

< 단신 >

도포 열분해법을 이용한 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막의 제조에 관한 연구

황규석 · 이형민 · 김병훈

전남대학교 공과대학 세라믹공학과

(1998년 4월 6일 접수)

Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Films by Dipping-Pyrolysis Process

Kyu-Seog Hwang, Hyung-Min Lee and Byung-Hoon Kim

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University

(Received April 6, 1998)

요 약

Metal naphthenate를 출발물질로 사용하고 도포 열분해법을 이용하여 $\text{SrTiO}_3(100)$ 과 $\text{Si}(100)$ 기판위에 bismuth titanate 박막을 제조하였다. 박막의 결정화도와 면내 배향성을 X-ray 회절 θ -2 θ 스캔과 β 스캔 (극점도)으로 각각 분석하였다. $\text{SrTiO}_3(100)$ 기판위에 코팅하여 750°C로 열처리한 박막은 표면이 smooth하고 c -축으로 고 배향되었지만, $\text{Si}(100)$ 기판위의 박막은 다결정질적인 특성을 나타냈다. C -축으로 배향된 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 박막은 기판으로 사용된 SrTiO_3 와 에피탁살한 관계를 보였다.

ABSTRACT

Bismuth titanate thin films were prepared on $\text{SrTiO}_3(100)$ and $\text{Si}(100)$ substrates by dipping-pyrolysis process using metal naphthenates as starting materials. Crystallinity and in-plane alignment of the films were analyzed by X-ray diffraction θ -2 θ scans and β scans (pole-figures), respectively. Highly c -axis-oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films with smooth surfaces were obtained after heat treatment at 750°C on $\text{SrTiO}_3(100)$ substrate, while the film grown on $\text{Si}(100)$ exhibited polycrystalline characteristics. C -axis oriented film showed an epitaxial relationship with the SrTiO_3 substrate.

Key words : $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin film, SrTiO_3 , Dipping-pyrolysis process

1. 서 론

근래에 들어서 강유전체 박막, 즉 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, BaTiO_3 등의 광 메모리나 광전기 소자 등의 응용에 관한 연구가 매우 활발히 진행되어 왔다. 이들중 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)는 층상 페로브스카이트 구조를 갖는 대표적인 물질로서 anisotropic 특성을 보인다. 이 물질의 단결정은 c -축 방향으로 각각 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 과 $3.5 \text{ kV}/\text{cm}^{11}$ 의 자발 분극(spontaneous polarization, P_s)과 보자력(coercive field, E_c)을 갖고 있으며, 이 값은 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 등의 다른 강유전체에 비하여 매우 작은 값이다. 따라서 c -축으로 배향된 BIT박막은 낮은 구동 전압을 필요로 하는 전기 메모리 소자의 응용에 매우 적합하다.

BIT는 1949년 Aurivillius에 의해 발견된 이래 널리 연구되어져 왔으며, c -축으로 고 배향된 BIT박막의 제조에

관한 연구는 metal organic chemical vapor deposition (MOCVD),²³⁾ pulsed laser deposition(PLD)⁴⁵⁾와 laser molecular beam epitaxy(MBE)⁶⁾ 등의 몇 가지 물리적 코팅법으로 수행되어 왔다.

한편 산화물 박막의 여러 가지 제조법 중에서 용액을 사용하는 화학적인 방법은 물리적 코팅법에 비해 화학적 조성의 조절이 쉽고, 고순도이며, 저온 공정이 가능한 점, 다양한 크기와 모양의 기판 사용이 가능하고, 진공 등의 복잡한 장치가 필요하지 않아서 가격 경쟁력이 있는 점 등의 장점을 가지고 있다. 졸-겔법⁷⁸⁾과 도포-열분해법⁹⁾ 같은 화학적 방법으로 c -축으로 배향된 BIT박막이 성공적으로 제조된 바 있다. 그러나 현재까지 화학적인 방법으로 제조한 양질의 에피탁살 BIT 박막에 관한 보고는 거의 없는 실정이다.

본인 등은 이미 도포 열분해법을 이용한 에피탁살

PZT 박막의 제조를 보고하였다.¹⁰⁾ 본 연구에서는 도포 열분해법을 사용하여 $\text{SrTiO}_3(100)$ (STO)와 $\text{Si}(100)$ 기판위에 BIT 박막을 제조하였고, 결정화도, 에피택시와 표면 미세구조에 미치는 기판의 영향을 조사하였다.

2. 실험 및 분석 방법

BIT 박막의 제조방법은 본인 등이 앞서 보고하였던¹⁰⁾ PZT 박막의 제조법과 매우 유사하다. 간략하면, Bi-와 Ti-naphthenate를 톨루엔과 혼합하여 균질한 코팅용액을 제조하였으며, 톨루엔의 첨가량으로 용액의 점도와 농도를 조절하였다(농도: 118.4 mg 금속/ml 코팅용액). 이때 용액중 금속의 몰 비는 $\text{Bi}:\text{Ti}=4:3$ 으로 고정하였다.

코팅용액을 세척된 STO(100)과 Si(100) 기판위에 떨어뜨린 후 기판을 4000 rpm으로 10초간 회전시켜 비정질막을 제조하였으며, 코팅막을 500°C로 10분간 열처리하여 휘발물질을 제거하였다. 전열처리된 막은 미리 예열된 전기로에 직접 샘플을 집어넣는 급속 열처리법으로 750°C로 30분간 열처리하였으며, 이때 pyrometer의 끝에 백금 holder를 달아 여기에 샘플을 놓고 열처리온도를 관찰하였다. 열처리된 박막은 곧바로 실온으로 급냉하였다.

박막의 파단면을 주사형 전자현미경(scanning electron microscope; SEM, JEOL JSH-5400)으로 관찰하여 약 $\sim 0.15 \mu\text{m}$ 두께의 BIT 박막을 확인하였다. X-ray 회절(XRD) (MAC Science MXP^{3A}) θ -2 θ 스캔과 Schulz 반사법을 이용한 극점도 분석(β 스캔)을 사용하여 박막의 결정화도와 면내 배향성을 측정하였고, SEM으로 박막의 표면 미세구조를 관찰하였다. 또한 ultra-thin-film window(UTW)형 X-ray 검출기를 장착한 energy-dispersive X-ray spectroscopy(EDS)를 이용하여 박막의 화학 조성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

박막의 화학조성을 확인하기 위해 Si기판위에 코팅된 BIT막을 750°C로 열처리하여 EDS를 이용하여 표면 분석을 행하였다. Fig. 1에 나타난 것처럼 기판 및 Bi와 Ti가 검출되었으며, 박막의 Bi와 Ti의 비는 약 4:2.96 정도로 줄 제조시의 몰 비인 4:3에서 큰 변화가 없음을 확인하였다.

Fig. 2의 (a)와 (b)에 STO(100)과 Si(100) 기판위에 코팅하여 750°C로 열처리한 BIT박막의 XRD θ -2 θ 스캔의 스펙트라를 각각 나타냈다. Fig. 2의 (a)에 나타난 것처럼 STO위에 코팅된 박막의 경우에 (00)로 배향된 페로브스카이트 BIT 상을 얻을 수 있었으며, BIT 분말 회

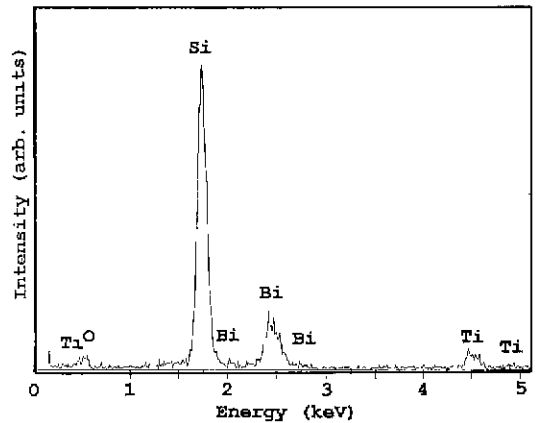


Fig. 1. EDS spectra of BIT film prepared on Si(100) substrate after heat treatment at 750°C.

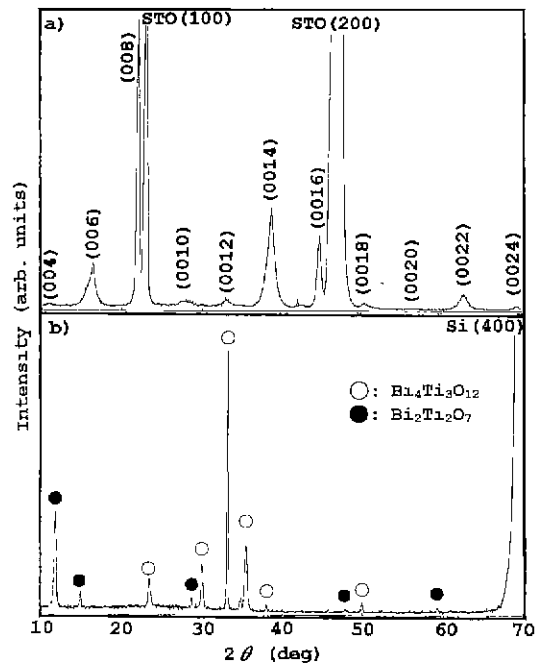


Fig. 2. XRD θ -2 θ scans of BIT films prepared on (a) STO(100) and (b) Si(100) substrates after heat treatment at 750°C.

절이나 non-oriented BIT 입자에서 가장 강한 강도를 나타내는 BIT(117) 같은 피크나 또는 pyrochlore 상은 발견되지 않았다.

한편, Fig. 2의 (b)에 나타난 것처럼 Si 기판위에 코팅된 막은 페로브스카이트 구조의 (117) 피크 뿐만 아니라 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 같은 pyrochlore 피크도 나타났다. 위의 결과로부터 Si 기판위의 BIT 막은 다결정질적인 특성을 보임에 비하여 STO 위의 막은 c-축으로 배향된 박막임

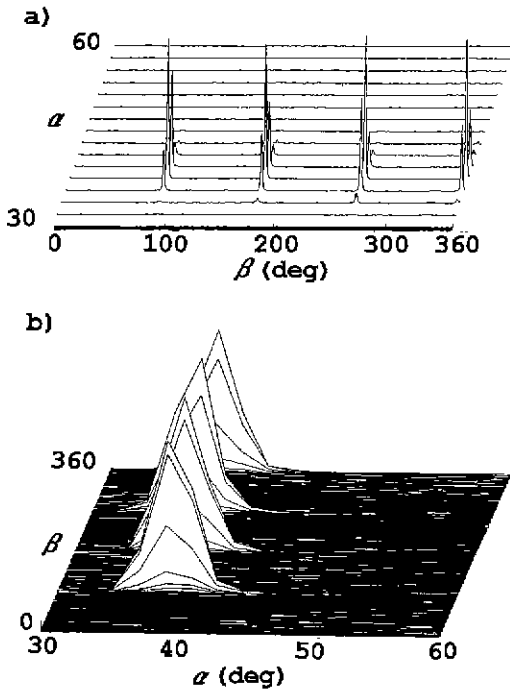


Fig. 3. (a) β and (b) α scans of BIT(117) reflection for film prepared on STO(100) after heat treatment at 750°C.

을 알 수 있었고, pyrochlore와 non-oriented BIT 피크는 최종 열처리 과정에서 박막과 기판 사이에 비정질 SiO_2 층이 생성됨에 따른 BIT박막의 non-stoichiometry 때문인 것으로 생각된다.

STO 피크를 내부표준자로 사용하여 기판의 표면에서 수직 방향인 교배향된 BIT 박막의 격자 상수($d_{111} = 3.279$ nm)를 계산하였으며, 이 수치는 BIT 단결정 ($a_0 = 3.2815$ nm)의 값과 유사하였다.

STO(100) 기판위에 코팅된 교배향된 박막의 면내 배향성을 조사하기 위하여 XRD 극점도 분석을 행하였으며, STO 기판의 반사면과의 분리도 및 강도를 고려하여 BIT(117) 반사면을 선택하였다. Fig. 3의 (a)와 (b)에 β 와 α 스캔을 각각 나타냈다. 이때 2θ 는 30.05 $^\circ$ 로 고정하고 [BIT(117) 반사면] $\alpha = 30^\circ$ 에서 $\alpha = 60^\circ$ 로 하여, $\beta = 0^\circ$ 에서 $\beta = 360^\circ$ 로 박막을 회전하면서 측정하였다. β 방향에 따른 full widths at half maximum(FWHM)은 1.45 $^\circ$ 였으며 약 40 $^\circ$ 의 α 각에서 가장 강한 피크 강도를 나타냈다. 또한 β 스캔을 보면 피크는 각각 90 $^\circ$ 마다 나타났으며 이것은 STO 기판의 것과 일치하였다.

Fig. 4에 BIT/STO의 (117) 극점도를 나타냈다. 각각 90 $^\circ$ 마다 뚜렷한 (117) 반사면의 spot이 나타났으며, 이것은 BIT [117] 면이 STO의 c 축과 약 50 $^\circ$ 정도의 po-

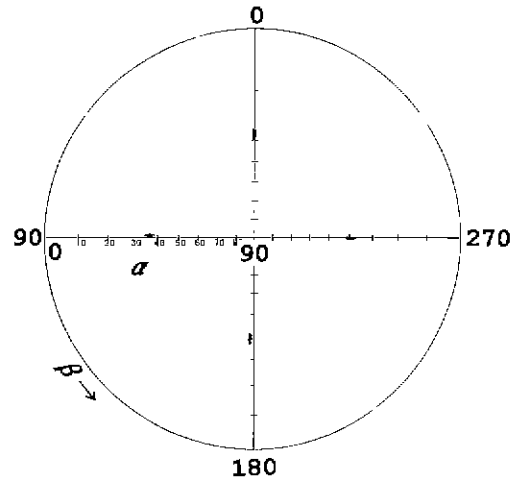


Fig. 4. Pole-figure of BIT(117) reflection for film prepared on STO(100) after heat treatment at 750°C.

lar angle을 갖고 STO의 ac -면에 배향되어 있음을 나타낸다. 따라서 위의 결과로부터 본 실험에서 BIT 박막은 STO 기판의 표면에 에피탁탈하게 성장하였음을 알 수 있었다.

한편 BIT와 STO 기판과의 lattice-misfit 값을 이용하여 박막의 에피탁탈 성장을 고려해 보면, BIT는 orthorhombic 구조이며 격자 뒤틀림(b/a , $a=0.541$ nm와 $b=0.545$ nm, ICDD File 35-0795)은 실온에서 1.007이다. 그러나 임계온도($T_c=675^\circ\text{C}$) 이상에서는 격자 뒤틀림은 사라지고 Tetragonal로 전이한다.¹¹⁾ 따라서 STO(100)의 격자상수는 0.3907 nm(ICDD File 35-734)로서 실온에서는 BIT와 상당한 차이를 보이지만, 임계온도 이상에서 orthorhombic에서 tetragonal로 전이한 BIT의 격자상수($a=0.386$ nm)와는 lattice-misfit가 매우 작다. 따라서 본 실험에서 임계온도보다 높은 750 $^\circ\text{C}$ 의 열처리와 급냉에 의해 c -축으로 배향된 에피탁탈 BIT 박막의 제도가 가능한 것으로 생각된다.

Si는 다이아몬드형 구조로서 격자상수($a=0.543$ nm, $a/\sqrt{2}=0.384$ nm)가 실온 및 임계온도 이상에서의 BIT와 유사한 값을 보이지만, 열처리 과정 중에 막에서 기판으로 산소의 확산과 이에 따른 SiO_2 층의 생성이 박막의 결정화도와 배향성에 영향을 준 것으로 생각된다.

Fig. 5의 (a)와 (b)에 STO와 Si위에 코팅하여 750 $^\circ\text{C}$ 로 열처리한 BIT 박막의 표면 미세구조를 나타냈다. Si 위에 코팅된 다결정질 BIT막은 미세한 입자와 큰 침상 입자가 혼재하고 있었고, STO위의 에피탁탈 BIT 박막은 다결정질막에서 흔히 관찰되는 입계나 또는 결함 등이 없이 매우 균질하고 smooth한 표면구조를 보였다.

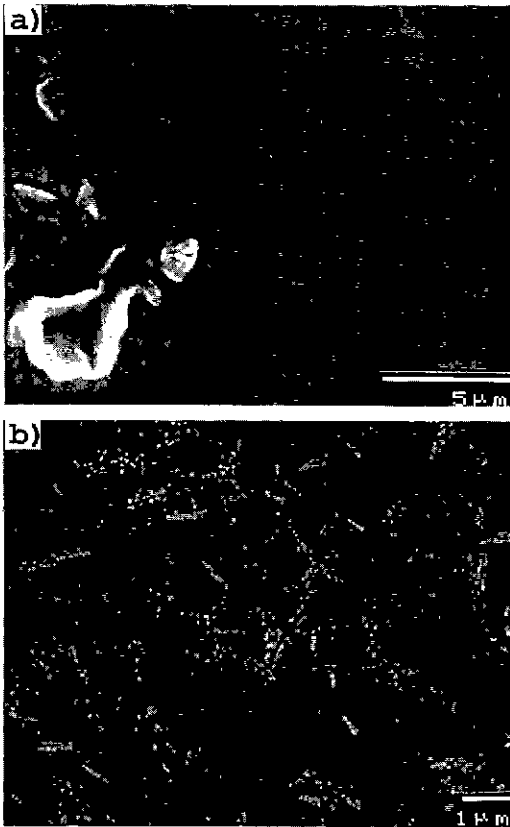


Fig. 5. SEM photographs of BIT films prepared on (a) STO(100) and (b) Si(100) after heat treatment at 750°C.

본 실험에서 본인 등은 장치가 간단하고 가격이 저렴한 도포 열분해법을 이용하여 smooth한 표면을 가진 에피탁살 BIT 막을 제조하였다.

4. 결 론

Metal naphthenate를 출발물질로 사용하고 도포 열분해법을 이용하여 STO(100)과 Si(100) 기판위에 BIT 박막을 제조하였다. 박막의 결정화도와 면내 배향성을 XRD θ -2 θ 스캔과 β 스캔 (극점도)으로 각각 분석하였다. STO 기판위에 코팅하여 750°C로 열처리한 박막은 표면도 smooth하고 *c*-축으로 고배향되었지만, Si 기판위의 막은 다결정질적인 특성을 나타냈다. *c*-축으로 배향된 BIT 막은 기판으로 사용된 STO와 에피탁살

한 관계를 보였다.

REFERNECES

1. M. H. Francombe, "The Reasearch Status and Device Potential of Ferroelectric Thin Films," *Ferroelectrics*, **3**, 199-21 (1972).
2. K. Yoshimura, S. Okamura and T. Tsukamoto, "Preparation of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films with *C*-Axis Orientation by MOCVD Using $\text{Bi}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and $\text{Ti}(i\text{-OC}_2\text{H}_5)_2(\text{DPM})_2$," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**(5), 512-515 (1994).
3. T. Nakamura, R Muhammet, M. Shimizu and T. Shiosaki, "Preparation of *C*-Azis-Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, Pt. 1, No. 9B, 4086-4088 (1993)
4. R. Ramesh, K. Luther, B. Wilkens, D. L. Hart, E. Wang, J. M. Tarascon, A. Inami, X. D. Wu and T. Venkatesan, "Epitaxial Growth of Ferroelectric Bismuth Titanate Thin Films by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **57**(15), 1505-1507 (1990).
5. H. Buhay, S. Sinharoy, W. H. Kasner, M. H. Francombe, D. R. Lampe and E. Stepkc, "Pulsed Laser Deposition and Ferroelectric Characterization of Bismuth Titanate Films," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(14), 1470-1472 (1991).
6. S. Choopun, T. Matsumoto and T. Kawai, "Low-Temperature Growth of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Eptaxial Films on SrTiO_3 (001) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (001) Single Crystals by Laser Molecular Beam Epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, **67**(8), 1072-1074 (1995).
7. H. Gu, D. Bao, S. Wang, D Gao, A. Kuang and X. Li, "Synthesis and Optical Properties of Highly *C*-Axis Oriented $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films by Sol-Gel Process," *Thin Solid Films*, **283**, 81-83 (1996).
8. E. Kato, Y. Vatanabe, T. Tsukamoto and T. Tsuchiya, "Preparation of Highly Oriented Bismuth Titanate Thin Films by Sol-Gel Process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **104**(11), 1015-1018 (1996).
9. A. Kakimi, S. Okamura, Y. Yagi, K. Mori and T. Tsukamoto, " O_2 Gas Pressure Effects on Surface Morphology in Ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Thin Films Fabricated By Spin-Coating Pyrolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, Pt. 2, No. 12A, L1707-L1709 (1994).
10. K. S. Hwang, T. Manabe, I. Yamaguchi, S. Mizuta and T. Kumagai, "Preparation of Epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Thin Films on $\text{MgO}(100)$ Substrates by Dipping-Pyrolysis Process," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 952 (1997).
11. E. C. Subbarao, "Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and Its Solid Solutions," *Phys. Rev.*, **122**, 804 (1961).