

## 유기금속화학증착법에 의한 $YMnO_3$ 박막 제조 및 전기적 특성

김응수<sup>†</sup> · 노승현 · 김유택 · 강승구 · 심광보\*

경기대학교 재료공학과

\*한양대학교 세라믹공학과

(2001년 3월 14일 접수; 2001년 4월 19일 승인)

### Preparation and Electrical Properties of $YMnO_3$ Thin Film by MOCVD Method

Eung Soo Kim<sup>†</sup>, Seung Hyun Noh, Yoo Taek Kim, Seung Gu Kang 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 March 14, 2001; Accepted April 19, 2001)

#### 초 록

유기 화학 기상 증착법(MOCVD)을 이용하여 반응기체  $O_2$ 의 양 및 Y와 Mn의 운반기체 비(Y/Mn)를 변화시켜가며 Si(100) 기판 위에서 MFSFET(metal-ferroelectric-semiconductor field effect transistor) 구조의  $YMnO_3$  박막을 증착하였다. 반응기체  $O_2$ 의 양이 150 sccm일 때 Y/Mn=2와 3인 경우 단일상의 육방정계  $YMnO_3$  박막이 형성되었다.  $YMnO_3$  박막의 전기적 특성은 사방정계  $YMnO_3$  박막에서는 나타나지 않았으나, 육방정계  $YMnO_3$  박막의 경우 결정립 크기에 영향을 받아 단일상의 육방정계  $YMnO_3$  박막 중 결정립 크기가 150 nm~200 nm(Y/Mn=2)인 경우에는 잔류분극이  $100 \text{ nC/cm}^2$ 인 P-E 이력곡선의 특성을 나타내었다.

#### ABSTRACT

MFSFET (metal-ferroelectric-semiconductor field effect transistor)-type of  $YMnO_3$  thin films were fabricated on Si(100) substrates with various reaction gas ( $O_2$ ) flow rates and carrier gas flow rates of Y and Mn (Y/Mn) by a Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) method. For the reaction gas ( $O_2$ ) flow rate of 150 sccm, the single phase of hexagonal  $YMnO_3$  thin films was deposited if the ratio of Y/Mn equals 2 and/or 3. Electrical properties of  $YMnO_3$  thin films depended on the phases and grain size of the thin film. The single phase of hexagonal  $YMnO_3$  thin films with 150 nm-200 nm grain size (Y/Mn=2) showed a P-E hysteresis loop and  $100 \text{ nC/cm}^2$  of the remnant polarization.

**Key words :** FeRAM, Ferroelectric, MOCVD,  $YMnO_3$ , Grain size

#### 1. 서 론

최근, 강유전체 박막을 ferroelectric random access memory(FerRAM)의 비휘발성 메모리 소자에 적용하기 위하여 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-8)</sup> 강유전 특성이 우수한 PZT( $PbZrTiO_3$ )나 SBT( $SrBi_2Ta_2O_9$ ) 박막은 Pb와 Bi와 같은 휘발성 물질을 포함하고 있기 때문에 휘발원소를 포함하지 않고, 낮은 유전상수와 한 방향 분극을 가지고 있어야 하는 비휘발성 메모리 소자에 적용이 곤란하다.<sup>1)</sup> 강유전성을 나타내는  $ReMnO_3$ (Re : rear earth)는 휘발성분을 포함하고 있지 않을 뿐만 아니라,  $ReMnO_3$ 의 희토류 금속 물질은 강력한 환원제이므로 Si기판의 자연 산화(native oxide)의

생성 억제와 제거에도 기여할 것으로 기대된다.<sup>8)</sup> 그러므로, 비휘발성 기억소자의 응용을 위하여  $ReMnO_3$ 계의 여러 물질 중 강유전 특성이 우수한  $YMnO_3$ 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>6,7)</sup>  $YMnO_3$ 에 대한 연구는 단결정의 유전 특성이 보고<sup>2)</sup>된 이후로 주로 결정구조에 관한 연구<sup>3,4)</sup>가 활발히 진행되었으며, 최근에 강유전 특성<sup>5-10)</sup>을 pulsed laser deposition,<sup>9,12,13)</sup> sputtering,<sup>9)</sup> MBE,<sup>1)</sup> chemical solution deposition,<sup>14)</sup> metal organic deposition<sup>11)</sup> 등 다양한 증착 방법을 이용하여  $YMnO_3$  박막의 전기적 특성이 보고되고 있다.

$YMnO_3$ 는 육방정계(hexagonal)와 사방정계(orthorhombic)의 두가지 결정구조를 가지고 있으며 육방정계(hexagonal) 구조에서는 강유전성 및 반강자성의 성질을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>2,4)</sup> 그러나,  $YMnO_3$  박막은 강유전성을

<sup>†</sup>Corresponding author : eskim@kuic.kyonggi.ac.kr

나타내는 결정축(ferroelectric axis)인 (0001) c-축의 우선 배향을 갖거나, 에피택셜(epitaxial) 성장된 박막이 다결정 박막보다 낮은 인가 전계와 우수한 전기적 성질을 갖는다고 보고되고 있으므로 많은 연구들이 증착 방법 및 조건에 관심을 갖고 있다.<sup>6-14)</sup> c-축 우선 배향이나 에피택셜 박막의 성장을 위하여 기판의 변화나 산화제(oxidizing agent) 및 Y/Mn 비의 조절에 관한 연구가 보고되고 있으나 Mn이 여러 가지의 전자가를 가질 수 있는 물질이기에 그 화합물이 복잡하고 박막 조성시 단일상의 화합물 형성을 이루지 못하는 등의 어려움을 나타내었다.<sup>15)</sup> 그러나 금속유기화학기상 증착법은 다른 물리적 증착법보다 낮은 온도에서 증착이 가능하며, 조성제어가 용이하고, 균일하고 치밀한 박막을 형성할 수 있으므로 본 연구에서는 금속유기화학기상증착법을 이용하여  $\text{YMnO}_3$ 를 박막화하여 박막의 미세구조와 강유전 특성의 상관관계에 대해 조사하였다.

## 2. 실험방법

$\text{YMnO}_3$  박막은 cold-wall type, 수직형 MOCVD(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)장치에서 증착하였다.  $\text{YMnO}_3$  박막의 증착 전구체(precursor)로써 Y 전구체는 Yttrium tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionate)=Y(TMHD)<sub>3</sub>를 사용하였는데 이는 공기 중에 안정한 화합물이며, 취급도 용이하고, 알콕사이드(alkoxides)와는 달리 수분에 민감하지도 않으며 반복적인 승화에도 비교적 안정적이다. 그리고 Mn 전구체로는 낮은 온도에서 충분한 휘발도를 가지고, 액상이므로 조절이 용이하며, 용액의 안정화가 우수한 Methylcyclopentadienyl manganese Tricarbonyl(97%)=[(CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>]를 선정하여 사용하였다. 본 연구에서 운반 기체로는 N<sub>2</sub> 기체(99.9%), 반응 기체로는 O<sub>2</sub> 기체(99.99%)를 사용하였다. 반응관 내부 압력은 1 Torr 이하로 유지하였다. Y 전구체와 Mn 전구체를 각각 168°C와 20°C에서 승화시키고 용고 없이 반응관으로 이동하기 위하여 이송관의 온도를 168°C로 유지하였다.

증착에 사용된 기판은 Si(100)을 사용하였으며 기판의 세척은 일반적인 반도체 공정의 세척 방법을 사용하였다. Si(100) 기판을 TCE(Trichloro-ethylene)로 끓인 후 아세톤(Acetone)에 넣고 5분 이상 초음파 세척기에서 세척한 다음 에탄올(Ethanol)에 넣고 5분 이상 초음파 세척기에서 세척하고 증류수:과산화수소:암모니아=5:1:1에 넣고 초음파 세척기에서 5분 동안 세척하고 증류수:불산=5:1로 희석하여 5분간 유지하였다. 마지막으로 증류수로 세척하여 사용하였다.  $\text{YMnO}_3$  박막의 증착 조건은 700°C에서 2시간 증착하고 900°C에서 1시간 후열처리하였다. 증착 박막의 존재상 변화는 저각용 X-Ray Diffraction(Philips X'pert MPD, USA)를 통하여 조사하였고, 표면미세구조는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4300, Japan)

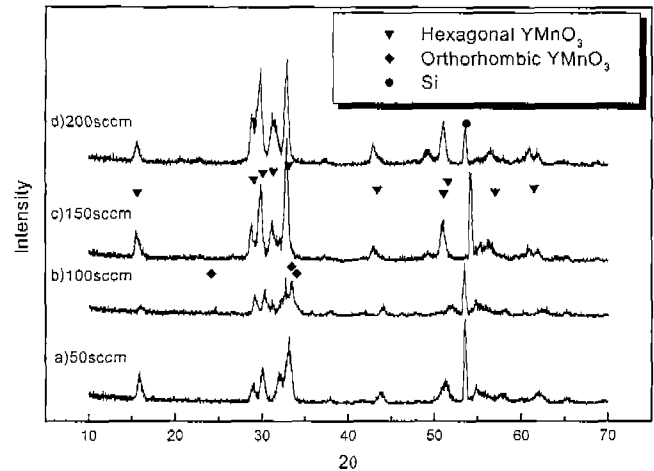


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{YMnO}_3$  deposited on Si(100) at 700°C for 2 h with various flow rates of O<sub>2</sub> gas and post annealed at 900°C for 1 h; a) 50 sccm, b) 100 sccm, c) 150 sccm and d) 200 sccm. (Y/Mn=3).

을 이용하여 관찰하였으며, SFM(Microscope TopoMetrix ACCUREX, USA)으로 증착 박막의 표면 거칠기를 확인하였다. 상부 전극은 스퍼터링(sputtering)법으로 지름이 0.62 mm인 Pt 전극을 증착하여 Pt/ $\text{YMnO}_3$ /Si의 MFS(Metal-Ferroelectric-Semiconductor) 구조를 형성한 후 Sawyer-Tower 회로 법을 이용하여 증착 박막의 이력 곡선을 측정하였다. 이 때 표준 축전기(reference capacitor)는 10 nF를 사용하였으며 주파수(frequency)는 60 Hz로 하였다. 누설전류밀도는 Electrometer(Keithley 617, USA)로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Si(100) 기판을 사용하여 Y 전구체와 Mn 전구체를 각각의 운반기체 N<sub>2</sub> 양의 비를 Y/Mn=3으로 하여 증착온도 700°C에서 반응기체 O<sub>2</sub> 양을 변화시켜 증착하고 900°C 후열 처리한  $\text{YMnO}_3$  박막의 XRD 분석 결과이다.

그림에서 확인할 수 있듯이 반응 기체인 O<sub>2</sub>의 유입량이 150 sccm 이상인 경우는 단일상의 육방정계  $\text{YMnO}_3$ 가 형성되었으나, O<sub>2</sub>의 유입량을 100 sccm 이하인 경우 사방정계와 육방정계  $\text{YMnO}_3$ 상이 혼재하였으므로 반응기체의 유입량 변화에 의해 기판에 증착된 박막의 존재상이 변화함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 육방정계와 사방정계가 혼재한  $\text{YMnO}_3$  박막과 단일상의 육방정계  $\text{YMnO}_3$ 의 전기적 특성인 P-E 이력 곡선을 측정된 결과이다. 기존의 보고된 바<sup>5-11)</sup>와 같이 사방정계  $\text{YMnO}_3$ 는 강유전 특성을 나타내지 않기 때문에 육방정계와 사방정계가 혼재한  $\text{YMnO}_3$  박막에서는 이력 곡선이 나타나지 않았으나 단일상의 육방정계  $\text{YMnO}_3$ 는 P-E의 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

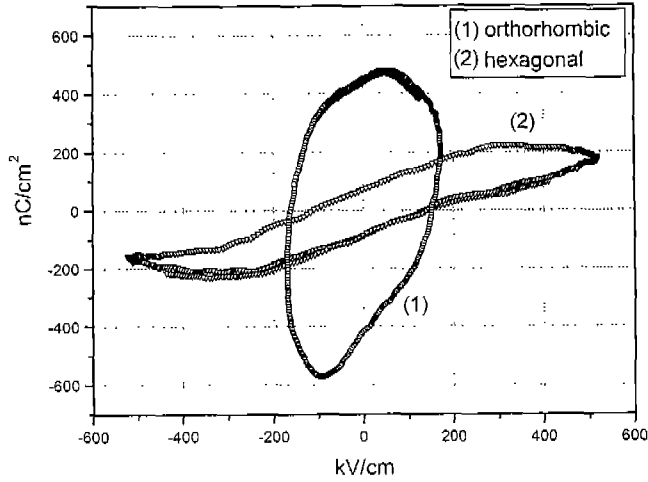


Fig. 2. Hysteresis loop of YMnO<sub>3</sub> thin films; (1) orthorhombic YMnO<sub>3</sub> and (2) hexagonal YMnO<sub>3</sub>.

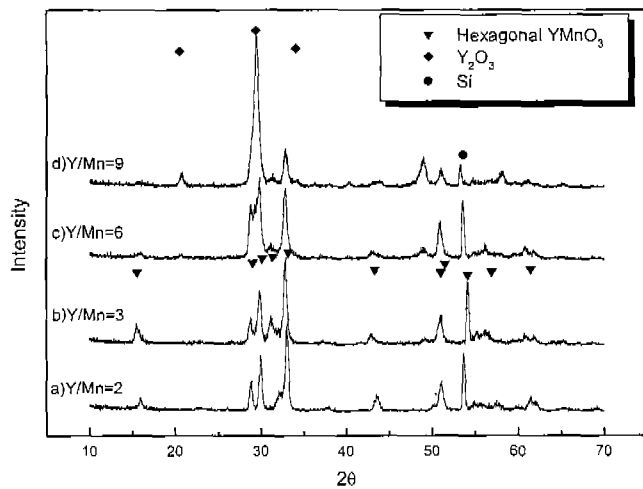
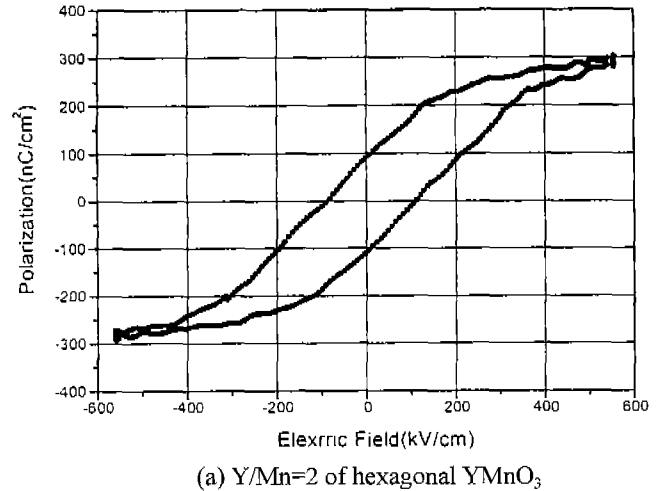
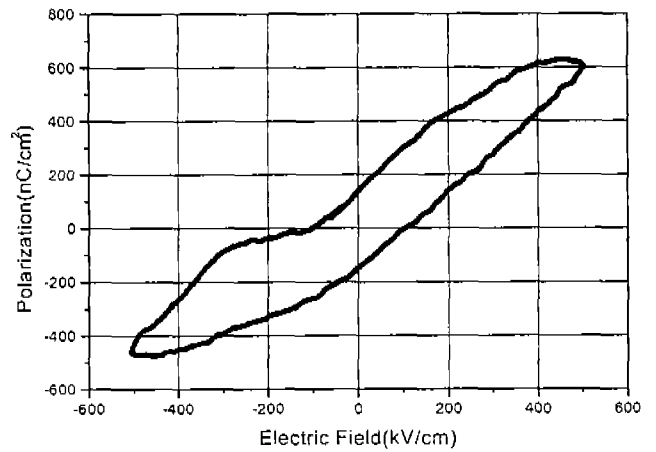


Fig. 3. XRD pattern of YMnO<sub>3</sub> thin films deposited on Si (100) at 700°C for 2 h and post annealed at 900°C for 1 h; a) Y/Mn=2, b) Y/Mn=3, c) Y/Mn=6 and d) Y/Mn=9.

Fig. 3은 Y와 Mn의 전구체를 각각의 운반기체 N<sub>2</sub> 양의 비(Y/Mn) 변화에 따른 증착 박막의 XRD 분석 결과이다. 이때 기판은 Si(100)를 사용하였으며, 증착온도는 700°C에서 2시간 동안 증착하고, 공기 중에 900°C에서 1시간 후열처리 하였다. Y/Mn=9인 경우와 Y/Mn=6인 경우는 Y 원료의 과량에 의한 2θ=29°에서 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (111)면 피크(peak)가 존재하여 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 YMnO<sub>3</sub>가 혼재함을 보였으며, Y/Mn=3인 경우 다결정의 육방정계 YMnO<sub>3</sub> 박막이 형성됨을 알 수 있었으며, Y/Mn=2인 경우도 다결정의 육방정계 YMnO<sub>3</sub>가 형성됨을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 Y과 Mn 원료 물질 각각의 운반기체 N<sub>2</sub> 양의 비(Y/Mn) 변화에 따른 증착 박막의 이력 곡선을 측정된 결과이다. Y/Mn=2인 경우 포화된 이력 곡선을 얻을 수 있었으며 잔류 분극(remnant polarization)이 100 nC/cm<sup>2</sup>의 값을 가짐으로 단결정의 c-축으로 배



(a) Y/Mn=2 of hexagonal YMnO<sub>3</sub>



(b) Y/Mn=3 of hexagonal YMnO<sub>3</sub>

Fig. 4. P-E hysteresis loop of hexagonal YMnO<sub>3</sub> thin film (a) Y/Mn=2 of hexagonal YMnO<sub>3</sub> and (b) Y/Mn=3 of hexagonal YMnO<sub>3</sub>.

향된 값보다는 작지만 기준에 보고된 PLD<sup>12,13</sup>나 MOD<sup>11</sup>) 방법보다 우수한 특성을 나타내었고, 이 값은 큰 값은 아니지만 MFSFET 구조의 적용(0.1 μC/cm<sup>2</sup>)이 가능하다. 그러나 Y/Mn=3인 경우 포화되지 않은 P-E 곡선을 나타내었다. Fig. 3의 XRD 분석 결과에서 확인할 수 있듯이 운반기체의 비가 Y/Mn=2와 Y/Mn=3인 경우 모두 육방정계 단일상 YMnO<sub>3</sub>가 존재하였으나 Fig. 4와 같이 P-E 이력곡선의 차이를 나타내고 있는 것은 Fig. 5, Fig. 6의 미세구조의 영향이라 판단된다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 Y/Mn=2인 경우 균일하고 치밀한 미세구조를 갖으며 결정립 크기도 약 150 nm~200 nm 정도이었다. 그러나 Y/Mn=3인 경우는 균일한 미세구조를 보였으나 결정립 크기가 40 nm~50 nm 정도 크기를 갖음을 확인할 수 있었다. Shimura 등<sup>15</sup>)이 보고한 바에 의하면 YMnO<sub>3</sub> 소결시편에 대하여 Y/Mn비가 1.00에서 0.92로 감소함에 따라 결정립 크기가 증가하였고, 이와 같이 결정립 크기가 작은 경우 이력 곡선이 포화되지

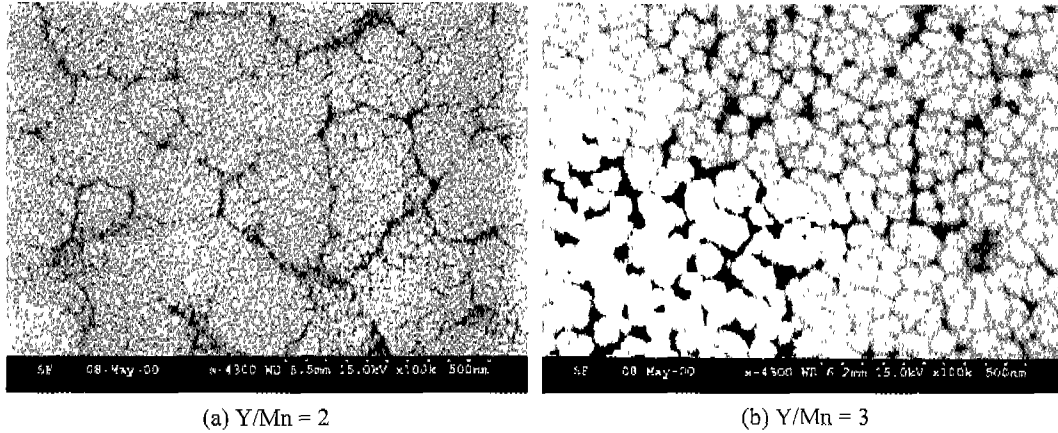


Fig. 5. SEM photographs of  $\text{YMnO}_3$  thin films deposited on Si (100) at  $700^\circ\text{C}$  for 2 h and post annealed at  $900^\circ\text{C}$  for 1 h.

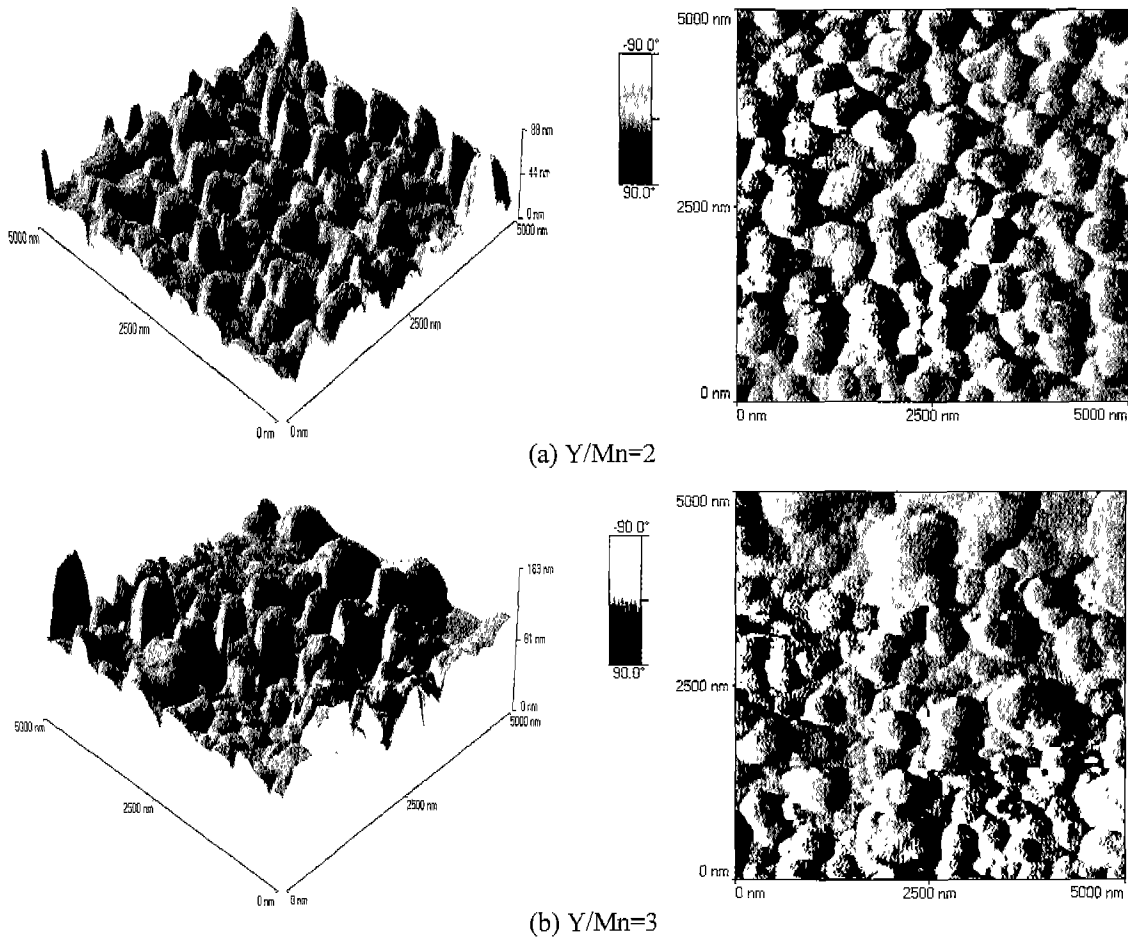


Fig. 6. SFM morphology of  $\text{YMnO}_3$  thin films deposited on Si (100) at  $700^\circ\text{C}$  for 2 h and post annealed at  $900^\circ\text{C}$  for 1 h; (a)  $\text{Y/Mn}=2$  and (b)  $\text{Y/Mn}=3$ .

않았으나, 균일하고 큰 결정립을 가진 경우 이력곡선이 포화에 영향을 주었다. Cheng 등<sup>15)</sup>은  $\text{BaTiO}_3$ 는 임계 결정립 크기( $\sim 120 \text{ nm}$ )이상에서 강유전 성질을 나타낸다고 보고하였

고, Desu 등<sup>16-18)</sup>에 의하면 PZT 강유전체 박막의 유전 특성은 박막의 두께에 상관없이 결정립의 균일성 및 크기에 영향을 받는다. 특히 결정립 크기 및 균일성은 강유전체의 분

역구조를 변화시켜 유전특성에 변화를 주게 되는데, 임계 크기 이하의 작은 결정립이나 과대 성장한 결정립은 유전 특성을 현저히 감소시킨다.<sup>17,18)</sup> 이와 같이 YMnO<sub>3</sub>도 임계 결정립 크기의 영향에 의해 강유전 특성인 P-E 이력곡선이 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 6는 Y과 Mn 원료 물질 각각의 운반기체 N<sub>2</sub> 양의 비(Y/Mn) 변화에 따른 증착 박막의 표면 거칠기를 SFM으로 확인한 결과이다. Y/Mn=2인 경우가 Y/Mn=3인 경우보다 더 균일한 표면 거칠기를 가짐을 확인할 수 있었다. 또한 단일상의 육방정계 YMnO<sub>3</sub> 박막의 누설 전류 밀도를 측정된 결과 10<sup>-8</sup> A/cm<sup>2</sup> 이하의 낮은 값을 가짐으로 확인할 수 있었으며, 사방정계와 육방정계가 혼재하는 YMnO<sub>3</sub>의 누설 전류 밀도는 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>으로 좋지 않은 특성을 나타내었다.

#### 4. 결 론

1. 유기금속화학 증착법으로 Y(TMHD)와 (CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>를 이용하여 Si(100) 기판 위에 증착된 YMnO<sub>3</sub> 박막을 반응기체 O<sub>2</sub>의 양과 Y와 Mn의 운반기체의 비(Y/Mn)에 따라 존재상이 변화되어 반응기체 O<sub>2</sub>의 양이 150 sccm일 때 Y/Mn=2와 3인 경우 단일상의 육방정계 YMnO<sub>3</sub>가 형성되었다.

2. YMnO<sub>3</sub> 박막의 전기적 특성은 박막의 존재상과 결정립 크기에 크게 의존하였다. 사방정계와 육방정계 YMnO<sub>3</sub>가 존재한 경우에는 강유전 특성을 나타내지 않았고, 단일상의 육방정계 YMnO<sub>3</sub>의 경우 강유전 특성인 P-E 이력 곡선을 나타내었다. 단일상의 육방정계 YMnO<sub>3</sub> 박막의 결정립 크기가 40 nm~50 nm(Y/Mn=3)인 경우 강유전 특성을 나타내지 않았으나, 결정립 크기가 150 nm~200 nm(Y/Mn=2)인 경우에는 잔류분극이 100 nC/cm<sup>2</sup>인 P-E 이력곡선의 특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구 지원(98-0300-07-01-3)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- S. Imada, S. Shouriki, E. Tokumitsu and H. Ishiwara, "Epitaxial Growth of Ferroelectric YMnO<sub>3</sub> Thin Films on Si (111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 6497-6501 (1998).
- Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue and C. W. Chu, "Coupling between the Ferroelectric and Antiferromagnetic Orders in YMnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, **56**(5), 2623-2626 (1997).
- H. L. Yakel and W. C. Koehler, "On the Crystal Structure of Manganese (III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium," *Acta cryst.*, **16**, 957-962 (1963).
- 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<sub>3</sub> and LaMnO<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B*, **57**(5), 2872-2877 (1998).
- H. Kataoka, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, "Microstructure and Dielectric Properties of YMnO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Dip-coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5), 1357-1360 (1998).
- 김제현, 강승구, 김응수, 김유탉, 심광보, "Metal-organic Decomposition법에 의한 강유전성 YMnO<sub>3</sub> 박막의 제조 및 특성," 한국세라믹학회지, **37**(7), 665-672 (2000).
- 김제현, 강승구, 은희테, "Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 제조한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 강유전 특성에 미치는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 버퍼층의 영향," 한국세라믹학회지, **37**(11), 1097-1104 (2000).
- 윤귀영, 김정석, 천채일, "YMnO<sub>3</sub> 강유전 박막의 열처리 분위기가 결정화 거동과 전기적 특성에 미치는 영향," 한국세라믹학회지, **37**(2), 168-173 (2000).
- H. N. Lee, Y. T. Kim and Y. K. Park, "Memory Window of Highly C-axis Oriented Ferroelectric YMnO<sub>3</sub> Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **74**(25), 3887-3889 (1999).
- T. Yoshimura, N. Fujimura, D. Ito and T. Ito, "Characterization of Ferroelectricity in Metal/Ferroelectric/Insulator/Semiconductor Structure by Pulsed C-V Measurement; Ferroelectricity in YMnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si Structure," *J. Appl. Phys.*, **87**(7), 3444-3449 (2000).
- N. Fujimura, H. Tanaka, H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Yoshimura, T. Ito and T. Minami, "YMnO<sub>3</sub> Thin Films Prepared from Solutions for Non Volatile Memory Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L1601-L1603 (1997).
- N. Fujimura, S. Azuma and N. Aoki *et al.*, "Growth Mechanism of YMnO<sub>3</sub> Film as a New Candidate for Nonvolatile Memory Devices," *J. Appl. Phys.*, **80**, 7084-7088 (1996).
- T. Yoshimura, N. Fujimura, N. Aoki and K. Hokayama, "Fabrication of YMnO<sub>3</sub> Thin Films on Si Substrates by a Pulsed Laser Deposition Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 5921-5924 (1997).
- W. C. Yi, J. S. Choe, C. R. Moon, S. I. Kwun and J. G. Yoon, "Ferroelectric Characterization of Highly (0001)-Oriented YMnO<sub>3</sub> Thin Films Grown by Chemical Solution Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(7), 903-905 (1998).
- T. Shimura, N. Fujimura, S. Yamamori, T. Yoshimura and T. Ito, "Effect of Stoichiometry and A-site Substitution on the Electrical Properties of Ferroelectric Y-MnO<sub>3</sub>," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 5280-5284, (1998).
- J. G. Cheng, X. J. Meng, B. Li, J. Tang *et al.*, "Ferroelectricity in Sol-gel Derived Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films Using a Highly Diluted Precursor Solution," *Appl. Phys. Lett.*, **75**(14), 2132-2134 (1999).
- I. K. Yoo, S. B. Desu and J. Xing, "Correlations among Degradations in Lead Zirconate Titanate Thin Film Capacitors," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **310**, 165-177 (1993).
- S. B. Desu, C. H. Peng and P. J. Schuele, "Size Effects in sputtered PZT Thin Films," MRS spring Meeting (1990).