

졸-겔법을 이용한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 박막의 제조 및 특성에 관한 연구

선계혁 · 윤희한 · 황규석 · 김병훈
전남대학교 공과대학 무기재료공학과
(1996년 5월 27일 접수)

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

Kye-Hyuk Seon, Hee-Han Yoon, Kyu-Seog Hwang and Byung-Hoon Kim
Dept. of Inorganic Mater. Eng., Chonnam Nat'l Univ.
(Received May 27, 1996)

요 약

본 연구에서는 sol-gel 법을 이용하여 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.5$)계 유전성 박막을 제조하기 위하여 Titanium(IV) isopropoxide ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)와 Pb, Sr acetate를 사용하여 sol을 만들었으며, dip-coating 방법으로 박막을 제조하였다. Sr의 첨가량이 증가함에 따라 sol의 안정도가 떨어져 35 mol%까지만 박막 제조가 가능하였다. 열처리 온도가 증가할수록 가시영역에서의 투과율은 감소하였으나, 60% 이상의 투과율을 나타내었다. 또한 Sr의 첨가량이 증가할수록 가시영역에서의 투과율은 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 30 mol%의 Sr을 함유한 박막을 600°C로 열처리하였을 때 가장 좋은 perovskite peak pattern을 얻을 수 있었으며, 유전상수(ϵ) 값은 280이었고, 유전손실($\tan \delta$)은 0.021이었다. 또한 Sr의 치환량이 증가함에 따라 박막의 상전이 온도(T_c)는 낮아졌다.

ABSTRACT

To prepare the dielectric thin films of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.5$) by the sol-gel process, titanium (IV) isopropoxide ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) and Pb, Sr acetate were used, therefore the thin films were fabricated by dip-coating method. Stability of the sol decreased with addition of Sr content, thin films could be fabricated up to 35 mol%. Over this range, precipitation of sol occurred, thin films couldn't be obtained. Transmittance of thin films at visible range decreased with the increase of heat-treatment temperature, but exhibited transmittance above 60% in all case. Moreover, transmittance of thin films at visible range slightly increased with of addition of Sr. When thin film containing 30 mol% strontium was heated at 600°C, the best perovskite phase was obtained. The dielectric constant (ϵ) was 280 and dielectric loss factor ($\tan \delta$) was 0.021. and curie temperature (T_c) decreased with the increase of addition of Sr.

Key words: Dielectric $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin film, Acetate, Dip-coating, Perovskite, Transmittance, Dielectric constant, Dielectric loss factor

1. 서 론

PbTiO_3 는 PZT 및 PLZT와 함께 (ABO_3) 계 Perovskite형 강유전체로서 압전 소자, 초전 소자, 전기 광학 소자 등으로서 다방면에 응용될 수 있다. 순수한 PbTiO_3 단결정을 flux 서냉법이나, 소결법으로 제조시 PbO의 휘발에 의한 많은 Pb의 결손과 상전이 온도(T_c)를 통과, 냉각시 cubic에서 tetragonal로의 상전이의 관련된 큰 수축에 의해 균열이 발생하며, 또한 다양한 소자에 응

용되는 bulk PbTiO_3 세라믹은 높은 작동 전압과 작은 구성 영역 등의 제약을 받는다. 따라서 이러한 장애의 제거를 위해 최근에는 sol-gel 법에 의한 PbTiO_3 세라믹 제조에 관한 연구와 함께 장치의 소형화 및 성능 향상을 위해 박막화하려는 연구가 많이 진행되고 있다¹⁻³. 제조된 PbTiO_3 박막은 Pyroelectric IR detector, IR sensor, Piezoelectric transducer 등으로 응용되고 있으며^{4,5} 최근에는 컴퓨터 산업의 비휘발성이고 높은 packing 밀도를 갖는 기억 소자로서 중요성이 증대되고 있다. 또한

electro-optic 물질⁶⁾로의 응용도 가능하며 이를 위해서는 높은 저항, DC operation, 빠른 반응 시간등 여러 가지 특성중 높은 광학적 투과율이 가장 우선된다. 그리고 다른 제조 방법들에 비해 sol-gel 법에 의해 박막이 더욱 용이하게 제조되어지며 우수한 강유전성을 갖고 있음을 보여왔다⁷⁾. 지금까지 광전 재료로 이용되는 PLZT 박막을 제외하고는 PbTiO₃계 박막의 응용에 관한 연구는 광학적 성질보다는 전기적 성질에 초점을 두고 수행되어 왔다^{8,9)}. 따라서 본 연구에서는 PbTiO₃계 박막의 제조시 PbO의 휘발로 인한 Pyrochlore 상의 생성¹⁰⁾이나, Pb/Ti의 nonstoichiometry로 인한 박막의 특성 저하를 방지하기 위하여 Pb와 이온 반경이 비슷한 Sr을 치환하여 박막을 제조하고, 박막의 전기적 성질과 아울러 박막의 광학적 성질도 개선해 보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 졸의 제조

TiO₂, PbO 및 SrO의 공급 원료로 각각 Aldrich사 특급 시약 Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Hayashi사 특급 시약 Pb(C₂H₃O₂)₂ · 3H₂O 및 Wako사 특급 시약 Sr(CH₃COO)₂ · 1/2H₂O를 사용 하였다. 안정한 TiO₂ sol을 얻기 위하여 glove box 안 질소 분위기 하에서 Titanium isopropoxide(Ti[OCH(CH₃)₂]₄)와 isopropanol((CH₃)₂CHOH)에 acetylacetone(CH₃COCH₂COCH₃)을 첨가하여 chelate 화합물로 만들어 안정화시켰으며, Pb와 Sr acetate 용액은 acetic acid(CH₃COOH)에 먼저 녹여서 혼합 용액으로 첨가하고 약 30분간 교반을 행하여 황색의 균질하고 안정한 sol을 제조하였다. 본 실험에 사용된 sol의 조성은 Sr이 Pb 자리로 치환된다는 가정하에 다음과 같은 화학식을 근거로 하여 x=0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.5로 Sr 양을 변화시켜 첨가하였고, 조성은 Table 1에 나타냈다.

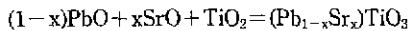


Table 1. Composition Rate of (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ System. (molar ratio)

Sample No	Sr-				
	0.1	0.2	0.3	0.35	0.5
Ti	1	1	1	1	1
Pb	0.9	0.8	0.7	0.65	0.5
Sr	0.1	0.2	0.3	0.35	0.5

2.2. 박막의 제조

Slide glass와 sapphire 기판의 세척은 먼저 NaOH(5 wt%) 수용액에 5분간 담근 후 꺼내서 증류수로 세척한 다음, iso-propanol에 침적시켜 초음파 세척기에서 30분간 세척하고, 이것을 다시 acetone으로 세척하여 사용하였다. silicon wafer 기판의 세척은 H₂O : H₂O₂ : HCl = 5 : 1 : 1(vol%)의 비율로 첨가하여 끓이면서 세척한 후 초음파 세척기에서 10분간 세척하고, 끓는 증류수 속에서 silicon wafer를 5분간 끓인 후 건조하여 사용하였다.

Pb 계열의 강유전성 박막을 silicon wafer 기판 위에 형성할 경우에는, Pb가 silicon wafer 기판 내부로 확산되거나 휘발하므로써 Pb와 Si가 반응하여 제면에 비정질의 Pb-silicate가 형성되는 것을 방지하기 위하여, silicon wafer 기판을 500°C로 30분간 pre-heating 하여 SiO₂ 열 산화막 층을 형성시켜 확산 방지막의 역할을 하게 하였다.

박막의 제조는 dip-coating 방법으로 행하였으며, 기판을 sol 용액에 담근 후, 기판이 완전히 wetting 되도록 1분간 유지한 후, 인상 속도 10 cm/min으로 끌어올려서 박막을 도포하였다. 제조된 박막은 300~900°C 범위에서 30분간 열처리를 행하였고 승온 속도는 10~20°C/min으로 하였다. Fig. 1에 본 실험의 공정도를 나타내었다.

2.3. 분석 및 측정 방법

박막 제조에 사용된 sol의 안정도를 확인하기 위하여, 모세관 점도계와 Rotating Viscometer를 사용하여 sol을 제조한 후 24시간 간격으로 약 20일 동안 측정하는 방법으로 시간에 따른 점도 변화를 조사하였다. 건조된

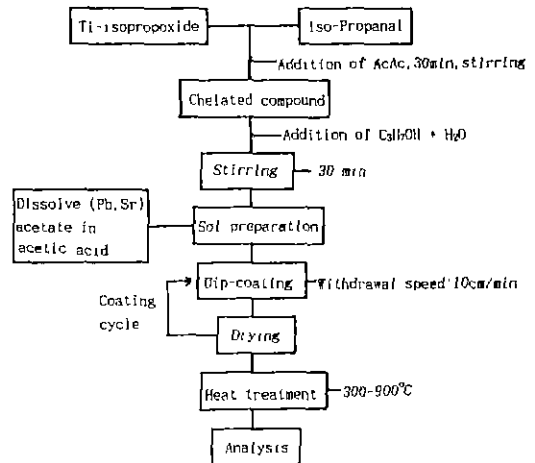


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure for preparation of (Pb_{1-x}Sr_x)TiO₃ thin film.

gel로부터 열적 거동을 통한 유기물의 제거 온도와 결정화 온도를 관찰하기 위하여 건조기에서 80°C로 48시간 동안 건조시킨 gel을 TG-DTA(Rikaku Co.)를 사용하여 열분석을 하였다. UV-160 Spectrophotometer(Shimadzu Co.)를 이용하여 slide glass 위에 coating 한 박막의 투과율을 측정하고, 이때 조성과 열처리 온도 변화에 따른 가시 영역에서의 투과율 변화를 측정하였다. 열처리 온도와 조성에 따른 결정의 생성 및 성장을 규명하기 위하여 XRD(Rikaku Co. D-Max-1000) 분석을 행하였다. 또한 SEM(JEOL Co. JSM- 5400 SEM)을 사용하여 박막의 표면 미세 구조 변화와 박막과 기판과의 부착 상태를 단면을 관찰하여 조사하였고, 조성 및 열처리 온도 변화에 따른 전기적 성질을 조사하기 위하여 stainless steel을 polishing 한 후 두께가 약 0.4 μm 인 박막을 coating 하여 열처리를 행하였다. 박막의 하부 전극으로는 stainless steel 기판을 이용하였으며, 상부 전극은 Fujikura kasei사의 D-500 Ag paste로 직경 0.64 cm가 되도록 도포한 후에 590°C에서 30분간 열처리하여 전극과 박막 간의 ohmic contact이 되도록 하였다. 분석 기기로는 Impedance analyzer(HP4192)를 사용하여 1 kHz에서 박막의 정전 용량(C)과 유전 손실($\tan \delta$)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 졸의 점도 변화

Fig. 2에 $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.5$)계의 sol 제조 후 경과 시간에 따른 점도 변화 곡선을 나타내었다. Sr을 0.1 mol과 0.2 mol 치환하는 경우에는 sol이 제조 후 약 20일 이상까지 침전없는 안정한 상태를 유

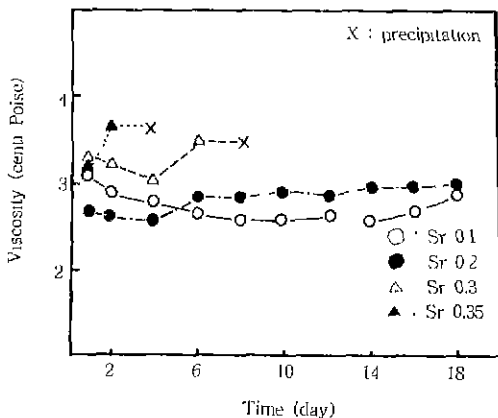


Fig. 2. Viscosity of coating solution of as a function of time from preparation (at 25°C).

지하였으며, sol의 초기 점도는 4 cP 이하로 dip-coating 방법을 이용하여 결함없는 박막을 제조하기에 아주 좋은 상태를 보였으며, 약 18일 이상까지 안정한 상태를 유지하였다. 그러나 Sr의 첨가량이 많아짐에 따라 졸의 점도도 약간씩 증가하였으며 Sr-0.3 및 Sr-0.35의 경우에는 Sol 제조 후 약 3일 정도까지는 코팅에 적합한 점도인 4 cP 이하의 안정한 상태를 유지하였으나 그 이후 침전이 일어났다. 그리고 Sr-0.5의 경우에는 sol 제조 후 약 12 시간 정도 안정한 상태를 유지하였으며 이후 침전이 일어났다. 일반적으로 대부분의 acetate 용액은 염기성이며, 따라서 coating 용액의 pH를 증가시켜서 결과적으로 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 의 침전을 일으키므로 안정된 coating을 위해서는 acetic acid의 보정에 의하여 pH를 낮추어야 한다고 F.A. Cotton 등^{10,11)}은 보고하였다. 본 실험에서도 과량의 acetic acid를 추가, 첨가한 결과 sol의 안정화 유지 시간을 증가시킬 수 있었다.

3.2. 열분석

$(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($x=0.3$) coating 용액을 gel화 하여 TG-DTA로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 80°C 부근의 흡열 peak는 입자 표면의 물리 흡착수의 탈수와 gel 내부에 잔존하고 있던 용매로 사용된 isopropanol 등의 휘발로 나타나는 것으로 생각되며, 300과 450°C 부근의 발열 peak는 가수 분해가 지속되면서 혹은 중축합 반응의 부산물로서 생성된 유기물의 연소로 나타나는 것으로 생각된다. 또 500~600°C 사이의 발열 peak는 산화물로 변하면서 결정의 생성이 시작되므로서 나타난 peak로 생각되어지며, 이때 중량은 약 24% 정도 감소하였다.

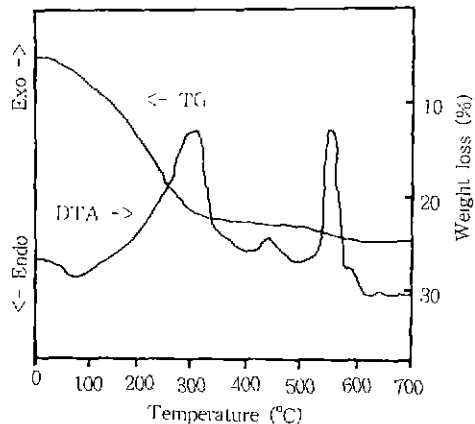


Fig. 3. TG-DTA analysis of dried gel $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($x=0.3$).

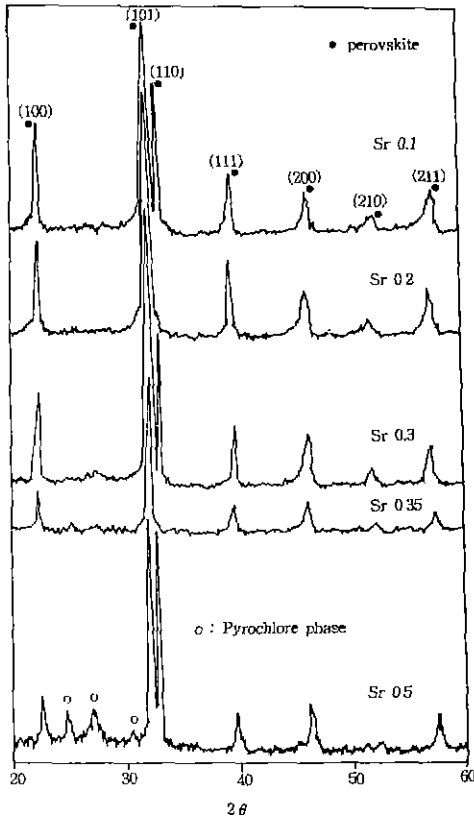


Fig. 4. Effect of composition on the XRD patterns of $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ thin films coated on Si-wafer heated at $600^\circ C$.

3.3. 박막의 결정화 거동

Silicon wafer(100) 기판 위에 $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.35, 0.5$)계 박막을 1회 coating하여 600 과 $700^\circ C$ 온도로 열처리한 박막의 조성 변화에 따른 결정 peak 변화를 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. $600^\circ C$ 로 열처리한 박막은 Sr을 0.35 mol까지 치환하였을 때는 perovskite 상만이 존재하였고, Sr이 0.5 mol인 경우에는 pyrochlore상이 나타났다. 이것은 Sr의 첨가량이 증가함에 따라 상대적으로 Pb의 양의 감소로 인한 것으로 보인다. $700^\circ C$ 로 열처리한 박막은 Sr이 0.2 mol 이상이 되면 pyrochlore 상이 나타나기 시작하였다. 이것은 열처리 온도가 높아짐에 따라서 PbO가 휘발하기 때문으로 여겨진다⁷⁾. 그러나 (101)면이 주 peak로서 (100) 면이나 (200) 면의 peak보다 크게 나타나긴 하였지만 모든 조성에 걸쳐서 (100) 및 (200) 면의 peak도 잘 성장되어 있어서 기판으로 사용된 silicon wafer의 배향성에 영향을 받은 것으로 생각된다. 본 실험에서 사용된 silicon wafer는

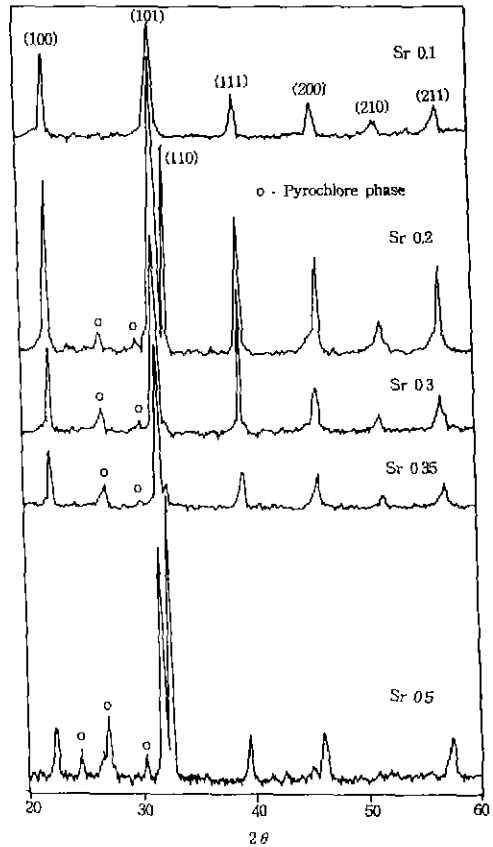


Fig. 5. Effect of composition on the XRD patterns of $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ thin films coated on Si-wafer heated at $700^\circ C$.

(100) 방향의 것으로 이로 인하여 고온 소성 과정에서 $(Pb_{1-x}Sr_x)TiO_3$ 박막이 (100) 방향으로 배향된 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 Silicon wafer(100) 기판위에서 1회 코팅한 박막 중에서 Sr이 0.3 mol 첨가 되었을 때 비교적 좋은 perovskite상을 보였으므로 이 조성을 선택하여 열처리 온도 변화에 따른 결정화 경향을 나타내었다. $600^\circ C$ 에서는 perovskite 상만이 존재하다가 $700^\circ C$ 에서 부터 pyrochlore 상이 나타났는데 이는 Fig. 5의 경우와 마찬가지로 박막의 열처리 온도가 높아짐에 따라 PbO가 휘발하기 때문인 것으로 생각되며, 전체적으로는 silicon 기판의 영향으로 (100) 및 (200) 면의 peak가 잘 성장되어 있었다. 한편 정방성이 다른 조성에 비해 비교적 큰 $PbTiO_3$ 조성의 경우 소성시 격자 변위로 인한 내부 응력 때문에 미세 균열이 발생하며, 강유전성을 나타내는 결정상인 perovskite 상 이외에 존재하는 입방정의 pyroch-

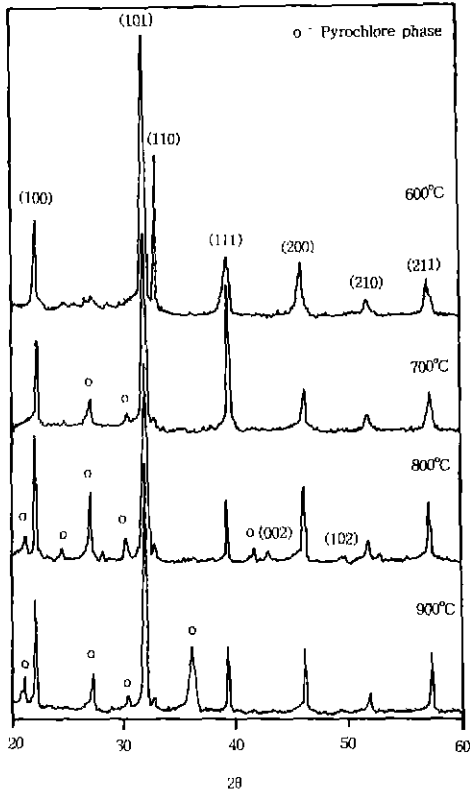


Fig. 6. Effect of heating temperature on the XRD patterns of $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{TiO}_3$ thin films coated on Si-wafer.

lore 상의 생성은 박막의 유전 특성을 저하시키기 때문에 현재까지 이 pyrochlore 상의 제거를 위한 많은 연구가 진행되고 있다¹³⁾. 따라서 본 연구에서는 Sr-0.3을 600°C로 열처리를 행하였을 때 비교적 높은 perovskite 상을 얻을 수 있었기 때문에 박막의 유전 특성이 향상될 것으로 기대된다.

3.4. 가시 영역에서의 투과율

Slide glass 기판 위에 coating한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2$)계의 열처리 온도 변화에 따른 가시 영역에서의 투과율 변화를 각각 Fig. 7 및 8에 나타내었다. 박막의 열처리 온도가 300에서 600°C로 증가함에 따라 가시 영역에서의 투과율은 점차 감소하는 경향을 나타냈으며, 이는 앞절의 열분석 결과에서도 나타난 것처럼 300과 450°C 부근에서 유기물과 휘발 물질의 휘발 및 500~600°C 사이에서 perovskite형 결정상의 생성 및 성장에 따라 결정화 경향이 증가하여 박막이 치밀화되기 때문에 투과율이 감소된 것으로 생각된다.

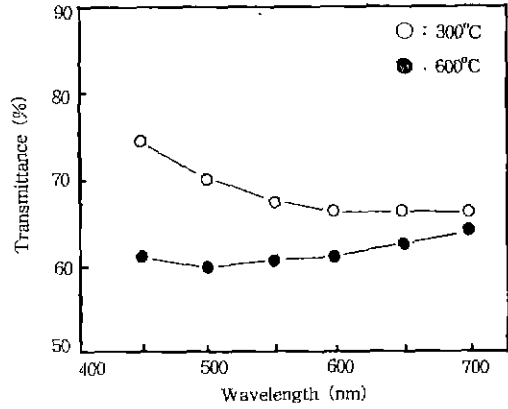


Fig. 7. Transmittance of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.1$) thin films as a function of heat treatment temperature.

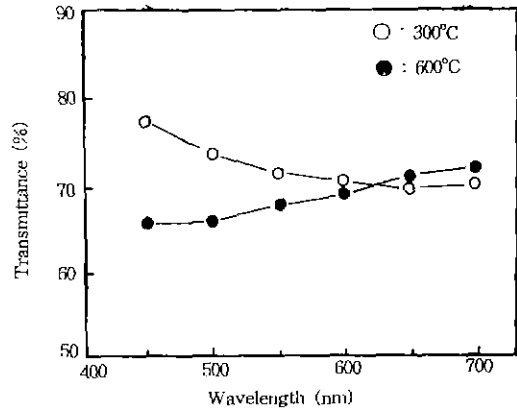


Fig. 8. Transmittance of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.2$) thin films as a function of heat treatment temperature.

Fig. 9에는 slide glass 기판 위에 coating한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.1, 0.2, 0.3, 0.35$)계를 600°C로 열처리 하였을 때 조성 변화에 따른 박막의 가시 영역에서의 투과율 변화를 나타냈다. 박막의 투과율은 Sr의 첨가량이 많아짐에 따라 약간 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 높은 polarizability를 갖는 Pb의 양이 줄어들어서 나타난 결과로 생각된다. 그리고 본 연구실에서 제조하였던 PbTiO_3 박막²¹⁾이 가시 영역에서 60% 이하의 투과율 값을 보이는데 비하여, $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 계 박막은 가시 영역에서의 전체적인 투과율이 60% 이상의 비교적 높은 값을 나타냈다.

3.5. 박막의 미세 구조

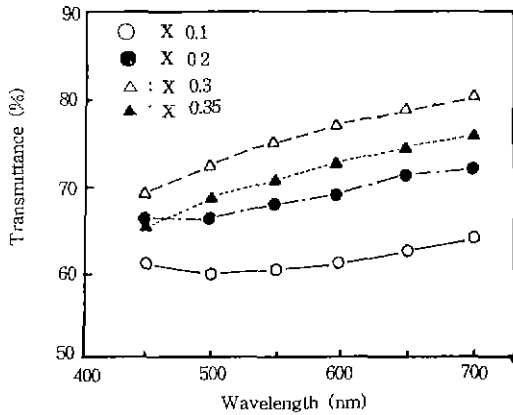


Fig. 9. Transmittance of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin films as a function of composition heated at 600°C .

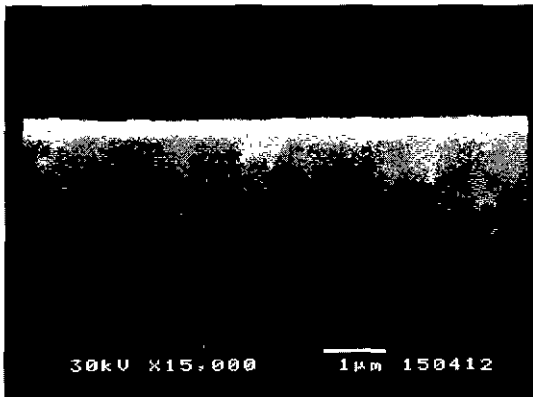


Fig. 10. SEM micrographs of cross section of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.3$) thin films coated on slide glass.

Fig. 10은 slide glass 기판 위에 3회 coating하여 500°C 에서 30분간 열처리한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.3$)계 박막의 단면을 주사형 전자 현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타내었다. 형성된 박막은 균일하게 분포되어 있었으며 박막의 두께는 약 $0.2\ \mu\text{m}$ 정도였고, 박막과 기판의 계면도 비교적 균일하게 형성되어 있었다.

그리고 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 계 박막을 silicon wafer 기판 위에 coating하여 600°C 로 열처리하였을 때 조성 변화에 따른 박막의 표면 미세 구조 변화를 Fig. 11에 나타내었다. Sr 0.1인 경우에는 결정들이 잘 생성 및 성장되지 못했고 박막의 표면에 미세한 기공이 관찰되는 것으로 보아 치밀한 상태가 아님을 알 수 있었다. 그러나 Sr 0.3인 경우에는 결정들이 비교적 치밀한 상태이고 결정의 크기도 약 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 정도로 균일하게 성장되어 있었

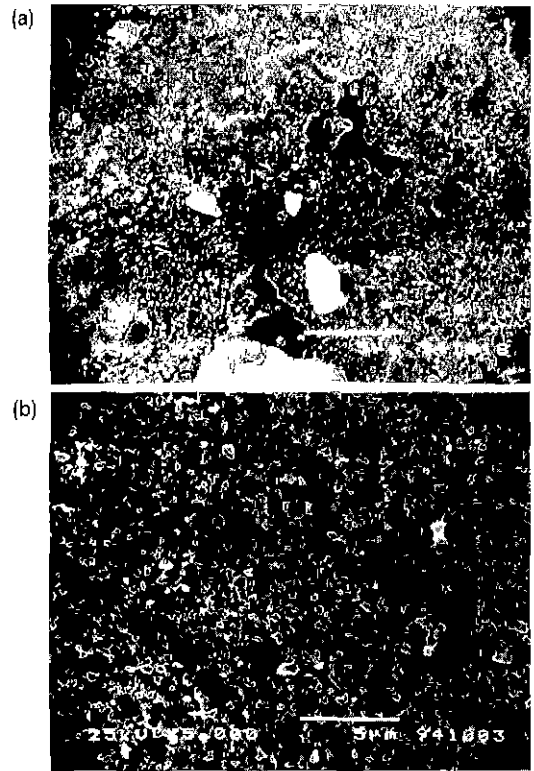


Fig. 11. SEM micrographs of the $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin films coated on slide wafer as a function of composition heated at 600°C . a) $X=0.1$ b) $X=0.3$

다. S.B. Desu¹⁴⁾ 등은 박막의 두께에 상관없이 박막의 미세 구조와 결정 입자들의 크기가 유전 특성에 영향을 준다고 보고하였다. 따라서 600°C 로 열처리하였을 때 Sr-0.3의 경우가 Sr-0.1의 경우보다 유전 특성에 좋은 결과를 나타내리라는 것을 예측할 수 있다.

Fig. 12에는 Sr-0.3인 박막을 silicon wafer 기판 위에 coating하여 $800, 900^\circ\text{C}$ 로 열처리하였을 때 표면 미세 구조 변화를 나타내었다. 앞의 600°C 의 경우와 비교해 보면 결정의 크기가 $0.2\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 정도로 균일하지 않았다. S.H. Wang¹⁵⁾ 등은 PbO의 첨가량이 많아짐에 따라 입계에서 PbO의 휘발에 의해 Ti-rich phase가 액상 소결을 증진시켜 입자들의 크기가 커진다고 보고하였다. 따라서 본 실험에 있어서는 PbO의 첨가량이 증가하지는 않았지만 열처리 온도의 증가에 따라 PbO의 휘발 때문에 상대적으로 Ti 성분이 많아져 커다란 불균일 입자가 생성된 것으로 생각된다.

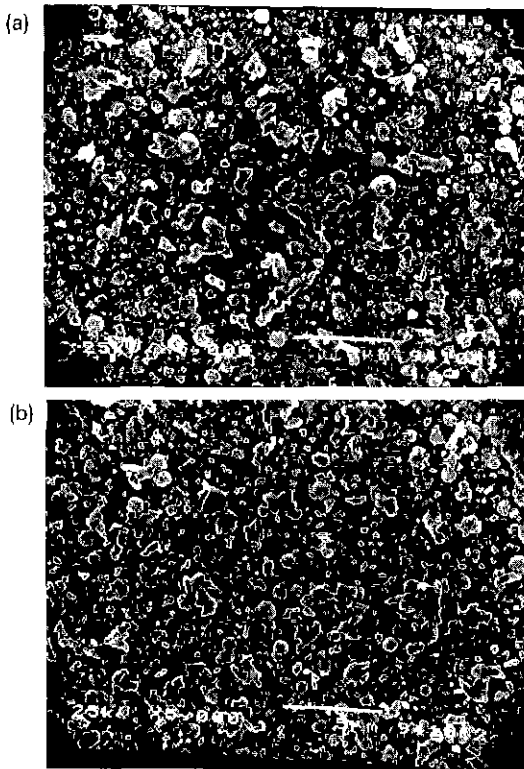


Fig. 12. SEM micrographs of $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0.3$) thin films coated on slide wafer as a function of heating temperature. a) 800°C b) 900°C

3.6. 박막의 유전 특성

Fig. 13과 14는 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 계 박막 중 Sr-0.1, Sr-0.3, Sr-0.5의 열처리 온도 변화에 따른 상온에서의 유전 상수와 유전 손실의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 13에서 유전 상수는 열처리 온도가 600에서 900°C로 증가함에 따라 점점 감소하였다. 이러한 열처리 온도의 증가에 따른 유전 상수 값의 감소는 XRD 결과에서도 나타낸 바와 같이 600°C에서는 perovskite 상만이 존재하였으나 열처리 온도가 증가함에 따라 PbO의 휘발로 인한 제 2상인 pyrochlore 상의 발생 및 성장과 Pb/Ti의 nonstoichiometry 때문에 유전 상수 값이 저하된 것으로 생각된다. 그리고 Sr-0.1보다 Sr-0.3의 경우에 유전 상수 값이 더 높았는데, 이는 앞의 SEM 사진 결과에서도 나타난 바와 같이 Sr-0.3의 경우에 Sr-0.1의 경우보다 더 균일하고 치밀한 입자 성장이 일어났기 때문인 것으로 생각되며, 앞에서 언급한 박막의 결정 입자들의 크기 및 균일성이 유전 특성에 영향을 준다는 이론¹⁴⁾과 잘 일치하고 있다. Fig. 14에서 유전 손실의 경우는 열처리 온

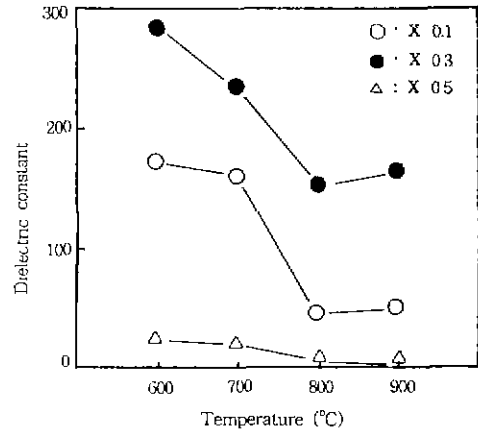


Fig. 13. Dielectric constant of the $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin films at room temperature according to the heat treatment temperature.

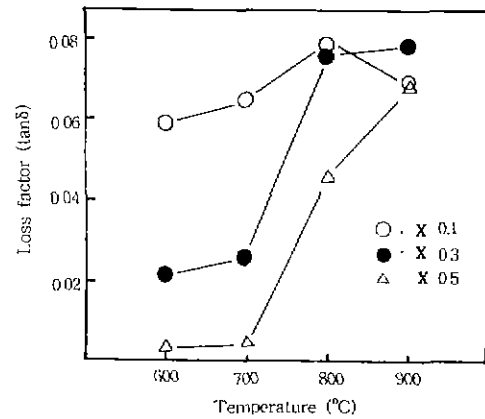


Fig. 14. Loss factor of the $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin films at room temperature according to the heat treatment temperature.

도가 600에서 900°C로 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈는데, 유전 손실은 전극과 박막의 접촉 영역에서의 계면 반응에 크게 좌우되므로¹⁶⁾ 온도가 높을 경우 계면 반응의 발생 확률이 높기 때문에 더 높은 유전 손실을 나타냈다고 생각된다. 결론적으로 Sr을 0.3 mol 치환할 때 600°C로 열처리시 높은 유전 상수($\epsilon=280$) 값과 낮은 유전 손실($\tan \delta=0.021$)을 갖는 유전성 박막을 얻을 수 있었다.

Fig. 15에 Sr의 첨가량을 달리했을 때, 600°C로 열처리한 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 계 박막의 유전 상수 값의 변화를 온도 변화에 따라 나타내었다. PbTiO_3 계에 있어서는 상전이 온도(T_c)는 약 498°C였고, 이때 유전 상수 값은 약

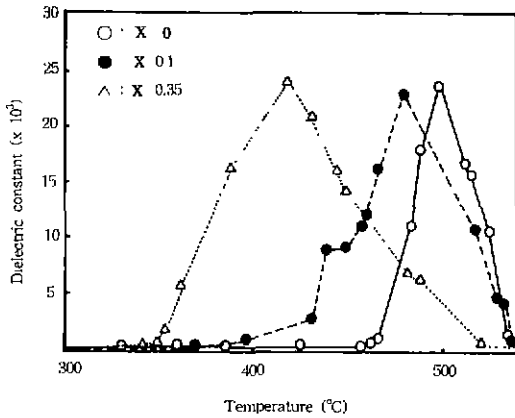


Fig. 15. Dielectric constant of the $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ thin films according to the temperature.

23,000이었다. Sr의 첨가량이 0.1에서 0.35로 증가함에 따라 상전이 온도는 $480^\circ\text{C}(\text{Sr} 0.1)$ 에서 $420^\circ\text{C}(\text{Sr} 0.35)$ 로 감소하였다. 이는 Pb^{2+} 에 치환된 Sr^{2+} 가 박막의 상전이 온도를 감소시킨 것으로 생각된다.

4. 결 론

Titanium isopropoxide($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)와 Pb 및 Sr acetate를 사용하여, sol-gel 법으로 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 계 유전성 박막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sr이 30 mol% 치환된 박막을 600°C 로 열처리하였을 때 perovskite 상탄을 얻을 수 있었다.
2. 열처리 온도가 높아질수록 가시영역에서의 투과율은 감소하였으나, 전체적으로 60% 이상의 투과율을 나타내었다. 또한 Sr의 첨가량이 증가할 수록 가시 영역에서의 투과율은 약간 증가하는 경향을 보였다.
3. $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ 계에 Sr이 30 mol% 치환된 박막을 600°C 로 열처리 때 유전 상수값은 280이었고, 유전 손실은 0.021로서 가장 좋은 특성을 얻을 수 있었다. 또한 PbTiO_3 계 박막의 상전이 온도는 498°C 였고, Sr의 치환량이 증가함에 따라 상전이 온도는 감소하여 Sr이 35 mol% 치환된 경우에 상전이 온도는 약 420°C 로 감소하였다.

REFERENCES

1. Y. Hayashi, and J.B. Blum, "Sol-gel derived PbTiO_3 ," Part 2 Structure control of monolithic gels, *J. Mat. Sci.*,

22, 2660-2665 (1987).
 2. K.D. Budd, S.K. Dey, and D.A. Payne, "The effect of hydrolysis on characteristics of PbTiO_3 gels and thin films," *Mat. Res. Soc. Proc.*, 73, 711-716 (1986).
 3. S.R. Gorkovich, and J.B. Blum, "Crystallization of amorphous lead titanate prepared by a sol-gel process," *Ferroelectrics*, 62, 189-194 (1985).
 4. S.G. Yoon, H.Y. Lee, and H.O. Kim, "Compositional analysis of lead titanate thin films by auger electron spectroscopy and their electrical properties," *Thin Solid Films*, 171, 251-262 (1989).
 5. M. Kitabatake, T. Mitsuyu, and K. Wasa, "Structure and electrical properties of amorphous PbTiO_3 thin films sputtered on cooled substrate," *J. Non-Cryst. Solids*, 53, 1-10 (1982).
 6. G.H. Haertling, "Electronic ceramics," edit. by L.M. Levinson, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, (1988) pp. 371-75.
 7. K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda, "Preparation of c-axis oriented PbTiO_3 thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties," *J. Appl. Phys.*, 60(1), 361-367 (1986).
 8. J.K. Lee, C.H. Kim, and H.J. Jung, "Capacitance voltage characteristics of sol-gel derived lead titanate thin films on a silicon substrate," *J. Mat. Sci.*, 2, 58-62 (1991).
 9. R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima and I. Ueda, "Pyroelectric liner array infrared sensed sensors made of c-axis-oriented La-modified PbTiO_3 thin films," *J. Appl. Phys.*, 63(12), 5868-5872 (1988).
 10. F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced inorganic chemistry," Wiley Interscience, 656 (1988).
 11. L.C. Klein, "Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes," Noyes publications, New Jersey, 6-7 (1988).
 12. K.S. Hwang, B.W. Yoo, and B.H. Kim, "Study on crystallization of PbTiO_3 thin films by the sol-gel method," *J. Kor. Asso. Cryst Growth*, 4(2), 199-209 (1994).
 13. 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), 1030-1036 (1994).
 14. S.B. Desu, C.H. Peng and P.J. Schuele, "Size effects in sputtered PZT thin films," MRS Spring Meeting (1990).
 15. S.H. Wang, F.S. Hwang and T.Y. Tseng, "Fabrication of high-curie point barium-lead titanate PTCR ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(9), 2767-2770 (1990).
 16. J.M. Herbert, "Ceramic dielectrics and capacitors," Gordon and Breach Science Publishers, 9-11 (1985).