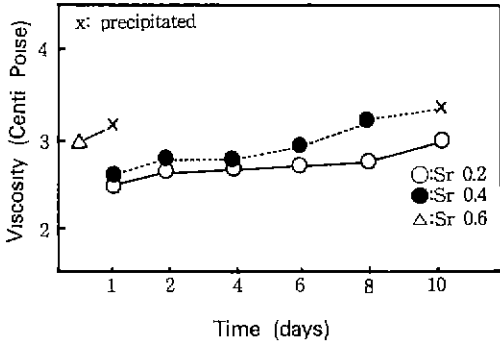


Fig. 4. Viscosity of coating solution of $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ system as a function of time from preparation.

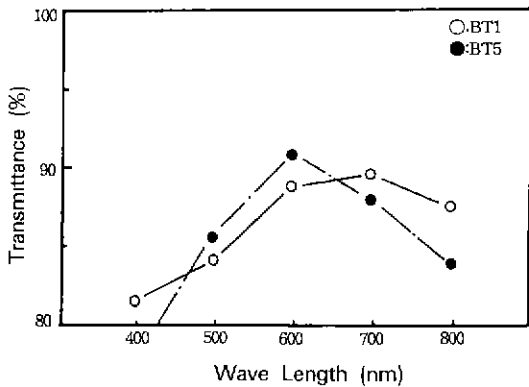


Fig. 5. Transmittance of BaTiO_3 (BT) thin films heat-treated at 500°C as a function of film thickness (BT1: 1 cycle, BT5: 5 cycle).

3.3. 가시광 영역에서의 투과율 변화

현미경용 slide 유리 위에 coating 하여 500°C 로 열처리한 BaTiO_3 박막의 coating 횟수 변화에 따른 가시광 영역에서의 투과율 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 한번 coating 한 경우 가시광 영역 전체에 걸쳐 80% 이상의 좋은 투과율을 나타냈고, 다섯번 coating 한 경우에는 400~500 nm와 700~800 nm 범위에서 박막 자체의 두께 증가로 인한 약간의 투과율 감소를 보였지만 한번 coating 한 경우와 마찬가지로 80% 이상의 고른 투과율을 보였다.

Fig. 6에 다섯번 coating 한 BaTiO_3 박막의 열처리 온도에 따른 투과율 변화를 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 500°C 까지는 별 다른 투과율의 감소가 일어나지 않았으나, 550°C 로 열처리한 경우에는 투과율이 약간 감소하였다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 앞질의 DTA 결과에서도 나타난 것처럼 미세 결정이

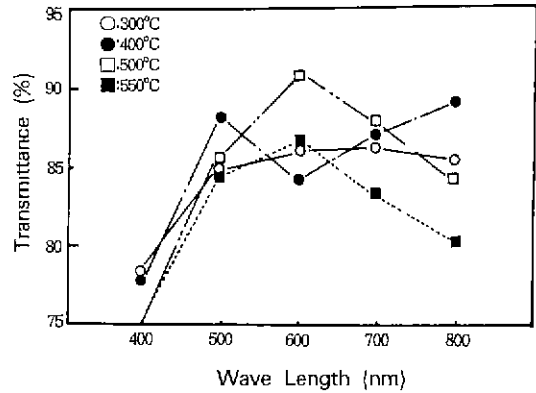


Fig. 6. Transmittance of BT5 thin films as a function of variation of heat-treatment temperature.

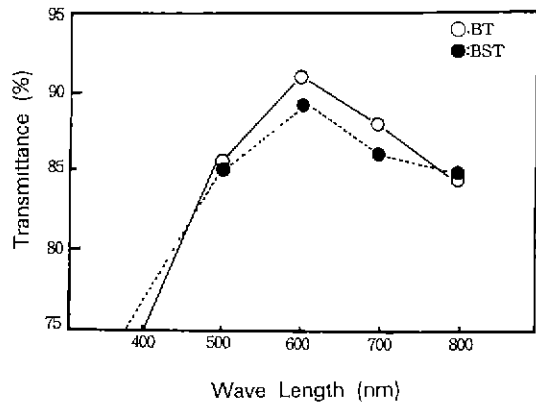


Fig. 7. Transmittance of BaTiO_3 and $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.4$) thin films heated at 550°C .

생성되기 시작하여 가시광 영역에서의 투과율을 감소시킨 것으로 생각된다. 현미경용 slide 유리 위에 coating 하여 550°C 로 열처리한 BaTiO_3 박막과 BST 박막의 투과율 변화를 Fig. 7에 나타내었다. BaTiO_3 박막과 비교하여서 Sr이 Ba에 치환되어 첨가된 BST 박막은 별 다른 투과율의 변화를 보이지 않고 80% 이상의 높은 투과율을 보였다. 그러나 약간 낮은 투과율 차를 보였는데 이는 앞의 sol의 점도 곡선에서 나타난 바와 같이 sol의 점도가 약간 높아서 이에 따라 박막의 두께가 증가됨에 따라 약간 투과율이 감소된 것으로 생각된다. 또한 BST 박막의 경우 투과율이 다른 방법으로 제조한 기존의 발표된 박막¹⁷⁾(90%)과 거의 비슷한 결과를 얻을 수 있어서 electro-optic의 응용도 가능하리라 생각된다.

3.4. 적외선 흡수 분석

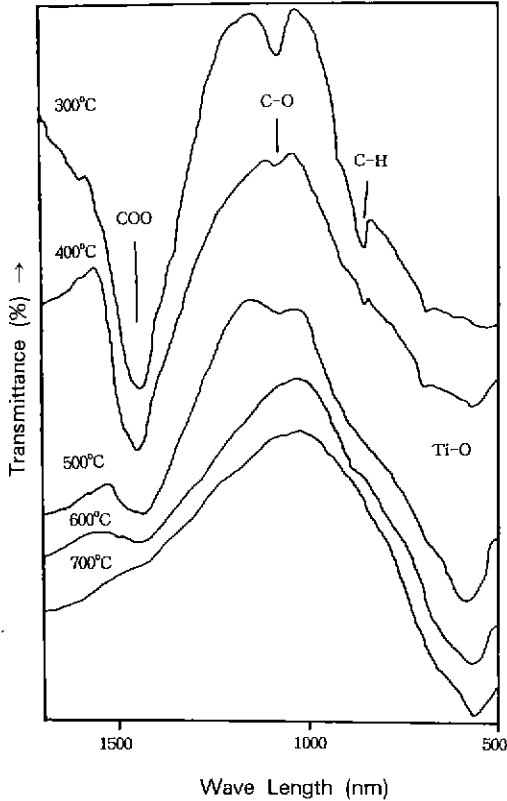


Fig. 8. IR spectra of BaTiO₃ gel heated at various temperature.

Fig. 8은 coating에 사용된 BaTiO₃ 용액에 건조한 후 KBr 법을 이용하여 측정한 IR 결과이다. 약 400°C 까지 존재하고 있던 1570 cm⁻¹와 1400 cm⁻¹의 COO- bond에 의한 흡수 peak 및 다른 유기물에 의한 흡수 peak(1050 cm⁻¹)가 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 사라졌다. 500°C로 열처리 함에 따라 유기물에 의한 흡수 peak는 거의 사라지고 Ti-O bond에 의한 흡수 peak(570 cm⁻¹)의 강도가 크게 증가하기 시작하였다. 이는 gel의 열분석 결과에서도 나타난 바와 같이 500°C의 열처리 온도에서 중간상의 분해가 활발하게 진행되어 결정화가 시작되기 때문으로 생각되며 열처리 온도가 600, 700°C로 증가함에 따라 강한 흡수대가 570 cm⁻¹(Ti-O bond)가 존재하였다.

3.5. x-선 회절 분석

Fig. 9에 sapphire 기판 위에 10회 coating 한 BaTiO₃ 박막의 열처리 온도 변화에 따른 x-선 회절 pattern의 변화를 나타내었다. 500°C까지는 비정질 상태로 존재하

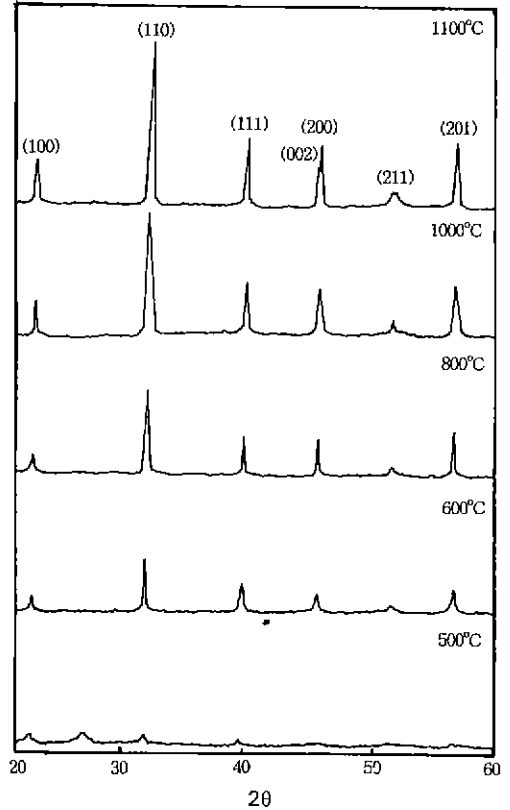


Fig. 9. XRD patterns of BaTiO₃ thin films heat-treated at various temperature.

던 박막이 600°C에서부터 결정이 생성되기 시작하여 열처리 온도가 증가함에 따라 결정이 점점 더 성장하다가 1100°C로 열처리한 경우 가장 크게 성장하였다. 한편 이 경우 다른 2차상은 발견되지 않았으나 1100°C로 열처리한 경우 (200) 피크의 중앙 왼쪽 모서리에 낮은 2θ 값에서 새로운 피크가 나타나기 시작하였다. 이는 (002) 피크로서 완전히 (200) 피크로부터 분리되지는 않았지만, 임방정에서 정방정으로의 상전이가 1100°C의 열처리에서 일어난 것으로 Uchino¹⁸⁾ 등은 설명하였다. 한편 본 실험에 있어서도, 1100°C로 열처리 하였을 때 평균 격자 상수 a=3.934 Å, c=3.975 Å로 정방성(c/a)은 1.0105로 1000°C로 열처리하였을 때의 정방성 값인 (c/a) 1.0076 보다 증가하였다(a=3.928, c=3.958). 이는 열처리 온도가 1000°C에서 1100°C로 증가함에 따라 임방정에서 정방정으로 상전이가 일어나기 때문으로 생각된다.

Sapphire 기판 위에 coating 하여 1100°C에서 3시간 동안 열처리한 BST 박막의 조성 변화에 따른 x-선 회절 peak 변화를 Fig. 10에 나타내었다. Tetragonal에서 보

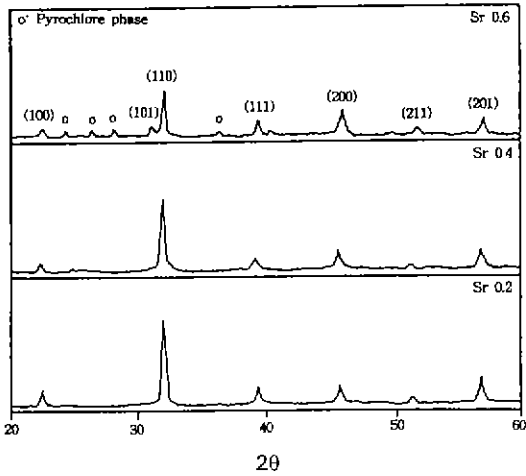


Fig. 10. Effect of composition on the XRD patterns of $(\text{Ba, Sr})\text{TiO}_3$ thin films heated at 1100°C .

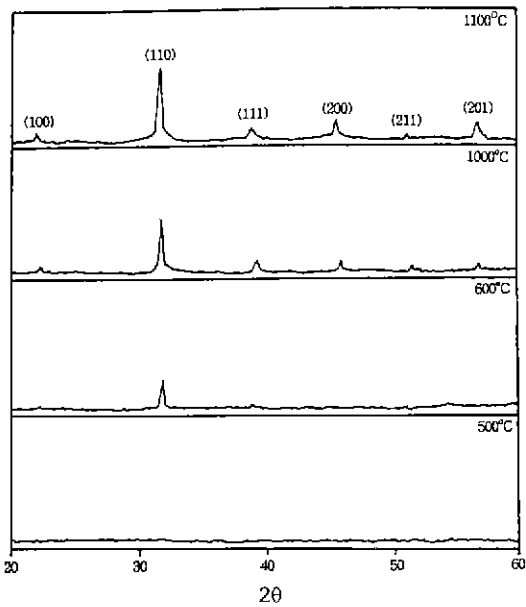


Fig. 11. XRD patterns of 0.4 mol% Sr doped BaTiO_3 thin films heat-treated at various temperature.

이는 주 peak인 (110)peak의 강도가 Sr 0.4 조성까지는 크게 성장된 상태로 별 다른 변화를 보이지 않고 있다가 Sr 0.6에서는 강도가 감소하고 상대적으로 (200)peak의 강도가 약간 커지는데 이는 제2상이 cubic 구조를 갖거나 tetragonal이 일부 cubic으로 상전이 되었기 때문이라고 생각되며, Sr의 치환량이 증가함에 따라 제2상(pyrochlore phase)이 많이 나타나 있었다.

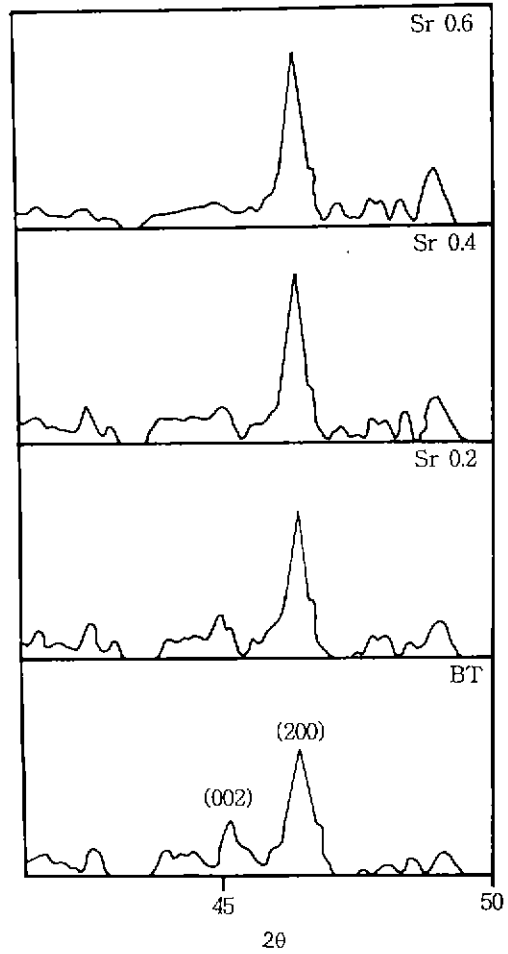
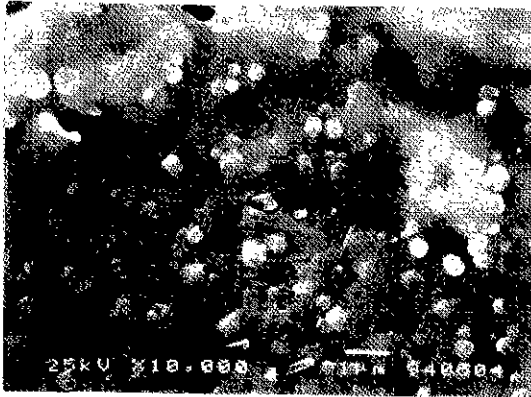


Fig. 12. XRD patterns of the (200) reflections of thin films as a function of composition heated at 1100°C .

한편 Sr 0.2의 경우에는 평균 격자상수 $a=3.942 \text{ \AA}$, $c=3.983 \text{ \AA}$ 으로 정방성 (c/a)이 1.0103이었지만, Sr 0.6의 경우에는 평균 격자상수 $a=3.939 \text{ \AA}$, $c=3.960 \text{ \AA}$ 으로 정방성(c/a)이 1.0053으로 상당히 감소하였다. 이는 Sr의 첨가량이 증가함에 따라 cubic 구조를 갖는 제2상의 존재 및 tetragonal이 일부 cubic으로 상전이 된 것으로 생각되며, 정방성의 감소로 구조적인 안정성은 증가하였으나, 제2상(pyrochlore phase)의 존재가 박막의 유전 특성에는 나쁜 영향을 미치므로¹⁹⁾, 본 실험에서는 Sr 0.4인 경우에 정방성(c/a)이 1.0072(평균 격자 상수 $a=3.931 \text{ \AA}$, $c=3.959 \text{ \AA}$)으로서 구조적인 안정성도 비교적 증가하였고, 제2상(pyrochlore phase)도 존재하지 않아서 박막의 유전 특성도 향상될

(a) 600(°C)



(b) 1100(°C)

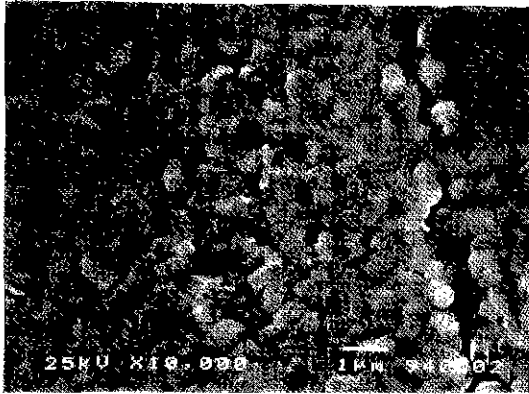


Fig. 13. SEM micrograph of BST thin films (Sr 0.4) coated on sapphire according to the heated temperature.

것으로 생각된다.

또한 Fig. 11에 sapphire 기판 위에 10회 coating 한 BST 박막 가운데 가장 좋은 peak pattern을 가진 Sr 0.4 sample의 열처리 온도 변화에 따른 결정화 경향의 변화를 나타낸 것이다. 500°C까지는 결정이 성장되지 않고 있다가 600°C에서부터 결정이 성장되기 시작하여 열처리 온도가 증가함에 따라 결정이 점점 더 성장하였다. 1100°C로 열처리하였을 때 평균 격자 상수 $a=3.931 \text{ \AA}$, $c=3.959 \text{ \AA}$ 으로서 정방성(c/a)이 1.0072인 tetragonal로서 BaTiO_3 박막의 경우($c/a=1.0105$)보다 정방성도 감소하였고, 제2상(pyrochlore phase)도 존재하지 않았다.

Fig. 12에 1100°C로 열처리하였을 때 각각의 조성 변화에 따른 (200) 면의 XRD 회절 패턴 변화를 나타냈다. Uchimo¹⁰⁾ 등에 의하면 1100°C의 열처리에 의하여 (200)

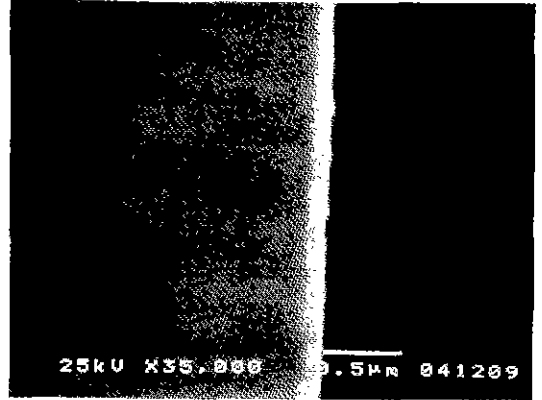


Fig. 14. SEM micrograph of the cross-section of the BST thin films (Sr 0.4) coated on sapphire (1 coating cycle, heated at 1100°C).

peak에서 (002) peak가 분할되어 나오면서 입방정에서 정방정으로의 상전이가 일어난다고 하였다. 본 실험에서는 Sr이 첨가되지 않은 BaTiO_3 계의 박막의 경우에는 (200) peak의 강도가 상대적으로 작고 (002) peak가 생성되어 있었으며, Sr의 첨가량이 증가할수록 (002) peak는 점차 사라지고 (200) peak의 강도는 증가하였다. 이에 따라 박막의 정방성도 1.0105 (BaTiO_3)에서 1.0053 (Sr 0.6)으로 감소되었다. 따라서 본 실험의 결과에서는 Sr의 첨가가 1100°C의 열처리에서 BaTiO_3 계 박막의 정방성을 감소시키는 것으로 생각된다.

한편 정방성이 다른 조성에 비해 비교적 큰 PbTiO_3 조성의 경우 소성시 격자 변위로 인한 내부 응력 때문에 미세 균열이 있는 것으로 알려져 있다. 이 때문에 정방성을 작게 할 경우 소성시 상전이점의 통과 과정에서 격자 변위로 인한 응력 발생을 줄일 수 있어 미세균열을 방지하는 효과가 있음을 기대할 수 있다. 또한 장유전체인 perovskite 상 이외에 존재하는 입방정의 pyrochlore 상의 생성은 박막의 유전 특성을 저하시키기 때문에, 현재까지 이 pyrochlore 상의 제거를 위한 많은 연구가 진행되고 있다¹⁰⁾. 따라서 본 연구에서는 Sr을 0.4 mol% 치환하여 첨가한 경우에 제2상도 존재하지 않고 또한 정방성도 낮출 수 있었기 때문에 박막의 유전 특성이 향상될 것으로 기대된다.

3.6. 표면 미세구조

Fig. 13에 열처리 온도 변화에 따른 BST 박막 중 Sr 0.4의 표면에서 결정성장의 모습을 관찰한 사진을 나타냈다. 600°C로 열처리시 미세 결정이 생성됐지만 결정

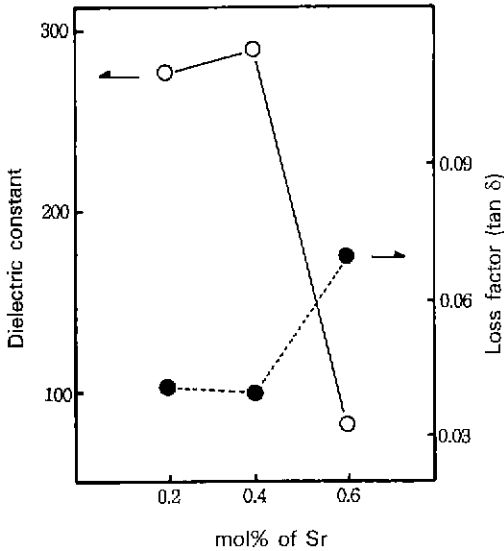


Fig. 15. Dielectric constant and loss factor of the BST thin films for Sr content at room temperature.

성장이 완전히 이루어지지 않아서 결정립이 뚜렷하게 보이지 않으며 이러한 결과는 앞절의 XRD 분석 결과와 일치하고 있다. 반면 1100°C로 박막을 열처리한 경우 결정 성장이 잘 되어 있고 비교적 치밀한 모습을 보여 주고 있으며 이는 열처리 온도 변화에 따른 XRD pattern의 결과와 잘 일치함을 보여준다. 한편 Fig. 14에 1회 coating 하여 1100°C로 열처리한 박막의 측면을 전자 현미경 사진으로 나타냈다. 박막의 1회 coating 시 두께는 약 0.15 μm 정도였으며 박막의 표면이 균일하게 형성되어 있었으며, 박막의 기판과의 계면도 치밀하게 이루어져서 부착상태가 매우 양호하였다.

3.7. 박막의 유전 특성

Fig. 15는 조성 변화에 따른 BST 박막의 상온에서의 유전 상수와 유전 손실의 변화를 나타낸 것이다. 상온에서의 유전 상수는 82~288이었으며, 1 kHz에서의 유전 손실(tan δ)은 0.04~0.07이었다. Sr의 치환량이 0.6 mol%에서는 유전 손실도 0.07로서 크고 유전 상수 값도 82로서 낮았다. 이는 XRD 결과에서도 나타난 것처럼 불균질 상에 의한 영향 때문이라 여겨지며 제2상(pyrochlore phase)으로 보이는 peak가 많은 sample에서는 유전율도 낮고 유전 손실도 커졌다. 따라서 본 실험에서는 앞절의 XRD 결과에서도 나타난 것처럼 Sr을 0.4 mol% 첨가했을 때 불균질상인 제2상이 존재하지 않고, 또한 점방성도 낮출 수 있어서 구조적 안정성도 기할 수 있

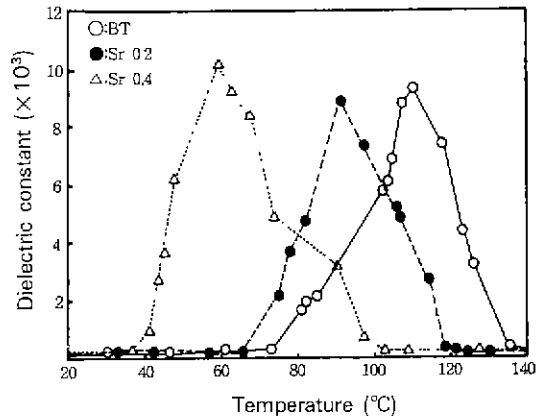


Fig. 16. Dielectric constant of the $(\text{Ba, Sr})\text{TiO}_3$ thin films according to temperature.

으며 유전 상수와 유전 손실도 각각 288, tan $\delta=0.04$ 로서 가장 좋은 특성을 얻을 수 있었다.

한편 Fig. 16에 Sr의 첨가량을 달리 했을 때, 1100°C로 열처리한 BaTiO_3 박막의 유전 상수값의 변화를 온도 변화에 따라 나타내었다. 박막의 상전이 온도(cure temperature)는 약 115°C였고, 이때 유전 상수값은 약 9.200 정도였으며, Sr의 첨가량이 0.2에서 0.4로 증가함에 따라 상전이 온도는 92°C (Sr 0.2)에서 60°C (Sr 0.4)로 감소하였다.

Moulson²⁰ 등에 의하면 BaTiO_3 계에 있어서 Ba^{2+} 대신에 Sr^{2+} 를 치환함에 따라 상전이 온도가 감소하는 반면, Pb^{2+} 를 치환하면 상전이 온도가 증가함을 보고하였다. 따라서 본 실험에 있어서도 Sr^{2+} 의 치환이 박막의 상전이 온도를 감소시킨 것으로 생각된다.

4. 결 론

Titanium(IV)isopropoxide를 출발 물질로 sol-gel 법을 이용하여 dip-coating 방법으로 BaTiO_3 계 유전성 박막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다

1. 가수분해 속도가 빠른 Ti iso-propoxide에 acetylacetone을 첨가하여 chelate 화합물로 만들어 안정화시켜서 coating 용액으로 사용하였으며, Sr과 Ba acetate는 acetic acid에 먼저 녹여서 혼합 용액으로 첨가하였으며, 졸의 점도는 Sr의 첨가량이 각각 0.2, 0.4 및 0.6으로 증가함에 따라 증가하였다.

2. 열처리 온도와 박막의 두께가 증가할수록 가시광 영역에서의 투과율은 감소하였으며, 박막의 투과율은 80% 이상이었으며 첨가제가 첨가된 $(\text{Ba, Sr})\text{TiO}_3$ 계의

박막도 매우 좋은 투과 특성을 나타냈다.

3. XRD pattern에 따르면 1000°C 이상에서 양호한 perovskite 구조를 갖고 있었고 Sr의 치환량이 증가할수록 정방정도 감소하였으나, pyrochlore 상이 생성되었다. Sr이 0.4 mol% 첨가된 경우에 1100°C로 열처리시 정방정도 감소하였고, pyrochlore phase도 존재하지 않았다.

4. BaTiO₃ 계에 Sr이 0.4 mol% 치환된 경우에 유전상수는 288이었고 유전 손실은 0.04로서 가장 좋은 특성을 얻을 수 있었다. 또한 BaTiO₃ 계의 박막의 상전이 온도는 115°C였고 Sr의 치환량이 증가함에 따라 상전이 온도는 감소하여 Sr이 0.4 mol% 치환된 경우에 상전이 온도는 약 60°C로 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 '93년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)과 '93년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다. 또 Sapphire 기관을 공급하여 주신 (주)남성세라믹스 손선기 사장님께 감사드립니다.

REFERENCES

- P. Li and T.M. Lu, "High charge storage in amorphous BaTiO₃ thin films," *Appl Phys Lett.*, **58**(23), 2639-2641 (1991).
- P. Li and T.M. Lu, "Direct observation of BaTiO₃ microcrystallites in thin amorphous BaTiO₃ films," *Appl Phys Lett.*, **59**(9), 1064-1065 (1991).
- A.R. Johnston, "Dispersion of electro-optic effect in BaTiO₃," *J Appl Phys.*, **42**(9), 3501-3507 (1971).
- S.B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer and K. El-Assal, "RF planar magnetron sputtering and characterization of ferroelectric Pb(Zr, Ti)O₃ films," *J. Appl Phys.*, **154**(11), 6601-6609 (1983).
- P.P. Phule and S.H. Risbud, "Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO₂ system," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1169-1183 (1990).
- T.F. Lin and C.T. Hu, "Influence of stoichiometry on the microstructure and positive temperature coefficient of resistivity of semiconducting barium titanate ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 531-536 (1990).
- D.Y. Wang and K. Umeya, "Electrical properties of PTCR barium titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 669-677 (1990).
- H.P. Chen and T.Y. Tseng, "The effect of cooling rate on the positive temperature coefficient resistivity characteristics of lanthanum-doped Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1483-1485 (1989).
- T. Ishihara, K. Kometani, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Mixed oxide capacitor of CuO-BaTiO₃ as a new type CO₂ gas sensor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(3), 613-618 (1992).
- H. Sun, L. Zhang and X. Yao, "Calculation of ultraslow dielectric relaxation of doped BaTiO₃ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2379-2382 (1992).
- P. Li, T.M. Lu and H. Bakhru, "High charge storage in amorphous BaTiO₃ thin films," *Appl Phys Lett.*, **58**(23), 2639-2641 (1991).
- P. Li and T.M. Lu, "Direct observation of BaTiO₃ microcrystallites in thin amorphous BaTiO₃ films," *Appl Phys Lett.*, **59**(9), 1064-1065 (1991).
- K.J. Yoon and S.J. Kang, "Chemical control of the grain boundary migration of SrTiO₃ in the SrTiO₃-BaTiO₃-CaTiO₃ system," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1641-1644 (1993).
- Naser J. Ali and Steven J. Milne, "Synthesis and processing characteristics of Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ powders from catecholate precursors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(9), 2321-2326 (1993).
- F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced inorganic chemistry," Wiley Interscience, pp. 656 (1988).
- L.C. Klein, "Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and speciality shapes," Noyes publications, New Jersey pp. 6-7 (1988).
- K. Sreenivas and A. Mansingh, "Structural and electrical properties of rf-sputtered amorphous barium titanate thin films," *J. Appl Phys.*, **62**(11), 4475-4481 (1987).
- K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose, "Dependence of the crystal structure on particle size in barium titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1555-58 (1989).
- K.T. Lee and H.D. Nam, "Effect of pyrochlore phase on electric properties for PNN-PT-PZ piezoelectric ceramics," *J. Kor Ceram. Soc.*, **31**(9), 1030-36 (1994).
- A.J. Moulson and J.M. Herber, "Electroceraamics," Chapman and Hall, London, 68-79 (1990).