

Si와 Al₂O₃ 기판에 대한 LaNiO₃ 박막의 배향성 형성과 도전도

김대영*, 박민석*, 손세모**, 이명교*, 김강언*, 정수태*

* : 부경대학교 전자공학과, ** : 부경대학교 화상정보공학부

Formation and conductivity of oriented LaNiO₃ thin films on Si and Al₂O₃ substrates

Dae-Young Kim*, Min-Seok Park*, Se-Mo Son**, Myoung-Kyo Lee*, Kang-Eun Kim*, and Su-Tae Chung*
Bukyoung National Univ.

Abstract

LaNiO₃(LNO) thin films were deposited on various substrates as Si and Al₂O₃ by sol-gel process using lanthanum nitrate and nickel acetate. The structure and orientation of the films were characterized by X-ray diffraction. The orientation factors of films on Si(100), Si(111), SiO₂/Si(100) and Al₂O₃ were 97%, 63%, 73%, and 24% respective. The conductivity was $7.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ with 10 times coating at Si(100) substrate.

Key Words : LaNiO₃, Orientation, Conductivity, Sol-gel process

1. 서 론

최근 페로스카이트 결정구조의 LaNiO₃(LNO)가 강유전성 메모리 소자의 전극으로 이용되고 있다 [1]. 이것은 강유전성 박막이 대부분 산화물이므로 전극과 산화물 사이의 접착력이나 전기특성의 열화 관점에서 금속보다는 산화물이 우수한 것으로 보고되었기 때문이다[2]. 특히 (100)방향으로 배향된 LNO 박막은 전극위에 성장된 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막을 c축으로 배향시키기 때문에 (100) 방향으로 배향된 LNO 전극에 대하여 많은 연구가 되고 있다[3]. 이러한 박막을 얻기 위해서는 박막의 기판에 대한 연구가 매우 중요하며, 페로스카이트 구조를 갖는 LAO, STO 등의 기판에 대한 연구가 보고되어 있으나[4] 가장 값싸고 구입하기 쉬운 Al₂O₃ 및 Si 기판에 대한 연구는 많지 않았다. 본 실험에서는 졸 겔 방법으로 LNO 박막을 제작하여 다결정질인 Al₂O₃와 단결정인 (100) 및 (111)면의 Si 기판이 LNO 박막의 (100) 배향에 미치는 영향을 조사하고, 기판 종류에 따른 LNO 박막의 배향성과 박막 저항을 비교 검토하였다.

2. 실험

LaNiO₃(LNO)합성을 위해 출발 물질은 La(NO₃)₃ (99.99%, Aldrich Chemical)와 Ni(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O (98%, Aldrich Chemical)를 사용하였고, 용매는 acetic acid (99.7%, Junsei Chemical)와 증류수 (H₂O)를 사용하였다. 먼저 Nickel acetate (Ni(CH₃CO₂)₂ · 4H₂O)를 acetic acid 용매로 사용하여 실온에서 녹인 후 등물(mol)의 Lathanum nitrate를 서서히 투여하였다. 이러한 불투명한 용액에 H₂O를 첨가하여 0.1M의 투명하고 Green 색을 띤 용액을 만들었다. 그리고 열처리동안의 crack을 막기 위해 Formamide(99.9% Aldrich Chemical)를 일정량 첨가하였다. 실험에 사용된 물질과 양을 표 1에 나타내었다.

합성된 LNO 0.1M용액을 4000rpm, 30초 동안 spin coating 한 후 400℃에서 300초 동안 열분해시키고 최종온도에서 180초 동안 열처리하였다. 이 과정을 각각의 기판과 횟수별로 반복하였고, 열처리 공정은 RTA(rapid thermal annealing) 방법을 적용하였다. 배향성은 XRD(CuK α , Model D/Max-2400, Rigaku)로써 확인하였고, four-point

probe 법을 사용하여 전기적 특성과 도전도를 측정하였다. 그리고 SEM(S-2000, HITACHI)을 이용하여 시료의 두께와 격자 크기를 측정하였다.

표 1. LaNiO₃ 졸겔 용액 제조에 따른 물질과 조성비(0.1M기준).

Material		양
Lathanum nitrate	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	0.005mol
Nickel acetate	Ni(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	0.005mol
acetic acid	CH ₃ COOH	30ml
증류수	H ₂ O	5.0ml
Formamide	HCONH ₂	1.0ml

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판의 종류에 대한 XRD 곡선을 나타낸 것이다. 코팅횟수를 4회로 하여 400℃에서 300초 동안 열분해 시킨 후 최종열처리를 700℃에서 180초동안 하였다. 그림(a)의 Si(100)에 대한 LNO의 방향성이 다른 기판에 대해서 크게 나타남을 볼 수 있으며 이때의 배향성은 97%였다. 각각의 기판에 대한 배향성과 고유저항을 표 2에 나타내었다. 배향성이 가장 큰 Si(100)의 경우는 Si의 결정 크기가 3.84Å으로 LNO 결정의 크기와 비슷하기 때문에 배향성이 높다고 생각된다[4].

그림 2는 배향성이 높은 Si(100) 기판으로 코팅 횟수를 각각 4회와 8회로 했을때의 XRD 곡선을 나타내었다. 8회의 경우 고유저항은 $7.57 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 낮아졌으나 배향성은 63%로 현저히 줄어들었다. 이는 박막의 두께가 증가할수록 기판의 영향이 줄어들음을 알 수 있다.

표 2. 기판에 대한 배향성과 고유저항.

기판	배향성(%)	고유저항($\Omega \cdot \text{cm}$)
Si(100)	97	11.7×10^{-3}
SiO ₂ /Si(100)	72.9	11.2×10^{-3}
Al ₂ O ₃	45	130.5×10^{-3}
Si(111)	63	13.44×10^{-3}

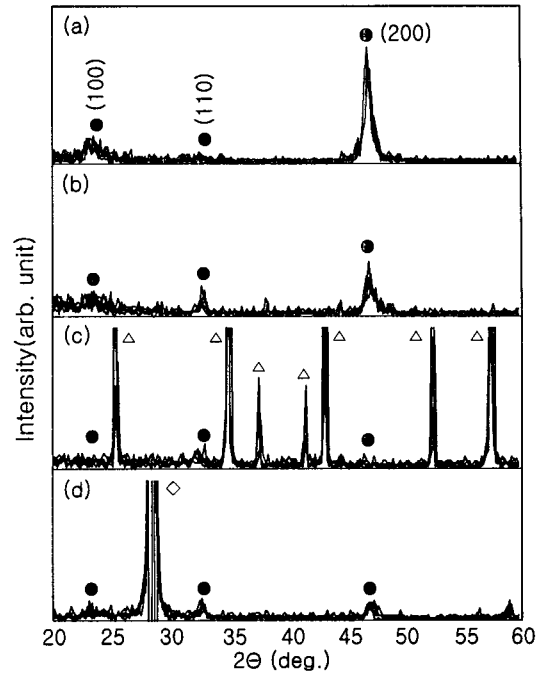


그림 1. 기판 종류에 따른 XRD회절 곡선.

- (a) Si(100), (b) Si(100)/SiO₂, (c) Al₂O₃,
 (d) Si(111) (●: LaNiO₃, △: Al₂O₃,
 ◇: Si(111))

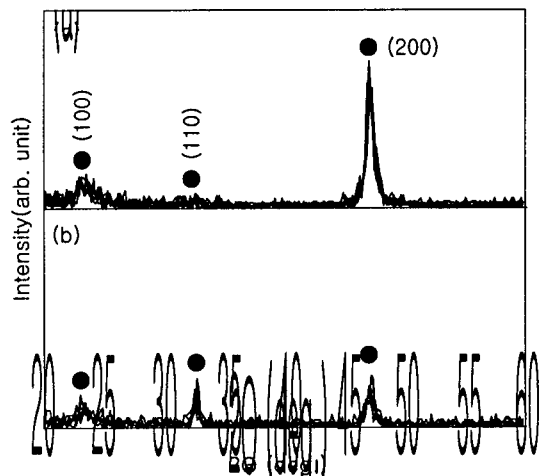


그림 2. Si(100) 기판에 대한 횟수에 따른 XRD회절 곡선. (a) 4회, (b) 8회 (●: LaNiO₃)

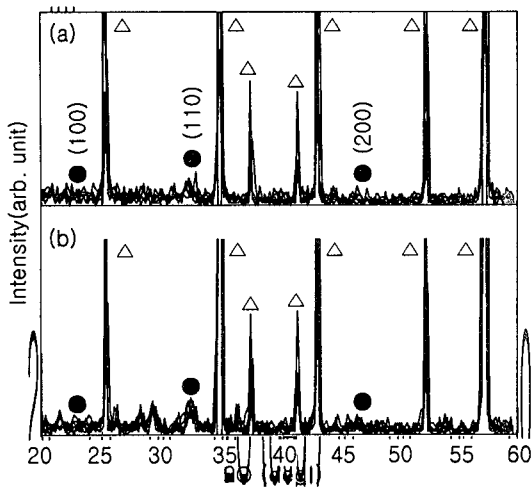


그림 3. Al₂O₃ 기판에 대한 횡수에 따른 XRD 회절 곡선. (a) 4회, (b) 8회
(●: LaNiO₃, △: Al₂O₃)

그림 3은 Al₂O₃ 기판에 대한 XRD 회절곡선이다. 8회 코팅시 고유저항은 $38.1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 다소 낮아졌고 배향성도 51%로 높아졌다. 표 3은 코팅횟수에 대한 고유저항을 나타내고 있는데 4개의 기판 모두 코팅횟수가 증가할수록 고유저항은 낮아지고 10회가 되면 Al₂O₃ 기판을 제외하고, 거의 같은 저항을 나타낸다. LNO 박막의 다른 논문과 비슷한 고유저항임을 알 수 있다[5]. 각 기판에 대한 횡수에 대한 배향성을 표 3에서 나타내었다.

표 3. 코팅횟수에 대한 고유저항과 배향성

(())안의 숫자) 단위: [$\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$], [%].

	Si(100)	SiO ₂ /Si(100)	Si(111)	Al ₂ O ₃
4회	11.7(97)	11.2(72.9)	13.44(63)	130.5(45)
6회	9.1(63)	8.4(-)	10.74(-)	48.17(-)
8회	7.757(-)	7.49(-)	7.925(-)	38.1(51)
10회	7.6(59)	7.2(-)	7.8(-)	30.6(-)

그림 4는 기판에 700℃에서 8회 코팅한 SEM 사진이다. (a)의 경우는 Al₂O₃기판에 코팅한 경우 결정의 크기는 수μm였다. 하지만 이는 Al₂O₃기판 자체의 표면과 흡사하였다. (b)는 결정의 크기를 추

측할 수 없을 정도로 아주 미세한 입경을 갖는 막이 형성된 것으로 볼 수 있다.

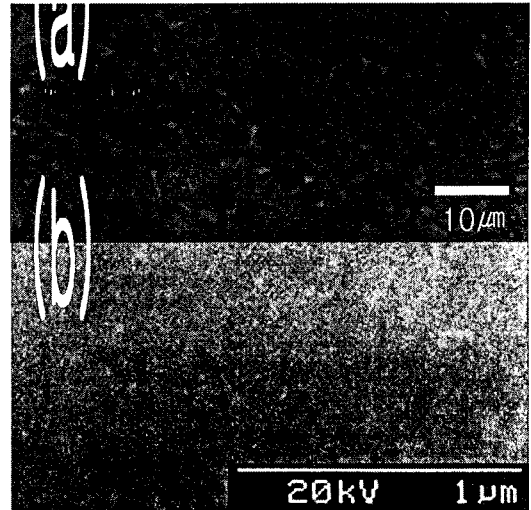


그림 4. 기판 표면에 대한 700℃ 열처리 후의 SEM 사진. (a) Al₂O₃, (b) Si(100)

4. 결론

LaNiO₃(LNO)를 합성하여 졸겔법에 의해 단결정인 Si(100), Si(111), SiO₂/Si(100)와 다결정인 Al₂O₃ 기판에 spin coating하고 RTA방법으로 열처리 하였다. 각각의 기판에 대한 LNO 박막의 배향성을 XRD로써 확인하였다. 이때 Si(100)기판에 700℃에서 4회 코팅시 Si(111)기판 63%, SiO₂/Si(100)기판 72.9%, Al₂O₃기판 45%인데 대해 배향성이 97%로 가장 높은 값을 가졌다. 그리고 고유저항은 코팅횟수가 증가함에 따라 낮아짐을 보였고 코팅횟수가 10회가 되면 Al₂O₃ 기판을 제외하고 약 $7.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로서 거의 비슷한 값을 가졌다.

가장 높은 배향성을 가진 LNO 박막은 700℃에서 4회 코팅시 얻을 수 있으며 이때의 고유저항은 $11.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다.

참고 문헌

- [1] R. C. Buahanan, R. Palan, A. Ghaffari, K. Tran and J. E. Sundeen, "Orientation effects on polarization and pyroelectric properties of

- ferroelectric thin films on Si", J. European Ceramic Soc., Vol. 21, p. 1577-1580, 2001.
- [2] R. Ramesh, H. Gilchrist, T. Sands, V. G. Keramidas, R. Haakenaasen and D. K. Fork, Appl. Phys. Lett., Vol. 63, p. 3592, 1993.
- [3] X. J. Meng, J. G. Cheng, J. L. Sun, H. J. Ye, S. L. Guo and J. H. Chu, "Growth of (100)-oriented LaNiO₃ thin films directly on Si substrates by a simple metalorganic decomposition technique for the highly oriented PZT thin films", J. Crystal Growth, Vol. 220, p. 100-104, 2000.
- [4] S. Miyake, S. Fujihara and T. Kimura, "Characteristics of oriented LaNiO₃ thin films fabricated by the sol-gel method", J. European Ceramic Soc., Vol. 21, p. 1525-1528, 2001.
- [5] Y. Lin, N. Xu, X. G. Zheng, T. Watanabe, O. Agyeman and M. Akiyama, "Effect of thermal annealing on transparent conductive LaNiO₃ thin film prepared by an aqueous method", J. Mat. Sci., Vol. 35, p. 937-941, 2000.