

화학 기상 증착법으로 제조한 $\text{ReMnO}_3(\text{Re:Y, Ho, Er})$ 박막의 전기적 특성

김응수[†] · 채정훈 · 강승구

경기대학교 재료공학과

(2002년 4월 26일 접수; 2002년 5월 16일 승인)

Electrical Properties of $\text{ReMnO}_3(\text{Re:Y, Ho, Er})$ Thin Film Prepared by MOCVD Method

Eung Soo Kim[†], Jung Hoon Chae and Seung Gu Kang

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

(Received April 26, 2002; Accepted May 16, 2002)

초 록

MFS-FET(Metal-Ferroelectric-Semiconductor Field Effect Transistor) 구조의 비휘발성 기억소자용 $\text{ReMnO}_3(\text{Re:Y, Ho, Er})$ 박막을 금속 유기 화학 기상 증착법(MOCVD)으로 증착하였다. ReMnO_3 박막을 Si(100) 기판 위에 700°C -2시간 증착 시켜 결정화를 위해 대기 중에서 900°C -1시간 열처리 시 육방정계(hexagonal) 단일상의 ReMnO_3 박막을 형성하였다. 육방정계 단일상 구조에서 ReMnO_3 박막의 강유전 특성은 c-축 배향성에 의존하였으며, c-축 배향성이 우수한 YMnO_3 박막의 잔류 분극(Pr) 값은 105 nC/cm^2 로 가장 우수 하였다. 또한 누설 전류 밀도(leakage current density) 값은 미세구조의 결정립 크기에 의존하였으며, 결정립 크기가 $100\sim 150 \text{ nm}$ 인 YMnO_3 박막의 누설 전류 밀도 값은 인가전압 0.5 V 에서 10^{-8} A/cm^2 을 나타내었다.

ABSTRACT

$\text{ReMnO}_3(\text{Re:Y, Ho, Er})$ thin films were prepared by MOCVD method available to non-volatile memory device with MFS-FET structure. ReMnO_3 thin films were deposited on the Si(100) substrate at 700°C for 2 h. When the films were post-annealed at 900°C for 1 h in air, the single phase of hexagonal ReMnO_3 thin films were detected. Ferroelectric properties of ReMnO_3 thin films were dependent on the degree of c-axis orientation in the single phase of hexagonal structure and remnant polarization (Pr) of YMnO_3 thin films with high degree of c-axis orientation was 105 nC/cm^2 . Leakage current density was dependent on the grain size of microstructure and that of YMnO_3 thin films with grain size of $100\sim 150 \text{ nm}$ was 10^{-8} A/cm^2 at applied voltage of 0.5 V .

Key words : ReMnO_3 , Remanent polarization, MOCVD, Leakage current density, Degree of c-axis orientation

1. 서 론

$\text{ReMnO}_3(\text{Re:Y, Ho, Er})$ 는 1963년에 Bertaut *et al.*¹⁾이 최초로 연구하여 결정 구조, 강유전 특성 그리고 반강자성 특성에 대해 보고하였다. ABO_3 형태의 페로브스카이트(perovskite) ReMnO_3 는 육방정계(hexagonal)와 사방정계(orthorhombic)의 두 가지 결정구조를 가지고 있다. 육방정계 ReMnO_3 는 비대칭(noncentrosymmetrical)으로 자성체의 배열과 강유전체 배열이 공존하고 있으며, 사방정계의 ReMnO_3 구조는 대칭적(centrosymmetrical)으로 자성체의 배열은 존재하지만 강유전체 배열은 존재하지 않는 것으로 알려져 있다.

MFS-FET(Metal-Ferroelectric-Semiconductor Field Effect Transistor) 구조²⁾를 갖는 FeRAM을 형성하기 위해서는 무엇보다도 Si 기판 위에 강유전체 박막을 직접 제조 하는 것이 중요하다. 그러나, 산화물인 고유전율 강유전체 박막을 제조하는 하는 과정에서 박막과 Si 기판상의 계면에 저유전율(3~5)의 SiO_2 층이 생성됨으로써, 인가전압의 대부분이 저유전율 절연층에 걸려 Si 기판위에 직접 제조하기가 어렵다. 이러한 문제를 해결하기 위한 하나의 방법으로 기존의 고유전율 강유전체 대신에 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, ReMnO_3 등과 같은 저유전율 강유전체 박막을 사용하는 방법이 있다.³⁾

Fujimura *et al.*⁴⁾는 고밀도의 비휘발성 기억소자로 응용하기 위하여 ReMnO_3 박막을 제안하였다. 이러한 ReMnO_3 박막은 c-축으로 하나의 분극 축을 가지고 있으며, 무겁고 쉽게 산화되는 희토류 금속 물질인 Re 원소를 포함하고 있어 강유전체 박막과 기판사이의 Si층의 자연 산화

[†]Corresponding author : Eung Soo Kim

E-mail : eskim@kyonggi.ac.kr

Tel : +82-31-249-9764 Fax : +82-31-249-9775

(native oxide)의 생성 억제와 제거에도 효과적이다. 또한 Pb와 Bi와 같은 휘발원소를 포함하지 않아 화학당량의 불균형, 분극 피로 현상이나 기관과의 반응성 문제가 없는 비휘발성 기억소자에 대해 우수한 재료이다. 이러한 ReMnO₃ 박막 중 YMnO₃ 박막은 국내외적으로 많은 연구 결과가 보고⁵⁾되고 있으나 그 외 HoMnO₃ 박막 및 ErMnO₃ 박막에 대한 연구 결과는 아직 미흡한 실정이다.

본 실험에서는 다른 물리적 증착법보다 낮은 온도에서 증착이 가능하며, 조성 및 증착속도의 조절이 용이하고, 단차 피복성(step coverage)이 우수하여, 여러 증착 변수를 효율적으로 제어할 수 있는 금속 유기 화학 기상 증착법으로 Si(100) 기관 위에 ReMnO₃ 박막을 형성하여, ReMnO₃ 박막의 전기적 특성인 잔류 분극 특성과 누설 전류 특성에 영향을 미치는 박막의 c-축 배향성 및 미세구조에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 장치는 cold-wall type의 수직형을 사용했으며, ReMnO₃(Re:Y, Ho, Er) 박막을 형성하기 위한 출발 물질로 Re tris(2,2,6,6,-tetra-methyl-3,5-heptandionate)=Re(TMHD)₃ (98%, Aldrich, USA)와 Methylcyclopentadienyl manganese Tricarbonyl=[(CH₃C₅H₄)Mn(CO)₃] (97%, Aldrich, USA)를 사용했으며, 실험에서 사용된 반응 기체 O₂와 N₂ 기체들은 각각 99.99%, 99.9% 이상의 고순도를 사용하였다. 증착에 사용된 기관은 Si(100)을 사용하였으며, 기관의 세척은 일반적인 반도체 공정의 세척 방법⁶⁾을 이용하였다. Si 기관을 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 : HF = 5 : 1에서 5분간 유지한 후, 마지막으로 증류수로 세척하였다. Mn의 원료 물질은 상온(25°C)에서 bubbling시키고 응고 없이 반응 chamber로 이동하기 위하여 168°C로 가열하고 유지하였다. Re(Y, Ho, Er)의 출발물질은 168°C에서 승화시키고 Mn과 같이 응고 없이 이동하기 위하여 같은 온도로 가열하였다. ReMnO₃ 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 지름이 0.62 mm인 새도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 Au 전극을 스퍼터링(sputtering) 법으로 증착시켜 Au/ReMnO₃/Si 구조를 형성하였다. Sawyer-Tower 회로 법⁷⁾으로 박막의 이력곡선(hysteresis loop)을 측정하였고 이때 표준 축전기(reference capacitor)는 10 nF를 사용하였으며, 주파수(frequency)는 60 Hz로 하였다. 누설 전류 밀도(leakage current density)는 Electrometer(Keithley 617, USA)를 이용하였으며, 증착 박막의 결정상은 저각용 X-Ray Diffrac-

tion (Philips X'pert MPD, USA)를 이용하여 측정하였다. 표면 미세구조와 박막 두께는 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitach S-4200, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

RMnO₃(Re:Y, Ho, Er) 박막을 Si(100) 기관위에 700°C-2 시간 증착 시킨 후 대기 중에서 열처리 온도 900°C에서 열처리한 박막에 대한 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 900°C 이상에서 후열처리한 증착박막은 단일상의 육방정계 ReMnO₃ 박막이 형성되었다. 육방정계 ReMnO₃는 한축 분극인 (00l) 결정축을 가지고 있으며, 전계 인가 시 전계 방향과 분극 방향이 일치하여 박막의 배향성이 분극화에 중요한 인자로 작용한다. 또한, ReMnO₃ 박막에서 c-축 (00l)의 우선 배향이나 epitaxial 성장이 우수한 강유전 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ Hu *et al.*⁹⁾에 의하면, 박막의 우선배향성은 박막과 분말에서의 X-선회절피크의 상대강도를 이용하여 정량화할 수 있고, 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 본 연구에서 증착한 ReMnO₃ 박막의 (00l) peak인 c-축 우선 배향성 정도 *f*를 Table 1에 나타내었다.

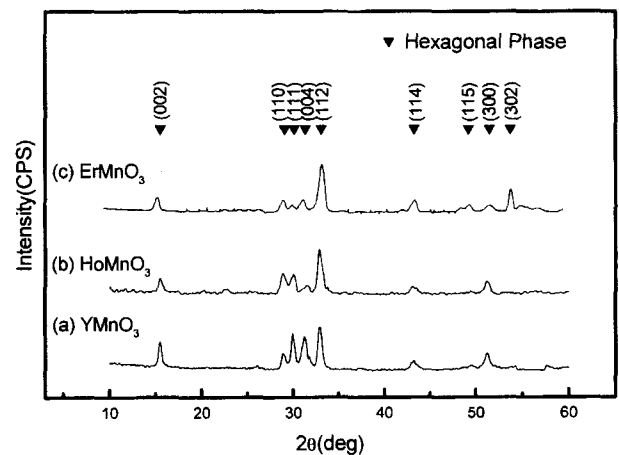


Fig. 1. XRD pattern of ReMnO₃ (Re:Y, Ho, Er) thin films deposited on Si(100) at 700°C for 2 h and post-annealed at 900°C for 1 h in air.

Table 1. The Degree of c-axis Orientation and Ferroelectric Characteristics of ReMnO₃(Re:Y, Ho, Er) Thin Films

Materials	$f = \frac{I_r^{film}(00l) - I_r^{powder}(00l)}{1 - I_r^{powder}(00l)}$	Pr (nC/cm ²)
YMnO ₃	0.219(22%)	105
HoMnO ₃	0.185(19%)	92
ErMnO ₃	0.045(5%)	-

* $I_r(00l) = I(00l) / \sum I(hkl)$

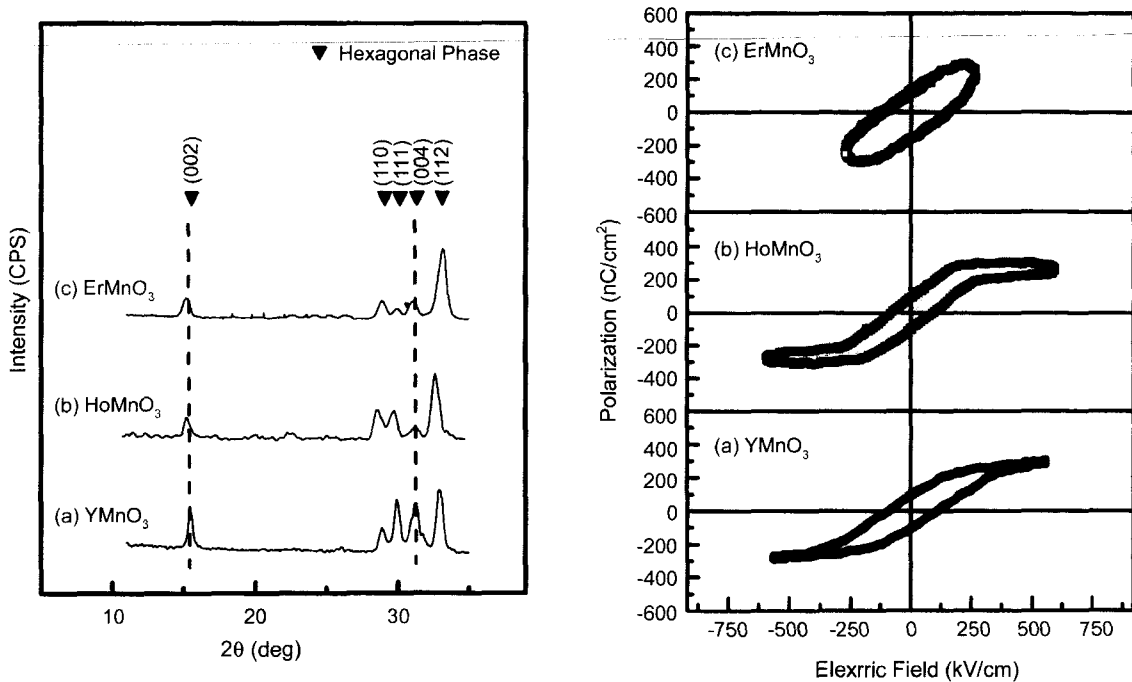


Fig. 2. XRD pattern of (00l) peak and hysteresis loop of ReMnO_3 (Re: Y, Ho, Er) thin films on Si(100) deposited at 700°C for 2 h and post-annealed at 900°C for 1 h in air.

$$f = \frac{I_r^{\text{film}}(00l) - I_r^{\text{powder}}(00l)}{1 - I_r^{\text{powder}}(00l)} \quad (1)$$

여기서, I_r^{film} 과 I_r^{powder} 는 ReMnO_3 박막과 분말의 상대 강도이며, 상대 강도는 $I_r(00l) = I(00l) / \sum I(hkl)$ 로 나타내어진다. 상대 강도 값은 2θ 범위 $10 \sim 60^\circ$ 안에 (00l) 강도 값을 $10 \sim 60^\circ$ 결정 peak 강도의 합으로 나눈 값이며, 분말의 상대강도 값은 JCPDS 카드[PDF#25-1079(YMnO_3), #25-1059(HoMnO_3), #14-0689(ErMnO_3)]의 값으로 정량화하였다. f 는 c-축 우선 배향성이 증가할수록 1에 가까운 값을 가지며 c-축 우선 배향성이 감소할수록 0에 가까운 값을 갖게 된다.

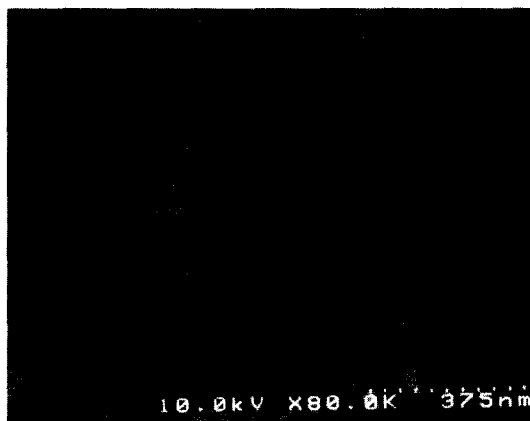
Fig. 2에 ReMnO_3 박막의 (002) peak과 (004) peak에 대한 XRD 결과와 강유전 특성의 이력곡선(hysteresis loop)을 나타내었다. 900°C 에서 열처리한 YMnO_3 박막의 c-축 배향성은 0.219로 가장 우수하였으며, 잔류 분극 값도 105 nC/cm^2 로 가장 높았다. ErMnO_3 박막의 c-축 배향성은 0.045로 가장 낮았으며, 이력 특성은 나타나지 않았다. 이러한 원인은 4%의 낮은 배향성으로 분극 특성을 나타내기 위해 분역(domain) 구조를 이루지 못하는 것으로 판단되어지며, 강유전 특성을 나타내는 기본 요소로 입자 크기에 따라 분역 크기 및 특성이 변하는 것으로 알려져 있다. 또한, 분역 크기를 결정하는 요소로는 depolarization energy와 분역 벽 에너지가 있다. 이와 같은 요소를 고려하여 Lines *et al.*¹⁰⁾은 단결정에서의 평형 분역 크기를 계산하였고, 강유전체 박막은 단결정과 달리 결정립계(grain

boundary)가 존재하며, 이는 전계 인가 시 분역 구조 형성에 자유로운 부피변화를 방해하여 응력 발생의 원인이 된다. 이러한 응력을 내부응력이라 한다.¹¹⁾ 따라서, ErMnO_3 박막에 경우 작은 결정립 크기로 인해 많은 결정립계가 존재하여 박막 내 내부 응력이 발생하여 c-축 배향성 및 분역 크기가 감소하여 이력곡선이 나타나지 않음을 알 수 있었다. 또한, c-축 배향성이 우수한 박막의 경우가 더 높은 잔류 분극 값을 나타내었다는 Yoshimura *et al.*¹²⁾ 결과와 일치한다. 그러므로 ReMnO_3 박막의 c-축 우선 배향성이 강유전 특성의 잔류 분극 값에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 ReMnO_3 박막의 미세구조를 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 육방정계 YMnO_3 박막은 $100 \sim 150 \text{ nm}$ 크기의 균일한 결정립으로 분포되어 있으며, 육방정계 ErMnO_3 박막의 미세구조는 $60 \sim 90 \text{ nm}$ 로 작은 결정립 크기를 나타내었다. 육방정계 HoMnO_3 박막은 $90 \sim 130 \text{ nm}$ 의 균일한 결정립 크기의 미세 구조를 나타내었다. Kitahata *et al.*¹³⁾의 보고에 의하면 박막의 표면 morphology에 의해 전기적 특성이 큰 영향을 받으며 작은 결정립 크기의 미세 구조를 갖는 박막인 경우 결정립계에 존재하는 미세 기공의 공간 전하(space charge)에 의해 누설 전류의 증가 원인으로 설명하였다. 따라서, ReMnO_3 박막의 미세 구조와 누설 전류 밀도 특성의 영향성을 고찰하기 위하여 누설 전류 밀도 특성 값을 측정된 결과, Fig. 4에서 YMnO_3 박막인 경우 누설 전류 밀도 값은 인가전압 0.5 V 에서



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. FE-SEM micrographs of ReMnO₃ (Re:Y, Ho, Er) thin films on Si(100) deposited at 700°C for 2 h and post-annealed at 900°C for 1 h in air.

(a) YMnO₃, (b) HoMnO₃, (c) ErMnO₃.

3.4×10⁻⁸ A/cm² 크기를 나타내었으며, HoMnO₃ 박막의 경우 누설 전류 밀도 값은 인가전압 0.5 V에서 1.5×10⁻⁷ A/cm²로 나타났다. ErMnO₃ 박막의 누설 전류 밀도 값은 작은 결정립 크기로 단위 면적당 결정립계 비율이 높아

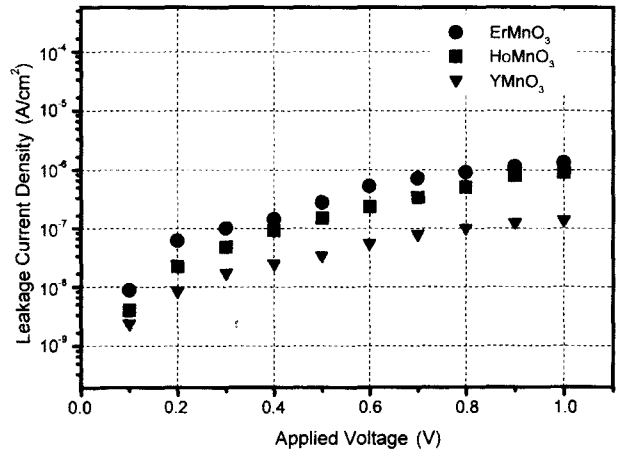


Fig. 4. Leakage current density of ReMnO₃ (Re:Y, Ho, Er) thin films on Si(100) deposited at 700°C for 2 h and post-annealed at 900°C for 1 h in air.

인가전압 0.5 V에서 2.8×10⁻⁷ A/cm² 크기로 가장 높은 누설 전류 특성 나타내었다. 이러한 결과는 큰 결정립 크기의 박막 보다 작은 결정립 크기의 박막에서 낮은 누설 전류 특성을 보고한 Kitahata *et al.*¹³⁾의 보고와 일치하는 결과이다.

4. 결 론

금속 유기 화학 기상 증착법으로 Si(100) 기판 위에 육방정계 단일상의 ReMnO₃ (Re:Y, Ho, Er) 박막을 형성하였다. 열처리 온도 900°C에서 형성된 ReMnO₃ 박막을 (00l) 결정면에 대해 c-축 배향성 정도를 정량화 하여 ReMnO₃ 박막의 강유전 특성인 잔류 분극 값의 영향성을 고찰한 결과 c-축 배향성이 0.219로 가장 우수한 YMnO₃ 박막이 잔류 분극 값도 105 nC/cm²로 가장 우수함을 알 수 있었다. ReMnO₃ 박막의 누설 전류 밀도 값은 결정립 크기에 의존하여 결정립계에 존재하는 미세 기공에 따른 공간전하에 의해 결정립 크기가 가장 작은 ErMnO₃ 박막의 누설 전류 밀도 값은 인가전압 0.5 V에서 2.8×10⁻⁷ A/cm²를 나타냈으며, 결정립 크기가 100~150 nm인 YMnO₃ 박막은 인가전압 0.5 V에서 3.4×10⁻⁸ A/cm²로 가장 우수하였다. 따라서, 강유전체 ReMnO₃ 박막의 전기적 특성인 잔류 분극 값은 박막의 c-축 배향성에 의존하였고, 누설 전류 밀도 값은 박막의 결정립 크기에 의존하는 인자임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국과학재단 특정기초연구과제(98-0300-07-01-3)의 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. E. F. Bertaut, W. C. Koehler, H. L. Yakel and E. F. Frorrat, "On the Crystal Structure of The Manganese (III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium," *Acta. Cryst.*, **16** 957-62 (1963).
2. E. S. Kim, S. H. Noh, Y. T. Kim, S. G. Kang and K. B. Shim, "Preparation and Electrical Properties of YMnO₃ Thin Film by MOCVD Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [5] 474-78 (2001).
3. N. Fujimura, T. Ishida, T. Yohsimura and T. Ito, "Epitaxially Grown YMnO₃ Film: New Candidate for Nonvolatile Memory Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **69** [7] 1011-13 (1996).
4. N. Fujimura, A. Shu-ichiro, A. Nobuki and Y. Takeshi, "Growth Mechanism of YMnO₃ Film as a New Candidate for Nonvolatile Memory Devices," *J. Appl. Phys.*, **80** [12] 6497-501 (1996).
5. E. S. Kim, B. G. Kim and Y. T. Kim, "Electrical Properties of YMnO₃ Thin Film by Sol-gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [5] 511-16 (2002).
6. K. Werner and D. A. Putinen, "Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology," *RCA Review* **3** 187-206 (1999).
7. S. L. Miller, J. R. Schwank, R. D. Nasby and M. S. Rodgers, "Modeling Ferroelectric Capacitor Switching with Asymmetric Nonperiodic Input Signals and Arbitrary Initial Conditions," *J. Appl. Phys.*, **70** [5] 2849-60 (1991).
8. H. N. Lee, Y. T. Kim and Y. K. Park, "Memory Window of Highly c-axis Oriented Ferroelectric YMnO₃ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **74** [25] 3887-89 (1999).
9. W. S. Hu, Z. G. Liu and D. Feng, "The Role of an Electric Field Applied During Pulsed Laser Deposition of LiNbO₃ and LiTaO₃ on the Film Orientation," *J. Appl. Phys.*, **80** [12] 7089-93 (1996).
10. M. E. Lines and A. M. Glass, "Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials," *Oxford University Press* (1982).
11. H. T. Chung and H. G. Kim, "Equilibrium Size of Domains in Ferroelectric Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29** [6] 459-62 (1992).
12. T. Yoshimura, N. Fujimura and T. Ito, "Ferroelectric Properties of C-oriented YMnO₃ Films Deposited on Si Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **73** [3] 414-16 (1998).
13. 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. Ceram. Soc.*, **81** [5] 1357-60 (1998).