

## 졸-겔법에 의한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유전박막의 형성 및 박막의 결정상과 유전특성의 분석

조남희 · 강희복 · 이진국\* · 김윤호

한국과학기술연구원 재료연구단 유전체세라믹스연구실

\*한국과학기술연구원 재료연구단 광전세라믹스연구실

(1992년 12월 30일 접수)

### Formation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films by Sol-Gel Technique and Analysis of Their Crystalline Phases and Dielectric Characteristics

N. H. Cho, Hee-Bog Kang, Jeon-Kook Lee\* and Y.H. Kim

Dielectric Ceramics Laboratory

\*Opto-electronic Ceramics Laboratory, Materials Research Division

Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received December 30, 1992)

#### 요 약

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>를 precursor로 이용하여 Si 기판위에 졸-겔 spin-coating 기법으로 생성시키는 제조 조건을 확립하였다. 600~1000°C 의 온도범위에서 산소분위기를 유지하면서 열처리하였으며, 열처리 온도에 따른 결정상의 전이, 박막의 화학상태 및 유전특성조사 등을 XRD, Auger electron spectroscopy, 그리고 C-V 특성측정 등을 이용하여 각각 분석하였다. 800°C 에서 1시간 열처리한 후 T-type Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 생성되었으며 제조된 박막은 박막표면으로부터 깊이에 따른 화학조성은 균일하였고 기판과의 계면에는 SiO<sub>2</sub>의 산화물이 존재하지 않았다. 600~800°C 범위에서 열처리한 박막들은 20 이하의 유전상수를 보였으며, 1000°C 에서 열처리한 박막에서는 유전상수 값이 28이었다.

#### ABSTRACT

Sol-gel spin-coating technique was used to produce Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films on silicon substrates from Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> precursor. The films were heat-treated at temperatures between 600°C and 1000°C in oxygen atmosphere and their crystalline phases, chemical states, and dielectric characteristics were investigated by X-ray diffractometry (XRD), Auger electron spectroscopy (AES), and C-V measurements, respectively. After 1 hour heat-treatment at 800°C, T-type Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was formed, and its chemical composition was homogeneous with no appreciable SiO<sub>2</sub> oxide at interfaces between the films and substrates. The films heat-treated at temperatures between 600°C and 800°C exhibit dielectric constant of less than 20 while the films heat treated at 1000°C show dielectric constant of 28.

#### 1. 서 론

최근에 고순도의 균질한 화합물을 저온에서 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있는 졸-겔법을 이용한 박막의 제조가 많이 행해지고 있으며<sup>1-6)</sup> 이는 주로 dipping, spinning, 그리고 spray 등의 방법을 이용하여 만들어지고

있다. 특히, 이 기법은 다른 박막제조방법들<sup>7)</sup>, 즉 화학 증착법, 반응성 sputtering법, 열산화법 등에 비하여 기법자체가 간단하며, 장비가 복잡하지 않으면서도, 박막의 미세구조를 다양하게 제어할 수 있다는 장점이 있어서 유전체 산화물 제조에 높은 이용가능성을 갖고 있다.

이 기법을 이용하여 박막을 형성할 경우, 반응을 조

절하거나 보다 좋은 물질을 제조하기 위하여 화학첨가물들을 사용하게 되며, 이런 첨가물들로는 solvent molecules<sup>7)</sup>, 산 또는 염기촉매<sup>8)</sup>, stabilizing agents<sup>9,10)</sup>, 그리고 drying control chemical additives<sup>11)</sup> 등이 해당된다. 이들의 역할은 매우 중요한 것으로 보고되고 있으나, 구체적으로 이러한 물질들의 메카니즘에 대한 완전한 이해는 부족한 실태이다. 일부 acetic acid나 acetylacetone 등의 첨가제들은 졸-겔 반응과정 중에 분자 level에서 alkoxide와 화학적으로 반응하여 새로운 분자 precursor를 만들어내는 것으로 알려져 있다<sup>12-14)</sup>.

반도체 산업의 발달에 따른 고집적화의 증가로 MOS capacitor의 크기 감소와 원활한 소자의 작동을 위해서는 MOS 구조내의 유전체 산화물의 두께가 감소해야 하며 동시에 일정한 정전용량을 갖고 있어야 하는 요구가 발생하였다<sup>15)</sup>. 이러한 요구를 충족시키기 위해서는 높은 유전상수와 절연파괴강도 등의 유전특성이 우수한 유전체의 개발이 필요하게 되었으며 이는 새로운 유전재료의 개발, 보다 나은 박막의 제조기법 또는 제조조건의 개발, 그리고 유전재료와 반도체 기판 사이의 계면구조에 대한 이해 증진 등을 통해서 해결할 수 있다.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 다른 산화물보다는 높은 유전상수를 갖는 것으로 보고되어 있다<sup>16-18)</sup>. 특히, 고온 저압하에서 안정상인 H-type 구조를 갖을 경우에는 다결정 상태에서 유전상수값은 100 정도로서 SiO<sub>2</sub> 또는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다는 훨씬 높다는 장점이 있다<sup>17,19-22)</sup>. 반면에 열처리 온도나 산소분압 등에 따라서 매우 다양한 산화물 상태의 존재가 가능하기 때문에 미세조직이나 누설전류 특성 등에서 문제점들이 발생한다.

Sol-gel 기법을 이용하여 Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>로부터 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 분말제조에 관한 연구가 많이 행해져 왔으며, 박막형태로는 광학적 목적을 위하여 glass 기판위에 sol-gel 기법을 이용하여 박막의 굴절을 변화에 초점을 두고 연구들이 행해져 왔다<sup>3)</sup>. 본 연구는 capacitor 응용에 필요한 유전체의 유전특성을 sol-gel 기법을 이용하여 연구자하는 실험의 한 부분으로써 Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>와 에탄올을 precursor와 용매로 각각 사용하였으며, 이 precursor와 H<sub>2</sub>O 그리고 첨가제로써 triethylamine의 혼합비 및 숙성기간 그리고 코팅조건 등을 silicon 기판위에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 제조조건에 부합하도록 위의 분말제조에 근거하여 선정 확립하였다. 또한 제조된 박막의 열처리 온도에 따른 상전이, 박막의 화학분석, 그리고 유전특성 등을 분석 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 박막제조

본 실험에서는 Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>와 반응하지 않는 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 그리고 Triethylamine(TEA)을 각각 precursor, 용매, 그리고 첨가제로 사용하였다 이들의 순도는 각각 99.999%, 99.8%, 그리고 99.9%이며, 제조회사는 각각 고순도화학연구소(일본), Merk(독일), 그리고 Hayashi Pure Chemical(일본)들이다.

0.4 mol의 Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>를 1000 cc의 ethanol에 섞어서 precursor stock solution을 만들었다. Ethanol내의 0.2 M의 Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>의 수화반응 속도를 조절하기 위해서, ethanol에 triethylamine과 DI water의 양을 일정범위에서 선택하여 hydrolysis stock solution을 제조하였다. 공기중에 존재하는 수분과의 수화반응을 억제하기 위해서 질소분위기하에서 칭량하여 위의 각각의 용액들을 만들었으며, precursor stock solution과 hydrolysis stock solution을 부피비로 1 : 1 균일하게 혼합하여 박막코팅용 용액을 만들었다(Table 1).

직경 1인치의 silicon wafer(p-type)를 박막형성을 위한 기판으로 사용하기 위해서 아래와 같은 방법으로 표면의 유기물 및 산화물 층을 제거하였다.

1. silicon wafer를 isoprophyl alcohol에 넣어 ultrasonic cleaner에서 5분 동안 세척한 후, 70°C의 trichloroethylene에 5분 정도 담가 놓았음.

2. 위의 wafer를 70°C의 acetone과 methanol내에서 연속적으로 각각 5분 정도 담가 놓았음.

3. 48% HF 용액과 H<sub>2</sub>O의 비율 1 : 10으로 만든 용액에 10분 정도 담근 후 꺼집어내어 흐르는 DI water에서 세척하였다.

30시간 숙성시킨 용액(a=0.5, h=30)을 1 cc 용량의 주사기(Safti syringe, Boin Medica Co, LTD)를 이용하여 Si 기판위에 점적시켜 용액이 기판위에 충분히 덮힌 상태에서 30초 정도 지난 후 spinner를 이용하여 3000 rpm에서 30초 동안 회전시켜 기판위에 균일한 막을 형성시켰다. 형성된 막은 100°C에서 1시간 정도 건조시켰으며, 이중코팅의 경우에는 처음 막이 건조된 후에 다시 위와 같은 방법으로 코팅을 하여 건조시켰다. 코팅과 건조시에는 불순물의 삼입을 방지하기 위해서 spinner 위에 그리고 건조시에는 사용하는 용기위를 알루미늄 포일로 뚜껑을 만들어 씌웠다.

**Table 1.** The Ratios of the Hydrolysis and Additives in Terms of Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>

a=[TEA]/[Nb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> ]	0.2	0.5	0.8
h=[H <sub>2</sub> O]/[Nb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>5</sub> ]	10	30	50

열처리는 산소분위기하에서 300°C, 500°C, 600°C, 650°C, 800°C, 그리고 1000°C 에서 행하였다. 사용한 튜브로의 승·감온 속도는 5°C/min로 하였으며, 각각의 열처리 온도에서 1시간 동안 유지하였다. 박막의 두께는 이중 코팅과 열처리를 행한 후 ellipsometry를 이용하여 측정하였다.

2.2. Gel 및 박막의 특성분석

용액을 건조시킨 gel로부터 얻어진 분말을 500°C, 600°C, 650°C, 800°C, 그리고 1000°C 에서 각각 1시간씩 열처리하여 X-ray 회절분석을 통해 결정화 및 결정상을 분석하였다. X-ray 회절분석은 Philips X-ray diffractometer를 사용하였으며 X-ray 발생을 위한 가속전압은 30 kV이며, Cu target를 이용하였다. 회절각도(2θ)는 10°~70° 범위에서 측정했으며 사용한 step과 step당 collection time은 각각 0.02°와 0.5초이었다. 이를 박막의 XRD 결과와 비교하였다.

TG/DTA 분석을 상온에서부터 1200°C 까지 행하여 상전이 온도와 유기물의 분해온도 등을 측정하였으며, 유기물의 분해에 따른 무게감소를 측정하였다.

600°C, 650°C, 800°C, 그리고 1000°C 등의 열처리 온도에 따른 박막의 결정상태를 XRD를 이용하여 앞에서의 분말특성분석에서와 같은 조건에서 행하였다.

박막내 및 박막과 기판 사이의 계면에서의 화학분석 및 결합상태 조사를 위해서 Perkin-Elmer, Pi-670의 Auger Electron Spectroscopy를 이용하였다. 이 분석을 통하여 박막과 계면에서의 원소분석, chemical state 규명, 그리고 depth profiling 등을 하였다. Depth profiling시에는 박막의 sputtering을 위해 3 kV의 가속전압하에서 가속된 Ar<sup>+</sup>을 이용하였으며, 이 장비의 energy resolution은 <0.6%이었다.

박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여, 박막층 위에 직경 0.8 mm의 원판형태로 mask를 이용하여 Au를 열증착시켜 gate 전극을 만들었다. 또한 박막의 반대편에 있는 silicon wafer 면에는 산화물 처리를 위한 불산처리 후, Al을 coating하여 전극으로 이용하였다.

전극을 부착시킨 후 박막의 정전용량을 C-V 측정장치(HP4280A)를 이용하여 1 MHz의 주파수에서 측정하였다. 이 측정시에 step voltage는 0.5 V, holding time은 3초, step delay는 1초로 설정하였다.

정전용량 측정값에서 아래 식을 이용하여 유전상수를 구하였다.

$$k = C \cdot t / k_0 A$$

이 식에서

- k : 박막의 유전상수
- k<sub>0</sub> : 진공의 유전상수(8.85×10<sup>-12</sup> F/m)
- C : 정전용량(F)
- t : 박막의 두께
- A : 전극의 면적

3. 결과 및 고찰

3.1. 용액의 gel화 및 결정화

Ethanol내의 niobium penta-ethoxide의 수화실험결과, 용액내의 H<sub>2</sub>O의 양(h=[H<sub>2</sub>O]/[Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>])과 첨가제(TEA)의 양(a=[TEA]/[Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>])에 따라서 용액의 gel화 양태가 민감하게 변함을 볼 수 있었다. Precursor stock 용액과 hydrolysis stock 용액이 혼합된 용액의 h값은 10, 30, 50을, 그리고 a값은 0.2, 0.5, 0.8을 각각 선택하여 9가지의 서로 다른 용액을 제조하여, 숙성기간에 따른 gel화를 비교하였다(Table 2). Table 2에서 gel화 시간(time for gelation)은 혼합용액을 담은 시약 병을 기울일 때 용액이 약간 viscous해질 때까지 소요되는 숙성시간을 의미한다.

a값이 0.8일 경우에는 모든 h값(h=10, 30, 50)에 대하여 1개월이 지나도 투명한 용액상태로 남았으며, a값이 0.5일 경우에는 1~2주일이 지난 후에 투명한 gel 상태로 변하였다. 그리고 a값이 0.2일 경우에는 3~6시간 이내에 gel의 상태로 변하였다.

Gel 상태의 시료를 5°C/min의 승온속도로 공기 중에서 상온으로부터 1200°C 까지 TG/DTA 분석을 행하였다. Fig. 1에서와 같이 100°C 부근의 흡열피크는 용액내에 존재하여 수화반응 후 남아있는 미량의 물이나 용매로

Table 2. Influence of the Additives (H<sub>2</sub>O and TEA)

a	h	time for gelation (hour)
0.2	10	5~6
0.2	30	5~6
0.2	50	immediately
0.5	10	230~250
0.5	30	330~350
0.5	50	370~400
0.8	10	f
0.8	30	f
0.8	50	f

a: [TEA]/[Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]

h: [H<sub>2</sub>O]/[Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]

f: Gelation does not occur after 30 days.

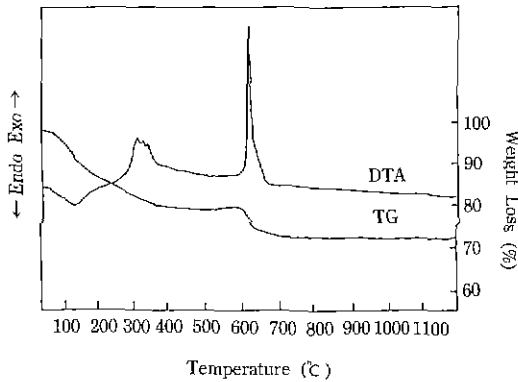


Fig. 1. TG and DTA curves of the dried gel powders.

이용됐던 알콜성분이나 유기물의 분해에 의한 것으로, 그리고 300°C 부근의 피크들은 유기물들의 산화에 기인한 것으로 여겨진다.

특히, 300°C 부근에서 20% 정도의 일차 질량감소가 발생하였다. 600°C 부근에서 일어나는 8% 정도의 2차 질량감소는 잔류 유기화합물의 제거에 기인하며 같은 온도에서 보이는 DTA 피크는 이 온도에서 결정화에 연관된 상변화가 발생했음을 나타낸다. 이 결정화 과정은 XRD 결과에서 뚜렷이 보여진다.

TG/DTA 분석결과에 따라서, gel화된 분말을 산화분위기에서 600°C, 650°C, 800°C, 그리고 1000°C 에서 각각 1시간씩 유지시킨 후 상온에서 XRD 분석을 하였다(Fig. 2). 600~800°C 의 온도범위에서 각 분말들은 결정화가 되어 있음을 알 수 있으며, 800°C 에서 보이는 XRD의 피크들은 이 온도에서 분말의 구조가 T-type의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 속하는 사방정계임을 나타낸다. 600°C 에서 열처리한 시편으로부터 얻은 XRD 피크들은 대부분 800°C 의 그것들과 일치하나 d값이 0.306 nm(2θ=29.08°)와 0.241 nm(2θ=37.37°)에 해당하는 피크들이 존재하지 않는다. 650°C 에서 보이는 XRD 결과는 위의 두 피크들에 해당하는 면속이 600°C 의 시편에 비해 생성 또는 성장해 있음을 보이며 800°C 에서의 이들 피크강도보다는 낮다. 1000°C 에서 열처리한 시편으로부터 얻은 XRD 결과는 결정상이 H-type Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>임을 보인다.

### 3.2. 박막의 구조 및 화학결합

{111} 면의 Si wafer 기판위에 형성시킨 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 600°C, 650°C, 800°C, 그리고 1000°C 에서 각각 1시간씩 산소분위기하에서 열처리시킨 후 상온에서 기록한 XRD 결과들을 Fig. 3에 나타내었다.

600~800°C 의 온도범위에서는 건조 gel의 분말을 열

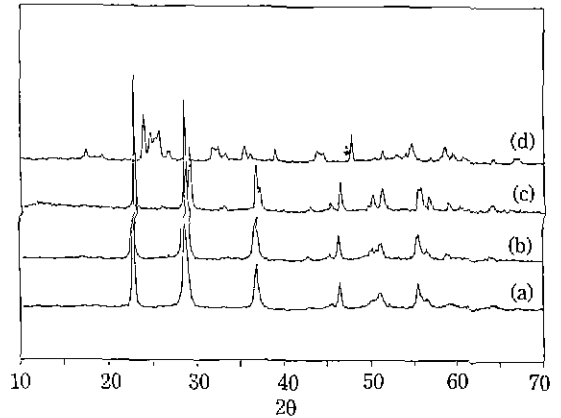


Fig. 2. XRD patterns of the gel powders after heat treatment at (a) 600°C, (b) 650°C, (c) 800°C, (d) 1000°C.

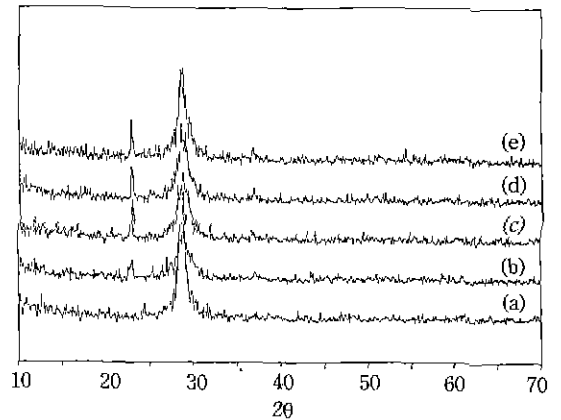


Fig. 3. XRD patterns of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films after heat treatment at (a) Si substrate, (b) 600°C, (c) 650°C, (d) 800°C, and (e) 1000°C.

처리시킨 경우와 같이 모두 T-type Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 구조를 나타내었다. 그리고 1000°C 에서 열처리한 시편의 경우에는 건조 gel의 분말결과와는 달리 T-type의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 나타났다. 이는 분말상태와 박막형태의 산화물이 열처리 조건이 같더라도 구조는 서로 다르게 나타나는 것으로 박막형태가 갖는 열역학적 인자에 의한 것으로 여겨진다. 즉 박막형태에서 흔히 발생하는 응력에 의한 압력이 1000°C 에서의 열처리 또는 냉각과정에서 복합적으로 작용한다면 고온·고압하에서 안정한 상인 T-type이 생성될 수 있으리라 여겨진다.

Si 기판위에 박막을 코팅하여 300°C, 800°C, 그리고 1000°C 에서 열처리 후 박막 및 기판 사이의 계면에서의 화학분석을 위해 Auger electron spectroscopy를 이용

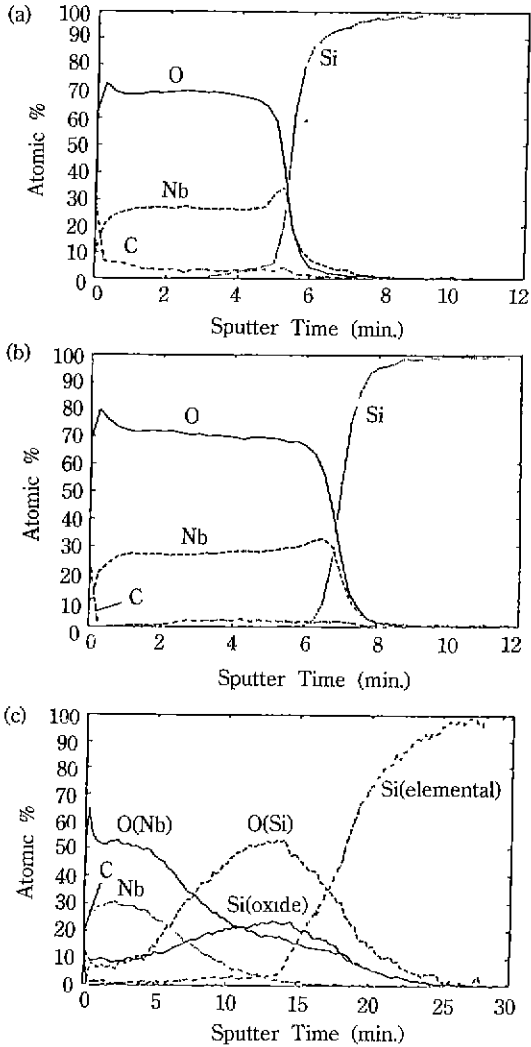


Fig. 4. Auger spectra (depth profiling) of the films after heat treatment at (a) 300°C, (b) 800°C, and (c) 1000°C.

하여 얻은 depth profile을 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4의 (a) 및 (b)의 plot들은 300°C와 800°C에서 열처리한 박막내에서 두께에 따른 화학조성이 거의 균일하게 나타남을 볼 수 있으며, 박막의 표면 및 기판과의 계면 부근에서 탄소와 niobium이 각각 예상치보다 많이 존재하였다. 특히, silicon 기판의 depth profile에서 보이는 탄소량(이는 매우 미미하며 분석 chamber내의 탄소로 간주됨)에 비하여 박막내에서는 뚜렷이 존재함을 볼 수 있다. 박막내에서의 이와같은 탄소검출은, 고온에서 열처리를 한 후에도, 밀정량의(<5 atomic %) 탄소가 출발원료인 유기물질에 의하여 남아있음을 보여주고 있

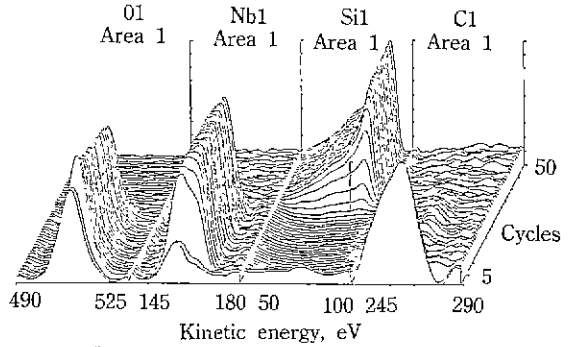


Fig. 5. Three dimensional plot of the Auger spectra with the cycle axis representing the depth from the film surface. The spectra illustrate silicon dioxide is formed at the interface, and chemically bonded carbon is present in the film.

다. 박막내의 탄소량은 300°C에서 1000°C로 열처리 온도가 증가할수록 그 양은 감소하며, Fig. 5에서 보이는 Auger spectra의 plot들은 박막의 표면, 박막의 내부, 그리고 기판에서의 산소, Nb, Si, 그리고 탄소 등 각 성분들의 증·감을 표면으로부터 깊이에 따라 3차원적으로 잘 보여주고 있다. 이 plot들에서 박막과 기판 사이에서 silicon의 산화물 상태로의 존재를 볼 수 있으며, 박막의 표면과 내부 그리고 기판에서의 탄소량의 변화를 관측할 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5(c)에서 보이는 탄소의 상태를 보다 자세히 규명하기 위하여 박막의 깊이에 따라 기록된 탄소의 KLL Auger spectra를 보여주고 있다. 이 plot에서 (a)로 표시된 피크들은 박막의 표면에서 기록된 spectra로서 272 eV의 에너지준위에서 큰 피크를 보이고 250~265 eV의 에너지 범위에서는 완전한 기울기를 나타내어 graphite의 전형적인 Auger spectrum의 특성을 보여주고 있다. 반면에, (b)로 표시된 spectrum들은 박막의 내부에서 기록되었으며, 이들은 272 eV에서 피크를 갖고 있으며 또한 이보다 낮은 에너지 범위(250~270 eV)에서도 spectrum의 oscillation을 보여주고 있다. 이와같은 oscillation은 Fe나 Mo 등의 금속이나 Si와 같은 반도체의 탄화물 상태에서 나타나는 KLL 탄소 Auger spectrum의 특성으로서 보고되어 있으며, 이들 금속이나 반도체의 탄소와의 결합여부를 알아내는데 흔히 이용되고 있다<sup>23,24</sup>. 따라서, 본 실험에서 제조된 박막의 내부에서도 열처리 후 잔존하는 탄소들은 Nb과의 화학결합을 한 상태로 남아있으며, 이러한 결합은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 화합물에서 Nb의 d type 외각전자와 산소와의 결합과는 상이한 화

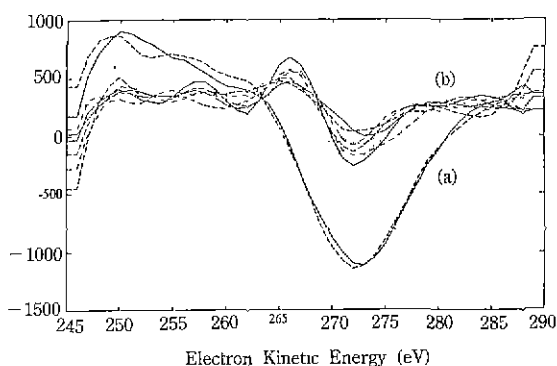


Fig. 6. KLL carbon Auger spectra from the films. Two different types of spectra are illustrated from (a) graphite, and (b) carbon compound.

학결합으로써 전기장하에서 순수한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막이 갖을 수 있는 유전성에 영향을 미치게 되며, 또한 박막의 치밀화를 저하시키는 미세구조 형성요인이 되리라 여겨진다. 박막의 표면에서 검출되는 graphite 상태의 탄소는 CO 또는 CO<sub>2</sub> 등의 가스가 열처리 중 분해되어 표면에 증착되어 monolayer와 같은 매우 얇은 막을 형성하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4의 (C)에서는 1000°C에서 열처리한 시편에서는 4~5분 후의 sputtering 깊이 이후에서는 Nb의 원소가 급격히 감소하며, 반면에 산화물 형태의 Si량이 증가하여 13~15분 후의 psputtering 깊이에서 최대치를 보인다. 또한 SiO<sub>2</sub> 형태의 산소량이 산화물 형태의 Si량의 profile과 깊이에 따른 농도변화가 일치함을 보여주며, 이 들로부터 SiO<sub>2</sub>의 막이 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 Si 기판 사이의 계면에 넓게 형성되었음을 보여준다. 이 SiO<sub>2</sub>의 막은 깊이에 따라 농도의 변화를 보이며, 따라서 다른 불순물들, 즉 원자상태의 Nb와 Si이 일정한 농도로써 함유되어 있어서 균질도는 높지 않지만 SiO<sub>2</sub>가 추가되는 막이 열처리 과정에서 sputtering time으로 7~10분에 해당하는 계면에 형성되어 존재함을 알 수 있다.

### 3.3. 유전특성

열처리 온도가 증가함에 따라서 박막의 두께가 감소하였으나 600~1000°C 범위에서는 온도의 증가에 따른 박막의 두께감소가 매우 미소하였다(3~4 nm). 이 온도 범위에서 박막의 두께와 굴절율은 각각 150~160 nm와 2.1~2.2 정도였다.

Fig. 7은 열처리 온도변화에 따른 박막의 유전상수값을 나타내었다. 600~800°C 온도범위에서 열처리한 시편은 20 이하의 값을 나타내었으며 1000°C에서 열처리한 시

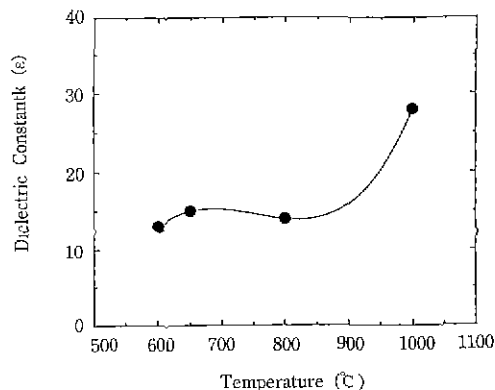


Fig. 7. Dielectric constant of the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films annealed at various temperatures.

편은 이들보다 높은 값을 보였다. 그러나 이들 유전상수값은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 특정한 결정구조를 갖을 때 나타나는 유전상수값보다는 낮게 나타났다.

단결정 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 본 실험에서 만들어낸 T-type의 결정구조를 갖을 때는 유전상수가 결정방향에 따라 60~200 사이의 값을 갖는 것으로 보고되어 있고, 또한 다결정 상태에서는 (H-type) 100 정도의 값을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>17,22)</sup>. 위의 보고되어 있는 값들과 비교하였을 때 나타나는 차이는 본 실험에서 제조된 박막의 결정화 과정에서 박막내의 유기물질의 분해 및 제거가 완전하게 이루어지지 못하여 결과적으로 발생하는 화합물 상태의 탄소존재가 치밀화된 높은 결정도를 갖는 박막형성을 방해하여 궁극적으로 유전특성의 저하에 주된 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

다른 산화물 유전체의 유전상수와 비교하였을 때는 본 실험에서 얻은 상수값은 SiO<sub>2</sub>의 값보다는 높으며, 특히 1000°C에서 열처리한 시편의 경우는 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 값보다도 높은 값을 나타냄을 알 수 있다<sup>16)</sup>.

## 4. 결 론

Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> precursor를 사용하여 sol-gel 기법으로 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 제조하였으며, 열처리된 박막의 결정화, 화학구조 및 유전적 특성을 분석함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ethanol내에서 Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>의 gel화 과정은 용액내의 triethylamine의 첨가에 매우 민감하게 반응하였다. [TEA]/[Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]의 값이 0.8 이상일 경우에는, [H<sub>2</sub>O]/[Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]의 값이 10~50 범위에서, 투명한 sol 상태가 1개월 이상 지속되었으며, 0.2 이하일 경우에는,

[H<sub>2</sub>O]/[Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]의 값이 10~50 범위에서, 매우 빠른 속도로 gel화가 진행되었다. 이 값이 0.5 정도에서 나타나는 gel화 과정이 박막코팅에 적합하여 이를 30시간 속성 후 spin-coater를 사용하여 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유전박막을 제조하였다.

2. 졸-겔법으로 생성된 분말은 300°C와 600°C에서 유기물질의 분해 및 제거가 이루어졌으며, 600~800°C의 온도범위에서 T-type, 그리고 1000°C에서 H-type의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 결정상이 생성되었다. 반면에 박막상태에서는 위의 모든 열처리 조건하에서 T-type의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 생성되었는데, 이는 박막자체가 갖는 응력 때문에 분말상태에서와는 달리 1000°C에서도 T-type Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 안정한 상으로 존재하는 것으로 여겨진다.

3. 600~800°C의 온도범위에서 열처리 후 박막의 표면으로부터 깊이에 따른 화학조성은 거의 균일하게 나타났다으며, 계면에서의 산화물 생성은 무시할 정도로 미소한 것으로 나타났다. 그러나 1000°C에서 열처리할 경우에는 박막과 기판과의 계면에서 비교적 넓은 SiO<sub>2</sub>층이 형성되었다. 박막내에서는 미량의 화합물 상태의 탄소가 존재하였다.

4. 600~800°C의 온도범위에서 열처리한 박막으로부터는 20 이하의 유전상수를 얻었으며, 1000°C에서 열처리한 박막의 유전상수값은 28로 나타났다. 열처리 온도에 따른 유전상수값의 차이는 이들 박막이 각각의 조건에서 갖는 미세구조, 계면에서의 화학조성 및 절합에 기인한 것으로 생각된다.

특히 박막내에 존재하는 탄소는 Nb과 결합된 상태로써 전기장하에서의 박막의 유전성에 영향을 미치게 되며, 아울러 박막의 치밀화에 방해가 되는 미세구조를 형성시키는 요인이 되리라 여겨진다. 다른 산화물 유전체와 비교하였을 때, 본 실험에서 얻은 유전상수값은 SiO<sub>2</sub>의 값보다는 높으며, 특히 1000°C에서 열처리한 시편은 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 값보다도 높은 값을 갖는다. 졸-겔법으로 형성된 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 유전상수값을 보다 높이기 위해서는 절합상태의 탄소를 제거함으로써 박막내의 화학적 물리적 균질성을 높일 필요성이 있으며, 이를 위한 한 방법으로써 유기물질의 분해 및 제거온도인 300°C와 620°C 부근에서 열처리를 일정시간 동안 행할 필요가 있다고 여겨진다. 또한 계면의 화학상태가 양호하고 결정화가 완결되는 800°C 부근에서 박막의 미세구조를 제어할 수 있도록 노력해야 할 것이다.

### 감사의 글

박막제조에 관한 유익한 도움말을 준 조운조, 박막의

두께측정 및 유전특성 측정을 도와준 정종학, 한일기 재씨에게 감사드립니다. 이 연구는 한국과학기술연구원의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel-Glass: I. Gelation and Gel Structure," *J. Non-Cryst. Solids*, **70**, 301-322 (1985).
2. J. L. Vossen and W. Kera, in "Thin Film Processes II," Academic Press, Inc., New York (1991).
3. H. Hirashima, R. Muratake, T. Yamashita and T. Chiba, "Densification and Crystallization of Thin Transition Metal Oxide Coating from Metal Alkoxides," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 611-616 (1990).
4. G.L. Messing and W.T. Minehan, "Synthesis of Ceramic Powders from Metal Alkoxides," The Centennial Memorial Issue of the Ceramic Society of Japan, **99** (10), 1036-1045 (1991).
5. J.D. Mackenzie, "Applications of the Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 162-168 (1988).
6. H. Schmidt, "Chemistry of Mater. Prep. by Sol-Gel Process," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 51-64 (1988).
7. K.C. Chen, T. Tsuchiya and J.D. Mackenzie, "Sol-Gel Processing of Silica," *J. Non-Cryst. Solids*, **81**, 227 (1986).
8. E.J.A. Pope and J.C. Mackenzie, "Sol-Gel Processing of Silica II. The Role of the Catalyst," *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185-198 (1986).
9. J.C. Debsikdar, "Transparent Zirconia Gel-Monolith from Zirconium Alkoxide," *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 231 (1986).
10. R.E. Mesmer and C.F. Baes, JR, "Review of Hydrolysis Behavior of Ions in Aqueous Solutions," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 85-96 (1990).
11. G. Orcei and L.L. Hench, "Physical-chemical Variables in Processing Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Gel Monoliths," in "Better Ceramics Through Chemistry," ed. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich, *Mater. Res. Soc.*, **32**, 79-84 (1985).
12. R.C. Mehrotra, "Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 1-15 (1988).
13. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, "Hydrolysis of Titanium Alkoxides: Modification of the Molecular Recursor by Acetic Acid," *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 206-216 (1987).
14. J. Livage, "Synthesis, Structure and Applications of TiO<sub>2</sub> Gels," in "Better Ceramics Through Chemistry," eds. C.J. Brinker, D.E. Clark and D.R. Ulrich, *Mater. Res. Soc.*, **73**, 717-724 (1986).

15. S. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 65-76 (1988).
16. K.H. Zaininger and C.C. Wang, "Thin Film Dielectric Materials for Microelectronics," *Proc. the IEEE*, **57**(9), 1564-1570 (1969).
17. C.C. Wang, K.H. Zaininger and M.T. Duffy, "Vapor Deposition and Characterization of Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications," *RCA Review*, 728-741 (1970).
18. K.H. Zaininger, "Automatic Display of MIS Capacitance Versus Bias Characteristics," *RCA Review*, 341-359 (1966).
19. P. Kofstad and P.B. Anderson, "Gravimetric Studies of The Defect Structure of  $\alpha$ -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>," *J. Phys. Chem. Solids*, **21**, 280-286 (1961).
20. B.M. Gatehouse and A.D. Wadsley, "The Crystal Structure of The High Temperature form of Niobium Pentoxide," *Acta Crystallogr.*, **17**, 1545-1554 (1964).
21. J.F. Marucco, "Thermodynamic Study of the System NbO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at High Temperature," *J. Solid State Chemistry*, **10**, 211-218 (1974).
22. "酸化 ニオブに関する研究," pp. 1-95 in 無機材質研究所研究報告書 第9號 (1975).
23. D. Braggs, and M.P. Seah, "Practical Surface Analysis" Chapter 3, 2nd ed., John Wiley and Sons Ltd., 1990.
24. T.W. Haas, J.T. Grant, and G.J. Dooley III, "Chemical Effects in Auger Electron Spectroscopy," *J. Appl. Phys.*, **43**(4), 1853-1860 (1972).