

## CeO<sub>2</sub> 박막의 결정성 및 전기적 특성에 미치는 sputtering시 산소분압비의 영향

박 상 식

상주대학교 신소재공학과  
(2000년 6월 16일 접수)

### Effects of oxygen partial pressure during sputtering on texture and electrical properties of CeO<sub>2</sub> thin films

Sang-Shik, Park

Dept. of Advanced Materials Engineering, Sangju National University  
(Received June 16, 2000)

**요 약** - MFISFET(Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor-field effect transistor)에의 적용을 위한 절연체로서 CeO<sub>2</sub> 박막을 r.f. magnetron sputtering법에 의해 제조하였다. 스퍼터링시 증착개스는 Ar과 O<sub>2</sub>를 사용하였으며 산소분압비에 따른 CeO<sub>2</sub> 박막의 결정성 및 전기적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. p형-Si(100) 기판 위에 600°C에서 증착된 CeO<sub>2</sub> 박막들은(200)방향으로 우선방향성을 가지고 성장하였으며 Ar만으로 증착된 박막의 우선방향성은 증가하였으나 상대적으로 많은 하전입자와 표면 거칠기로 인해 C-V특성에서 큰 이력특성을 보였고 산소분압비가 증가함에 따라 양호한 특성을 보였다. 이것은 이동가능한 이온전하의 감소에 기인한다고 할 수 있다. Ce:O의 비는 모든 박막에서 1:2.22~2.42를 보여 산소과잉의 조성을 나타냈으며 산소분압비에 따라 제조된 박막들의 누설전류값은 100 kV/cm의 전계에서 10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup>A의 차수를 보였다.

**Abstract** - CeO<sub>2</sub> thin films as insulator for MFISFET (Metal-ferroelectric-insulator-semiconductor-field effect transistor) were deposited by r.f. magnetron sputtering. Ar and O<sub>2</sub> gas as the deposition gas were used and the effects of oxygen partial pressure during sputtering on texture and electrical properties of CeO<sub>2</sub> thin films were evaluated. All CeO<sub>2</sub> thin films deposited on p-type Si(100) substrate at 600°C exhibited (200) preferred orientation. The films deposited with only Ar gas among various condition had highest preferred orientation but show large hysteresis characteristics in capacitance-voltage measurement due to relatively many charged particles and roughness. Films show smooth surface state and good C-V characteristics with increasing oxygen partial pressure. It was thought that this trend in C-V characteristics was due to the amount of mobile ionic charge within CeO<sub>2</sub> films. The composition of films show oxygen excess, that is, O/Ce ratio of films was 2.22~2.42 range and leakage current of films show 10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup> A order at 100 kV/cm.

## 1. 서 론

CeO<sub>2</sub> 박막은 우수한 투광도, 화학적 안정성, 경도 등으로 인해 오랫동안 광학적 용도에 연구 되어왔고 [1-3]. 실리콘이나 사파이어 위에 에피택셜한 초전도체 박막을 성장시키기 위한 완충층(buffer layer)으로 연구되었다 [4, 5]. 그런데 최근 Si 웨이퍼 위에 증착된 CeO<sub>2</sub> 박막은 우수한 열안정성과 SOI(Silicon On Insulator) 소자의 응용가능성으로 인해 많은 관심을 받고 있다

[6, 7]. 메모리소자에 있어서는 26이라는 비교적 높은 유전상수로 인해 DRAM에서의 커패시터로의 응용에 관심을 받았으며, 특히 CeO<sub>2</sub> 박막은 격자상수 a<sub>0</sub>가 5.411 Å로 Si의 5.430 Å과 유사하여 상당한 매력을 갖고 있어 최근에는 MFISFET(metal-ferroelectric-insulator-semiconductor field effect transistor)에서 Si 과 강유전체의 상호확산을 막기 위한 완충층으로 CeO<sub>2</sub> 박막을 증착후 그 위에 PZT(Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>) 나 SBT (SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) 박막을 증착하여 이들에 관한 특성을 활

발히 연구하고 있다 [8, 9].

이러한 여러 가지 응용분야로 인해 다양한 방법에 의해  $\text{CeO}_2$  박막이 제조되어 평가되었다. 대부분은 광학 적용을 위해  $\text{MgO}$ 나  $\text{Al}_2\text{O}_3$  단결정위에 증착하여 특성평가가 이루어 졌으나 메모리소자의 응용을 위해서는 Si기판 위에 증착된  $\text{CeO}_2$  박막의 제조 및 평가가 이루어져야 하며 특히 가장 범용적으로 사용되는 Si(100)기판에서의 성장거동 및 특성을 평가하는 것이 중요하다. 그러나 아직 Si(100)기판 위에 성장시킨  $\text{CeO}_2$ 막에 대해서는 연구가 많이 되어 있지 못하며 특히 증착변수에 따른 표면미세구조와 결정방향 및 결정성 등이 규명되지 못한 실정이다. 따라서 본 논문에서는 양산성이 우수한 스퍼터링 방법을 이용하여 증착조건에 따라 Si(100)기판 위에  $\text{CeO}_2$  박막의 성장거동을 확인하고 전기적 특성에 미치는 영향이 고찰되었다. 특히 증착시 증착가스(아르곤과 산소)의 유량비에 따른 결정성 및 전기적 특성을 평가하여 MFISFET 소자에 활용하고자 하였다.

## 2. 실험방법

$\text{CeO}_2$  박막을 5~8  $\Omega\text{cm}$ 의 저항을 갖는 p형(100)Si 기판 위에 r.f. magnetron sputtering법에 의해 제조하였다. 기판 위에 성장된 자연산화물인  $\text{SiO}_2$ 는  $\text{CeO}_2$  박막의 결정성에 크게 영향을 미치므로 증착전 Si기판의 자연산화막을 충분히 제거하는 것이 중요하다. 증착전 Si 웨이퍼는 다음과 같은 세정 절차를 거쳤다. 표면세정을 위해 우선 아세톤으로 3분간 초음파세척을 하고 2차로 메틸알콜에서 세척하였다. 그 후 2.5% HF용액에서 5분 동안 초음파세척을 통해  $\text{SiO}_2$  자연산화막을 제거한 후, DI water에서 5분 동안 헹굼처리를 한 후  $\text{SiO}_2$ 막의 생성 및 성장을 억제하기 위하여 HF 2.5% 용액과 고순도 에틸알콜을 1:6으로 혼합하여 5초동안 담군후 고순도 질소 gas로 건조한 후 스퍼터링 챔버에 장입하였다. 타겟은 5.08 cm(2 inch)의 직경을 갖는 소결된  $\text{CeO}_2$  디스크를 제조하여 사용하였다. 본 실험에서는 스퍼터링시 중요한 공정변수가 되는 스퍼터링 가스의 비, 즉 Ar과  $\text{O}_2$  유량 비에 따른 미세구조특성과 전기적 특성 변화를 알아보기 위하여 각각 산소분압비를 0%, 33%, 50%, 83%의 비율로 조절하여 증착하였다. 여기에서 산소분압비,  $P_{\text{O}_2}$ 는  $\text{O}_2/\text{Ar} + \text{O}_2$ 의 유량비로 정의하였다. 증착은 600°C에서 실시하였고 산소분위

표 1. Sputtering conditions for  $\text{CeO}_2$  thin films preparation

Substrates	p-type Si(100) wafer
Target	sintered $\text{CeO}_2$ disk
Target diameter	5.08 cm(2 inch)
Target-substrate distance	50 mm
Base pressure of chamber	$1 \times 10^{-6}$ Torr
Working pressure	20 mTorr
R.F. power	50 W
Sputtering gas (Ar: $\text{O}_2$ )	1:0, 2:1, 1:1, 1:5
Substrate temperature	600°C

기에서 일어날 수 있는  $\text{CeO}_2/\text{Si}$  계면에서의  $\text{SiO}_2$  성장을 억제하기 위해 선스퍼터링(pre-sputtering)을 Ar개스만으로 30분간 실시하고 서터 개방후 Ar개스만으로 1분간 증착후 산소분압비를 조정하였다.  $\text{CeO}_2$  박막을 증착한 후 별도의 열처리는 하지 않았으며 이들의 상세한 실험조건은 표 1에 나타내었다. 증착된 박막의 결정구조 분석은 Cu K $\alpha$  radiation과 Ni 필터를 사용한 XRD(X-ray diffraction, Rigaku)를 이용하였고 박막의 미세구조 및 거칠기는 각각 SEM(Scanning electron microscopy)과 AFM(Atomic force microscopy)을 이용하였으며 조성 및 두께의 평가를 위해 RBS(Rutherford backscattering spectroscopy, NEC 3SDH)가 사용되었다. 증착된 박막의 전기적 특성을 분석하기 위하여  $\text{CeO}_2$  박막 위에 100  $\mu\text{m}$  직경의 Pt 상부전극을 DC sputtering법을 이용하여 증착하였다. Pt/ $\text{CeO}_2$ /Si의 MIS (metal-insulator-semiconductor) 구조를 갖는 시편들의 capacitance-voltage(C-V) 특성은 HP4194A impedance gain phase analyzer, current-voltage(I-V) 특성은 KEITHLEY 617 programmable electrometer를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 산소분압비에 따른 XRD 패턴을 보이고 있다.  $\text{CeO}_2$  박막은 기판 온도 600°C에서 Ar과  $\text{O}_2$ 개스를 주입하여 증착 하였으며 증착시 압력은 20 mTorr로 고정하고 Ar과  $\text{O}_2$ 의 유량비를 조절하여 다양한 산소분압비를 갖도록 하였다. 그림에서 보는 것처럼 Si(100)위에  $\text{CeO}_2$  박막은 (200)면을 보이는 피크가 모든 조건에서 우세하게 나타나고 있으며  $2\theta = 56^\circ$  부근에서 낮은 강도를 (311)피크가 나타나고 있다. MOD (Metalorganic Decomposition)나 스퍼터링법에 의해 얻어진 결과 [10, 11]는  $\text{SiO}_2$  계면층의 생성 등으로인해 Si(100) 기판 위에 (111)피크의 성장이 우세한 다결정

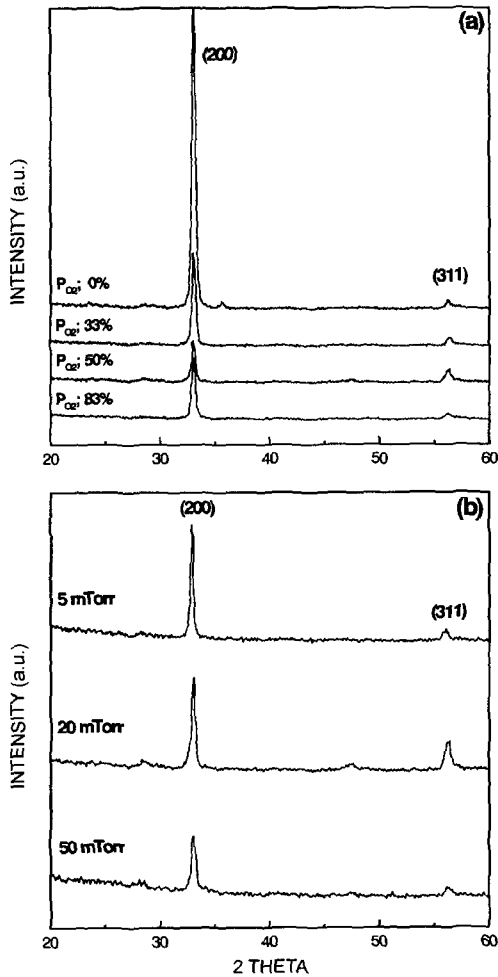


그림 1. XRD patterns of CeO<sub>2</sub> thin films deposited at various (a) oxygen partial pressure and (b) chamber pressure with 50% oxygen partial pressure.

질의 형태로 성장했음을 보였으나 본 연구에서 얻어진 박막의 경우 (200)피크가 가장 큰 우선방향 성장을 보여 CeO<sub>2</sub>/Si계면에서의 SiO<sub>2</sub>의 성장을 충분히 억제하였음을 예측하게 해준다. 산소분압비가 증가함에 따라 (200)피크의 강도가 감소함을 보이고 있으며 산소분압비가 83%에 이르러서는 다시 약간 증가하는 경향을 보인다. 박막의 두께는 산소분압비 0.33, 50, 83%에서 각각 112, 94, 88, 80 nm를 보였는데 이러한 두께 차이와 산소증가로 인한 CeO<sub>2</sub>상(phase)의 감소로 인한 강도의 변화로 판단된다. 그림 1(b)는 산소분압비를 50%로 고정하고 5~50 mTorr로 증착압력을 변화시키면서 결정구조의 변화를 확인한 결과이다. 전체적으로 큰 변화는

보이지 않으며 증착압력이 증가함에 따라 (200)피크의 강도가 감소함을 보인다. 스퍼터링법에서 증착압력이 증가함에 따라 스퍼터되는 입자의 평균자유행로의 감소로 박막의 두께가 감소하는 것이 일반적인 사실인데 이러한 변화를 고려할 때 그림 1(a)에서의 산소압력이 증가함에 따라 두께가 감소하고 그로 인해 피크강도가 감소하는 결과와 유사하다고 볼 수 있다. 그런데 각각 (111)과 (220) 피크인  $2\theta = 28.5^\circ$ 와  $47.5^\circ$  부근에서 낮은 강도를 갖는 피크들이 보여진다. Ion beam reactive sputtering에 의해 증착된 J. F. Kang 등의 보고 [12]와 마찬가지로 산소분압비 83%의 경우를 제외하고는 산소분압비가 증가함에 따라 (200)피크와 비교한 기타 피크의 상대적인 강도가 증가하는 경향을 볼 때, CeO<sub>2</sub>/Si계면에서의 SiO<sub>2</sub>의 성장이 가속되는 것으로 보인다. 그림 1(a) 및 (b)의 결과로부터 본 연구에서 얻어진 CeO<sub>2</sub> 박막들은 (200)면으로 완전히 에피택셜(epitaxial)하게 성장했다고는 할 수 없지만 다결정질로의 성장은 많이 억제되었다고 볼 수 있다.

그림 2는 다양한 산소분압비를 가지고 증착된 박막의 SEM 표면사진을 보이고 있다. 산소분압비가 증가함에 따라 CeO<sub>2</sub> 박막의 결정립도는 다소 감소하는 경향을 보이며 CeO<sub>2</sub> 박막들은 전체적으로 상당히 미세한 결정립도를 나타내었다. MFIS(Metal-Ferroelectric-Insulator-Semiconductor) 구조에서는 본 연구에서의 CeO<sub>2</sub>막 위에 강유전체가 증착되기 때문에 결정립도와 더불어 표면의 거칠기 상태가 소자의 전기적 특성에 크게 영향을 미치기 때문에 매우 중요하다.

그림 3은 AFM을 이용하여 산소분압비에 따른 CeO<sub>2</sub> 박막의 표면 거칠기를 보인 그림이다. 표면 거칠기는 Ar만으로 증착한 박막이 가장 거칠으며 산소분압비가 증가함에 따라 거칠기가 감소하고 있다. 이는 그림 2의 표면미세구조의 변화경향과 동일하게 낮은 증착속도로 인해 거칠기가 감소하는 것으로 보인다. 이러한 결과로 볼 때 낮은 성장속도를 유지하게 함으로써 CeO<sub>2</sub>막 표면의 거칠기와 입도를 줄일 수 있다고 볼 수 있다.  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  면적의 표면 거칠기를 확인한 결과 (a), (b), (c) 및 (d) 박막의 평균 거칠기(Average roughness)는 각각 6.87, 5.06, 3.11 및 2.66 Å을 보여 매우 양호한 상태임을 알 수 있다. 이러한 결과는 본 연구에서 얻어진 CeO<sub>2</sub>막위에 증착되는 강유전체물질과 양호한 계면상태를 유지할 것으로 보인다.

그림 4는 두께와 조성을 확인하기 위하여 진행한

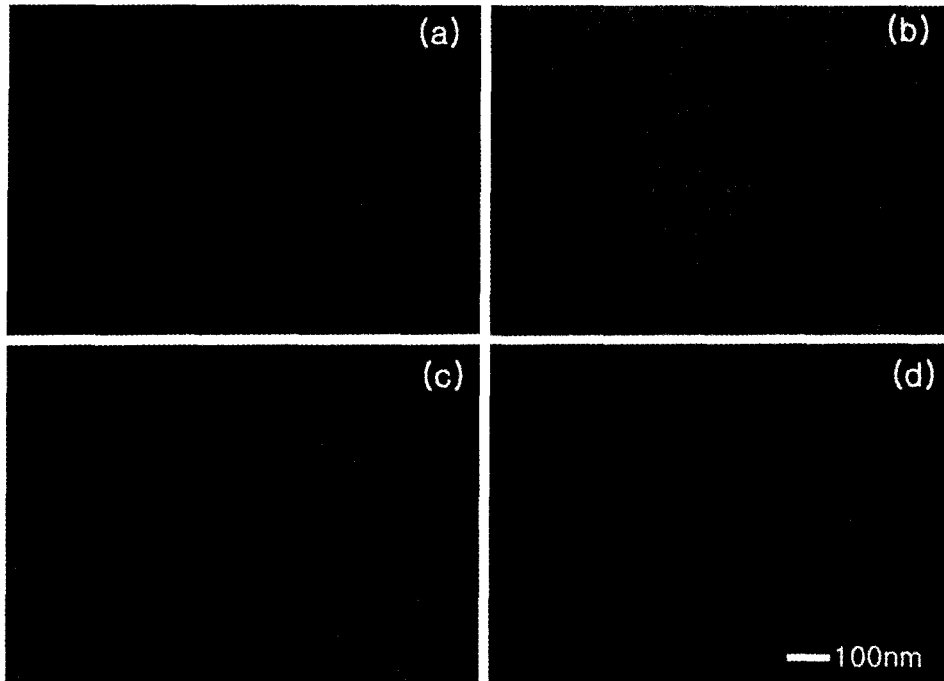


그림 2. SEM surface images of CeO<sub>2</sub> thin films deposited at various oxygen partial pressure; (a) 0%, (b) 33%, (c) 50% and (d) 83%.

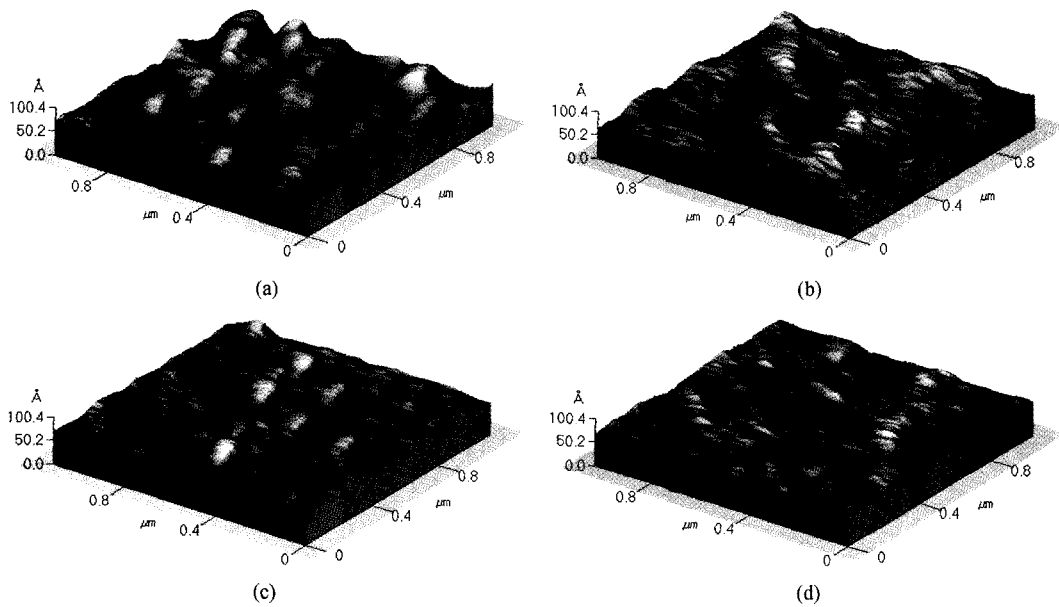


그림 3. AFM images of CeO<sub>2</sub> thin films as a function of oxygen partial pressure; (a) 0%, (b) 33%, (c) 50% and (d) 83%.

RBS 분석 결과이다. 그림에서는 산소분압비가 0%인 조건에서의 CeO<sub>2</sub> 박막의 RBS 스펙트럼만을 보였다.

분석시 2.236 MeV의 4He<sup>2+</sup> 이온이 사용되었으며 접선은 CeO<sub>2</sub> 박막의 이론적 모사이며 실선은 증착막의 측

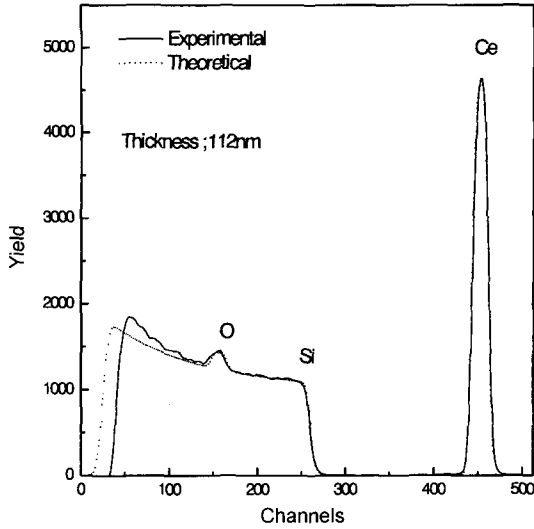


그림 4. RBS spectrum of CeO<sub>2</sub> thin films deposited at oxygen partial pressure of 0%.

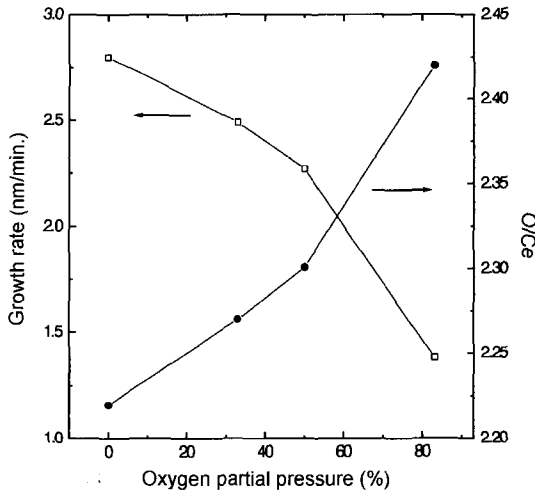


그림 5. Variation of deposition rate and composition of CeO<sub>2</sub> thin films as a function of oxygen partial pressure.

정값이다. 산소분압비가 0%인 박막의 경우 Ce:O의 조성비는 1:2.22를, 두께는 112 nm를 보이고 있다. 증착 시 Si 기판 위에 생성되는 SiO<sub>2</sub>막은 어느 정도 오차가 예상되지만 5~10 Å 정도로 증착중 SiO<sub>2</sub>막의 성장은 크지 않은 것으로 보인다.

그림 5는 RBS를 통해 확인된 CeO<sub>2</sub> 박막들의 성장 속도와 O/Ce의 비를 산소분압비의 함수로 나타낸 그림이다. 앞서 언급한 바와 같이 산소분압비가 증가함에 따라 동일시간동안 증착되는 CeO<sub>2</sub> 박막의 두께는 감소

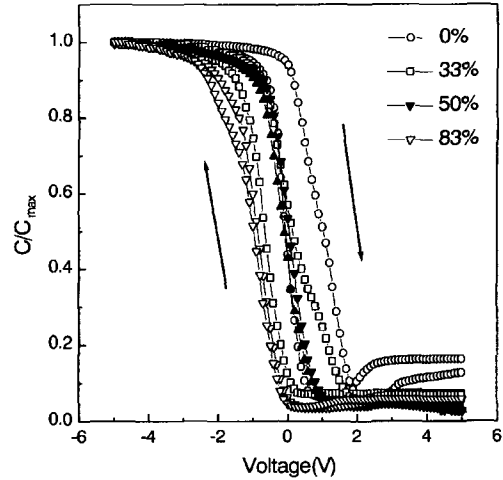


그림 6. Capacitance-voltage characteristics of CeO<sub>2</sub> thin films deposited at various oxygen partial pressure.

하고 있다. 이를 성장속도로 나타내면 산소분압비가 0%인 경우 2.8 nm/min.에서 83%인 경우 1.4 nm/min.로 급격히 감소함을 보인다. O/Ce의 비에 있어서도 산소분압비가 증가함에 따라 증가하며 83%의 산소분압비 하에서는 2.42의 비를 보여 증착된 박막들은 전체적으로 산소과잉의 조성을 보였다.

그림 6은 다양한 산소분위기에서 증착된 CeO<sub>2</sub>막의 C-V특성이다. CeO<sub>2</sub>박막 위에 Pt을 상온에서 증착하여 Pt/CeO<sub>2</sub>/Si 구조를 갖도록 한 후 전압은 -5 V에서 +5 V 까지 다시 역으로 가하면서 100 kHz에서의 정전용량의 변화를 측정하였다. 모든 조건에서의 박막들이 최대전압 부근에서 커패시턴스가 포화되는 축적영역(Accumulation region)과 분극반전영역(inversion region)을 보이고 있으며 축적영역에서 반전영역까지 시계방향으로 진행하고 있다. 축적영역에서의 최대 capacitance값은 CeO<sub>2</sub>와 계면층인 SiO<sub>2</sub>막의 두께에 따라 변하기 때문에 의미를 갖지 못해 C/C<sub>max</sub>값으로 산소분압비에 따라 나타내었다. Ar만으로 증착한 박막의 경우로부터 산소분압비가 증가할수록 곡선의 이력(hysteresis) 폭이 감소하는데 이는 산소량이 증가함에 따라 하전 입자(charged particle)가 줄어들어 박막내에 이동가능한 이온전하(mobile ionic charge)의 감소에 기인하는 것으로 보이며 산소분압비가 증가할수록 C-V곡선에서 flatband voltage가 전체적으로 왼쪽으로 이동함을 보이는데 이는 계면에 oxide fixed charge의 증가로 일어나는 현상이라고 할 수 있다.

여러 조건에서 얻어진 박막의 누설전류 대 전계

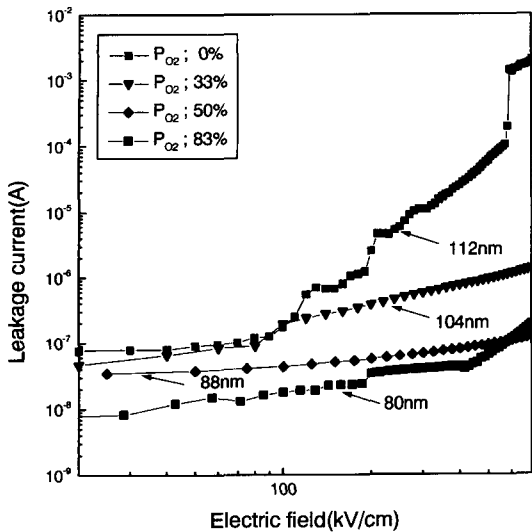


그림 7. Leakage current of CeO<sub>2</sub> thin films deposited at various oxygen partial pressure.

(leakage current-electric field)특성의 측정 결과를 그림 7에 나타내었다. 전압간격은 0.01V로 조정하였고 대기시간은 1초로 하여 측정하였다. 박막의 누설전류에 있어 산소분압비가 증가함에 따라 누설전류값이 감소하는 모습을 보이고 Ar만으로 증착한 박막의 경우 전계가 증가함에 따라 누설전류가 급격히 증가하고 있다. 이는 산소분압비가 증가함에 따라 SiO<sub>2</sub>층의 성장이 더욱 촉진되기 때문에 누설전류가 감소하며 앞의 C-V 특성 결과와 비교해 볼 때 하전입자의 감소로 인한 효과로 보인다. 모든 박막은 100 kV/cm의 전계에서  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  A 차수의 누설전류를 나타내었다.

#### 4. 결 론

CeO<sub>2</sub> 박막을 다양한 산소분압비의 조건을 가지고 r.f. magnetron sputtering 방법에 의해 제조하였다. 제조된 박막들은 미세한 결정립의 치밀한 막으로 성장하였으며 본 연구에서 의도하였던 산소분압비에 따른 박막의 결

정성과 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰한 결과 CeO<sub>2</sub> 타겟을 이용하여 Si(100)기판 위에 (200) 우선방향성장을 한 CeO<sub>2</sub> 박막을 얻을 수 있었으며 산소분압비가 증가함에 따라 표면 거칠기가 감소하는 박막을 얻을 수 있었지만 SiO<sub>2</sub>층의 생성이 촉진됨을 보였다. C-V 특성 측정결과 산소분압비가 증가함에 따라 이력곡선의 폭이 감소하는데 이는 막내부의 이동가능한 이온전하가 감소함에 기인하는 것으로 보이며 C-V곡선의 모양은 산소분압비가 50%인 조건에서 양호한 특성을 보였다. 본 연구에서 제조된 우선방향성을 갖는 CeO<sub>2</sub> 박막은 MFISFET소자에의 절연층으로 적용가능할 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

- [1] W. J. Coleman, Appl. Opt. **13**, 946 (1974).
- [2] F. Millot, P. De. Mierry, J. Phys. Chem. Solids **46**, 797 (1985).
- [3] M. S. Al-Robaee, L. Shivalingappa, K. N. Rao and S. Mohan, Thin Solid Films **221**, 214 (1992).
- [4] B. F. Cole, G. C. Liang, N. Newman, K. Char, G. Zacharchuk and J. Martens, Appl. Phys. Lett. **61**, 1727 (1992).
- [5] L. Luo, X. D. Wu and R. C. Dye, Appl. Phys. Lett. **59**, 2043 (1991).
- [6] T. Inoue, Y. Yamamoto, S. Koyama, S. Suzuki, Y. Ueda, Appl. Phys. Lett. **56**, 1332 (1990).
- [7] M. Yoshimoto, H. Nagata, T. Tsukahara, H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L1199 (1990).
- [8] M. B. Lee, T. Ohnishi, T. Maeda, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koinuma, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6500 (1997).
- [9] Y. T. Kim and D. S. Shin, Appl. Phys. Lett. **71**, 3507 (1997).
- [10] H. Fukuda, M. Miura, S. Sakuma and S. Nomura, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4158 (1998).
- [11] L. Kim, J. Kim, D. Jung, C. Park, C. Yang and Y. Roh, Thin Solid Films **360**, 154 (2000).
- [12] J. F. Kang, G. C. Xiong, G. J. Lian, Y. Y. Wang and R. Q. Han, Solid State Commun. **108**, 225 (1998).