

UHV-ICB방법으로 Si (111) 기판 위에 성장된 Y₂O₃ 박막의 구조적 특성에 관한 연구

이동훈 · 성태연 · 조만호* · 황정남*

광주과학기술원 신소재공학과

*연세대학교 물리학과

Structural Characteristics of Y₂O₃ Films Grown on Differently Surface-treated Si (111) by Ultrahigh Vacuum Ionized Cluster Beam

Dong-Hun Lee, Tae-Yeon Seong, Man-Ho Cho* and Chung-Nam Whang*

Department of Materials Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology (K-JIST), Kwangju 500-712

*Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749

(1999년 2월 18일 받음, 1999년 4월 13일 최종수정본 받음)

초 록 UHV-ICB 방법을 사용하여 500°C에서 SiO₂-covered (SiO₂-) Si (111)와 hydrogen-terminated (H-) Si (111) 기판위에 Y₂O₃박막이 성장되었다. TED와 HREM을 사용하여 Y₂O₃박막의 미세구조와 성장거동을 조사하였다. TED 결과는 SiO₂-Si기판위에 성장된 Y₂O₃박막의 경우, (11-1)Y₂O₃ || (111)Si, [-110]Y₂O₃ || [-110]Si의 에피택시 방위관계를 가짐을 보여 준다. H-Si기판위에 성장된 Y₂O₃박막의 경우, 계면에 YSi_{2-x}층과 비정질 YSi_xO_y층이 생성되는데, YSi_{2-x}중간층이 Si기판과는 (0001)YSi_{2-x} || (111)Si, [-110]Y₂O₃ || [1-210]YSi_{2-x}의 방위관계를, 그리고 Y₂O₃박막과는 (11-1)Y₂O₃ || (0001)YSi_{2-x}, [-110]Y₂O₃ || [1-210]YSi_{2-x}; (111)Y₂O₃ || (0001)YSi_{2-x}, [-110]Y₂O₃ || [1-210]YSi_{2-x}의 방위관계를 가진다. SiO_x, YSi_xO_y, 그리고 YSi_{2-x} 중간층들의 Y₂O₃박막/Si기판 계면에서의 생성 메커니즘에 관한 설명을 제시하였다. SiO₂-Si (111) 기판위에 성장된 Y₂O₃박막이 H-Si (111) 기판위에 성장된 Y₂O₃박막보다 결정성이 더 우수함을 알았다.

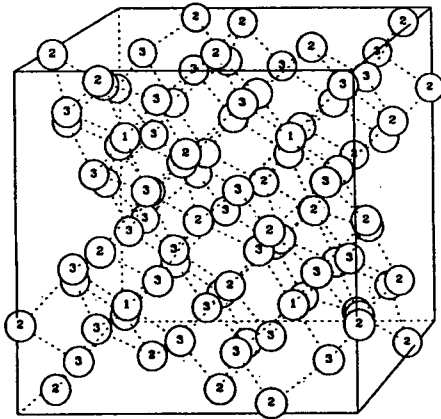
Abstract Y₂O₃ films were grown on SiO₂-covered Si (111), and hydrogen-terminated Si (111) substrates at 500°C by ultrahigh vacuum ionized cluster beam deposition (UHV-ICB). The microstructures and growth behavior of these films have been investigated by transmission electron diffraction (TED) and high-resolution transmission electron microscopy (HREM). The TED results show that the Y₂O₃ grown on the SiO₂-Si has the epitaxial relationship of (11-1)Y₂O₃ || (111)Si and [-110]Y₂O₃ || [-110]Si. The film on the H-Si substrate contains YSi_{2-x} and amorphous YSi_xO_y layers at the interface, having the orientation relationship each other. For the YSi_{2-x} and the Si substrate, the relationship is (0001)YSi_{2-x} || (111)Si and [1-210]YSi_{2-x} || [-110]Si. For the Y₂O₃ and the YSi_{2-x}, the relationship is as follows: (11-1)Y₂O₃ || (0001)YSi_{2-x} and [-110]Y₂O₃ || [1-210]YSi_{2-x}; (111)Y₂O₃ || (0001)YSi_{2-x} and [-110]Y₂O₃ || [1-210]YSi_{2-x}. Explanation is given to describe the formation mechanisms of the interfacial phases of SiO_x, YSi_xO_y and YSi_{2-x}. It is shown that the crystallinity of the Y₂O₃ film on the SiO₂-Si (111) is better than that of Y₂O₃ on H-Si (111).

1. 서 론

Giga bit DRAM 커패시터의 유전 박막용 물질로 사용하기 위해서, 유전상수가 높은 물질에 관한 연구가 광범위하게 진행되어 왔다. 현재 DRAM 커패시터의 유전 박막용 물질로는 유전 상수 3.9인 열처리에 의해서 생성된 SiO₂박막이 사용되고 있다. DRAM 소자의 크기축소는 SiO₂박막의 두께 축소를 요구한다.¹⁾ 그러나, 3nm 이하로 축소될 경우, 높은 pin-hole 밀도, 심화된 터널링 전류전도, 그리고 낮은 dielectric 파괴강도와 같은 신뢰성 문제때문에, Giga bit DRAM 커패시터에 사용되는 데는 어려움이 있다.²⁾ 따라서, 높은 유전상수를 가진 여러 물질들, 즉 Ta₂O₅, ZrO₂, HfO₂, 그리고 Y₂O₃ 등을 DRAM 커패시터에 사용하기 위한 연구가 수행되어왔다. 예를 들어, Manchanda 등은³⁾

(001) Si 기판 위에 열적으로 산화된 이트륨 박막의 전기적 특성을 조사하여, Al/Y₂O₃/Si(MYS) 커패시터가 매우 낮은 누설전류와 우수한 C-V 특성 등으로 Giga bit DRAM 커패시터로써 잠재적인 유망성을 가지고 있다고 보고하였다.

산화이트륨은 입방 bixbyite Mn₂O₃ 구조(단위정이 8개의 불완전 fluorite 구조 단위정들로 구성된 구조)(그림 1)를 가진다. 이러한 Y₂O₃격자는 Si격자와 약 2.4%의 격자 불일치가 있는데, 여기서 Y₂O₃의 격자상수는 1.060nm이고, Si의 격자상수의 2배 값은 1.086nm이다.⁴⁾ Fukumoto 등은⁴⁾ e-beam evaporation으로 Si (111) (4° off) 기판에 증착한 Y₂O₃박막을 XRD, RHEED, RBS 등을 사용하여 구조적 특성을 분석하여, 800°C에서 에피택시 성장을 하였음을 보고하였다. 또한 최근, 조만호 등은⁵⁾ UHV-



- 1. = Y1 x = 1/4 y = 1/4 z = 1/4 occ. = 1
- 2. = Y2 x = 0.9673 y = 0 z = 1/4 occ. = 1
- 3. = O x = 1/4 y = 0.1520 z = 0.3804 occ. = 1

Fig. 1. A clinographic projection of Y₂O₃ structure.

ICB 방법으로 800°C에서 Si (100)기판위에 Y₂O₃박막을 에피택시로 증착하였음을 보고하였다. 그러나, Si기판의 표면처리 조건에 따른 Y₂O₃박막의 구조적 특성 분석에 관한 연구는 아직 미흡한 상태다.

따라서, 본 연구에서는 transmission electron diffraction (TED)와 high-resolution electron microscopy (HREM)을 사용하여 두 가지 다른 표면처리조건, 즉 SiO₂-covered 또는 hydrogen-terminated을 가진 Si (111)기판들이 Y₂O₃박막의 미세구조 및 성장거동에 미치는 영향에 관하여 분석하였다. Y₂O₃박막은 이전의 연구보다³⁻⁵⁾ 더 낮은 온도인 500°C에서 성장되었으며, 그 중간 계면상들의 생성 메커니즘에 관한 설명이 제시된다.

2. 실험방법

본 연구에서 Y₂O₃ 박막의 증착은 in-situ RHEED 장비를 부착한 ultrahigh vacuum-ionized cluster beam (UHV-ICB) 시스템에서 수행되었다. UHV-ICB 시스템과 성장조건에 관해서는 다른 곳에서 자세히 설명이 되어 있다.⁵⁾ Growth chamber의 base압력은 5×10⁻¹⁰ Torr 이고, 기판 온도는 500°C로 유지되었다. 사용된 기판들은 SiO₂-covered와 hydrogen-terminated Si (111) 두 가지 종류의 기판들이며, 이들은 [-1-12] 방향으로 4° 정도 기울러지게 준비되었다. SiO₂-covered (111)기판 (SiO₂-Si)의 표면은 RCA 화학적 cleaning에 의해서 준비되었다. 여기서 RCA cleaning은 NH₄OH:H₂O₂:H₂O 용액을 1:1:5로 섞어서 ~75°C에서 수행 되었다. Hydrogen-terminated Si (111)기판 (H-Si)의 표면은 역시 RCA 화학적 cleaning후 HF 희석 용액에서 산화막을 다시 에칭 해냄으로써 준비되었다.⁶⁾ Y₂O₃박막은 ICB 소스에 의해서 생성된 이트륨 금속 클러스터빔을 이용하여 증착하였으며, 이 때 산소 기체는 샘플 홀더 아래에 장치된 기체 주입선을 통해

서 chamber로 공급되었다.⁵⁾

투과전자현미경 (TEM) 관찰을 위해서, [-110]_{Si}과 [-1-12]_{Si} 단면 방향의 박막 시편을 전형적인 "sandwich" 방법을 사용하여 준비하였다. 즉 두개의 박막 샘플을 M-bond™ 에폭시 (Measurement Group, Inc., Raleigh, North Carolina)를 사용하여 박막 표면을 맞대고 붙임으로써 준비되었다. 이렇게 붙인 시편을 ~10μm 두께까지 기계적인 연마후, 액체질소 cold stage를 사용하여 Ar⁺ 이온 밀링에 의해서 thinning되었다. TED, TEM, 그리고 HREM 관찰은 200 kV에서 동작되는 JEM-2010 장비를 사용하여 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 Y₂O₃박막과 SiO₂-Si (111)기판을 포함하는 계면에서 얻어진 TED pattern으로서 전자빔은 [-110]_{Si}방향과 평행하게 입사되었다. Y₂O₃박막 TED pattern의 구조적인 특성을 분석하기 위해서, NCEMSS package를 사용한 컴퓨터 시뮬레이션 계산을 수행했다.⁷⁾ 사용된 전자현미경에 관한 세부사항과 Y₂O₃의 결정학적 정보 (cubic bixbyite Mn₂O₃ structure)가 시뮬레이션 계산에 고려되었다. 그림 2(b)는 이렇게 시뮬레이션으로 계산된 Y₂O₃박막의 [-110]_{Y2O3} TED pattern이다. 이 결과에 근거하여, 실험적으로 관찰된 그림 2(a)의 TED pattern을 그림 2(c)에 index하였다. 이 TED pattern의 분석결과는 Y₂O₃박막이, 산화막이 있음에도 불구하고, SiO₂-Si (111)기판 위에 에피택시 성장을 하였음을 보여주며, 그 박막과 기판의 방위관계는 (11-1)Y₂O₃ || (111)Si, [-110]Y₂O₃ || [-110]Si 즉 박막이 기판에 대해서 쌍정관계를 가짐을 보여준다. 그림 3은 이러한 pseudomorphic Y₂O₃박막/Si기판 쌍정 관계의 개략도이다.

Y₂O₃/SiO₂-Si 계면의 미세구조를 조사하기 위해서, [-110]_{Si} 단면 HREM 관찰이 수행되었다. 그림 4는 그 계면에서의 [-110]_{Si} HREM 상을 보여준다. 이 HREM 상은 계면에 비정질 SiO_x층이 존재함을 보여준다. 여기서 SiO_x/Si계면은 ~3 monolayers의 undulation 정도로 상당히 평탄하다. 그러나, Y₂O₃/SiO_x계면은 다소 굴곡져 있다. ~2nm 두께의 비정질 SiO_x층의 존재에도 불구하고, Y₂O₃박막이 기판과 에피택시 관계를 가짐은 주목할 만하다. 계면에서의 비정질 층의 존재는 이미 이전의 논문들에서 고찰된 것처럼,^{5,8,9)} 성장시 표면으로부터의 산소기체의 확산 주입에 기인한다고 볼 수 있다. 그리고, TED 결과에서 예상되었던 것처럼, Y₂O₃박막의 (11-1) 격자면들은 Si기판의 (111)면들과 평행함을 알 수 있다. 또한, Y₂O₃박막의 (110)면과 평행하게 놓여있는 흑/백색 띠들이 ('B'로 표시됨) 있다. 이 띠들은 (440) 격자면 간격의 4배에 해당하는 규칙성 (peak to peak : 0.75 nm)을 가지는데 (그림 3), 이것은 TED pattern에서의 (그림 2(a)) 보여주는 약한 회절점의 (화살표로 표시됨) 존재 이유를 설명해 준다.

그림 5(a)는 H-Si (111)기판위에 성장된 Y₂O₃박막의 계면에서 얻어진 [-110]_{Si} TED pattern이다. 이 TED

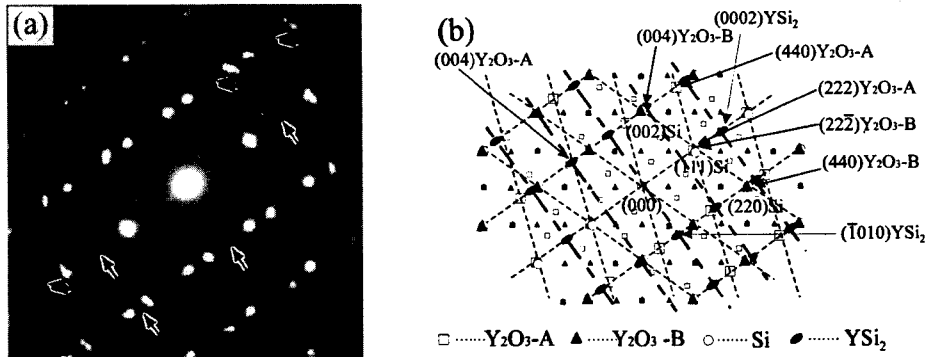


Fig. 5. A $[-110]_{Si}$ TED pattern obtained from the interface region of the Y_2O_3 grown on H-Si (111) substrate. The TED pattern is indexed in (b).

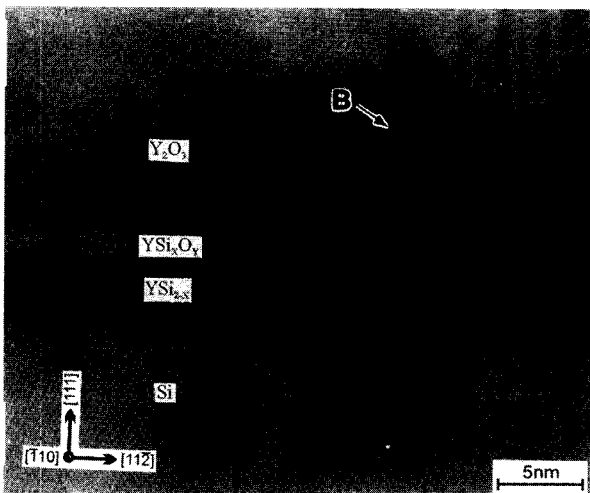


Fig. 6. A $[-110]_{Si}$ HREM image of the Y_2O_3 grown on the H-Si (111) substrate showing the presence of a crystalline layer YSi_{2-x} layer and an additional intermediate amorphous YSi_xO_y layer at the interface.

전에 의존함을 보여준다. SiO_2 -Si기판의 경우, 비정질 SiO_x 층의 생성 메커니즘은 다음과 같이 설명될 수 있다. 증착 과정에서, Y 금속 클러스터빔은 처음 3분 동안은 산소 주입 없이 공급된다. 이 때, Y_2O_3 의 생성열(1758kJ/mol)은 SiO_2 의 생성열(911kJ/mol)보다 크기때문에, 이온화된 Y 클러스터빔은 Si(111) 기판 표면 위의 산화막(SiO_2)과 쉽게 반응할 수 있다.¹²⁾ 따라서, 산화막이 박막 성장의 초기 단계에서 완전히 소비되기 때문에, 이 반응과정으로 계면 산화층이 없는 Y_2O_3 박막이 성장하게 된다.^{5, 9)} 그러나, Y_2O_3 박막의 성장시 산소 기체는 Y_2O_3 박막을 통해서 Si기판 속으로 확산해 들어가서 중간 비정질 SiO_x 층을 형성한다. 이 설명은, 계면 비정질 층의 존재에도 불구하고, 박막과 SiO_2 -Si기판 사이의 에피택시 관계가 존재함을 보여주는 TED와 HREM 결과들(그림 2, 4)과 일치한다. 유사한 반응이 $Y_2O_3/Si(100)$,⁵⁾ yttria-stabilised zirconia (YSZ)/Si,⁹⁾ and $CeO_2/Si(100)$ ⁹⁾ 같은 다른 재료 시스템에서 보고되었다.

H-Si (111) 기판의 경우는, 두 종류의 중간층들, 즉 Y

Si_{2-x} 와 YSi_xO_y 층들이 존재한다. 중간층들의 형성 메커니즘은 다음과 같이 설명될 수 있다. 이온화된 Y 클러스터들은 산소 기체가 chamber속으로 주입될 때까지는 Si기판과 반응하여 YSi_{2-x} 를 형성한다. 산소 기체가 주입된 이후는, Y 클러스터들이 주입된 산소와 반응하여 YSi_{2-x} 층위에 Y_2O_3 를 형성한다. 마찬가지로, 성장시 산소 기체는 Y_2O_3 박막을 통해서 YSi_{2-x} 층 속으로 확산해서 YSi_{2-x} 층과 반응하여 비정질 YSi_xO_y 층을 형성한다. 따라서 YSi_{2-x} 층이 Si기판에 대한 산소 확산장벽으로서 작용했음을 알 수 있다.

4. 요약 및 결론

SiO_2 -Si와 H-Si (111) 기판 위에 500°C에서 이온화 클러스터 빔으로 증착된 Y_2O_3 박막이 TED와 HREM으로 연구되었다. 단결정 Y_2O_3 박막이 SiO_2 -Si(111) 기판위에 에피성장되었는데, 기판에 대해 $(11-1)Y_2O_3 \parallel (111)Si$, $[-110]Y_2O_3 \parallel [-110]Si$ 의 방위관계를 가진다. 그러나 H-Si (111) 위에 성장된 Y_2O_3 박막은 전체적으로 단결정 형태이지만, 다른 방위를 갖고 성장된 결정립들을 포함하고있다. Y_2O_3 박막, YSi_{2-x} , H-Si(111) 기판 사이에 방위관계가 존재한다. YSi_{2-x} 와 기판사이에는 $(0001)YSi_{2-x} \parallel (111)Si$ and $[1-210]YSi_{2-x} \parallel [-110]Si$ 의 관계가 존재하고, Y_2O_3 와 YSi_{2-x} 사이에는 다음의 방위관계가 존재한다.

$$\begin{aligned} (11-1)Y_2O_3-A &\parallel (0001)YSi_{2-x}, \\ [-110]Y_2O_3-A &\parallel [1-210]YSi_{2-x} \\ (111)Y_2O_3-B &\parallel (0001)YSi_{2-x}, \\ [-110]Y_2O_3-B &\parallel [1-210]YSi_{2-x} \end{aligned}$$

SiO_2 -Si (111) 기판의 경우, SiO_x 층이 계면에 형성된 반면, H-Si기판의 경우, YSi_{2-x} 와 YSi_xO_y 두 층이 계면에 형성되었다. YSi_{2-x} 층은 Si기판에 대한 산소 확산장벽으로 작용하는 것으로 사료된다. SiO_2 -Si (111) 기판을 사용한 경우가 H-Si (111) 기판을 사용한 경우보다 더 양질의 Y_2O_3 박막을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 연세대 초미세 표면 연구센터를 통한 한국과학기술재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. N. Sharma and A. C. Rastogi, *J. Appl. Phys.* **74**, 6691 (1993).
2. C. Hu, *IEDM Technical/Digest* (IEEE, New York, 1984), p. 6.
3. L. Manchanda and M. Gurvitch, *IEEE Electron Dev. Lett.* **9**, 180 (1988).
4. H. Fukumoto, T. Imura, and Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 360 (1989).
5. S. C. Choi, M. H. Cho, S. W. Whangbo, C. N. Whang, S. B. Kang, S. I. Lee, and M. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 903 (1997).
6. W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA Rev.* **187** (1970).
7. R. Kilaas, *Proc. 45th EMSA* (San Francisco Press, San Francisco, 1987), p. 66.
8. D. B. Fenner, A. M. Viano, D. K. Fork, G. A. N. Connel, J. B. Boyce, F. A. Ponce, and T. H. Tramontana Geballe, *J. Appl. Phys.* **69**, 2176 (1991).
9. T. Inoue, T. Ohsuna, L. Luo, X. D. Wu, C. J. Maggiore, Y. Yamamoto, Y. Sakurai, and J. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 3604 (1991).
10. J. A. Knapp and S. T. Picraux, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 466 (1986).
11. M. Gurvitch, A. F. J. Levi, R. T. Tung, and S. Nakahara, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 311 (1987).
12. J. M. Cowley, *Handbook of Oxide* (Oxford University Press, New York, 1995), p. 270.