

Metal-Organic Decomposition법에 의한 강유전성 YMnO₃ 박막의 제조 및 특성

김제현 · 강승구 · 김응수 · 김유택 · 심광보*

경기대학교 재료공학과
*한양대학교 세라믹공학과
(2000년 5월 2일 접수)

Preparation of Ferroelectric YMnO₃ Thin Films by Metal-Organic Decomposition Process and their Characterization

Je Hun Kim, Seung Gu Kang, Eung Soo Kim, Yoo Taek Kim and Kwang Bo Shim*

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon. 442-760, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

(Received May 2, 2000)

초 록

MOD(Metal-Organic Decomposition)법에 의해 Y- 및 Mn-acetylacetonate를 출발물질로 사용하여 강유전성 YMnO₃ 박막을 제조하였다. 박막은 다양한 기판 위에 스펀코팅방법으로 제조하였다. 열처리 온도, 전구체 용액의 pH 변화 및 기판의 변화에 따른 박막의 결정상 변화를 X선 회절분석을 통하여 규명하였다. 또한, hexagonal-YMnO₃ 결정상 형성에 Mn/Y의 몰비변화(0.8~1.2)가 미치는 영향을 고찰하였다. Si기판보다는 Pt가 코팅된 Si기판이 c-축 배향성의 hexagonal-YMnO₃ 단일 결정상을 얻는데 유리하였으며, 최적 열처리 조건은 820°C/30 min이었다. YMnO₃ 전구체 용액은, pH=0.5~2.5 범위 내에서 pH가 높을수록 또한 Mn/Y의 몰비가 0.8~1.2 범위 내에서 증가할수록 orthorhombic 결정상 생성을 억제하고 강유전성 구조인 hexagonal 상 형성을 촉진하였다. Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si 기판상에 제조된 hexagonal 구조의 YMnO₃ 박막은, 그 누설전류밀도가 5 V의 측정전압에서 0.4~4.0×10⁻⁸(A/cm²)으로 우수한 특성을 나타내었으며, P-E 특성 측정 결과 잔류분극(Pr)값은 3 nC/cm²을 나타내었다.

ABSTRACT

The ferroelectric YMnO₃ thin films were prepared by MOD(metal-organic decomposition) method with Y- and Mn-acetylacetonate as starting materials. Thin films were grown on various substrates by spin-coating technique. The crystalline phases of the thin films were identified by X-ray diffractometer as a function of heat-treatment temperature, pH of coating solution and substrate. In addition, the effect of Mn/Y molar ratio(0.8~1.2) on the formation of hexagonal-YMnO₃ phase was investigated. In forming highly c-axis-oriented hexagonal-YMnO₃ single phase, the Pt coated Si substrate was more effective than the bare Si substrate, and the optimum heat-treatment condition was at 820°C for 30 min. Higher Mn/Y molar ratio within 0.8~1.2 and pH of YMnO₃ precursor solution within 0.5~2.5 favored formation of ferroelectric hexagonal phase rather than orthorhombic phase. Leakage current density of the hexagonal-YMnO₃ thin film formed on Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si substrate was low enough as 0.4~4.0×10⁻⁸(A/cm²) at 5 V and its remanent polarization(Pr), calculated from the P-E hysteresis loop, was 3 nC/cm².

Key words : Ferroelectric, YMnO₃ thin films, MOD method

1. 서 론

YMnO₃의 강유전 특성은 1963년 Bertaut 등에 의해 발견되었으며,¹⁾ 또한, 같은 해, Moll²⁾과 Bertaut¹⁾는 강유전체 박막을 비휘발성 메모리 소자에 응용하려는 연구를 처음으로 시도하였다. 비휘발성 메모리 소자 중에 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)는 전기장과 분극과의 관계에서 나타나는 hysteresis 특성을 이용한 소자이므로 read/write cycle의 증가에 따라 분극값이 감소되는 소위 피로 현상을 최대한 억제시켜야한다. 동시에 동작전압을 더욱 낮추기 위해서는 coercive field가 낮은 강유전체 박막의 개발이

요구된다.³⁾

현재 FRAM 소자에 응용하기 위해 연구되고 있는 강유전체 박막으로는 Pb(Zr,Ti)O₃, SrBi₂Ta₂O₉, (Ba,Sr)TiO₃ 등이 있으나, 이들을 구성하고 있는 원소들은 Si 기판 내부로 쉽게 확산하여 유전율이 낮은 SiO₂ 산화층을 형성하는 문제점이 있다.⁴⁾

강유전성을 나타내는 YMnO₃ 박막은 단일 분극축(0001)을 가지며, 성분원소의 무게가 무겁고 Bi, Pb등과 같은 휘발성 원소를 포함하지 않는다는 장점을 갖고 있다.⁴⁾ 더구나 희토류 원소인 Y는 강력한 환원제로써 Si 기판에 SiO₂의 생성을 억제하므로 Si 기판상에 YMnO₃를 직접 제조할 수

있다. 이러한 이유로 $YMnO_3$ 는 비휘발성 메모리 소자로서의 응용 가능성이 매우 높다고 평가되고 있다.

지금까지는 $YMnO_3$ 박막에 대하여 FRAM에 응용할 정도로 만족할만한 특성치가 보고된 것은 없으나 rf magnetron sputtering,^{4,5)} pulsed laser deposition,^{6,7)} molecular beam epitaxy,⁸⁾ chemical solution deposition,⁹⁾ Reflux^{10,11)} 와 Thermal Decomposition,¹⁰⁾ Sol-Gel법¹²⁾ 등 다양한 제조방법으로 많은 연구가 진행되고 있다.

MOD(Metal-Organic Decomposition)법이란 유기금속화합물을 안정한 유기용매에 녹여, 그 혼합용액을 기판위에 코팅한 후 열처리에 의해 산화물 박막을 제조하는 방법으로,¹³⁾ 진공장치나 reflux 과정 없이 빠르게 박막을 제조할 수 있는 장점이 있다.¹⁴⁾

따라서, 본 연구에서는 MOD 공정으로 강유전성 $YMnO_3$ 박막을 Pt가 코팅된 Si기판위에 제조하고, 그 강유전 특성을 기준에 발표된 결과들과 비교평가 하였다. 코팅기판의 종류(Si(100), Si(111), Pt(111)/ TiO_2 /SiO₂/Si 및 Pt(200)/ TiO_2 /SiO₂/Si), 코팅조건 및 열처리 조건에 따른 $YMnO_3$ 결정화 거동을 X-선 회절분석을 통하여 규명하였으며, 제조된 $YMnO_3$ 박막의 미세구조 변화를 SEM을 통하여 관찰하였다. 제조된 박막의 전기적 특성 및 유전특성은 누설전류밀도 및 P-E 이력곡선 측정결과를 분석함으로써 평가하였다.

2. 실험방법

$YMnO_3$ 를 제조하기 위한 출발물질은 $Y(C_5H_7O_2)_3 \cdot xH_2O$ (yttrium acetylacetonate hydrate, 99.9%, Aldrich Co.)와 $Mn(C_5H_7O_2)_3$ (manganese(III) acetylacetonate, 97.7%, Aldrich Co.)를 선택하였으며, 용매로서 2-methoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$, 99.8%, Aldrich Co.)을 사용하였다. 0.5 M 농도의 Y 및 Mn metal acetylacetonate 용액을 각각 제조한 후, 두 용액을 혼합하여 2시간 상온에서 교반시켜 $YMnO_3$ 전구체 용액을 제조하였다. 이때 용액의 pH는 질산을 이용하여 0.5~2.5 사이에서 조절하였으며, Mn/Y의 몰비는 0.8~1.2까지 변화시켰다.

기판 배향이 박막의 결정상 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 본 실험에서는 Si(100), Si(111), Pt(111)/ TiO_2 /SiO₂/Si 그리고 Pt(200)/ TiO_2 /SiO₂/Si 등 다양한 wafer를 사용하였다. 기판 표면에 존재하는 유기물과 먼지는 ultrasonic cleaner를 사용하여 아세톤, 증류수, 에탄올의 순서로 각각 10분씩 세척하여 제거하였고 80°C로 유지된 oven에서 충분히 건조 후 사용하였다.

박막은 spin coating 기기(K-359 S-1, KYOWARIKEN Co.)를 사용하여 형성하였다. 박막의 두께는 코팅용액의 농도 및 스핀속도에 의해서 조절될 수 있다. 본 실험에서는 용액의 농도를 0.5 M로 고정하고 스핀속도 2000~5000 rpm 범위에서 코팅을 시도해 본 결과, 3000 rpm에서 형성

된 박막의 상태가 최적이었다. 코팅후 잔류유기물을 제거하고 박막을 견고하게 하기 위한 중간열처리 조건은 TG/DT 분석결과로부터 300°C/2 min으로 정하였다.

건조된 박막의 열처리는 공기분위기의 tube furnace(공기 주입량=30 cc/min)를 열처리 온도로 미리 가열한 후, 시편을 넣었다가 꺼내는 방법(급열처리법)으로 행하였다. 최적의 열처리 조건을 찾기 위하여 열처리 온도는 660°C~910°C, 유지시간은 1분~60분 범위에서 조정하였다.

합성된 박막의 결정학적 특성을 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(PW 3020, Philips Co.)를 사용하였다. 측정조건으로는 Cu K α 선을 사용하였고, 가속전압 및 전류가 각각 40 kV 및 40 mA, 주사속도는 0.05°/sec, 주사범위는 2 θ =10~60°이었다. 제조된 박막의 표면상태 및 단면의 미세구조는 주사전자현미경(S-4200, Hitachi Co.)을 이용하여 관찰하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 직경이 0.6 mm인 mask를 이용하여 DC sputtering법으로 gold 전극을 박막 표면에 증착하였다. 이렇게 제조된 박막의 누설전류 밀도(I-V) 특성은 electrometer(KEITHLEY Co.)를 이용하여 측정하였으며, P-E 이력곡선은 RT66A(Radiant Co.)를 이용해서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용액의 특성

본 실험에서 제조된 용액은 짙은 갈색의 투명한 용액으로서, 30일 이상이 지난 후에도 용액내 침전이 발생하지 않았다. 용액의 색깔은 pH 범위 0.5~2.5내에서 pH가 낮아질수록 흐린 갈색을 거쳐서 짙은 노란색으로 변화되었다. 이와 같이 용액 색깔이 변하는 원인은 $YMnO_3$ 전구체 용액내의 Mn이 전이금속으로써 pH에 따라서 원자가가 변하기 때문이라고 생각되며, 이러한 Mn 원자가의 변화는 제조된 박막의 결정상에 영향을 주는 것으로 분석되었다.

3.2. 박막의 특성

$YMnO_3$ 결정상에는 hexagonal과 orthorhombic의 2가지 구조가 존재하는데, hexagonal 구조에서는 강유전성 및 반강유전성의 배열을 갖고 orthorhombic 구조에서는 강자성의 배열을 갖는다.^{15,16)} 따라서, 강유전성을 나타내기 위해서는 hexagonal 구조의 형성이 필수적이다. 또한, $YMnO_3$ 박막에서 c-축(0001)의 우선배향이나 epitaxial 성장이 우수한 강유전 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.^{5-7,9)}

$YMnO_3$ 전구체 용액을 Si(100)기판에 코팅한 후, 730°C~910°C 사이의 온도에서 1~60분간 열처리 한 후, 결정상을 관찰하였다(Fig. 1). 열처리 온도의 영향(Fig. 1(a))을 보면, 열처리 온도 730°C 이하에서는 비정질로 존재하였으며, 결정상은 820°C에서 얻을 수 있었다. 820°C 이상에서부터 c-축(002, 004면) 우선 배향된 hexagonal 결정상이 형성되었

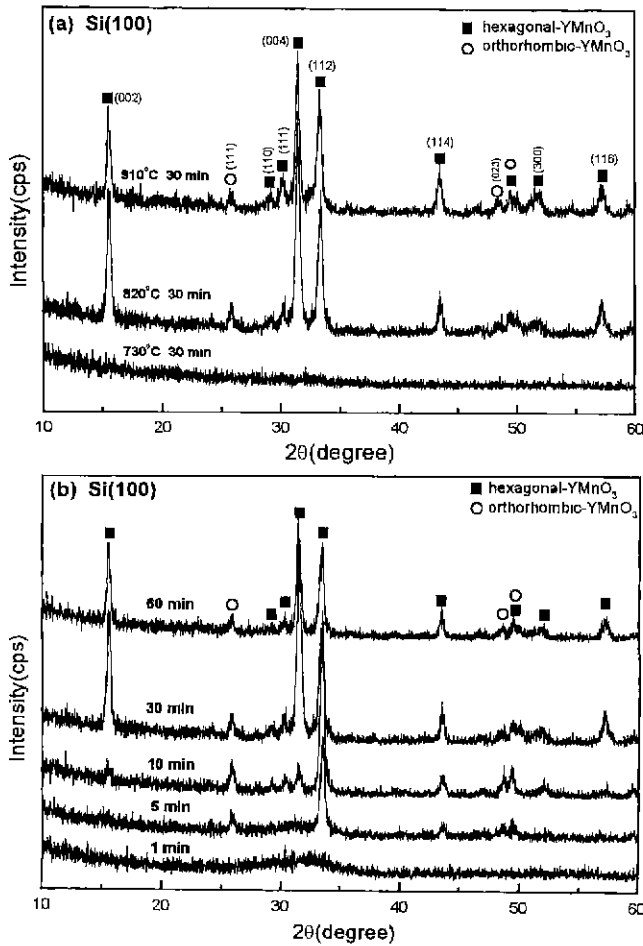


Fig. 1. X-ray patterns of YMnO_3 films obtained at (a) various sintering temperature and (b) various holding time on Si(100) substrate. The pH of precursor solution=1.5.

고, 동시에 강도가 약하긴 하지만 orthorhombic (111)면이 25.7° 에서 생성되었다.

열처리 온도를 820°C 로 고정시키고 유지시간을 1분~60분 사이에서 조정 한 시편에 대하여 XRD 분석을 행한 결과는 Fig. 1(b)에 나타내었다. 열처리 유지시간이 1분인 경우에는 결정상이 생성되지 않고 비정질로 존재하는 반면, 5분 이상부터 결정 형성이 시작되는 것을 알 수 있다. YMnO_3 의 XRD 피크로부터 상분석을 행함에 있어, hexagonal과 orthorhombic의 결정피크 위치중 일부가 33° 부근과 43° 부근에서 서로 겹치므로 주의해야 한다. 5분 열처리된 시편의 경우 25.7° , 48.4° 위치에서 orthorhombic 결정 피크가 형성된 것으로 보아 33° 및 43.5° 부근의 피크 역시 orthorhombic 결정상일 것으로 판단된다. 열처리 유지시간이 10분으로 증가된 시편에서는 새로이 15.6° , 29° , 30.1° , 31.4° 위치에서 hexagonal 결정피크가 나타나기 시작한다. 30분 이상 유지된 시편에서는 57° 위치에서 hexagonal (116)면이 성장하고 15.6° 의 hexagonal (002)면과 31.4° 의 hexagonal

(004)면이 주피크로 성장하는 것으로 보아 33° 와 43° 피크도 역시 hexagonal 결정상일 것으로 판단된다. 그러나, 여전히 피크강도가 약하긴 해도 orthorhombic (111)면 등이 존재하고 있으며, 이러한 orthorhombic 피크들은 열처리 시간을 60분으로 증가시켜도 여전히 존재하고 있음을 알 수 있다.

Si(111)기판에 YMnO_3 박막을 형성시킨 시편에 대하여, 열처리 온도에 따른 결정상 형성 거동을 Fig. 2에 나타내었다. 열처리 온도는 660°C ~ 910°C 범위내에서 변화시켰으며, 유지시간은, Fig. 1(b)의 결과로부터 30분이 적절한 것으로 판단하여, 30분으로 고정하였다. 730°C 이하의 열처리 온도에서는 Si(100)기판의 경우와 같이, 박막이 비정질상으로만 존재함을 알 수 있다. 820°C 이상의 열처리 온도에서는 결정상들이 생성되었으며, 820°C 와 910°C 온도에서 생성된 결정피크들을 비교해 볼 때, 결정상 생성은 820°C 열처리 온도로도 충분한 것으로 판단된다. Si(111) 기판상에 형성된 YMnO_3 결정상을 Fig. 1의 Si(100) 경우와 비교하면, 가장 큰 차이점은 orthorhombic 상은 존재하지 않고 hexagonal 단일상 만이 존재한다는 것이다.

전구체 용액의 pH 변화에 따른 YMnO_3 박막의 결정화 거동을 알아보기 위하여 pH=0.5, 1.5 그리고 2.5인 용액으로부터 Si(100)기판 위에 제조된 시편에 대하여 X선 회절 분석을 행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. pH=0.5에서는 25.6° , 48.5° , 49.5° 위치에서 orthorhombic 결정상들이 형성된 것으로 보아 33° 부근의 주 피크와 43° 부근의 결정피크도 역시 orthorhombic 결정상일 것으로 판단된다. pH=2.5인 경우에는 (002), (004)면 등 hexagonal 상들이 orthorhombic 상과 함께 혼재하고 있으며, pH=1.5인 시편에서는, 비록 25.7° 부근의 orthorhombic 상이 혼재하지만, hexagonal 상의 c-축 우선 배향이 우수함을 알 수 있다. 이 결과로부터 전구체 용액의 pH가 YMnO_3 의 hexagonal과 orthorhombic 결정상간의 비율을 결정하는 인지임을 확인하였다. 강유전성을 나타내는 hexagonal- YMnO_3 에서는 Mn이 Mn

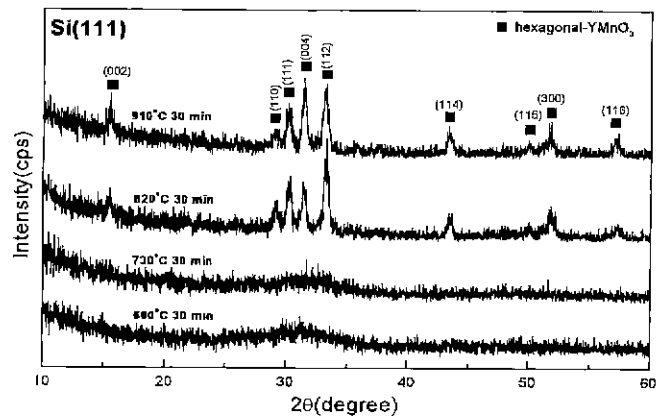


Fig. 2. X-ray patterns of YMnO_3 films sintered at various temperatures on Si(111) substrate with pH of precursor solution=1.5.

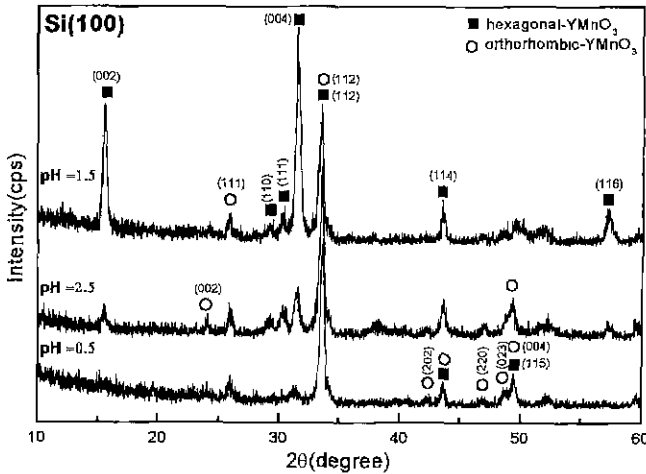


Fig. 3. X-ray patterns of YMnO₃ films sintered at 820°C for 30 min with various pH of precursor solution on Si(100) substrate.

O₅를 형성하는 반면, 강자성을 나타내는 orthorhombic-YMnO₃에서는 MnO₆을 형성한다고 알려져 있다.^{15,16} 따라서 전구체 용액의 pH 변화에 따라 Mn의 원자비가 변화되어 MnO₆/MnO₅ 비율이 달라지고, 결과적으로 최종 시편내의 orthorhombic/hexagonal 비율이 변화된다고 생각된다.

Mn/Y 몰비 변화에 따른 YMnO₃ 박막의 결정화 거동을 알아보기 위하여 Mn/Y의 몰비를 0.8~1.2까지 변화시켜서 제조한 용액으로 Si(100)기판과 Si(111)기판에 코팅한 시편에 대한 각각의 X선 회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Si(100)기판의 경우에는 Mn/Y=0.8~1.0 범위의 시편에서, Si(111)기판은 0.8~0.9 범위 시편에서 hexagonal 구조와 orthorhombic 구조의 두 상이 혼재하고 있다. Mn/Y의 몰비가 증가하면서 orthorhombic 구조의 결정피크 강도가 약해지면서, Mn/Y 몰비가 1.1이상이 되면, 즉 Mn 과잉이 되면, 기판의 종류에 관계없이 hexagonal-YMnO₃ 단일상을 형성하였다. 이것으로 보아, 비화학양론적으로 Y가 많을수록 orthorhombic 구조의 YMnO₃ 형성이 유리하고, Mn이 많을수록 hexagonal 구조의 YMnO₃를 형성하는 것을 알 수 있었다. 또한 Si(100)기판의 경우 Mn/Y의 몰비가 1.0 이상인 시편에서 hexagonal상의 c-축인 (004)면으로 우선 배향됨을 알 수 있고, Mn/Y 몰비가 1.0 이하인 시편에서는 hexagonal상의 (112) 피크가 우세함을 알 수 있다. 이와같이 Si(100)기판에 박막을 합성한 경우, Mn/Y 몰비를 1.0 이상으로 하면 열처리 온도(Fig. 2)와 유지시간(Fig. 1(b))에 관계없이 약하게 존재하고 있는 orthorhombic 구조의 (111)면 피크를 제거할 수 있다.

Fig. 4의 결과로부터 Mn/Y 몰비가 증가할수록 피크의 위치가 높은 각도쪽으로 이동(shift)하는 것을 볼 수 있다. 특히 hexagonal (114)면 피크에서 그 현상이 뚜렷하며, 이는 Fig. 4(a)에서 일부분 확대한 그림으로부터 확인할 수 있다.

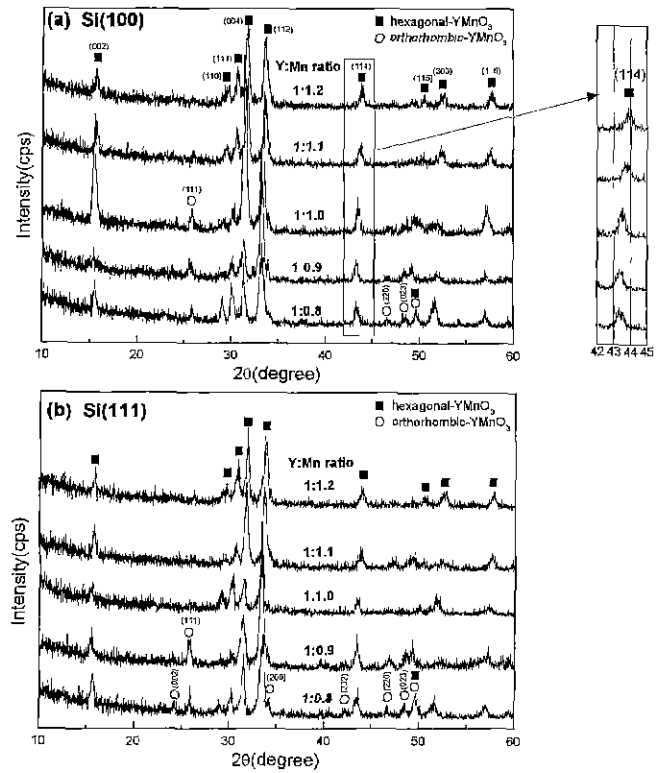


Fig. 4. X-ray patterns of YMnO₃ films obtained from various of Y:Mn ratio on Si(100) substrate(a) and Si(111) substrate(b) with sintered at 820°C for 30 min. The pH of the precursor solution was 1.5.

이것은 잔류응력(residual stress)때문에 나타나는 현상이라고 판단되어진다.¹⁷⁾ 이러한 잔류응력은 박막과 기판과의 팽창 계수차 및 격자상수차, 또는 열처리 과정에서의 상변태 등에 의해서 나타난다. Cullity¹⁷⁾에 의하면, 균일 잔류응력이 발생할 경우, XRD 피크 위치가 높은 위치로 이동한다면 격자상수가 감소하기 때문이고, 반대로 낮은 각도로 이동한다면, 격자상수가 증가하기 때문이라고 했다. 이것으로 보아 본 실험의 경우에는 Mn/Y의 몰비가 증가함에 따라 YMnO₃ 구조에서 격자상수가 감소함으로써 피크가 높은 각도쪽으로 이동하는 것이라고 판단된다. Kitahata등¹¹⁾은 Mn/Y의 몰비가 감소함에 따라 Mn(0.7 Å)의 원자반경보다 큰 Y(1.06 Å) 이온이 Mn 이온의 자리에 치환됨으로써 격자상수가 증가된다고 보고하였다. 또한, 본 실험에서는 X선 회절 분석 결과로부터 Mn/Y 몰비=0.8~1.2 범위 내에서는 여분의 Y나 Mn이 YMnO₃의 강유전 특성을 저하시키는 Y₂O₃, Mn₂O₃, MnO₂ 등의 산화물을 형성하지 않은 것으로 판단된다.

YMnO₃ 박막 합성시 전구체 용액의 pH변화에 따른 XRD 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이때 사용된 기판은 Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si기판이었다. pH 변화에 관계없이 단일 분극축으로 알려진 c-축으로 배향된 hexagonal-YMnO₃ 단일

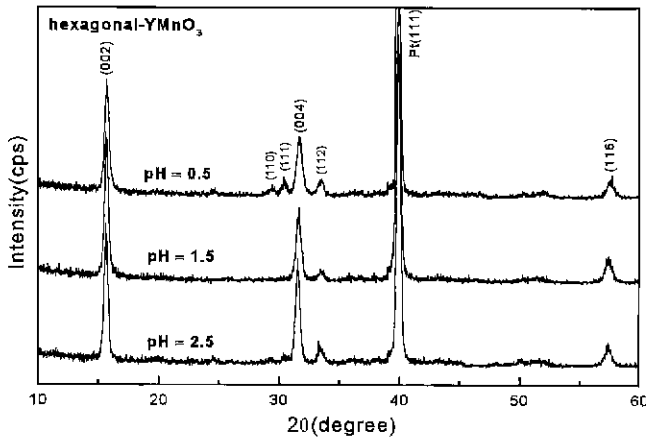


Fig. 5. X-ray patterns of YMnO₃ films obtained by various pH on Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si substrate with sintered 820°C for 30 min.

상이 형성되었으며, orthorhombic-YMnO₃ 상은 형성되지 않았다. pH=0.5의 경우에는 (110), (111)면 등이 나타나면서 다결정의 hexagonal 상을 나타내고 있고 pH=1.5와 pH=2.5의 경우에는 여전히 (112)면과 (116)면 피크가 약하게 존재하고 있지만 (110), (111)피크는 소멸되었을 뿐만 아니라, (004)피크 강도가 세어져서 c-축 우선배향성이 향상되었음을 알 수 있다.

Fig. 6은 전구체 용액의 pH=1.5로 고정시키고 기판변화에 따른 YMnO₃ 박막의 XRD 측정결과를 나타낸다. Pt(200)/TiO₂/SiO₂/Si 기판의 경우도 Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si 기판과 같이 c-축 배향된 우수한 hexagonal-YMnO₃ 단일상이 합성되었으며, Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si 기판의 경우에는 (002)면이 주 피크를 이루는 반면, Pt(200)/TiO₂/SiO₂/Si 기판에서는 (004)면이 주 피크로 형성되면서 매우 높은 강도를 나타내었다.

열처리한 YMnO₃ 박막의 표면과 파단면의 SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 이때 사용된 기판은 Si(100), 전구체

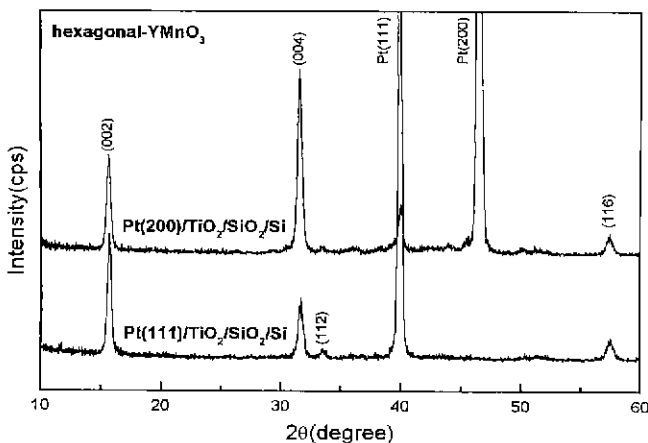


Fig. 6. X-ray patterns of YMnO₃ films obtained by various substrate with sintered 820°C for 30 min (pH=1.5).

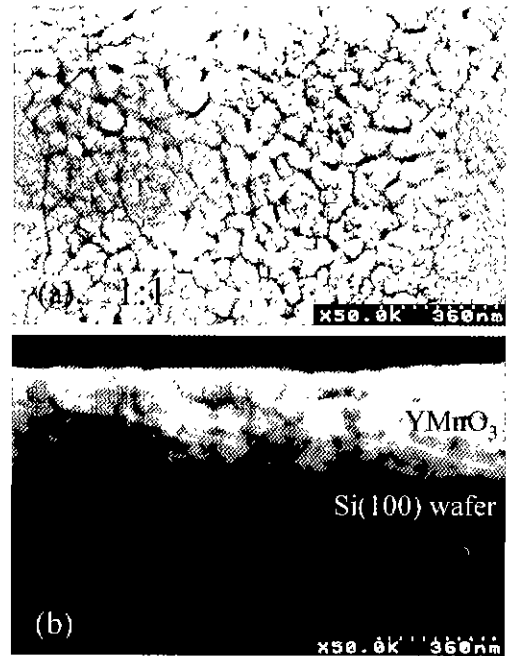


Fig. 7. SEM micrography of YMnO₃ films sintered at 820°C for 30 min fabricated on Si(100) substrate (a) surface (b) fractured cross-section.

용액의 pH=1.5, Mn/Y 몰비=1, 그리고 열처리 조건은 820°C/30분이었다. 표면사진으로부터 직경 50~100 nm인 입자들이 형성된 것을 관찰할 수 있으며, 파단면 사진으로부터 측정된 박막의 두께는 약 250 nm이었다.

Mn/Y 몰비변화에 따른 YMnO₃ 박막의 표면 미세구조 관찰결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이때 사용된 기판은 Si(100)이고, 열처리 조건은 820°C/30분이었다. Mn/Y의 몰비가 감소할수록 비정상 입자성장으로 인한 커다란 입자가 생성되어 불균일한 미세구조를 나타내는 반면, Mn/Y 몰비가 증가할수록 형성된 입자의 평균입경은 감소되고, 미세구조가 균일해짐을 알 수 있다. Fig. 8(d)와 Fig. 8(a)를 비교하면 알 수 있듯이, Mn/Y 몰비가 증가할수록 기공 크기 및 수가 점차 감소되어 박막이 치밀해짐을 관찰할 수 있다.

Fig. 9는 전구체 용액의 pH변화에 따른 YMnO₃ 박막의 누설전류밀도를 나타낸다. 인가전압을 증가하면 0~5 V 범위 내에서 누설전류밀도는 완만하게 증가함을 알 수 있으며, pH=2.5인 시편의 누설전류밀도가 다른 시편에 비해 낮은 값을 나타내었다. 인가전압 5 V에서 pH=0.5, pH=1.5, pH=2.5 시편의 누설전류밀도가 각각 3.862×10^{-8} , 2.954×10^{-8} , 4.043×10^{-9} 으로 Norifumi⁴⁾등(5V, 10^{-8} A/cm²)과 Yi⁹⁾ 등(3 V, 3×10^{-6} A/cm²)의 측정값과 비교해 볼 때, 비교적 우수한 누설특성을 나타내었다.

pH=1.5로 고정시키고 820°C에서 30분 열처리된 YMnO₃ 박막의 기판 변화에 따른 누설전류밀도 특성을 Fig. 10에 나타내었다. 인가전압이 낮은 영역에서는 Pt(200)/TiO₂/SiO₂/

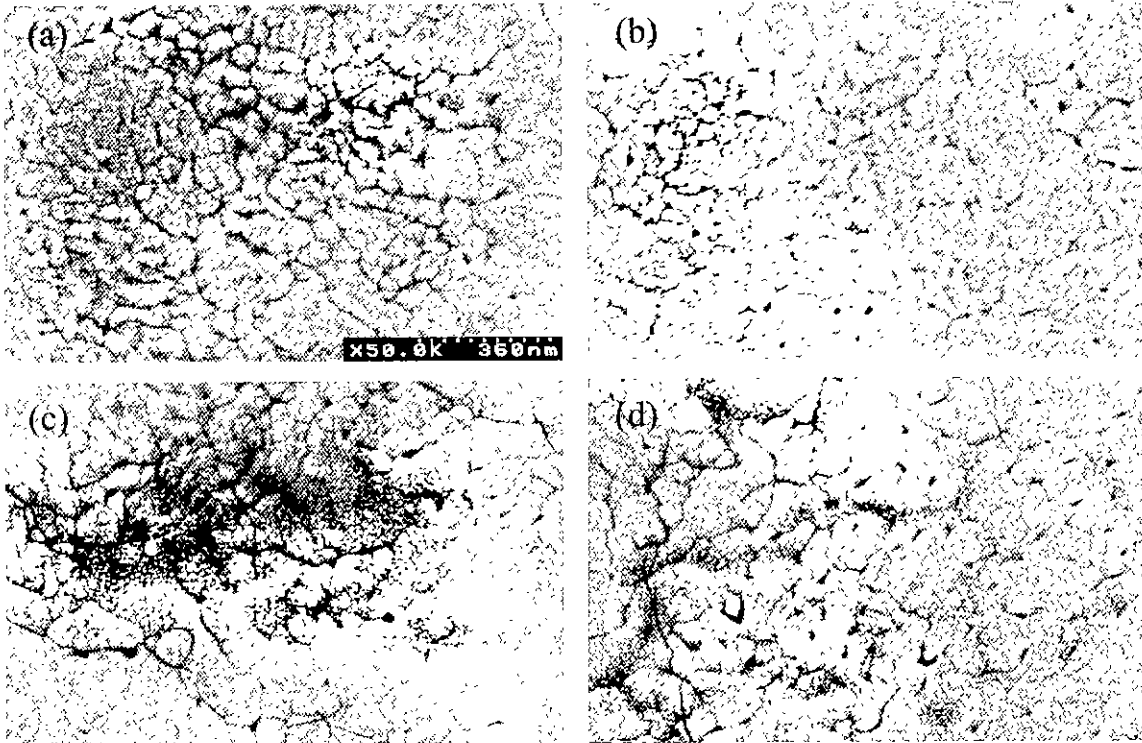


Fig. 8. SEM micrography of YMnO₃ films with various Mn/Y mole ratio (a) 1.2, (b) 1.1, (c) 0.9 and (d) 0.8 sintered at 820°C for 30 min fabricated on Si(100) substrate.

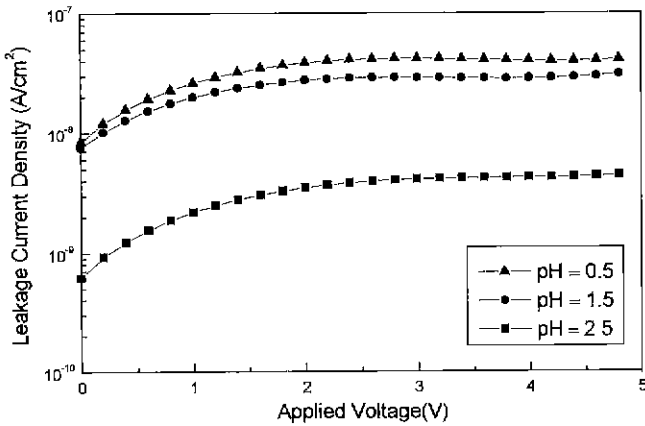


Fig. 9. Leakage current density of YMnO₃ films sintered at 820°C for 30 min fabricated on Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si substrate with various pH.

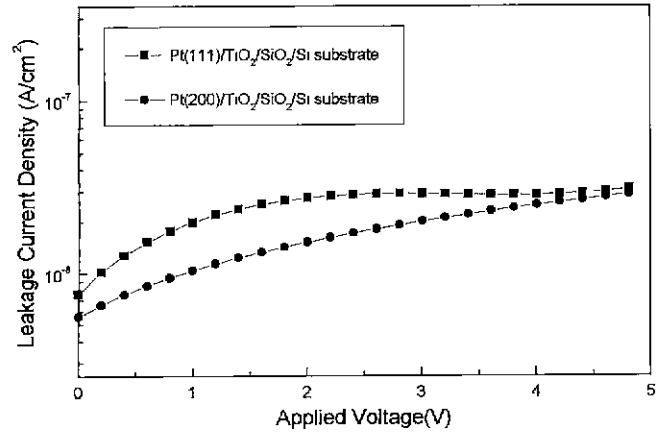


Fig. 10. Leakage current density of YMnO₃ films sintered at 820°C for 30 min (pH=1.5) with various substrate.

Si기판에 형성된 YMnO₃ 박막의 누설전류밀도가 Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si 기판의 경우보다 낮은 값을 나타내었으며, 인가전압이 증가되면서 두 시편의 누설전류밀도 차이가 감소하여 인가전압 5 V에서는 서로 비슷한 값을 나타내었다. 이러한 특성차이가 결정의 우선배향성 차이(Fig. 6 참조)에서 기인하는 것인지, 혹은 박막밀도 등에서 기인하는 것인지는 추후 연구가 필요하다.

Fig. 11은 Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si 기판위에 형성된 YMnO₃

박막의 P-E 이력곡선을 나타낸다. 이력곡선은 강유전 특성을 가장 잘 설명해줄 수 있는 것으로써, 본 실험에서 제조된 박막의 잔류분극은 0.003 μC/cm²로 측정되었다. 이는, 단결정 YMnO₃의 자발분극³⁾(5.5 μC/cm²) 보다는 매우 작은 값이지만, 1997년 Takeshi⁶⁾ 등이 PLD(pulsed laser deposition)법에 의해 제조한 YMnO₃ 박막의 잔류분극 1.2 nC/cm² 보다는 높은 값이다. 이력곡선의 처음과 끝이 떨어져 있는 것은, 본 실험에서 사용된 하부전극(Pt)과 상부전극(Au)이 서로 다른 물질이었기 때문이거나 또는 후열처리 공정을

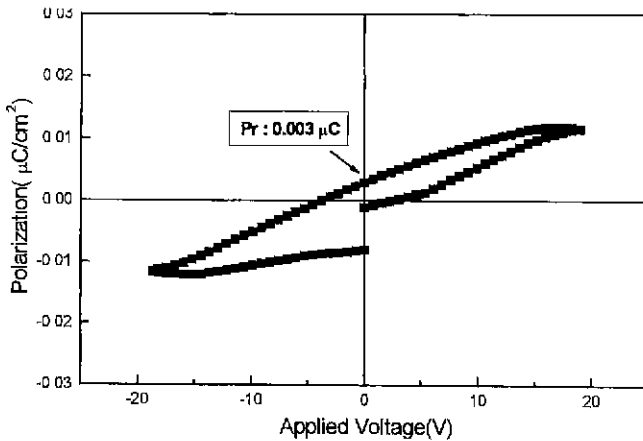


Fig. 11. Hysteresis loop of YMnO₃ films sintered at 820°C for 30 min (pH=1.5) fabricated on Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si substrate.

거친 하부전극(Pt)에 비하여 후열처리를 거치지 않은 상부 전극(Au)과 박막과의 계면손실에 의한 것으로 생각된다. 물론, YMnO₃ 물질자체 특성일 가능성도 있으나 이에 관해서는 향후 연구가 필요하다.

4. 결 론

MOD(Metal-Organic Decomposition)공정에 의해 YMnO₃ 박막을 제조하였다. YMnO₃ 박막의 열처리와 Mn/Y의 몰비 변화, pH변화에 따른 결정화 거동과 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험에서 제조된 YMnO₃ 전구체 용액은 pH 0.5~2.5 범위 내에서 pH가 낮아질수록, 용액의 색이 짙은 갈색에서 짙은 노란색으로 변화되었는데 이는 전이금속인 Mn의 원자가가 변화되었기 때문으로 생각된다.

2. 820°C에서 30분 열처리된 YMnO₃ 박막은 기판에 따라 결정 배향성이 다르게 나타났다. 즉 Si(111), Pt(111)/TiO₂/SiO₂/Si 그리고 Pt(200)/TiO₂/SiO₂/Si 기판에서는 hexagonal-YMnO₃ 단일상을 형성하였고 Si(100) 기판에서는 hexagonal상 이외에도 orthorhombic 구조 결정상이 약하게 존재되어 있었다.

3. pH변화에 따라서 제조한 YMnO₃ 박막은 pH=1.5와 2.5에서 hexagonal 구조가 주 결정상이었지만, pH=0.5에서는 orthorhombic-YMnO₃가 형성된 것으로 보아 pH가 낮아지면 Mn의 원자가가 변화되어 MnO₆를 형성하면서 orthorhombic 구조의 YMnO₃ 형성에 유리한 것으로 생각된다.

4. Mn/Y의 몰비를 0.8~1.2 사이에서 제조하여 820°C에서 30분 열처리한 YMnO₃ 박막의 X-선 회절 분석 결과, Mn/Y의 몰비가 증가함에 따라 피크가 높은 각도쪽으로 이동하였으며, orthorhombic 구조의 결정피크들이 사라지고 주 피크가 hexagonal (112)면에서 hexagonal c-축인 (004)면으

로 전이되었다. 이것으로 보아 Mn/Y의 몰비가 강유전성 hexagonal-YMnO₃ 형성 및 c-축 우선 배향성에 중요한 역할을 한다고 판단된다.

5. 820°C에서 30분 열처리한 YMnO₃ 박막의 SEM 측정 결과 생성된 결정입경은 약 50~100 nm였으며 박막의 두께는 약 250 nm였다. Mn/Y의 몰비가 0.8에서 1.2로 증가되면서 입자크기가 감소하였고, 기공의 수가 감소하면서 치밀해짐을 관찰할 수 있었다.

6. 전구체 용액의 pH변화에 따른 YMnO₃ 박막의 누설전류밀도는 인가전압 5 V에서 pH=0.5, pH=1.5, pH=2.5일 때 각각 3.862×10^{-8} , 2.954×10^{-9} , 4.043×10^{-9} A/cm²으로 우수하게 나타났다. 한편 pH=1.5인 시편에 대해 P-E 이력곡선을 측정된 결과, 잔류분극(Pr)=3 nC/cm²의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원(98-0300-07-01-3)에 의해 수행되었습니다. 아울러 P-E 이력곡선 측정에 도움을 주신 인하대학교의 고태경 교수께 감사드립니다.

REFERENCES

1. E. F. Bertaut, F. Forrat and P. H. Fang, *Compt. Rend.*, **256** (1963).
2. J. L. Moll and Y. Tarui, *IEEE Trans. Electron Devices.*, **ED-10**, 333-339 (1963).
3. J. H. Choi, S. S. Lee and H. G. Kim, *J. Kor. of Electrical and Electronic Material Engineers.*, **7**(5), 430-436 (1991).
4. F. Norifumi, I. Tadashi, Y. Takeshi and I. Taichiro, "Epitaxially Grown YMnO₃ Film: New Candidate for Nonvolatile Memory Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **69**(7), 1011-1013 (1996).
5. H. N. Lee, Y. T. Kim and Y. K. Park, "Memory Window of C-axis Oriented Ferroelectric YMnO₃ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **74**(25), 3887-3889 (1998).
6. Y. Takeshi, F. Norifumi, A. Nobuaki, H. Kouzo, T. Shigeki, K. Keisuke and I. Taichiro, "Fabrication of YMnO₃ Thin Films on Si Substrates by a Pulsed Laser Deposition Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5921-5924 (1997).
7. Y. Takeshi, F. Norifumi and I. Taichiro, "Ferroelectrics Properties of C-oriented YMnO₃ Films Deposited on Si Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(3), 414-416 (1998).
8. I. Shogo, S. Shigeto, T. Eisuke and I. Hiroshi, "Epitaxial Growth of Ferroelectric YMnO₃ Thin Films on Si(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy," (in Jpn.), *J. Appl. Phys.*, **37**, 6497-6501 (1998).
9. W. C. Yi, J. S. Choe, C. R. Moon, S. I. Kwun and J. G. Yoon, "Ferroelectric Characterization of Highly (0001)-oriented YMnO₃ Thin Films Grown by Chemical Solution Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(7), 903-905 (1998).
10. F. Norifumi, T. Iirofumi, K. Hiroya and T. Kiyoharu,

- "YMnO₃ Thin Films Prepared from Solution for Non Volatile Memory Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1601-L1603 (1997).
11. H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, "Microstructure and Dielectric Properties of YMnO₃ Thin Films Prepared by Dip-Coating," *J. Am. Soc.*, **81**(5), 1357-60 (1998).
 12. H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, "Lowering the Crystallization Temperature of YMnO₃ Thin Films by the Sol-Gel Method Using an Yttrium Alkoxide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L5448-5451 (1999).
 13. Ceramic Films and Coating ; pp. 224-347, Ed. by J. B. Wachtman and R. A. Haber, Noyes Pub., Park Ridge, NJ (1992).
 14. K. E. Swider and W. L. Worrell, "Metal-organic Deposition of Thin Film Yttria-stabilized Zirconia-titania," *J. Mater. Res.*, **11**(2), 381-386 (1996).
 15. M. N. Iliev, H. G. Lee, V. N. Popov, M. V. Abrashev, A. Hamed, R. L. Meng and C. W. Chu, "Raman-and Infrared-active Phonons in Hexagonal YMnO₃: Experiment and Lattice-dynamical Calculations," *Phys. Rev.*, **56**(5), 2488-2494 (1997).
 16. M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H. G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng and C. W. Chu, "Raman Spectroscopy of Orthorhombic Perovskitelike YMnO₃ and LaMnO₃," *Phys. Rev.*, **57**(5), 2872-2877 (1998).
 17. ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION ; pp 352-360, Ed. by B. D. CULLITY, (1978).