

Preparation of dielectric $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x\sim 2$) from $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ via exfoliation and restacking routes

A Young Jeon, Jieun Ko and Jong-Young Kim[†]

Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

(Received October 25, 2012)

(Revised December 13, 2012)

(Accepted December 21, 2012)

Abstract We have successfully synthesized $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x\sim 2$) having Aurivillius-type layered perovskite structure from exfoliated layered perovskite oxide of $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ with Ruddlesden-Popper structure. The reaction between the exfoliated lanthanum titanate nanosheets and BiOCl nanocrystal resulted in the formation of polycrystalline $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x\sim 2$) after heating above 700°C . Colloidal suspension of the nanosheets could be obtained by intercalating ethylamine (EA) into the protonated lanthanum titanate, $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, derived from $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Transmission electron microscopic (TEM) analysis show that the exfoliated lanthanum titanate nanosheets have a thickness of a few nano meters. According to X-ray diffraction (XRD) analysis, the exfoliated lanthanum titanate was found to be transformed into $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x\sim 2$) after restacking with BiOCl and subsequent thermal treatment at $> 700^\circ\text{C}$.

Key words Layered perovskite, Multi-layered ceramic capacitor, Aurivillius phase, Ruddlesden-Popper phase

박리화와 재적층법을 통한 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 부터 유전성 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ 의 합성

전아영, 고지은, 김종영[†]

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 467-843

(2012년 10월 25일 접수)

(2012년 12월 13일 심사완료)

(2012년 12월 21일 게재확정)

요약 본 연구팀에서는 층상형 페로브스카이트 구조를 갖는 Ruddlesden-Popper 구조의 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 의 박리화를 통해 Aurivillius 구조의 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ 페로브스카이트 산화물을 성공적으로 합성하였다. 박리화된 란타넘 티타네이트 나노시트는 BiOCl 나노결정구조와 반응시켜 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ 결정을 얻어내었다. 박리화된 나노시트 현탁액은 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 으로부터 수소화된 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 의 층간에 에틸아민을 삽입시킴으로써 얻어내었다. 투과전자현미경(TEM) 분석을 통해, 란타넘 티타네이트가 에틸아민에 의해 박리화된 것을 확인할 수 있었다. X-선 회절분석(XRD)을 통해, 박리화된 란타넘 티타네이트와 BiOCl 의 재적층과정을 거쳐 700°C 이상의 열처리 조건에서 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ 로 형성된 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

최근 들어, 최근 태블릿 PC 및 스마트 기기와 같은 IT 산업의 급격한 발달로 인해 전자기기에 내재된 전자 부품의 수는 점차적으로 증가되고 있다. 이에 따라, 전자 부품 소재로 많이 쓰이는 유전체에 대한 연구가 주된 관심사로 떠오르고 있으며, 고유전율을 가진 재료의 개발과 새로운 금속전극 재료의 개발, 나노기술을 이용한 획

기적인 유전체의 구조개발에 대한 연구가 관심 받는 연구분야로 자리잡고 있다[1, 2]. 더욱이, 유전재료의 고용량와 함께 소형화에 대한 관심이 증대되고 있어 다양한 유전재료 중에서도 특히 박막형 유전체(MLCC: Multi-layered Ceramic Capacitor)의 소형화 및 집적화는 각광을 받고 있는 연구분야이다[3, 4]. MLCC는, 고온에서 소결된 세라믹을 유전체로 하여 유전체 층과 전극을 박막으로 다층화한 소자를 말한다. 유전재료를 소형화 및 박막화 하기 위해서는 유전체 분말의 입경이 나노크기를 가져야만 한다. 흥미있는 연구 결과는 실제로, 금속산화물과 같은 유전재료의 분말입경이 나노크기가 되면서 유전체의 유전율이 점차적으로 증대된다는 것이다[5, 6].

[†]Corresponding author
Tel: +82-31-645-1423
Fax: +82-31-645-1423
E-mail: jykim@kicet.re.kr

이러한 이유로, 금속산화물을 나노크기의 입경으로 합성하여 이를 적층화 한 박막형 유전체의 개발에 대한 연구가 많은 연구자들에 의해 보고되고 있다. 그러나, 현재 MLCC에 사용되고 있는 BaTiO_3 계 유전 재료는 입경의 크기가 100 nm 이하로 작아지게 되면 오히려 유전율이 감소하기 때문에, 유전을 향상을 위한 입경 축소범위의 제한을 가지고 있어 박막두께 극소화의 한계치를 가진다는 문제점이 있다[7, 8]. 이에, 결정구조의 빌딩블록(building block) 자체가 나노크기를 가진 2차원 구조의 층상산화물로 MLCC를 얻고자 하는 것에 연구자들의 이목이 집중되기 시작하였다[9, 10].

금속산화물 나노시트는 층상형 물질의 박리화 과정에 의해 수 nm의 층 두께를 갖는 이등방성 구조로 손쉽게 바뀌어 진다. 대표적인 2차원화 이등방성 유전체 나노시트로 페로브스카이트 구조체가 손꼽히는데, 이는 3차원 페로브스카이트 구조의 유전체를 2차원화 이등방성 나노시트(nanosheet)로 용이하게 박리화할수 있다는 점과 3차원에서 갖는 물질 고유의 특성을 유지한다는 장점으로 인해 나노구조 이차원 빌딩블록으로 광범위하게 적용되고 있다[11, 12].

TiO_2 , NbO_6 , TaO_6 와 같은 팔면체 유닛을 가진 페로브스카이트 구조체를 출발물질로 사용하여 박막형 유전체를 개발하려는 여러 시도들이 있어왔다. 그 중에서도 Sasaki 그룹은 유기아민으로 박리된 페로브스카이트 나노시트를 쌓아 올리는 방법으로 LB법(Langmuir-Blodgett법)이나 고체기판 위에 전하를 가지는 나노시트와 반대되는 전하를 가진 고분자를 교대로 한 층씩 전이시키는 자기조립법(layer-by-layer Self-assembly)을 사용하였다. 적층시, 음전하를 가지는 박리화 된 페로브스카이트 박막을 기판 위에 고정시키기 위해 반대전하인 양전하를 가지는 PDDA (Polydiallyldimethyl-ammoniumchloride)를 사용하였다. 이러한 나노시트 적층박막은 실제로 일반적인 박막 유전체에 대비하여 ~10 nm의 매우 얇은 두께와 160~320의 고유전율로 소형화 및 고용량화를 기대하게 하였다[9, 10, 12]. 이는 박리화된 페로브스카이트 나노시트가 특정 결정면으로 배향성이 높아지고 부가적인 비대칭성(non-centrosymmetry)를 가지면서 유전율 향상에 기여하게 되는 것에 기인한다. 하지만, 이러한 방법으로 형성된 나노시트 유전체에는 유기 암모늄 이온이 이온교환체로 박막 내에 잔류하게 되는데, 이는 실제적으로 MLCC로 응용에 필수 불가한 열처리 과정 동안 박막 내 유전체 구조 붕괴를 가져오게 하여 유전율을 급격히 하락시킨다. 또한 기판 적층 시 사용하는 LB법은 다층 박막 형성 시, 한 층씩 적층 시킨다는 방법의 복잡성을 가지므로 상용화를 하기에는 비용과 시간이 걸리는 단점을 가진다.

Gopalakrishnan 연구팀에 의하면, 페로브스카이트 구조체 내의 이온교환을 통하여 층간 이온을 교체한 연구

를 보고한 바 있다. Ruddlesden-Popper(R-P) phase인 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 를 역시 층상 구조를 갖는 BiOCl 과 함께 전통적인 고상법으로 반응시켜 Bi 이온이 이온교환된 Aurivillius(A) phase 유전체 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x \sim 2)$ 를 합성하였다[13]. 하지만, 이 방법은 고상법에 의하여 A phase를 갖는 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x \sim 2)$ 를 합성하였기 때문에 박막화가 불가하다. 또한, 약 900°C의 고온열처리가 요구되어지기 때문에 MLCC로 상용화가 불가하다는 단점을 가지고 있어 상업적 응용범위가 매우 좁다.

이에 본 연구에서는 R-P phase $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 를 층간 반데르발스 힘을 약화시키는 방법으로 박리화하여 이등방성 나노시트(나노빌딩블록)를 만든 후, 이를 BiOCl 나노입자와 재적층하여 A phase의 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x \sim 2)$ 로 재조합 시키는 방법을 시도하였다. 이와 같은 적층법을 이용하여 고상법(이온교환)에서 가능한 900°C보다 낮은 온도에서 열처리를 하여 A phase의 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x \sim 2)$ 를 얻고자 하였다. 이러한 박리화 및 재적층법을 통하여 유전박막을 얻을 경우, 이전 연구들에 비해 열처리 온도가 현저히 낮아지므로 MLCC 유전체의 실제적 응용범위의 확장에 큰 기여를 할 것으로 기대된다.

2. 실험방법

2.1. 층상 페로브스카이트의 박리화

페로브스카이트 구조의 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 를 얻기 위한 출발 물질로는 K_2CO_3 (Daejung Chem., 99.5%), La_2O_3 (Yakuri Chemicals, 98.9%), TiO_2 (Daejung Chem., 99.9%)를 사용하였다. 유발을 사용하여 K_2CO_3 , La_2O_3 과 TiO_2 분말을 1.0 : 1.0 : 3.0의 몰 비율로 혼합한 후, 프레스를 이용하여 성형한 시편을 1000°C에서 24시간 동안 소성하는 전통적인 고상법을 이용하여 합성하였다[14]. 이 물질을 박리화하기 위하여 분말화한 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 1g에 1 M HCl 용액 100 mL를 넣고 실온에서 5일 동안 교반을 하였다. 1 M HCl은 K 이온을 완전히 수소화하기 위하여 3회 새로운 용액으로 교체해 주었다. 이렇게 얻어진 0.5 g의 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에 0.1 M ethylamine(EA, 70%, Yakuri Chemicals) 100 mL를 가한 후, 실온에서 5일 동안 교반하여 박리화시켰다[15]. 박리되지 않은 분말 분리를 위해 3000 rpm에서 30분 동안 원심분리 한 후, 침전물은 버리고 상층액만을 층상물질로 사용하였다.

2.2. BiOCl 나노입자 합성

증류수에서 박리화된 나노시트 현탁액과 반응시킬 BiOCl 은 Bi_2O_3 (Daejung Chem., 99.0%), HCl(Daejung

Chem., 35.0 %)을 사용하여 전구체 용액($\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl}$)을 얻은 후 염기성을 띠는 나노시트 현탁액에 적정하여 in-situ로 나노시트와 BiOCl 의 재적층된 침전물을 얻어 내었다[16, 17]. 박리화된 나노시트의 La의 몰 비율 대비 Bi의 몰비율에 따라 반응 시킬 Bi_2O_3 의 비율을 결정하였고(La : Bi = 1 : 2, 1 : 6, 1 : 14, 1 : 22), Bi_2O_3 분말과 3 N HCl을 1 : 2 비율로 상온에서 1시간 동안 교반하여 혼합용액을 준비하였다.

2.3. 재적층법을 통한 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x \sim 2)$ 의 합성

산성을 띠는 BiOCl 나노입자의 전구체 용액($\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl}$)을 염기성을 띠는 나노시트의 서스펜전에 천천히 떨어뜨려주며, 30분 동안 실온에서 교반시켰다. 박리화된 나노시트(EA/H) $_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 내 La 양에 상응하는 Bi의 양은 몰비율 La : Bi = 1 : 2, 1 : 6, 1 : 14, 1 : 22로 달리하여 반응시켰다. 혼합된 현탁액은 실온에서 10시간 동안 교반 한 후, 생성된 침전물을 기판 위에 떨어뜨린 후, 실온에서 건조시켰다. 건조된 층간 삽입물을 A phase로 변환시키기 위하여 500°C , 600°C , 700°C , 800°C 에서 각각 열처리하여 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x \sim 2)$ 를 합성하였다. Fig. 1에 실험방법의 모식도를 개략적으로 나타내었다.

열처리에 사용된 기판은 Pt가 코팅된 실리콘 [100] 기판을 사용하였다. 실리콘 기판을 아세톤 용액과 에탄올 용액에서 각각 5분간 초음파 세척을 한 후, 질소가스를 이용하여 건조시켰다. 이 기판을 Sputter를 이용하여 Pt를 200 nm 두께로 코팅시켰다. Pt로 코팅된 실리콘 기

판(1 cm × 1 cm)을 다시 한번 아세톤 용액과 에탄올 용액에서 각각 5분간 초음파 세척을 한 후, 질소가스를 이용하여 건조시킨 후 사용하였다[18].

2.4. 특성화

각 단계마다의 시편의 화학 및 결정상의 조성을 분석하기 위하여 X선 회절분석 장치 XRD(X-Ray Diffraction, Rigaku. Cu $K\alpha$, 40 kV, 100 mA, 298 K)를 이용하였다. 단일 나노시트 박막의 표면성상과 층상 형태를 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM, JEM-2000, EX(UHR))을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노시트의 특성평가

Fig. 2는 층상형 물질을 유도하기 위한 출발물질 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 와 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 의 XRD 구조이다. XRD 구조를 분석한 결과 층상형 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 는 Tetragonal 구조로 R-P phase의 결정구조를 가진다. 격자상수는 $a = 3.872 \text{ \AA}$, $c = 29.782 \text{ \AA}$ 으로 기존 논문에 보고된 $a = 3.8769(1) \text{ \AA}$, $c = 29.824(1) \text{ \AA}$ 와 일치함을 확인하였다[14]. Fig. 1의 R-P phase는 층상형 구조를 가지고 있으며, 층간의 K^+ 는 수용액상에서 이온교환 반응이 가능하기 때문에 산처리를 통해 수소화할 수 있다. 수소화

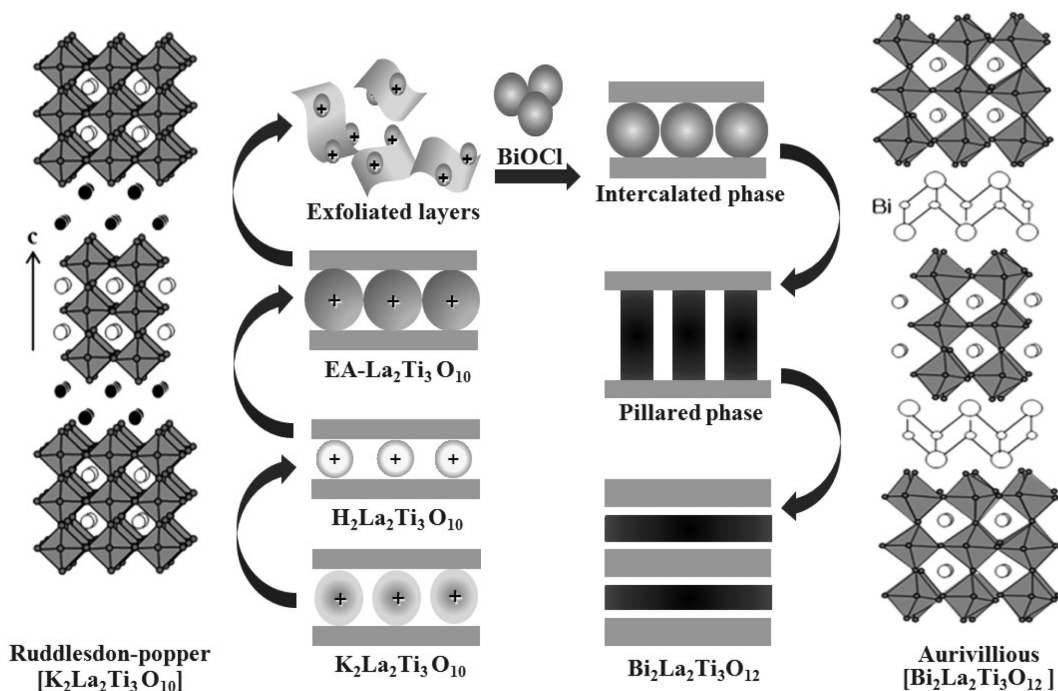


Fig. 1. Schematic diagram of sample preparation and crystal structure of RP-phase and A-phase.

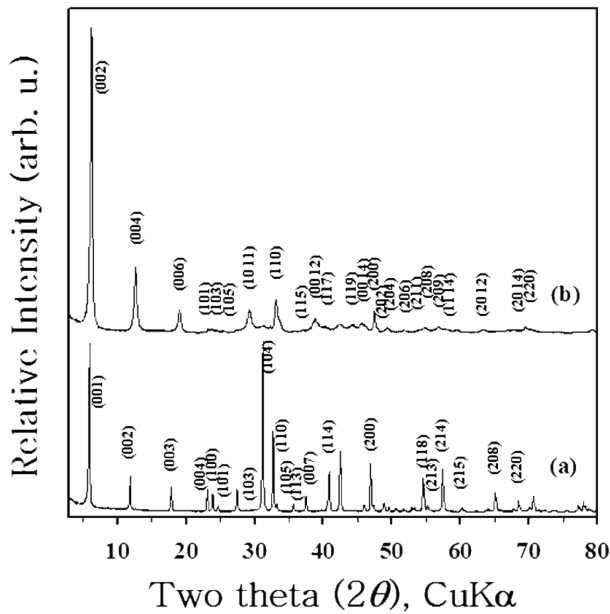


Fig. 2. X-ray patterns of (a) $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, (b) $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$.

된 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 는 Tetragonal 구조로 $a = 3.8203 \text{ \AA}$, $c = 27.7376 \text{ \AA}$ 으로 기존 논문에 보고된 값과 일치함을 확인하였다[15]. 층상구조 패턴 중 (020) 회절각(Fig. 2(a))이 고각(Fig. 2(b))으로 이동하는 것을 미루어 보아 층간 격자가 감소하게 되는데 이는 층간 내부 공간의 수소화에 의한 것이고, c 축의 길이가 $\sim 2 \text{ \AA}$ 감소한 것을 확인하였다. 수소화된 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 층상물질은 EA와 같은 유기아민을 가지고 이온교환반응을 통한 층간 삽입을 통해 층 사이의 반데르발스힘을 줄임으로써 박리화가 가능하다[17](Fig. 1).

박리화된 층상물질의 박리상태를 확인하기 위해서 TEM을 이용하였다. Fig. 3은 EA로 박리화한 나노시트를 TEM으로 관찰한 것으로 나노시트 수평방향의 가로와 세로의 크기 모두 약 100~200 nm를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 전체적인 이미지로 미루어 볼 때, 나노시트의 크기가 균일하고, 층상물질이 단층의 시트를 이루고 있는 것으로 보아 란타늄 티타네이트가 매우 잘 박리화되었음을 보여주었다[19].

3.2. 박리화된 나노시트와 BiOCl 의 재적층 및 결정화

Fig. 4는 물에서 박리화된 층상형 나노시트와 BiOCl 을 재적층 시킨 후, Pt로 코팅된 Si 기판 위에서 800°C 로 열처리한 생성물의 Bi : La 비율별[(a) 1 : 2, (b) 1 : 6, (c) 1 : 14, (d) 1 : 22] XRD 패턴이다. La : Bi의 비율이 1 : 6 이상 일 때부터 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x \sim 2)$ 의 100% 피크인 (117) 피크가 $\sim 30^\circ$ 부근에서 형성되기 시작하였고, 이는 몰비율 별 XRD 패턴으로 미루어보아 비스무스의

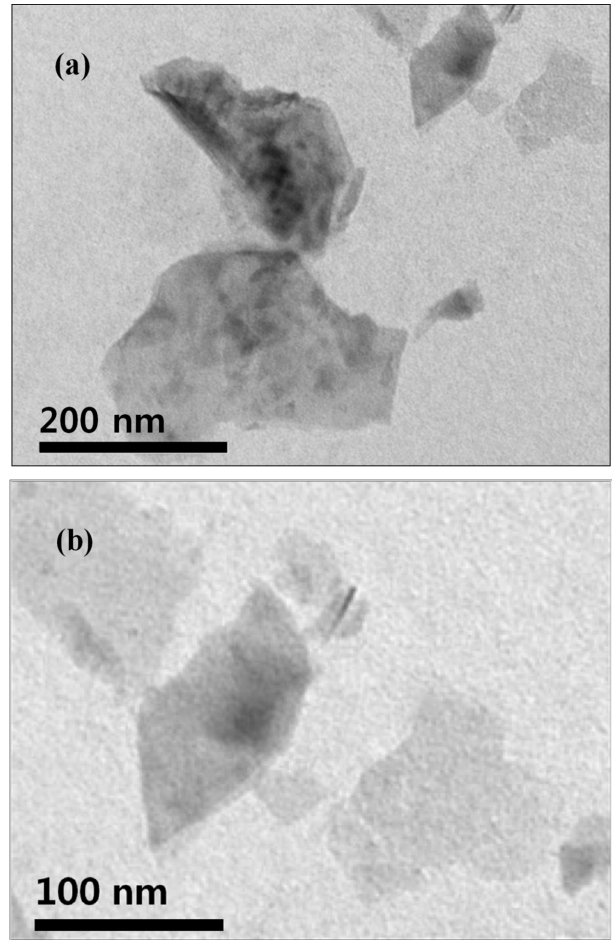


Fig. 3. TEM micrographs of the exfoliated $\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ by EA.

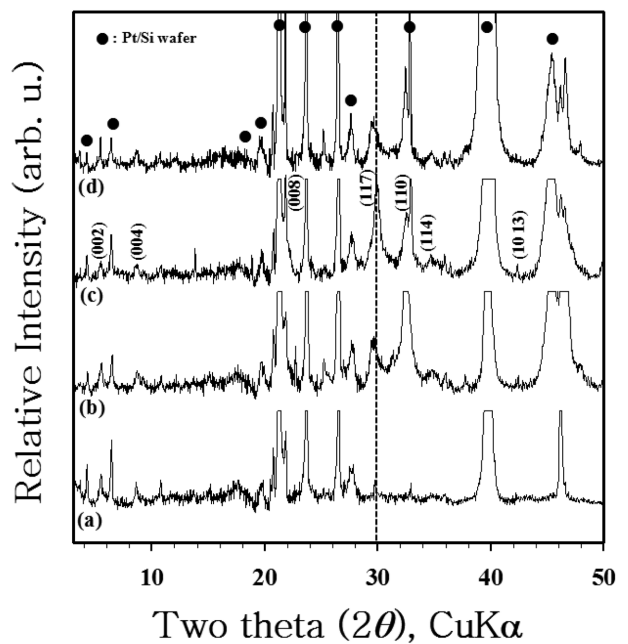


Fig. 4. X-ray patterns of restacked BiOCl and layered lanthanum titanate depending on the amounts of BiOCl after thermal treatments at 800°C . The ratios of La : Bi are (a) 1 : 2 (b) 1 : 6, (c) 1 : 14, (d) 1 : 22, respectively.

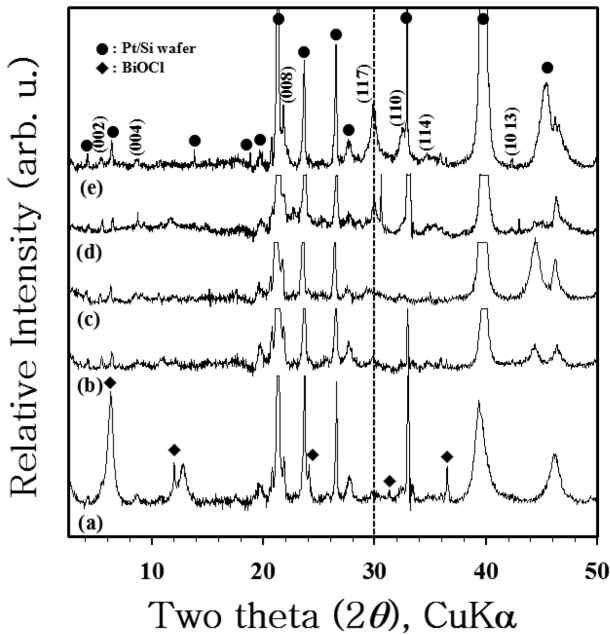


Fig. 5. X-ray patterns of restacked BiOCl and layered lanthanum titanate [La : Bi = 1 : 14] on Pt/Si-wafer. (a) before and after thermal treatments at (b) 500, (c) 600, (d) 700, (e) 800°C, respectively.

최소 필요량은 적어도 La 대비 6배의 양이 필요하다는 것을 보여준다. 염기성인 나노시트 내로 산성을 띠는 BiOCl과 반응할 때, 산성조건에서 용액으로 존재하던 BiOCl 전구체가 pH가 10이상의 염기성 조건에서 BiOCl 나노입자의 침전물을 형성할 수 있기 때문에, 나노시트와 반응할 때 과량의 BiOCl을 반응시키더라도, 일부의 BiOCl만이 박리화된 나노시트와의 재적층에 의한 재침전이 일어난다는 것을 보여준다[16]. 하지만, Bi : La 비율이 1 : 22일 때는 오히려 (117) 피크가 나타나지 않은 것으로 보아 1 : 6에서 1 : 22 이하가 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ 의 결정화를 위한 적절한 몰비율로 확인되었다. 1 : 22 이상의 과량 Bi를 반응시킬 경우, pH가 10이하로 감소하여 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ 의 조성에 부합하는 나노시트와 BiOCl의 재적층이 일어나지 않는 것으로 보여진다.

Fig. 5은 여러 비율 중, 800°C에서 가장 결정화가 잘 된 Bi : La 비율 1 : 14의 온도별[(a) room temperature

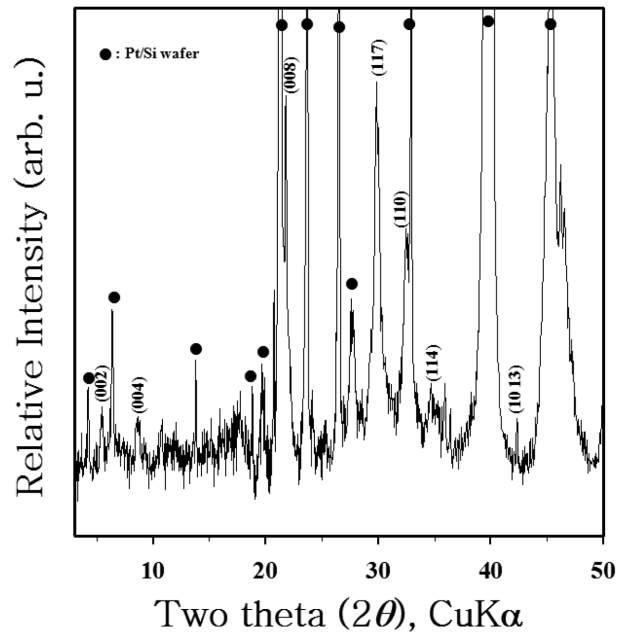


Fig. 6. X-ray pattern of restacked BiOCl and layered lanthanum titanate [La : Bi = 1 : 14] on Pt/Si-wafer after thermal treatment at 800°C.

(RT), (b) 500, (c) 600, (d) 700, (e) 800°C] XRD 패턴이다. 열처리 전에는 산성인 BiOCl의 영향으로 $\sim 7^\circ$ 부근에서 수소화된 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [Fig. 2(b)]의 피크가 일부 형성되고, BiOCl의 고유한 회절패턴이 함께 나타났다. 이러한 패턴은 열처리 과정 중 사라지면서, 700°C 이상의 열처리 조건에서 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ 의 결정이 형성되기 시작하였다. 이는 기존의 고상반응의 결정화 온도에 비해 무려 200°C나 낮은 값을 나타낸다. 피크에 대한 자세한 수치를 계산하기 위해서 Fig. 6에 Bi : La 비율 1 : 14의 800°C XRD 패턴만을 나타내었고, 계산값은 Table 1에 나타내었다. 이로 미루어 볼 때, Bi : La 비율 = 1 : 14일 때, $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ 은 고상반응에 비해 낮은 온도인 700°C에서부터 형성되기 시작하고, 800°C에서 A phase를 얻어낼 수 있었다. 이러한 결과는 박리화 및 재적층법을 이용하면 이온교환법인 기존의 고상법의 결정 형성 시작 온도인 900°C보다 현저히 낮은 온도에서 열처리를 하여 A phase의 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ 를

Table 1

X-ray powder diffraction data for $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}(x\sim 2)$ [La : Bi = 1 : 14] on Pt/Si-wafer after thermal treatment at 800°C

h	k	l	2 theta (Obs)	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	2 theta (Cal) ^a	$d_{\text{cal}}(\text{Å})^a$	Dif.
0	0	2	5.438	16.2372	5.350	16.5051	0.2679
0	0	4	10.772	8.206	10.712	8.2526	0.0466
0	0	8	21.614	4.1082	21.518	4.1263	0.018
1	1	7	30.041	2.9723	30.003	2.976	
1	1	0	33.09	2.705	33.049	2.7082	3.23E-03
1	1	4	34.88	2.5701	34.837	2.5732	3.09E-03

^aa = 3.83 Å(1), b = 3.83(1) Å, c = 33.01 Å.

얻을 수 있다는 것을 보여준다[14].

4. 결 론

층상형 페로브스카이트 구조를 갖는 R-P phase의 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 의 박리화를 통해 A phase의 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x \sim 2$) 페로브스카이트 산화물 유전체를 전통적인 고상법에 비해 현저히 낮은 온도에서 합성하였다. 박리화된 나노시트 현탁액은 $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 으로부터 수소화된 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 의 층 간에 에틸아민을 삽입시키고 수화시킴으로써 얻어 내었다. $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 의 나노시트와 BiOCl 나노입자를 재적층시키고 온도별로 열처리하여 700°C 이상의 열처리 조건에서 A phase의 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x \sim 2$) 유전체가 형성이 시작된 것을 확인할 수 있었다. Pt로 코팅된 Si 기판 위에 재적층 한 $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x \sim 2$) 유전체는 저온에서 소성이 가능하며, 두께를 대비하여 획기적인 효율증대를 가져오므로 앞으로 유전체의 고효율 소형화와 함께, 저온 공정을 할 수 있는 새로운 연구방향을 제시 해줄 것으로 예상된다. 본 연구팀에서는, 이러한 유전체의 결정화 온도를 더욱 낮추기 위해 박막형 유전체 합성에 관한 연구도 함께 진행 중이다.

참 고 문 헌

- [1] P. Simon and Y. Gogotsi, "Low temperature fabrication of barium titanate hybrid films and their dielectric properties", *Nature Materials* 7 (2008) 845.
- [2] A.D. Handoko and K.L. Gregory, "One-dimensional perovskite nanostructures" *Science of Advanced Materials* 2 (2010) 16.
- [3] M. Osada, G. Takanashi, B.-W. Li, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Ono, H. Funakubo, K. Takada and T. Sasaki, "Controlled polarizability of one-nanometer-thick oxide nanosheets for tailored, high- κ nanodielectrics", *Advanced Functional Materials* 21 (2011) 3482.
- [4] M. Osada and T. Sasaki, "Two-dimensional dielectric nanosheets: novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks", *Advanced Materials* 24 (2012) 210.
- [5] T. Hoshina, S. Wada, Y. Kuroiwa and T. Tsurumi "Composite structure and size effect of barium titanate nanoparticles", *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 192914.
- [6] H. Funakubo "Degradation-free dielectric property using bismuth layer-structured dielectrics having natural superlattice structure", *Journal of the Ceramic Society of Japan* 116 (2008) 1249.
- [7] S.-J. Lee, K.-Y. Kang and S.-K. Han, "Low-frequency dielectric relaxation of BaTiO_3 thin-film capacitors", *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 1784.
- [8] S.K. Wi, "Development Trends for Multilayered Ceramic Capacitor", *Ceramist* 14 (2011) 41.
- [9] M. Osada and T. Sasaki, "A- and B-site modified perovskite nanosheets and their integrations into high- κ dielectric thin films", *Intl. J. Appl. Ceram. Tech.* 9 (2012) 29.
- [10] B.-W. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, Y. Ebina, K. Akatsuka, R. Ma, H. Funakubo and T. Sasaki, "Engineered interfaces of artificial perovskite oxide superlattices via nanosheet deposition process", *ACS Nano* 4 (2010) 6673.
- [11] R.E. Schaak and T.E. Mallouk, "Perovskites by design: A toolbox of solid-state reactions", *Chem. Mater.* 14 (2002) 1455.
- [12] M. Osada and T. Sasaki, "Exfoliated oxide nanosheets: new solution to nanoelectronics", *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 2503.
- [13] J. Gopalakrishnan, T. Sivakumar, K. Ramesha, V. Thangadurai and G.N. Subbanna, "Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions", *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 6237.
- [14] J. Gopalakrishnan and V. Bhat, " $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ (A=K or Rb; Ln=La or Rare Earth): A new series of layered perovskites exhibiting ion exchange", *Inorg. Chem.* 26 (1987) 4299.
- [15] S. Tahara, T. Ichikawa, G. Kajiwara and Y. Sugahara, "Reactivity of the Ruddlesden-Popper phase $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ with organic compounds: intercalation and grafting reactions", *Chem. Mater.* 19 (2007) 2352.
- [16] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia and L. Zhang, "Generalized one-pot synthesis, characterization, and photocatalytic activity of hierarchical BiOX (X=Cl, Br, I) nanoplate microspheres", *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 747.
- [17] K.L. Zhang, C.M. Liu, F.Q. Huang, C. Zheng and W.D. Wang, "Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental* 68 (2006) 125.
- [18] H. Yoneyama, N. Matumoto and H. Tamura, "Photocatalysis of platinum-coated n-type silicon single-crystal wafers in relation to surface heterogeneity", *Langmuir* 2 (1986) 377.
- [19] R.E. Schaak and T.E. Mallouk, "Prying apart Ruddlesden-Popper phases: Exfoliation into sheets and nanotubes for assembly of perovskite thin films", *Chem. Mater.* 12 (2000) 3427.