

## 플라즈마 화학 증착법에 의한 $Y_2O_3$ -Stabilized $ZrO_2$ 박막의 제조와 Capacitance-Voltage 특성

최 후 락 · 윤 순 길  
충남대학교 재료공학과

Preparation and C-V characteristics of  $Y_2O_3$ -Stabilized  $ZrO_2$  Thin Films by PE MO CVD

Hoo-Rock Choi and Soon-Gil Yoon

Dept. of Materials Eng., College of Eng., Chungnam National University, Daeduk Science Town, 305-764,  
Taejeon, Korea

**초 록** 플라즈마 화학 증착법으로 (100) p-type Si wafer 위에  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  박막을 증착하였다. 반응 기체로는 zirconium-trifluoroacetylacetonate [ $Zr(tfacac)_4$ ], tri(2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanate) yttrium [ $Y(DPM)_3$ ]과 oxygen gas를 사용하였다. X-ray diffraction(XRD)과 fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) 결과로부터 cubic phase로 안정화된 YSZ 증착막을 얻었다. Particle induced x-ray emission(PIXE)을 통하여  $Y(DPM)_3$  bubbling temperature가  $160^\circ C$ ,  $165^\circ C$ ,  $170^\circ C$ 일때  $Y_2O_3$  함량이 12.1mol%, 20.4mol%, 31.6mol%임을 알 수 있었다. C-V 측정에서  $Y(DPM)_3$  bubbling temperature가 증가함에 따라 flat band voltage가 더욱더 음의 방향으로 이동하였다.

**Abstract** Ytria-stabilized zirconia(YSZ) films were prepared onto p-type (100) silicon wafer by a plasma-enhanced metallorganic chemical vapor deposition(PE MO CVD) processing involving the application of vapor mixture of tri(2,2,6,6-tetramethyl-3, 5-heptanate) yttrium [ $Y(DPM)_3$ ], zirconium-trifluoroacetylacetonate( $Zr(tfacac)_4$ ) and oxygen gas. The x-ray diffraction(XRD) and fourier transform infrared spectra(FTIR) results showed that the deposited YSZ films had a single cubic phase.  $Y_2O_3$  content of YSZ film was analyzed by PIXE(particle induced x-ray emission). The experimental results by PIXE revealed that 12.1mol%, 20.4mol% and 31.6mol%  $Y_2O_3$  could be obtained as the  $Y(DPM)_3$  bubbling temperature varied at  $160^\circ C$ ,  $165^\circ C$  and  $170^\circ C$  respectively. The increase of  $Y(DPM)_3$  bubbling temperature caused shifting flat band voltage to have a negative value.

### 1. 서 론

Zirconia는 넓게 내화학 재료, 고체 전해질 재료, thermal barrier dielectric 재료 등으로 응용 부분을 나눌 수 있다<sup>1)</sup>. 고체 전해질 응용에 있어서 YSZ는 연료전지, 산소센서, 산소펌프 등과 같은 solid ionic device에 이용된다<sup>2)</sup>. 최근에 gate insulator위에 YSZ를 증착한 field effect transistor type의 산소 센서가 연구되고 있는데 이것은 실온에서도 작동할 수 있으며 안정화 지르코니아의 제조방법과 후처리에 따라 결정 구조와 전기적 특성이 변하여 소자작동에 많은 영향을 미친다고 보고되고 있다<sup>3)</sup>. 이 밖에 고온 초전도체의 buffer layer<sup>4~5)</sup>,

저항가열체(resistance heating element), 유도 가열을 위한 susceptor등의 많은 분야에서 응용되어지고 있다<sup>7,8)</sup>. 이와 같은 응용을 고려할 때 YSZ박막은 완전한 cubic상으로 이루어져야 한다. 그러나 많은 연구자들의 보고에 의하면 완전한 cubic상을 얻기는 힘들며 주로 tetragonal상이 혼재되어 나타난다.

본 연구에서는 PE MO CVD법으로 [ $Zr(tfacac)_4$ ],  $Y(DPM)_3$ 와 oxygen gas를 사용하여  $Y_2O_3$ 로 안정화된  $ZrO_2$ 박막의 cubic phase를 얻고자 하였으며 MOS(metal-oxide-semiconductor) 구조를 제작하여 capacitance-voltage 측정으로  $Y_2O_3$ 조성에 따른 박막의 전기적 거동을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 boron이 doping 된 6inch(100) p-type Si wafer를 사용하였다. Si wafer를 15mm×15mm 크기의 정방형으로 절단하여 TCE(trichloroethylene), 아세톤, 메틸알콜로 각각 10분간 초음파 세척하고 증류수를 이용하여 rinsing한 후 건조하여 chamber에 장입하였다. 본 실험에서는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized ZrO<sub>2</sub>(YSZ) 박막 제조를 위하여 zirconium source로서 Zr(tfacac)<sub>4</sub>를 yttrium source로서 Y(DPM)<sub>3</sub>를 사용하였다. Zr(tfacac)<sub>4</sub>의 휘발온도와 flow rate는 각각 130°C와 40sccm으로 고정하였고 Y(DPM)<sub>3</sub>는 160°C, 165°C, 170°C로 변화시키면서 실험하였으며, 이때 flow rate는 40sccm으로 하였다. 증착 chamber압력은 600mtorr로 유지시켰으며 증착 반응이 끝나면 산소개스와 Zr(tfacac)<sub>4</sub>와 Y(DPM)<sub>3</sub> bubbler의 bellows valve를 잠그고 아르곤개스만으로 플라즈마 상태를 3분간 유지한 후 rf전원을 끈 다음 chamber를 진공으로 유지한 채 상온으로 냉각하여 시편을 얻었다. 주요 화학 증착 변수들을 Table 1에 나타내었으며 장치 개략도는 그림 1에 나타내었다.

증착된 YSZ박막의 두께와 굴절률은 Ellipsometer(Gaertmer's manual ellipsometer, model

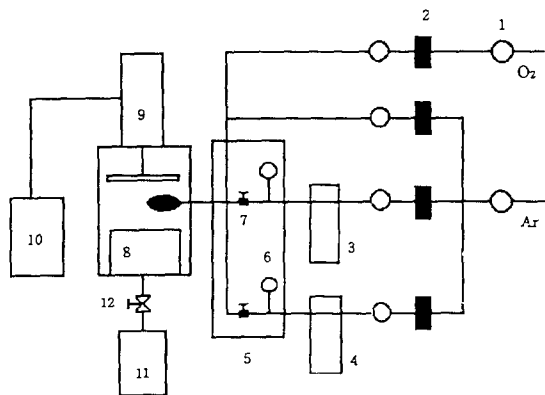


Fig. 1. Schematic diagram of PE MO CVD apparatus.

1. air-operated bellows valve, 2. mass flow controller, 3. zirconium source bubbler, 4. yttrium source bubbler, 5. oil bath, 6. compound gauge, 7. bellows valve, 8. chamber, 9. matching network, 10. rf generator, 11. vacuum system, 12. butterfly valve

Table 1. Deposition condition of YSZ films by PE MO CVD

Deposition parameter	Range
Deposition temperature	310-400°C
RF power	40-90W
System pressure	600mtorr
Zr(tfacac) <sub>4</sub> bubbling temperature	130°C
Ar carrier gas flow rate of Zr(tfacac)	40sccm
Y(DPM) <sub>3</sub> bubbling temperature	160-170°C
Ar carrier gas flow rate of Y(DPM) <sub>3</sub>	40sccm
O <sub>2</sub> gas flow rate	60sccm
Total gas flow rate	170sccm
Distance between electrodes	3cm

L-117)을 사용하였다. 이때 사용된 laser beam은 He-Ar laser로서 파장은 6328 Å(약 2eV)이다. 증착층의 결정 구조 분석은 x-ray diffractometer(Rigakue사의 Ni filter와 Cu k α radiation)와 FTIR을 이용하였다. 또한 증착층의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>조성은 PIXE(Particle Induced X-ray Emission)를 이용하여 구하였다.

증착된 YSZ박막의 capacitance-voltage(C-V) 특성을 관찰하기 위하여 bare Si wafer위에 약 2000 Å 두께의 YSZ박막을 증착한 후 진공증착법으로 직경 1mm의 Al전극을 만들었다. C-V측정은 Keithley 590 CV analyser 595 electron meter를 사용하였고 측정주파수는 1MHz이며 -6V~+6V의 범위에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 증착층의 결정구조와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량

그림 2에서는 Zr(tfacac)<sub>4</sub> 휘발온도 130°C, Y(DPM)<sub>3</sub> 휘발온도 160°C일때 얻어진 박막은 단일 cubic상으로 안정화된 zirconia의 XRD pattern을 보이며 이를 이용하여 박막의 texture coefficients<sup>9)</sup>(T.C.)값을 계산하였을때 Table 2에서 보여주는 것처럼 (200)에서 T.C. 값이 1이상을 나타낸 것으로 보아 (200) 우선 방향 성장을 한 것을 알 수 있다.

한편 Y(DPM)<sub>3</sub>의 bubbling temperature가 160°C, 165°C, 170°C로 증가함에 따라 PIXE를 이용하여 얻은 결과는 12.1mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20.4mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 31.6mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이었다. XRD를 이용하여 YSZ박막을 상분석할 때에는 저각도 범위에서 tetragonal phase와 cubic phase가 겹

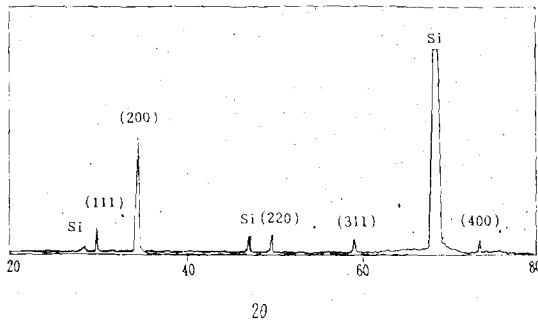


Fig. 2. XRD pattern of YSZ film deposited at 400°C (rf power ; 90W, Y(DPM)<sub>3</sub> bubbling temperature ; 160°C)

Table 2. Texture Coefficients of YSZ Film Deposited at 400°C

Texture coefficients(T.C.)			
(hkl)	I <sup>sp</sup>	I	T.C.
(111)	48	100	0.66
(200)	209	25	2.62
(220)	38	55	0.29
(311)	28	40	0.16
(400)	28	60	1.70

치기 때문에 그림 3에서처럼 (400)을 나타내는 고각도 범위(72° < θ < 75°)에서 speed scanning을 0.1/min으로 하여 상구별을 하고자 하였다. 여기서는 (400) cubic peak만 관찰되고 다른 peak는 관찰되지 않았다. 따라서 XRD분석결과 Zr(tfacac)<sub>4</sub>의 휘발온도 130°C, Y(DPM)<sub>3</sub>

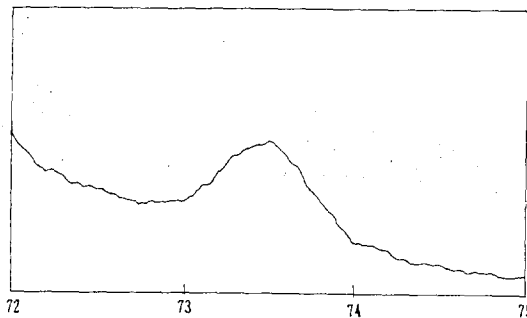


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the (400) region of YSZ film obtained at Y(DPM)<sub>3</sub> bubbling temperature 160°C (deposition temperature ; 400°C)

휘발온도 160°C, RF power 90W, 증착온도 400°C에서 증착된 YSZ박막은 단일 cubic상으로 이루어졌음을 알 수 있다.

그림 4는 Si 기판위의 YSZ박막과 Si wafer의 FTIR spectra data이다. 이때의 증착 조건은 그림 2와 같은 조건이다. 그림 4에서 보여 주는 것처럼 cubic structure인 Si 흡수 peak와 YSZ film의 흡수 peak가 거의 일치하고 있으며 wave number가 400과 800cm<sup>-1</sup>사이에서 하나의 넓은 흡수 peak만 관찰되는 전형적인 안정화 zirconia임을 보여주고 있다. 이 결과는 이미 보고된 rf sputtering법으로 증착된 YSZ박막<sup>10)</sup>과 calcia stabilized zirconia powder<sup>3,11)</sup>의 FTIR분석 결과와 일치하고 있다. 따라서 위에서 보여준 XRD와 FTIR결과로부터 PE MO CVD에 의한 Si기판위에 얻어진 YSZ박막은 완전한 cubic phase라고 판단된다.

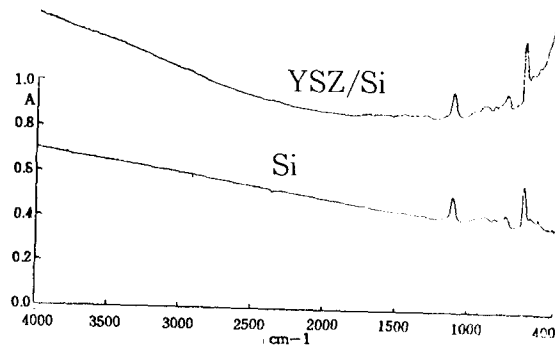


Fig. 4. FTIR spectra of YSZ film and Si substrate. (deposition temperature : 400°C, rf power : 90W)

### 3.2 증착변수의 영향

#### 3.2.1 증착온도의 영향

본 실험의 경우 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 일반적인 화학 증착법의 경우와는 달리 증착 속도는 감소하였다. 이때 증착 조건은 Table 1과 같으며 rf power를 90W, Zr(tfacac)<sub>4</sub> bubbling temperature를 130°C로 하였다. 온도 증가에 따른 증착 속도의 감소는 증착온도가 증가함에 따라 증착된 박막의 구조적인 치밀화에 의해서 기인된 것으로 판단된다.

그림 6은 증착 온도에 따른 XRD pattern이다. 저온에서는 우선방향 성장을 나타내지 못

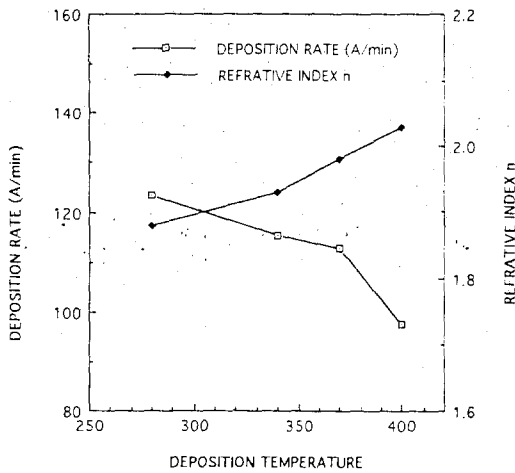


Fig. 5. Dependence of deposition rate and refractive index of YSZ film on deposition temperature (rf power: 90W, O<sub>2</sub> gas flow rate: 60sccm)

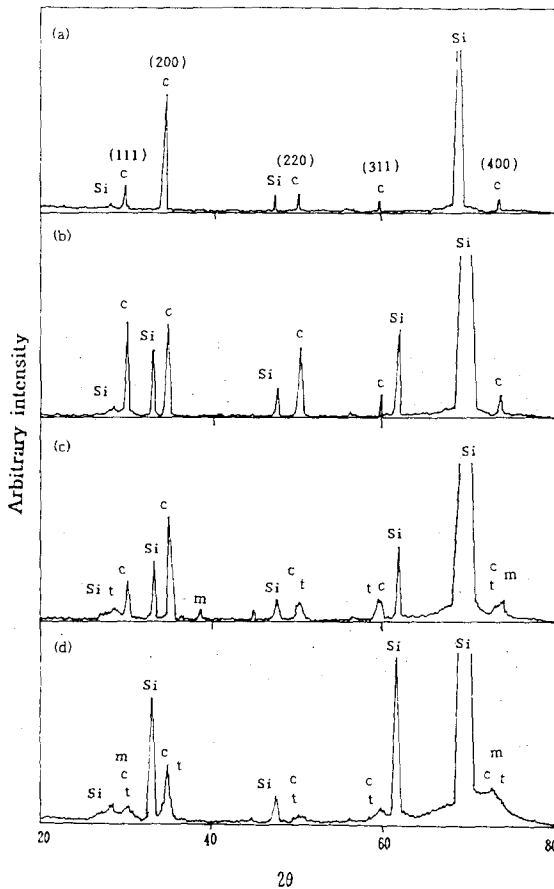


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of YSZ films deposited at rf power 90W for various deposition temperatures. (a) 400°C, (b) 370°C, (c) 340°C, (d) 310°C (c : cubic phase, t : tetragonal phase, m : monoclinic phase)

하며 또한 cubic phase, monoclinic phase와 tetragonal phase가 혼합된 상태를 보여주고 있지만 증착온도가 증가할수록 표면에 흡착된 중간 반응물의 이동도가 증가할 뿐만 아니라 반응 생성물의 탈착이 활발히 진행됨에 따라 보다 완전한 결합을 형성하면서 규칙적인 배열을 하게 되어 (100) 방향성 성장이 활발해지면서 모두 cubic phase로 안정화된 zirconia를 형성하는 것을 알 수 있다<sup>12)</sup>. 또한 온도 증가에 따른 구조의 치밀화는 증착층의 두께 감소를 가져오며, 그것은 굴절률의 증가가 예상되는데 실험 결과와 잘 부합된다(그림 5).

3.2.2 rf power의 영향

그림 7에서 rf power의 증가는 증착속도에 큰 영향을 미치지 않음을 보이고 있다. 이때 증착조건은 Table 1과 같으며 다만 증착온도를 400°C, Y(DPM)<sub>3</sub> bubbling temperature를 160°C로 고정하였다. RF power가 증가함에 따라서 반응물의 excitation이나 ionization, dissociation반응 등이 증가하여 반응물들의 활성화된 상태의 양이나 에너지가 높아져 증착 속도의 증가 효과와 다음 두 가지 원인에 의하여 증착 속도가 감소하게 되는 효과를 갖는다<sup>13)</sup>.

1) RF power가 증가하면 sheath전기장 세기가 증가하여 기판 표면에 충돌하는 이온의 에너지가 증가함에 따라 증착 속도가 감소하게 된다.

2) RF power가 증가함에 따라 반응물들이

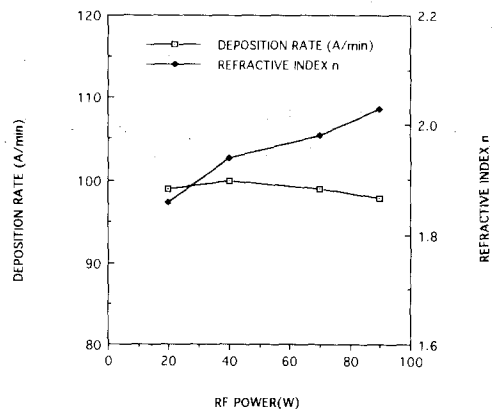


Fig. 7. Dependence of deposition rate and refractive index of YSZ film on various rf powers at deposition temperature of 400°C

기상에서 쉽게 반응할 수 있을 만큼 에너지를 갖는다면 기체상에서 homogeneous반응이 일어날 것이다. 따라서 기상에서 반응물들의 고갈현상이 일어나고 증착속도는 감소할 것이다.

이상의 증착속도의 증가 효과와 감소 효과가 서로 상반된 작용에 의해서 RF power의 증가는 증착 속도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

그림 8은 위 조건에서 얻어진 YSZ박막의 XRD pattern이다. RF power가 증가하면서 반응물의 excitation과 ionization과정이 활성화되어 흡착 원자의 표면 이동도를 증가시켜 결정성과 (100) 방향성 성장의 경향이 강해지며 이것은 구조의 치밀화를 야기시키는 것으로 여겨진다<sup>12)</sup>.

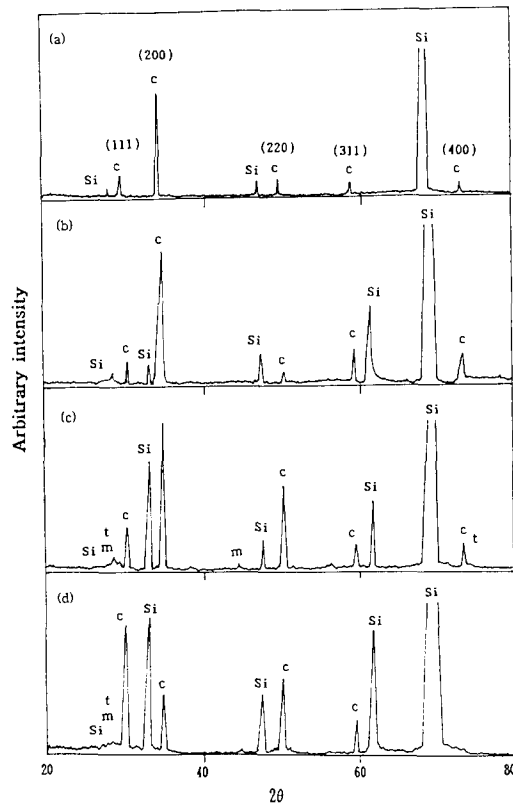


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of YSZ films deposited at deposition temperature 400°C for rf powers. (a) 90W, (b) 70W (c) 40W, (d) 20W(c : cubic phase, t : tetragonal phase, m : monoclinic phase)

### 3.2.3 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>조성에 따른 C-V특성

일반적인 MOS구조를 이용한 C-V 특성은 박막의 전기적 특성과 계면 전하에 대한 중요한 정보를 주는데, 본 연구에서 측정된 C-V 곡선의 특징은 flat band voltage가 음의 값을 나타내며 hysteresis가 나타났다.

그림 9는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>mol%가 증가함에 따라 flat band voltage가 더욱 음의 방향으로 이동함을 보이고 있다. Flat band voltage는 다음과 같이 표시된다.

$$V_{FB} = \varphi_{ms} - \frac{Q_f}{C_0}$$

여기서  $V_{FB}$ 는 flat band voltage,  $\varphi_{ms}$ 는 metal-semiconductor간의 work function difference,  $Q_f$ 는 effective fixed oxide charge, 그리고  $C_0$ 는 oxide capacitance이다. Work function difference,  $\varphi_{ms}$ 는 -0.974eV의 값을 가지므로 effective fixed oxide charge가 양의 값을 가질 때, flat band voltage는 음의 voltage방향으로 이동하게 된다. 이와 같은 원인은 YSZ-Si계면에 과잉의 Y<sup>+</sup>나 oxygen vacancies 혹은 Si<sup>+</sup>와 같은 donor trap의 증가를 생각할 수 있다. 이런 현상은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라서 zirconium과 치환되고 local charge neutrality를 유지하기 위하여 oxygen vacancies가 생성되는데, Y<sup>+</sup>나 oxygen vacancies와 같은 positive charge로 인해서 음의 flat band voltage를 가지며 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 더 많이 첨가됨에 따라 effective fixed oxide charge가 더욱 양의 값을 가지므로 flat band

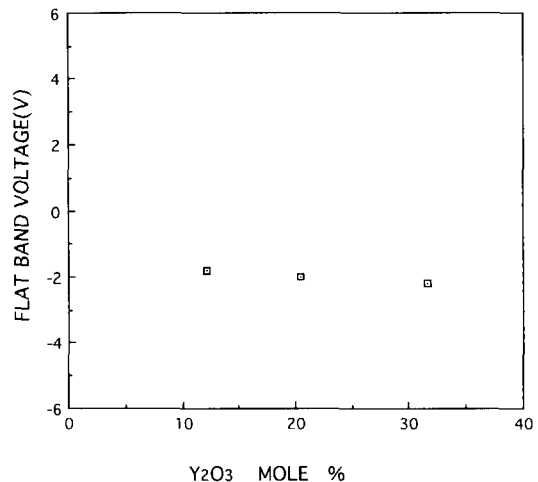


Fig. 9. Dependence of the flat band voltage on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol% of YSZ film(deposition temperature ; 400°C)

voltage가 더욱 음의 방향으로 이동(그림 9) 하는 것으로 생각된다. 또한 hysteresis의 원인은 주로 격자결함인 ion들의 migration에 기인한다고 판단할 수 있다.

#### 4. 결 론

PE MO CVD법으로 YSZ박막의 완전한 cubic상을 얻었다. 증착 온도가  $400^\circ C$ , rf power가 90W에서  $Zr(tfacac)_4$ 와  $Y(DPM)_3$ 의 휘발온도가 각각  $130^\circ C$ ,  $160^\circ C$ 일때, cubic phase로 안정화된 YSZ증착층을 얻었으며, 이때 (200) 우선 방향성장을 하였다. PIXE를 통하여  $Y(DPM)_3$ 의 휘발온도가  $160^\circ C$ ,  $165^\circ C$ ,  $170^\circ C$ 일때  $Y_2O_3$ mol%는 12.1mol%, 20.4mol%, 31.6mol%임을 알 수 있었으며 C-V 측정으로부터 effective fixed oxide charge는 양의 값을 가지며 hysteresis가 나타났다.  $Y(DPM)_3$  bubbling temperature가 증가함에 따라 donor trap의 증가로 flat band voltage는 더욱 음으로 이동하였다.

#### 참 고 문 헌

1. H. L. Tuller, pp 425-475 in Ceramic Materials for Electrics, Edited by R. C. Buchaman Marcel Dekker, New York 1986
2. A.M. Antony, pp 519-526 in Solid Electrolytes, Edited by P. Hagenmullermand, W. Van Gool, Academic Press, New York 1978
3. Yiji Miyahara, J. Appl. Phys, 71(5) March 1992
4. W. Lee, T.E. Schlesinger, A.K. Stamper, M. Migliuolo, D.W. Greve and D.E. Langhlin, J. Appl. Phys. 64, 6502 (1988)
5. S.B. Ogale, R.D. Vispute, and R.R. Rao, Appl. Phys. Lett. 57, 1805 (1990)
6. R.N. Tauber, A.C. Dumbri, and R.E. Caffery, J. Electrochem. Soc. 118, 747 (1971)
7. E.C. Subbaro, pp.1-24 in Advances in Ceramics, Vol.3, Edited by A.H. Heuer and L. W. Hobbs, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1981
8. E.C. Subbaro and H.S. Maiti, pp.731-47 in Advances in Ceramics, Vol. 24, Edited by S. Somiya, N. Yamamoto and H. Hanagida, The American Ceramic Society, Westerville, OH, 1986
9. Barret and T.B. Massalski, "Structure of Materials", p204, Pergamon Press, Ltd, Oxford (1980)
10. J. Mort and F. Johnson, Plasma Deposited Thin Film, CRC Press (1988)
11. N.T. McDevitt and W.L. Baun, J. Am. Ceram. Soc, 47, 622 (1964)
12. E.T. Kim, Ms. Thesis Chung Nam Univ. (1992)
13. C.B. Zarowin, J. Vac. Sci. Technol, A2 1537 (1979)