

유기금속열분해 방법으로 제작된 NKN 박막의 강유전특성

김경태, 김창일, 이성갑\*  
 중앙대학교, 경상대학교\*

Ferroelectric properties of NKN Thin Films prepared by Metal Organic Decomposition method

Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim, Sung-Gap Lee\*  
 Chung-Ang Univ., Gyeongsang Univ.\*

**Abstract** - (Na<sub>0.5</sub>LaK<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> (NKN) thin films were fabricated by the alkoxide-based MOD method. NKN stock solutions were made spin-coated onto the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrate. The structural properties of the NKN thin films examined by x-ray diffraction. The perovskite phase was obtained as a function of the annealing temperature from 550°C to 700°C for 1h. The crystallinity and grain size of the NKN thin films increased with increasing annealing temperature. The dielectric constants and loss of the NKN thin films annealed at 650°C (t<sub>co</sub>=2.35 nm) showed 323 and 0.025.

1. 서 론

강유전체를 유전 물질로 사용한 비휘발성 메모리는 소비전력이 작고 구동속도가 빠르며 비파괴 판독이 가능한 장점을 지니고 있어 이에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다[1-4]. 강유전 박막이 비휘발성 메모리에 응용되려면 큰 잔류분극, 낮은 항전계, 낮은 누설전류 및 우수한 피로 특성을 지니고 있어야 한다. 이러한 강유전체 물질로 PZT, SBT, BLT 등이 연구되어 왔다. 이 중 PZT 박막은 큰 잔류분극 값을 갖고 있으며, 큐리온도가 일반적인 동작온도에 대해 충분히 높은 특성을 가지고 있어 비휘발성 메모리의 유전 물질로서 각광을 받고 있다. 그러나 PZT는 박막 제조 시에 사용하는 Pb에 의해 환경 오염적인 측면에서 제한이 될 것으로 예상하고 있다. 그러므로 이러한 Pb가 없는 새로운 강유전 물질 개발이 요구되어져 왔다. 최근 이러한 새로운 물질로 대두되어지고 있는 여러 물질 중에 alkaliniobate로 기본으로 하는 물질들이 연구되어지고 있다. 이러한 alkaliniobate들 중에, sodium potassium niobate (NKN) 물질이 가지고 강유전특성과 압전특성으로 인하여 PZT를 대신할 물질로 활발히 연구되어지고 있다[5]. 특히 최근 강유전 박막의 전계 인가에 따른 유전상수의 변화 특성을 이용하여 위상배열 안테나의 위상변위기의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 위상 변위기(phase shifter)는 위상배열 안테나(phased array antenna)의 각 복사소자에 급전되는 전파의 위상을 변화시켜 송수신시에 전자적으로 전파 빔을 원하는 방향으로 순간 조향 할 수 있도록 하는 핵심 부품이다. 기계적으로 제어하는 방식에 비해 속도, 정확도 그리고 재현성의 측면에서 장점을 가지며, 복잡한 위상 추적이 있어 빠르고 정확하게 그 기능을 수행한다. 현재까지 일반적으로 이용되고 있는 위상 배열 안테나는 ferrite 변위기이다. 그러나 ferrite 변위기는 구동회로의 복잡성, 느린 응답속도, 전력 소비가 문제시되고 있으며, 가격이 매우 고가이며, 부피가 크고, 무게가 무거운 단점이 있어 주로 군사용으로만 제한적으로 사용되고 있다. 이와 같이 기존 변위기가 갖는 단점을 보완하고 우수한 위상 변위 특성을 구현할 수 있을 것으로 기대되고 있는 것이 강유전체를 이용한 변위기이다. 강유전체를 위상변위기로서 응용하기 위해서는 약 300-500정도의 유전상수, 낮은 유전손실, DC 인가전압에 따른 유전상수의 최대 변화, 낮은 누설전류밀도를 나타내어야 한다. 본 연구에서는 MOD법을 이용하여 NKN 용액을 제조하여, spin-coating법을 이용하여 박막을 제조한 후 열처리 온도에 따른 유전특성 및 전기적 특성을 측정하여 기억소자용 및 위상변위기 박막 커패시터의 유전 재료로서의 응용 가능성을 조사하였다.

2. 본 론

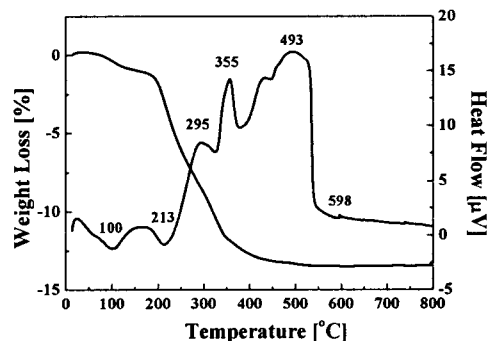
2.1 실험

NKN 용액을 합성하기 위해서 CSD (chemical solution deposition) 법의 일종인 MOD (metalorganic decomposition) 법을 이용하였다. 출발 원료로 Sodium acetate trihydrate((CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)Na·3H<sub>2</sub>O), Potassium-acetate [(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)K], Niobium(V) ethoxide [Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>]를 사용하였다. Sodium acetate trihydrate와 Potassium acetate의 용매로는 acetic acid, Niobium ethoxide의 용매로는 ethylen glycol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 본 실험에서는 다른 첨가제나 촉매 없이 acetate를 용해시킬 수 있었다. 먼저, (Na<sub>0.5</sub>LaK<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub> 조성식에 따라 평량을 하였다. NKN

박막의 제조에 사용된 기판은 p형 (100) 실리콘 웨이퍼이며, 실리콘 웨이퍼 위에 Ti (50 nm)와 Pt (150 nm)를 스퍼터링법을 이용하여 같은 반응로 안에서 연속적으로 증착하여 제작하였다. NKN 용액을 스프인 코팅법을 이용하여 4000 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅한 후, 박막 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 hot plate를 이용하여 350°C에서 10 분간 건조하였다. 10회 코팅 및 건조된 NKN 박막은 박막의 치밀화와 결정화를 위해 전기로를 이용하여 급속 열처리 (rapid firing) 방법으로 대기압의 산소 분위기에서 550~650°C에서 1 시간 동안 열처리하여 약 200 nm의 NKN 박막을 제작하였다. 강유전 특성 및 전기적 특성 분석을 위하여 열처리 공정을 거친 BLT 박막을 직경이 0.3 mm인 새도우 마스크를 이용하여 DC 스퍼터링 방법으로 Au를 증착하여 상부 전극으로 사용하였다. NKN 용액의 시차열 분석 및 열중량 분석(DTA/TGA)을 위하여 NKN 용액을 80°C로 유지된 오븐에서 건조 분말화하여 측정하였다. 증착된 박막의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-ray diffraction (XRD-Rigaku, RTP 300 RC)을 사용하였고, 건조 온도에 따른 BLT 박막의 표면 미세구조 및 박막 표면의 거칠기 및 굴곡 상태를 원자 탐침 현미경 (AFM)을 이용하여 관찰하였다. BLT 박막의 유전상수 및 유전손실은 HP4192 impedance analyzer를 사용하였으며, 박막의 이력특성은 precision workstation (Radiant Technologies, USA)을 사용하였다. 이력곡선은 각각의 박막을 1-10V 인가전압 하에서 관찰하였다.

2.2 결과 및 토의

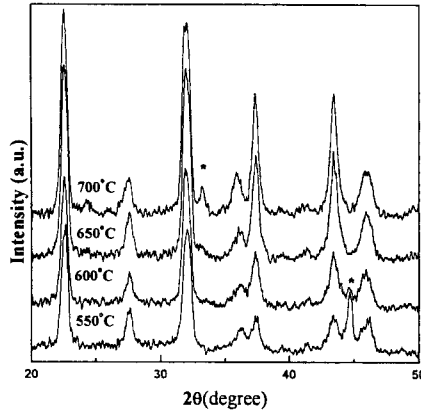
그림 1은 건조된 NKN 분말의 온도변화에 따른 물리, 화학적 변화와 고온체 형성과정을 관찰하고자 14-800 °C의 온도범위에서 행한 열중량 분석 및 시차 주사 열량계 분석의 결과를 나타낸 것이다. 그림 1의 열중량 곡선에서 나타낸 바와 같이, NKN 분말의 상온에서 800 °C까지의 총 중량 손실은 약 13.4 % 였다. 열중량 분석결과는 100 °C부근의 흡열피크는 수분증발에 의한 흡열반응이며, 중량손실을 동반한 213 °C, 295 °C 및 355 °C 부근의 흡열피크 및 발열피크는 MOD 법으로 분말 제작 시 형성된 유기용매 및 잔류 유기물 등의 연소에 기인한 것으로 사료된다. 약 598 °C 부근의 흡열피크는 비정질상에서 페로브스카이트상으로의 상변환에 기인한 것으로 사료된다, 따라서 본 실험에서는 용매 및 모든 유기물이 휘발하는 400 °C를 건조온도로 선택하였으며, 상변환이 발생하는 450 °C 이상의 온도를 열처리 온도로 결정하였다.



<그림 1> NKN Powder의 DTA/TGA 곡선

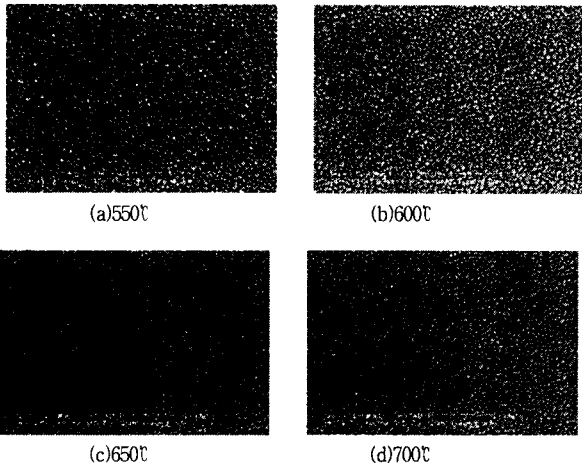
그림 2는 열처리 온도에 따른 NKN 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 550 °C 이상에서 열처리 한 시료는 (022)를 비롯한 (111), (112), (004)을 나타내는 피크가 나타나고 있으며 다결정성의 전형적인 X-선 회절모양을 나타내었다. 550°C에서 열처리한 박막의 2θ = 44.7°의 피크와 700°C의 2θ = 33°의 피크는 열처리 온도에 따른 이차상이 형성됨을 알 수 있다. 이는 유전특성에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 열처리 온도가 XRD 회절패턴 분석으로부터 열처리 온도가 증가함에 따라 peak의 회절 강도의 증가와 FWHM(full

widths at half maximum)의 감소는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화의 향상 및 결정립 크기가 증가함을 예측할 수 있다.



〈그림 2〉 열처리 온도에 따른 NKN 박막의 X 선 회절 패턴

그림 3은 550~700 ℃에서 열처리한 시편의 주사전자현미경으로 관찰한 표면 사진이다. 550 ℃ 열처리한 NKN 박막 표면에서 기공이 관찰되었으며, 열처리 온도가 증가될수록 결정립 크기는 증가하였다. 또한 크랙 및 기공이 없는 치밀한 결정구조를 나타내었으며, 결정립의 평균 크기는 약 34 nm를 나타내었다. 결정립의 모양은 과립상 (granular)모양을 나타내었다.



〈그림 3〉 (a)550 ℃, (b)600 ℃, (c)650 ℃, (d)700 ℃에서 열처리한 NKN 박막의 SEM 표면사진

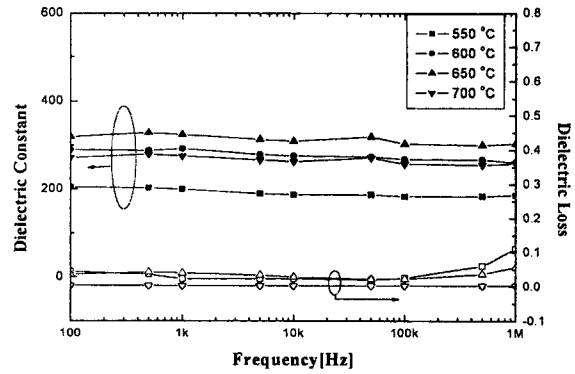
NKN 박막의 주파수에 따른 유전상수 및 유전손실을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 전 열처리 조건에서 주파수가 증가함에 따라 유전상수는 완만하게 감소하였다. 높은 주파수에서 유전상수의 감소는 입계와 관련된 주파수 분산 효과에 기인하는 것으로 알려져 왔다. 결정화 온도가 증가할수록 유전상수 값은 증가하였다. 이는 XRD분석과 SEM 미세 표면분석에서 관찰하였듯이 열처리 온도가 증가함에 따라서 결정립의 크기가 증가하고, 결정성이 증가하여 유전상수 값이 증가하는 것이라 판단되며 700℃에서 열처리한 박막은 이차상으로 인하여 낮은 유전상수값을 나타내었다. 650 ℃에서 유전상수 및 유전손실은 각각 323, 0.025의 양호한 특성을 얻었다.

그림 5은 PST 박막의 열처리 온도에 따른 유전상수 및 SiO<sub>2</sub> 환산 두께를 나타내었다. 일반적으로 유전체 박막은 막의 두께가 감소하면 유전상수가 급격히 감소하는 경향이 있다. 따라서 고유전율을 갖는 유전체 박막에 대한 하나의 지표로서 SiO<sub>2</sub> 환산 두께가 사용된다. 여기서, SiO<sub>2</sub> 환산 두께란 고유전율의 박막을 유전율 3.8인 SiO<sub>2</sub>로 변환했을 때 어느 정도 두께에 해당하는가를 알아보는 것이다. 환산두께는 다음과 같은 식에 의해 구해진다.

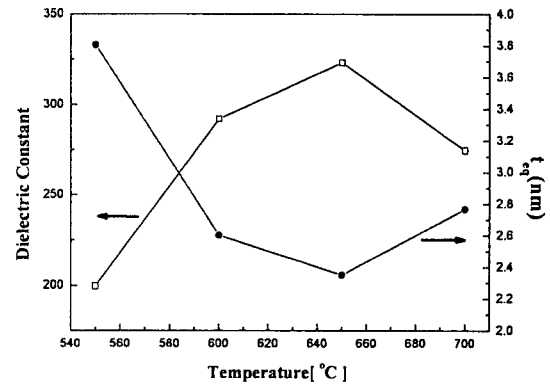
$t_{eq} = \text{Limit film thickness} \times 3.8 / \text{dielectric constant } \epsilon_r$  (1)  
여기서, limit film thickness는 NKN 박막 두께,  $\epsilon_r$ 는 NKN 박막의 유전상수이다.

유전상수는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 열처

리 온도가 증가함에 따라 SiO<sub>2</sub>환산 두께는 감소하였다. 650 ℃에서 유전상수 값 및 SiO<sub>2</sub>환산 두께값은 323, 2.35로 최대값 및 최소값을 나타내었다.



〈그림 4〉 열처리 온도 및 주파수 변화에 따른 PST 박막의 유전상수 및 유전손실



〈그림 5〉 열처리 온도에 따른 유전상수 및 SiO<sub>2</sub> 환산두께

### 3. 결 론

MOD법으로 제작한 NKN 박막의 유전 및 전기적 특성을 다양한 열처리 온도를 통해서 살펴보았다. 약 550 ℃에서 NKN 박막은 결정화가 시작되었으며, 온도가 증가함에 따른 유전상수 및 누설전류밀도가 증가하였다. 650 ℃에서 열처리한 유전상수는 323의 값을 나타내었으며, 유전상수는 열처리 공정 전 조건에서 양호한 특성을 나타내었다. 650 ℃에서 열처리 한 NKN 박막의 SiO<sub>2</sub> 환산 두께는 약 2.35 nm를 나타내었다.

### [참 고 문 헌]

1. T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 5187, 1994.
2. 김병호, 윤희성, 정병식, 신동석, 전기전자재료학회논문지, 11권, 3호, p. 229, 1998.
3. 김태훈, 김병호, 송석표, 한국전기전자재료학회논문지, 13권, 8호, p. 694, 2000.
4. W. Pan, C. L. Thio, and S. B. Desu, J. Mater. Res., Vol. 13, No 13, p. 362, 1998.
5. G. Shiranc, R. Newnham and R. Pepinsky, Phys. Rev. 96 (1954), pp. 581-588.