

열처리에 따른 Y_2O_3 박막의 미세 구조 변화와 전기적 특성 변화에 대한 고찰

정윤하 · 강성관 · 김은하 · 고대홍 · 조만호* · 황정남*

연세대학교 세라믹공학과, *연세대학교 물리학과
(1999년 4월 8일 접수)

The evolution of microstructures and electrical properties of Y_2O_3 thin films on Si(100) upon annealing treatments

Y. H. Jung, S. K. Kang, E. H. Kim, D. H. Ko, M. H. Cho* and C. N. Whang*

Department of Ceramic engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Atomic-scale Surface Science Research Center and Department of Physics,*

Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received April 8, 1999)

요 약 - p-type Si (100) 기판 위에 습식 산화법으로 SiO_2 층을 형성한 후, Ionized Cluster Beam(ICB) 증착 방법으로 200 Å 두께의 Y_2O_3 박막을 증착 하였다. Y_2O_3 박막이 증착 된 시편을 산소, 아르곤 분위기에서 열처리한 후, Atomic Force Microscopy(AFM)과 Transmission Electron Microscopy(TEM)을 사용하여 Y_2O_3 박막의 표면과 계면을 관찰하였다. 열처리를 수행한 후 Y_2O_3 박막과 Si 기판 사이에서 SiO_2 층이 성장하고, 이트륨실리케이트 층이 형성되는 것을 관찰할 수 있었다. 산소 분위기에서 열처리를 수행한 시편의 Y_2O_3 박막 표면을 관찰한 결과, 표면 상부에 아르곤 분위기에서 열처리한 시편에서는 보이지 않았던 새로운 상이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 전기적 특성을 측정하기 위하여 Al/ Y_2O_3 /p-type Si (100)의 캐패시턴스-전압 특성을 관찰하였고, 그 결과 Y_2O_3 박막의 유전 상수 값이 약 9정도임을 알 수 있었다.

Abstract - We investigated the interfacial reactions between the Y_2O_3 film deposited by ICB processing and p-type (100) Si substrates upon annealing treatments in O_2 and Ar gas ambients. We also investigated the evolution of surface morphology of ICB deposited Y_2O_3 films upon annealing treatments. We observed that the root-mean-square (RMS) value of surface roughness measured by AFM increased with annealing time at 800°C in O_2 ambient, while the change of surface roughness was not observed in Ar ambient. We also found the growth of SiO_2 layer and the formation of yttrium silicate layer. From the capacitance values (C_{acc}) measured by C-V measurements, the relative dielectric constant of Y_2O_3 film in metal-insulator-semiconductor (MIS) structure was estimated to be about 9.

1. 서 론

고성능 MOSFET[metal-oxide-semiconductr field-effect transistor] 구조의 개발을 위해, 소자의 집적도와 속도를 높이려는 노력이 끊임없이 이루어졌다. 이중 게이트 절연체나, 기억소자의 캐패시터로 사용되는 SiO_2 층의 두께를 감소시켜 소자의 집적도와 속도를 높이려는 방법은, 그 한계를 보이고 있다[1]. 이런 한계를 극복

하기 위해 절연성이 뛰어나고 유전율이 높으며 유전 손실이 적은 유전체 박막의 개발이 제기되고 있다[2]. 기존의 실리콘 산화막을 대체하기 위하여, SiO_2 보다 높은 유전 상수 값을 지닌 Ta_2O_5 [3-5], ZrO_2 [6], CeO_2 [7, 8], 그리고 Y_2O_3 [9-11] 등의 고유전 절연체 물질에 대한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다. 이와 같은 고유전 물질 중에서, Y_2O_3 박막은 형성구조와 유사한 Mn_2O_3 구조를 갖고있고, 격자상수가 10.60 Å로 실리콘

큰 격자상수의 2배와 거의 유사하여 정합 성장의 가능성이 있다. 또한 14-17의 높은 유전 상수 값과[12] 높은 파괴 전압 및 열적 안정성을 가지고 있는 것으로 알려져 있어[9], MOSFET 구조의 게이트 절연막으로 사용하기에 적합한 대상 물질 중의 하나로 여겨지고 있다. 이와 같은 장점 때문에 Y_2O_3 박막을 MOSFET 구조의 게이트 절연막 또는 MFIS 소자의 절연막으로 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[9-11]. 본 연구에서는 Y_2O_3 박막을 소자에 적용하기 앞서, 열처리에 따른 Y_2O_3 박막의 미세구조 변화와 Y_2O_3 박막과 실리콘 기판 사이의 계면반응에 의한 미세구조 변화 및 전기적 특성 변화에 대한 연구를 수행하였다. 이를 위해, Y_2O_3 박막을 ICB 증착 방법으로 증착하고, XRD(xray diffraction), TEM(transmission electron microscopy), AFM(atomic force microscopy)을 사용하여 열처리에 따른 Y_2O_3 박막의 미세 구조 변화를 관찰하였으며, C-V 특성을 측정하여 Y_2O_3 박막의 전기적 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

ICB 방법을 사용하여 약 200 Å 두께의 Y_2O_3 박막을 p-type Si(100) 기판 위에 증착 하였다. 박막 증착 전, 실리콘 기판을 황산, 불산으로 세정하였고, 그 후 H_2O_2 용액을 사용하여 약 20 Å 두께의 실리콘 산화막을 성장시켰다. 증착시 이온빔 보조 방법에 의해 기판 주위에 산소를 공급하였으며, 증착 중 산소의 압력은 10^{-5} torr, 기판 온도는 약 700°C로 유지하였다. Y_2O_3 박막의 성장속도는 초당 0.3 Å정도이다[14].

Y_2O_3 박막이 성장된 시편을 각각 산소 분위기와 아르곤 분위기의 튜브 퍼니스에서 800°C로 각각 20분, 60분, 120분 동안 열처리를 하였다. 열처리 후 XRD, AFM 그리고 단면 투과 전자 현미경을 사용하여 박막의 결정성 및 미세구조를 관찰하였다. 단면 투과 전자 현미경 관찰을 위한 시편은 표준 단면 시편 제조 방법을 참조하였으며[13], 투과 전자 현미경은 Hitachi H8100 및 Philips 430ST를 사용하였다. 열처리에 따른 Y_2O_3 박막의 전기적 특성변화를 관찰하기 위하여, Al/ Y_2O_3 /p-type Si(100)의 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor) 구조를 제작하고, H.P. 4194A를 사용하여 상부 Al 전극에 -7V~+7V의 전압을 가하면서 1 MHz 고주파 캐피시턴스-전압을 측정하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 Y_2O_3 박막이 증착된, 열처리전 시편의 XRD 패턴이다. 48° 부근의 Y_2O_3 (440) 피크만이 관찰되고 그 외에 다른 피크는 관찰되지 않아, 이 Y_2O_3 박막은 (110) 우선 방위를 갖는 Mn_2O_3 구조의 Y_2O_3 상임을 알 수 있다.

Fig. 2는 p-type 실리콘 기판에 Y_2O_3 박막을 증착한 시편의 열처리 전 투과 전자 현미경 사진이다. Y_2O_3 박막의 두께가 약 200 Å 정도로 균일하게 증착 되어 있고, Y_2O_3 박막과 실리콘 기판 사이에 밝은 콘트라스트를 갖는 비정질의 SiO_2 층이 약 20 Å 정도 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이 비정질 SiO_2 층은 Y_2O_3 박막을 증착하기 전 H_2O_2 용액을 사용하여 형성한 것이다[14]. Fig. 3과

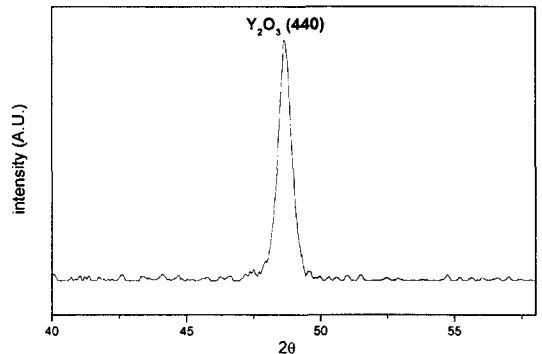


Fig. 1. XRD spectrum of as-deposited Y_2O_3 film on Si(100) substrate.

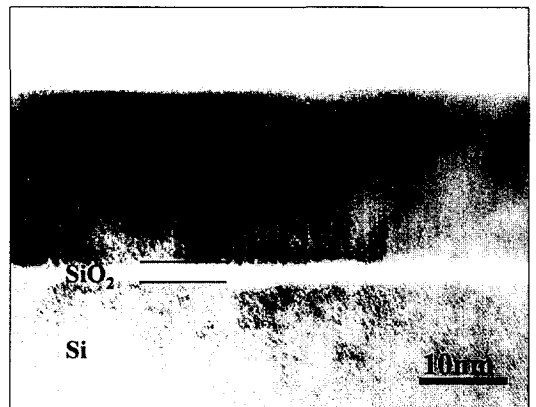


Fig. 2. Cross-sectional TEM micrograph of as deposited Y_2O_3 film on Si(100) substrate.

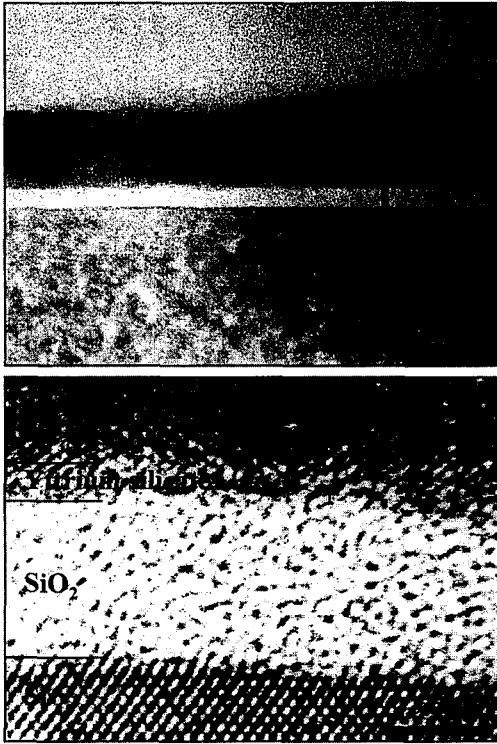


Fig. 3. Cross-sectional TEM micrograph of Y_2O_3 film on Si(100) substrate after annealing at $800^\circ C$ for 20 min in O_2 ambient (a) Low magnification, (b) High magnification.

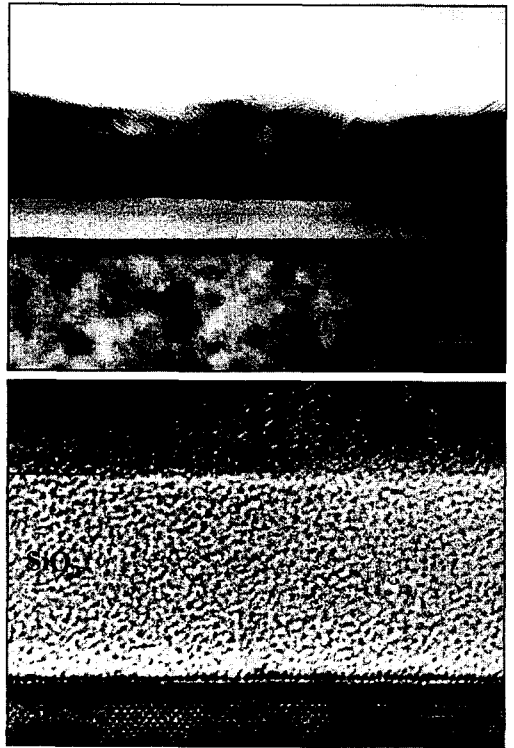


Fig. 4. Cross-sectional TEM micrograph of Y_2O_3 film on Si(100) substrate after annealing at $800^\circ C$ for 120 min in O_2 ambient (a) Low magnification (b) High magnification.

Fig. 4는 산소 분위기에서 $800^\circ C$ 로 각각 20분, 120분 동안 열처리한 시편의 단면 투과 전자 현미경 사진이다. Fig. 3과 Fig. 4로부터 열처리 전에 20 \AA 으로 관찰된 SiO_2 층의 두께가 산소 분위기에서 20분 동안 열처리 한 후에는 45 \AA 으로 증가하였고, 120분 동안 열처리한 후에는 110 \AA 으로 증가하였음을 알 수 있다, 또한 SiO_2 층의 두께 증가 외에도 SiO_2 층과 Y_2O_3 박막 사이에 20분 열처리한 시편에서는 10 \AA , 120분 열처리한 시편에서는 20 \AA 의 두께를 갖는 비정질 층의 형성이 관찰되고 있다. 이 비정질 층은 SiO_2 층과 Y_2O_3 박막의 중간 정도의 밝기를 보이고 있고, 열처리 시간이 길어질수록 Y_2O_3 박막과 접한 부분의 계면이 거칠어짐을 관찰할 수 있다. 이 비정질 층은 Y_2O_3 박막과 SiO_2 층의 중간 밝기를 가지고 있으므로, Y_2O_3 와 SiO_2 사이의 분자량을 가진 이트륨실리케이트 층이라고 생각할 수 있다. Gurvitch[16] 등은 이러한 비정질 실리케이트 층을 Y_2SiO_5 라고 보고하고 있으며, Rastogi[17] 등은 $Y_{2.45}Si_{0.55}O_3$ 라고 보고하고 있다.

Fig. 5는 열처리 분위기를 아르곤으로 바꾸어 $800^\circ C$ 에서 20분 동안 열처리를 수행한 시편의 단면 투과 전자 현미경 사진이다. 이 시편에서도 Y_2O_3 박막과 Si 기판 사이에서 SiO_2 층이 25 \AA 정도로 성장하였으며, 약 10 \AA 의 이트륨실리케이트 층이 형성되었음을 관찰할 수 있다. 이러한 SiO_2 층의 두께는 산소 분위기에서 $800^\circ C$ 로 20분간 열처리한 시편에서 관찰된 SiO_2 층의 두께보다 얇았고, 이트륨실리케이트 층의 두께는 산소 분위기에서 열처리했던 경우와 유사한 값을 나타내었다. Fig. 3, Fig. 4 그리고 Fig. 5의 결과로부터, 열처리 분위기를 제외한 모든 조건이 동일할 경우 아르곤 분위기에서 열처리한 시편의 SiO_2 층의 두께가 산소 분위기에서 열처리한 경우보다 얇은 것을 알 수 있다.

Fig. 3, Fig. 4와 Fig. 5를 살펴보면, 산소분위기로 열처리한 시편은 아르곤 분위기에서 열처리한 시편과는 달리 Y_2O_3 박막 위에 새로운 상이 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 6은 산소 분위기에서 $800^\circ C$ 로 20분 동안 열처리한 시편의 Y_2O_3 박막 상부에 새롭게 형성된 상의 고

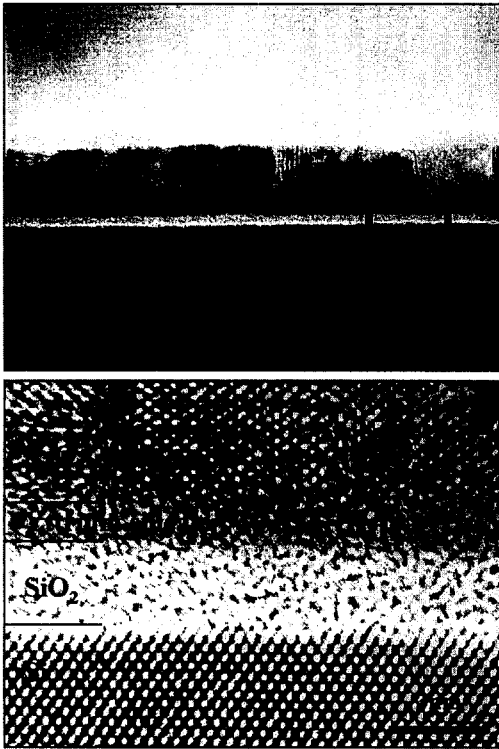


Fig. 5. Cross-sectional TEM micrograph of Y₂O₃ film on Si(100) substrate after annealing at 800°C for 20 min in Ar ambient (a) Low magnification and (b) High magnification.

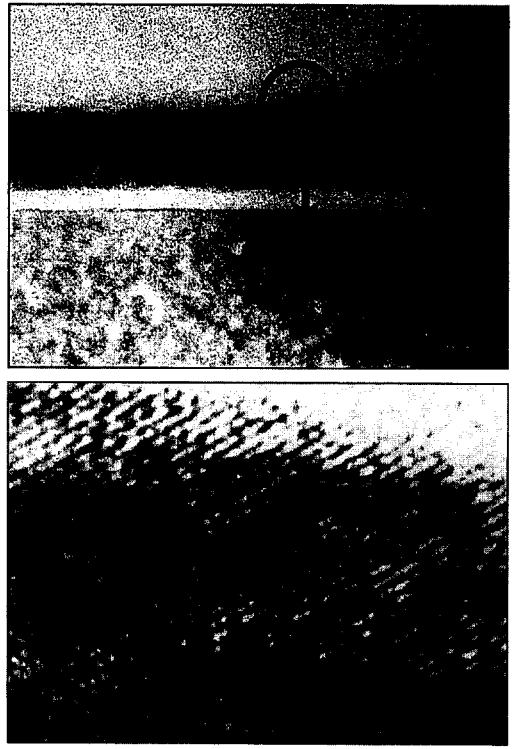


Fig. 6. Cross-sectional TEM micrograph of Y₂O₃ (monoclinic) film.

분해능 단면 투과 전자 현미경 사진이다. 분석을 위해 각각의 면간 거리와 면이 이루는 각도를 측정하여 분말 회절 파일과 비교하여 Table 1에 나타내었다. Fig. 6을 분석한 결과 (2 0 2), (3 1 0), (1 1 $\bar{2}$)면이 관찰되었고, 면간 거리와 면간 각도를 비교한 결과 분석한 부위의 결정은 $[\bar{1} 3 1]$ zone axis를 갖는 단사정계 Y₂O₃ 상[18]으로 생각할 수 있다.

Fig. 7의 (a), (b), (c)는 각각 열처리 전의 시편과 아르

곤 분위기 800°C에서 20분, 산소 분위기 800°C에서 20분 동안 열처리한 시편의 AFM 결과이다. 아르곤 분위기에서 열처리한 시편의 RMS(root-mean-square) 값(2.34)은, 열처리전 시편의 RMS 값(2.93)과 유사했다. 그러나 산소분위기에서 열처리한 경우에는 TEM에서 관찰되었던 단사정계 Y₂O₃가 표면에 형성되어 매우 거칠게 보이고, 큰 RMS 값(38.5)을 나타내었다. Fig. 7(d)는 산소 분위기에서 800°C로 120분 동안 열처리한 시편의 AFM 그림이다. 위의 그림으로부터 열처리 시간이 20분

Table 1. Standard and measured d_{hkl} and angle of d_{hkl} of Y₂O₃

standard d_{hkl} [18] Y ₂ O ₃ (monoclinic)		measured d_{hkl} 산소 분위기 800°C에서 20분간 열처리한 Y ₂ O ₃ 박막		standard θ Y ₂ O ₃ (monoclinic)		standard θ 산소 분위기 800°C에서 20분간 열처리한 Y ₂ O ₃ 박막	
hkl	d (Å)	d (Å)		hkl	θ	θ	
202	3.346	3.36		202			
310	2.774	2.68		310	67.5	67	
112	2.704	2.65		202			
				112	115.8	115	

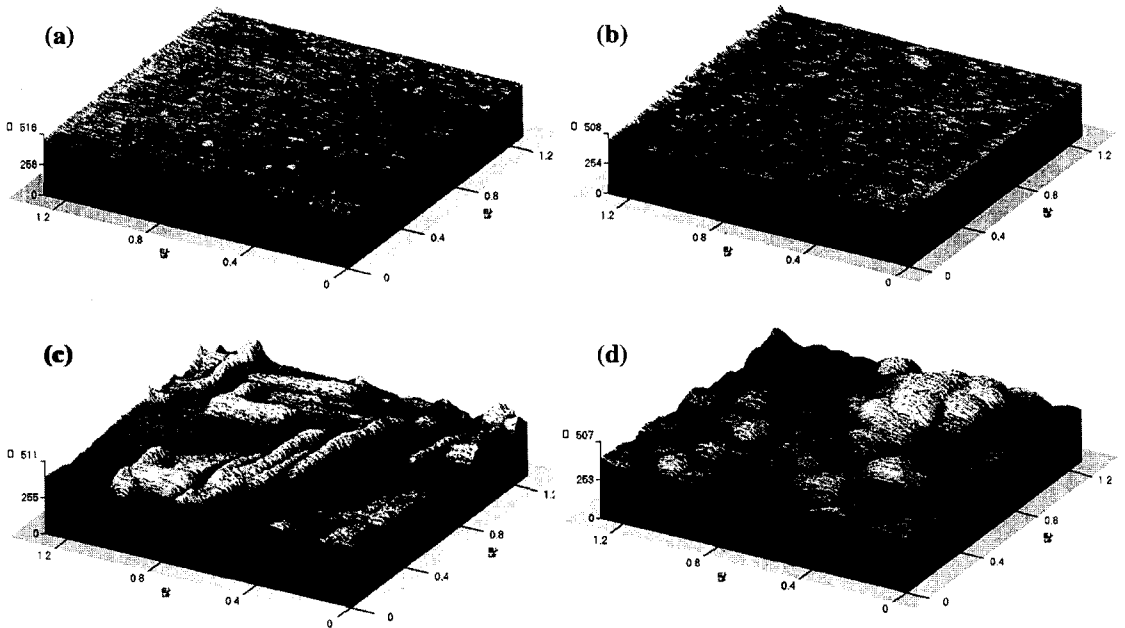


Fig. 7. AFM images of surface morphology of Y_2O_3 films (a) as-deposited (b) after annealing at $800^\circ C$ for 20 min. in Ar ambient (c) after annealing at $800^\circ C$ for 20 min. in O_2 ambient (d) after annealing at $800^\circ C$ for 120 min. in O_2 ambient.

에서 120분으로 증가함에 따라 표면에 존재하는 단사정계 Y_2O_3 상이 점차 성장됨을 관찰할 수 있고, 120분 열처리한 후에는 표면전체를 단사정계 Y_2O_3 상이 덮고 있음을 볼 수 있다.

Y_2O_3 박막의 유전 상수를 측정하기 위해 Capacitance-Voltage (C-V) 곡선을 관찰하였다. Fig. 8은 산소 분위기 $500^\circ C$, $600^\circ C$ 그리고 $800^\circ C$ 에서 각각 20분간 열처리한 시편의 C-V 곡선이다. 이 곡선의 C_{max} 값과 다음의 식으로부터 Y_2O_3 박막과, 이트륨실리케이트 층의 유전 상수 값을 계산하였다.

$$C = \epsilon \frac{A}{d}$$

$$\frac{1}{C_{max}} = \frac{1}{C_{SiO_2}} + \frac{1}{C_{Y_2O_3}} + \frac{1}{C_{yttrium\ silicate}}$$

C는 정전 용량, ϵ 는 유전상수이고, 면적 A는 $3.84 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, Y_2O_3 박막의 두께는 200 \AA 로 계산하였다. 그 결과 Y_2O_3 박막은 9정도의 값을 나타냈고, 이트륨실리케이트는 약 1정도의 낮은 유전상수 값을 나타냈다. Y_2O_3 의 유전상수 값은 벌크일 경우 14-16으로 알려져 있으나[4,5], 박막일 경우에는 더 작은 값을 나타낸다고 보고되고 있고, Sharman[1] 등의 연구에서는 본 연구와 유사한 9.3 정도의 유전 상수 값을 보인다고 보고된 바 있다. 그리고 열처리를 수행한 시편의 C-V 곡선과 열처리전의 C-V 곡선을 비교한 후, 최대 정전 용량인 C_{max} 값이 감소함을 알 수 있었다. 이는 Y_2O_3 박막과 실리콘 기판 사이에서 SiO_2 층이 성장하고, 이트륨실리케이트 층이 형성되어 전체 두께가 증가하기 때문이다.

4. 결 론

실리콘 기판 위에 ICB 방법에 의해 Y_2O_3 박막을 증착

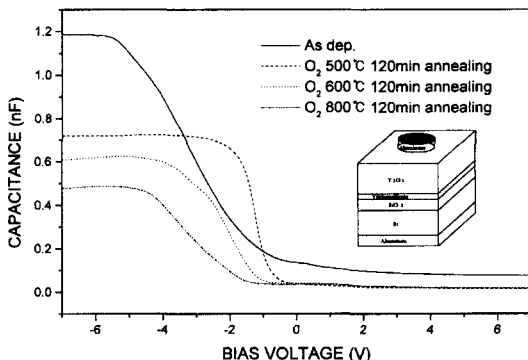


Fig. 8. Capacitance-voltage characteristics of $Al/Y_2O_3/Si$.

한 후, 산소분위기, 아르곤분위기에서 열처리하여, 미세 구조와 전기적 특성의 변화를 관찰하였다. 열처리 후 Y_2O_3 박막과 Si 기판간에 SiO_2 층의 성장과 이트륨실리케이트 층의 형성이 관찰되었으며, 특히 산소 분위기에서 열처리한 경우에는 아르곤 분위기에서 열처리한 경우보다 SiO_2 층이 보다 빠르게 성장함을 관찰할 수 있었다. 또한 AFM으로 산소 분위기에서 열처리한 시편의 표면을 관찰한 결과 Y_2O_3 박막 상부에 단사정계 Y_2O_3 상이 형성되어, 표면이 거칠어짐을 관찰할 수 있었다. Y_2O_3 박막과 이트륨실리케이트 층의 유전 상수 값을 알아보기 위해, C-V 곡선을 관찰하였고, 그 결과 Y_2O_3 박막의 유전 상수는 9 정도로, 이트륨실리케이트의 유전 상수는 1정도로 측정되었다. 그리고 열처리 온도가 올라감에 따라 C_{max} 값이 감소하는 것을 관찰할 수 있었고, 이는 SiO_2 층과 이트륨실리케이트 층이 성장하였기 때문이다.

참고문헌

- [1] R. N. Sharma, S. T. Lakshmikumar and A. C. Rastogi, *Thin Solid Films* **199**, 1 (1991).
- [2] S. Yamamichi, A. Yamaichi, D. Park, and C. Hu, *IEDM Technical Digest*, 261 (1997).
- [3] Y. Nishioka, N. Homma, H. Shinriki, K. Mukai, K. Yamaguchi, A. Uchida, K. Igeta, and K. Ogiue, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-34**, 1957 (1987).
- [4] H. Shinriki, T. Kisu, S. Kimura, Y. Nishioka, Y. Kawamoto, and K. Mukai, *IEEE Trans. Electron Devices* **ED-37**, 1939 (1990).
- [5] G. S. Oehrlie, F. M. d'Heurle, and A. Reisman, *J. Appl. Phys.* **55**, 3715 (1984).
- [6] H. Fukumoto, M. Morita, and Y. Osaka, *J. Appl. Phys.* **65**, 5210 (1989).
- [7] T. Inoue, T. Ohsuna, Y. Obara, Y. Yamamoto, M. Satoh and Y. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 1765 (1993).
- [8] T. Chikyow, S. M. Bedair, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1030 (1994).
- [9] A. C. Rastogi and R. N. Sharma, *J. Appl. Phys.* **71**, 5041 (1992).
- [10] T. S. Kalkur, R. Y. Kwor, and C. A. Pazde Araujo, *Thin Solid Films* **170**, 185 (1989).
- [11] L. Manchanda and M. Gurvitch, *IEEE Electron Devices Lett.* **EDL-9**, 180 (1988).
- [12] H. Fukumoto, T. Imura and Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.* **55**(4), 24 (1989).
- [13] J. C. Bravman and R. Sinclair, *J. Electron Microsc. Technique* **1**, 53 (1984).
- [14] S. C. Choi, M. H. Cho, S. W. Whangbo, and C. N. Whang, *J. of Korean Physical Society* **31**, 144 (1997).
- [15] H. B. Kim, M. H. Cho, S. W. Whangbo and C. N. Whang *Thin Solid Films* **320**, 169 (1998).
- [16] M. Gurvitch, Manchanda, and J. M. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 919 (1987).
- [17] R. N. Sharma and A. C. Rastogi, *J. Appl. Phys.* **74**, 6691 (1992).
- [18] JCPDS 44-399, International Center for Diffraction Data.