

펄스전류파형을 이용한 Ti 전극위에서 BaTiO₃박막의 합성

강진욱·탁용석[†]

인하대학교 화학공학과
(1998년 5월 25일 접수, 1998년 9월 11일 채택)

Synthesis of BaTiO₃ Thin Film on Ti Electrode by the Current Pulse Waveform

Jinwook Kang and Yongsug Tak[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received May 25, 1998; accepted September 11, 1998)

요약: 85 °C, 0.4 M Ba(OH)₂ 용액내에서 펄스전류파형을 이용하여 Ti전극위에 BaTiO₃박막을 전해 합성하였다. 환원전류 밀도 및 환원시간이 증가함에 따라 BaTiO₃의 결정성 및 페러데이 효율이 증가하였으며, 이는 표면 및 전기화학특성 분석에 의하면 환원전류 인가시에 H₂O의 환원에 의하여 전극표면의 pH가 증가함으로써 산화전류에 의하여 형성된 산화막의 구조변화가 빠르게 진행되기 때문으로 추측된다. 그리고 0.1 M H₂SO₄용액하에서 산화막을 형성시킨 후 BaTiO₃형성에 미치는 영향을 분석한 결과, 산화막 두께가 증가함에 따라서 산화막을 통한 Ti⁴⁺이온의 이동이 어려워지면서 BaTiO₃형성이 억제되며, 일정두께이상에서는 산화막 결함부위에서 결정이 형성됨을 알 수 있었다.

Abstract: BaTiO₃ thin film was electrochemically deposited on Ti electrode in a 0.4 M Ba(OH)₂ solution of 85 °C using a current pulse waveform. Both BaTiO₃ crystallinity and faradaic efficiency for the film formation were enhanced with the increase of cathodic current density and pulse time. Based on the surface analysis and electrochemical studies, it was suggested that, during cathodic pulses, the surface pH increase due to the reduction of H₂O accelerates the structural changes of Ti oxides which were formed during anodic cycle. Prior to experiments, Ti oxides were intentionally grown in 0.1 M H₂SO₄ solution and the effect of initial oxide film thickness on the BaTiO₃ film formation was investigated. The migration of Ti⁴⁺ ions through the oxide film was retarded with the increase of film thickness and it was observed that the crystallization of BaTiO₃ was only limited to the defect area of surface oxides.

Key words: BaTiO₃, Titanium, Pulse Waveform, Anodization, Electrochemical Method

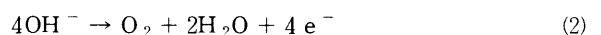
1. 서 론

전기화학적 방법을 이용하여 산화물박막을 제조시에 저온에서 결정성이 좋은 재료를 얻을 수 있으며, 전해조건의 변화에 따라 박막두께의 조절 및 다양한 형상을 지닌 표면위에 박막을 형성시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[1]. 현재 공업적으로는 금속시료의 표면위에 같은 금속의 산화막(예: Al₂O₃, Ta₂O₅ 등)을 형성시키는 양극산화방법이 널리 이용되고 있으며, 최근에는 금속 또는 산화물 등의 전도성기판위에 기판성분을 포함하지 않는 ZnO, ZrO₂, RuO₂ 등의 산화물 또는 페롭스카이트형 복합산화물 박막을 저온에서 전기화학적 방법에 의하여 제조하는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [2,3].

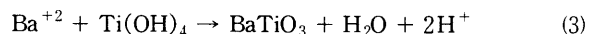
페롭스카이트 산화물인 BaTiO₃, SrTiO₃ 및 Ba_xSr_{1-x}TiO₃ 등은 고유전률 및 ferroelectric 성질을 지니고 있는 기능성재료로서 다층 세라믹 커패시터, pyroelectric 센서, piezoelectric 장치등에 이용되고 있으며, 최근에 급속도로 고용량화가 진행되고 있는 DRAM의 커패시터와 비휘발성 ferroelectric 기억소자로서 사용이 기대되는 물질이다[4-6]. 현재 BaTiO₃를 포함한 페롭스카이트 복합산화물을 박막형태로 제조하는데 있어서 고온 또는 고진공이 요구되는 PVD, CVD 및 sol-gel방법 등이 이용되고 있으나, 고온의 사용은

기판/박막계면에서의 부반응과 박막표면위에 열적응력에 의한 변형 등의 문제점을 지니고 있다.

100 °C 이하의 저온에서 전기화학적 양극산화방법을 이용하여 Ti기판위에 BaTiO₃박막을 형성시에 그 구조 및 형상은 반응온도, 전해질의 조성 및 pH, 전류밀도 또는 전위등의 전기화학적 조건에 의하여 영향을 받게 된다. 전해질의 조성에 있어서 pH가 낮은 경우에는 대기중에 포함된 CO₂의 용해와 이에 따른 Ba-Ti-CO₂-H₂O의 상평형관계를 고려할 때[7], BaCO₃의 형성이 유리하게 진행되므로 pH를 높게 유지하여야 한다. 그러나 Ba(OH)₂·8H₂O를 전해질로 사용하는 경우 용해도가 낮으므로 pH를 13 이상으로 유지하기 위해서는 반응온도가 높아야 하며, 온도를 낮추기 위해서는 NaOH등의 강알칼리용액을 첨가하여야 한다. Ba²⁺를 함유한 용액에서 Ti전극의 양극산화시에 표면에서 일어나는 반응은 Ti의 산화 및 산소발생반응으로,



반응 (1)의 Ti⁴⁺는 용액내로 직접 용출되거나 또는 표면에서 TiO₂, Ti(OH)₄, 또는 Ti(OH)₆⁻²를 형성하고, 이들은 용액으로부터 전극표면으로 확산되는 Ba²⁺ 및 OH⁻와의



[†] 주 저자 (e-mail: ystak@inha.ac.kr)

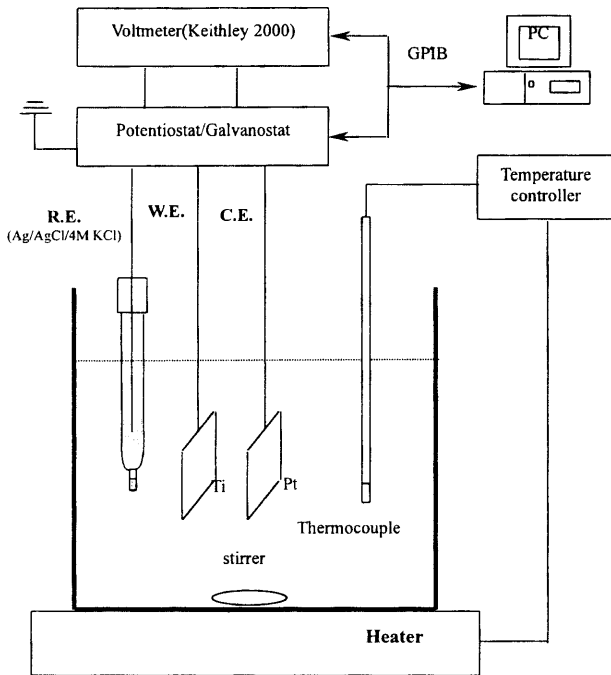
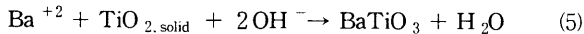
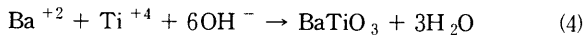


Figure 1. Experimental apparatus.



반응들에 의하여 BaTiO₃가 생성되는 것으로 추측된다[2,8]. BaTiO₃는 반응이 진행됨에 따라서 직경이 최대 0.5 μm인 구상의 입자로 성장하며 표면에 균일한 박막을 형성하게 되는 것으로 알려져 있으나, 그 성장에 미치는 제 요인들에 대한 연구는 제한적으로 이루어져 왔다. 특히 반응 3~5)에 의한 BaTiO₃ 형성에 대한 페러데이 효율은 1% 내외로 매우 낮으며, pH가 낮은 경우에는 위의 반응들이 억제되면서 다른 부반응이 일어나므로 반응도중 전극표면의 pH를 높게 유지시킬 필요가 있다.

본 연구에서는 Ba(OH)₂·8H₂O를 전해질로 사용하여 BaTiO₃박막을 형성시키는 과정에서 전극표면 pH를 높게 유지시키기 위하여 일정산화전류 위에 환원전류를 중첩시킨 펄스과형을 주기적으로 인가하면서 BaTiO₃박막 형성에 미치는 영향과 전극표면에 존재하는 산화막의 두께에 따른 박막형성 및 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

127 μm 두께의 Ti(99.7%, Aldrich)시편을 일정한 크기로 자른 후에 자연산화피막을 제거하고 표면에 형성되는 BaTiO₃박막산화물의 접착성을 좋게 하기 위하여 전처리 수행하였다. 전처리는 기계적마를 수행한 후 초음파 세척기로 10분간 세척하였으며, 85 °C의 10 wt % 황산용액과 옥살산 용액에서 각각 10분간 담지한 후 순수로 세척하였다. 반응도중에 BaCO₃의 형성을 최소화 하기 위하여 순수를 비등시켜 용액내에 녹아있는 CO₂의 양을 최소화한 후 0.4 M Ba(OH)₂·8H₂O 용액내에서 제조하였다.

실험장치는 Figure 1과 같으며 일전극으로는 Ti, 상대전극으로는 흑연, 기준전극으로는 Ag/AgCl(4M KCl)을 사용하였다. Ti전극의 크기는 2 cm²로 전해전류밀도는 -25~25 mA/cm², 반응시간은

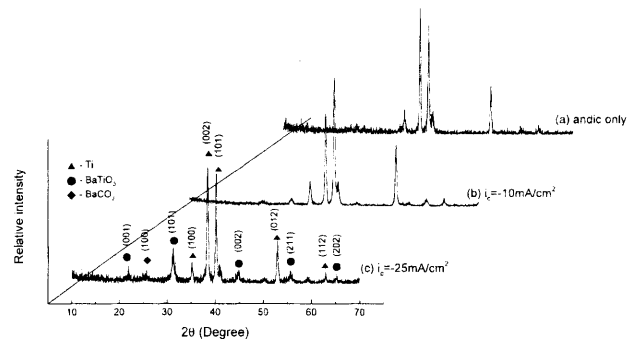


Figure 2. X-ray diffractogram for different cathodic pulse current: ($t_c = 10\text{sec}$, $i_a = 25 \text{ mA/cm}^2$, and $t_a = 20 \text{ sec}$, total anodic time = 26.6 min, Temp = 85 °C) (a) anodic only; (b) $i_c = -10 \text{ mA/cm}^2$; (c) $i_c = -25 \text{ mA/cm}^2$.

60~3600 sec, 반응온도는 85 °C로서 potentiostat/galvanostat (EG & G PAR 273A) 및 software(M270)를 이용하여 전류과형을 인가하였으며, 전압측정은 high speed voltmeter (Keithley 2000)를 이용하였다. Ti시편위에 합성된 산화물의 구조 및 형상은 SEM (Hitachi S-4200)과 XRD(Philips DY616)를 이용하여 관찰 및 분석하였으며, EDS(Hitachi S-4200) 및 AES(Physical Electronics PHI600 Auger Nano-Probe)를 이용하여 표면성분을 조사하였다.

그리고 상온의 0.1 M H₂SO₄용액에서 75 μA/cm²의 일정한 산화전류를 인가하여 TiO₂ 산화막형성 및 그 두께를 조절한 후 표면에 존재하는 산화피막이 BaTiO₃의 형성에 미치는 영향을 조사하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 펄스과형에 의한 BaTiO₃박막의 형성

Ti는 공기중에서 표면에 부동태 산화피막이 형성되는 valve금속으로서 전기화학적 양극산화에 의하여 용액내에서 산화막형성이 가능하지만 알칼리 용액내에서는 화학적으로 불안정하므로 Ba(OH)₂ 용액내에서 양극산화시에는 산화막 구조변화에 의하여 다른 물질과의 반응이 일어날 수 있다[9]. Figure 2는 85 °C의 0.4 M Ba(OH)₂용액내에서 인가전류과형 변화에 의하여 Ti전극기판위에 생성된 물질에 대한 XRD이다. 25 mA/cm²의 일정전류밀도로 Ti전극을 양극산화한 Figure 2(a) 결과는 BaTiO₃ 형성이 관찰되지 않았으나, Figure 3의 펄스과형을 이용하여 환원 및 산화전류를 반복적으로 인가하는 경우에는 Figure 2(b, c)와 같이 BaTiO₃형성이 관찰되었다. 위의 반응에 있어서 인가산화전류량은 40 C/cm²로 동일하므로 i_c 의 변화에 따른 박막의 결정성을 BaTiO₃(101)과 Ti(101)에 대한 피크세기의 비로 나타낼 때[2], i_c 가 증가함에 따라서 결정성이 증가함을 알 수 있다.

Figure 4(a)는 Figure 2(a)의 조건에서 형성된 전극표면의 사진으로 표면에 침상형의 결정이 다수 관찰된다. 전극표면의 roughness는 반응전에 산화막을 제거하기 위한 황산전처리에 형성된 것이다. Figure 5는 기판과 평행하게 놓여있는 침상형의 물질을 AES를 이용하여 조성을 분석한 결과로서 그 물질이 BaO임을 알 수 있으며, 깊이에 따라 Ba의 농도는 감소하는 반면 Ti, O, 및 C는 증가하므로 침상형의 BaO와 Ti기판 사이에 TiO₂ 및 BaCO₃가 존재함을 알 수 있다. Ba-Ti-H₂O의 상평형을 고려할 때 pH가 12 미만에서 BaTiO₃는 안정하지 않으므로 양극산화시에 형성되는 Ti 산화물과 용액내의 Ba²⁺과의 반응이 일어나는 것이 아니라 전극표

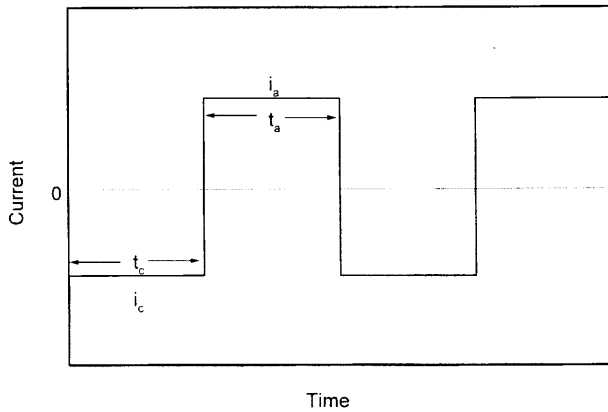


Figure 3. Applied current waveform.

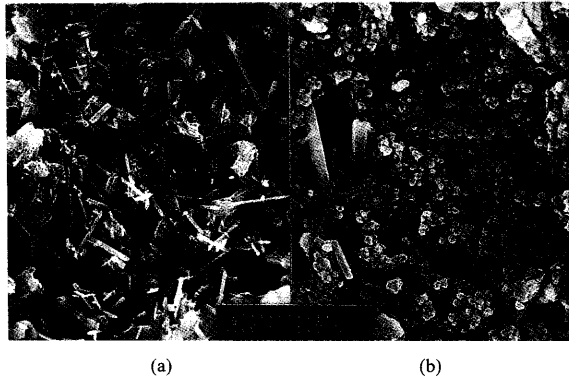
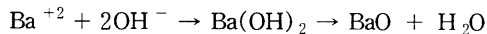


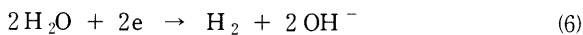
Figure 4. The effect of cathodic current pulses on the synthesis of BaTiO₃ thin film: (*i*_a = 25 mA/cm², total anodic time = 26.6 min, Temp = 85 °C) (a) anodic only; (b) *t*_c = 10sec; *i*_c = -25 mA/cm², and *t*_a = 20 sec.

면에서 국부적으로 pH가 감소하는 곳에서



에 의하여 BaO가 침전 및 성장하는 것으로 추측된다.

그러나 Figure 2(c)의 조건에서 형성된 표면인 Figure 4(b)는 조밀하고 연속적으로 연결된 구상의 BaTiO₃ 결정으로 덮혀 있으며, 이는 환원전류펄스의 영향에 의한 것으로 추측된다. 환원전류 인가 시에 일어나는 반응은



으로, 환원시간 *t*_c 동안 전극표면의 pH가 증가하게 된다. 그리고 전극표면에서의 pH상승은 표면에 이미 존재하고 있는 Ti산화물 또는 산화필스에서 형성되는 Ti산화물의 구조를 비정질의 형태로 변화시키면서 용액내의 Ba²⁺의 침투를 빠르게 하여 BaTiO₃를 형성하는 것으로 추측된다. 반응시작 1분 후에 전극표면에는 Figure 6(a)와 같이 수 nm크기의 BaTiO₃ 결정핵이 관찰되며, 반응시간이 증가하면서 결정들이 성장하며 또한 *i*_a와 *i*_c의 반복적인 인가에 의하여 결정핵의 밀도가 급격하게 증가된다. 따라서 반응 10분 후에 관찰되는 Figure 6(b)에는 결정들이 합체되는 모습이 관찰되며 따라서

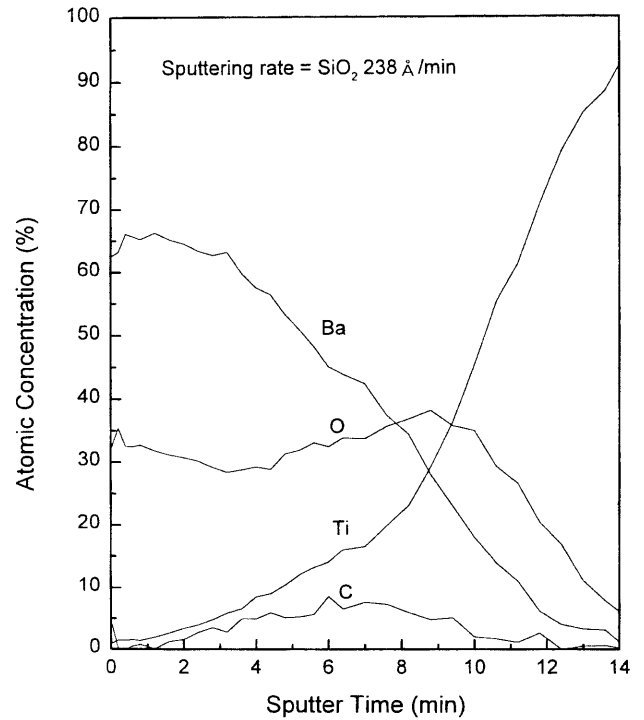


Figure 5. Auger spectroscopy data for the needle-type crystal found on the Ti surface in Figure 4 (a).

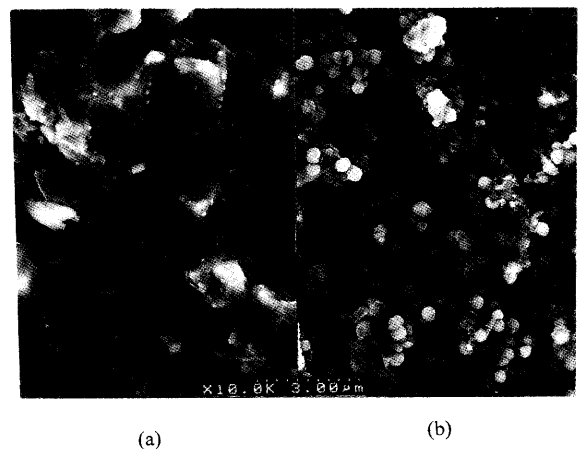


Figure 6. Surface topographic changes of Ti surface with the total electrolysis time: (*i*_c = -25 mA/cm², *t*_c = 2 sec; *i*_a = 25 mA/cm², *t*_a = 4 sec, Temp. = 85 °C) (a) 1 min; (b) 10 min.

다양한 결정크기 분포를 나타낸다. 그리고 최대크기의 결정이 반응 초기에 형성된 결정핵이 계속해서 성장한 것으로 가정할 때, 동일 조건하에서 40분 동안 반응 후에 관찰된 결정의 크기는 ~0.5 μm로 10분간의 반응결과와 비슷한 크기를 나타낸다. 이는 BaTiO₃가 일정크기 까지 구형으로 성장한 다음에는 길이방향으로 성장하면서 막의 두께가 증가하는 것으로 추측된다. 성장과정에서 결정이 아직 형성되고 있지 않은 부분을 AES로 분석한 결과 BaCO₃가 얇은 막의 형태로 존재함을 알 수 있으며, 이는 시약내에 포함되어 있는 미량의 BaCO₃ 또는 용액내에 존재하는 CO_{2(aq)}와 Ba²⁺과의 침전반응에 의하여 형성된 것으로 추측된다. 그리고 인가산화전류량을 40

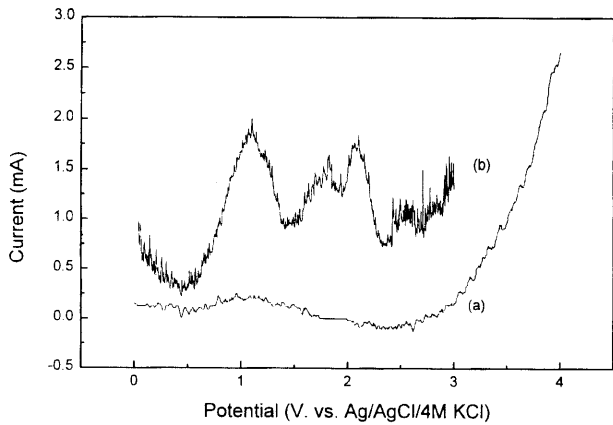


Figure 7. Linear sweep voltammogram with a prior cathodic polarization: (scan rate: 20 mV/s, Temp. = 85 °C, 0.4 M Ba(OH)₂) (a) without cathodic polarization; (b) 5s of cathodic polarization at -1.0 V.

C/cm²로 유지하면서 $i_a = 25 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 4 \text{ 초}$ 및 $i_c = -25 \text{ mA/cm}^2$ 로 고정하고 t_c 를 2, 4, 8초로 증가시키면서 측정된 전극무게가 반응 4)에 의한 BaTiO₃형성에 기인한 것으로 가정하여 측정된 페러데이 효율은 1.64%, 2.61%, 3.29%로 증가하였으며, 동일한 가정하에서 구한 수열-전기화학적방법에 의한 BaTiO₃형성효율이 1%인 결과와[3] 비교할 때 매우 높은 효율을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 펄스파형을 이용하여 전극표면의 pH를 항상 높게 유지함으로써 외부로부터 강알칼리 용액의 첨가없이 BaTiO₃박막형성을 빠르게 진행시킬 수 있음을 나타낸다.

환원전류 인가에 따른 전극표면에서의 반응특성을 선형주사전위법(linear sweep voltammetry, LSV)을 이용하여 조사하였다. 환원분극을 하지 않고 용액내에서의 개방전극전위(OCP) 부근인 0.0 V에서 4.0 V까지 20 mV/s의 주사하였을 때 전류는 Figure 7(a)와 같이 1.2 V에서 작은 산화피크를 나타내고 2.3 V에서 빠르게 상승하는 모습을 나타낸다. 이러한 전압-전류곡선은 황산용액에서 Ti의 LSV에서 양극산화막 형성에 관여하는 모습과 유사하며[10], 따라서 위 전위범위에서의 전류변화는 1.2 V에서의 산화막형성과 2.3 V 이상에서의 산소발생에 의한 특성을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 -1.0 V에서 5초 동안 환원분극을 하여 전극표면 pH를 높게 유지한 후 LSV한 Figure 7(b)는 1.2, 1.8, 2.1 V에서 3개의 피크전류를 나타내며, 이는 Prusi가 예측한 바와 같이[9] 강알칼리 용액내에서 TiO의 생성, 불안정한 Ti(OH)₃의 형성과 TiO₂ 또는 Ti(OH)₄로의 전기화학적 변환이 순차적으로 일어나는 것으로 추측된다. 2.3 V 이상에서의 전류상승은 반응 2)에 의한 산소발생이 함께 일어나기 때문이다. 이와 같은 반응중간 단계에서의 불안정한 상의 존재는 용액내에 있는 Ba²⁺이 반응 3) 또는 4)에 의하여 BaTiO₃형성을 빠르게 일으키게 되며, 이는 BaTiO₃가 일정산화전류 인가시에는 거의 관찰되지 않지만 펄스파형을 인가한 경우에는 관찰되는 Figure 3 및 Figure 4의 결과와 일치한다.

Figure 8은 -25 mA/cm²의 환원전류를 1초에서 10초까지 변화시키면서 우선적으로 인가한 후, 순간적으로 25 mA/cm²의 산화전류를 인가시에 나타나는 전압변화이다. Ti전극의 전위는 용액의 ohmic저항과 전기이중층 charging에 의한 급격한 상승에 이어서 E₁까지의 완전한 전위상승과 E₂전위까지의 급격한 상승이 일어나는 2단계에 걸친 변화가 관찰된다. t_c 가 증가함에 따라서 E₁에 도달하는 시간이 짧아지면서 $t_c = 10 \text{ 초}$ 에서는 E₂로의 급격한 상승이 나타나며, 이는 LSV의 설명과 같이 t_c 가 증가함에 따른 pH의 급

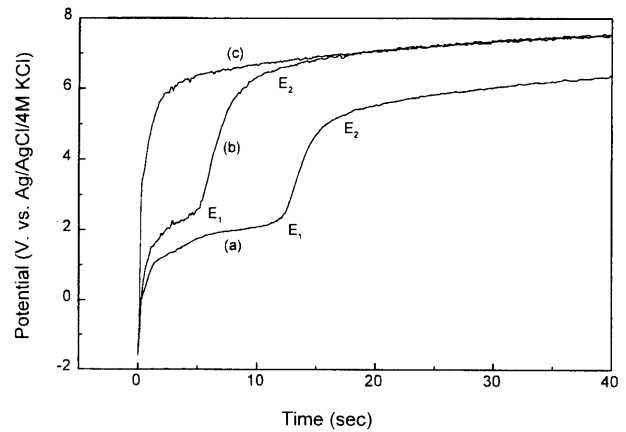


Figure 8. Potential transients for the stepwise current increase from the -25 mA/cm² cathodic current to 25 mA/cm² anodic current. Cathodic current time, t_c , was varied: (a) 1 sec; (b) 5 sec; (c) 10 sec.

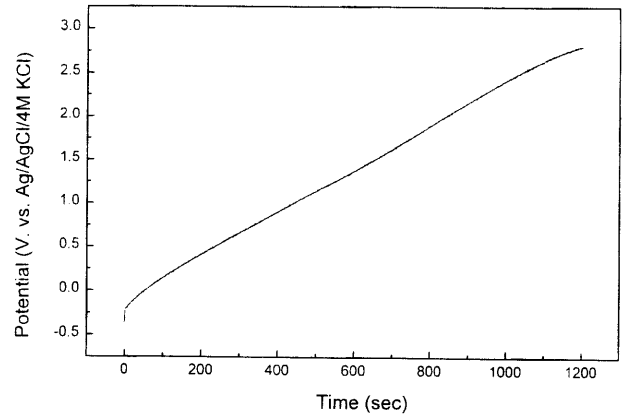


Figure 9. Potential variation of Ti electrode caused by the anodization in 0.1 M H₂SO₄ solution at room-temperature. (applied current density = 75 μA/cm²).

격한 상승에 의하여 TiO₂ 구조변화가 빠르게 진행되면서 BaTiO₃가 형성되는 것으로 생각된다. 따라서 E₁의 일정전위로 유지되는 시간은 TiO₂ 구조변화에 걸리는 시간이며, BaTiO₃의 형성에 따라 E₂로 상승하며, 그 이후의 완전한 전위상승은 BaTiO₃성장에 기인하는 것으로 여겨진다.

3.2. 초기표면상태 변화에 따른 BaTiO₃박막의 형성

반응전의 전극표면상태 및 표면에 존재하는 Ti산화막은 반응도중의 구조변화에 의하여 BaTiO₃의 형성에 큰 영향을 미치므로 전극의 전처리 과정은 매우 중요하다. 따라서 전극표면을 균일하게 하고 Ti산화피막이 BaTiO₃의 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 인위적으로 일정두께의 TiO₂를 입힌 후 실험하였다. 0.1 M 황산용액에서 전위제어방식에 의한 양극산화시에는 전극표면에 anatase형 TiO₂ 산화막이 형성되고, 산화막 두께는 2.4 nm/V의 속도로 선형적으로 증가하며, 7.5 V 이상에서는 산화피막이 파괴되면서 산소발생과 산화막이 재생성되는 것으로 알려져 있다[11]. 그리고 4.0 V 이하 전위에서는 산화막의 화학적 용해 또는 Ti금속의 용액내로의 직접적인 용출은 일어나지 않는다.[11]

0.1 M H₂SO₄용액 내에서 75 μA/cm²로 산화전류를 인가시에

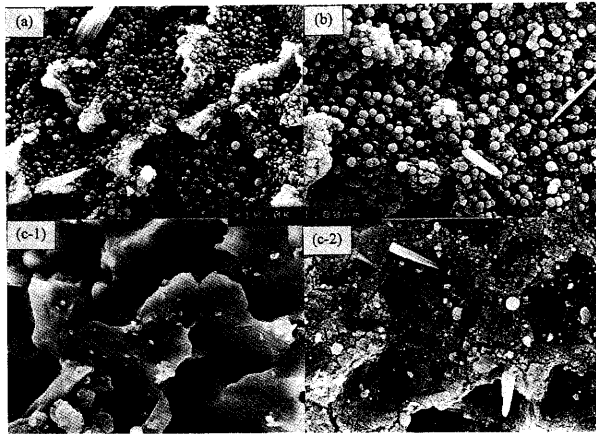


Figure 10. Topographic changes of the Ti surface with the increase of initial oxide thickness. Thickness of the initial oxide was assumed to be linearly increased with the potential in Figure 9 ($i_c = -25 \text{ mA/cm}^2$, $t_c = 2 \text{ sec}$; $i_a = 25 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 4 \text{ sec}$, total electrolysis time: 1min, Temp. = 85°C). Potential increase due to the formation of oxide film on Ti was up to (a) 0.1 V, (0.77 nm), (b) 0.5 V, (1.73 nm), (c-1) 1V, (2.93 nm), (c-2) 1 V during total electrolysis of 7 min.

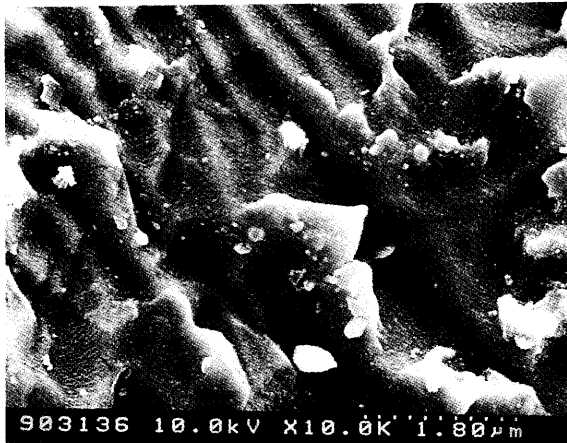


Figure 11. SEM image of Ti surface after 1min of total electrolysis time when the opposite current waveform of Figure 3 is applied. In the beginning of electrolysis, anodic current is applied first ($i_a = 25 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 4 \text{ sec}$; $i_c = -25 \text{ mA/cm}^2$, $t_c = 2 \text{ sec}$, Temp. = 85°C).

전위는 Figure 9와 같이 자연산화피막에 의하여 OCP로부터 -0.22 V 로의 급격한 전위상승에 이어 TiO_2 산화막의 두께가 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 모습을 나타낸다. 2.4 nm/V 로 산화막이 성장하므로 각 시료를 0.1, 0.5, 1.0 V의 전위, 즉, 0.77, 1.73, 2.93 nm 두께의 산화막을 각각 성장시킨 시료에 대하여 같은 조건하에서 Figure 3의 펄스파형을 1분동안 인가한 전극의 표면사진은 Figure 10과 같다. 0.77 nm의 양극산화피막이 입혀진 경우에는 크기가 작고 고밀도의 BaTiO_3 결정이 관찰되며 반응시간이 길어짐에 따라 전극위에는 균일한 BaTiO_3 박막이 형성된다. 1.73 nm의 경우에는 결정입자의 밀도가 감소하면서 평균크기는 증가하며, 균일한

BaTiO_3 박막을 얻는 데 많은 시간을 필요로 한다. 이는 금속(Ti)과 산화막의 경계에서 형성된 금속이온(Ti^{4+})이 high electric field하에서 산화막을 이동하여 산화막과 전해질의 경계면에서 산화막이 성장하는 이론[12]을 고려할 때, 황산용액하에서 이미 두껍게 성장한 피막을 지니고 있는 시료는 산화막을 통한 금속이온의 이동이 어려워지므로 BaTiO_3 의 결정생성은 환원펄스에 의한 pH상승에 의하여 산화막의 구조변화가 발생하는 곳에서 일어나는 것으로 추측된다. 따라서 두께가 1.73 nm의 경우에는 0.77 nm의 경우와 비교하여 Ti 이온의 이동이 억제되면서 결정들의 밀도는 감소하지만 산화막의 구조변화가 초기에 형성된 결정주위에 주로 발생하므로 평균 크기는 증가하게 되는 것으로 추측된다. 그리고 2.93 nm의 산화막 위에서는 Figure 10(c-1)와 같이 초기 1분 동안에는 결정핵이 형성되지 않으며, 7분 후에는 Figure 10(c-2)와 같이 TiO_2 의 표면과 균열과 함께 소수의 BaTiO_3 결정이 발견된다. 즉, 일정두께 이상의 산화막에서는 반응이 진행되면서 표면에 기계적인 결합이 형성되고 이 부분을 통하여 Ti가 직접 용액과 접함으로써 BaTiO_3 형성이 이루어지는 것으로 추측된다. 또한 7.22 nm 두께의 산화막을 초기에 형성시킨 경우에도 유사한 결과가 관찰되었다.

Figure 11은 1.73 nm까지 산화막을 형성시킨 후, Figure 10(b)와 같은 반응조건에서 환원전류가 아닌 산화전류를 우선적으로 인가하였을 때 형성된 표면사진으로서 BaTiO_3 결정이 관찰되지 않았다. 이는 첫 번째의 산화전류에서 표면에 산화피막이 형성되면서 피막 두께가 증가하므로 Figure 10(c)와 같은 결과를 가지고 오는 것으로 추측된다.

4. 결 론

전기화학적 방법에 의한 Ti전극위에서 BaTiO_3 박막 형성에 관한 연구를 통하여 다음의 결과를 얻었다.

85°C , 0.4 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 용액내에서 환원 및 산화전류를 반복적으로 인가한 펄스파형의 경우 일정산화전류를 인가하는 방법에 비하여 균일한 BaTiO_3 박막을 제조할 수 있었으며, 환원전류양이 증가함에 따라서 결정성이 좋은 박막 및 높은 페러데이 효율을 얻을 수 있었다. 이는 환원전류를 펄스형태로 인가시 H_2O 의 환원에 의하여 전극표면 pH를 증가시키며, pH상승은 표면에 이미 존재하고 있는 Ti 산화물 또는 산화펄스전류에서 형성되는 Ti 산화물의 구조를 비정질의 Ti (수)산화물형태로 빠르게 변화시키면서 BaTiO_3 박막을 형성하는 것으로 추측된다.

그리고 반응전의 전극표면상태, 특히 Ti 산화피막의 존재는 BaTiO_3 의 형성에 큰영향을 미치고 있다. 0.1 M 황산용액에서 두께가 다른 TiO_2 산화막을 형성한 후 BaTiO_3 박막을 제조시에 TiO_2 산화막 두께가 증가함에 따라서 산화막을 통한 Ti^{4+} 의 이동이 어려워지면서 BaTiO_3 결정 밀도가 감소되고, 일정두께 이상에서는 산화막의 국부적인 파괴가 발생시에 BaTiO_3 결정형성이 이루어 지는 것으로 추측된다.

위의 결과로부터 초기산화피막이 BaTiO_3 결정형성에 미치는 영향과 외부로부터 강알칼리 용액의 첨가없이 인가전류파형의 변화에 의하여 균일한 박막을 형성할 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었으며, 초기연구에 많은 도움을 준 태평양화학(주)의 신직수씨께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Vargas, H. Diaz, C. I. Silvia, and V. M. Fuenzalida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 213(1997).
2. R. R. Bacsá, G. Rutsch, and I. P. Dougherty, *J. Mater. Res.*, **11**, 194(1996).
3. K. Kajiyoshi, M. Yoshimura, Y. Hamaji, K. Tomono, and T. Kasanami, *J. Mater. Res.*, **11**, 169(1996).
4. S. Venigalla, P. Bendale, and J. H. Adair, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2101(1995).
5. K. Kajiyoshi, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 369(1991).
6. S. I. Jang, B. C. Choi, and H. M. Jang, *J. Mater. Res.*, **12**, 1327(1997).
7. P. Bendale, S. Venigalla, J. R. Ambrose, E. D. Verink, and J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2619(1996).
8. A. T. Chien, L. Zhao, M. Colic, J. S. Speak, and F. F. Lange, *J. Mater. Res.*, **13**, 649(1998).
9. A. P. Prusi and L. D. Arsov, *Corrosion Science*, **33**, 153 (1992).
10. N. Casillas, S. Charlebois, and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 636(1994).
11. T. Ohtsuka, M. Masuda, and N. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 787(1985).
12. L. Young, "Anodic Oxide Films," p. 93, Academic Press, New York (1961).