Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 37, No. 11, pp. 1097~1104 2000.

$Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판 위에 제조된 $YMnO_3$ 박막의 강유전 특성에 미치는 Y_2O_3 버퍼층의 영향

김제헌 · 강승구 · 은희태
경기대학교 재료공학과
(2000년 9월 1일 접수)

Effects of Y_2O_3 Buffer Layer on Ferroelectric Properties of $YMnO_3$ Thin Films Fabricated on $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ Substrate

Je Hun Kim, Seung Gu Kang and Hee Tai Eun
Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon, 442-760, Korea
(Received September 1, 2000)

초 록

MOD(Metal-Organic-Decomposition)법에 의해 Y_2O_3 버퍼층을 $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판 위에 제조한 후, 그 표면 위에 졸-겔 방법으로 $YMnO_3$ 박막을 형성하였다. 기판의 종류와 수화조건 변화가 $YMnO_3$ 박막의 결정화 거동에 미치는 영향을 고찰하였으며, 또한 Y_2O_3 버퍼층 유 · 무에 따른 Mn의 산화상태를 확인하고 이에 따른 유전특성 변화를 연구하였다. Y_2O_3 버퍼층을 삽입하지 않고 직접 기판 위에 형성한 $YMnO_3$ 박막의 결정상은 기판의 종류 및 Rw 변화에 관계없이 orthorhombic 구조임이 확인되었다. 반면, Y_2O_3 버퍼층 위에 형성된 $YMnO_3$ 박막의 경우에는 Rw(H_2O/alkoxide mole ratio)가 0~6 범위내에서 낮아질수록 hexagonal 결정상 성장에 유리하였으며, 또한 $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판이 $Pt(200)/TiO_2/SiO_2/Si$에 비하여 결정상 형성에 용이하였다. Y_2O_3 버퍼층은 $YMnO_3$ 결정상 내에서 Mn^{4+} 이온형성을 억제함으로써 누설전류밀도가 크게 감소되는 효과를 주었으며, 동시에 강유전 특성을 지닌 hexagonal 결정상 형성에 유리하게 작용하였다. 결론적으로, Y_2O_3는 Pt가 코팅된 Si 기판 위에 $YMnO_3$ 박막 제조 시 그 강유전 특성을 향상시켜주는 우수한 버퍼층 재료임을 확인하였다.

ABSTRACT

The $YMnO_3$ thin films were fabricated by a sol-gel process on Y_2O_3 buffer layers which were prepared by a MOD(Metal-Organic-Decomposition) process on $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ substrates. The effects of substrates type and hydrolysis condition on the crystallizing behavior of $YMnO_3$ thin films were observed. In addition, the dependence of oxidation state of Mn ion on Y_2O_3 buffer layers which would affect dielectric properties of that film was studied. In the case of specimen without any buffer layers, the structure of $YMnO_3$ thin films were identified as the orthorhombic crystalline phase independent of substrates type and hydrolysis conditions. For the $YMnO_3$ thin films formed on Y_2O_3 buffer layers, however, lower Rw(H_2O/alkoxide mole ratio) of $YMnO_3$ precursor solution within 0~6 favored formation of hexagonal crystalline phase, and the $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ substrate was easier than the $Pt(200)/TiO_2/SiO_2/Si$ in forming hexagonal crystalline phase. The Y_2O_3 buffer layers played a role in suppressing Mn^{4+} ions, resulting in greatly reducing leakage current density of the $YMnO_3$ films. And the buffer layer was effective on producing ferroelectric hexagonal crystalline phase. Therefore, the Y_2O_3 were verified as one of the excellent buffer layer materials for enhancing ferroelectric properties of $YMnO_3$ thin films fabricated on Pt coated Si substrate.

Key words : Y_2O_3 buffer layer, $YMnO_3$ thin film, MOD, Sol-gel, Ferroelectricity

1. 서 론

최근 비휘발성 메모리 소자인 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)에 이용될 강유전체 박막에 대한 관심이 고조되고 있다.[1] 현재 FRAM 소자에 응용하기 위해 연구되고 있는 강유전체 박막으로 Pb계 강유전체 박막에는 $PbTiO_3$(PT), $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$(PLZT) 등이 있으며, Bi층 구조를 기반으로 하는 재료로는 $Bi_4Ti_3O_{12}$, $SrBi_2Ti_20_9$, $SrBi_2Tai_2O_9$ 등이 있다. 그러나, Pb가 주성분인 박막은 낮은 온도에서도 Pb 휘발에 따른 화학당량의 불균형, 분극피로 등의 문제점이 있고, 특히 Pb가 기판 내로 확산되어 들어가거나 기판과 반응을 일으킴으로써 Pb silicate 층이 형성되어 강유전 특성을 저하시킨다. Bi를 기반으로 하는 재료는 고온 초전도체와 같은 복잡한 구조를 형성하며, 역시 Bi가 휘발하는 단점이 있어 강유전체로의 응용에 많은 어려움이 있다.[2-4]

$ReMnO_3$(Re:rare earth) 계열의 재료는 위에 언급된 문제점이 없는 차세대 강유전성 재료로서 관심을 끌고 있다.[2-6]

$YMnO_3$의 강유전 특성은 1963년 Bertaut 등[7]에 의해 발견되었다. 강유전성을 나타내는 $YMnO_3$ 박막은 단일 분극축(0001)을 가지며, 성분원소의 무게가 무겁고 Bi, Pb등과 같은 휘발성 원소를 포함하지 않는다.[8] 더구나 희토류 원소인 Y는 강력한 환원제로써 Si 기판에 SiO_2의 생성을 억제하므로 Si 기판상에 $YMnO_3$를 직접 제조할 수 있다는 장점이 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,[8-10] pulsed laser deposition,[3,11] molecular beam epitaxy,[6] chemical solution deposition,[12] Reflux[13,14]와 Thermal Decomposition,[13] Sol-Gel법,[15] MOD법[16]등 다양한 제조방법으로 많은 연구가 진행되고 있다.

본 실험에서는 졸-겔법에 의하여 $YMnO_3$ 박막을 제조하기로 하되, 출발물질로써 metal-salt를 사용하여 reflux 과정을 통해 실험실에서 직접 metal-alkoxide를 합성하기로 한다.

강유전 특성 향상을 위한 $YMnO_3$의 단일 분극축인 c-축 배향을 목적으로 본 연구에서는 첨가제나 촉매에 의존하지 않고 Y_2O_3 버퍼층만을 시도하였다. 버퍼층으로 Y_2O_3를 선택한 이유는 Y_2O_3 (111)면과 $YMnO_3$ (0001)면과의 격자 부적합(lattice mismatch) 정도가 6.2%[6]이어서 다른 rare earth 금속 산화물에 비하여 작기 때문이다. Y_2O_3 버퍼층은 MOD법을 이용하여 제조하였는데, MOD법은 유기금속화합물을 안정한 유기용매에 녹여, 그 혼합용액을 기판위에 코팅한 후 열처리에 의해 산화물 박막을 제조하는 방법으로,[17] 진공장치나 reflux 과정 없이 빠르게 박막을 제조할 수 있는 장점이 있다.[18-20]

본 실험에서는 코팅기판의 종류[Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si, Pt(200)/TiO_2/SiO_2/Si] 및 Rw(H_2O/alkoxide mole ratio) 변화에 따른 $YMnO_3$ 결정화 거동을 X-선 회절분석을 통하여 규명하였으며, 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 또한, $YMnO_3$ 박막을 이루고 있는 성분 중 Mn 이온의 산화상태를 XPS를 이용하여 분석하였다. 제조된 박막의 전기적 특성은 누설전류밀도와 P-E 이력곡선 측정결과를 분석함으로써 평가하였다. 아울러, Y_2O_3 버퍼층에 따른 상형성 거동 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사함으로써, Y_2O_3 박막의 버퍼층으로서의 효과를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. $YMnO_3$ 박막의 제조

$YMnO_3$를 합성하기 위하여 전구체 용액의 출발물질로서 $Y(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$ (yttrium acetate hydrate, 99.9%, Aldrich Co.)와 $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ (manganese(II) acetate tetrahydrate, 99.99%, Aldrich Co.)를 사용하였다. 이러한 출발물질의 부착수를 제거하기 위하여 각각 100°C에서 5시간 전 열처리를 함으로써 $Y(CH_3CO_2)_3$, $Mn(CH_3CO_2)_2$를 얻었다. 용매는 Methanol (CH_3OH, 99.9%, Aldrich Co.)을 사용하였으며, 본 실험공정에서는 다른 첨가제나 촉매 없이 acetate를 용해시킬 수 있었다.

Reflux 공정으로부터 $YMnO_3$ 박막을 제조하기 위한 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 용액의 제조는 $Y(CH_3CO_2)_3$와 $Mn(CH_3CO_2)_2$에 Methanol을 첨가하여 용액의 농도가 0.2 M이 되도록 한 후, 68°C에서 2시간동안 refluxing을 실시하였다. 남아있는 유기물을 제거하기 위하여 진공감압 하에서 distillation을 실시하고 다시 68°C에서 5시간동안 refluxing 함으로써 약한 갈색의 맑고 투명한 용액을 제조하였다. 이렇게 제조된 용액을 0.1 M 농도가 되도록 희석시켜서 24시간 숙성시킨 후 코팅용액으로 사용하였다. 이때 용액을 희석시키는 과정에서 가수분해를 위해서 첨가되는 물의 양이 박막의 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 H_2O 대 alkoxide의 몰비 즉, Rw(H_2O/alkoxide mol ratio)를 0~6 범위내에서 조절하여 첨가하였다.

$YMnO_3$ 박막을 제조하기 위한 기판은 기판배향이 박막의 결정상 거동에 미치는 영향에 대하여 조사하기 위하여 하부전극으로 Pt가 증착되어 있는 Pt(111)/Si와 Pt(200)/Si wafer를 사용하였다. 각 기판은 초음파세척기를 사용하여 아세톤, 증류수, 에탄올에 각 10분씩 세척한 뒤 사용하였다.

박막은 spin coating 기기(K-359 S-1, KYOWARIKEN Co.)를 사용하여 형성하였다. 박막의 두께는 코팅용액의 농도 및 스핀속도에 의해서 조정될 수 있다. 본 실험에서는

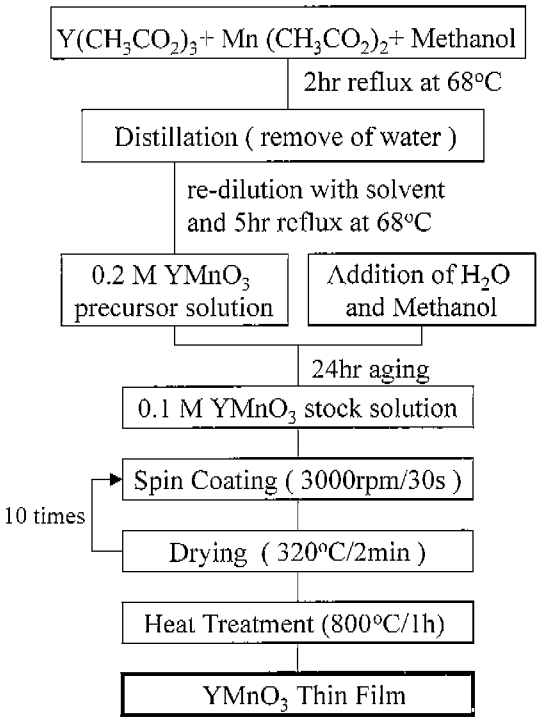

Fig. 1. Flow diagram for preparing $YMnO_3$ thin films by Sol-Gel process.

용액의 농도를 0.1 M로 고정한 경우 2000~5000 rpm에서 코팅을 시도해 본 결과, 3000 rpm에서 30sec 유지시킨 경우에 박막의 상태가 최적이었다. 제조된 박막은 320°C/2 min 중간 열처리를 행하였다.

제조된 박막의 열처리는 급열처리(rapid firing)방법[21,22]을 선택하였는데, 이는 열처리 로를 원하는 온도로 유지시킨 후 건조된 박막을 직접 집어넣고 일정한 시간동안 유지시킨 후 바로 로에서 꺼내는 방법이다. 이러한 급열처리방법을 이용하여 air 분위기(30 cc/min)의 tube로에서 800°C/1 hr 행하였다.

2.2. Y_2O_3 버퍼층의 제조

본 실험에서는 버퍼층 재료로서 Y_2O_3를 정하였다. Y_2O_3 버퍼층의 제조는 MOD(metal-organic decomposition)법을 이용하였다. 출발물질로는 $Y(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$ (yttrium acetate hydrate, 99.9%, Aldrich Co.)가 사용되었으며, 용매로서는 Methanol (CH_3OH, 99.9%, Aldrich Co.)을 사용하였다. 0.1 M 농도의 Y-metal acetate를 소량의 acetylacetone ($CH_3COCH_2COCH_3$)을 첨가함으로써 용해시킬 수 있었으며, 상온에서 3시간 교반시킨 후 코팅용액으로 사용하였다. 열처리는 급열처리방법을 이용하여 air 분위기(30 cc/min)의 tube 로에서 810°C/1 hr 행하였다.

2.3. 측정 및 분석

합성된 박막의 결정학적 특성을 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(PW 3020, Philips Co.)를 사용하였다. 측정조건으로서는 Cu Kα선을 사용하였고, 가속전압 및 전류가 각각 40 kV 및 40 mA, 주사속도는 0.05°/sec, 주사범위는 2θ=10~60°이었다. 제조된 박막의 단면 미세구조는 주사전자현미경(S-4200, Hitachi Co.)을 이용하여 관찰하였다. 또한, $YMnO_3$ 박막을 이루고 있는 성분 중 및 Mn 산화상태를 확인하기 위하여 XPS(SPECS Co. EA-200)측정을 행하였으며, Kα source로는 Mg를 사용하였다.

제조된 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 시편에 상부전극을 증착시켜 metal-ferroelectric-metal(MFM) capacitor 구조로 만들었다. 이 때 상부전극은 직경 0.2 mm의 원형 dot를 가진 shadow mask를 이용하여 gold를 sputtering을 통하여 증착하였다. 이렇게 제조된 박막의 누설전류밀도(I-V) 특성은 electrometer (KEITHLEY Co.)를 사용하여 0~10 V범위 내에서 0.2 V씩 증가시키면서 측정하였다. P-E 이력곡선은 Precision Pro(Radiant Co.)를 이용해서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Y_2O_3 버퍼층의 특성

(111)면으로 우선 배향된 Y_2O_3 박막의 유전상수는 9이며, 1×10^{-8} A/cm^2(1 MV/cm의 electric field에서 측정된 값)의 낮은 누설전류밀도를 나타낸다고 보고되어있다.[3] 따라서, Y_2O_3 박막은 버퍼층으로 비교적 좋은 유전성질을 갖고 있으며, PLD(pulsed laser deposition)법에 의해 제조된 Y_2O_3 버퍼층 위에서 (0001)-epitaxial $YMnO_3$ 박막을 형성하였다고 Takeshi[3] 등이 보고하였다.

버퍼층으로 사용하기 위한 Y_2O_3 박막의 결정화 거동을 알아보기 위하여 1회 코팅하고, 810°C/1 hr 열처리된 박막의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때, 기판은 Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si와 Pt(200)/TiO_2/SiO_2/Si 기판이 사용되었다. Y_2O_3 박막은 기판의 배향성에 관계없이 29° 부근의 (222)면만이 형성되었으며, 다른 결정피크는 관찰되지 않았다. 또한 Y_2O_3 버퍼층의 단면 미세구조를 확인한 결과 (Fig. 3), 810°C에서 1 시간 열처리했을 때, 두께는 약 79 nm로 확인되었다.

3.2. $YMnO_3$ 박막의 결정상 분석

$YMnO_3$ 결정상에는 hexagonal과 orthorhombic의 2가지

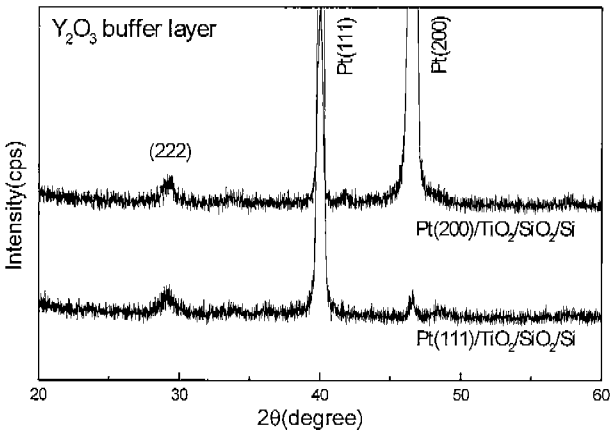

Fig. 2. X-ray patterns of Y_2O_3 buffer layers sintered at 810°C for 60 min with 1-cycle coating.

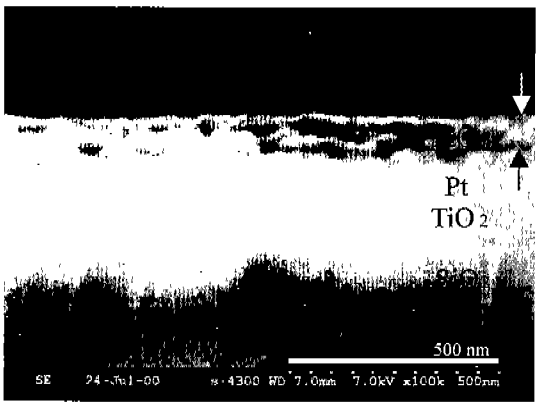

Fig. 3. SEM micrography of Y_2O_3 buffer layers sintered at 810°C for 60 min with 1-cycle coating on Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si substrate.

구조가 존재하는데, hexagonal 구조에서는 강유전성 및 반강유전성의 배열을 갖고 orthorhombic 구조에서는 강자성의 배열을 갖는다.[23,24] 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.[3,9,11,12]

Fig. 4는 $YMnO_3$ 전구체 용액을 $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판에 코팅한 후, 800°C에서 1시간 열처리하여 X-선 회절분석을 통하여 결정상을 관찰한 결과이다. 이때 가수분해를 위해서 첨가되는 물의 양 즉, Rw를 0~6 사이의 범위에서 변화시켰다. 버퍼층을 사용하지 않았을 경우(Fig. 4(a))에는 Rw 변화에 관계없이 모든 시편의 XRD 피크에서 hexagonal 구조를 나타내는 (002), (004)면은 매우 약하게 형성된 반면, 25.7°, 34°, 42.2°, 48.5° 위치의 (111), (200), (202), (023) 등 orthorhombic 구조를 나타내는 면들이 형성된 것으로 보아 33° 위치의 주피크[(112)면] 역시 orthorhombic 구조를 나타내는 결정 피크라고 판단되어진다. 따라서, Y_2O_3 버퍼층을 사용하지 않은 경우에는 Rw 변화에 영향을 받지 않았으며, 형성된 주 결정상이 orthorhombic-$YMnO_3$라고 판단된다. 반면에, Y_2O_3 버퍼층을 사용한 경우(Fig. 4(b))에는 Rw=0과 1에서는 c-축[(004)면] 우선 배향된 hexagonal-$YMnO_3$ 단일상을 형성하였다. 그러나, Rw가 3으로 증가되면서, c-축의 강도가 약해짐과 동시에 (111), (200), (202), (220), (023) 등 orthorhombic 구조를 나타내는 결정면들이 새로이 형성되는 것으로 보아 hexagonal 구조와 orthorhombic 구조가 혼재하는 결정상이 형성된 것으로 판단된다. Rw=6에서는 hexagonal 상의 c-축 강도가 약해지고, 주피크가 (004)면에서 (112)면으로 전이되면서 orthorhombic-$YMnO_3$ 결정상의 양이 많아짐을 알 수 있다. 따라서, Rw가 증가할수록 hexagonal 구조에서 orthorhombic 구조로의 상전이가 일어남을 알 수 있다. 이 결과로부터 Rw=0~6 범위 내에서는 Rw가 낮아질수록 c-축으로 우선 배향된 hexagonal-$YMnO_3$ 단일상 형성에 유리하다고 판단된다.

$Pt(200)/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판 위에 형성된 $YMnO_3$ 박막의 Rw 변화에 따른 결정화 거동을 알아보기 위하여 X-선 회절 분석을 행하여 Fig. 5에 나타내었다. 버퍼층을 사용하지

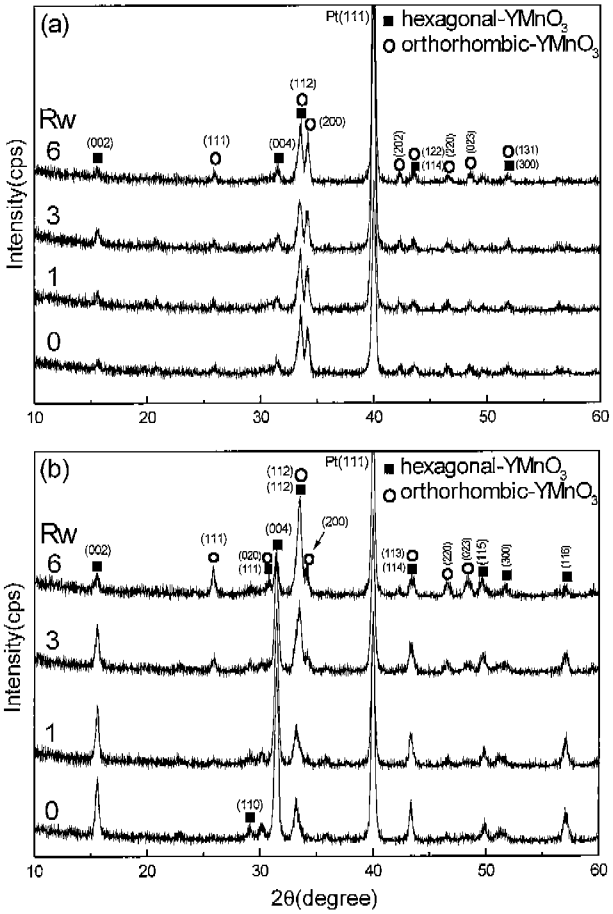

Fig. 4. X-ray patterns of $YMnO_3$ thin films sintered at 800°C for 60 min with various Rw of precursor solution on $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ substrate.
(a) without any buffer layer, (b) with Y_2O_3 buffer layer.

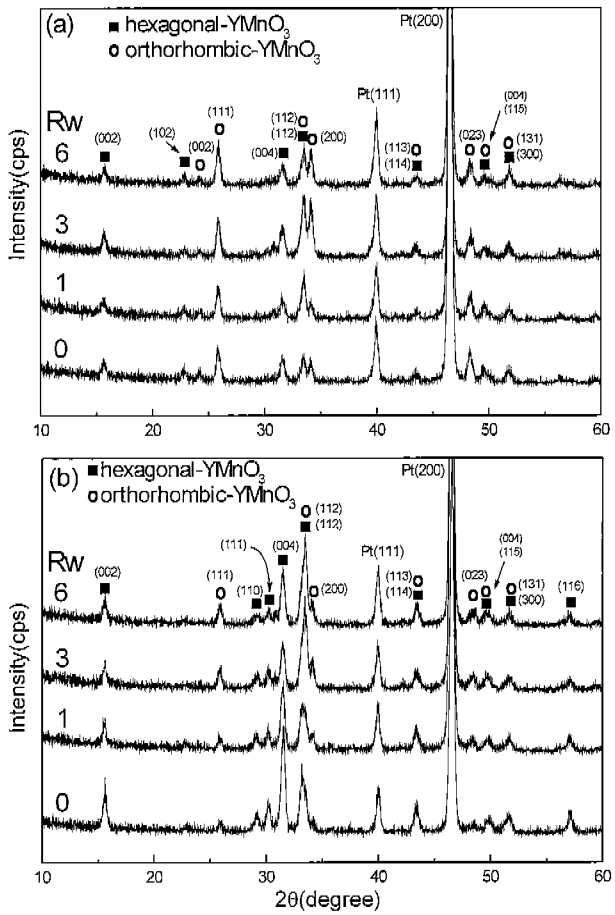

Fig. 5. X-ray patterns of $YMnO_3$ thin films sintered at 800°C for 60 min with various Rw of precursor solution on $Pt(200)/TiO_2/SiO_2/Si$ substrate.
(a) without any buffer layer, (b) with Y_2O_3 buffer layer.

않았을 경우(Fig. 5(a))에는 $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판에서와 마찬가지로 결정상들이 Rw 변화에 영향을 받지 않았다. 형성된 결정상들은 hexagonal과 orthorhombic-$YMnO_3$가 혼재되어 있으며, 상대강도를 비교해 보면 주 결정상이 orthorhombic-$YMnO_3$라고 판단된다. Y_2O_3 버퍼층을 사용한 경우(Fig. 5(b))에는 Rw=0에서는 25.7° 위치의 orthorhombic (111)면이 약하게 형성되었지만, c-축[(004)]면으로 우선 배향된 hexagonal-$YMnO_3$가 주 결정상으로 형성됨을 알 수 있다. 물의 첨가량이 Rw=3 이상으로 증가되었을 때에는 hexagonal 상의 주 피크가 (112)면으로 변화되면서 34° 위치에서도 orthorhombic (200)면이 새로이 형성되었다. 동시에, orthorhombic 구조 결정상의 피크강도가 세어지면서, orthorhombic 결정상이 hexagonal 결정상보다 우세해짐을 알 수 있다.

즉, Fig. 4와 5의 결과로부터, $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판에서 제조된 $YMnO_3$ 박막은 기판배향에 관계없이 버퍼층을 사용하지 않았을 경우에는 물 첨가량(Rw) 변화에 영향을 받지 않았지만, Y_2O_3 버퍼층을 사용한 경우에는 Rw 변화에 따라서 결정상이 변화되었다. 이와 같이 Y_2O_3 버퍼층이 $YMnO_3$ 박막의 결정 배향성 및 결정성장에 영향을 미치는 중요한 인자임을 확인하였다. 또한, Y_2O_3 버퍼층을 사용한 경우에 Rw=0~6 범위 내에서 Rw가 증가할수록 hexagonal 구조에서 orthorhombic 구조로 상전이가 일어나는 것으로 보아, Rw가 낮아질수록 hexagonal-$YMnO_3$ 형성에 유리하다고 판단된다.

기판변화에 따른 결과로부터 orthorhombic 구조의 (111)면이 혼재된 다결정의 hexagonal-$YMnO_3$가 주 결정상으로 형성된 $Pt(200)/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판(Fig. 5(b))보다는 $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판이(Fig. 4(b)) c-축 우선 배향된 hexagonal-$YMnO_3$ 단일상을 얻는데 유리하였다. 이러한 결론은 Fig. 4, 5에서부터 확인할 수 있듯이 Rw=0~1 범위내에서만 적용된다.

Fig. 6은 Rw=1로 고정시키고 800°C/1시간 열처리한 $YMnO_3$ 박막의 단면 미세구조이다. 이때, Y_2O_3 버퍼층은 사용하지 않았으며, 사용된 기판은 $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ 이었다. 이로부터 $YMnO_3$ 박막의 두께는 약 187 nm로 측정되었다.

3.3. $YMnO_3$ 박막의 표면 조성 및 Mn 산화상태 분석

$YMnO_3$ 박막을 공기 또는 산소 분위기에서 열처리 시, Mn 이온 중 일부가 Mn^{3+}에서 Mn^{4+}로 변화하며, Mn^{4+} 이온농도가 높아지면 캐리어 농도가 증가하므로 누설전류밀도가 높아진다고 보고되고 있다.[25]

따라서 본 실험에서는 Mn의 원자가 변화가 $YMnO_3$ 박막의 유전특성에 영향을 미치는 중요한 인자로 판단하여 $YMnO_3$ 박막에 대하여 Mn의 원자가 상태를 확인하기 위하여 XPS 측정을 행하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이때, 사용된 기판은 $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$이었다. Y_2O_3 버퍼층

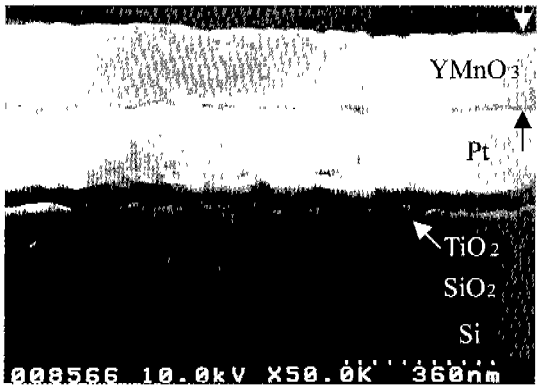

Fig. 6. SEM micrography of $YMnO_3$ thin films sintered at 800°C for 60 min without buffer layer on $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ substrate.

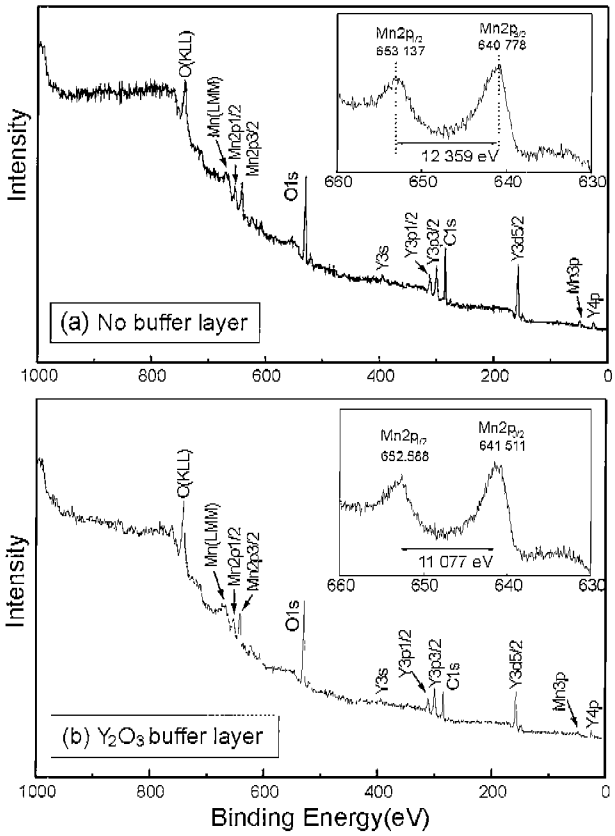

Fig. 7. XPS spectra of $YMnO_3$ thin films on $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ substrate (Rw=1). The insct is the XPS of Mn 2p state.

없이 기판위에 직접 형성된 $YMnO_3$ 박막의 경우(Fig. 7(a)), Mn $2P_{1/2}$와 Mn $2P_{3/2}$의 결합에너지 차이가 12.359 eV를 나타내었다. 반면에, Y_2O_3 버퍼층이 삽입된 시편의 경우(Fig. 7(b)), Mn $2P_{1/2}$와 Mn $2P_{3/2}$의 결합에너지 차이가 11.077 eV를 나타냄으로써, Y_2O_3 버퍼층 유·무에 따라서 전이금속인 Mn의 원자가가 변화하는 것으로 확인되었다.

박막내의 Mn 산화상태를 더욱 자세히 분석하기 위하여

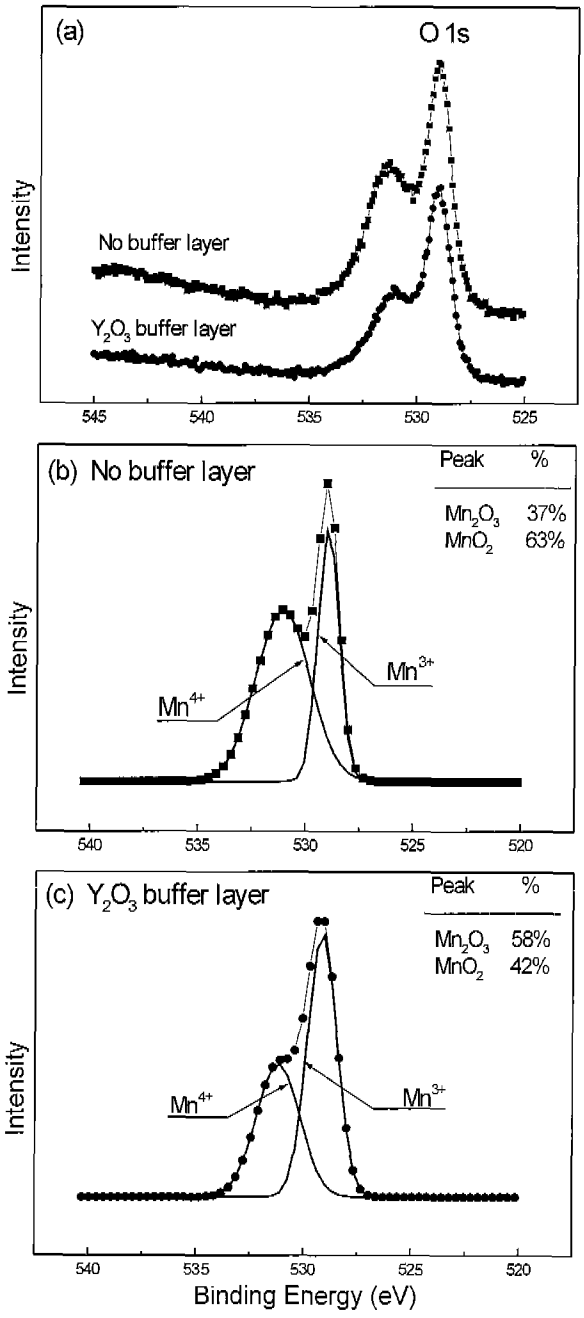

Fig. 8. XPS spectra of O 1s of the thin films on Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si substrate. (a) raw spectra, (b) No buffer layer, (c) Y_2O_3 buffer layer.

Fig. 7의 XPS 결과에서 O 1s 피크 부분만을 확대하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 Y_2O_3 버퍼층 유·무에 따른 2개 $YMnO_3$ 박막 시편에 대하여 함께 나타낸 그림이며, Fig. 8(b) 및 (c)는 각각 시편의 XPS O 1s 피크부분에 대하여, 2개의 gaussian 함수형태의 피크로 분리한 그림이다. 분리된 2개의 피크 중 왼쪽 것은 Mn^{4+}, 오른쪽 것은 Mn^{3+} 이온에 대한 피크를 나타낸다. Fig. 8(b), (c)의 우 상단에 Mn 산화물 %는 분리된 gaussian 함수 피크들의 면적으로부터 구한 Mn_2O_3와 MnO_2의 상대적인 %양이다. 일반적으로 전이금속을 갖는 산화물들은 산소 결핍상태이지만, $YMnO_3$는 공기 중에서 열처리 시 산소 과잉상태가 된다고 알려져 있으며[25] 또한, 산소 과잉상태에서 $YMnO_3$ 내의 Mn은 3+~4+ 사이의 원자가를 갖는다고 보고되고 있다.[25] 따라서, Mn^{3+}와 Mn^{4+}의 비율계산 시 MnO 즉, Mn^{2+} 이온의 존재는 무시하였다. 따라서 Mn^{3+} 이온비율(또는 Mn_2O_3)은 다음 식으로 계산된다.

$$\% \text{ of } Mn^{3+} = \frac{Mn^{3+}}{Mn^{3+}+Mn^{4+}} \times 100 \quad (1)$$

버퍼층 없이 형성시킨 $YMnO_3$ 박막 시편(Fig. 8(b))에서는 Mn^{3+} 이온이 37%로 Mn^{4+} 이온의 양이 더 많이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는, X-선 회절분석 결과(Fig. 4(a))에서 확인하였듯이 orthorhombic 구조의 결정상이 주로 형성된 것에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, orthorhombic $YMnO_3$는 hexagonal 구조에 비하여 산소과잉 상태가 되어 양이온, 특히 Mn의 원자가를 상승(높은 산화상태)시키는 것으로 판단된다. Y_2O_3 버퍼층 위에 제조된 $YMnO_3$ 박막의 경우(Fig. 8(c))에는, Mn^{3+} 이온비율이 58%를 나타냄으로써, 버퍼층을 사용하지 않은 경우에 비하여, Mn^{3+} 이온의 양은 더 많은 것을 알 수 있다. 이 결과 역시 X-선 회절 분석 결과(Fig. 4(b))와 연관시켜보면, 형성된 결정상 종류와 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉, 버퍼층 위에 형성된 $YMnO_3$는 c-축 우선 배향된 hexagonal-$YMnO_3$ 결정상이 주 결정상으로서 hexagonal-$YMnO_3$ 형성시, 산소결핍이 발생하고 따라서 Mn 원자가 감소(낮은 산화상태)가 일어나는 것으로 보인다. 그러나 이러한 분석에 대한 타당성은 좀 더 깊이있는 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

버퍼층 위에 형성된 $YMnO_3$가 주상이 hexagonal 구조이고, Mn 이온 중에서 Mn^{3+}가 우세함에도 불구하고, 여전히 Mn^{4+} 이온이 42% 존재하고 있음이 흥미롭다. $YMnO_3$ 강유전체 박막의 누설전류 특성은 Mn^{4+} 이온비율이 높을수록 저하되기 때문에 향후, 열처리 분위기를 환원 분위기 또는 진공 분위기로 맞추어 주게 되면 누설전류 특성의 향상을 기대해 볼 수 있기 때문이다. Pb(Zr,Ti)O_3(PZT), $SrBi_2Ti_2O_9$ (SBT) 등과 같은 강유전체 박막들은 주로 백금과 같은 금속 위에서는 MFM 구조로 형성되어 비교적 양호한 강유전성을 나타내고 있지만, $YMnO_3$ 박막에 대하여 MFM 구조에 관한 연구결과가 별로 발표되지 않는 것은 전이금속인 Mn의 원자가 변화에 의한 박막의 물성 저하에 기인한 것이라고 판단된다.

3.4. $YMnO_3$ 박막의 전기적 특성

Fig. 9는 Rw를 1로 고정시키고, 800°C, 1시간 열처리하여 제조된 $YMnO_3$ 박막의 누설전류밀도를 Y_2O_3 버퍼층 유·무에 따라서 나타내었다. 본 실험에서 제조된 박막의

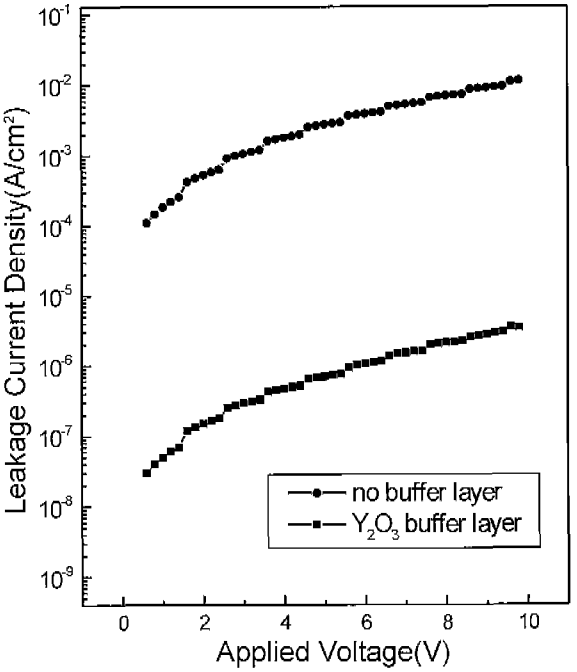

Fig. 9. Leakage current density of $YMnO_3$ thin films sintered at 800°C for 60 min on $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ substrate (Rw=1).

경우, 10 V의 인가전압까지도 절연파괴현상이 관찰되지 않았으며, 0~10 V 범위 내에서 인가전압을 증가하면 누설전류밀도는 급격하게 증가함을 알 수 있다. Y_2O_3 버퍼층을 사용하지 않은 $YMnO_3$ 박막 시편의 누설전류밀도는 5 V에서 2.78×10^{-3} A/cm^{2}의 값을 나타내었다. 반면에, Y_2O_3 버퍼층 위에 형성된 시편의 경우, 누설전류 밀도는 5 V에서 7.00×10^{-7} A/cm^{2}의 값을 나타내어, 버퍼층 삽입이 $YMnO_3$의 누설전류밀도 특성을 향상시킴을 알 수 있다. 이러한 결과는 XPS 분석 결과(Fig. 8)에서 논한 바와 같이 Y_2O_3 버퍼층 위에 형성된 $YMnO_3$ 박막에서는 누설전류밀도를 증가시키는 Mn^{4+} 이온농도가 감소함으로써 누설전류 특성이 향상된 것이라고 판단된다. 본 실험에서는 박막의 열처리 시, 공기 분위기에서 행하였음에도 불구하고 Y_2O_3 버퍼층 위에 $YMnO_3$를 제조함으로써 버퍼층을 사용하지 않은 시편의 경우보다 4 order 정도의 누설전류밀도 감소를 나타내어 비교적 우수한 누설전류밀도 특성을 나타내었다. 따라서 향후 열처리 분위기를 진공이나 환원으로 바꿔 실험을 행할 경우, 더욱 우수한 누설전류 특성을 얻을 수 있으리라 기대된다.

Fig. 10은 $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판위에 형성된 $YMnO_3$ 박막의 P-E 이력곡선을 Y_2O_3 버퍼층 유·무에 따라서 나타내었다. 버퍼층 없이 기판에 직접 제조된 $YMnO_3$ 박막 경우에는 이력곡선이 형성되지 않았는데 이를, X-선 회절분석 결과 Fig. 4(a)와 연계시켜보면, 주 결정상으로 형성된 orthorhombic 구조가 강유전성이 아닌 강자성 특성을 나타내기 때문에 분극이 억제되어 이력곡선을 나타내지 못한 것

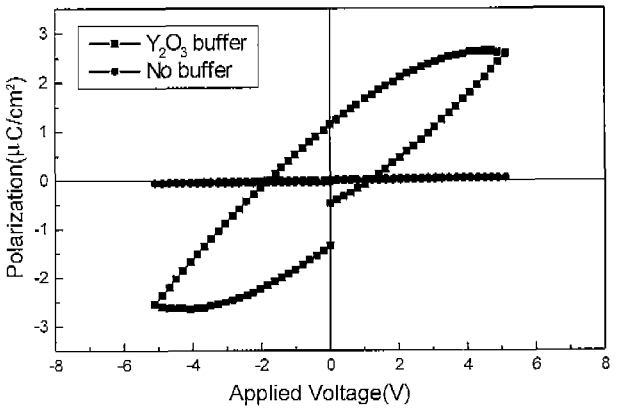

Fig. 10. Hysperesis loop of $YMnO_3$ thin films sintered at 800°C for 60 min on $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ substrate (Rw=1).

으로 판단된다. 반면에, Y_2O_3 버퍼층 위에 형성된 $YMnO_3$는 c-축 배향된 hexagonal 단일 결정상이 형성되었고(Fig. 4(b)), hexagonal 구조는 강유전성 배열이므로 이력곡선이 형성되었다고 생각된다. 본 실험에서 제조된 박막의 이력곡선이 완전한 포화를 이루지는 않았으나 강유전 특성을 나타내는 곡선이 형성되었다고 판단되며, 이때 잔류분극(Pr)과 항전계(Ec)는 각각 1.14 μC/cm^2, 78.2 kV/cm의 값으로 측정되었다.

4. 결 론

MOD법에 의해 Y_2O_3 버퍼층을 $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판 위에 제조하고, 그 위에 졸-겔법을 이용하여 $YMnO_3$ 박막을 제조하였다. 기판의 종류와 수화조건(Rw) 변화가 $YMnO_3$ 박막의 결정화 거동에 미치는 영향 및 Y_2O_3 버퍼층 유·무에 따른 Mn의 산화상태와 유전특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 버퍼층으로 사용하기 위한 Y_2O_3 박막은 기판의 종류에 관계없이 (222)면 배향된 결정상이 얻어졌으며, 두께는 약 79 nm였다.

2. X-선 회절 분석결과, Y_2O_3 버퍼층 없이 제조된 $YMnO_3$ 박막의 경우에는 기판의 종류와 Rw 변화에 영향을 받지 않고 orthorhombic-$YMnO_3$가 주 결정상으로 형성되었다. Y_2O_3 버퍼층을 사용한 경우에는 Rw=0~6 범위내에서 Rw 변화에 따라서 결정상이 변화되었으며 Rw가 낮아질수록 hexagonal-$YMnO_3$ 형성에 유리하였다. Rw≤1 범위에서 c-축 우선 배향된 hexagonal-$YMnO_3$ 단일상이 형성되었다. 또한 $Pt(111)/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판이 $Pt(200)/TiO_2/SiO_2/Si$ 기판에 비하여 c-축 우선 배향된 hexagonal 결정상을 얻는데 유리하였다.

3. XPS 분석 결과, 버퍼층 없이 제조된 $YMnO_3$에서는 Mn^{4+} 이온비율이 Mn^{3+} 보다 많이 존재한 반면, Y_2O_3 버퍼층이 사용된 경우에는 Mn^{3+} 이온비율이 더 높게 측정되었

다. 즉, Y_2O_3 버퍼층이 누설전류 특성저하의 원인을 제공하는 Mn^{4+} 이온농도를 억제하였으며 이 결과, Y_2O_3 버퍼층이 사용된 시편의 누설전류밀도는 7.00×10^{-7} A/cm^2(at 5 V)로서 버퍼층 없이 제조된 시편의 2.78×10^{-3} A/cm^2 보다 4 order 낮은 우수한 특성을 나타내었다.

4. 전기적 특성 측정 결과, 버퍼층 없이 제조된 $YMnO_3$ 시편의 경우, P-E 이력곡선은 형성되지 않았으며 이는 주상이 강자성을 나타내는 orthorhombic 구조를 갖기 때문이다. Y_2O_3 버퍼층이 삽입된 시편의 경우, 잔류분극과 항전계가 각각 1.14 μC/cm^2, 78.2 kV/cm인 강유전 특성을 보여주는 이력곡선을 나타내었다.

5. 본 실험에서 제조된 Y_2O_3 버퍼층은 hexagonal-$YMnO_3$ 형성에 중요한 역할을 하였으며, 유전특성 향상에도 도움을 주는 것으로 판명되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원(98-0300-07-01-3)에 의해 수행되었기에 이에 감사드리며, 아울러 P-E 이력곡선 측정에 도움을 주신 인하대학교의 고태경 교수님께 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. Bondurant, "Ferroelectric RAM Memory Family for Critical Data Storage," *ibid.*, 212-215 (1989).
2. A. Nobuaki, F. Norifumi, Y. Takeshi and I. Taichiro, "Formation of $YMnO_3$ Films directly on Si Substrate," *J. Crystal Growth.*, **174**, 796-800 (1997).
3. Y. Takeshi, F. Norifumi, A. Nobuaki, H. Kouzo, T. Shigeki, K. Keisuke and I. Taichiro, "Fabrication of $YMnO_3$ Thin Films on Si Substrates by a Pulsed Laser Deposition Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5921-5924 (1997).
4. F. Norifumi, A. Shu-ichiro, A. Nobuki and Y. Takeshi, "Growth mechanism of $YMnO_3$ Film as a New Candidate for Nonvolatile Memory Devices," *J. Appl. Phys.*, **80**(12), 6497-6501 (1996).
5. S. Tamaki, F. Norifumi, Y. Shigeki, Y. Takeshi and I. Taichiro "Effects of Stoichiometry and A-site Substitution on the Electrical Properties of Ferroelectric $YMnO_3$," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5280-5284 (1998).
6. I. Shogo, S. Shigeto, T. Eisuke and I. Hiroshi, "Epitaxial Growth of Ferroelectric $YMnO_3$ Thin Films on Si(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy," (in Jpn.), *J. Appl. Phys.*, **37**, 6497-6501 (1998).
7. E. F. Bertaut, F. Forrat and P. H. Fang, *Compt. Rend.*, **256** (1963).
8. F. Norifumi, I. Tadashi, Y. Takeshi and I. Taichiro, "Epitaxially Grown $YMnO_3$ Film: New Candidate for Nonvolatile Memory Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **69**(7), 1011-1013 (1996).
9. H. N. Lee, Y. T. Kim and Y. K. Park, "Memory Window of C-axis Oriented Ferroelectric $YMnO_3$ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **74**(25), 3887-3889 (1998).
10. H. N. Lee, Y. T. Kim and S. H. Choh, "Comparison of Memory Effect between $YMnO_3$ and $SrBi_2Ti_2O_9$ Ferroelectric Thin Films Deposited on Si Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **76**(8), 1066-1068 (2000).
11. Y. Takeshi, F. Norifumi and I. Taichiro, "Ferroelectrics Properties of C-oriented $YMnO_3$ Films Deposited on Si Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(3), 414-416 (1998).
12. W. C. Yi, J. S. Choc, C. R. Moon, S. I. Kwun and J. G. Yoon, "Ferroelectric Characterization of Highly (0001)-oriented $YMnO_3$ Thin Films Grown by Chemical Solution Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(7), 903-905 (1998).
13. F. Norifumi, T. Ilirofumi, K. Hiroya and T. Kiyoharu, "$YMnO_3$ Thin Films Prepared from Solution for Non Volatile Memory Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1601-L1603 (1997).
14. H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, "Microstructure and Dielectric Properties of $YMnO_3$ Thin Films Prepared by Dip-Coating," *J. Am. Soc.*, **81**(5), 1357-60 (1998).
15. H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, "Lowering the Crystallzation Temperature of $YMnO_3$ Thin Films by the Sol-Gel Method Using an Yttrium Alkoxide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L5448-5451 (1999).
16. 김제헌, 강승구, 김응수, 김유택, 심광보, "Metal-Organic Decomposition법에 의한 강 유전성 $YMnO_3$ 박막의 제조 및 특성," 한국세라믹학회지, **37**(7), 665-672 (2000).
17. Ceramic Films and Coating ; pp. 224-347, Ed. by J. B. Wachtmn and R. A. Haber, Noyes Pub., Park Ridge, NJ (1992).
18. 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).
19. 이병우, "MOD법에 의한 ITO 투광성 도전박막의 제조 및 물성," 한국요업학회지, **35**(4), 385-391 (1998).
20. 주진경, 송석표, 김병호, "솔-젤법을 이용한 Bismuth Layered Structure를 가진 강유 전성 박막의 제조 및 특성평가에 관한 연구," 한국요업학회지, **35**(9), 945-952 (1998).
21. C. C. Hsueh and M. L. Meacartney, "Microstructural Development and Dielectrical Properties of Sol-Gel Prepared Lead Ziconate-Titanate Thin Films," *J. Mater. Res.*, **6**(10), 2208-2217 (1991).
22. L. F. Fransis, Y. J. Oh and D. A. Payne, "Sol-gel Processing and Properties of Lead Magnesium Niobate Powders and Thin Layers," *J. Mat. Sci.*, **25**. 5007-5013 (1990).
23. 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 $YMnO_3$: Experiment and Lattice-dynamical Calculations," *Phys. Rev.*, **56**(5), 2488-2494 (1997).
24. 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 $YMnO_3$ and $LaMnO_3$," *Phys. Rev.*, **57**(5), 2872-2877 (1998).
25. H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, "Ferroelectricity of $YMnO_3$ Thin Films Prepared via Solution," *Appl. Phys. Lett.*, **75**(5), 719-721 (1999).