

## 금속유기물증착법에 의한 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 박막의 제조

### Fabrication of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Thin Film by Metalorganic Deposition

조 경호\*, 우 동찬, 박 철우, 이 회영, 남 효덕\*

영남대학교 무기재료공학과, 전자공학과\*

Kyeong Ho Cho\*, Dong Chan Woo, Cheol Woo Park, Hee Young Lee, Hyo-Duk Nam\*

Departments of Materials Science and Engineering and Electronic Engineering\*,

Yeungnam University.

#### Abstract

Using metalorganic deposition technique,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  precursor solution was deposited on platinumium coated  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  substrates by spin-coating process. Crystalline and crack-free films of  $\sim 0.2\mu\text{m}$  thickness were successfully fabricated on the above substrate from four different types of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  precursor solutions by proper heat treatment in the temperature range of  $700^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ .

Microstructure and X-ray diffraction analysis of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin film showed that the crystallization temperature and the preferred orientation of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin film were strongly dependent on the precursor used.

#### 1. 서론

강유전체중에서 큐리온도가 높은 재료는 고온 압전재료로 알려져 있으며, 반응성유체에 대한 노즐형태조정, 소용돌이 유동의 억제, 연소제어 등에 사용되는 압전액츄에이터로 사용되고 있다.<sup>1~2)</sup> 저온에서 사용되는 압전 또는 전액츄에이터가 용도에 따라서 벌크 또는 박막으로 제조되는 것과 마찬가지로 고온 압전재료도 고온 구조물에 박막으로 사용될 수 있다.

일반적으로,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 형 유전체의 대부분은 유전특성이 좋지 않은 Pyrochlore상으로 알려져 있고, PZT계 세라믹의 제조에서는 Pyrochlore상의 형성을 억제하는 것이 압전특성을 향상시키는 관건으로 알려져 있다. 그러나,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 형 유전체 중에서도  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 는 고온에서 우수한 압전특성을 가진 강유전체로 알려져 있으며, 전세계적으로도 박막에 대한 연구는 비교적 최근해야 시작되었다.<sup>3)</sup> 이에 착안

하여 본 연구에서는 금속유기물중착법을 이용하여 양질의  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  박막을 제조하고자 하였다.

본 연구에서 사용한 금속유기물중착법은 성분 금속유기물을 액체 상태로 혼합하여 기판위에 Dipping 또는 Spin-Coating 으로 혼합액체를 도포한 후 고온에서 열분해하여 안정한 산화물박막을 얻는 방법이다. 이 방법의 장점은 조성조절이 용이하고, 균일한 막을 얻을 수 있으며, 간단한 장치에 의하여 박막을 만들 수 있다는 점을 들 수 있다. 한편, 이 방법의 단점은 Sol-Gel 박막과 마찬가지로 비교적 값이 비싼 금속유기물을 사용하여야 하며, 코팅된 막속에 유기물의 함량이 커서 열처리시 수축이 많이 일어나서 치밀한 막을 제조하기가 쉽지 않은 점을 들 수 있다.

본 연구에서는 다양한 금속 유기물 전구체를 이용한  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  박막을 제조한 후, 여러온도에서 열처리를 함으로써 전구체의 종류 및 열처리 온도에 따른 박막의 결정화거동을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 전구체 준비

본 연구에서는 다음과 같은 3 종류의 Ti 전구체(표 1)와 2 종류의 La 전구체(표 2)를 사용

Table 1. Preparation of Ti precursors

Symbol	Ti Precursor
T1	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ → $\text{Ti}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2]_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
T2	$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{HOOC}_{10}\text{H}_{19}$ → $\text{Ti}(\text{OOC}_{10}\text{H}_{19})_4 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
T3	$\text{Ti}(\text{CH}_3\text{O})_4 + 2\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$ → $(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2\text{Ti}(\text{CH}_3\text{O})_2 + 2\text{CH}_3\text{OH}$

Table 2. Preparation of Ti precursors

Symbol	La Precursor
L1	$\text{La}(\text{OOC}_7\text{H}_{15})_3$ in hexane
L2	$\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 3\text{NH}_4\text{OOC}_{10}\text{H}_{19}$ → $\text{La}(\text{OOC}_{10}\text{H}_{19})_3 + 3\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$

Table 3. Preparation of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  precursors

Symbol	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Precursor	Symbol	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Precursor
#1	L1+T1	#3	L1+T3
#2	L1+T2	#4	L2+T3

하여 서로 다른 4 가지의  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  전구체(표 3)를 제조하였다.

### 2-2. 박막 제조

각기 다른 종류의 전구체 용액을 Pt/SiO<sub>2</sub>/Si(100) 기판위에 spin-coating(3000 rpm, 30 sec) 에 의해 도포한 후 300℃ 에서 15분동안 baking을 하였으며 1000Å 이상의 제조하기 위하여 이를 여러 번 반복 실행하였다.

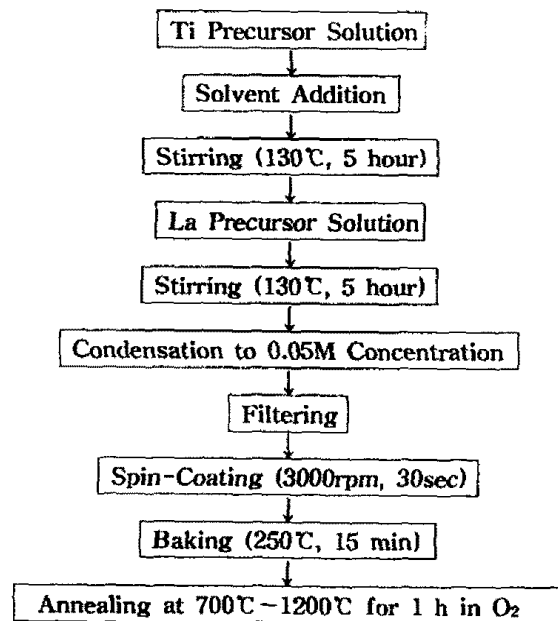


Fig. 1 Flow chart of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  thin film fabrication by MOD process

도포가 완성된 박막은 700°C ~ 1200°C 범위의 여러 온도에서 산소분위기하에서 각각 1시간씩 열처리를 하였으며, 전반적인 실험과정을 그림 1에 도식적으로 나타내었다. 열처리된 박막의 결정구조는 X선 회절분석(Cu K $\alpha$  선)을 사용하여 분석하였으며 박막의 두께 및 미세구조는 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 Pt/SiO $_2$ /Si(100) 기판위에 전구체 용액을 코팅한 후 열처리하기 전의 XRD 측정 결과이다. 여기서는 40°와 70° 근처에서 두 개의 회절선이 나타났는데 이는 Si(400)과 Pt(111)에 해당되는 회절선이다.

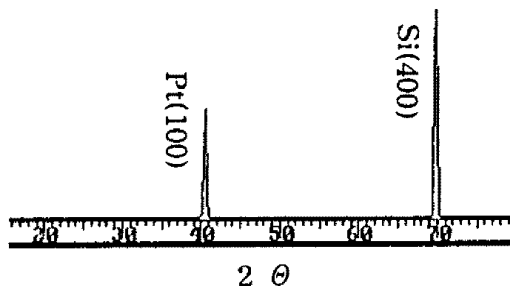


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of La $_2$ Ti $_2$ O $_7$  thin films before annealing.

그림 3은 앞의 표 3에서 나타난 전구체 용액중에서 Lanthanium 2-ethyl-hexanoate을 La 전구체로 고정시키고 두 종류의 Ti 전구체를 이용하여 700°C ~ 1000°C의 온도 범위에서 열처리한 박막의 XRD 측정 분석 결과이다. 전구체 #1의 경우, 즉 Titanium ethoxide의 용매로 2-ethyl-hexanoic acid를 사용한 경우는 700°C에서부터 (212)면의 회절선이 작게 나타나기 시작하였으며 열처리 온도가 높아질수록 회절강도는 강하게 증가하는 경향을 보였다.

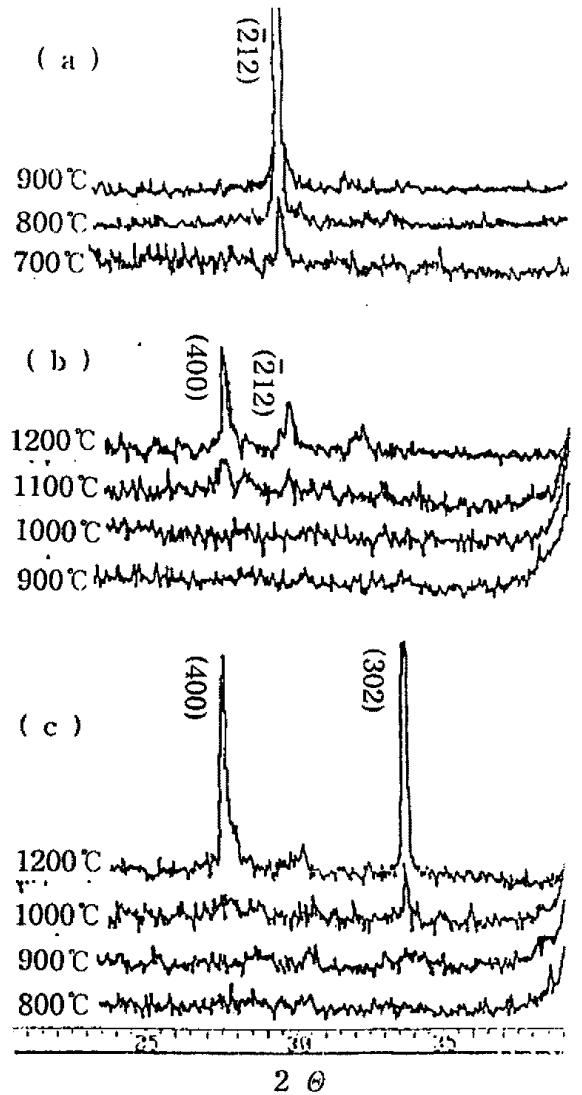


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of La $_2$ Ti $_2$ O $_7$  thin films fabricated from different precursors.

(a) #1 (b) #2 (c) #3

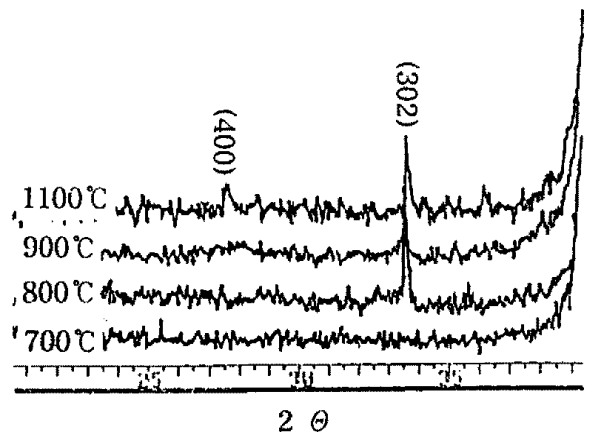


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of La $_2$ Ti $_2$ O $_7$  thin films with precursor #1.

반면에, 용매로 Neodecanoic acid 를 이용한 전구체 #2 를 이용하여 막을 제조한 경우는 앞의 전구체와는 달리 1000℃ 의 열처리온도에서도 전혀  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  박막의 회절선이 보이지 않다가 1100℃ 에서부터 작으나마  $(\bar{2}12)$ 면과 2-ethyl-hexanoic acid 을 용매로 사용한 경우는 보이지 않았던 (400)면이 나타남을 볼 수 있었다. 그리고 Ti 전구체로 Titanium methoxide 를 용매로 Neodecanoic acid 을 이용한 경우를 보면, 1000℃ 부터 (400)면과 새롭게 (302)면이 관측되었다. 위의 결과에서 Ti 전구체의 종류뿐만 아니라 같은 전구체를 이용하더라도 전구체 용액 제조시 사용한 용매가 같지 않으면 우선 배향되는 면이 달라질 수 있음을 알 수 있었다. 즉 Neodecanoic acid 가 용매인 경우는 2-ethyl-hexanoic acid 가 용매인 경우와 비교하여 (400)면이, 또한 Titanium methoxide 경우는  $(\bar{2}12)$ 면이 우세한 반면에, Titanium methoxide 가 이용된 전구체의 경우는 (302)면이 우선배향되었다. 따라서 La 전구체로 Lanthanum acetate 를, 그리고 Ti 전구체로 Titanium methoxide 를 선택하고 용매로 Neodecanoic acid 를 이용하는 전구체 #4 와 같은 경우는, 달라진 La 전구체의 영향은 알 수 없지만 위의 결과를 바탕으로 Titanium methoxide 에 의한 (302)면, Neodecanoic acid 에 의한 (400)면이 우선배향될 것으로 예상할 수 있으며 그 결과는 그림 4 에 나타나 있다. XRD 패턴을 보면 앞의 추측대로 900℃ 부터 (400)과 (302)면이 우선배향되고 있음을 확인할 수 있으며 이 경우에는 비록 La 전구체는 달라졌지만 우선배향되는 면에는 큰 차이가 나타나지 않았다.

#### 4. 요약 및 결론

다양한 금속 유기물 전구체를 이용하여  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  박막을 제조한 후, 결정화 기동을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 4 종류의 서로 다른 금속 유기물 전구체를 이용하여 XRD 상으로부터 단일상의  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  박막을 제조할 수 있었다.
- ② 전구체와 용매의 종류에 따라 결정화 온도와 우선 배향되는 면이 달라질 수도 있음을 확인하였다.

Precursor	Crystallization Temp.(℃)	Preferred Orientation
#1	<700	$(\bar{2}12)$
#2	1100	(400), $(\bar{2}12)$
#3	1000	(400), (302)
#4	900	(400), (302)

#### 감사의 글

본 연구는 한국 과학 재단 연구비 지원(과제 번호 951-0803-021-2)에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

1. B. Jaffe., R. S. Routh and S. Arzullo, J. Appl. Phys., 25, 809 (1954).
2. S. S. Chandratreya., R. M. Fulrath and J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc, 64, 422 (1982).
3. S. Nanamatau. M. Kimura and T. Kawamura., J. Phys. Soc. Japan, 38(3), 817 (1975).