

RF Magnetron sputtering을 이용한 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ 박막성장

주성민 · 김철진 · 박병규*
경상대학교 첨단소재연구소, *서울산업대학교
(2000년 8월 11일 접수)

The growth of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ Thin Films by RF Magnetron Sputtering

Sung-Min Ju, Cheol-Jin Kim and Byung-Kyu Park*

Advanced Materials Research Institute, Gyeongsang National Univ., Jinju, 600-701, Korea

*Dept. of Mat. Sci. & Eng., Seoul National University of Technology, Seoul, 139-743, Korea

(Received August 11, 2000)

초 록

RF 마그네트론 스퍼터법으로 Ce의 일부를 희토류 원소로 치환한 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$, RE=Y, Nd) 박막을 Si(111), Al_2O_3 (1012) 기판 위에 1450~1600°C로 소결한 target을 이용하여 성장시켰다. $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ 박막의 성장시 기판온도 및 증착시간 등을 변화시켜 성장시켰으며, 성장된 박막의 특성분석은 XRD, SEM, TEM으로 행하였다. 증착된 박막의 방향성 및 결정성장 거동은 증착온도 및 시간에 따라 차이를 보였다. Si(111) 기판위에 증착된 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$ ($x=0.3$) 박막의 경우, 800°C에 비해 750°C에서 증착 시간에 따른 (111) 우선배향성의 정도가 나은 결과를 보였으며, Al_2O_3 (1012) 기판 위에 증착한 $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-y}$ ($x=0.3$) 박막 또한 (111) 우선배향성을 나타내었다.

ABSTRACT

Rare earth element doped $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$, RE=Y, Nd) thin films were deposited by r.f magnetron sputtering on Si(111), Al_2O_3 (1012) substrates using targets sintered at 1450~1600°C. $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ thin films were deposited at diverse substrate temperature and deposition time. Characterization of the grown thin films were conducted with XRD, SEM, and TEM. Growth direction and the crystal growth behavior of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ thin films were different as substrate temperature and deposition time change. $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$ ($x=0.3$) thin films deposited on Si(111) substrate at 750°C showed better (111) preferred orientation than the films deposited at 800°C. $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-y}$ ($x=0.3$) thin films deposited on the Al_2O_3 (1012) substrate showed similar (111) preferred orientation.

Key words : Ceria, RF magnetron sputtering, Thin films, Preferred orientation

1. 서 론

Ceria(CeO_2)는 양이온이 FCC구조를 가지고 음이온이 모든 4면체 배위자리에 들어가는 fluorite구조를 가지는 화합물로서 융점이 2600°C 이상인 내화성 물질이다. 대부분의 희토류 원소는 안정된 3+의 하전자를 가지므로 RE_2O_3 (RE=Rare Earth)의 형태로 존재하지만 Ce는 공기 중에서 4+의 하전자를 가지므로 안정된 fluorite 구조를 형성한다. CeO_2 는 1400°C 이하의 온도, 환원분위기에서 가열하거나 1700°C 이상의 온도, 진공 등의 불활성분위기에서 가열하면 $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$ 으로 환원반응을 하나 공기 중에서는 CeO_2 의 안정된 화합물로 존재한다.¹⁾ CeO_2 는 에너지 전환기구나 에너지 저장 측면에서 볼 때, 가장 활발히 연구되어야 할 기초재료중의 하나이다. 먼저 에너지 전환 측면에서, 고체연료 전지는 현재 선진국을 중심으로 활발히 연구되고 있는데 여러 가지 고체연료용 재료 중에서 작동 온도가 높아 전극의 선택이나 비용 면에서 ZrO_2 보다 실용가능성이 높은 재료

이고, 또한 에너지 저장 측면에서는 차세대 에너지 재료인 고온초전도체의 박막을 형성 할 때 CeO_2 는 우수한 buffer layer로서 이용이 되며^{2,4)} 마지막으로 반도체 소자산업에서는 기판의 평면화에 사용되는 기계화학적 연마제로서 CMP (Chemical & Mechanical Planarization) processing의 중요한 물질중의 하나이다.

본 연구에서는 CeO_2 세라믹의 치밀화 연구에 필요한 결정학적, 미세구조적 성장거동을 박막을 성장시켜 분석하였다. 즉, bulk 상태에서의 원소 치환 효과는 bulk내에 존재하는 기공이나 미반응 물질, 입계에서의 석출물 등과 같은 결함에 의해서 정확히 분석하기가 어렵다. 또한 CeO_2 는 치밀화가 어려운 물질중의 하나로 알려져 있는데, 이를 박막형태의 2D에서 r.f. 마그네트론 스퍼터법에 의한 박막을 제조하여 후열처리를 행함으로서 온도, 열처리분위기, 치환 이온의 종류 등을 비롯한 여러 가지 조건하에서 입자의 성장을 정량적으로 분석하여 bulk CeO_2 의 치밀화와 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)의 개발에 기초 자료를 제공하고자 하였다.⁵⁾

2. 실험방법

Ceria(CeO_2)에 dopant로서 희토류 원소인 Y, Nd을 치환 시킨 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$)를 r.f 마그네트론 스퍼터법에 의해서 박막을 성장시켰다.^{4,5,7)}

출발 물질은 CeO_2 (99.9%, Aldrich chemical Co. Inc.), Y_2O_3 (C grade, Hermann c. starck.), Nd_2O_3 (99.9%, Aldrich chemical Co. Inc.)를 사용하였다. 일부 시편은 서울 산업대학교에서 hydrothermal 방식에 의해서 제조한 nano-size의 ceria 분말을 사용하였다. 출발시약을 원하는 조성을 갖도록 청량한 다음, 에틸 알콜과 지르코니아 분쇄매체를 이용하여 8시간동안 ball milling을 행하였다. 혼합이 끝난 분말은 3"-mold로 6 ton의 압력으로 가압 성형기로 성형하고 상자형 전기로에서 1450~1600°C에서 열처리한 target을 사용하여 박막을 증착시켰다. 전체적인 실험 방법에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.1. Target 제조

Ceria의 소결은 소결온도가 1550°C 이상에서 거의 완전한 밀도의 성형체를 이루고 1400°C 이상에서 ceria의 확산이 소결밀도에 중요하다고 보고되어 있다.¹⁾ 본 실험에서는 Y_2O_3 , Nd_2O_3 가 첨가 된 $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ 를 target으로 제조할 때, 일축 방향으로 성형한 3"-pellet으로 만들어 상자형 전기로에서 1450~1600°C의 온도에서 소결하였다. 열처리 조건은 Fig. 2에 나타내었고 소결체의 상 분석을 위해 XRD (Rigaku Model D/Max-3C, BRUKER Model D8 advanc) 분석을 행하였고, 소결 거동의 미세 분석은 SEM(Akashi beam Co. Model SX-40A, Philips. Model XL30SF; Field

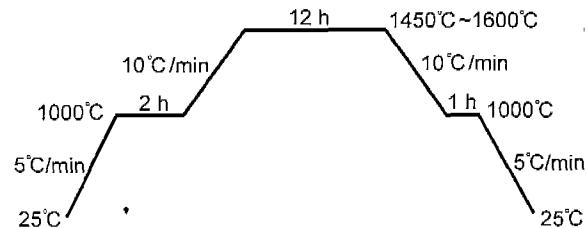


Fig. 2. Heat-treatment history for target preparation.

Emission)을 이용하였다.

2.2. Sputtering

소결한 $\text{Ce}_{0.7}\text{RE}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Nd}$) target을 300W 용량의 r.f 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Si(111),⁴⁾ Al_2O_3 (1012) 기판에 $\text{Ce}_{0.7}\text{RE}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Nd}$)의 박막을 증착시켰다.⁷⁾ Ce O_2 의 박막 증착시 Si 기판을 많이 사용하는데 이는 격자의 misfit factor (Δ/a)⁶⁾이 sapphire, zirconia, CaF_2 의 4.0~13.8%, 3.3%, 0.6% 보다 작은 0.35%로서 아주 낮아서이다.

진공도 측정은 Pirani gauge와 ionization gauge로 측정하였으며, 기판의 온도는 slip casting된 알루미나 판과 백금 와이어를 이용하여 자체 제작한 가열원을 이용하였는데 대략 1000°C까지 조절이 가능하였다. r.f 마그네트론 스퍼터링 장치의 구성도는 Fig. 3에 나타내었다.

$\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ 스퍼터링 실험 과정의 변수로 진공도, 기판 온도, 가스 유입량, r.f power, 기판의 종류와 $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 로 도핑된 조성을 이용해서 r.f 마그네트론 스퍼터링의 실험 조건을 설정하고자 하였다.

기판 세척은 초음파 세척기로 아세톤에서 5분 세척, 에틸

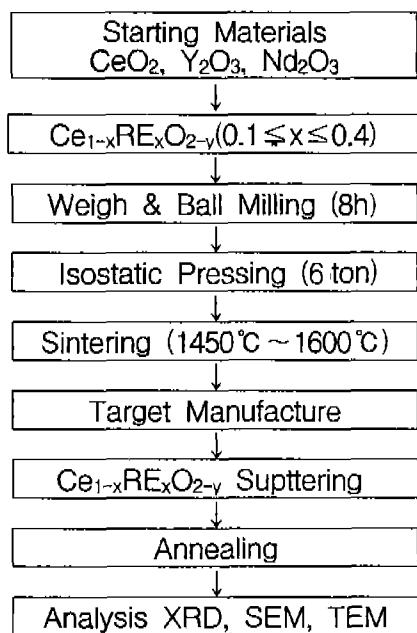


Fig. 1. Flow chart of experiments.

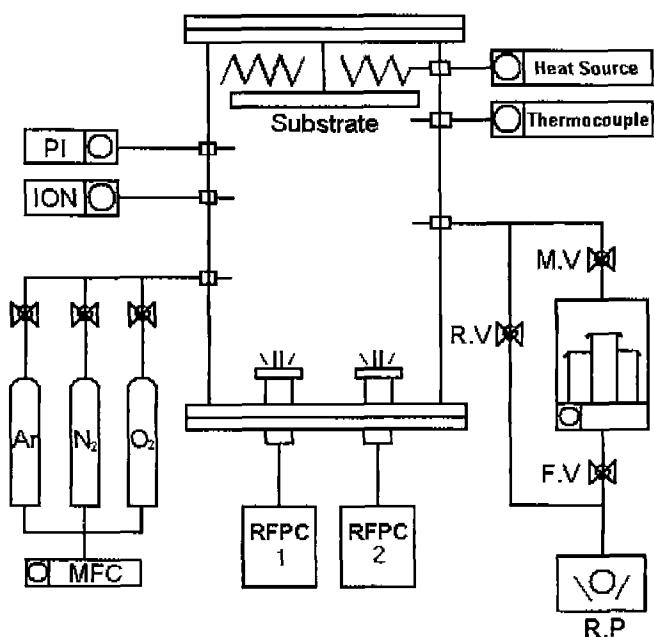


Fig. 3. Schematic of sputtering equipment.

Table 1. Sputter-deposition Condition for $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ ($\text{RE}=\text{Y}$, Nd) Thin Films

Target Materials	$\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$	$\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-y}$
Substrate	Si(111)	Al_2O_3 (1012)
Diameter of Target	5.5 cm	5.5 cm
Target-substrate distance	5 cm	5 cm
Sputtering pressure	5×10^{-3} Torr	5×10^{-3} Torr
RF Sputtering power	50 W	50 W
Sputtering gas	Ar	Ar
Anncaling Temperature	600°C/2 h	600°C/2 h

알콜에서 5분 세척한 후 3차 증류수에서 5분간 세척한 기판에 불순물의 흡착이 일어나지 않는 정도로 광학현미경으로 확인을 하여 기판으로 사용하였다.

이렇게 전처리한 Si(111), Al_2O_3 (1012) 기판을 Table 1의 조건에 의해 박막을 성장 시켰으며, 600°C와 1300°C에서 후열처리를 행하였다. 증착시간은 5분 단위로 30분까지 증착시간을 변화시켰으며 증착온도는 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 의 경우 750°C와 800°C를 유지하였고, $\text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 는 750°C를 유지하였다.

3. 실험결과 및 고찰

치밀한 target을 제조하기 위하여 소결 뒤 XRD분석을 행하였다. Fig. 4는 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$ 를 $x=0.1 \sim 0.4$ 의 범위내에서 1550°C에서 열처리한 후의 XRD 패턴이며 Fig. 5은 $x=0.3$ 의 조성에서 온도를 1450~1600°C까지 변화시킨 후의 XRD 패턴이다. 1550°C 이상의 온도에서 소결한 시편에서 yttria의 doping level의 영향은 $x=0.3$ 에서 ceria의 peak이 가장

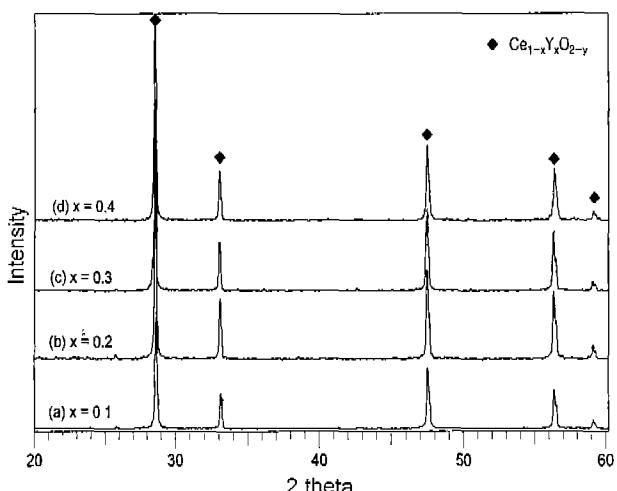


Fig. 4. XRD patterns of $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) target sintered at 1550°C. (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.3$ and (d) $x=0.4$.

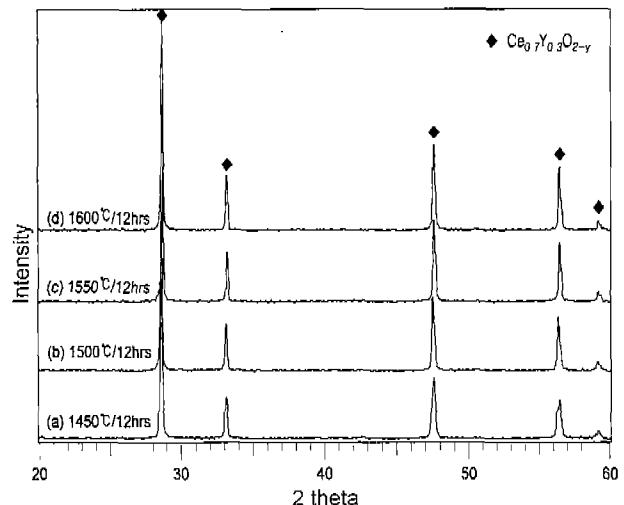


Fig. 5. XRD patterns of $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ target after heat-treatment at 1450°C ~ 1600°C. (a) 1450°C, (b) 1500°C, (c) 1550°C and (d) 1600°C.

높은 강도값을 나타났으며, $x=0.4$ 이상에서는 ceria peak의 강도값이 감소되는 것을 볼 수 있었다. 따라서, 조성이 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 인 분말을 3"-mold에 충진하여 일축 가압성형한 뒤 1550°C로 12시간 열처리하여 target을 제조하였다 (Fig. 6).

Fig. 7, 8에서는 SEM을 통하여 소결 양상을 관찰한 것을 보여 주고 있다. Fig. 7은 1550°C에서 열처리한 것을 yttria의 doping level에 따라 나열한 것인데 +3가의 희토류원소인 yttria를 doping할 경우 CeO_2 에서 Ce^{4+} 가 3가의 희토류 쪽 원소로 치환하면서 전기적 중성을 유지하기 위하여 치환되는 Ce원자당 1개의 oxygen vacancy가 발생한다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 yttria의 doping량이 증가할수록 oxygen vacancy에 의한 표면조직의 공공이 증가함을 알 수 있다. Fig. 8은 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$ 에서 doping되는 x의 양이 0.3일 때의 1450~1600°C에서 열처리한 것을 나타낸 것으로 1550°C 이상에서 소결이 충분히 이루어진 치밀한 조직을 얻었다고 판단된다. 기존의 nano-size CeO_2 powder의 완전한 소결은

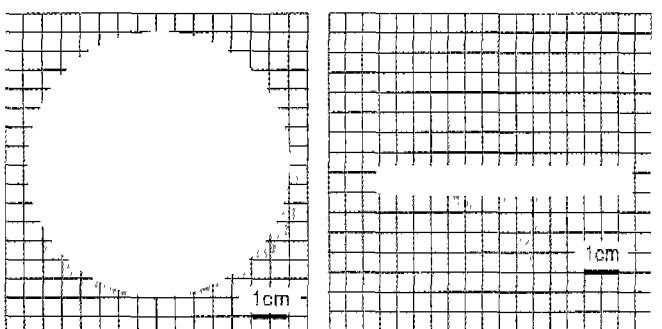


Fig. 6. Photographs of sintered target with $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ composition.

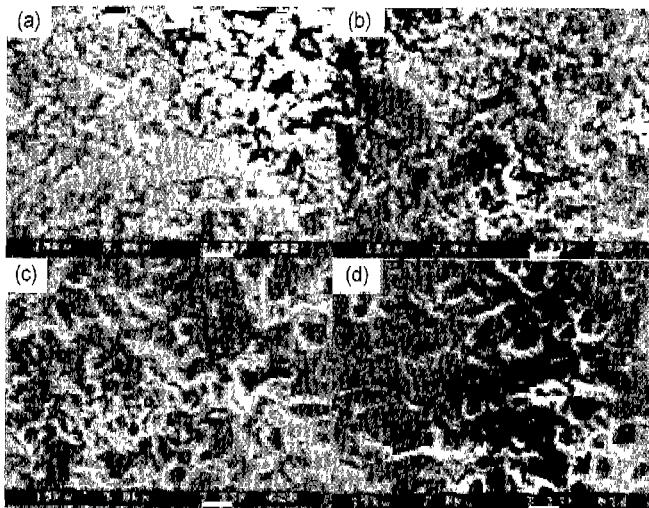


Fig. 7. Surface morphology of $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) after heat-treatment at 1550°C . (a) $x=0.1$, (b) $x=0.2$, (c) $x=0.3$ and (d) $x=0.4$.

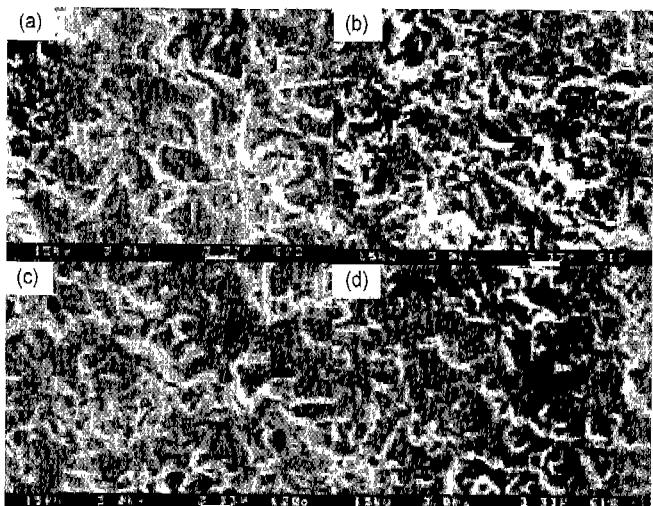


Fig. 8. SEM surface images of $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ target after sintering at (a) 1450°C , (b) 1500°C , (c) 1550°C and (d) 1600°C .

1350°C 에서 이루어진다는 보고도 있다.¹⁾ 그러나 본 실험에서 실시한 소결 온도의 범위에서는 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-y}$ powder를 XRD, SEM 분석 결과 1550°C 이상에서 완전히 소결된 치밀한 조직의 성형체를 얻었다.

Fig. 9은 1550°C 에서 12시간 소결 처리한 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ target을 이용하여 Si(111) 기판 위에 750°C 의 증착 온도에서 5~30분에서 5분 간격으로 증착 시킨 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막을 XRD 분석을 행한 것이다. 증착 시간이 증가할수록 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ peak의 강도값이 증가하는 것을 볼 수 있고, (111) 방향으로 성장해 나가는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 증착 온도가 800°C 로 Fig. 9와 동일한 조건에서 증착시킨 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막을 XRD 분석을 행한 것인데,

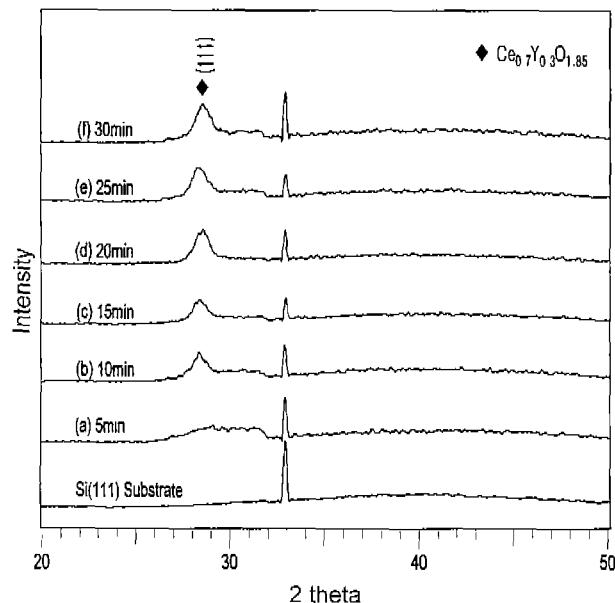


Fig. 9. XRD patterns of $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ thin films deposited at 750°C , with different deposition time on (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20, (e) 25 and (f) 30 min.

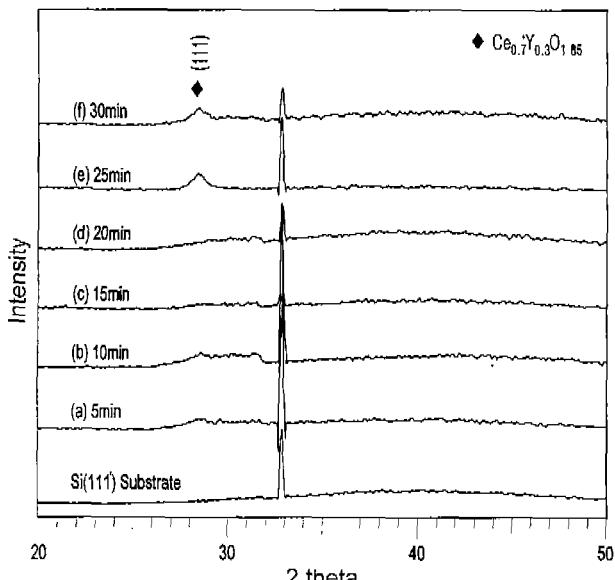


Fig. 10. XRD patterns of $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ thin films deposited at 800°C , with different deposition time on (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20, (e) 25 and (f) 30 min.

증착 온도가 750°C 와 비교해 볼 때 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ peak^a 그다지 확연히 나타나지는 않는다. 하지만 유지 시간이 증가할수록 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ peak의 강도값이 점차 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 11은 $\text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 를 1550°C 에서 12시간 소결 처리하여 제조된 target을 이용하여 $\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}02)$ 기판 위에 750°C 의 증착 온도에서 5분 간격으로 증착 시킨 $\text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}$

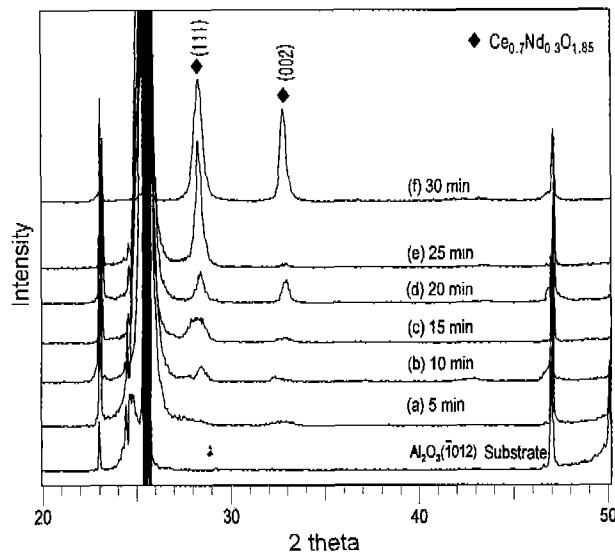


Fig. 11. XRD patterns of $\text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ thin films deposited at 750°C , with different deposition time on (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20, (e) 25 and (f) 30 min.

O_{2-y} 박막의 XRD 패턴이다. $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 의 경우와 마찬가지로 증착 시간이 증가할수록 강도값이 증가하는 것을 볼 수 있고, 박막의 성장방향도 (111) 방향이었다. $\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}012)$ 기판 위에 CeO_2 박막을 제조한 기준의 보고들을 살펴보면 $650\sim750^{\circ}\text{C}$ 증착 온도에서 CeO_2 의 박막이 (002) 방향으로

성장한다고 알려져 있다.⁷⁾ 그러나 $\text{Al}_2\text{O}_3(\bar{1}012)$ 기판 위에 $\text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막을 750°C 에서 증착 시킨 본 실험에서는 박막의 우선배향성이 (111) 방향으로 나타났고, 증착 시간이 증가할수록 (002) 방향의 peak⁽ⁱ⁾ 성장하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 12는 800°C 의 증착 온도에서 증착 시킨 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막의 표면 안정화를 위해 600°C 에서 2시간동안 후열처리를 한 것을 각각 $\times 10$ K, $\times 100$ K로 SEM 분석을 행한 것으로 증착 시간이 증가할수록 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 의 입자로 형성된 상들이 점차 성장하여 표면 박막층을 형성하게 된다. 5분 동안 증착한 Fig. 12 (a)는 많은 수의 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 입자들이 상을 형성하고, 10분 동안 증착 시킨 Fig. 12 (b)는 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 입자로 이루어진 상들이 성장하여 크기가 증가함을 볼 수 있다. 그 후 증착 시간이 증가함에 따라 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 입자로 이루어진 상들이 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막층을 이루면서 퍼져나가는 것을 알 수 있다. 750°C 에 증착한 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막층도 이와 유사한 과정을 거쳤다.

Fig. 13은 750°C 와 800°C 의 증착 온도에 따른 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 입자 상들을 서로 비교 분석하기 위해 나타낸 SEM 분석 사진으로 증착 시간이 5분일 때 750°C 가 800°C 에 비해 더 많은 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 입자 상을 형성한 것을 알 수 있다. 10분 동안 증착 시켰을 때는 증착 온도에 상관없이 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 입자상의 수가 거의 일정하게 되며, 크기가 성장한 것을 확인 할 수 있다.

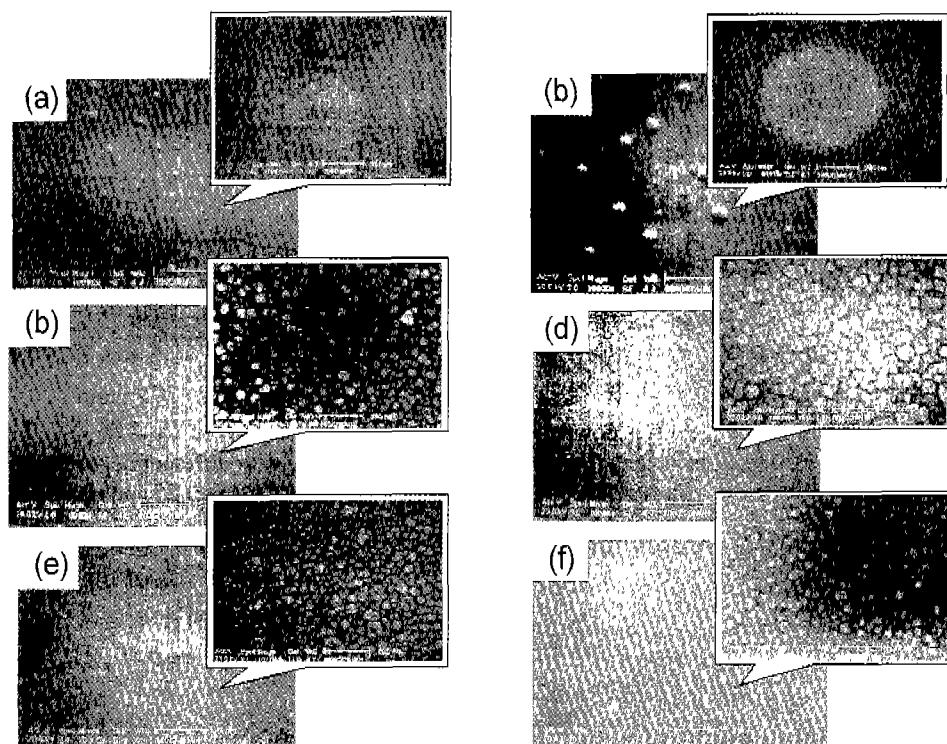


Fig. 12. SEM surface images of $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ thin films deposited at 800°C after post heat-treatment at 600°C for 2 h, with deposition time on (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20, (e) 25 and (f) 30 min.

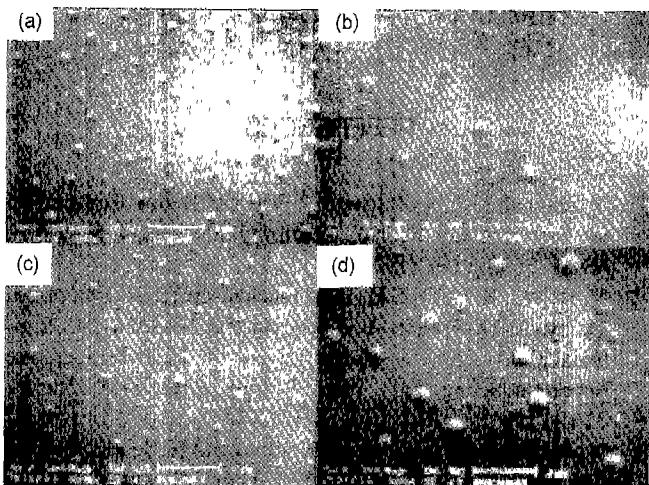


Fig. 13. SEM surface images of $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ thin films deposited after post heat-treatment at 600°C for 2 h, with deposition condition. (a) $750^{\circ}\text{C}/5$ min, (b) $750^{\circ}\text{C}/10$ min, (c) $800^{\circ}\text{C}/5$ min and (d) $800^{\circ}\text{C}/10$ min.

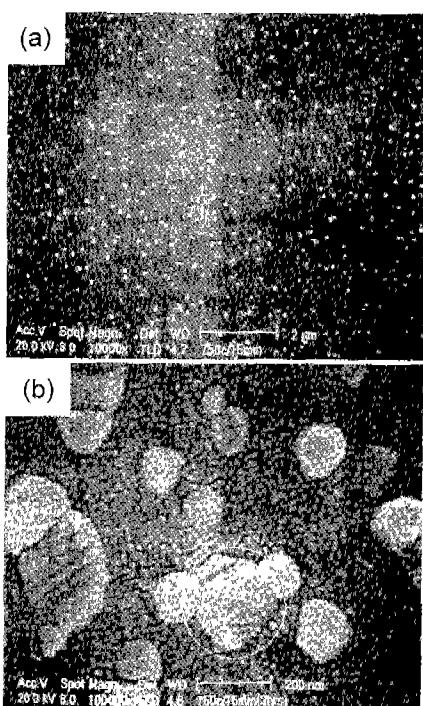


Fig. 14. SEM surface images of $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ thin films deposited at 750°C after post-annealing at 1300°C for (a) 1 h and (b) 2 h.

Fig. 14와 15는 750°C , 800°C 의 증착 온도에서 증착 시킨 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막의 표면미세구조와 성장거동을 분석하기 위해 1300°C 각각 1시간, 2시간 동안 후열처리한 것을 SEM 분석을 행한 것으로 후열처리 시간이 증가할수록 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 의 입자로 형성된 상들의 크기가 200 nm 이하인 fluorite 구조로 점차 성장해 나가는 것을 볼 수 있다.⁸⁾

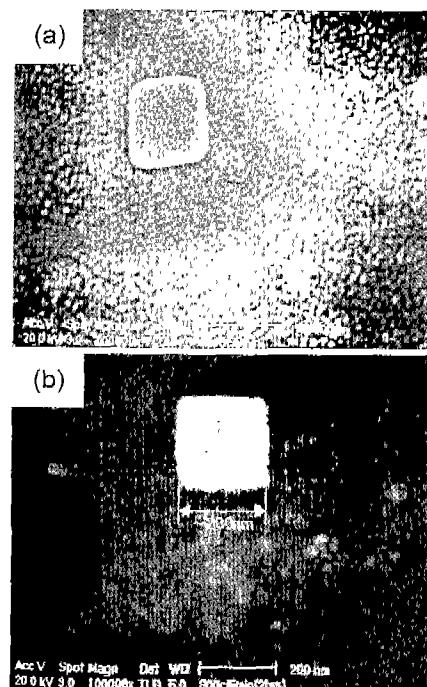


Fig. 15. SEM surface images of $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ thin films deposited at 800°C after post-annealing at 1300°C for (a) 1 h and (b) 2 h.

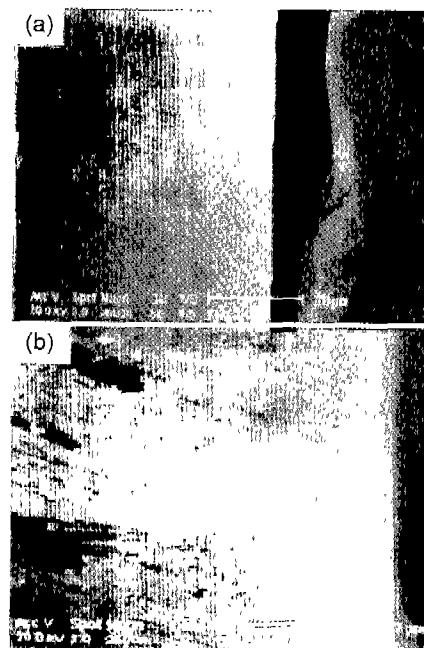


Fig. 16. SEM cross-sectional images of $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ thin films after post heat-treatment at 600°C for 2 h. The deposition condition were (a) $750^{\circ}\text{C}/30$ min and (b) $800^{\circ}\text{C}/10$ min.

Fig. 16은 750°C 와 800°C 에서 30분 증착 시킨 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막의 Cross-sectional 이미지를 SEM 분석한 것으로

Si(111) 기판 위에 SiO_2 산화층과 SiO_2 산화층 위에 성장한 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막층을 확인 할 수 있다.

호 : 98-0300-04-01-3) 지원에 위하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터법에 의해 1550°C 에서 소결 처리한 회토류 원소인 Y_2O_3 와 Nd_2O_3 가 $x=0.3$ 로 도핑된 $\text{Ce}_{0.7}\text{RE}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Nd}$) target을 각각 Si(111)와 $\text{Al}_2\text{O}_3(1012)$ 기판에 750°C 와 800°C 에서 5~30분에서 5분 간격으로 증착 온도를 유지하면서 $\text{Ce}_{0.7}\text{RE}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막을 증착시켰다. Si(111) 기판에 성장한 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막은 $d=3.153(2)\text{\AA}$ 인 (111) 우선배향성을 나타내었다. 800°C 에 비해 750°C 에서 시간에 따른 (111) 우선배향성의 정도가 더 나은 결과를 보였으며, 증착 시간이 길어질수록 (111) 우선배향성의 정도가 증가하였다. Si(111) 기판에서의 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막의 표면의 미세구조는 초기 단계의 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 입자들로 이루어진 등근 모양의 상이 형성된 이후, 증착 시간이 증가할수록 입자상의 크기가 증가하는 경향을 보이며, 결국 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막층을 형성하였다. Si(111) 기판에서의 $\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막의 입자들로 이루어진 등근 모양의 상들은 800°C 에 비해 750°C 에서 더 많은 분포를 나타내었으며, 이는 XRD 분석결과에서 나타나는 750°C 에서 시간에 따른 (111) 우선배향성의 정도가 더 나온 결과와 부합되는 것을 알 수 있다. 표면의 성장 거동을 분석하기 위해 1300°C 에서 후열처리를 행한 결과 입자크기가 200 nm 이하인 flourite 구조를 이루며 성장해 나가는 것을 확인 할 수 있었으며, 후열처리 시간이 증가할수록 그 형상이 더욱 뚜렷해졌다. $\text{Al}_2\text{O}_3(1012)$ 기판 위에 성장한 $\text{Ce}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{O}_{2-y}$ 박막 또한 $d=3.153(2)\text{\AA}$ 인 (111) 우선배향성을 나타내었으며, 증착시간이 길어질수록 우선배향성의 정도가 증가하였다.

감사의 글

본 논문은 1998년도 한국과학재단의 특성기초연구(과제번

REFERENCES

- Y. Zhou and M. N. Rahaman, "Effect of Redox Reaction on the Sintering Behavior of Cerium Oxide," *Acta materialia*, **45**(9), 3635-3639 (1997).
- X. D. Wu, R. C. Dye, R. E. Muenchausem, S. R. Foltyn, M. Maley, A. D. Rollett, A. R. Garcia and N. S. Nogar, "Epitaxial CeO_2 Films as Buffer Layers for High-Temperature Superconducting Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(19), 2165 (1991).
- N. Takahashi, N. Takeda, A. Koukitu and H. Seiki, "Growth of a NdBaCuO Superconducting Thin Film on MgO Substrate by Mist Microwave-Plasma Chemical Vapor Deposition Using a CeO_2 Buffer Layer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L379 (1998).
- T. Inoue, Y. Yamamoto, S. Koyama, S. Suzuki and Y. Ueda, "Epitaxial Growth of CeO_2 Layers on Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **56**(14), 1332-1333 (1996).
- L. J. Kim, J. M. Kim, D. G. Jung, C.-Y. Park, C.-W. Yang and Y. H. Roh, "Effects of Deposition Parameters on the Crystallinity of CeO_2 Thin Films Deposited on Si(100) Substrates by R.F.-magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **360**, 154-158 (2000).
- A. S Penfold, in: D. A. Glocker, S. I. Shah (Eds.), "Handbook of Thin Film Process Technology," pp. A3.2, Institute of Physics Publishing, (1995).
- C. Y. Tian, Y. Du and S.-W. Chan, "Epitaxial Formation and Characterization of CeO_2 Films," *Evaluation of Thin Film and Surface Structure and Morphology*, **355**, 513-518 (1995).
- S. N. Jacobsen, U. Helmersson, R. Erlandsson, Björn Skraman and L. R. Walleberg, "Sharp Microfaceting of (001)-oriented Cerium Dioxide Thin Films and the Effect of Annealing on Surface Morphology," *Surface Science*, **429**, 22-23 (1999).