

## 금속유기분해법으로 제조한 니켈 망가나이트 박막의 구조적 특성

이귀웅<sup>1,2</sup>, 전창준<sup>1,3</sup>, 정영훈<sup>1,a</sup>, 윤지선<sup>1</sup>, 남중희<sup>1</sup>, 조정호<sup>1</sup>, 백종후<sup>1</sup>, 윤종원<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 한국세라믹기술원 전자소재융합본부 지능형전자부품팀

<sup>2</sup> 단국대학교 신소재공학과

<sup>3</sup> 경기대학교 재료공학과

## Structural Properties of Nickel Manganite Thin Films Fabricated by Metal Organic Decomposition

Kui Woong Lee<sup>1,2</sup>, Chang Jun Jeon<sup>1,3</sup>, Young Hun Jeong<sup>1,a</sup>, Ji Sun Yun<sup>1</sup>, Joong Hee Nam<sup>1</sup>, Jeong Ho Cho<sup>1</sup>, Jong Hoo Paik<sup>1</sup>, and Jong-Won Yoon<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Intelligent Electronic Component Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

<sup>2</sup> Department of Advanced Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

<sup>3</sup> Department of Materials Science and Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received March 14, 2014; Revised March 17, 2014; Accepted March 19, 2014)

**Abstract:** Thin thermistor films of solutions with nickel and manganese oxides were prepared by metal-organic decomposition (MOD). The structural properties of the thin films were investigated as a function of annealing temperature. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) results indicated that the thin films had a thin thickness, smooth and dense surface. The crystallization temperature of 414.9°C was confirmed from thermogravimetric-differential thermal analysis (TG-DTA) curve. A single phase of cubic spinel structure was obtained for the thin film annealed from 700°C to 800°C, which was confirmed from the X-ray diffraction (XRD). From the selected area electron diffraction (SAED) in high resolution transmission electron microscope (HRTEM), the nano grains (2~3 nm) of spinel phase with (311) and (222) planes were detected for the thin film annealed at 500°C, which could be applicable to read-out integrated circuit (ROIC) substrate of the uncooled microbolometer with low processing temperature.

**Keywords:** Metal-organic decomposition, Spin-coating, Microbolometer, Nickel manganite

### 1. 서 론

최근 전자세라믹스 산업이 고도로 발달해 감에 따라 전자장치 기능은 더욱 고성능, 다기능화 되면서도 부품의 소형화, 집적화가 이루어지면서 전자제품의 가격은 저가격화 추세를 보이고 있다. 특히, NTC (negative temperature coefficient) 서미스터의 특성을 갖는 온도 센서 및 적외선 센서는 산업의 발달과 함께 군수 산업에서부터 일상생활에 이르기까지 광범위

a. Corresponding author: yhjeong@kicet.re.kr

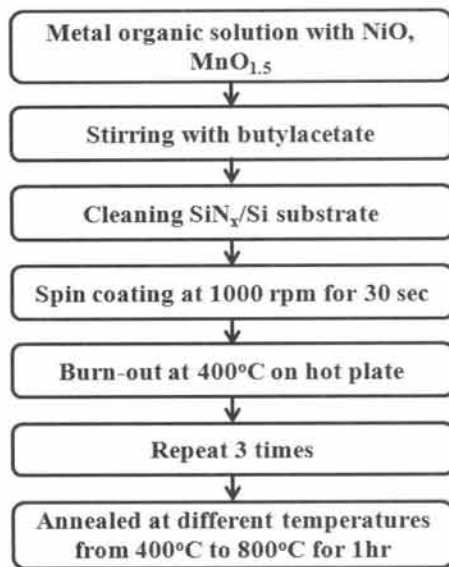


Fig. 1. Fabrication process of the nickel manganite thin films.

한 분야에서 응용되고 있으며 이러한 발전은 소형화된 장치의 수요를 발생시켰다. 이런 관점에서 박막 NTC 서미스터의 개발은 시스템 설계 및 제조적인 측면에서 매우 중요하다 [1,2].

NTC 서미스터는 일반적으로  $AB_2O_4$ 의 스피넬 구조를 가진  $NiO$ ,  $Mn_3O_4$  및  $Co_3O_4$ 와 같은 천이금속 산화물 고용체를 기반으로 하는 반도체로 온도가 상승함에 따라 저항이 감소하는 성질을 가지는 대표적인 온도 센서이다. 이러한 서미스터 재료 중에서 Ni, Mn 2가지 원소로 이루어진 2원계 산화물은 가장 기본적인 NTC 서미스터 조성이며, Metz 및 Kanade 등은 Ni-Mn, Cu-Mn, Co-Mn과 같은 2원계 물질에 대한 온도에 따른 상변화, 전기전도기구 및 양이온 분포를 규명하기 위한 연구를 진행하였다 [3-7].

전자빔증착법 (electron-beam evaporation), 상온 진공 분말 분사법 (aerosol deposition), 레이저 증착법 (pulsed laser deposition), RF 스퍼터링법 (RF sputtering) 등과 같은 방법들이 박막 NTC 서미스터를 제조하는데 사용되고 있으나, 이런 방법들은 증착에 고진공의 장비가 필요하며, 1,000°C 이상의 고온 열처리가 요구되거나 증착 속도가 매우 느린 고비용의 방법들로 상업화하기에 적합하지 않다는 단점이 있다 [8,9].

이를 해결하기 위한 방법으로 금속유기분해법 (metal-organic decomposition, MOD)이 각광받고 있

는데, MOD법이란 금속화합물을 안정한 유기용매에 녹여 그 혼합용액을 이용하는 습식화학적 박막 제조 방법으로서 원하는 화학 양론비를 그대로 유지할 수 있으며 진공장치가 필요 없고 공정이 간단하여 대면적 기판에 빠르게 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 제조된 MOD 용액은 딥 코팅 (dip-coating)이나 스핀코팅 (spin coating)법을 이용하여 기판 위에 코팅하며, 열처리를 통해 산화물 박막을 제작한다 [10,11].

본 연구에서는 MOD법을 이용하여 Ni-Mn-O계 세라믹 박막을  $SiN_x(200\text{ nm})/Si(700\text{ }\mu\text{m})$  기판 위에 증착하고, 다양한 온도에서 열처리하여 형성된 박막의 구조적 특성들을 분석하였다. 이를 통해 통상 500°C 미만의 저온합성 공정을 요구하는 micro-electro-mechanical system (MEMS) 기반의 적외선 센서인 마이크로볼로미터에 사용되는 ROIC (read-out integrated circuit) 기판 상에 니켈 망가나이트 박막 제조의 가능성을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 마이크로볼로미터에 대한 응용을 위해 장과장 (8~15  $\mu\text{m}$ ) 영역의 적외선을 흡수할 수 있는 흡수 층으로서 200 nm 두께의  $SiN_x$ 가 코팅된 실리콘 기판을 사용하였다. 박막 증착을 위해 스핀코팅 공정을 이용하였으며, 웨이퍼 가공을 통해  $SiN_x/Si$  기판은 가로, 세로 각 1 inch의 크기로 준비하였다. Ni-Mn-O계 세라믹 박막을 코팅하기 전에  $SiN_x/Si$  기판 표면에 흡착되어 있는 불순물과 유기물 등을 제거하기 위해 아세톤, 에탄올, 증류수에서 각각 10분씩 초음파로 기판을 세척하였다.

Ni-Mn-O계 박막을 제조하기 위한 출발물질은 EMOD (KOJUNDO, Concentration 0.5 mol/L, Japan) 전구체 용액을 사용하였다.  $NiO$ ,  $MnO_{1.5}$  전구체 용액에 부틸아세테이트 (butylacetate)를 첨가하여 0.2 mol/L 농도의 Ni:Mn=3:7의 조성을 갖는 MOD 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 1시간 동안 교반한 후, 스핀코터를 이용하여  $SiN_x/Si$  기판에 1,000 rpm으로 30초 동안 코팅하였다. 박막의 두께는 코팅용액의 농도, 스핀 속도 및 증착 횟수에 따라서 조정 가능하다. 균일한 코팅막을 형성하기 위해  $SiN_x/Si$  기판 위에 MOD 용액을 0.5 ml씩 투여시켜 용액이 기판을 완전히 덮도록 하였으며, 용액을 코팅한 후 코팅된

기판은 열판 (hot plate)에 위치시켜 용매와 유기물을 제거하기 위한 burn-out 공정을 실시하였으며, 이때 열판의 온도는 평탄한 표면을 얻기 위해 10°C/min의 승온 속도로 400°C까지 가열하였다. 안정적인 구조 분석을 위하여 비교적 두꺼운 박막의 제조가 요구되며 이를 위해 스핀 코팅과 burn-out 과정을 3회 반복하여 실시하였고, 제조한 박막의 결정화를 위하여 시편을 튜브관 로 (tube furnace)를 이용하여 다양한 온도에서 후열처리 하였다. 후열처리는 공기 중에서 500°C에서부터 800°C까지 100°C 간격으로 1시간 동안 실시하였으며, 그림 1에 Ni-Mn-O계 박막의 제조공정도를 상세하게 나타내었다.

MOD 용액의 TG-DTA (DTG-60H, SHIMADZU) 분석을 통해 용매와 유기물을 제거하기 위하여 요구되는 burn-out 온도를 측정하였다. 코팅된 박막의 미세구조와 두께 측정을 조사하기 위하여 FE-SEM (JSM-6500F, JEOL) 분석을 실시하였으며, 박막의 결정상을 조사하기 위하여 XRD (D/Max-2,500 V/PC, RIGAKU) 분석을 행하였다. 또한, 박막 내부에 형성된 나노 크기의 결정립을 확인하기 위해 HRTEM (JEM-4010, JEOL) 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

SiN<sub>x</sub>/Si 기판 위에 코팅된 MOD 용액의 용매와 유기물을 제거하기 위한 burn-out 온도를 확인하기 위하여 TG-DTA 분석을 실시하였으며, 이를 그림 2에 나타내었다. DTA 분석 결과 111.1°C에서의 흡열피크와 371.6°C, 414.9°C에서의 발열피크를 확인하였다. 111.1°C에서의 흡열피크는 용매와 유기물이 증발하면서 에너지를 흡수하여 발생하는 피크로 TG에서 MOD 용액의 질량이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 371.6°C에서의 발열피크는 증발하지 못하고 남아 있는 잔존 유기물과 산소 간의 산화반응으로 인해 발생한다. 이 반응으로 잔존 유기물은 거의 제거되며, 질량의 감소가 거의 없어진다. 414.9°C에서의 발열피크는 질량 변화가 없이 발생하는 피크로 박막 내부의 시드 결정 (seed crystal) 형성에 기인한 것이다 [12]. 스핀 코팅을 이용하여 제조한 박막의 열처리 온도에 따른 결정구조 분석을 위하여 400°C에서 burn-out 후, 500~800°C의 다양한 온도 범위에서 후열처리한 이들 박막의 X선 회절 패턴을 그림 3에 나타내었다. 후열처리를 거치지 않은 시편의 경우 어떠한 결정 피

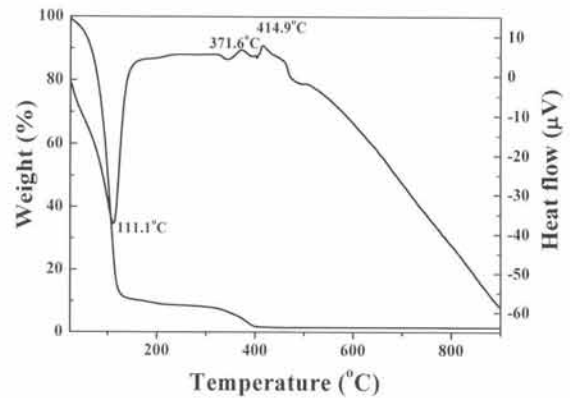


Fig. 2. TG-DTA of the nickel manganite MOD solution.

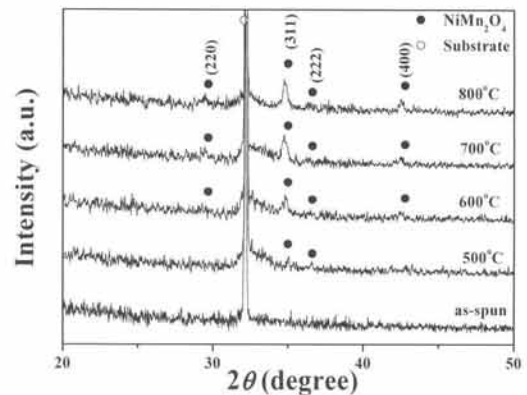


Fig. 3. XRD patterns of nickel manganite thin films annealed at different temperatures.

크도 관찰되지 않았다. 그러나 후열처리 온도를 500°C로 증가시키면, 입방정 스피넬 (cubic spinel) 구조를 갖는 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 (311) 결정면이  $2\theta \approx 35^\circ$  부근에서 생성됨을 관찰할 수 있으며, 후열처리 온도를 800°C까지 증가시키면 (311) 결정면의 피크의 강도는 더욱 증가하고, 이 외에 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 (220), (222), (400) 방향의 회절면도 뚜렷하게 관찰할 수 있었다. 이로부터 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 박막은 500°C에서 결정립이 형성되고 주로 (311) 방향으로 입방정 스피넬 박막이 성장함을 확인할 수 있었다.

또한, 본 연구의 열처리 온도 범위를 고려할 때, 니켈 망가나이트 이외의 다른 이차상은 관찰되지 않는 것으로 보아, 제조한 박막은 SiN<sub>x</sub>/Si 기판 위에 입방정 스피넬 구조의 단일상을 갖는 결정막이 안정적으로 형성된 것을 알 수 있다 [10]. 따라서 저온합성을 요구하는 ROIC 기판상의 응용을 위해서 500°C의 낮은 온도에서 후열처리한 시편의 미세구조를 분석하였다.

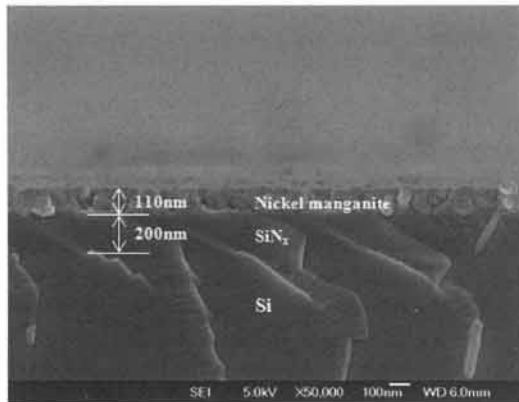


Fig. 4. Cross section image of the nickel manganite thin films annealed at 500°C.

그림 4는 400°C에서 burn-out 후, 500°C에서 후열처리한 니켈 망가나이트 박막의 단면 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 제조된 니켈 망가나이트 박막의 두께는 약 110 nm 정도로 관찰되었으며, 200 nm의 두께를 가지는 SiN<sub>x</sub> 박막층과의 접합 계면에서 결합이 없는 구조적으로 강한 결합층을 형성하였다. 형성된 니켈 망가나이트 박막의 구조를 보면 수십 nm 크기의 둥근 형상을 한 결정입자들이 고르게 분포하며, 박막층의 내부에 어떠한 미세기공이나 결함도 관찰되지 않았다. 본 연구에서는 MOD 기법을 이용하여 제조된 모든 박막으로부터 그림 4와 유사한 박막 구조를 관찰할 수 있었다.

제조된 니켈 망가나이트 박막의 표면 구조를 확인하기 위하여 상온에서 스핀 코팅한 박막과 이를 burn-out 처리한 경우 및 500°C, 800°C에서 후열처리한 박막 시편의 표면 FE-SEM 이미지를 그림 5의 (a)~(d)에 나타내었다. 그림 5(a)에서 확인할 수 있듯이, 상온에서 스핀 코팅한 박막 표면의 경우, 고온 소성 공정에서 형성된 벌크형 세라믹에서 흔히 관찰할 수 있는 전형적인 미세구조 형상과 유사하게 균일한 결정 입자 (grain)와 결정입계 (grain boundary)로 이루어진 구조처럼 보였다. 이를 보다 면밀히 관찰하기 위하여, 경계선 형상을 확대한 FE-SEM 이미지를 그림 5(a)의 삽화로 나타내었으며, 이로부터 확인한 결과 그물구조 형상은 스핀 코팅이 진행된 이후 제거된 원심력에 기인한 코팅 용액의 응집성 때문에 단차를 생성하여 단지 주변보다 높게 형성되면서 나타난 것이다. 그러나 400°C burn-out 공정을 거친 시편의 경우 (그림 5(b)), 표면의 그물구조 형상이 상당히 제거

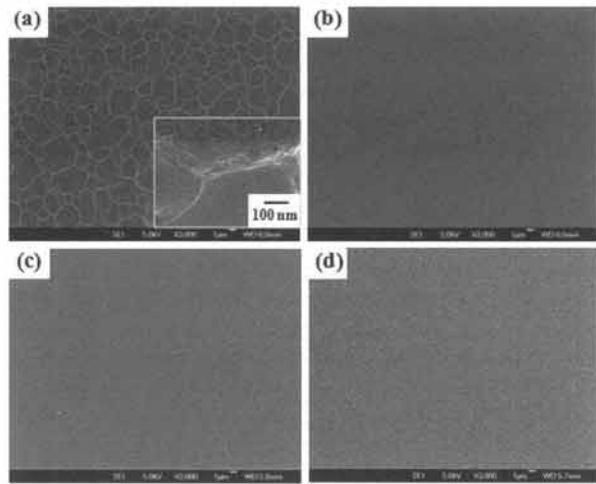


Fig. 5. Surface FE-SEM image of the nickel manganite thin films: (a) as-spun, (b) heat-treated at 400°C and annealed at (c) 500°C, and (d) 800°C.

된 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 졸겔 (sol-gel) 이나 MOD 공정과 같은 액상을 이용한 박막 제조공정에서는 고상화 (solidification)를 위한 열처리 공정에서 박막 표면의 급격한 온도 변화로 인해 진구체를 구성하고 있는 유기물이 순간적으로 증발하면서 표면 코팅 층에서 상당한 부피 수축이 발생하게 되는데, 이때 박막 표면이나 내부에 상당한 기공이 발생하면서 박막의 밀도를 떨어뜨리게 된다. 그러나 본 연구에서는 이러한 현상을 최소화하고 보다 치밀하고 균일한 박막 제조를 위하여 burn-out 공정 시 승온 속도를 최적으로 조절하였으며, 이를 통해 그림 4에서 보듯이 매우 균일하고 치밀하면서도 매끄러운 표면의 박막 구조를 형성할 수 있었다. 그림 5(c)와 5(d)에서 확인할 수 있듯이 500°C와 800°C로 각각 후열처리한 박막의 FE-SEM 표면 이미지는 모두 매끄러운 표면 구조를 나타내고 있다. 500°C로 후열처리한 니켈 망가나이트 박막의 결정립은 약 10 nm 이하로 매우 작은 크기를 가졌으며, 기관 표면에 조밀하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 반면에 800°C로 후열처리한 박막의 경우 결정립 크기가 약 30~50 nm 정도로 열처리 온도가 증가하면서 결정립 크기가 증가하였다. 그림 3의 XRD 분석을 통해 확인한 것처럼, 500°C로 후열처리한 니켈 망가나이트 박막은 나노 결정을 나타내기 때문에 비록 XRD 피크의 강도는 약했지만, 후열처리 온도가 800°C로 증가함에 따라 나노 결정이 다양한 배향면으로 성장하면서 XRD 피크의 강도도

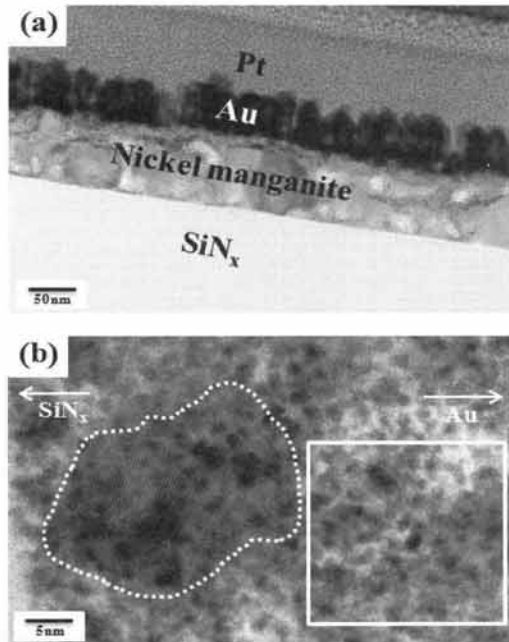


Fig. 6. (a) Low magnification and (b) high magnification TEM images of the nickel manganite thin film annealed at 500°C.

더욱 뚜렷하게 증가하였다. 500°C로 후열처리한 박막의 나노결정 형성을 확인하기 위해 HRTEM을 이용하였다. FIB (focused ion beam) 장비를 이용하여 분석용 시편을 제작하였으며 이 과정에서 시편에 전하 (charge)를 주기 위해 Au를 코팅하였고, 시편 제작 시 이온빔으로부터 시편의 표면을 보호하기 위해 Pt를 코팅하였다.

그림 6(a)에 500°C로 후열처리한 니켈 망가나이트 박막의 단면구조 이미지를 나타내었는데, 약 110 nm 정도의 니켈 망가나이트 박막이 증착된 것을 관찰할 수 있다. 이는 그림 4의 FE-SEM 이미지에서 확인한 결과와 일치하였다. 또한 결정 구조를 이루고 있는 영역이 주로 SiNx 층과 접하고 있는 부분에서 불규칙적으로 분포하는 것으로 관찰되었으며, 박막 표면 쪽으로는 니켈 망가나이트 미소 결정질을 이루는 영역이 주로 분포하고 있는 것으로 확인되었다.

그림 6(b)는 500°C로 후열처리한 니켈 망가나이트 박막의 SiNx 층과 접하고 있는 부분의 HRTEM 고분해능 이미지를 나타낸 것이다. 흰색 점선으로 표시한 부분에서 확인할 수 있듯이, 동일한 배향면을 가지고 결정 구조를 이루고 있는 나노 결정을 관찰할 수 있으며, 크기는 최대 20 nm에 이르는 것으로 확인되었다.

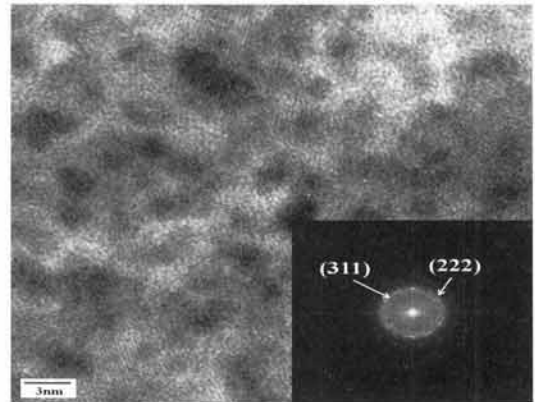


Fig. 7. TEM and SAED images of the nickel manganite thin films annealed at 500°C.

본 박막의 표면 이미지를 나타낸 그림 5에서 관찰한 결정립의 크기는 10 nm 이하로 박막 내부의 20 nm와는 다소 차이가 있는데, 이는 500°C 이상의 후열처리 공정을 진행하기 전, 400°C의 burn-out 공정에서 이미 박막 내부에 결정 핵생성 (nucleation)이 이루어진 것으로 추정된다. 열판의 구조가 기판 하부부터 열전달이 이루어지기 때문에 burn-out 공정에서 형성된 니켈 망가나이트 시드 결정이 박막 표면 (Au layer 방향)보다 내부 (SiNx layer 방향)에 쉽게 성장할 수 있어서 더욱 큰 결정립을 나타내었다 [13,14].

그림 7은 그림 6(b)의 실선 부분을 확대한 HRTEM 이미지를 나타낸 것이다. 박막의 표면은 내부와 달리 후열처리 과정에서 주로 결정화가 이루어졌기 때문에 니켈 망가나이트 박막의 표면은 약 2~3 nm 정도 크기의 작은 미소 결정들로 이루어져 있었다.

그림 7에 삽입된 전자회절 (selected area electron diffraction, SAED) 패턴 이미지를 통해 (311), (222) 배향면을 가지는 다결정 형태의 패턴을 확인할 수 있었고, 이는 그림 3의 XRD 결과와 일치하였다. 일반적으로 스피넬 구조의 니켈 망가나이트 결정상을 갖는 벌크 샘플의 합성온도는 1,200°C 이상이라고 알려져 있지만, 본 연구에서 MOD 기법을 통해 성장시킨 스피넬 구조의 니켈 망가나이트 박막은 500°C 이하의 온도에서도 제작 가능하였다. 이를 통해 ROIC 기판 상에 연속공정으로 스피넬 구조의 니켈 망가나이트 결정 박막의 제작이 가능함을 확인하였다. 나아가, 합성 온도를 보다 낮추고 안정적인 신호처리를 위한 니켈 망가나이트 기반의 박막 소재의 NTC 전기적 특성을 확인하기 위한 추가적인 연구가 진행되고 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 통상 500℃ 미만의 저온합성 공정을 요구하는 MEMS 기반의 적외선 센서인 마이크로볼로미터에 응용 가능한 니켈 망가나이트 박막을 제작하기 위해 실험 방법이 비교적 간단하고 대면적화를 통한 대량생산에 용이한 MOD법을 이용하여 박막을 제작하였다. 스펀코팅법을 통해  $\text{SiN}_x$  기판에 코팅된 MOD 용액을 400℃에서 burn-out 과정을 거친 후 500~800℃ 온도에서 1시간 동안 열처리하여 결정화되고 우수한 표면과 밀도를 가진 니켈 망가나이트 박막을 얻을 수 있었다. 500℃에서 열처리한 니켈 망가나이트 박막에서 입방정 스피넬 구조의  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  (311)과 (222) 결정면이 생성됨을 관찰하였으며, HRTEM 이미지를 분석한 결과 약 2~3 nm의 결정립들이 치밀하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 박막의  $\text{SiN}_x$  코팅면과 맞닿은 부분에서는 약 20 nm 이상의 결정립이 형성된 것을 확인하였으며, 이 결과를 토대로 500℃ 이하의 저온에서 니켈 망가나이트 결정 박막을 얻을 수 있었고, ROIC 기판상에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업융합원천기술개발사업 (과제번호: 10045177, 액상공정을 이용한 열변화형 세라믹 박막 및 저온 진공 게터 기술 개발)으로부터 지원받아 수행되었습니다.

#### REFERENCES

- [1] K. Daoudi, T. Tsuchiya, I. Yamaguchi, T. Manabe, S. Mizuta, and T. Kumagai, *J. Electroceram.*, **16**, 527 (2006).
- [2] H. Schulze, J. Li, E. C. Dickey, and S. T. McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 738 (2009).
- [3] R. Metz, *J. Mater. Sci.*, **35**, 4705 (2000).
- [4] S. A. Kanade and V. Puri, *Mater. Lett.*, **60**, 1428 (2006).
- [5] K. Park and D. Y. Bang, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **14**, 81 (2003).
- [6] J. M. Varghese, A. Seema, and K. R. Dayas, *J. Electroceram.*, **22**, 436 (2009).
- [7] J. Ryu, K. Y. Kim, J. J. Choi, B. D. Hahn, W. H. Yoon, B. K. Lee, D. S. Park, and C. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**, 3084 (2009).
- [8] M. Lee and M. Yoo, *Sensor. Actuator. Phys.*, **96**, 97 (2002).
- [9] R. Schmidt, A. Basu, and A. W. Brinkman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 1233 (2004).
- [10] D. A. Kukuruznyak, S. A. Bulkley, K. A. Omland, F. S. Ohuchi, and M. C. Gregg, *Thin Solid Films*, **385**, 89 (2001).
- [11] H. J. Sun, *J. KIEEME*, **23**, 311 (2010).
- [12] C. Chen, W. Zhu, T. Yu, X. Chen, and X. Yao, *Appl. Surf. Sci.*, **211**, 244 (2003).
- [13] K. H. Cho, C. H. Choi, Y. H. Jeong, S. Nahm, C. Y. Kang, S. J. Yoon, and H. J. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, G148 (2008).
- [14] E. Alfonso, J. Olaya, and G. Cubillos, *Crystallization-Science and Technology* (Intech, Colombia, 2012) p. 397.