

Annealing under low oxygen partial pressure for crystal growth of BaTiO₃ thin films prepared by coating-pyrolysis process

Seungwon Kim

Department of Chemical Engineering, Yosu National University, Yosu 550-749, Korea

(Received October 8, 1999)

Abstract BaTiO₃ thin films were prepared on (100) SrTiO₃ substrates by coating-pyrolysis process using metal-organic compounds of Ba and Ti. The amorphous films prefired at 450°C were crystallized above 700°C under oxygen partial pressure of 2×10^{-4} atm. The lattice parameters of the perpendicular axis for the BaTiO₃ thin films heat-treated below 800°C were closer to *a* value of cubic BaTiO₃, whereas those above 800°C were closer to *a* value of tetragonal BaTiO₃. The results of XRD β scan and pole-figure analyses indicated that BaTiO₃ thin films have an epitaxial relationship with the SrTiO₃ substrates. The BaTiO₃ thin films annealed at 800°C showed the surface with island-like grains about 0.4 μ m and the cross section of 0.8 μ m thickness with granular grains.

코팅-열분해법에 의해 제조한 BaTiO₃ 박막의 결정 성장을 위한 낮은 산소 분압에서의 열처리

김승원

여수대학교 화학공학과, 여수, 550-749

(1999년 10월 8일 접수)

요 약 Ba과 Ti의 금속 유기 화합물을 이용하여 (100) SrTiO₃ 기판 위에 BaTiO₃ 박막을 코팅-열분해법으로 제조하였다. 450°C에서 사전 열처리한 비정질상의 박막은 2×10^{-4} atm으로 조절된 산소 분압 하에서 700°C 이상의 온도로 열처리함으로써 결정화되었다. 800°C 이하에서 제조한 박막의 기판에 수직인 면의 격자상수는 cubic BaTiO₃의 *a* 값에 가까우며, 800°C 이상에서 제조한 박막은 tetragonal BaTiO₃의 *a* 값에 가까웠다. 박막과 기판의 정렬 상태를 XRD β scan과 pole-figure로 분석한 결과 BaTiO₃ 박막은 SrTiO₃ 기판과 에피택시 관계가 있었다. 800°C에서 열처리한 박막의 표면은 0.4 μ m 정도의 섬 형태의 입자로 구성되어 있었고 약 0.8 μ m의 두께를 가진 단면은 구형의 입자가 층을 이루고 있었다.

1. 서 론

ABO₃ 형의 perovskite 구조를 갖는 강유전체 물질인 BaTiO₃, (Ba,Sr)TiO₃, PbTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃, (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ 등은 그들의 우수한 유전적, 압전적, 초전적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다[1, 2]. 이들 물질들은 bulk 형태로 전자 소자의 원료로 사용되고 있으나 근래에 박막형 소자로 응용하기 위한 연구가 광범위하게 이루어지고 있다. 현재 기억소자로 사용되고 있는 SiO₂-Si₃N₄의 실리콘계 소자는 저장 용량의 한계로 인하여 64 Mb 이상의 기억 소자에 적용하기가 곤란하며 이를 대신할 새로운 재료가 필요하게 되었다[3]. 강유전체 물질은 실리콘계를 대신하여 DRAM(dynamic random access memory), FRAM

(ferroelectric random access memory) 등의 차세대 기억 소자에 응용될 수 있으며 이를 박막의 형태로 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-14]. 또한 근래에 La-doped BaTiO₃ 박막이 습도 및 온도 센서로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[15].

이들 강유전체 박막은 여러 가지 기판 위에 MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition)[4-6], sputtering [7, 8], evaporation[9, 10], sol-gel[11], MOD(metal-organic deposition)[12], 코팅-열분해법[13, 14] 등의 다양한 방법으로 제조된 바 있다. 기판 위에 박막 재료를 층층히 쌓은 에피택시 박막은 광학 소자에 이용될 수 있으며, 특히 에피택시 BaTiO₃ 박막은 낮은 광 전달 손실(propagation loss) 특성으로 인하여 박막의 제조와 광학 특성에

관한 많은 연구 결과가 보고된 바 있다[16, 17]. 에피택시 BaTiO₃ 박막의 경우 박막과 기판의 격자상수로 계산된 lattice misfit[18]를 고려하여 lattice misfit 값이 작은 LaAlO₃[5], MgO[6-8, 14], Pt/MgO[9], SrTiO₃[10, 13], YBCO(YBa₂Cu₃O_{7-y})/SrTiO₃[19] 등이 기판으로 사용된 바 있다. SrTiO₃ 기판 위에 에피택시 BaTiO₃ 박막을 제조하는 경우, BaTiO₃는 상온에서 $a = 0.3994$ nm, $c = 0.4038$ nm의 격자상수를 갖는 tetragonal 구조인 반면에 SrTiO₃는 $a = 0.3905$ nm의 격자상수를 갖는 cubic 구조를 가지므로 BaTiO₃ 박막과 SrTiO₃ 기판 사이에는 a 및 c 축에 대하여 각각 -2.2% 및 -3.4%의 lattice misfit를 갖는다.

상기의 여러 가지 박막 제조 방법중 금속 유기 화합물을 이용하는 sol-gel법[11], MOD[12] 및 코팅-열분해법[13, 14] 등은 화학적인 제조 방법으로써 박막 제조시 박막의 화학 조성을 조절하기 쉬우며 고진공이 필요하지 않고 여러 가지 크기나 모양의 기판에 적용할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구자도 바륨과 티타늄의 금속 유기 화합물을 SrTiO₃ 기판 위에 코팅하고 공기중에서 열분해하는 방법으로 에피택시 BaTiO₃ 박막을 제조한 바 있다. 이때 제조된 박막은 $a_{\perp} = 0.3999$ nm, $a_{\parallel} = 0.4011$ nm의 격자 상수를 갖는 pseudo-cubic 구조를 가지며 박막의 표면은 0.3 μm 정도의 크기를 가진 구형의 입자로 이루어짐을 알았다[13]. 공기 중에서 에피택시 BaTiO₃ 박막을 제조하는 경우에는 800~850°C의 높은 열처리온도가 요구되었으며 이와 같은 높은 열처리 온도는 소자 제조시의 단점이기도 하다. 따라서 본 연구에서는 바륨과 티타늄의 나프텐산 혼합물을 이용한 코팅-열분해법으로 낮은 열처리온도에서 BaTiO₃ 박막을 제조하고자 하였다. 이를 위하여 낮은 산소 분압 하에서 박막을 열처리하였으며 박막의 결정성, 박막과 기판의 에피택시 관계 및 박막의 표면을 관찰하였다.

2. 실험

BaTiO₃ 박막을 제조하기 위하여 Ba-naphthenate(Wako pure chemicals, Ba 4%)와 Ti-naphthenate(Soekawa chemicals, Ti 2.5%)를 출발 물질로 사용하였으며 Ba/Ti의 비가 1이 되도록 혼합 용액을 제조하였다. 혼합 용액은 기판 위에 코팅하기 쉬운 점도를 갖도록 톨루엔으로 농도를 조절하여 사용하였으며 혼합 용액에서 Ba과 Ti의 농도는 약 0.3 mmol/g이었다. 기판인 단결정 (100) SrTiO₃는 탈이온수, 과산화수소, 톨루엔으로 세척하여 사용하였다. Ba과 Ti의 naphthenate 혼합 용액을 SrTiO₃ 기판 위에 떨어뜨려 기판 위에 골고루 덮히도록 한 다음 2,000 rpm으로 10초간 스핀-코팅하였다. 코팅한 박막은 450°C의 공기

분위기에서 10분간 사전 열처리함으로써 혼합 용액의 유기물 성분을 제거하였다. 혼합 용액을 110°C에서 24시간 건조시킨 후 공기 분위기에서 열분석(DT/TGA) 한 결과는 Ba 및 Ti-naphthenate가 약 450°C에서 BaCO₃ 및 TiO₂로 열분해됨을 나타내었고 이로부터 코팅한 박막의 사전 열처리 온도를 450°C로 결정하였다. 최종적으로 얻는 박막의 두께가 0.6~0.8 μm 되도록 스핀-코팅과 사전 열처리를 반복한 후 이를 650~900°C의 온도 구간에서 1시간 동안 최종 열처리하였다. 최종 열처리는 Ar과 산소의 혼합 가스를 300 ml/min으로 튜브 전기로에 흘려 보내면서 행하였고 산소의 분압은 2×10^{-4} atm으로써 zirconia-type 산소 분석기로 튜브 전기로의 끝부분에서 측정하였다.

제조된 박막의 결정성은 Cu Kα 선을 이용한 XRD(x-ray diffractometer) $\theta/2\theta$ scan으로 측정하였고 박막과 기판의 에피택시 관계는 Schulz의 반사법에 의한 β scan과 pole-figure로 분석하였다. β scan은 박막 시료면을 x-선에 대하여 $\alpha = 45^\circ$ 로 경사지게 한후 검출기를 $2\theta = 31.6^\circ$ (BaTiO₃ (101) 면이 나타나는 각)에 고정시키고 시료를 360° 회전시키면서 측정하였으며 pole-figure는 $\alpha = 30^\circ \sim 60^\circ$ 구간에서 2° 간격으로 측정하여 도시하였다. 또한 박막의 표면과 단면적은 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Ba과 Ti의 혼합 용액을 SrTiO₃ 기판 위에 스핀-코팅하고 이를 450°C에서 사전 열처리함으로써 혼합용액 중에 포함된 톨루엔과 유기물 성분은 열분해 되었으며, 이들 사전 열처리한 박막은 x-선 회절 패턴에서 비정질상을 나타내었다. 이들 비정질상의 박막 시편은 산소 분압이 2×10^{-4} atm으로 조절된 Ar과 산소의 혼합 가스를 흘려주면서 650~900°C의 온도 구간에서 최종 열처리하였으며 얻어진 박막의 x-선 회절 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 650°C에서 열처리된 박막은 BaTiO₃ 피크가 전혀 나타나지 않았다. 최종 열처리 온도를 700°C 이상으로 올림으로써 BaTiO₃의 ($h00$) 혹은 (000) 피크가 나타나며 온도의 증가와 더불어 피크의 강도가 커짐을 알 수 있었다. Fig. 1(d)에 나타낸 800°C에서 열처리된 박막의 x-선 회절 패턴에서는 bulk BaTiO₃에서는 거의 나타나지 않는 BaTiO₃의 (300) 혹은 (003) 피크도 나타났다. 전보[13]에서 보고한 공기 분위기에서 열처리한 BaTiO₃의 결정화는 800°C 이상의 높은 온도가 요구된 반면에 낮은 산소 분압하에서는 700°C에서도 BaTiO₃의 결정화가 일어났다. 이는 코팅-열분해법으로 제조한 BaTiO₃의 결정화가 공기 분위기에서 열처리하기 보다는 낮은 산소 분압하에서

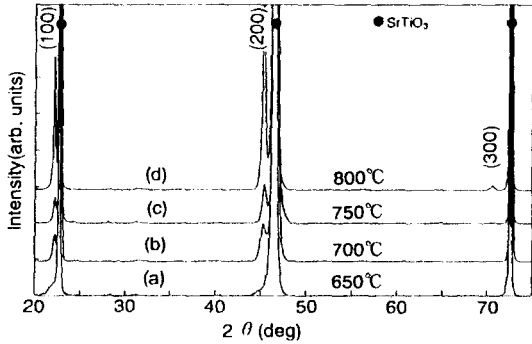


Fig. 1. X-ray diffraction scans of the BaTiO₃ thin films annealed at (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C and (d) 800°C.

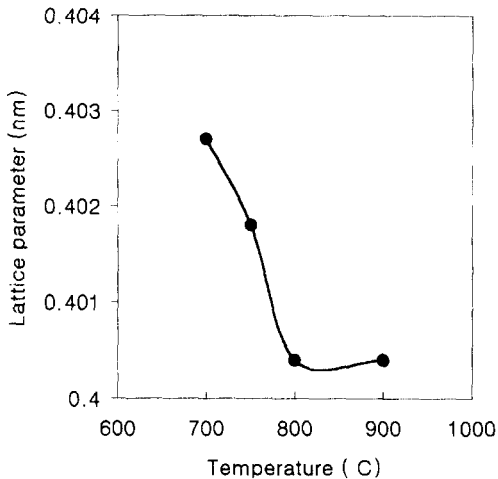


Fig. 2. Variation of lattice parameter for the BaTiO₃ thin films.

열처리하는 것이 유리함을 의미하며 MgO 기판 위에 제조한 BaTiO₃ 박막의 결정화 경향과 유사하였다[14].

SrTiO₃ (200) 피크를 내부 검정 표준(internal calibration standard)로 사용하여 BaTiO₃ 박막에 있어서 기판에 수직한 면의 격자상수를 계산하여 열처리 온도에 따른 기판에 수직한 면의 격자상수 변화를 Fig. 2에 도시하였다. 700 및 750°C에서 열처리한 박막의 경우 기판에 수직한 면의 격자상수는 각각 0.4027, 0.4018 nm 로써 cubic BaTiO₃의 a 값(=0.4031 nm)에 가까웠으며, 800°C 이상의 온도에서 열처리한 박막의 경우 기판에 수직한 면의 격자상수가 0.4004 nm로써 tetragonal BaTiO₃의 a 값(=0.3994 nm)에 가까웠다. BaTiO₃ 분말의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 결정의 크기가 증가하면서 cubic 구조를 갖는데[20], 박막의 경우 열처리 온도가 증가함에 따라 기판에 수직한 면의 격자상수는 cubic BaTiO₃의 a 값에서 tetragonal BaTiO₃의 a 값으로 작아졌다. 이는 열

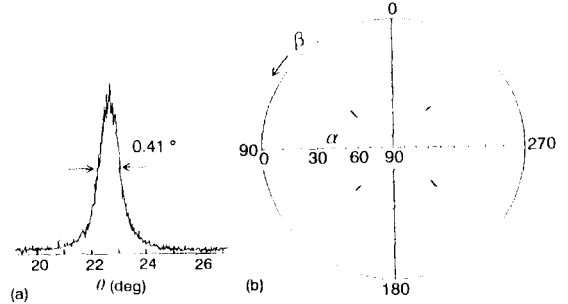


Fig. 3. Results of (a) X-ray rocking curve of BaTiO₃ (200) and (b) pole figure for the 101 BaTiO₃ reflections of the BaTiO₃ thin film annealed at 700°C.

처리 온도가 증가함에 따라 BaTiO₃ 박막이 기판으로 사용한 SrTiO₃($a = 0.3905$ nm)와 비슷한 격자상수를 가져 계면에서의 저항(interfacial strain)을 최소화하려는 경향 때문인 것으로 사료된다. 800°C 이상에서 열처리한 박막의 경우 기판에 수직한 면의 격자상수는 MOCVD 및 pulsed laser deposition 법으로 MgO 기판 위에 제조한 박막의 격자상수와 비슷하였다[4, 21]. 또한 같은 방법으로 공기 분위기의 800°C에서 열처리한 BaTiO₃ 박막이 $a_{\perp} = 0.3999$ nm 및 $a_{\parallel} = 0.4011$ nm를 가져 pseudo-cubic 구조를 가졌는데[13], 본 연구의 낮은 산소 분압하에서 열처리한 박막도 비슷한 결정구조를 가지리라 예측되지만 기판에 수평한 면의 격자상수를 측정하기 위한 $2\theta/\omega$ scan에 대한 연구는 현재 진행중이다.

박막과 기판의 정렬상태(alignment)를 알아보기 위하여 BaTiO₃ (200)/(002) 면에 대한 rocking curve를 측정하였다. 700°C에서 열처리한 BaTiO₃ 박막의 rocking curve로부터 측정된 FWHM(full width at half maximum) 값은 Fig. 3(a)에 나타난 바와 같이 0.41°로써 매우 작은 값을 가졌다. 이는 (200) 혹은 (002)의 방향성을 가진 BaTiO₃ 박막이 기판과의 수평면에서 변이(fluctuation)가 적음을 의미한다.

700°C에서 열처리한 BaTiO₃ 박막의 에피택시(in-plane epitaxy) 상태를 알아보기 위하여 Schulz의 반사법으로 BaTiO₃ (101) 면에 대한 β scan과 pole-figure를 측정하였다. 박막을 $\alpha = 45^\circ$ 로 경사지게 하고 검출기를 $2\theta = 31.6^\circ$ 에 고정시킨 후 박막을 360° 회전시키면서 측정된 β scan에서는 BaTiO₃ (101) 면의 4개의 피크가 90° 간격으로 일정하게 나타남을 알 수 있었고 이들 피크는 기판으로 사용된 SrTiO₃의 (101) 면에 대한 β scan의 피크와 일치하게 나타남을 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)에 나타난 $\alpha = 30^\circ \sim 60^\circ$ 구간을 2° 간격으로 β scan을 반복적으로 측정하여 도시한 pole-figure의 결과도 β scan에서처럼 90° 간격으로 4개의 점들이 일정하게 나타남을 알 수 있다.

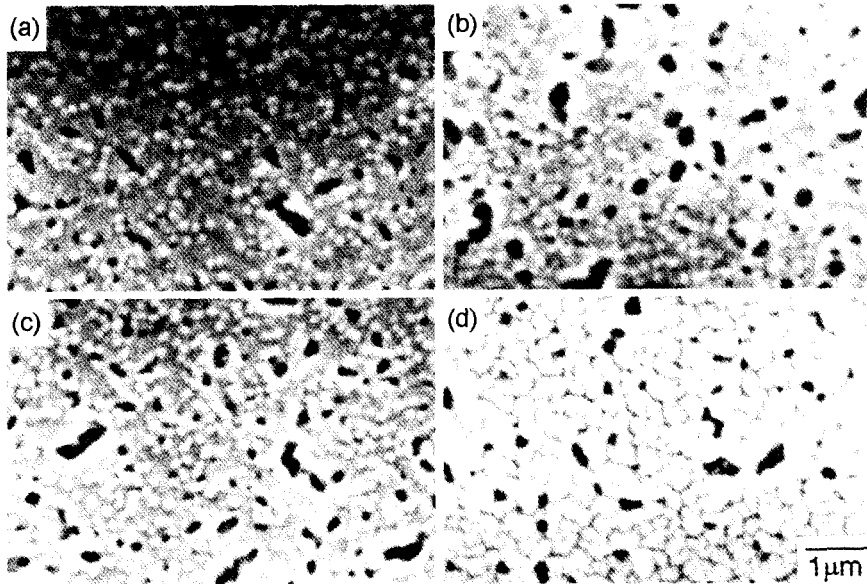


Fig. 4. SEM photographs of the surface morphology for the BaTiO_3 films annealed at (a) 650°C, (b) 700°C, (c) 750°C and (d) 800°C.

이와 같은 β scan과 pole-figure의 결과는 BaTiO_3 박막이 기판인 SrTiO_3 와 에피택시 관계가 있음을 의미한다.

Fig. 4는 650~800°C에서 열처리한 BaTiO_3 박막의 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. 750°C 이하에서 열처리한 박막은 거의 동일한 표면을 가진 반면에 800°C에서 열처리한 박막은 다소 높은 온도의 열처리로 인하여 치밀화가 일어났으며 0.4 μm 정도의 섬 형태의 입자가 생성됨을 알 수 있다. 박막의 표면에 형성된 기공은 출발 물질로 사용한 금속-naphthenate에 포함된 유기물의 열분해 과정에서 생성된 것이며 기공이 없는 매끄러운 표면을 가진 박막을 제조하기 위해서는 지속적인 연구가 요구된다. Fig. 5는 800°C에서 열처리한 박막의 단면을 나

타낸 것으로 표면에 나타난 섬 형태의 입자와는 다르게 2회의 스펀-코팅에 기인하여 0.4 μm 정도의 구형 입자층을 이루고 있었다. MOD법[12]과 수열합성법[22]으로 제조된 다결정 BaTiO_3 박막의 경우 박막이 연속적으로 성장하여 칼럼 형태의 구조를 갖는데 비하여, 코팅-열분해법으로 제조한 박막은 코팅 층별로 박막이 성장되어짐을 확인할 수 있었다. 제조된 박막의 두께는 약 0.8 μm 였으며 void가 없는 일정한 구조를 가졌다.

4. 결 론

(100) SrTiO_3 기판 위에 Ba과 Ti-naphthenate의 혼합 용액을 이용한 코팅-열분해법으로 BaTiO_3 박막을 제조하였다. 450°C에서 사전 열처리한 박막은 비정질상을 나타내었고 산소 분압이 2×10^{-4} atm으로 조절된 Ar과 산소의 혼합 가스 하에서 700°C 이상의 온도에서 열처리함으로써 결정화되었다. 제조한 BaTiO_3 박막의 기판에 수직인 면의 격자상수는 800°C 이하에서 열처리한 경우 cubic BaTiO_3 의 a 값에 가까우며, 800°C 이상에서 열처리한 경우 tetragonal BaTiO_3 의 a 값에 가까웠다. XRD β scan과 pole-figure의 분석 결과는 박막이 기판인 SrTiO_3 와 에피택시 관계가 있음을 나타내었다. 800°C에서 열처리한 박막은 치밀화가 일어났으며 0.4 μm 정도의 섬 형태의 입자가 생성되었고 박막의 단면은 0.4 μm 정도의 구형의 입자층을 이루고 있었으며 박막의 두께는 약 0.8 μm 였다.



Fig. 5. SEM photographs of the cross section for the BaTiO_3 thin films annealed at 800°C.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정 여수대학교 설비자동화 및 정보시스템 연구개발센터의 지원에 의한 것입니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D. Dimos, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 25 (1995) 273.
- [2] Z.A. Burhanuddin, M.S. Tomar and E. Dayalan, *Thin Solid Films* 253 (1994) 53.
- [3] A.M. Glass, *Science* 235 (1987) 1003.
- [4] D.L. Kaiser, M.D. Vaudin, L.D. Lotter, Z.L. Wang, J.P. Cline, C.S. Hwang, R.B. Marinenko and J.G. Gillen, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2801.
- [5] L.A. Wills, B.W. Wessels, D.S. Richeson and T.J. Marks, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 41.
- [6] V. Srikant, E.J. Tarsa, D.R. Clarke and J.S. Speck, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 1517.
- [7] S. Kim, S. Hishita, Y.M. Kang and S. Baik, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5604.
- [8] K. Fujimoto, Y. Kobayashi and K. Kubota, *Thin Solid Films* 169 (1989) 249.
- [9] Y. Yano, K. Iijima, Y. Daitoh, T. Terashima, Y. Bando, Y. Watanabe, H. Kasatani and H. Terauchi, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 7833.
- [10] H. Terauchi, Y. Watanabe, H. Kasatani, K. Kamigaki, T. Terashima and Y. Bando, *J. Phys. Soc. Jpn.* 61 (1992) 2194.
- [11] M.N. Kamalasanan, N. D. Kumar and S. Chandra, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 5679.
- [12] W.O. Benomar, S.S. Xue, R.A. Lessard, A. Singh, Z.L. Wu and P.K. Kuo, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 970.
- [13] S. Kim, T. Manabe, I. Yamaguchi, T. Kumagai and S. Mizuta, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 1141.
- [14] S. Kim, T. Manabe, I. Yamaguchi, T. Kumagai and S. Mizuta, *Thin Solid Films* 310 (1997) 199.
- [15] H.K. Ardakani, S.S. Shushtarian, S.M. Kanetkar, R.N. Karekar and S.B. Ogale, *J. Mater. Sci. Lett.* 12 (1993) 63 .
- [16] D.H. Kim and H.S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1803 (1995).
- [17] B. Bihari, T. Stauf, J. Kumar, G.T. Stauf, P.C.V. Buskirk and C.S. Hwang, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1169.
- [18] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films* (Academic press, Inc., San Diego, 1992) p. 314.
- [19] W.J. Lin, T.Y. Tseng, H.B. Lu, S.L. Tu, S.J. Yang and I.N. Lin, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 6466.
- [20] H.I. Hsiang and F.S. Yen, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1053.
- [21] D.H. Kim and H.S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1803.
- [22] M. Hayashi, N. Ishizawa, S.-E. Yoo and M. Yoshimura, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 98 (1990) 930.