

열처리조건이 LaNiO₃ 졸-겔 박막의 배향성과 구조 및 저항성에 미치는 영향

Effect of Heat-treatment Conditions on Orientation, Structures and Resistances of LaNiO₃ Thin Films by Sol-gel process

박민석¹, 김대영², 서병준¹, 김강연¹, 정수태^{1,a}

(Min-Seok Park¹, Dae-Young Kim², Byung-Jun Seo¹, Kang-Eun Kim¹, and Su-Tae Chung^{1,a})

Abstract

LaNiO₃(LNO) thin films on (100) Si substrates are prepared by sol-gel method on heat treatment conditions, such as heat transfer direction, pyrolysis and annealing process, and annealing temperatures and times. The effect of heat treatment conditions on the (100) orientations, structures and resistances of the thin films are investigated by XRD, SEM(FESEM), and a four probe method. Highly (100) orientation factor(0.97), a pseudocubic crystalline structure with a dense and uniform microstructure could be formed by the following conditions : 1) the heat transfer direction is from Si substrate to LNO, 2) the pyrolysis and annealing process are alternated, 3) the annealing temperature is 650 °C and 4) the annealing times is 3 minutes. The sheet resistance of thin films decreased with increasing of a annealing temperature and time, and a number of coating.

Key Words : Orientation, LaNiO₃, Thin film, Sol-gel

1. 서론

LaNiO₃(LNO) 물질은 낮은 금속적 저항을 갖으면서 페로스카이트 결정구조를 나타내는 산화물 전극이므로 페로스카이트 결정구조를 갖는 강유전성 산화물의 전극으로 많은 관심이 집중되고 있다 [1-3]. 특히 강유전성 물질의 c 축 배향성을 제어하기 위한 전극 물질로 연구되고 있다[4,5]. 일반적으로 (100) 방향으로 배향된 LNO 박막은 Si(100) 기판에 pulse laser 방법[6], sputter 방법[7] 및 졸-겔 방법[8] 등으로 만들어 진다. pulse laser나 sputter 방법은 기판에 열을 주면서 증착을 시키므로 쉽게 배향된 박막을 얻을 수 있다. 그러나 졸-겔 방법은

용액을 코팅한 후에 유기물을 분해시키는 열분해공정과 결정을 성장시키는 열처리 공정이 있으므로, LNO 박막의 배향성과 결정구조 및 저항특성은 열처리 조건에 따라서 차이가 있을 수 있다.

본 실험에서는 LNO의 졸-겔 용액을 Si(100)에 코팅하여 열처리 조건(열전달 방향, 열처리순서, 온도 및 시간)에 따른 LNO 박막의 (100) 배향성과 결정구조 및 박막의 저항특성을 조사하였다.

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 acetate를 acetic acid 용매로 사용하여 실온에서 녹인 후 같은 몰 (mol)의 Lathanum nitrate를 서서히 용해시켰다.

1. 부경대학교 전자공학과

(부산시 남구 대연3동)

2. (주)유니온

a. Corresponding Author : chungst@pknu.ac.kr

접수일자 : 2004. 5. 14

1차 심사 : 2004. 6. 4

2차 심사 : 2004. 7. 2

이러한 불투명한 용액에 H₂O를 첨가하여 0.1 M의 투명하고 녹색을 띤 용액을 만들었다. 그리고 열처리 중에 박막의 균열을 막기 위해 Formamide (99.9 % Aldrich Chemical)를 일정량 첨가하였다.

LNO 박막을 만들기 위하여 (100) 방향의 n형 Si 기판에 LNO의 졸-겔 용액을 코팅하고 다음과 같은 열처리 조건으로 각각 실험을 수행하였다. 1) 모든 방향에서 열을 가한 경우와 기판의 밑면부터 열을 가한 경우, 2) 열분해(유기물 분해) 공정을 4회 반복 후 열처리를 하는 경우(process 1)와 열분해와 열처리 공정을 4회 반복하는 경우(process 2), 3) 열처리 공정의 온도 변화, 4) 열처리 공정의 시간변화 등의 4가지 조건으로 하였다. 스핀 코팅은 4000 rpm에서 30 초하였다. 열분해는 400 °C에서 300 초 그리고 열처리는 550 - 750 °C의 각 온도에서 180 초 동안 행해졌다. 열처리 공정은 RTA(rapid thermal annealing) 방법을 적용하였다. 박막의 결정성과 배향성은 XRD(CuK α , Model D/Max-2400, Rigaku)로써 확인하였고, four-point probe(Chang min, SR-1000) 법을 이용하여 도전도를 측정하였다. 그리고 SEM으로 시료의 두께를, FESEM으로 시료의 표면을 각각 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 LNO 용액을 코팅한 Si 기판에 열처리 공정에서 열의 전달 방향을 나타낸 것이다. 그림 1(a)는 Si 기판으로부터 열을 받아서 LNO로 전달 되도록 하였고, 그림 1(b)는 모든 방향에서 LNO와 Si로 열이 전달되도록 하였다. 이러한 열전달 방향에 따른 결정의 배향성을 조사하기 위하여 LNO 박막의 표면을 X선회절분석한 것이 그림 2이다.

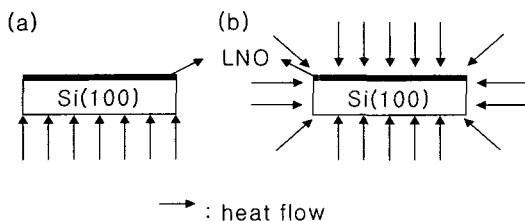


그림 1. LNO/Si의 열전달 방향. (a) Si 기판에서 LNO 방향, (b) LNO와 Si 기판의 모든 방향.

Fig. 1. Heat transfer direction of LNO/Si structure. (a)directional heating from Si to LNO, (b) uniform heating.

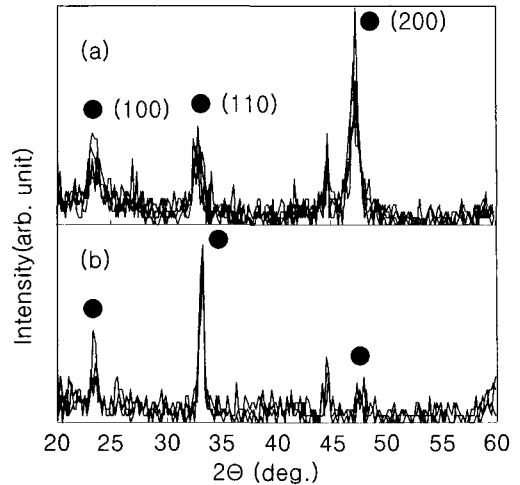


그림 2. Si(100)기판에서 650 °C 열처리한 XRD 회절곡선. (a) Si 기판에서 LNO 방향, (b) LNO와 Si 기판의 모든 방향. (●: LaNiO₃)

Fig. 2. XRD pattern of LNO thin film heated at 650 °C. (a)directional heating from Si to LNO, (b) uniform heating.(●: LaNiO₃).

일반적으로 LNO는 격자상수 $a=5.46 \text{ \AA}$ 를 갖는 rhombohedral 상과 격자상수 $a=3.83 \text{ \AA}$ 를 갖는 pseudocubic 상으로 나누어진다. 이러한 구별은 X선 회절곡선에서 면지수(h k l)의 피크 크기로 쉽게 구분된다. 즉 그림 2(a)와 같이 (200)면의 피크가 주 피크이면 pseudocubic 상이고, 그림 2(b)와 같이 (110)면의 피크가 주 피크이면 이 박막은 rhombohedral 상이다. 대체로 분말이나 벌크 상으로 존재하는 LNO는 rhombohedral 상을 가진다. 그러나 박막일 때는 본 실험에서 나타낸 바와 같이 일부 논문은 rhombohedral 상을 갖기도 하고[2, 9], 배향성을 나타내는 pseudocubic 상을 갖는다[5,8,10]. 배향성을 갖는 박막은 결정의 성장과정에서 박막의 표면에너지가 최소화되는 방향으로 성장하며, 기판과 LNO박막의 격자 차이가 적고 정합 상태가 좋을수록 기판과 동일한 방향으로 성장(epitaxial)한다[10,11]. epitaxial 방법으로 결정이 성장하기 위해서는 열에너지의 전달 방향이 매우 중요하다. 즉 열이 기판으로부터 LNO 겔로 전달

되면(그림 1(a)) Si(100)기판에 접한 부분에서 먼저 LNO의 핵이 생성되어 기판의 배열방향(100)으로 epitaxial성장이 일어나고 이때 표면에너지가 가장 최소화 되는 조건(기판과 평행면)에서 이루어 진다. 그러나 Si 기판과 LNO 껍질 열이 동일하게 전달되면(그림 1(b)) bulk 세라믹의 소결과 비슷하게 LNO의 핵이 생성됨과 동시에 결정성장이 급격히 일어나므로 결정 본래의 구조인 rhombohedral 상을 갖게 된다. 또한 LNO 박막이 Si(100)의 기판에서 보다 쉽게 pseudocubic 상을 갖게 되는 이유는 Si의 격자상수 $a=5.43 \text{ \AA}$ 가 LNO의 격자상수 $a=3.84 \text{ \AA}$ 의 $\sqrt{2}$ 배로써 4개의 LNO 결정이 Si(100) 결정에 대각선으로 배열된 것과 같은 형상을 가지므로 Si와 LNO 사이의 격자정합이 매우 좋다.

한편 박막의 배향의 정도를 나타내는 배향률 F 는 $I(h \ k \ l)$ 의 피크 값으로부터 다음식과 같이 구한다.

$$F = \frac{I(100) + I(200)}{I(100) + I(110) + I(200)} \quad (1)$$

식(1)에 의해서 정의되는 배향률은 그림 2(a)에서 $F=0.70$ 이고, 그림 2(b)에서 $F=0.41$ 을 나타내었다. 따라서 배향성이 좋은 LNO 박막을 얻기 위해서는 기판으로부터 열이 전달되도록 하는 것이 좋을 수 있다.

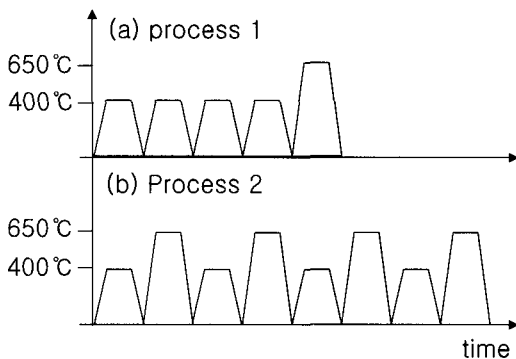


그림 3. 열분해 및 열처리 과정.(a) 4회 동안 열분해한 후 열처리, (b) 열분해 후 열처리를 교대로 4회 반복.

Fig. 3. Sequence of heating treatment. (a) finally annealing after pyrolyzed for 4 times, (b) alternated for 4 times both the pyrolysis and the annealing.

그림 3은 Si 기판에 박막을 여러번 코팅할 경우에(본 그림은 4회) 열처리 순서를 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 졸 용액을 코팅후 400 °C에서 열분해(유기물 분해)하고 이러한 과정을 4회 반복후 650 °C에서 열처리를 한 것으로 process 1이라 한다. 그림 3(b)는 졸 용액을 코팅후 400 °C에서 열분해하고 650 °C에서 열처리한 후에 이러한 과정을 4회 반복한 것으로 process 2라 한다.

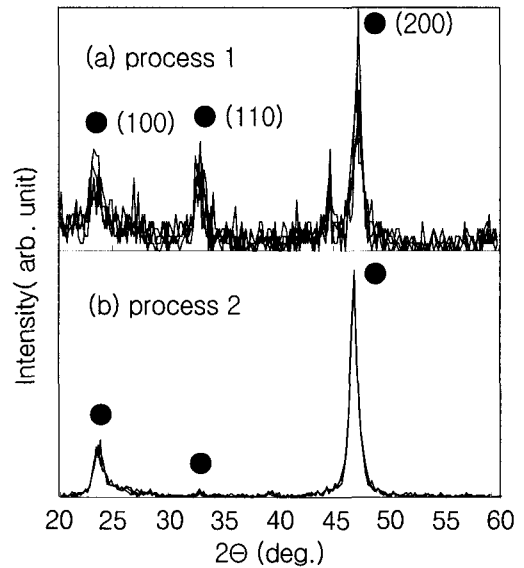


그림 4. 열처리 공정에 따른 X선회절곡선. (a) process 1, (b) process 2.
Fig. 4. XRD patterns of heat treatment process. (a) process 1, (b) process 2.

그림 4는 열처리 과정에 따른 LNO 박막의 XRD를 나타낸 것이다. 그림 4(a)는 process 1에서의 X선 회절곡선으로 (100) 및 (200)의 피크 이외에 (110) 피크가 관찰되었을 뿐만 아니라 피크 값이 매우 낮고 결정성이 작음을 보였고, pseudocubic 상과 rhombohedral 상이 혼재하고 있음을 알 수 있다. 그러나 그림 4(b)는 process 2에서의 X선 회절곡선으로 (100) 및 (200)의 피크가 매우 뚜렷하고 크며 결정성이 양호함을 나타내었으며, pseudocubic 상만이 존재하고 격자상수는 약 3.84 Å였다. 그리고 process 1(그림 4(a)에서는 배향률 $F=0.70$ 이고, process 2(그림 4(b)에서는 $F=0.97$ 을 보였다. Process 2에서 결정성과 배향성

이 우수한 이유는 코팅할 때마다 열분해와 결정성장을 반복하므로 입자가 증가함과 동시에 기판의 결정 방향에 따른 배향성이 증가하였다고 생각된다. Process 2는 LNO 박막의 결정성이나 배향성이 매우 우수하지만 공정이 다소 번거로운 점이 나쁘다. 그러나 본 실험에서는 박막의 배향성에 대한 관점에서 논의하므로 이 후의 실험 결과는 process 2로 수행하였다.

그림 5는 열처리 온도를 550, 650, 750 °C에 따른 XRD를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 550 °C에서 Meng 등[8]은 LNO 박막의 (100) 방향으로의 배향성이 나타남을 보고하였으나, 본 실험에서는 (100)과 (200)의 피크가 매우 낮으므로 박막의 배향성이 있음을 확인할 수가 없었다. 그러나 650 °C에서는 (100) 및 (200)의 피크가 매우 뚜렷하므로 배향성이 큼을 보였고, 750 °C에서도 이와 비슷함을 보였다. 다만 약 40°에서 나타나는 피크는 시료 보관상 부주의에 의해서 공기 중의 수분에 의한 La(OH)₃의 피크로 짐작된다[1, 12]. 그리고 열처리 온도가 650 °C의 시료에서는 배향률 F=0.97을 나타내었으며, 더 이상의 높은 열처리 온도(750 °C)에서도 배향률은 증가하지 않았다.

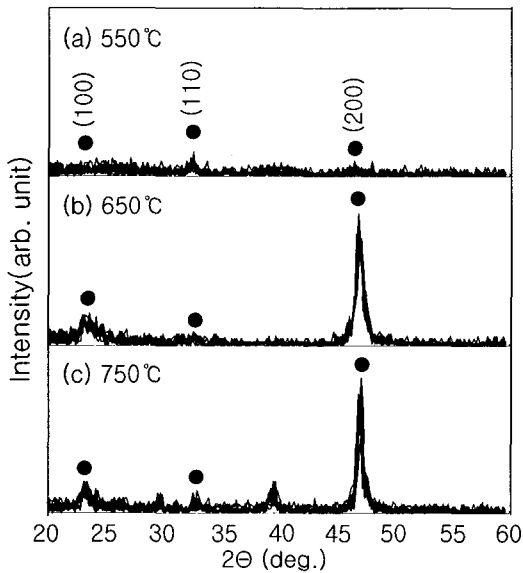


그림 5. 열처리 온도에 따른 X선회절곡선.
 (a) 550 °C, (b) 650 °C, (c) 750 °C
 Fig. 5. XRD patterns for annealing temperature.
 (a) 550 °C, (b) 650 °C, (c) 750 °C.

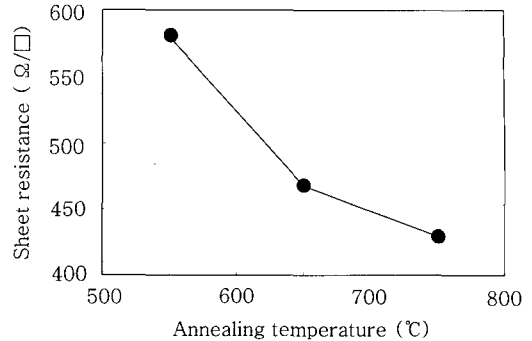


그림 6. 열처리 온도에 대한 박막의 sheet 저항.
 Fig. 6. Sheet resistance of thin films for annealing temperature.

그림 6은 2차 열처리 온도에 대한 박막의 sheet 저항(Ω/□)을 나타낸 것이다. 2차 열처리 온도가 높을수록 저항 값이 감소함을 보였다. 이것은 열처리 온도가 높아짐에 따라서 결정의 입자(결정화)가 증가하였기 때문이다[2]. 그리고 550 °C의 경우에 박막의 배향성을 인지할 수 없었음에도 불구하고 sheet 저항이 약 580 Ω/□을 나타내었는데, 이것은 박막의 전도성이 결정의 배향성과는 직접적인 관계는 없는 것으로 생각된다[10]. 다만 낮은 열처리 온도에서 저항이 큰 이유는 열처리 온도가 낮기 때문에 결정의 입자(결정화)가 작기 때문이다.

그림 7은 열처리 시간에 대한 박막의 XRD 곡선을 나타낸 것이다. 열처리 시간이 3 분에서 30 분, 60 분으로 길어짐에 따라서 (200)면의 피크는 조금 감소한 반면에 (110)면의 피크는 증가함을 보였으며, 배향률은 0.97에서 0.98, 0.87로 감소하였다. 그리고 열처리 시간이 60분인 시료에서는 (200)면의 피크가 비대칭을 보였다. 이러한 비대칭은 결정 상 호간에 응력(strain)이 존재함을 의미한다. 결정상의 응력과 입자크기에 관한 정보는 XRD 곡선의 반치폭(FWHM)으로부터 구할 수 있으며 Williamson - Hall의 수식을 이용한다[13].

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\epsilon} + \frac{\eta \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

여기서 β는 radian으로 나타낸 FWHM, θ는 회절피크의 Bragg 각, λ는 X선 파장, ε은 평균입자 크기 및 η는 입자의 평균응력이다.

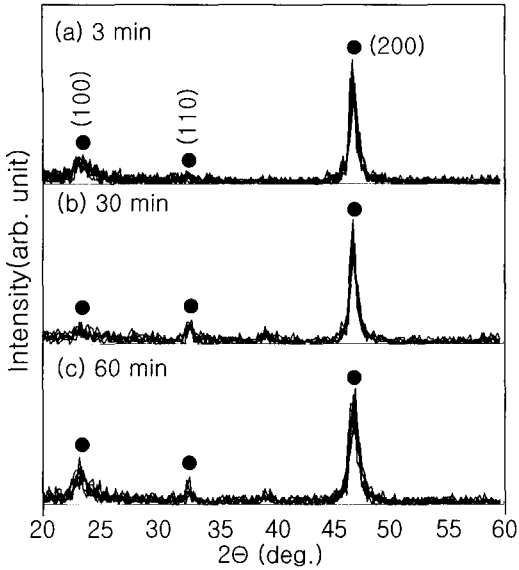


그림 7. 열처리 시간에 대한 X선회절곡선. (a) 3 분, (b) 30분, (c) 60분.

Fig. 7. XRD patterns for annealing time. (a) 3 min, (b) 30 min, (c) 60 min.

그림 8은 열처리 온도가 650 °C에서 열처리 시간(3 분, 30 분, 60 분)에 따른 XRD곡선으로부터 $\beta \cos \theta / \lambda$ 에 대한 $\sin \theta / \lambda$ 를 나타낸 것으로 기울기는 응력 η 를, Y축과의 절편의 역수는 입자의 크기 ϵ 를 알 수 있다. 열처리 시간을 3 분, 30 분 그리고 60 분 동안 하였을 때 입자크기는 각각 17, 37 및 60 nm이며, 응력은 각각 0.005, 0.009 및 0.014 였다. 열처리 시간의 증가에 따라서 입자가 증가한 것은 결정성장의 열역학적인 관계(열처리 시간의 1/2승에 비례)로 설명된다[14]. 그리고 결정의 응력이 증가한 이유는 다음과 같다. 즉 열처리 시간이 짧은 경우(3분)에는 입자의 크기가 작고 균일하며 pseudocubic 구조가 주로 존재하여 입자 사이의 응력이 적은 반면에, 열처리 시간이 길어지면(30 분 또는 60 분) 입자의 성장과 동시에 X선 회절곡선에서 (110)면이 증가하는 것으로 보아서 LNO 본래의 구조인 rhombohedral 상으로 성장하려고 한다. 이러한 현상은 그림 8에서 참고로 나타낸 LNO 세라믹 분말의 곡선 기울기와 매우 흡사하다. 그러므로 열처리 시간이 길어지면 LNO 박막의 결정구조는 pseudocubic 상에서 rhombohedral 상으로 상변화가 일어남과 동시에 입자가 증가하므로 입자 상호간에 응력이 증가하게 된다. 따라서

LNO 박막의 (100)으로의 배향성을 향상시키기 위해서는 열처리 시간이 짧은 3 분이 적당하다고 생각한다. 한편 열처리 시간이 3 분에서 30 분으로 증가하였으나 박막의 sheet 저항은 470 Ω/\square 에서 380 Ω/\square 로 약 20 % 감소함을 보였다. 그러나 코팅횟수를 증가시키면 박막의 저항은 감소하였다.

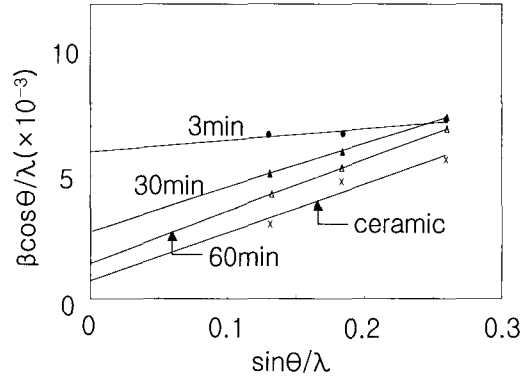


그림 8. 열처리 시간에 따른 Williamson Hall 곡선.
Fig. 8. Williamson Hall plots for annealing times.

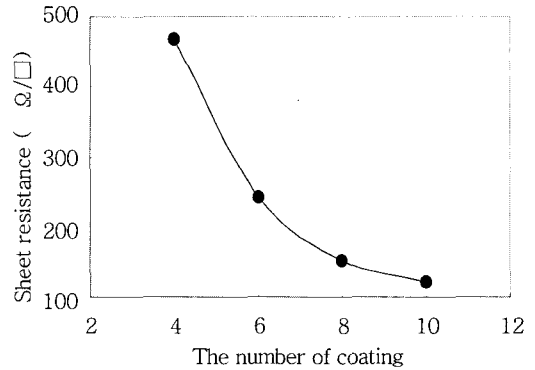


그림 9. 코팅횟수에 대한 박막의 sheet 저항.
Fig. 9. Sheet resistance of thin films for a number of coating.

그림 9는 박막의 열처리 시간을 3 분으로 하고 코팅횟수에 대한 박막의 sheet 저항(Ω/\square)을 나타낸 것이다. 코팅횟수가 증가함에 따라서 박막저항이 점차로 감소함을 보였다. 이러한 현상은 Plank-weale 또는 Nordheim 관계식($\sigma_B/\sigma_F = 1+3$

$\ell/8t$ 과 같이 금속박막의 도전도(σ_F)는 벌크의 도전도(σ_B)에 비하여 전자의 평균자유행정 ℓ (mean free path)과 박막의 두께 t 에 대한 의존성이 크기 때문이다[15]. 그리고 본 실험에서는 코팅횟수가 8회에서 박막저항이 $150 \Omega/\square$ 을 나타내었으며, 이 값은 보고된 논문들[2,10]의 결과와 비슷하였다.

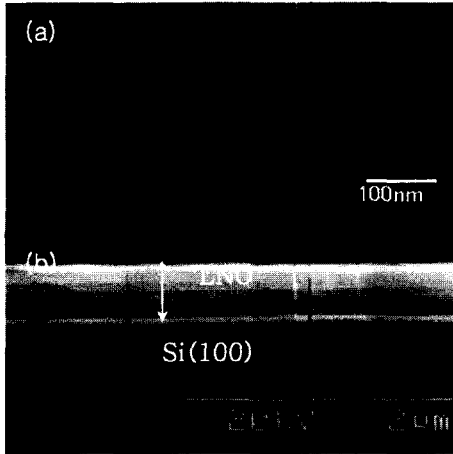


그림 10. LNO 박막의 사진. (a) 표면, (b) 단면
Fig. 10. Photographs of LNO thin film. (a) surface image, (b) cross section.

그림 10은 8회 코팅한 LNO 박막의 표면 (a)과 단면(b)을 나타낸 것으로 입자의 크기는 약 33 nm를 나타내었고 박막의 두께는 $0.43 \mu\text{m}$ 였다. 그리고 Si기판 위에 LNO는 매우 치밀하고 균일하게 코팅되어 있음을 알 수 있다.

4. 결론

LNO의 0.1 M 졸-겔 용액을 Si(100)에 코팅하여 열처리 조건(열전달 방향, 열처리순서, 온도 및 시간)에 따른 LNO 박막의 (100) 배향성과 결정구조 및 박막의 저항특성을 조사하였다. 배향성이 좋은 LNO박막을 얻기 위한 조건은 다음과 같다. 1) 열처리 방향은 Si 기판으로부터 LNO 쪽으로 열이 전달됨이 좋다. 2) 열처리 순서는 유기물 분해 후 열처리시키고 이러한 방법으로 수회 정도(4회 이상) 반복함이 좋다. 3) 열처리 온도는 약 650°C 가 바람직하다. 4) 열처리 시간은 약 3분으로 급속가열법이 좋다. 이상의 방법으로 코팅한 LNO 박막

의 결정은 pseudocubic 구조를 갖고 있으며, (100) 방향으로의 배향률이 0.97이었다. 그리고 박막의 표면은 입자가 균일하고 치밀하였다. 8회 코팅한 경우에 입자의 크기는 약 33 nm를 나타내었고 박막저항은 약 $150 \Omega/\square$ 를 가졌다.

감사의글

이 논문은 2003년도 부경대학교 기성회 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

- [1] 김대영, 김강언, 이명교, 정수태, "La₂O₃-NiO의 메카노케미컬 합성에 의한 LaNiO₃ 결정상 생성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 8호, p. 681, 2003.
- [2] Y. Liu, N. Xu, X. G. Zheng, T. Watanabe, O. Agye man, and M. Akiyama, "Effect of thermal annealing on transparent conductive LaNiO₃ thin film prepared by an aqueous method", J. of Mater. Sci., Vol. 35, p. 937, 2000.
- [3] Y. Zhang, Q. F. Zhou, H. L. W. Chan, C. L. Choy, "Conducting lanthanum nickel oxide as electrodes for lead zirconate titanate films", Thin Solid Films, Vol. 375, p. 87, 2000.
- [4] 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, 2000.
- [5] Kyu-Seog Hwang, Seon-Suk Min, and Yeong-Joon Park, "Formation of highly oriented and polycrystalline lanthanum nickelate films by a spin coating pyrolysis process", Surface and coatings technology, Vol. 137, p. 20, 2001.
- [6] T. Yu, Y. F. Chen, Z. G. Lin, X. Y. Chen, L. Sun, N. B. Ming, and L. J. Shi, "Epitaxial growth of conductive LaNiO₃ thin films by pulsed laser ablation", Mater.

- Let., Vol. 26, p. 73, 1996.
- [7] B. G. Chae, Y. S. Yang, S. H. Lee, M. S. Jang, S. J. Lee, S. H. Kim, W. S. Baek, and S. C. Kwon, "Comparative analysis for the crystalline and ferroelectric properties of Pb(Zr, Ti)O₃ thin films deposited on metallic LaNiO₃ and Pt electrodes", Thin Solid films, Vol. 410, p. 107, 2002.
- [8] X. J. Meng, J. L. Sun, J. Yu, H. J. Ye, S. L. Guo, and J. H. Chu, "Preparation of highly (100)-oriented metallic LaNiO₃ films on Si substrates by a modified metalorganic decomposition technique", Applied Surface Science, Vol. 171, p. 68, 2001.
- [9] Aidong Li, Chuanzhen Ge, Peng Lu, and Naiben Ming, "Preparation of perovskite conductive LaNiO₃ films by metalorganic decomposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 68, No. 10, p. 4, 1966.
- [10] Shinichi Miyake, Shinobu Fujihara, and Toshio Kimura, "Characteristics of oriented LaNiO₃ thin films fabricated by the sol-gel methode", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 21, p. 1525, 2001.
- [11] B. S. Kwak, A. Erbil, J. D. Budai, M. F. Chisholm, L. A. Boatner, and B. J. Wilkens, "Domain formation and strain relaxation in epitaxial ferroelectric heterostructures", Physical review B, Vol. 49, No. 21, p. 14865, 1994.
- [12] 조정호, 최상수, 김강언, 정수태, 조상희, "분쇄 방식에 따른 LaAlO₃ 세라믹의 합성과 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 15권, 3호, p. 238, 2002.
- [13] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", Acta Metallurgica, Vol. 1, Issue 1, p. 22, 1952.
- [14] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", 2th, John Wiley & Sons, New york, p. 381, 1976.
- [15] Kasturi L. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGRAW-HILL, p. 345, 1969.