

## 건조 온도에 따른 YMnO<sub>3</sub> 박막의 구조 및 전기적 특성

### Effect of drying temperature on the electrical and structural properties of YMnO<sub>3</sub> thin film

박재화, 김경태, 김창일, 장의구  
(Jae-Hwa Park, Kyoung-Tae Kim, Chang-Il Kim, Eui-Goo Chang)

#### Abstract

YMnO<sub>3</sub> thin films were spun-coated on the Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by sol-gel process using alkoxides, and then dried on hot plates from 300 to 450 °C. The prepared YMnO<sub>3</sub> thin films were annealed at 850 °C in O<sub>2</sub> atmosphere for 1 h. The crystallization of YMnO<sub>3</sub> thin films were improved to preferred c-axis orientation and the dielectric characteristics were progressed by increasing the drying temperature.

The range of dielectric constant of thin film dried at 450 °C is 12.9~22.3 and close to that of YMnO<sub>3</sub> single crystal. The ferroelectric property of YMnO<sub>3</sub> thin film was observed on the YMnO<sub>3</sub> films. The maximum remnant polarization (2Pr) of YMnO<sub>3</sub> thin films dried at 450 °C was about 2.91 μC/cm<sup>2</sup>. It was suggested that the drying temperature affect to the initial stage of thin film growth of preferred c-axis orientation.

**Key Words** : Sol-gel, YMnO<sub>3</sub>, Remnant Polarization, Drying Temperature

#### 1. 서 론

최근 강유전 특성을 이용한 메모리 소자인 FRAM이 소자의 비휘발성 동작 특성과 고속 액세스 속도로 인해 차세대 메모리 소자로서 주목받고 있다. 특히 FRAM 가운데 별도의 커패시터가 없는 트랜지스터형인 NDRO (nondestructive-readout) MFS (metal-ferroelectric-semiconductor) FRAM이 작은 메모리 셀 사이즈와 간단한 구조 및 우수한 피로(fatigue) 특성으로 차세대 메모리 소자로 대체될 가능성이 크다. 그러나 MFSFET 구조의

적용을 위해서는 강유전체의 강유전성 뿐만 아니라 실리콘과 강유전체의 우수한 계면특성 및 비교적 작은 비유전율이 필요하다. 이러한 특성을 충족하는 강유전체 박막으로 최근 YMnO<sub>3</sub> 박막이 관심을 받고 있으며 YMnO<sub>3</sub> 박막은 Si 기판으로 침투해 점결합의 원인이 되는 만드는 Pb, Bi와 같은 휘발성 물질을 포함하지 않으며 비교적 작은 비유전율( $\epsilon_r=20$ )을 갖는다.[1]

지금까지 YMnO<sub>3</sub> 박막에 대하여 FRAM에 적용할 정도로 특성을 보이는 연구는 보고된 바가 없으나 sol-gel, MOD, re-magnetron sputtering, molecular beam epitaxy 등 다양한 성장방법으로 연구되고 있다.[2],[3],[4]

본 연구에서는 sol-gel을 이용하여 YMnO<sub>3</sub> 박막을 성장시켰고, 건조온도에 따른 박막의 결정 구조

중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 흑석동 221)  
Fax: 02-812-9651  
E-mail : cikim@cau.ac.kr

및 전기적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 성장된  $\text{YMnO}_3$  박막의 결정학적 특성을 분석하기 위해 X-선 회절 분석기 (XRD)를 사용하였다. 또한 성장된  $\text{YMnO}_3$  박막의 미세구조를 살펴보기 위해 scanning electron microscopy (SEM)과 atomic force microscopy (AFM)을 사용하였다.  $\text{YMnO}_3$  박막의 전기적 특성은 precision workstation과 impedance analyzer를 사용하여 측정하였다.

## 2. 실험

그림 1은  $\text{YMnO}_3$  박막의 sol-gel 제조과정을 나타내었다.  $\text{YMnO}_3$  전구체 제조를 위해 출발물질로는  $\text{Y}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (yttrium acetate hydrate, 99.9%, Aldrich, Co.)과  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Manganese (II) acetate tetrahydrate, 99.9%, Aldrich, Co.)를 사용하였다. Yttrium acetate hydrate와 Manganese acetate tetrahydrate를 2-methoxyetanol에 각각 용해시킨 후 125 °C에서 3시간 동안 열처리하였다. 각각의 용액을 Y:Mn = 1:1의 비로 혼합한 후에 70 °C에서 2시간 동안 교반하였다. 남아있는 유기물을 제거하기 위해

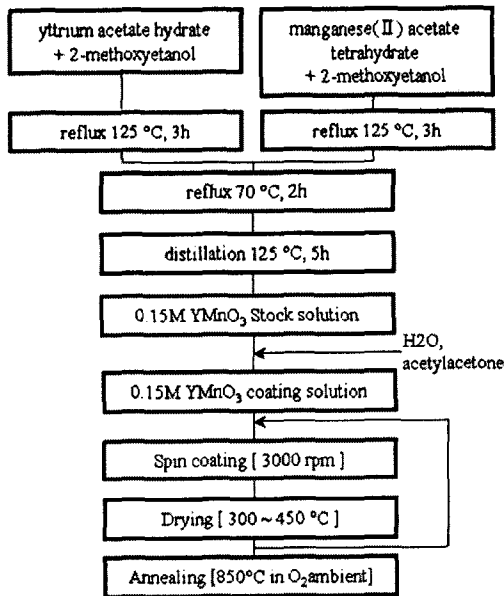


그림 1. Sol-gel 법을 이용한  $\text{YMnO}_3$  박막제의 순서도

Fig. 1. The flow diagram of preparing  $\text{YMnO}_3$  thin film by sol-gel method.

distillation을 실시하고 125 °C에서 5 시간동안 refluxing하였다. 이러한 용액에 탈이온수와 acetylacetone을 첨가하여 0.15M의  $\text{YMnO}_3$  코팅용액을 제조하였다.

건조온도에 따른  $\text{YMnO}_3$  박막의 전기적, 구조적 특성을 살펴보기 위해 준비된  $\text{YMnO}_3$  코팅용액을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 spin coating 후 300~450 °C의 온도 조건에서 10분 동안 열처리하여 박막을 성장하였다. 이 과정을 수회 반복하였고, 박막의 결정화를 위해 산소 분위기에서 850 °C로 1시간 동안 열처리하였다.

서로 다른 온도에서 건조된  $\text{YMnO}_3$  박막의 결정학적 특성을 살펴보기 위하여 X-선 회절분석기 (Rigaku-D/MAX)를 사용하였다. 또한  $\text{YMnO}_3$  박막의 미세구조는 AFM (PSI)와 FE-SEM (JEOL 6330F)을 사용하여 조사하였다.

제조된 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 시편에 상부전극으로 Pt를 증착하여 metal-ferroelectric-metal (MFM) capacitor 구조로 만들었다. 이렇게 제조된 박막의 유전특성을 impedance analyzer (HP-4192A)를 이용하여 측정하였고 P-V 이력곡선은 precision workstation (Radiant Technologies, USA)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 300~450 °C 온도에서 건조된 박막의 XRD 결과이다. 그림 2에서 보이는바와 같이 hexagonal phase와 orthorhombic phase가 동시에 존재하는 것을 확인할 수 있다. 건조온도가 400 °C까지 증가할수록 (0004) peak의 세기는 서서히 증가하였다. 그러나 c-축 배향성의 (0004) peak이

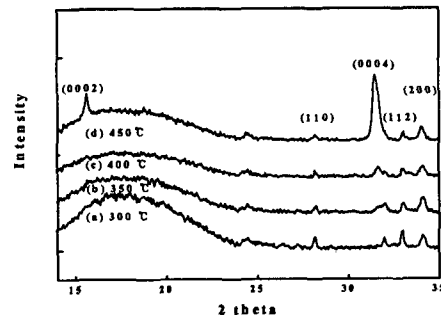


그림 2. 건조온도에 따른  $\text{YMnO}_3$  박막의 XRD 결과.  
Fig. 2. XRD patterns of  $\text{YMnO}_3$  thin films dried at different temperatures.

400 °C 이하에서는 약하게 나타났는데, 이는 건조 온도가 400 °C 이하에서는 동일한 열처리 조건에서도 c-축으로 충분히 우선배향이 되지 않는 것을 의미한다. 건조온도가 450 °C로 증가했을 때 (0004) peak의 크기는 급격히 증가하고 또한 (0002) peak 이 나타나는 것을 관찰할 수가 있다. 또한 orthorhombic phase인 (112) peak은 온도가 증가함에 따라 서서히 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

그림 3은 온도에 따른 (0004)방향의 우선배향성 정도를 알아보기 위해 식 (1)과 같이 정의된  $\alpha$ 를 온도의 함수로 나타낸 그래프이다.[5]

$$\alpha = I(0004) / [ I(0004) + I(112) ] \quad (1)$$

그림 3에서 보는 바와 같이 건조온도가 증가함에 따라서  $\alpha$ 가 증가하는 것을 볼 수가 있다.

건조과정 시 Pt (111)기판위에 spin-coating된 원소들의 표면에서의 이동은 건조온도에 의존한다. 기판의 건조온도가 증가할수록 흡착된 원소들은 기하학적으로 조밀한 구조를 위해 낮은 표면에너지의 close packing direction으로 이동하게 된다. 그런데 hexagonal closed packed (hcp)결정구조의 (0001)면과 cubic 구조의 (111)면은 동일한 대칭성을 가지고 있다. 따라서 기판의 건조온도가 증가할수록 흡착된 원자들이 낮은 표면에너지를 취하기 위해 c-축 방향으로 성장하여 동일한 열처리 조건에서 c-축 우선 배향성이 향상된 것으로 판단된다.

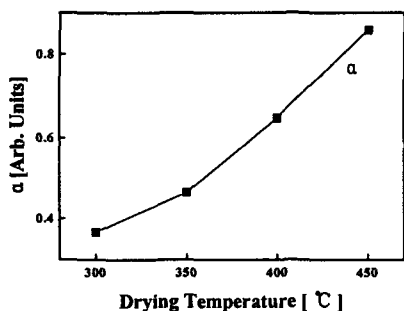


그림 3. 건조온도에 따른 우선배향성 정도  $\alpha$ .  
Fig. 3. The value of  $\alpha$  as a function of drying temperature.

그림 4는 300~450 °C에서 각각 건조되어 성장된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 SEM단면 사진이다. 그림 4에

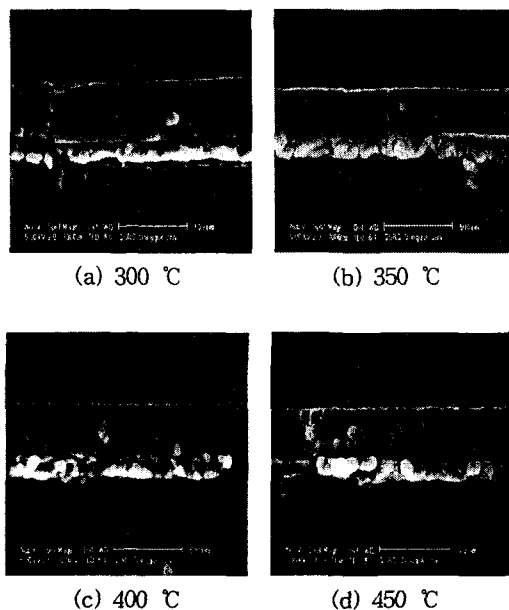


그림 4. 건조온도에 따른 YMnO<sub>3</sub> 박막의 SEM 단면도.  
Fig. 4. Cross-sectional SEM image of YMnO<sub>3</sub> thin films dried at different temperatures.

서처럼 기판의 건조온도가 증가할수록 결정립의 크기가 증가하는 것을 볼 수가 있다. 그림 5(a)에서는 결정립이 성장하지 않았으며 void가 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 기공이 그림 5(a)에서만 관측된 것으로부터 건조 후 잔류해 있는 솔벤트의 영향은 건조온도가 350 °C 이상에서는 거의 없는 것으로 판단된다. 그림 5(b)에서 보듯이 결정립은 건조온도가 350 °C 일 때부터 성장하였지만 400 °C 일 때 까지 확연히 보이지 않는다. 그림 5(d)에서는 결정립 성장이 잘되었고 기공이 없는 것을 쉽게 관찰할 수 있다. SEM분석 결과로부터 건조온도의 적절한 증가는 c-축 배향성의 결정성장을 증가시켜 강유전 특성을 개선할 것으로 추측할 수 있다.

그림 5는 건조온도별로 성장된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 주파수에 따른 유전 상수를 나타내고 있다. 유전상수는 주파수를 변화시키면서 측정된 capacitance를 이용해 계산하였다. 주파수가 10~10<sup>4</sup> kHz 범위에서 증가함에 따라 유전상수는 감소하는 경향성을 보이고 있다.

그림 5에서 건조온도가 450 °C로 증가함에 따라서 유전상수 값이 hexagonal YMnO<sub>3</sub> 단결정의

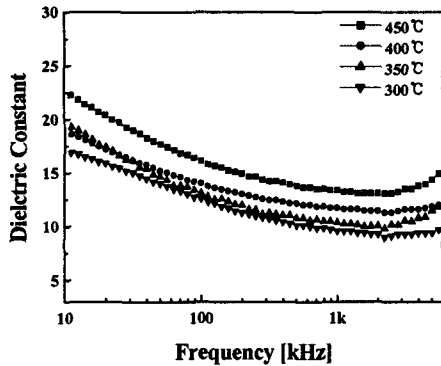


그림 5. 건조온도에 따른 YMnO<sub>3</sub> 박막의 유전상수.  
Fig. 5. Dielectric constant of YMnO<sub>3</sub> thin films dried at different temperature.

유전상수( $\epsilon_r=20$ ) 값과 가까워지는 것을 볼 수 있다. 이 결과로부터 건조온도를 증가시킴으로써 강유전 특성을 개선할 수 있다고 기대할 수 있다. 본 연구에서, 450°C에서 건조된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 유전상수는 12.9~22.3 이었고 hexagonal YMnO<sub>3</sub> 단결정의 유전상수 차이는 약  $\pm 7$  이었다.

그림 6은 건조온도에 따른 YMnO<sub>3</sub> 박막의 이력곡선을 보이고 있다. 400°C 이하의 건조온도 조건에서는 강유전 특성이 거의 없는 선형적인 특성을 나타냈다. 그러나 건조온도가 450°C일 때 완전한 포화를 보이지는 않으나 강유전 이력특성을 보이고 있으며 잔류분극(2Pr)은 2.91  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 으로 최대값을 보였다. 그림 6에서 보듯이 건조온도가 450°C일 때 만족스러운 강유전 특성을 보이고 있지는 않으나 급격히 개선된 것을 확인할 수 있고 이는 앞선 결과로부터 결정성 개선 및 강한 c-축 배향성 때문이라고 판단된다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 sol-gel 법을 이용하여 건조온도를 300~450°C으로 변화시키면서 YMnO<sub>3</sub> 박막을 제조하였다. XRD 결과로부터 건조온도가 증가할수록 c-축 우선 배향성을 보였고 또한 SEM 결과로부터 건조온도가 증가할수록 결정립 성장이 우수했다. 450°C에서 건조된 박막의 유전상수는 12.9~22.3으로 hexagonal YMnO<sub>3</sub> 단결정의 값과 가장 유사했으며 잔류분극(2Pr)은 약 2.91  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  이었다.

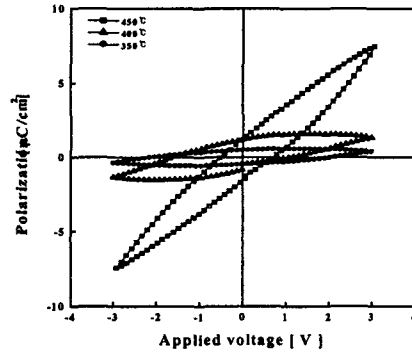


그림 6. 건조온도에 따른 YMnO<sub>3</sub> 박막의 이력특성 곡선.  
Fig. 6. Hysteresis curves of YMnO<sub>3</sub> thin films dried at different temperature.

#### 참고 문헌

- [1] H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura, and T. Ito, "Lowering the crystallization temperature of YMnO<sub>3</sub> thin films by the sol-gel method using and yttrium alkoxide", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 38, p. 5448, 1999.
- [2] 김재운, 김부근, 김강언, 정수태, 조상희, "Y/Mn의 혼합비에 따른 YMnO<sub>3</sub> 세라믹의 소결 및 유전특성", 전기전자재료학회논문지, 13권, 2호, p. 137, 2000.
- [3] 윤순길, 최규정, 신웅철, 양정환 Pt/SBT/YMnO<sub>3</sub>/Si(MFIS)-FET 구조를 위한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 영향", 전기전자재료학회논문지, 12권, 6호, p. 517, 1999
- [4] 김제현, 강승구, 김용수, 김유택, 심광보, "Metal-organic decomposition법에 의한 강유전성 YMnO<sub>3</sub> 박막의 제조 및 특성", J. Korean Ceramic Society, Vol. 37, No. 7, p. 665, 2000.
- [5] Z. Song, X. Fu, J. Gong, and C. Lin, "A Study on microstructure and electrical properties of Pb<sub>0.8</sub>La<sub>0.1</sub>Ca<sub>0.1</sub>Ti<sub>0.975</sub>O<sub>3</sub> Thin films prepared by metal-organic decomposition", Jpn. Appl. Phys, Vol. 38, p. 6415, 1999