

솔-젤 회전 코팅법을 이용한 강유전성 BaTiO₃ 박막제조

배호기 · 고태경

인하대학교 무기재료공학과
(1994년 4월 29일 접수)

Preparation of Ferroelectric BaTiO₃ Thin Film Using Sol-Gel Spin Coating Process

HoGi Bae and Taegyung Ko

Dept. of Ceramic Engineering, Inha Univ.,
(Received April 29, 1994)

요 약

BaTi-에톡사이드 솔용액을 사용하여 강유전성 BaTiO₃ 박막을 제조하였다. 사용된 솔용액은 BaTi-에톡사이드를 부분수화하여 얻었고 수화시 촉매로는 암모니아를 사용하고 에틸렌글리콜을 첨가제로 사용하였다. BaTiO₃ 박막은 회전속도 2500 rpm에서 솔용액을 Si(100) 기판위에 3회 연속으로 회전코팅하여 코팅막을 입힌 후 이를 700°C에서 30분간 열처리하여 제조되었다. 열처리 후, 박막의 두께는 $0.200 \pm 0.010 \mu\text{m}$ 이었으며 입자크기는 $0.059 \mu\text{m}$ 이었다. 다른 한편으로, 전기적 특성은 따로 Au증착된 silicon 위에 준비된 BaTiO₃ 박막에 대하여 측정되었다. 이 박막의 실온에서 유전율 및 손실계수는 각각 150~160, 0.04이었으며, 측정조건은 인가 주파수 10 kHz 및 전압 0.1 V이었다. 온도에 대한 유전특성의 변화에서, 정전용량은 BaTiO₃의 정방정에서 입방정의 상전이 온도에 해당하는 125°C 부근에서 급격히 증가하며, 손실계수는 최대가 되는 현상이 관찰되었다.

ABSTRACT

Ferroelectric BaTiO₃ thin film was produced using BaTi-ethoxide sol. This sol was prepared from BaTi-ethoxide by a partial hydrolysis with ammonia as a basic catalyst and ethylene glycol as a chelating agent. BaTiO₃ thin film was prepared from three continuous spin-coating layers of the sol on bare Si(100) wafer at 2500 rpm followed by pyrolysis at 700°C for 30 min. After the heat treatment, the film was $0.200 \pm 0.010 \mu\text{m}$ thick and its grain size was $0.059 \mu\text{m}$. On the other hand, electrical properties were measured for BaTiO₃ thin film separately prepared on Au-deposited silicon wafer. The dielectric constant and loss of the BaTiO₃ thin film at room temperature was 150~160 and 0.04 respectively, which was measured at 10 kHz and oscillation level of 0.1 V. In the measurements of the dielectric properties at high temperatures, it was observed that the capacitance of the thin film increases steeply, while the dielectric loss reaches maximum around 125°C, which corresponds a phase transition from tetragonal to cubic BaTiO₃.

1. 서 론

BaTiO₃ 박막은 메모리소자용 캐패시터(capacitor) 및 전기광학적 성질을 이용한 위상변조기(phase modulator), 주파수 변조기(couplers), 광통신 부품(optical communication element) 등에 응용된다¹⁾. BaTiO₃ 박막의 제조법으로는 이온빔 스퍼터링(ion beam sputtering)²⁾, 고주파 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering)³⁾ 등의 진공증착법과 최근에는 유기금속 화학기상증착법

(MOCVD)⁴⁾, 레이저 증발증착법(laser ablation)⁵⁾, 솔-젤 코팅(sol-gel coating)법⁶⁻¹⁴⁾ 등이 알려져 있다. 여러 가지 박막제조 방법중 솔-젤 코팅법은 화학양론적 조성, 분자크기의 균질한 혼합, 고순도, 첨가제의 용이한 혼합 등의 솔-젤 합성법의 장점¹⁵⁾을 그대로 박막에 도입할 수 있고, 일시에 넓은 면적을 코팅할 수 있고 저렴한 장비 가격 등의 많은 잇점이 있어 이에 대하여 많이 연구되고 있다.

지금까지 솔-젤 반응을 이용한 BaTiO₃ 박막제조는 Ba

금속원으로서 Ba-하이드록사이드⁸⁾, Ba-아세테이트^{11,16)}와 Ba-알콕사이드^{10,12~14)}를, Ti 금속원으로서 주로 Ti-알콕사이드를 출발원으로 하여 이루어져 왔다. 일반적으로, BaTiO₃ 박막의 강유전성은 열처리온도가 1,000°C 이상¹¹⁾에서, 혹은 구성입자가 1 μm보다 큰 박막¹²⁾에서 보고되고 있으며, 600~800°C 열처리온도에서 제조된 박막은 상온에서 상유전성을 가지며, 0.02~0.05 μm 범위의 입자크기를 가지는 것으로 보고되고 있다^{7~10,13,14)}.

솔-겔 합성에서는 출발물질의 선택과 이에 따른 솔의 구조적 특성은 최종 산화물의 재료물성에 영향을 줄 수 있다. BaTiO₃의 경우, 바륨과 타이타늄간의 이중금속 알콕사이드를 형성하면 솔은 보다 균질한 고분자를 이루게 되어 열처리시 보다 낮은 온도에서 균질한 산화물을 형성할 수 있다. 특히, Ba-에톡사이드와 Ti-에톡사이드는 Ba과 Ti간의 전기음성도 차이가 크고 알콕시(OC_nH_{2n+1})기가 같으며 알킬기(C_nH_{2n+1}) 구조가 단순하여 실온에서 이중금속 알콕사이드를 형성할 가능성이 높다¹⁷⁾. 따라서, 본 연구에서는 이중금속 알콕사이드의 형성이 비교적 쉬운 BaTi-에톡사이드를 출발물질로 사용하고 촉매, 첨가제 등의 수화조건이 BaTi-에톡사이드의 솔-겔화 과정 및 열처리 후 입자크기에 미치는 영향을 고려하여 700°C 열처리온도에서 BaTiO₃ 박막을 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. BaTi-에톡사이드 출발원료의 합성

금속 Ba(Fluka, 99.5%)에 에틸알콜을 서서히 반응시켜 Ba-에톡사이드 용액을 합성하고 Ti-에톡사이드(Aldrich, 95%)를 Ba/Ti 몰비 1 : 1이 되도록 혼합하여 BaTi-에톡사이드 용액을 합성하였다. 이 용액은 수분에 민감하기 때문에, 에틸알콜은 탈수증류하여 사용되었고, 합성과정은 주위공기로부터 밀폐된 건조질소 분위기에서 진행되었다. 수화반응을 위하여, BaTi-에톡사이드에 대한 물의 몰비 $r_w(H_2O/BaTi(OEt)_6)=3$, 물에 대한 에탄올의 몰비 $r_a(C_2H_5OH/H_2O)=10$ 이 되도록 에탄올에 물을 혼합한 수화용액을 준비하고, 이 용액에 촉매로서 초산과 암모니아를 물에 대한 몰비 $r_c(catalyst/H_2O)=1/70$ 로 첨가하였다. 첨가제로서 에틸렌글리콜을 사용한 경우에는 BaTi-에톡사이드에 대한 에틸렌글리콜의 몰비는 $r_{eg}(ethylene\ glycol/BaTi(OEt)_6)=0.3$ 이 되게 하였다. 솔화를 위한 가수분해는 BaTi-에톡사이드 용액에 수화용액을 서서히 첨가하면서 진행시켰고, 수화된 용액은 25°C에서 24시간 숙성시켜 충분한 중합반응이 일어나도록 하였다. 이때, 용액은 옅은 노란색^{17,18)}을 보였으며, 용액의 농도는 0.126

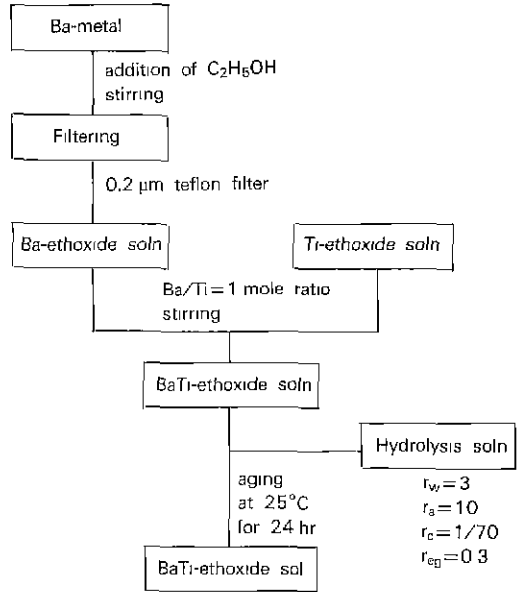


Fig. 1. Procedure diagram of preparation of BaTi-ethoxide sols.

M이었다. Fig. 1은 BaTi-에톡사이드 용액의 제조공정 도이다.

2.2. 박막제조

20×20(mm²)의 크기의 Si(100) 기판을 박막의 미세구조를 조사하기 위하여 용액을 바로 3회 연속 회전코팅한 후 700°C에서 30분 열처리하여 BaTiO₃ 박막을 준비하였다. 일회의 회전코팅은 회전속도 2500 rpm에서 점적하여 20초간 유지한 후 건조질소 분위기에서 20초 동안 실온건조하는 방식으로 진행되었다. 그리고 전기적 특성을 측정하기 위한, 박막제조에서는 하부전극으로 금(Au)을 증착하였으며, 상부전극은 BaTiO₃ 박막을 형성한 후 직경 0.4 mm 원형으로 알루미늄(Al)을 증착시켜 만들었다. 하부전극 아래에는 Si 기판과 금과의 계면접착력을 향상시키고 Si(100)에 의한 불순물(Si)의 확산을 방지하기 위하여 200 Å 두께의 BaTiO₃ 산화막을 형성시켰다. 이 산화막은 용액을 1회 회전코팅한 후 700°C, 30분 열처리하여 형성되었다.

2.3. 시편의 측정

용액은 25°C에서 12시간 건조시켜 건조젤을 만들고 이를 250°C, 350°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C에서 1시간 열처리하여 분체시편을 준비하였다. 건조젤을 포함하여 이들 분체시료에 대하여 열분석, 주사전자현미경

분석, 적외선 분광분석을 실시하였다. 기관위에 형성된 박막에 대하여는 X-선 회절분석 및 주사전자현미경 분석을 행하였고, 주파수 및 온도에 따른 정전용량과 손실계수의 변화를 조사하였다. 열분석은 50~800°C 온도 구간에서 승온속도 5°C/min로 실시하였으며, 측정장비로서 TA instrument SDT 1500를 사용하였다. 주사전자현미경을 이용한 분석에서는 배율은 70,000배로 하였으며, 측정장비로는 Hitachi X-650형 주사전자현미경을 이용하였다. 적외선 분광분석에서는 NICOLET사의 모델 MX-1기기를 이용하였고, 시편은 중량비 1:100이 되도록 시료에 KBr을 첨가혼합하여 원판으로 준비되었다. 측정 조건으로 분해능은 1 cm⁻¹, 범위는 4000~400 cm⁻¹, 주사횟수는 27로 하였다. X-선 회절분석에서는 Philips사 PW-1710의 X선 회절기가 사용되었다. 분체시편에 대하여는 가속전압 및 전류는 40 kV, 25 mA, full scale : 2000 cps, 주사속도 : 0.085°/sec, 측정범위 2θ : 20~60°로 하였다. 박막에 대한 X-선 측정조건은 가속전압 및 전류는 45 kV, 40 mA이었고, full scale : 2000 cps, 주사속도 : 0.002°/sec, 측정범위 2θ : 20~60°이었다. 박막의 전기적 성질은 인가주파수 10 kHz, 인가전압은 0.1 V로 하여 HP 4192A를 이용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

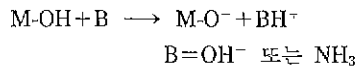
3.1. 수화조건이 미세구조에 미치는 영향

3.1.1 촉매효과

수화용액의 촉매로서 초산을 사용한 경우 수화시 BaTi-에톡사이드 솔용액에 부유물이 형성되었다. 산성

수화용액에 의한 부유물은 BaTi-에톡사이드의 급격한 수화반응에 의한 것으로 추정되며, 첨가제인 에틸렌글리콜을 수화용액에 첨가하여 방지할 수 있었다. 이는 에틸렌글리콜이 BaTi-에톡사이드 사이를 유기결합하여 물의 하이드록실기(-OH)에 의한 급격한 수화를 완화시키는 역할을 하였기 때문으로 생각된다¹⁹⁾. 에틸렌글리콜을 첨가한 경우 솔은 9일 후 젤화되었다. 젤화시간은 용기를 기울였을 때 솔용액의 유동이 없는 점을 기준으로 측정되었다.

암모니아 촉매하에서는 젤화시간은 43일로 길었다. 이는 염기성 촉매에 의하여 수화반응이 지연되었기 때문으로 생각된다. 일반적으로, 염기성 수화조건하에서는 하이드록소리간드는 탈양성자화 되어 친핵성을 가지며, 강한 친핵성 리간드는 금속의 전자전환성을 감소시켜 하이드록실기의 치환에 의한 수화반응을 지연시킨다고 알려져 있다²⁰⁾.



촉매를 사용하지 않은 중성 수화조건에서의 젤화시간은 40일로 염기성 수화조건과의 경우와 비슷한 경향을 보였다. Ti에 비하여 Ba의 낮은 전기음성도로 인하여 중성에서 수화가 염기성 수화의 경우처럼 비슷하게 일어났던 것 같다.

솔-겔 반응을 이용한 박막제조에서 솔은 투명하여야 한다. 본 실험에서는 BaTi-에톡사이드를 이용하여 모든 pH에서 투명한 솔을 제조할 수 있었다. Fig. 2은 촉매를 달리하여 제조된 솔을 75°C 에서 12시간 동안 건조한 후

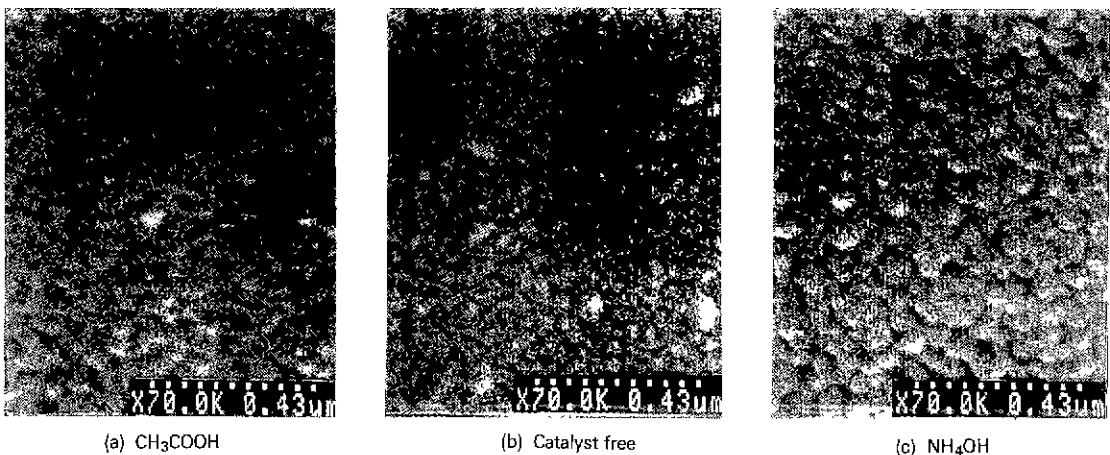


Fig. 2. SEM photographs of pyrolyzed gels at 700°C for 1 hr. with catalysts.

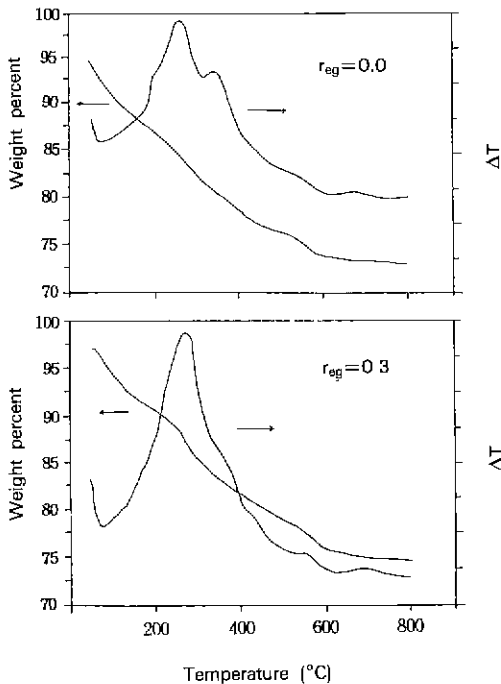


Fig. 3. DT/TGA curves of BaTiO₃-dried gels from sols prepared with ethylene glycol.

700°C, 1시간 열처리한 젤분말의 주사전자현미경 사진이다. 모든 pH 영역에서 구형의 균일한 입자의 형성을 보여주며, 평균 입자크기는 초산을 촉매로 사용한 경우 0.038 μm이고 촉매를 사용하지 않은 중성 시료의 경우 0.032 μm였다. 특히 암모니아를 촉매로 사용한 염기성 수화조건에서 제조된 시료의 평균입자 크기는 0.046 μm로서 가장 큰 입자를 형성하는 것으로 나타났다. 따라서 입자크기와 BaTiO₃의 강유전성에 상관관계를 고려한다면 염기성 수화조건에서 코팅용액을 제조하여 박막을 제조할 경우 강유전성 박막형성의 가능성이 보다 높을 것으로 생각된다.

3.1.2. 에틸렌글리콜의 첨가효과

염기성 수화조건에서 제조된 솔루션에 대하여 시차열 분석 및 열중량분석하여 에틸렌글리콜의 첨가효과를 관찰하였다. 에틸렌글리콜을 첨가하지 않은 시료(Fig. 3(a))는 800°C까지의 열분석 결과, 21 wt%의 중량감소를 보였으며, 250°C와 340°C 온도에서 뚜렷한 발열곡선을 보여준다. 250°C에서의 발열곡선은 부분수화로 인하여 수화되지 않은 에톡시기(-OC₂H₅) 및 용매로 사용한 에탄올의 에칠기(-C₂H₅) 등 유기물의 열분해에 의한 것¹⁷⁾으로 생각된다. 340°C의 발열곡선은 유기물의 열분해 및 이로

인해 생성된 CO₂가 열처리된 활성이 큰 표면과 반응하여 중간상(BaTi-oxycarbonate)의 형성에 의한 것으로 추정된다²¹⁾.

에틸렌글리콜을 첨가한 시료의 열분석 결과(Fig. 3(b))는 800°C까지 열처리 과정을 거치면서 21.8 wt%의 중량감소를 보여준다. 70~120°C 사이의 흡열에 의한 중량감소는 물리흡착 되어 있는 수분과 잔존해 있던 알콜의 증발에 의한 것으로 생각된다. 290°C에서의 큰 발열곡선은 Fig. 3(a)에서 250°C의 곡선이 오른쪽으로 이동한 것으로 생각된다. 이는 에틸렌글리콜 첨가로 인하여, 에틸렌글리콜이 일록사이드의 산소가 고분자를 유기결합하여 유기물의 분해온도를 상승시켰을 가능성과 에틸렌글리콜이 유기물로서 열분해되는 온도가 전체적인 유기물의 열분해 온도를 증가시켰을 가능성이 있다. 300°C 열처리 후, 약 12.5 wt%의 중량감소를 보이며, 시료는 검은 색을 나타내고 있는 것으로 보아 유기물이 잔존하고 있음을 시사한다. 340°C에서의 발열곡선은 290°C의 발열곡선과 중첩되어 있다. 이 온도구간에서 약 4 wt%의 중량감소를 보이며, 시료의 색상은 옅은 갈색을 띠는 것으로 유기물이 미량 존재함을 보여준다.

400°C 이후 550°C까지는 완만한 중량감소를 보이는데 이는 중간상의 지속적인 열분해에 해당된다. 550~650°C 사이의 넓고 약한 흡열곡선은 탄산염 분해에 의한 것으로서, 탄산염은 수화용액 또는 합성과정을 통하여 탄산가스가 Ba-에톡사이드와 반응하여 형성된 것으로 추정된다. 이후 680°C의 작은 발열곡선의 존재는 잔존 중간상 혹은 탄산염의 분해로 인한 BaTiO₃의 결정화가 있음을 보여준다²¹⁾.

덧붙여, Fig. 4는 에틸렌글리콜이 첨가된 경우 700°C 열처리 후의 미세구조로서 0.046 μm에서 0.057 μm로 입자성장한 것을 보여준다. 이것은 에틸렌글리콜이 BaTi-에톡사이드 솔의 망상구조 사이를 유기결합하여 솔의 초기분자 크기를 보다 증가시켰을 가능성을 제시한다.

3.2. 결정화 거동관찰

Fig. 5는 건조젤의 온도에 따른 X선 회절분석 결과이다. BaTiO₃ 결정화는 400°C에서부터 시작되는 것으로 보여진다. 2θ각 24°, 34°에서의 회절선들은 중간상(BaTi-oxycarbonate)에 해당되는 것¹⁷⁾으로서, 유기물의 열분해로 생성된 중간상이 존재함을 나타낸다. 500°C에서는 400°C 열처리시 중간상에 의한 회절선은 사라지고 BaTiO₃ 결정상이 뚜렷하게 성장하는 것을 볼 수 있다. 600°C 열처리에 의해 저각 및 고각에서 이 결정상에 해당되는 회절선의 강도가 보다 크게 증가한다. 700°C에서는

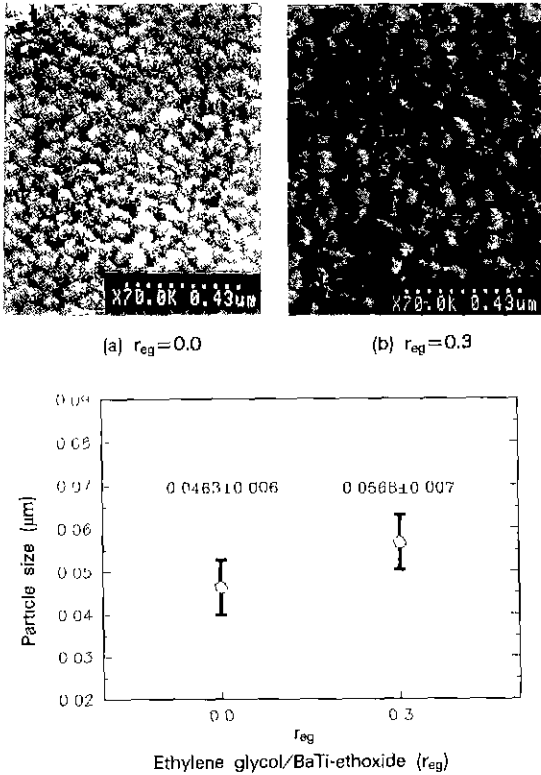


Fig. 4. SEM photographs and particle size distribution of BaTiO₃ from sols prepared with ethylene glycol.

결정도가 양호한 단상의 BaTiO₃가 형성되었음을 보여 준다.

솔-겔 합성법을 이용한 분말제조시 BaTiO₃ 결정화 온도는 450~800°C 온도구간에서 일어나는 것으로 보고되고 있다. BaTi-에톡사이드를 출발물질로 사용하여 합성한 경우^{7,22,23)}는 600~725°C 사이에서 결정화되었으나 본 연구에서는 400°C의 낮은 온도에서 BaTiO₃ 결정화가 일어나며, 500°C에서 완전한 페롭스카이트 구조를 형성하는 것을 보여주고 있다. 이것은 출발용액 및 용매의 알킬기가 단순하여 열처리시 보다 낮은 온도에서 유기물의 분해가 완료되었으며, BaTi-에톡사이드 용액이 균질한 솔을 형성하여 음이온 및 양이온의 재배열이 보다 낮은 온도에서 일어났음을 시사한다.

3.3. 적외선 분광분석

알콕사이드를 이용하여 BaTiO₃를 제조하는 경우 Ba-알콕사이드는 수화용액 속에 녹아있는 CO₃²⁻기 혹은 공기중의 탄산가스와 반응하여 탄산염(BaCO₃)을 형성하기

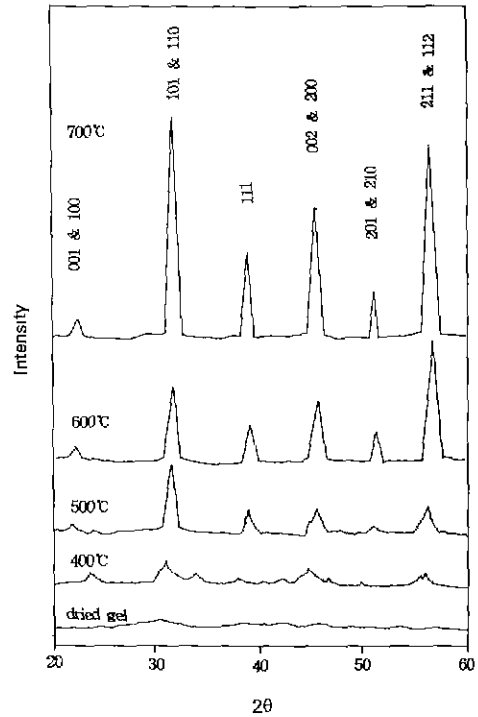


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of BaTiO₃ gels heat-treated at various temperatures for 1 hr.

쉽다. 또한, 열처리중 유기물은 열분해되어 CO₂를 발생하고 이는 활성이 큰 겔과 반응하여 BaTi-옥시카보네이트(BaTi-oxycarbonate)의 중간상을 형성할 수 있다²¹⁾. 이들 중간상은 열역학적으로 매우 불안정하며 구조적으로 불규칙한 상태에 있다. 중간상의 존재는 최종 산화물의 물성을 저하시키고 열화의 요인으로 작용한다. 하지만 이들 중간상의 존재량은 미량이며 BaTiO₃의 회절선과 겹치므로 X선 회절분석으로는 검출하기가 어렵다^{21,24,25)}. 따라서, 적외선 분자분광법을 이용하여 탄산염과 중간상의 생성 및 분해 그리고 BaTiO₃의 결정화를 관찰하였다.

Fig. 6은 건조겔의 적외선 분석결과이다. 건조겔의 1575 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ 흡수대는 각각 COO의 비조화 및 조화진동에 의한 것이며, 1380 cm⁻¹에서의 약한 흡수대는 알콕사이드의 특성진동대로서 반응하지 않은 알콕시기의 C-H 진동에 해당된다²⁶⁻²⁹⁾. 1050 cm⁻¹ 흡수대는 C-O 진동에 의한 것이며, 570 cm⁻¹ 흡수대는 TiO₆ 팔면체 사이의 Ti-O 진동에 기인한다²²⁾. 건조겔에서 Ti-O 진동에 의한 570 cm⁻¹ 흡수대의 존재는 양이온(Ba²⁺, Ti⁴⁺)과 음이온(O²⁻)이 규칙적인 고분자를 형성하고 있

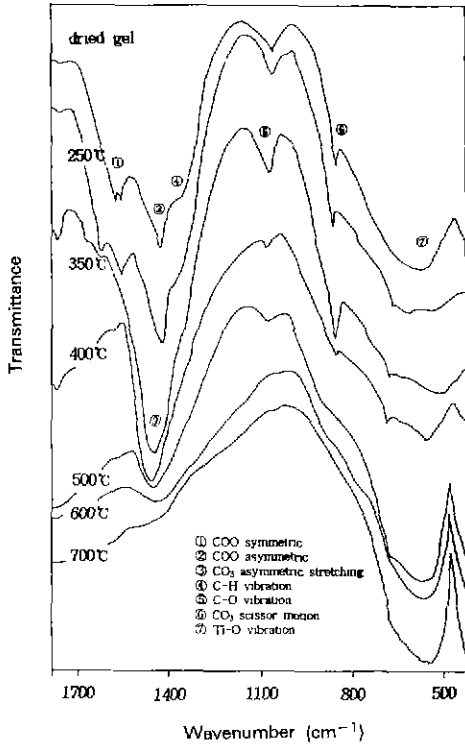


Fig. 6. FT-IR spectra of BaTiO₃-dried gels heat-treated at different temperatures.

음을 보여주는데, 이는 BaTi-에톡사이드술이 균질한 고분자를 이루었음을 시사한다.

250°C의 온도에서도 미량의 C-H 관련 진동대(1380 cm⁻¹)를 관찰할 수 있으나, 350°C 열처리로 완전히 사라지는 것을 볼 수 있다. 250~350°C 열처리에 따라 Ti-O 진동에 의한 흡수대(570 cm⁻¹)는 넓어지고 CO₃²⁻ 관련 주진동대인 860 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹에서 흡수대의 강도가 증가한다. 이는 이 온도영역에서 중간상에 의한 구조 재배열이 일어남을 시사하며, 코팅용액의 열분석 결과와 잘 일치한다. 특히, 350°C 열처리 후 나타나는 1420 cm⁻¹에서의 강한 흡수대는 CO₃²⁻기의 비조화 신축진동(asymmetric stretching vibration)에 의한 것으로 860 cm⁻¹(CO₃ out of plane deformation-scissor motion)의 흡수대와 동시에 강해지는 것으로부터 이것은 CO₃²⁻기에 의한 것이라 생각할 수 있다²³⁾.

400°C 열처리 후 CO₃²⁻ 관련 흡수대는 감소하고 570 cm⁻¹ 흡수대는 서서히 자라는 양상을 보인다. 이는 중간상의 분해로 인한 BaTiO₃ 결정화를 시사하며, 코팅용액의 X-선 회절분석 결과와 잘 일치한다. 500°C 열처리 후 1420 cm⁻¹ 흡수대의 강도는 큰 감소를 보이는 반면,

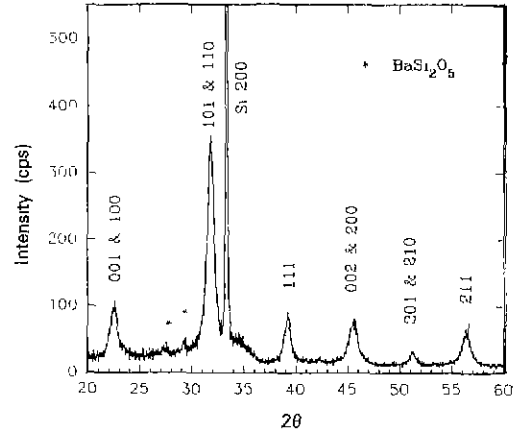
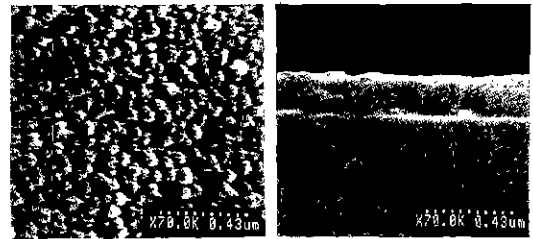


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the BaTiO₃ thin film grown on Si(100) pyrolyzed at 700°C, 30 min.



(a) Surface

(b) Cross section

Fig. 8. SEM micrographs of the BaTiO₃ thin film.

570 cm⁻¹ 흡수대의 강도는 크게 증가함을 보여준다. 이는 500°C 열처리 온도에서 중간상의 분해가 활발하게 진행되어 결정화가 급진전환을 시사한다. 계속해서 600°C 열처리에 따라 1060 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ 흡수대의 강도는 계속 감소하여 중간상 및 탄산염의 분해가 꾸준히 일어나고 있음을 보여준다.

500°C, 600°C 열처리한 시료의 X-선 회절도에서는 중간상 혹은 탄산염의 존재를 볼 수 없지만, 적외선 분광분석은 이 온도 구간에서 중간상 혹은 탄산염이 존재함을 보여준다. 700°C 열처리 후에는 570 cm⁻¹에서의 강한 흡수대와 1060 cm⁻¹, 1420 cm⁻¹ 위치에서 약한 흡수대를 보이는데, 이는 700°C, 1시간 열처리 후에도 탄산염이 미량 존재하고 있음을 보여준다.

3.4. BaTiO₃/Si(100) 박막의 미세구조

3.4.1. X-선 회절분석

Fig. 7은 BaTiO₃/Si(100) 박막의 X-선 회절분석 결과이다. 700°C 온도에서 30분 동안 열처리한 박막은 결정

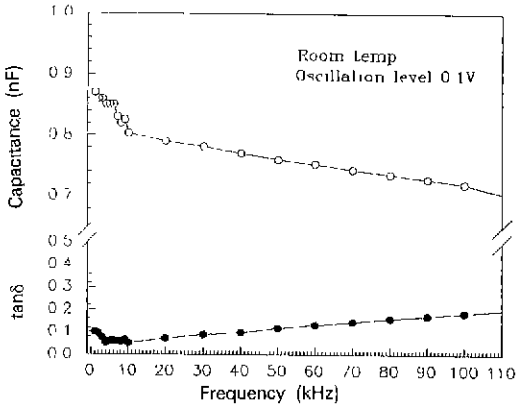


Fig. 9. Capacitance vs. frequency diagram at 20°C of the BaTiO₃ thin film.

도가 양호하며 페롭스카이트상의 회절도와 잘 일치한다. 그러나 2θ 각 27.5°, 29.5°에서의 회절선들은 Si 기판과의 반응에 의한 BaSi₂O₅상의 형성을 보여준다¹⁾. 회절도는 101 회절선의 이상증가를 나타내며, 이는 101의 d값이 Si 200의 d값과 근사하여 BaTiO₃ 박막이 부분적으로 입자배향되었음을 시사한다.

3.4.2. 미세구조

Fig. 8은 박막의 표면 및 단면의 주사전자현미경 사진이다. 회전코팅법으로 면적 20×20(mm²)의 Si 웨이퍼 위에 형성된 박막은 일정한 두께로 코팅되었으며, 균열이 없는 미세조직을 가지고 있다. 박막의 두께는 3회 코팅시 0.200±0.010 μm이었다. 입자는 구형이며, 입자크기는 0.059±0.008 μm로서 건조겔을 700°C, 1시간 열처리한 분체시료의 것과 일치하였다. 이는 열처리온도가 700°C 일 때 입자형태와 성장이 분체시료와 박막에서 비슷함을 나타낸다.

3.5. BaTiO₃/Au/BaTiO₃/Si(100) 박막의 전기적 성질

3.5.1. 주파수-유전특성

일반적으로, 유전체에 교류전장을 인가하면 전장의 방향에 따라 유전분극의 방향이 바뀌며, 주파수가 증가하면 유전분극이 전장의 변화를 따라 가지 못하여 정전용량이 감소하고 유전손실이 발생한다. Fig. 9은 실온에서 주파수에 따른 박막의 유전특성을 보여준다. 손실계수와 정전용량은 주파수가 10 kHz에 이를 때까지는 모두 감소한다. 손실계수는 10 kHz에서 0.04로서 가장 작은 값을 가진다. 하지만, 주파수가 10 kHz보다 커짐에 따라 정전용량은 서서히 감소하고, 손실계수는 증가하는 일반 유전체의 주파수에 대한 유전특성의 변화를 보여

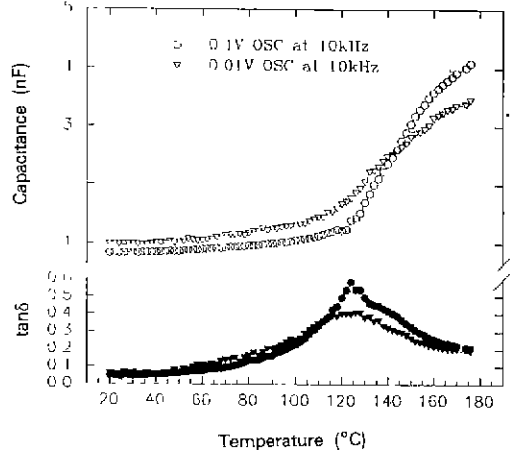


Fig. 10. Capacitance and dielectric loss vs. temperature diagram of the BaTiO₃ thin film on Au-coated Si(100).

준다.

3.5.2. 온도-유전특성

Fig. 10은 온도에 대한 박막의 유전특성의 변화이다. BaTiO₃ 박막의 실온에서의 유전상수는 150~160이었으며, 유전손실(tanδ)은 0.04이었다. 온도가 상승하면서 박막의 정전용량은 증가하고 큐리-와이스(Curie-Weiss)법칙으로부터 벗어난다. 이것은 박막에서의 공간전하 방해효과(space charge blocking effect)²⁰⁾에 의한 것으로 추정된다. 즉 전극물질(Au, Al)인 금속과 박막의 절연체(BaTiO₃) 접합에 전기장을 인가하면 전하나르케는 입계, 전극등 계면에서 공간전하를 형성할 수 있다. 온도가 증가하면, 박막내의 입계에 구속되어 있던 전하나르케는 자유롭게 되고 그 수가 늘어나게 되어 정전용량은 더욱 증가하게 된다. 덧붙여, 바닥전극으로 사용한 금(Au)과 박막과의 접촉불량이 있었다면, 이에 의하여 고온에서 공간전하가 증가될 가능성도 있었을 것으로 생각된다.

BaTiO₃ 상전이 온도부근에서 손실계수는 최대값을 가진다. 이 현상은 상전이에 따른 분역의 재배열에 의한 것으로, 제조된 BaTiO₃ 박막의 결정상이 상온에서 정방정임을 시사한다. 이중금속알루미늄사이드를 이용하여 박막을 제조한 연구로서, Yanovskava⁷⁾는 BaTi-에톡사이드를 출발물질로 사용하여 열처리온도 800°C 이상에서 강유전성 박막이 제조될 수 있다는 가능성을 제시하였다. 그리고, 본 연구가 진행되는 동안 발표된 Takashi²⁰⁾의 연구에서는 BaTi-이소프로폭사이드를 사용한 다소 복잡한 솔의 제조공정으로 120°C 에서 1시간 환류법과 650°C 열처리 온도에서 BaTiO₃ 박막을 제조하였다. 이 박막은

강유전성을 나타내었고, 구성입자 크기는 0.05 μm 이었다. 이들 연구는 출발물질로서 이중금속 알콕사이드를 사용할 경우 강유전성 박막이 가능할 수 있음을 시사하고 있다.

본 실험에서 제조된 BaTiO_3 박막의 온도-유전특성은 제조된 박막이 강유전성임을 보여주고 있다. 이는 Taka-shi의 연구결과와 잘 일치하는데, 이는 솔-젤법에 의한 박막제조에서 BaTiO_3 의 강유전성이 출발물질의 종류와 이에 수반되는 솔의 고분자구조 특성 등에 의존함을 보여주고 있다. 추론컨데, 본 연구에서는 균질한 이중금속 알콕사이드(BaTi-ethoxide) 솔의 형성으로 음이온 및 양이온의 재배열을 용이하게 하여 보다 낮은 온도에서 결정화가 가능하게 할 수 있게 되었고, BaTiO_3 박막은 열처리하는 동안 보다 결정도가 증가될 수 있게 되어, 강유전상이 될 수 있었던 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. BaTi-에톡사이드 솔 제조시 염기성 수화조건에서 구형의 가장 큰 입자크기를 얻을 수 있었으며, 에칠렌 글리콜이 첨가된 경우 열처리 후 입자크기가 증가하였다. 이는 에칠렌글리콜이 BaTi-에톡사이드 솔을 유기결합하여 솔의 초기 고분자를 증가시켰을 가능성을 제시한다.

2. BaTi-에톡사이드 솔용액에서 준비된 BaTiO_3 겔의 결정화는 400°C 부터 시작되어 600°C 에서 결정도가 급증하며 700°C 에서 완료된다. IR 분석결과, 탄산기를 함유하는 중간상은 유기물이 거의 분해되는 350°C 에서 형성되어 600°C 에서 대부분 분해되나, 700°C, 1시간 열처리 후에도 미량 존재하였다.

3. $\text{BaTiO}_3/\text{Si}(100)$ 박막은 700°C 에서 30분 열처리로 균열이 없는 치밀한 미세조직을 보여주며, 구성입자는 구형이었고, 입자크기는 $0.059 \pm 0.008 \mu\text{m}$ 이었다.

4. Au증착된 Si 기판위에 코팅된 박막의 실온, 10 kHz에서 유전상수(ϵ)는 150~160 사이였고, 유전손실($\tan\delta$)은 0.04였다. 온도-유전특성의 변화에서 유전상수는 BaTiO_3 의 상전이 온도부근에서 증가하나 Curie-Weiss 법칙을 따르지 않았다. 이는 박막과 전극에서의 공간전하 방해효과(space charge blocking effect) 때문으로 사료된다. 하지만, 이 온도 부근에서 손실계수는 최대값을 보여주었다 이 현상은 상전이에 따른 분역의 재배열에 의한 것으로 제조된 BaTiO_3 박막의 결정상이 상온에서 정방정임을 시사한다.

5. BaTi-에톡사이드 를 출발물질로 사용하여 강유전성 BaTiO_3 박막을 제조할 수 있었으며 이는 출발물질로서

이중금속 알콕사이드를 사용할 경우 강유전성 BaTiO_3 박막의 제조가 용이함을 시사한다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 인하대학교 교내 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B.S. Kwak, K. Zhang, E.P. Boyd, A. Erbil, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of BaTiO_3 Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **69**(2), 767-772 (1991).
2. R.L. Townsend, J.T. Lamacchia, "Optically Induced Refractive Index Changes in BaTiO_3 ," *J. Appl. Phys.*, **24**, 5188-5192 (1970).
3. K. Uchino, N.Y. Lee, T. Toba, N. Usuki, H. Aburatani, Y. Ito, "Changes in the Crystal Structure of RF-Magnetron Sputtered BaTiO_3 Thin Films," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(9), 1091-1093 (1992).
4. H. Nakazawa, H. Yamane, T. Hirai, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of BaTiO_3 Films on MgO (100)," *Japan. J. Appl. Phys.*, **30**, 2200-2203 (1991).
5. G.M. Davis, M.C. Gower, "Epitaxial Growth of Thin Films of BaTiO_3 Using Eximer Laser Ablation," *Appl Phys. Lett.*, **55**(2), 112-114 (1989).
6. J. Fukusima, K. Kodaira, T. Matsushita, "Preparation of BaTiO_3 Films by Hydrolysis of Organometallic Compounds," *Ceram. Bull.*, **55**(12), 1064-1065 (1976).
7. M.I. Yanovskaya, N. Ya. Turova, E.P. Turevskaya, A.V. Novoselova, Yu. N. Venevtsev, S.I. Sagitov, E.H. Sovoleva, "Preparation of ferroelectric Barium Titanate Films from Solutions of Metal Alcohollates." *Inorg. Mat.*, **17**, 221-224 (1981).
8. R.C. Dosch, "Preparation of Barium Titanate Films Using Sol-Gel Techniques," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 157-161 (1984).
9. N. Della, S. Mohallem, M.A. Aegerter, "Sol-Gel Processed BaTiO_3 ," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121**, 515-518 (1988).
10. J.M. Bell, B.B. Nissan, M. Anast, B.O. West, L. Spiccia, J. Cullen, I. Watkins, D. Villiers, G. Johnston, "Sol-Gel Deposition of Electromic Ceramic Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 453-456 (1990).
11. T. Tuchiya, T. Kawano, T. Sei, J. Hatano, "Preparation of Ferroelectric BaTiO_3 Films by Sol-Gel Process and Dielectric Properties," *J. Ceram. Soc. Japan*, **98**(8), 743-748 (1990).
12. M.N. Kamalasanan, S. Chandra, P.C. Joshi, A. Mansingh, "Structural and Optical Properties of Sol-Gel

- Processed BaTiO₃ Ferroelectric Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **59**(27), 3547-3549 (1991).
13. M. Kuwabara, T. Kuroda, S. Dakahashi, T. Azuma, "Preparation of BaTiO₃ and PbTiO₃ thin films BaPbO₃ substrates by the sol-gel method and their properties," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 365-370 (1992).
 14. Z. Xu, H.K. Chae, M.H. Frey, D.A. Payne, "Chemical processing and properties of nanocrystalline BaTiO₃," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **271**, 339-344 (1992).
 15. C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Schunk, G.S. Ashley, "Sol-gel thin film formation," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(10), 862-877 (1991).
 16. P.P. Phule, S.H. Risbud, "Sol-gel synthesis of barium titanate powders using barium acetate and titanium (IV) isopropoxide," *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(2), 183-185 (1988).
 17. M. Ikeda, S.K. Lee, K. Shinozaki, N. Mizutani, "Preparation of monodispersed BaTiO₃ powders by hydrolysis of Ba/Ti bimetallic alkoxide," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(5), 680-684 (1992).
 18. E.P. Trevskaya, N.Y. Turova, A.V. Novoselova, "Investigation of the formation of bimetallic alkoxides," *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **242**, 883 (1978).
 19. G. Yi, Z. Wu, M. Sayer, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ thin films by sol-gel processing: electrical, optical, and electro-optic properties," *J. Appl. Phys.*, **64**(5), 2717-2724 (1988).
 20. L.C. Klein, G.J. Garvey, "Effect of water on acid- and base-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicates (TEOS)," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 33-39 (1984).
 21. S. Kumar, G.L. Messing, W.B. White, "Metal organic resin derived barium titanate: I, formation of barium titanium oxycarbonate intermediate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 617-624 (1993).
 22. T. Yoko, K. Kamiya, K. Tanaka, "Preparation of multiple oxide BaTiO₃ fibres by the sol-gel method," *J. Mat. Sci.*, **25**, 3922-3929 (1990).
 23. J.L. Respringer, P. Poix, J.C. Bernier, "Synthesis of glass 'Precursor' BaO, TiO₂ nH₂O by gel processing," *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 286-292 (1986).
 24. A.S. Shaikh, G.M. Vest, "Kinetics BaTiO₃ and PbTiO₃ formation from metal organic precursors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(9), 682-688 (1986).
 25. F. Chaput, J.P. Boilot, "Barium titanate monolithic gels," *J. Br Ceram. Trans.*, **86**(4), 113-117 (1987).
 26. D.J. Eichorst, D.A. Payne, "Sol-gel processing of lithium niobate thin layers on silicon," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **121**, 773-778 (1988).
 27. M.I. Yanovskaya, E.P. Turevskaya, A.P. Leonov, S.A. Ivanov, N.V. Kolganova, S.Y. Stefanovich, N.Y. Turova, Yu. N. Venevtsev, "Formation of LiNbO₃ powders and thin films by hydrolysis of metal alkoxides," *J. Mat. Sci.*, **23**, 395-399 (1988).
 28. G. Alt, D. Hennings, G. de with, "Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.*, **58**(4), 1659-1625 (1985).
 29. X. Chen, A.I. Kingon, O. Auciello, "AC conductivity and dielectric properties sol-gel PZT thin films for ferroelectric memory applications," International symposium on applications of ferroelectrics 229-232 (1992).
 30. T. Hayashi, N. Ohji, K. Hirohara, T. Fukunaga, H. Maiwa, "Preparation and properties of ferroelectric BaTiO₃ thin films by sol-gel process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(9B), 4092-4094 (1993).