

## $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot n\text{BaTiO}_3 (n=1\&2)$ 박막에서 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에 대한 $\text{BaTiO}_3$ 의 복합효과

신정묵 · 고태경

인하대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1998년 7월 1일 접수)

### The Complexing Effect of $\text{BaTiO}_3$ for $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ on Layered Perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot n\text{BaTiO}_3 (n=1\&2)$ Thin Films

Jungmook Shin and Taegyung Ko

Center for Molecular Dynamics

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received July 1, 1998)

#### 요 약

Ba-Bi-Ti complex alkoxide로부터 유도하여 얻은 졸을 이용하여 층상 페로브스카이트  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot n\text{BaTiO}_3 (n=1\&2)$  박막을 제조하였다. 졸을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 회전코팅하고, 620°C, 700°C 및 750°C에서 각각 1시간 열처리하여 박막을 제조하였다. 박막의 열처리에서 pyrochlore상은 낮은 온도에서 생긴 후, 온도가 증가함에 따라 층상 페로브스카이트 상으로 전이하였다. 750°C의 열처리로 박막에서 94%의  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot \text{BaTiO}_3$  결정상을 얻을 수 있었으며,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{BaTiO}_3$ 는 구성비에서 77% 이었다. 이 결과는  $\text{BaTiO}_3$ 의 복합량이 많을수록 층상 페로브스카이트 상의 생성이 보다 어려워짐을 나타낸다. 박막의 미세조직 및 전기적 물성은 열처리 온도가 증가할수록 좋아졌으나, 이차상인 pyrochlore상의 생성을 효과적으로 제거할 수 없었다. 본 연구에서는  $\text{BaTiO}_3$ 의 복합에 따라  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에 비해 뚜렷하게 개선된 전기적 물성을  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot \text{BaTiO}_3$ 에서 얻을 수 있었다. 하지만, pyrochlore 상은  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{BaTiO}_3$ 의 물성에 좋지 않은 영향을 끼쳤다.

#### ABSTRACT

Thin films of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot n\text{BaTiO}_3 (n=1\&2)$  were prepared using sols derived Ba-Bi-Ti complex alkoxides. The sols were spin-cast onto Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates, and followed by pyrolysis for 1 hr at 620°C, 700°C, and 750°C. In the thin films, a pyrochlore phase seemed to be formed at a lower temperature, and then transformed to the layered perovskite phase as the heating temperature increased. In the thin films pyrolyzed at 750°C, the amount of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot \text{BaTiO}_3$  reached to 94%, while  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{BaTiO}_3$  was 77% in composition. This result shows that the formation of the layered perovskite phase becomes difficult as the amount of complexing  $\text{BaTiO}_3$  increases. The microstructures and the electrical properties of the thin films were generally improved with the increase of the heating temperature. However, the presence of the pyrochlore phase could not be removed effectively. Our study showed that the electrical properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot \text{BaTiO}_3$  were pronouncedly improved with complexing with  $\text{BaTiO}_3$ , when compared to those of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , while the presence of the pyrochlore phase was detrimental to the those of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \cdot 2\text{BaTiO}_3$ .

**Key words :** Thin film, Sol-gel,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , Complexation, Electrical properties

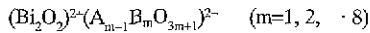
#### 1. 서 론

최근 정보통신산업의 발달로 이전의 덩어리재료와는 다른 새로운 기능을 가진 박막재료의 개발이 절실히 요구되고 있다. 산화물계 강유전 화합물은 반도체 소자 혹은 광소자에서 소자의 고집적화, 고속화 및 저전력화를

가능케 하는 유력한 재료이다. 현재 강유전체 박막의 초전성, 압전성, 유전성 등을 이용하여 박막캐패시터, 초전 센서, 비휘발성기억소자, 광스위치, 광기억소자에 응용하고자 하는 연구가 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup> 강유전체 박막재료로 널리 연구되고 있는 PZT계 재료는 유전상수가 높고 항전력이 낮으면서 잔류분극량이 커서 박막소자로 적합한

특성을 갖고 있지만, 낮은 절연과피전압과 분극피로현상으로 인해 사용에 많은 제약이 있다.<sup>3)</sup> 최근에 이런 단점들을 개선하는 물질로 항전력이 낮고, 절연과피전압이 높으며, 분극피로가 낮아 강유전 박막재료로서 적합한 특성을 가지는 비스무스계 층상 페롭스카이트 화합물 SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>(SBT)와 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(BIT) 등이 제안되고 있다.<sup>4,5)</sup>

비스무스계 층상 페롭스카이트 화합물의 결정 구조는 고립전자쌍을 갖는 Bi<sup>3+</sup> 이온이 존재하는 (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>와 이들 층 사이에 페롭스카이트층에 해당하는 (Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup> 층으로 되어 있다. (Bi<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)<sup>2-</sup> 층에서 Ti<sup>4+</sup> 이온은 산소팔면체에 의해 둘러싸이며, Bi<sup>3+</sup> 이온은 TiO<sub>6</sub> 팔면체로 형성되는 구조내의 공간에 위치한다. 즉, 페롭스카이트와 유사한 결정 구조를 갖게 된다.<sup>6)</sup> 이 비스무스 층상 구조 화합물의 일반적인 화학식은 다음과 같다.



A자리는 Bi, Pb, Ba, Sr, Ca, Na, K 와 희토류 원소로, B자리는 Ti, Nb, Ta, Mo, Fe, Co, Cr 등으로 치환이 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>6,7)</sup> SBT는 m=2에 해당하며, BIT는 m=3을 가지는 화합물이다. 이들 화합물은 페롭스카이트 층의 유형과 수를 달리함으로써 전기적 물성을 다양하게 할 수 있다. 즉, Aurivillius<sup>8)</sup>에 의해 구조가 밝혀진 화합물인 BIT는 ABO<sub>3</sub>화학식을 가지는 페롭스카이트 화합물과 화학량비적 결합을 허용하는 구조적 유연성을 가진다. 따라서 BIT를 기반으로 페롭스카이트 화합물이 가지는 다양한 물성과 BIT가 가지는 물성의 결합가능성을 생각할 수 있다. 이러한 연구로 덩어리형 강유전성재료 개발에서 페롭스카이트 화합물인 PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> 등을 BIT 구조단에 고용시킨 사례가 보고되어 있다.<sup>9,10)</sup> 그 중 BaTiO<sub>3</sub>(이하 BT)는 매우 높은 유전상수를 갖는 대표적인 페롭스카이트 화합물로 낮은 큐리온도(T<sub>c</sub>) 130°C를 가지며 T<sub>c</sub> 이하에서는 정방정(tetragonal)으로 강유전성을 나타내며, T<sub>c</sub> 이상에서는 입방정(cubic)으로 상유전성을 나타낸다.<sup>11)</sup> 반면에 BIT는 비교적 낮은 유전상수를 가지나 큐리온도(T<sub>c</sub>)가 675°C로 다른 강유전성 재료보다 매우 높은 화합물로<sup>9)</sup> T<sub>c</sub>이하에서 유사사방정(pseudo-orthorhombic)으로 강유전성을 나타내며, T<sub>c</sub>이상에서 정방정(tetragonal)으로 상유전성을 나타내는 화합물이다. 덩어리형 강유전성재료 개발에서 이러한 서로 다른 두 화합물의 물성 결합으로 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> · BaTiO<sub>3</sub>(이하 BIT · BT)에서 큐리온도는 395°C이고, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> · 2BaTiO<sub>3</sub>(이하 BIT · 2BT)에서는 330°C가 된다고 알려져 있다. 또한 BIT에 BT를 복합화 함에 따라 유전상수도 변화한다고 보고되어 있다.<sup>9)</sup> 본 연구에서는 낮은 유전상수와 높은 큐리온도를 갖는 BIT와 높은

유전상수와 낮은 큐리온도를 갖는 BT를 구조적으로 고용한 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> · nBaTiO<sub>3</sub>(이하 BIT · nBT(n=1&2)) 화합물을 졸겔법에 의해 박막으로 제조하고, BIT · nBT(n=1&2)에서 층상 페롭스카이트층을 달리하여 얻을 수 있는 전기 물성의 변화를 조사하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 BIT · nBT(n=1&2)의 박막을 제조하기 위하여 alkoxide를 전구물질<sup>2,4)</sup>로 하는 졸겔공정을 이용하였다. Fig. 1은 실험 공정도이다. 합성공정은 질소 분위기에서 수행되었다. 출발원료로 Bi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, Ba(OOC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>과 Ti(OOC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>를 사용하였다. 용액제조에서는 Bi(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>를 무수초산에 넣고 70~90°C 온도에서 가열하여 Bi 초산염 용액을 만들었다. 한편, Ba(OOC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>와 Ti(OOC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>는 2-methoxyethanol로 희석하고, 이를 100°C에서 30분간 환류하여 Ba-Ti 알콕사이드 용액을 얻었다. 두 용액을 서로 혼합한 후 이를 100°C 온도에서 1시간 동안 환류한 후 진공건조하여 알콕사이드 분말을 만들었다. 제조된 분말은 0.02 M용액이 되도록 2-methoxyethanol를 첨가하고, 이를 가수분해하여 졸용액을 얻었다.

박막제조는 졸용액의 점적, 스핀코팅, 건조, 중간열처리 및 결정화를 위한 열처리 공정으로 진행되었다. 사용된 기판은 Pt(2,000 Å)/Ti(200 Å)/SiO<sub>2</sub>(5,000 Å)/Si 이었다. 박막제조 공정도는 Fig. 2에 나타내었다. 회전하는 기판위에 0.2 μm의 필터를 통과한 용액을 점적하여 회전속도 2,000 rpm에서 스핀코팅을 20초 동안 유지하였

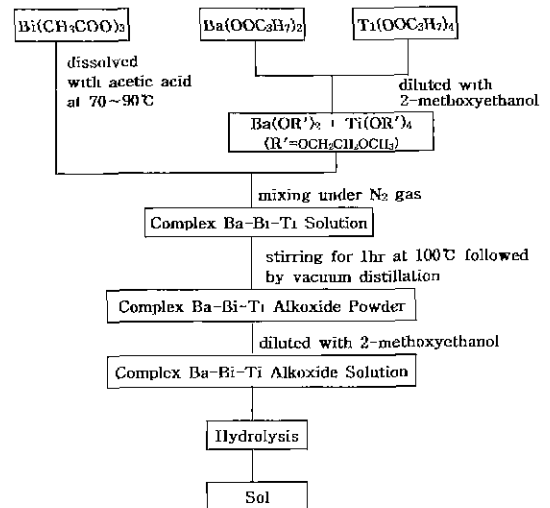


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of Ba-Bi-Ti sols.

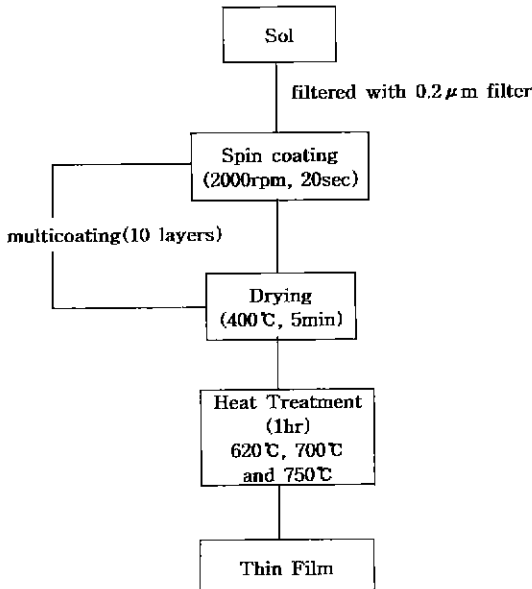


Fig. 2. Experimental procedure for the preparation of BIT · nBT(n=1&2) thin films.

다. 코팅된 박막을 400°C에서 5분간 중간 열처리하여 유기물 및 휘발물질을 제거하였다. 대략 1500 Å 정도의 두께를 얻기 위하여 이 과정을 10회 반복 수행하였다. 얻어진 박막은 할로젠램프를 이용하여 RTP(Rapid Thermal Process)법으로 620°C, 700°C 및 750°C에서 각각 1시간 동안 최종 열처리하였다.

유기물의 분해와 열처리 온도를 설정하기 위하여 상온에서 900°C까지 승온속도를 10°C/min로 하여 줄용액을 건조하여 얻은 겔분말에 대하여 공기 중에서 열분석을 수행하였다. 열분석에서는 TA instrument SDT 1500를 이용하였다. Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 생성된 BIT · nBT(n=1&2) 박막의 결정상 발달을 알아보기 위하여 Philips사의 PW-3020 X선 회절분석기를 사용하여 박막 X선 회절 분석을 하였다. 측정조건으로 가속전압 및 전류는 각각 40 kV, 40 mA이었으며, θ 각도는 1.5°, 주사속도는 0.08 2θ/sec, 주사범위는 2θ: 10~60°이었다. X선 회절도로부터 BIT · nBT(n=1&2)상의 주회절선인 11 $\bar{1}$  회절선 (n=1의 경우, l=9; n=2의 경우, l=11)의 강도와 pyrochlore상의 222 회절선의 강도를 이용하여 다음 식에 의해 BIT · nBT(n=1&2)상의 상대적인 양을 계산하였다.<sup>15)</sup>

$$\%BIT \cdot nBT(n=1\&2) = \frac{I_{BIT \cdot nBT(n=1\&2)}^{11\bar{1}}}{I_{BIT \cdot nBT(n=1\&2)}^{11\bar{1}} + I_{pyro}^{222}} \times 100$$

Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 코팅된 BIT · nBT(n=1&2) 박막을 SEM(Hitachi S-4200)으로 관찰하여 입자모양

및 크기의 변화를 조사하였다. 평균입도는 선교차법으로 주사전자현미경 사진으로부터 구하였다. 박막 두께는 ellipsometer(PLAS MOS SD2302)를 이용하여 박막 중심에서 가장자리까지 세부분으로 나누어 측정하였다.

BIT에 대한 BT의 복합화에 따른 전기 물성의 변화를 관찰하기 위하여 유전상수, 유전손실, P-E 이력곡선, I-V 특성을 측정하였다. 박막의 전기 물성의 측정에서는 MIM(Metal-Insulator-Metal) 구조를 사용하였다. 하부 전극으로 실리콘 기판 위의 백금(Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si)을 사용하였으며, 상부전극은 기립판을 이용하여 알루미늄(Al)을 진공증착하여 Ø0.6 mm의 원판형태로 만들었다. 박막의 정전용량과 유전손실은 HP 4192A impedance analyzer를 사용하여 100 Hz~10 MHz의 범위에서 측정하였다. P-E 이력곡선은 RT66A(Symmetrix)로 60 Hz에서 ±5V 범위내의 삼각파형 교류전압을 인가하여 얻었다. 박막의 I-V 특성은 HP 4145B semiconductor parameter analyzer를 사용하여 0~5V 전압을 인가하여 구하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 열분석 결과

유기물 분해 온도와 결정화 온도를 알기 위하여 수행

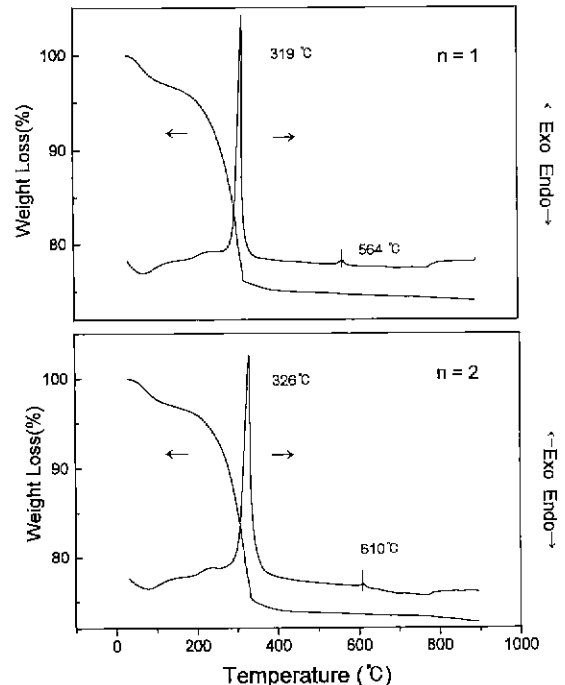


Fig. 3. TG-DTA curves of BIT · nBT(n=1&2) gel powders (Heating rate: 10°C/min, in air).

한 질분말의 TG 및 DTA 결과를 Fig. 3에 나타내었다. BIT · BT 및 BIT · 2BT의 건조결에 대한 열분석 결과는 비슷하였다. 유기물의 분해는 약 350°C 온도에서 대부분 일어났다. 하지만 중량감소는 400°C 온도까지 지속하였다. 따라서 BIT · nBT (n=1&2) 박막 제조시 코팅된 유기물을 제거하기 위해서는 400°C 온도에서 중간 열처리하는 것이 필요할 것으로 예상하였다. 시차열분석에서는 유기물의 분해반응에 따른 발열곡선의 피크가 BIT · BT에서는 319°C, BIT · 2BT에서는 326°C에서 나타났다. 결정화<sup>5)</sup> 반응을 나타내는 작은 발열곡선의 피크는 BIT · BT의 경우 564°C에서, BIT · 2BT의 경우 610°C에서 관측되었다. 결정화 온도는 BT의 수가 1에서 2로 증가함에 따라 증가하였다. 결정상 박막을 얻기 위해서는 BIT · 2BT의 경우 상당히 높은 온도가 요구됨을 알 수 있었다.

3.2. X선 회절 분석

BIT · BT 박막에 대한 X선 회절도를 Fig. 4에 나타내었다. 회절선에 따르면, 400°C에서 중간 열처리한 박막은 비정질이었다. 620°C에서 열처리한 박막은 주로 pyrochlore상으로 이루어졌다. 따라서, 열분석에서 관측된 564°C의 발열곡선은 pyrochlore결정상의 형성과 연관됨

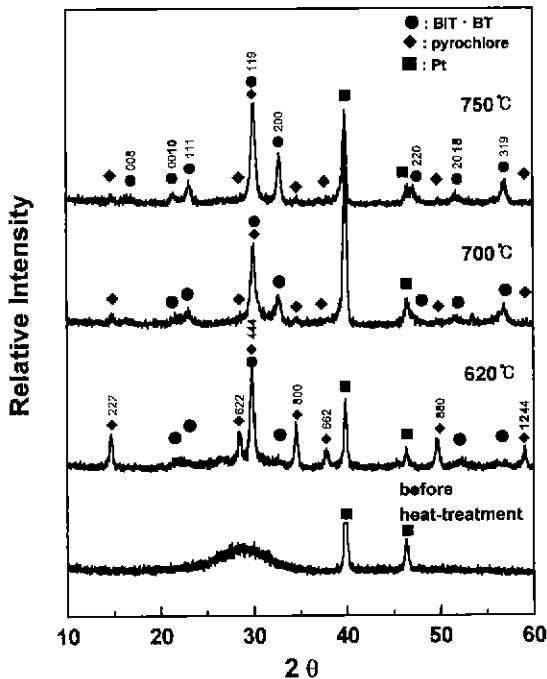


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of BIT · BT thin films heat-treated at various temperatures for 1 hr.

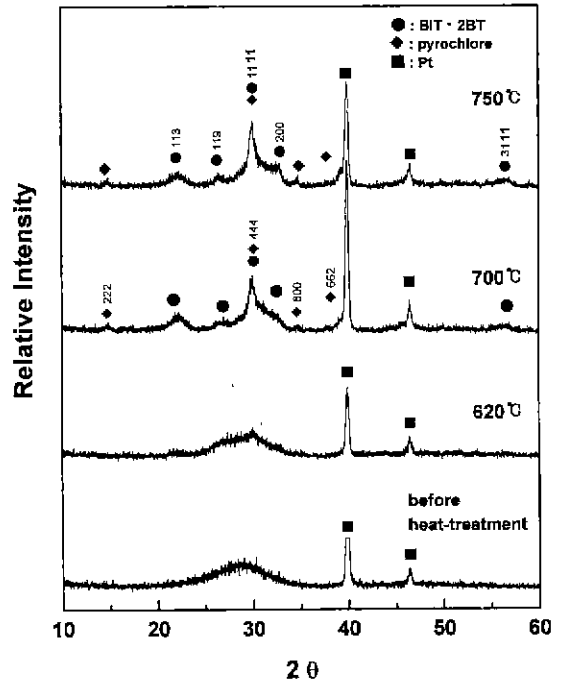


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of BIT · 2BT thin films heat-treated at various temperatures for 1 hr.

을 알 수 있었다. 결정상은 700°C의 열처리로 pyrochlore상으로부터 BIT · BT상으로 상당한 전이가 일어났으며, 구성비에서 BIT · BT는 91%에 이르렀다. 열처리 온도를 750°C로 올렸을 때, BIT · BT상은 94%가 되었다.

Fig. 5는 BIT · 2BT 박막에 대한 X선 회절도이다. BIT · BT 조성의 경우와 마찬가지로 400°C에서 중간열처리한 박막은 비정질상태로 이루어져 있었다. 하지만, 620°C에서 열처리하는 BIT · BT 박막과 다르게 결정상의 생성에 크게 도움을 주지 않은 것처럼 보였다. 700~750°C에서 열처리한 BIT · 2BT 박막에서는 pyrochlore상과 BIT · 2BT상이 혼재하여 나타났다. 700°C에서 열처리한 박막에서는 BIT · 2BT상의 주회절선인 1111와 110이 서로 많이 겹쳐서 구성비를 계산할 수 없었으나, pyrochlore상의 생성이 우세하게 나타났음을 알 수 있었다. 이에 비해, 750°C 박막에서는 BIT · 2BT상이 구성비에서 77%에 이르렀다. BIT · 2BT의 박막에서도 BIT · BT의 경우와 비슷하게 pyrochlore결정상의 생성이 BIT · 2BT결정상의 생성보다 먼저 일어났던 것으로 예상된다. BIT · BT에 비해 pyrochlore로부터 BIT · 2BT로의 상전이 온도가 상당히 높았음을 알 수 있었다. 이러한 경향은 열분석의 결정화 온도의 경향과 유사하였

다. 그리고, BIT·2BT의 경우 BIT·BT에 비해 회절선 폭이 넓어지는 것으로 보아 고온에서 결정상이 미립질로 존재함을 알 수 있었다.

본 연구에서는 pyrochlore 상으로 부터 BIT·BT 및 BIT·2BT 결정상으로 완전한 전이를 위해서 적어도 800°C 이상의 고온에서 열처리가 요구됨을 알 수 있었다. 그리고, BT의 수가 증가함에 따라 열처리 온도도 더 높아야 했다. 하지만, 이 온도에서 박막 하부전극인 Pt 박막에서 hillock이 크게 일어났기 때문에 본 연구에서는 800°C 이상의 온도에서 열처리를 할 수 없었다.

### 3.3. 박막의 미세구조

BIT·BT 박막의 주사전자현미경사진을 Fig. 6에 나타내었다. 400°C 중간 열처리에서 BIT·BT 박막은 수 나노크기의 미세한 입자들이 균열 없이 치밀하게 생성되어 있었다. 하지만, 620°C에서 열처리한 박막은 30~40 nm의 작은 입자들로 구성된 기지에 불규칙하게 구형 입자들이 산재하는 불균질한 미세 구조를 보여 주었다.

DTA에 의하면 BIT·BT 박막의 결정화는 564°C에서 시작되므로 620°C에서 열처리한 박막의 미세조직은 잔류 유기물질의 산화에 의한 불균질 핵생성에 기인한 것으로 생각할 수 있다. 이에 비해, 700°C와 750°C 온도에서 열처리한 박막은 100~110 nm 크기의 구형 입자들이 성장하면서 전체적으로 거친 표면을 만들었다.

Fig. 7은 BIT·2BT 박막의 주사전자현미경사진이다. BIT·2BT 박막은 400°C에서 건조 후 BIT·BT 박막에서 보여지는 것과 비슷한 수 나노 크기의 입자들이 생성되었다. 620°C에서 열처리한 박막은 BIT·BT와 비슷하게 40~50 nm의 작은 입자들로 구성된 기지에 미립질 입자들이 부분적으로 뭉쳐있는 불균질한 미세 구조를 가졌다. 700°C의 열처리로 박막에서는 미립질 입자들이 뭉쳐진 넓적한 덩어리가 전반적으로 생겼고, 750°C에서는 이들 덩어리가 보다 뭉쳐지는 한편 기지의 미립질의 입자들이 성장하였다. X선 회절분석에 의하면 BIT·2BT의 경우 BIT·BT에 비해 보다 미립질 입자로 구성되어 있다고 할 수 있다. 따라서, BIT·2BT에서는 덩어

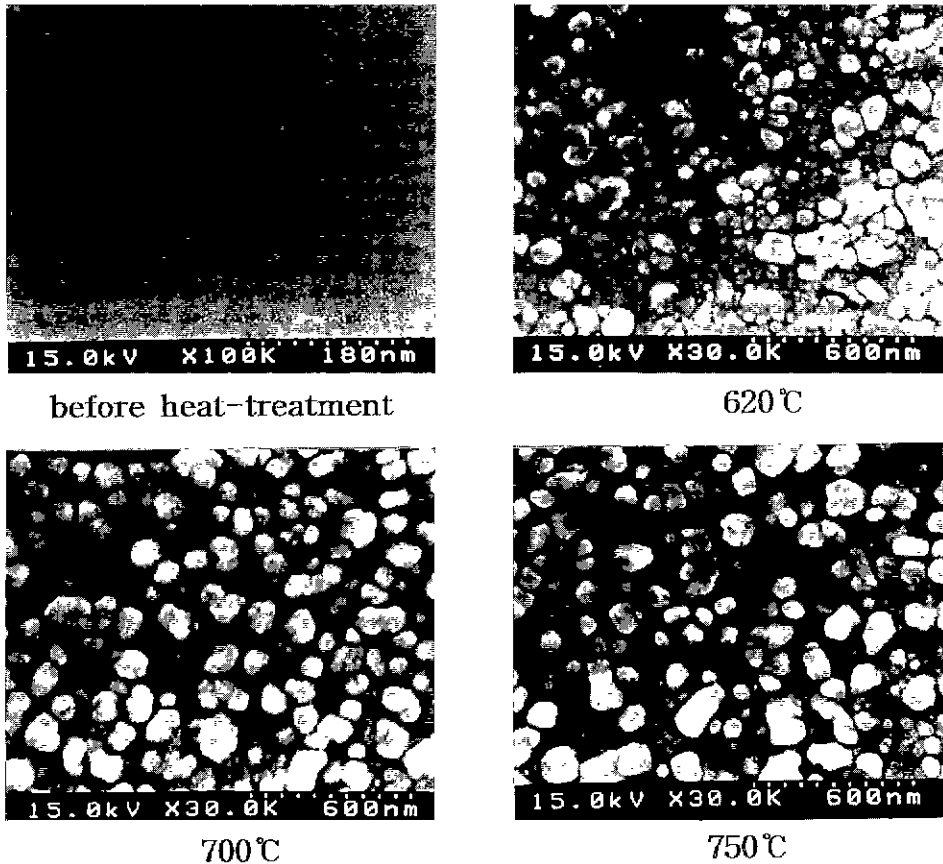


Fig. 6. SEM micrographs of BIT·BT thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100); heat-treated for 1 hr.

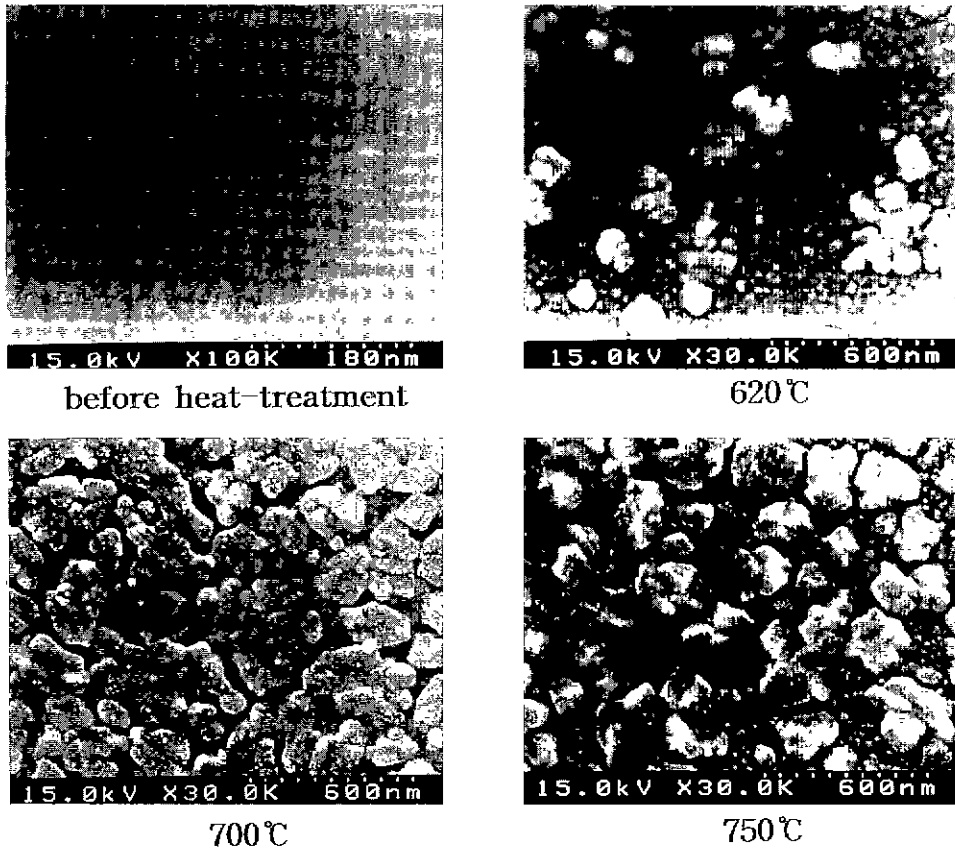


Fig. 7. SEM micrographs of BIT · 2BT thin films on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si(100) : heat-treated for 1 hr.

리 입자도 있었지만 BIT · BT에 비해 보다 미립질이었고 외견상 표면은 보다 치밀하였다.

본 연구에서 얻은 BIT · BT 및 BIT · 2BT 조성의 박막에서 불균질한 미세조직은 결정화 순서에서 먼저 생기는 pyrochlore 상의 생성에 주로 기인하는 것으로 여겨진다. 따라서, pyrochlore 상의 생성기구에 대한 이해와 함께 앞으로 낮은 온도에서 균일한 입자성장을 만들 수 있는 박막공정에 대한 자세한 연구가 필요하다고 하겠다.

### 3.4. 박막의 유전 물성

BIT · BT 조성의 박막에 대한 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실을 Fig. 8에 나타내었다. BIT · BT로 구성된 박막의 유전상수는 10 kHz~1 MHz 주파수 영역에서 완만한 변화를 보이며 대략 140~150이었다. 이는 Subbarao<sup>11)</sup>가 덩어리 재료에서 측정한 100 kHz에서의 유전상수 150보다 다소 작은 값이었다. 박막에서 유전상수의 감소는 주로 이차상인 pyrochlore상<sup>20)</sup>의 존재에 기인하는 것으로 생각된다.

주파수 1 kHz에서 pyrochlore 상으로 구성된 박막의 유전상수는 77이었다. 이에 비하여 BIT · BT 상으로 구성된 박막에서 유전상수는 220으로 pyrochlore로 구성된 것에 비해 3배 정도 큰 값을 보였다. 그리고, 주로 BIT · BT로 구성된 박막은 pyrochlore로 구성된 박막에 비해 10 kHz 이하의 저주파수 영역에서 유전상수의 증가를 크게 나타냈는데, 이는 BIT · 2BT의 경우에서도 관측되었다. 이러한 결과는 BIT · BT 결정상이 가지는 고유한 유전완화에 일차적으로 기인하는 것으로 생각된다. 하지만, pyrochlore 상으로 부터 BIT · BT 결정상으로 전이에서 시편 표면이 불규칙하게 되므로, 이로 부터 발생하는 계면분극에 의한 유전상수의 증가에 의한 요인도 고려해 볼 수 있다. 1 MHz 이상의 고주파 영역에서는 유전상수가 급격히 감소하고, 유전손실이 증가하는 공진현상이 관측되었다. 공진 현상은 일차적으로 재료가 갖는 고유한 주파수 의존성에 기인한다. 하지만, 본 연구에서 BIT · BT 조성의 박막은 구형입자가 다수 산재하는 미세조직으로 부터 예상되듯이 입자의 내부 계면 장벽<sup>21)</sup>에 의해 이차적으로 야기될 가능성도 있다.

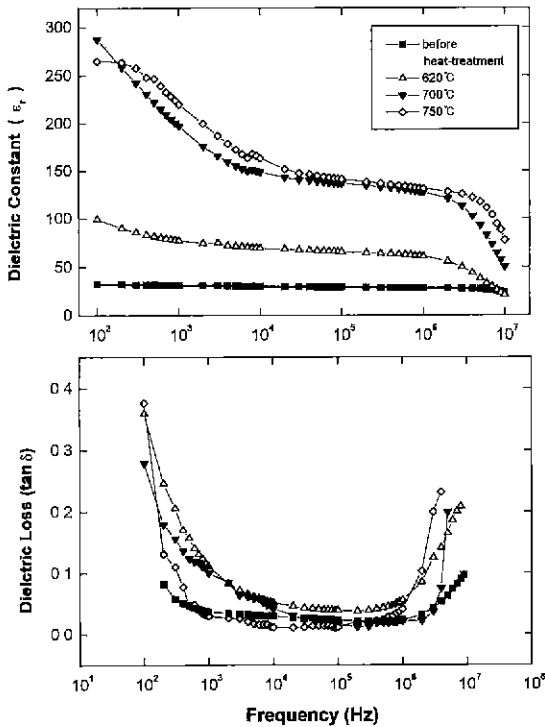


Fig. 8. Dielectric constants and dielectric losses of BIT · BT as a function of frequency.

대체로 BIT · BT 조성의 박막은 열처리 온도가 높을수록 박막의 유전상수도 증가하였다. 이 경향은 대체로 BIT · BT 결정상의 증가와 일치하였다.

BIT · BT에서 유전손실은 전반적으로 주파수 1 kHz~1 MHz 범위에서 0.01~0.04로 비교적 낮은 값을 나타내었다. 400°C에서 열처리한 박막은 유전손실이 작고, 주파수에 따른 변화가 거의 없는 특성을 보여주었다. 620°C에서 열처리한 박막은 유전손실 값이 비교적 크게 나타났고, 700°C 및 750°C의 경우는 유전손실 값은 이에 비해 작게 나타났다. 이 결과는 결정상과 유전손실이 어느 정도 서로 연관되어 있음을 보여준다. 박막의 유전손실은 결정상이 pyrochlore로 이루어진 것에 비해 BIT · BT 결정상으로 이루어질수록 작아지는 경향이 있었다. 하지만, 620°C에서 열처리한 박막에서 보여지는 불균질한 미세조직은 또한 유전손실의 증가에 상당히 영향을 기여하고 있음을 알 수 있었다.

BIT · 2BT 조성의 박막에 대한 주파수 변화에 따른 유전상수 및 유전손실을 Fig. 9에 나타내었다. 주로 BIT · 2BT 결정상으로 구성된 박막의 유전상수는 주파수 10 kHz~1 MHz 범위에서 91~97이었다. 주파수 100 kHz에서 보고된 유전상수의 값을 비교하여 보면 본 연구에서 얻은 유전상수 95는 Aurivillius<sup>11)</sup>가 보고한 덩어

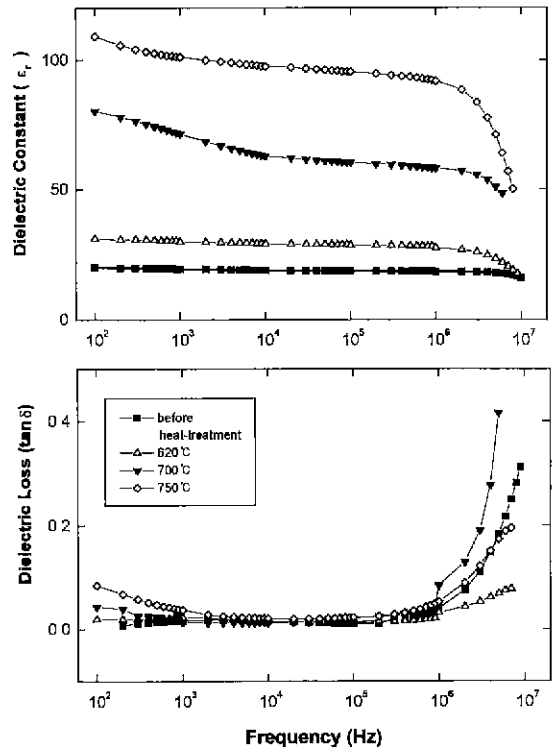


Fig. 9. Dielectric constants and dielectric losses of BIT · 2BT as a function of frequency.

리 재료의 유전상수 360보다 훨씬 작은 값이었다. 이는 박막에 상당량 존재하는 이차상인 pyrochlore<sup>상<sup>20)</sup></sup>에 일차적으로 기인하는 것으로 생각된다. 또한, 전반적으로 같은 열처리 온도에서 BIT · 2BT 조성의 박막은 BIT · BT 조성의 박막에 비해 유전상수의 값이 크게 작았다. 이 현상은 DTA 분석에서 보여주듯이 BIT · 2BT 경우 결정화 온도가 BIT · BT에 비해 높고, X선 회절도 및 미세조직에서 알 수 있듯이 BIT · 2BT 박막의 결정화도가 비교적 낮은 것도 유전상수의 감소에 기여하는 것으로 생각된다.

BIT · 2BT 조성의 박막은 BIT · BT의 경우와는 다르게 10 kHz 이하의 저주파수 영역에서 유전상수의 증가는 두드러지게 나타나지 않았으나 고주파 영역에서는 BIT · BT 박막과 비슷하게 유전상수가 급격히 감소하였다. 유전손실은 전체적으로 다소 낮은 값을 보였으며 주파수 1 kHz~1 MHz 범위에서 0.02~0.05이었다. 하지만, BIT · BT 박막과는 다르게 유전손실은 열처리 온도에 따른 차이가 크게 나타나지 않았다. 따라서, BIT · 2BT 조성의 박막에서는 미세조직에 따른 유전손실의 차이가 BIT · BT에 비해 상당히 작게 나타난다고 할 수 있다.

한편, BIT의 유전상수와 비교하면, 졸겔법으로 제조한 c축 배향성 BIT 박막의 유전상수는 132(400 Hz에서 측정)<sup>2)</sup>이고, 본 연구에서 제조한 BIT · BT 박막의 유전상수는 같은 주파수에서 248로 거의 2배 증가하였다. 이는 BIT에 BT를 복합화함으로 BIT의 유전상수를 크게 개선할 수 있음을 보여준다. 하지만, BIT · 2BT 박막의 유전상수는 미립질상과 상당한 양이 존재하는 pyrochlore의 영향으로 BIT 박막보다 더 낮은 103이었다.

### 3.5. P-E 곡선

BIT · nBT(n=1&2)의 P-E 이력곡선을 Fig. 10에 나타내었다. BIT · BT조성의 경우 400°C에서 얻은 박막은 약간의 이력특성을 나타냈다. 따라서, X선 회절분석의 결과와는 달리 미립의 결정질이 생성되었다고 할 수 있으나 비정질막에서 흔히 나타나는 전자의 trapping에 의한 이력특성으로 생각된다. 주로 pyrochlore상으로 이루어진 박막에서는 잔류분극이  $2.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  이었고, 항전계는 300 kV/cm 이었다. 본 연구에서 얻은 주로 BIT · BT 결정상으로 구성된 박막은 X선 회절도에 따

르면 특정한 입자배향성을 보여주지 않는 것으로 생각된다. 이 박막의 잔류분극은  $5.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었고, 항전계는 72 kV/cm이었다. 대체로 BIT · BT상의 양이 증가함에 따라 잔류분극이 커지고, 항전계는 크게 작아지는 경향을 보였다.

Toyoda et al.<sup>3)</sup>이 졸겔법으로 제조한 c축 배향성을 가진 BIT 박막에서 잔류분극은  $5.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계는 6.2 kV/cm이었다. 이에 비해 Joshi et al.<sup>21)</sup>에 의해 졸겔법으로 만든 BIT박막은 무질서한 입자배향성을 가졌으며, 이 박막의 경우 잔류분극은  $4.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계는 84 kV/cm이었다. BIT에 BT를 복합화한 BIT · BT상은 c축 배향성을 가지는 박막이 아니었으나 잔류분극 및 항전계는 보고된 c축 배향성의 BIT 박막에 비해 다소 높게 나타났다. 특히, 항전계는 입자배향성이 없는 Joshi의 값보다는 낮은 값을 가졌다. 덧붙여, BIT · BT 박막의 P-E 이력곡선은 끝이 등그러지는 현상을 보여 주었는데, 이는 불균질한 미세조직으로 고전압에서 누설전류가 크게 증가하여 일어나는 것으로 생각된다.

BIT · 2BT 조성의 경우 BIT · BT의 것에 비해 박막은 상유전적인 이력특성을 가졌다. 특히, 400~700°C에서 열처리에서 박막은 전형적인 상유전성의 이력 현상을 나타내어서 이 온도에서 BIT · 2BT 결정상의 생성이 충분히 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 750°C에서 얻은 BIT · 2BT 박막의 경우 이력특성이 조금 나타났으나, 박막의 잔류분극은  $0.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계는 3 kV/cm으로 BIT · BT의 것에 비해 매우 작은 값이었다. 이는 박막의 유전상수에서 보여지는 결과와 같이 이 조성에서 상당량 존재하는 pyrochlore 상에 기인한 것으로 생각된다.

### 3.6. I-V 특성

Fig. 11은 전압인가에 따른 BIT · nBT(n=1&2) 박막의 누설전류밀도의 변화를 보여준다. BIT · BT 박막에서는 낮은 전압 영역에서 전류가 지수 함수적으로 급격히 증가하는 현상이 관측되었다. 이는 주로 전자가 전극을 통해 고유전박막으로 터널링하여 발생하는 누설전류 성분으로 생각된다. 하지만, 이 영역에서는 인가 전압이 너무 작아서 누설 메커니즘을 규명하기는 어려웠다. 1V 전후의 영역부터는 전압에 비해하여 전류가 흘렀다. 3V 이상 전압에서는 전압증가에 따라 전류는 비직선적인 증가를 나타냈다. 이는 주로 공간 전하 제한 전류에 의한 영향에 기인하는 것으로 생각된다.<sup>21,22)</sup>

누설전류밀도는 전반적으로 조성에 따른 차이를 보여주었는데, BIT · BT의 박막이 BIT · 2BT의 박막에 비해 높게 나타났다. 400°C에서 열처리한 박막의 경우 미세조직에서 차이가 없는데, BIT · BT의 박막이 BIT ·

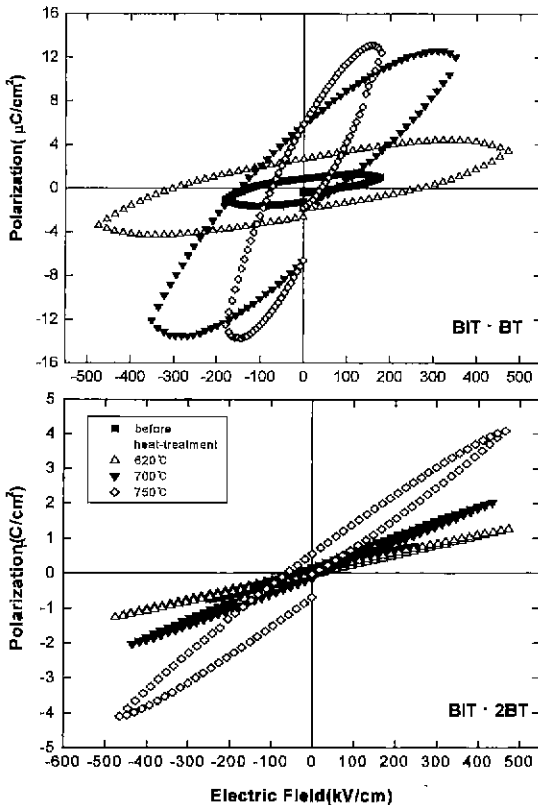


Fig. 10. P-E hysteresis loops of BIT · nBT(n=1&2) thin films.



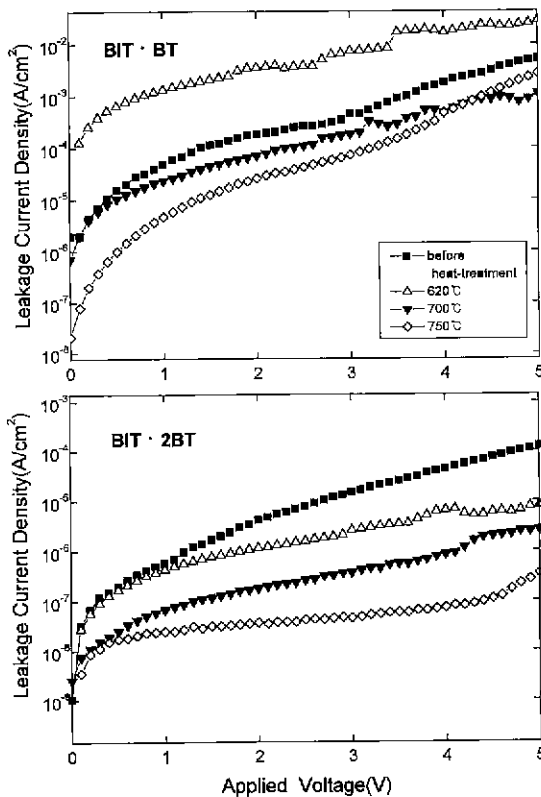


Fig. 11. The variations of the leakage current densities of BIT·nBT( $n=1&2$ ) thin films depending on the temperature of heat-treatment.

2BT에 비해 누설전류가 훨씬 많음을 알 수 있었다. 또한, 누설전류밀도는 열처리 온도에 따른 변화를 보여주었다. 대체로, 620°C에서 열처리한 박막에서 누설전류밀도가 컸고, 열처리 온도가 증가할수록 감소하였다. 이 현상은 열처리 온도의 증가에 따른 미세조직의 균질화<sup>22)</sup>에 기인하겠지만, 열처리 온도가 증가함에 따라 pyrochlore가 감소하고 층상 페롭스카이트 상인 BIT·BT 및 BIT·2BT의 생성이 증가함으로 결정상에 의한 변화도 누설전류밀도에 중요한 요인임을 알 수 있다.

BIT의 누설전류밀도와 비교하여 보면, 100 kV/cm 전기장이 인가되었을 때 BIT·BT 박막의 누설전류밀도는  $\sim 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>으로, 보고된 BIT박막의 누설전류밀도  $\sim 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>보다 큰 값이었다.<sup>21)</sup> BIT·2BT 박막은 BIT·BT와 마찬가지로 고온에서 열처리할수록 누설전류밀도는 작아졌다. BIT·2BT 박막의 경우 100 kV/cm의 전기장이 인가되었을 때 누설전류밀도가  $\sim 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>으로 BIT의 것과 비슷하였다. 누설전류밀도에서는 박막의 조성에 의한 차이도 중요한 영향을 주겠지만, 박막의 미세조직 또한 크게 영향을 줄 것으로 여겨진다. BIT·

BT의 경우에는 구형입자의 성장으로 인한 불균질한 표면조직으로 인하여 BIT에 비해 누설전류밀도가 크게 증가되었던 것으로 생각된다. BIT·2BT의 경우 입자들이 덩어리지는 현상도 있었지만, 전반적으로 BIT·BT에 비해 보다 미립질로 치밀하게 구성되어 있는 데서 입도가 불균질하여 거친 표면을 가지는 BIT·BT에 비해 누설전류밀도가 작아질 수 있었던 것으로 생각된다. 덧붙여, BIT·BT와 BIT·2BT 박막은 소자의 동작전압인 5V까지 항복전압이 나타나지 않는 특성을 보여주었다. 이는 층상페롭스카이트 구조화합물에서 나타나는 일반적인 현상으로 소자로의 응용 가능성이 예상된다.<sup>23)</sup>

#### 4. 결 론

졸겔공정을 이용하여 만든 BIT·nBT( $n=1&2$ ) 졸용액으로 스펀코팅하여 박막을 제조한 후 특성 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 박막의 결정상은 BIT·nBT( $n=1&2$ ) 조성 및 열처리온도에 따라 달라졌다. 620°C의 열처리 온도에서는 주로 pyrochlore상으로 이루어진 박막을 얻었다. 열처리 온도가 750°C에서는 94%의 BIT·BT상을 갖는 박막을 얻었고, BIT·2BT 조성의 경우 750°C에서 BIT·2BT상이 77%에 지나지 않았다. BIT·nBT( $n=1&2$ ) 박막제조에서 BT가 증가 됨에 따라 BIT에 비해 결정화가 이루어지는 온도가 증가되었고, pyrochlore상에서 BIT·nBT( $n=1&2$ ) 상으로 전이온도도 높아졌다. 하지만, 열처리 온도가 높아짐에 따라 BIT·BT 박막은 구형 입자가 미립질 입자로 구성된 평탄한 기지와 함께 존재하는 불균질한 미세조직이, BIT·2BT는 입자의 응집 덩어리가 다수 산재하는 미세조직이 관측되었다.

2. BIT·BT에서 주로 pyrochlore상으로 이루어진 박막의 유전상수는 1 kHz에서 77이었고, 주로 BIT·BT 상으로 구성된 박막의 유전상수는 220이었다. 10 kHz~1 MHz 범위에서 유전상수는 140~150이었다. 이 값은 c축 배향성 BIT 박막의 유전상수보다 훨씬 개선된 것이었다. 이에 비해, BIT·2BT 조성의 박막에서는 상당량의 pyrochlore상이 존재하여 유전상수가 동일한 주파수 범위에서 91~97로 BIT·BT의 것에 비해 상당히 낮게 나타났다.

3. 박막의 잔류분극은 BIT·nBT( $n=1&2$ )상이 증가함에 따라 증가하였고, 항전계는 작아졌다. 주로 BIT·BT상인 박막의 잔류분극은 5.9  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계는 72 kV/cm이었다. 이 값은 c축 배향성 BIT 박막의 잔류분극과 항전계보다 큰 값이었다. BIT·2BT의 경우 박막의 잔류분극은 0.4  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 항전계는 3 kV/cm으로 매우 낮은 값이어서 BIT·2BT결정상의 생성이 좋지 않았

음을 나타냈다.

4. 누설전류밀도는 전반적으로 BIT · BT 박막에 비해 BIT · 2BT 박막에서 작았으며, BIT · nBT(n=1&2)상이 증가함에 따라 감소하였다. 94%의 BIT · BT상으로 이루어진 박막에서 누설전류밀도는 100 kV/cm 전계에서  $\sim 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>이었다. 이 값은 BIT 박막의 누설전류밀도  $\sim 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>에 비해 큰 값이었다. 이러한 전하의 누설이 크게 일어나는 것은 입도에서 불균질한 미세조직에 주로 기인하는 것으로 생각된다. 그리고, pyrochlore상이 상당량 존재한 BIT · 2BT 박막의 경우 누설전류밀도는  $\sim 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>으로 낮은 값을 가졌는데, 누설전류밀도가 이처럼 낮은 것은 입자들이 응집 덩어리를 만들었지만, 전체적으로 치밀한 미세조직에 기인하는 것으로 여겨진다.

5. 본 연구로부터, BIT · nBT(n=1&2) 박막제조에서 BIT를 기반으로 BT층을 결합함으로써 BIT에 비해 전기적 물성을 개선할 수 있는 가능성을 찾을 수 있었다. 하지만, 결정구조가 BIT에 비해 보다 복잡해짐에 따라 박막제조에서 준안정상인 pyrochlore 상이 보다 많이 생겨나 전기 물성이 열악하여졌다. 따라서, BIT · nBT(n=1&2) 박막제조에서 pyrochlore 상의 형성을 억제할 수 있는 기구를 찾는 것이 중요함을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야) (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의하여 연구되었습니다.

### REFERENCES

- R. Waser, "Recent Trends in Electroceramic Thin Films : I. Capacitors, Pyroelectric Sensors and Piezoelectric Devices" ; pp. 293-297 in *Electroceramics V*. Edited by J. L. Baptista, J. A. Labrincha, P. M. Vilarinho. University of Aveiro, Portugal, 1996.
- A.I. Kingon and S.K. Streiffer, "Recent Trends in Electroceramic Thin Films: II. DRAMs, Nonvolatile Memories and Optical Devices" ; pp. 299-303 in *Electroceramics V*. Edited by J. L. Baptista, J. A. Labrincha, P. M. Vilarinho, University of Aveiro, Portugal, 1996.
- T. Mihara, H. Watanabe, C. A. Paz de Araujo and J. Cuchiaro, "Feasibility for Memory Devices and Electrical Characterization of Newly Developed Fatigue Free Capacitors," Proc. 4th International Symp. on Integrated Ferroelectrics, March 9-11, 137-157 (1992).
- M. Okuyama, W. B. Wu, Y. Oishi and Y. Hamakawa, "Laser Ablation Preparation and Property of Bismuth-Layer-Structured SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Ferroelectric Thin Films," *Integ. Ferroelectrics*, **12**(2-4), 225-232 (1996).
- M. Toyoda, Y. Hamaji, K. Tomono and D. A. Payne, "Ferroelectric Properties and Fatigue Characteristics of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Thin Film by Sol-Gel Processing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**(9B), 5543-5548 (1994).
- E. C. Subbarao, "Ferroelectricity in Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Its Solid Solutions," *Phys. Rev.*, **122**(3), 804-807 (1960)
- E. C. Subbarao, "Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type-Structure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(4), 166-169 (1962).
- B. Aurivillius, "Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices," *Arkiv. Kemi*, **1**(58), 499-512 (1949).
- K. Shoji, Y. Uehara and K. Sakata, "Grain-Oriented Ceramics in Bismuth Layer-Structure Compounds for Capacitor Material," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(9B), 5126-5128 (1996).
- S. Ikegami and I. Ueda, "Piezoelectricity in Ceramics of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**(10), 1572-1577 (1974).
- Landolt-Bornstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Edited by K. H. Hellwege, Vol.16, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1981.
- E. Dayalan, C. H. Peng and S. B. Desu, "Synthesis and Characterization of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>," *Ceram. Trans*, **25**, 279-291 (1990).
- M. Toyoda and D. A. Payne, "Synthesis and Characterization of an Acetate-alkoxide Precursor for Sol-gel Derived Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>," *Mat. Lett.*, **18**, 84-88 (1993).
- M. Toyoda, Y. Hamaji, K. Tomono, D. A. Payne, "Synthesis and Characterization of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin Films by Sol-Gel Processing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4158-4162 (1993).
- J. R. Belsick, A. Halliyal, U. Kumar and R.E. Newnham, "Phase Relations and Dielectric Properties of Ceramics in the System Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(4), 664-667 (1987).
- 이창민, 고태경, "졸겔공정을 이용한 Bi<sub>4-x</sub>Sm<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(0 ≤ x ≤ 2) 박막 제조 및 특성평가," *요업학회지*, **34**(8), 897-907 (1997).
- L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(5), 311-315 (1984).
- S. M. Gupta and A. R. Kulkarni, "Role of Excess PbO on the Microstructure and Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate," *J. Mat. Res.*, **10**(4), 953-961 (1995).
- P. Fang, C. Robbins and F. Forrat, "Ferroelectric Properties of Mixed Titanates of the System Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> · nBaTiO<sub>3</sub>," *Compt. Rend.*, **252**(5), 683-685 (1961).
- R. Waser, "Dielectric Analysis of Integrated Ceramic Thin Film Capacitors," *Int. Ferroelectrics*, **15**, 39-51 (1997).
- P. C. Joshi and S. B. Desu, "Structural and Electrical

- Characteristics of Rapid Thermally Processed Ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Thin Films Prepared by Metalorganic Solution Deposition Technique," *J. Appl. Phys.*, **80**(4), 2349-2357 (1996).
22. P. C. Joshi and S. B. Krupanidhi, "Structural and Electrical Studies on Rapid Thermally Processed Ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Thin Films by Metallo-organic Solution Deposition," *J. Appl. Phys.*, **72**(12), 5827-5833 (1992).
23. T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe and C. Paz de Araujo, "Characteristics of Bismuth Layered  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Film Capacitors and Comparison with  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**(9B), 5233-5239 (1995).