Journal of the Korean Ceramic Society
Vol.27, No 4, PP.539~549, 1989

화학증착법에 의해 성장된 TiO_2박막의 증착기구와 표면형상에 미치는 증착조건의 영향

황철성·김형준
서울대학교 무기재료공학과
(1989년 6월 8일 접수)

Effect of Deposition Conditions on Deposition Mechanism and Surface Morphology of TiO_2 Thin Films Deposited by Chemical Vapor Deposition

Cheol Seong Hwang and Hyeong Joon Kim
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Seoul National University
(Received June 8, 1989)

요 약

금속 알코옥사이드 상압 화학증착장치를 이용하여 실리콘기판과 알루미나기판 위에 TiO_2 박막을 증착시켰다. 원료물질로서 $Ti(OC_2H_5)_4$를 사용하였고 전달가스로 아르곤을 사용하였다. 증착조건을 변화시켜 얻은 표면화학반응 지배영역에서의 증착반응의 겉보기 활성화에너지는 약 6.74 kcal/mole이었고, 증착기구는 Rideal-Elley 기구였다. 물질전달지배 영역에서의 증착속도는 단순경계층 이론으로 잘 설명되어질 수 있었다. 박막의 형상은 증착조건과 증착시간에 크게 의존하며, 이와같은 현상은 Surface Perturbation 이론으로 설명할 수 있었다.

ABSTRACT

Polycrystalline TiO_2 thin films were deposited on Si and Al_2O_3 substrates by CVD method. Ethyl titanate, $Ti(OC_2H_5)_4$, was used as a source material for Ti and O, and Ar was used for carrier gas. In the surface chemical reaction controlled deposition condition, the apparent activation energy of 6.74 Kcal/mole was obtained, and the atomic adsorption on substrate surface was proved to be governed by Rideal-Elley mechanism. In the mass transfer controlled deposition condition, the deposition rate was in a good agreement with the result which was calculated by the simple boundary layer theory. It was also observed that TiO_2 thin films show different surface morphology according to the different deposition mechanism, which was fixed by deposition conditions. This phenomenon could be well explained by the surface perturbation theory.

1. 서 론

최근 최첨단 기술로 각광받고 있는 반도체 소자의 제조공정에는 스퍼터링과 화학증착법과 같은 박막 제조 공정이 주로 이용되고 있다. 이와같은 박막 제조기술은 세라믹 재료의 가공에도 일찍 응용되어 내마모 및 내열성 피막의 제조에 중요한 역할을 하여 왔다. 최근에 전자 부품의 소형화, 집적화, 경량화 추세에 따라 전자요업재료를 이용한 박막이나 후막의 전자소자를 제조하려는 연구가 활발하다. 이제까지 연구되어온 내마모 및 내열성 피막의

제조시에 비해 박막 전자 소자의 제조는 균일한 표면 형상과 특성 및 고순도를 유지해야 하므로 공정이 더욱 복잡하고 어려워진다. 따라서 이에 대한 연구는 아직 초기 단계에 불과하나 매우 활발하게 이루어지고 있다. 특히 화학증착법으로 세라믹 박막을 증착할 때 증착조건에 따른 증착기구의 규명과 이를 이용한 박막 표면형상의 임의 조절은 해결되어야 할 중요 연구 과제이다.

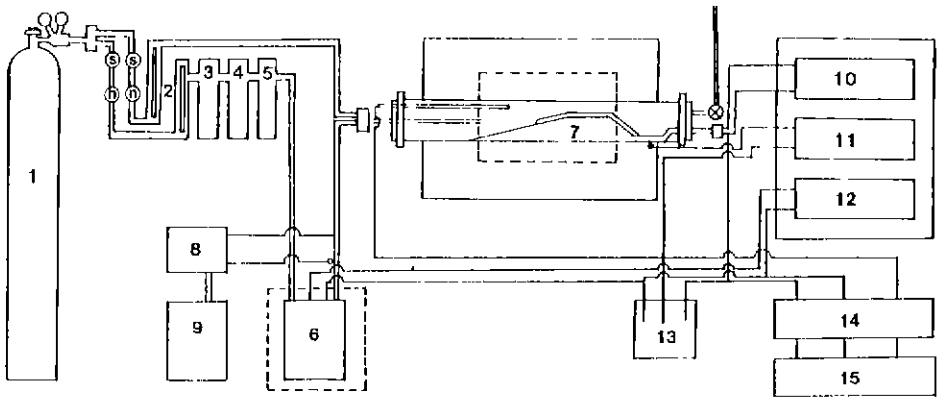
TiO_2는 그 물질이 가지는 강유전성 때문에 전자 세라믹 소자의 근간 재료로 응용되어 왔으나, 최근 광전 효과에 의한 촉매재료로 사용될 뿐 아니라 TiO_{2-x}의 비양론성에 의한 산화물 반도체로 이용되고 있다. 산화물 반도체로 특히 응용이 기대되는 분야는 자동차 배기가스 산소 센서이다[1]. 자동차 배기가스 산소 센서로는 현재 galvanic 형태의 ZrO_2가 주로 이용되고 있으나 산소분압을 저항변화로 측정할 수 있는 TiO_2 산소 센서가 구조의 단순성과 소형화 가능성 때문에 널리 연구 되고 있다.

본 연구에서는 AP-MO-CVD(Atmospheric Pressure Metal Organic CVD)방법을 이용하여 TiO_2박막을 성장시켜, 제반 증착 조건 변화에 따른 증착 속도 변화를 측정함으로써 증착기구를 규명하고자 하였다. 규명된 증착기구로 부터 박막의 표면형상에 미치는 증착조건을 설정하고 실험을 통해 이를 확인하였다. 본 연구에서 사용한 금속 알콕사이드는 염화물계 물질보다 증착온도를 낮출 수 있으며 증착속도를 증가시킬 수 있는 장점이 있다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 상압화학증착장치의 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 대부분의 형태는 hot wall 형태의 화학증착장치와 유사하지만 본 실험에서 Ti 및 O의 원료로, 상온에서 액체 상태인 tetraethylorthotitanate[$Ti(OC_2H_5)_4$]을 사용하였기 때문에 증발기를(6) 사용하였다. 증발기에서 가열되어 생성된 반응가스 증기를 전달 가스(Ar)를 이용해 반응관 속으로 주입되도록 하였다. 증발기가 담겨진 항온조의 온도가 원하는 온도에 도달한 다음, 15분 동안 유지시켜 증발기 내부의 시료가 평형 온도에 도달하게 한후 전달 가스를 흘리도록 하였다. 이때 반응관 벽과 가스 주입관은 반응 가스의 응축을 막기 위해 150±5℃로 유지되도록 하였다.

본 실험에서 사용된 기판은 6"의 p형 Si(100) 웨이퍼로써 습식 산화공정에 의해 두께 850 A 정도의 SiO_2 박막이 입혀진 것으로 20 mm × 20 mm의 정방형 조각으로 절단하여 사용하였다. 절단된 기판은 TCE(trichloroethylene), 아세톤, 에탄올 순으로 초음파 세척한 후, 고순도 질소가스로 기판 표면에 남아 있는 세척액을 제거한 후 기판대(7)에 장입하였다. 또한 증착에 미치는 기판의 영향



(1) Ar gas cylinder
(2) flowmeters
(3) conc. sulfuric acid
(4) $CaCl_2$ powder
(5) silica gel
(6) evaporator
(7) susceptor
(8) thermostat
(9) AC power supply
(10) substrate temp. controller
(11) wall temp controller
(12) evaporator temp. controller
(13) thermocouple cold junction
(14) switching unit
(15) digital multimeter

Fig.1. Schematic diagram of APCVD system built in house for growing TiO_2 thin films

을 알아보기 위하여 99.9% 고순도 알루미나를 기판으로 사용하였다. 두께 0.6 mm의 알루미나 기판을 5 mm × 20 mm의 크기로 절단한 후 Si 기판과 같이 TCE, 아세톤, 에탄올로 초음파 세척하여 사용하였다. 필요한 경우 0.1 μm의 다이어몬드 연마제를 사용하여 경면 연마하여 사용하였다.

기판대 위에 장착된 기판은 반응관 내로 장입된 후, 원하는 가스 유량으로 아르곤가스를 약 1시간 정도 우회 가스관을 통해 흘려서 반응관 내부를 정화시켰다. 이와함께 기판대 내의 가열선을 작동시켜 기판을 원하는 반응 온도로 가열하였다. 이와같은 정화 공정과 기판 가열 과정은 반응관 내부가 열적 및 물질 이동적으로 정상상태가 될때까지 행하였다.

증착이 완료된 후에는 다량의 알곤가스를 흘려서 반응관 내부의 미반응 가스를 모두 배기시키고, 내부의 온도를 100℃ 이하로 로냉시킨 후 시편을 꺼내어 열충격에 의한 박막의 균열을 방지 하였다.

증착 박막의 두께를 측정하기 위해서는 두가지 방법을 사용하였다. 첫째는 증착된 박막의 일부를 에칭하여 계단을 만든후, Tencor사의 α-step 200을 이용하여 계단의 높이를 탐침자로 측정하는 방법이며, 두번째는 알루미나 기판위에 증착된 박막처럼 표면의 거칠기가 커서 탐침자로는 두께측정이 곤란한 박막의 두께측정에 사용된 방법인데, 박막이 입혀진 기판을 절단한 후 SEM(ISI-30)으로 그 파단면을 관찰하여 두께를 측정하는 방법이다.

Si 기판과 알루미나 기판위에 증착된 박막을 3 mm × 3 mm의 조각으로 절단하여 증착층의 표면형상을 관찰하기 위해 SEM을 이용하였다. 절단된 조각은 silde glass 위에 crystal wax로 붙인 후 Au coating하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 증착 기구 규명

기상으로 부터의 화학 증착 반응은 실제적으로 일어나는 열역학적 반응과 증착 온도, 증착 시간, 반응 가스의 유속, 반응가스의 반응 분압, 전체 압력등과 같은 반응 조건 및 반응기의 형상에 의하여 크게 지배된다. 더우기 이들은 서로 상대적인 관계를 가지게 되므로 증착 기구를 규명하기란 결코 쉬운 일이 아니다. 대개의 경우 상압 화학증착 장치에서 화학 증착 속도는 두가지 지배조건에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다. 즉 증착기판과 증착층 표면에서의 화학 반응이 지배하는 경우(화학반응지배 기구)와 기상으로 부터 증착표면으로 물질 전달이 지배하는 경우(물질전달지배 기구)로 크게 대별할 수 있다[2-4].

증착 속도가 화학 반응에 의해 지배되는 경우 그 속도는 온도에 대해 exponential dependence를 가지며, 이 경우 ln(증착 속도)와 1/(증착 온도)를 도시한 후 그 기울기로 부터 전체적 증착 반응의 겉보기 활성화 에너지(apparant activation energy)를 구할 수 있다. 그러나 화학 증착에서의 증착 반응은 heterogeneous 반응이므로 다음과 같은 여러 단계로 이루어져 있다.

1) 반응 표면에서의 반응 가스 분자나 원자의 흡착
2) 표면에서의 화학 반응
3) 표면에서의 원자들의 이동
4) 반응 부산물들의 표면으로 부터의 탈착

그런데 이들 반응들은 모두 열적 활성화 반응(thermally activated process)이므로 ln(증착속도)와 1/T의 도표로 부터 구한 활성화 에너지가 어떤 반응으로 부터 연유되었는지는 명확하지 않다. 다만 반응가스의 분압 변화에 따른 증착 속도의 변화로 부터 흡착기구를 규명할 수 있다[5,6]. 또 한가지 중요한 증착 변수인 가스 유속은 증착 기판 표면위에 형성되는 경계층의 두께에 영향을 주기 때문에 물질 전달 영역에서 증착 속도를 크게 지배한다.

물질 전달 영역에서 증착 속도는 증착온도에 대해서는 큰 변화를 가지지 않는데, 이는 다음의 식(1)로써 설명될 수 있다. 즉 물질전달 영역에서의 증착속도를 구한 식(1)은 단순경계층 이론으로 부터 본 실험 조건에 맞게 변화시킨 식이다[7].

$$V = C_T (P_r/P_T)(v_1/(v_1+v_2))(\rho^{1/2}) D_G (v_1+v_2)^{1/2} / 2(L\mu A)^{1/2} N_1 \quad \cdots\cdots (1)$$

여기서

V : 박막 증착 속도	L : 경계층 두께
C_T : 전체 가스의 몰밀도	μ : 가스 점도
P_r : 반응가스 분압	N_1 : 박막 몰밀도
P_T : 전체 압력	v_1 : 전달가스 유속
ρ : 전체 가스의 밀도	v_2 : 희석가스의 유속
D_G : 기체상의 확산계수	

이다.

각 변수들의 온도에 대한 의존성은 직선적이거나 2승 정도이므로 전체적인 온도에 대한 의존성은 대개 $T^{1.5-2.0}$ 정도이다. 따라서 물질 전달 영역에서의 각 반응 변수들

에 대한 의존성을 보면 ln V와 1/T 도표에서는 거의 평탄하게 나타나며, P_r에 대해서는 직선적으로 비례하고, 전체 유속(v_1+v_2)에 대해서는 ln V 와 ln(v_1+v_2)의 도표에서 그 기울기가 1/2 되게 주어진다.

본 실험에서 사용한 에틸타이타네이트의 반응 분압에 따른 ln V와 1/T 도표를 Fig.2에 나타내었다. 이 도표에서 구한 각 반응 분압에 따른 표면 반응지배영역으로 부터 물질전달지배 영역으로의 전이 온도영역과, 표면 화학반응 지배영역에서 계산된 겉보기 활성화 에너지가 Table 1에 보여지고 있다. 각각의 자료로 부터 계산된 평균 겉보기 활성화 에너지는 6.74 Kcal/mole 이었다.

화학 반응 지배 영역에서 물질 전달 기구로의 전이 온도가 반응 증기압이 증가함에 따라 증가하는 것은 당연한 결과이다. 반응 분압이 0.2, 0.4 Torr 일때는 본 실험 온도 범위에서는 물질전달지배 영역이 나타나지 않았다.

본 실험에 구한 화학 반응의 평균 활성화 에너지인 6.74 Kcal/mole은 Yokozawa[8]의 결과와 비교할때 상당히 의미있는 값이라고 생각된다. 그들의 실험결과는 이소프로필 타이타네이트를 사용한 것이었으나, 에틸 타이타네이트와 그 성질이 비슷하므로[9] 비교가 가능하다. 그들의 결과에 의하면 산소 함량이 5~60%까지 변화 할때 활성화 에너지는 6.5 Kcal/mole로 일정 하였고 산소가 없을 경우에 35.6 Kcal/mole의 높은 값을 가졌다. 이로 미루어 보아 산소가 반응에 참여 하는것으로 추측되나, Yokozawa 등은 이에 관하여 명확히 밝히지 않았다. 본 실험의 결과와 비교할 때 산소가 있는 경우의 결과와 일치한다. 한편 반응식을 얻기 위하여서는 부산물들을 gas chromatography 등의 방법을 이용하여 분석해 보아야 하나 본 실험에서는 수행되지 않았으므로 다른 연구 결과들을 참조하면[10,11] 식(2)로 표시할 수 있다.

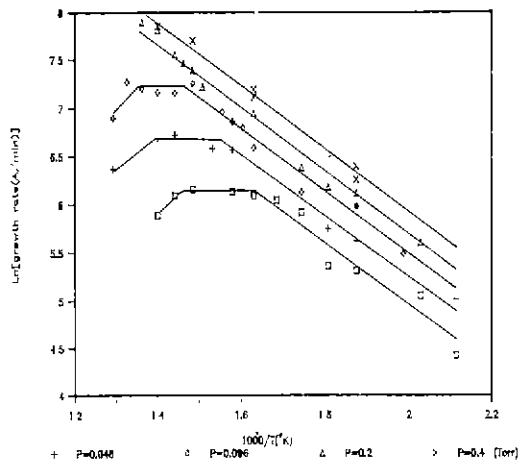


Fig.2. Change of ln(growth rate) as a function of temperature(1/T) under different reactant gas partial pressure. The total flow rate of Ar gas was fixed to 755 SCCM.

Table 1. Transition Temperature and apparent activation energy of film deposition.

P_r(Torr)	0.02	0 048	0.096	0.2	0.4
전이온도(℃)	340	360	400		
ΔE(Kcal/mole)	7.05	6.43	6 68	6 94	6.59

$$Ti(OC_2H_5)_4 \text{ ==== } TiO_2+4\,C_2H_4+2\,H_2O \cdots\cdots (2)$$

따라서 (2)의 반응식을 따른다면 본 실험의 반응관내에는 산소가 존재하지 않을 것이나, 본 실험의 결과를 보면 반응 부산물로 소량의 산소가 생겨났거나 반응기의 leak에 의해 산소가 유입되었을 가능성이 있는것으로 추측된다.

식(1)에서 볼 수 있는것 처럼 물질 전달 지배 영역에서의 증착 속도는 몇 가지의 열역학적 자료들과 실험 조건만 주어진다면 계산을 통해 구할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 증착온도 440℃, 평형 증기압 0.48 Torr, v_1= 151 SCCM, v_2=604 SCCM의 조건에서 실험한 시편들의 증착 속도와, 같은 조건에서 계산한 증착 속도의 계산치와의 비교를 통하여 단순 경계층이론으로 물질전달지배 영역에서의 증착 속도와 반응 변수들과의 관계를 밝혀보려 하였다. 반응기 내부의 압력은 1기압으로 유지 되었고, 실험에서 부터 추정된 기판대위에 형성된 경계층의 길이는 10 cm정도 였으며, 기체 확산 계수는 0.1 cm^2/sec로 가정 하였다[12]. 또한 가스 점도등은 참고문헌[13]에서 구할 수 있었다. 식(1)을 이용하여 계산한 결과 증착 조건에서의 증착 속도의 계산치는 1394 A/min 정도였고, 비슷한 조건에서의 증착실험결과는 Table 2와 같다.

위의 결과를 보면 계산치와 실측치는 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉, 물질전달지배 영역에서의 증착 속도는 이론적으로 계산하여 예측이 가능하다. 이와 같은 결과는 Everstein et. al[14]. 이 silane과 H_2 gas를 사용하여 Si에피 증착 실험에서도 증명한 바 있다.

표면 반응 지배 영역에서는 증착 속도와 반응 분압과의 관계로 흡착기구를 유추할 수 있다. Fig.3에 나타낸 도표

Table 2. Deposition Temperature and Deposition Rate.

증착 온도(℃)	증착 속도(A/mim)
400	1420
420	1280
440	1290
460	1340
480	1440

v_1=151 SCCM
v_2=604 SCCM
P_T=0.096 Torr

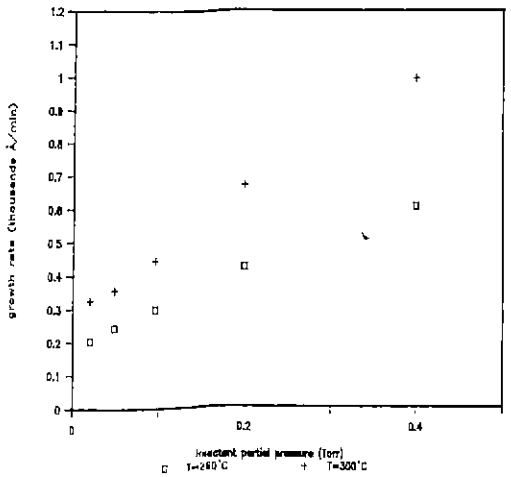


Fig.3. Deposition rate as a function of reactant gas partial pressure at deposition temperatures of 260℃ and 300℃. (total Ar gas flow rate : 755 SCCM).

로 부터 반응 분압의 증가에 따라 증착 속도가 직선적으로 증가함을 볼 수 있고, 따라서 본 실험영역내에서 흡착기구는 Rideal-Elley mechanism[14,15]임을 알 수 있다. 이것은 에틸 타이타네이트 분자들이 가스 상태에서 기판 표면으로 흡착이 일어난 후 기판 표면에서 분해 반응을 일으킨다는 가정을 가능하게 한다. 따라서 전체적인 화학 반응식은 다음의 식(3)으로 주어지는 것이 타당하다.

$Ti(OC_2H_5)_4(g) \cdots Ti(OC_2H_5)_4(adsorbed)$, adsorption

$Ti(OC_2H_5)_4(adsorbed) \cdots TiO_2(s) + 4\,C_2H_4(adsorbed) + 2\,H_2O(adsorbed)$, heterogeneous reaction

$4\,C_2H_4(adsorbed) + 2\,H_2O(adsorbed) \cdots 4\,C_2H_4(g) + 2\,H_2O(g)$; desorption ····· (3)

앞에서도 설명한 바와 같이 물질전달 지배 영역에서의 ln(증착속도)와 ln(유속)과의 관계는 물질전달 기구가 증착 반응을 완전히 지배한다면 그 기울기가 1/2 이 되는 직선적인 관계를 가진다. 이와 같은 관계는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 본 실험의 결과에서도 나타나고 있다. 도표의 점선은 기울기 1/2 되는 직선으로서 x 축에 화살표 표시한 위치가 Fig.1의 실험에서 사용된 전체 유량 755 SCCM을 나타내며 이점에 접하도록 그어진 직선이다. 그림에서도 알 수 있는 것 처럼 두 반응 분압에서 유속이 감소할 수록 증착 속도는 공통적으로 크게 감소하고 있고 유량이 755 SCCM을 넘어서면서 저반응 분압에서는 1/2 기울기를 유지하나 고반응 분압에서는 1/2 기울기로 예상되는 값보다 훨씬 큰 증착 속도를 보임을 알 수 있다.

고반응 분압에서 유속이 클때 증착 속도가 예상치보다 훨씬 큰 이유는 증가된 유속으로 말미암아 경계층 두께가 감소하여 물질전달이 증가하기 때문이다. 물질전달이 증가하면 전체반응이 물질전달 지배 영역에서 표면반응지배 영역으로 진이하게 된다.

또한 반응 분압에 관계없이 저유속에서는 증착 속도가 감소하는 현상이 나타나고 있는데, 이는 사용된 반응기가 cold wall type이므로 시편 표면의 온도가 반응기 내벽의 온도보다 높기 때문이다. 이런 경우 반응기 내부에는 중심에서 부터 증착기 벽방향으로 온도 구배가 존재하게 되

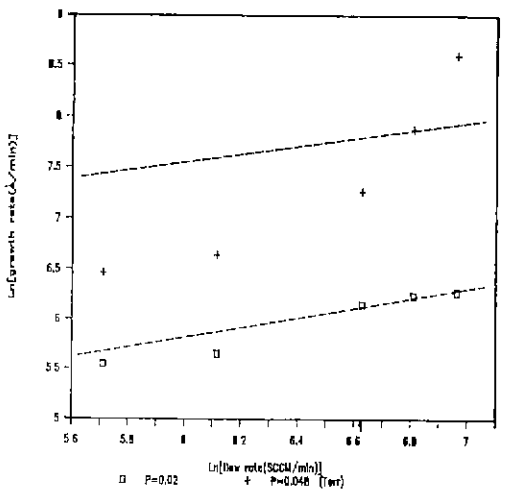


Fig.4. Deposition rate as a function of total gas flow rate under reactant gas partial pressures of 0.02 Torr and 0.048 Torr at deposition temperature 440℃. arrow indicates 755 SCCM

고[2] 이로 인한 대류현상이 발생하며 이를 실제로 측정한 결과도 보고되어 있다[16]. 이와같은 대류현상은 저유속 영역에서 윗 방향으로의 부력이 발생하기 때문이다. 이러한 부력에 의한 기체의 자유 대류현상은 유속이 증가하면 증착 속도에 영향을 못 미치게 되는데, 그 이유는 대류에 의해 발생한 vortex가 유속이 증가할수록 구석에 몰려 있게 되므로 가운데 부분에 놓인 시편의 증착에는 영향을 주지 못하기 때문이다. 다시 말하면 저유속 영역에서의 윗방향으로의 자유 대류 현상은 균질한 반응 가스 영역으로 부터 증착표면으로의 물질 이동을 저하시켜 증착 속도의 감소를 초래 한다. 그러나 유속이 증가하게 되면 이것은 큰 영향을 주지 못한다. 이와같은 사실로부터 생각해 보면 Fig.4에서의 저유속 영역에서의 증착속도 감소현상이 설명되는데, 이것은 증착 시편 표면의 간섭무늬로 부터도 확인이 가능하다. 즉 가스 입구에서 출구 쪽으로 가해지는 힘에 의한 대류 현상과 자유대류 현상이 복합적으로 나타나는 경우의 시편의 표면 간섭무늬 형상은 말굽 모양을 하게 되는데 유속이 증가하여 자유 대류의 영향이 감소할수록 이러한 말굽 형상은 점차로 퍼지는 형상을 하게되고 유속이 아주 커져서 표면반응 지배 영역으로 들어가게 되면 이 말굽 형상은 적어도 시편 중심 부분에서는 완전히 사라지게 된다.

이와같은 현상은 대개 반응가스 결핍 현상[17,18]과도 밀접한 연관을 가진다. 반응 가스결핍은 증착 온도가 증가됨에 따라 증착 표면 앞 부분의 기판대에서의 증착속도가 증가해서 그 뒤에 놓여 있는 시편의 증착 속도를 떨어 뜨린다. Fig.2의 반응가스분압 0.02, 0.048, 0.096 Torr의 경우에 보면 고온 영역에서 증착 속도가 감소되는 부분이 있는데, 바로 이러한 반응 가스 결핍 효과가 크기 때문이라고 생각된다. 고온 영역에서의 증착속도 감소의 다른 한 가지 요인으로는 기상에서의 homogeneous 반응을 들 수 있다. 이것은 기판 표면 온도 증가에 따라 그 위에 존재하는 가스상의 온도도 증가하여 가스 내부에서 핵생성과 생성핵의 성장이 일어나게 되어 상대적으로 박막 증착속도를 감소시키는 효과를 내는 현상이다[19]. 더우기 식(3)에서 알 수 있는 것처럼 반응 생성물로서 H_2O가 생성되므로 이것은 기상에서의 핵생성을 더욱 촉진시킬 것으로 생각된다.

그러나 아주 고온(600℃, 0.048 Torr, 755 SCCM)에서 증착한 시편의 표면에서는 homogeneous 핵 생성에 의한 입자들은 보이지 않고 깨끗한 표면형상을 하고 있었으며 시편 앞쪽 가장자리에서만 조금 증착 되었을 뿐 뒷 부분에는 거의 증착되지 않았고 기판 앞 부분의 기판대에만 두껍게 증착되어 있음을 실제 실험에서 관찰할 수 있었다. 이로 미루어 보아 본 실험의 경우 아주 고온 영역에서의 증착 반응은 반응가스 결핍 현상 때문에 단순 경계층 이론으로는 증착 속도를 예측하기 어렵다는 것을 알 수 있다.

3.2. 증착 박막의 표면 형상 연구

본 실험에서 얻어진 증착 박막의 표면 형상은 물질전달지배 영역과 표면 반응지배 영역에서 증착된 것으로 크게 두가지로 나뉘어진다. 증착조건에 따라 증착실험에 사용된 기판은 실리콘 위에 습식 산화법으로 형성시킨 850 A의 SiO_2층을 가지는 실리콘 기판과, 표면을 연마하지 않은 알루미나 기판(표면거칠기 약 5000 A), 표면을 0.1 μm 까지 경면 연마한 알루미나 기판이었다.

Fig.5는 두께 2 μm 까지 물질전달지배 영역에서 성장시킨 TiO_2박막의 단면 SEM 사진이다. 그림에서 알수 있듯이 증착초기에는 치밀한 조직을 가진 박막의 성장이 이루어졌다. 그러나 Fig.6에서 볼수 있듯이 시간이 지남에 따라 증착층 표면이 거칠어지고 주상형태의 증착이 이루어지고 있다.

같은 증착조건에서, 즉 물질전달지배 영역에서 성장하였을지라도 표면이 거친 Al_2O_3 기판위에서 성장한 박막의 경우에는 Fig.7(a)와 같이 증착초기 부터 주상모양의 성장이 이루어진다. 그리고 증착시간이 지남에 따라 거칠기가 커지는 것을 알 수 있는데 이는 Fig.7(b)와 (c)에서 명확히 볼 수 있다. Fig.7(b)와 (c)는 증착시간이 각각 20분, 30분으로 10분동안 증착시킨 Fig.7(a)에 비해 주상

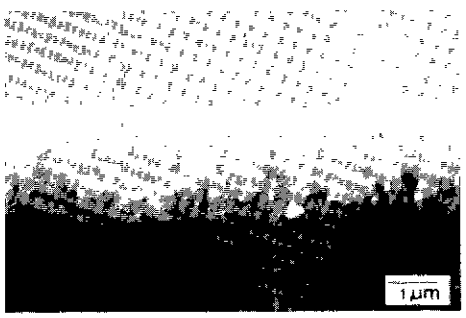


Fig.5. SEM micrograph of cross section of smooth surface film deposited on SiO_2/Si substrate. (Deposition condition : 440℃, 0.096 Torr, 634 SCCM, 10 min.)

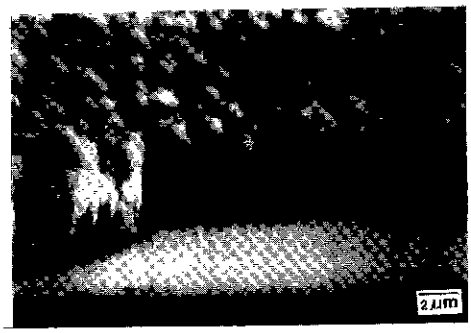


Fig.6. SEM micrograph of overview of rough surface film deposited on SiO_2/Si substrate. (Deposition condition : 440℃, 0.096 Torr, 755 SCCM, 20 min.)

Fig.7. (a) SEM micrograph of cross section of rough surface film deposited on rough Al_2O_3 substrate. (Deposition condition . 440℃, 0.096 Torr, 755 SCCM, 10 min.)

Fig.7. (b) SEM micrograph of cross section of rough surface film deposited on rough Al_2O_3 substrate. (Deposition condition : 440℃, 0.096 Torr, 755 SCCM, 20 min.)

Fig.7. (c) SEM micrograph of cross section of rough surface film deposited on rough Al_2O_3 substrate. (Deposition condition : 440℃, 0.096 Torr, 755 SCCM, 30 min.)

간 간격이 훨씬 넓다. Fig.7(a)에서 보이고 있는 주상간의 간격은 약 0.3 μm 정도인데 비하여 Fig.7(c)에서의 가장위에 보이는 주상간의 간격은 대개 2~3 μm 정도 된다.

반면에 표면반응 지배영역에서 증착된 박막의 표면형상은 Fig.8 및 Fig.9에서 보는 바와 같이 치밀한 조직을 가지고 표면의 거칠기가 적다. 사진에서 볼 수 있듯이 매우 치밀한 조직의 증착층이 생성되므로 증착층이 두꺼워짐에 따라 시편 냉각에 따르는 열충격으로 인한 박막의 균열 박리 현상이 발생하여 SiO_2/Si 기판 위에는 두께 1 μm 이상의 증착층을 얻을 수 없었다. 따라서 사용한 기판은 모두 0.1 μm까지 경면 연마한 알루미나 기판이었다. Fig.8의 박막의 두께는 약 1.3 μm 정도이며 3시간동안 증착한 것이다. Fig.9의 박막의 두께는 약 2 μm 정도로서 5시간동

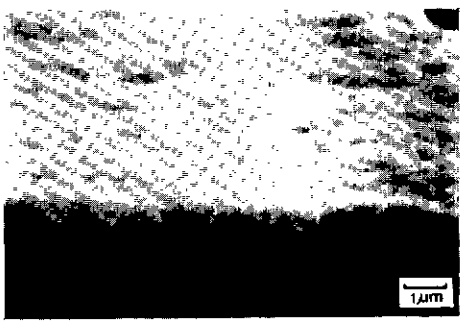


Fig.8. SEM micrograph of surface morphology of deposited film on smooth Al_2O_3 substrate. (Deposition condition : 300℃, 0.096 Torr, 755 SCCM, 3 hours, estimated thickness : 1.3 μm)

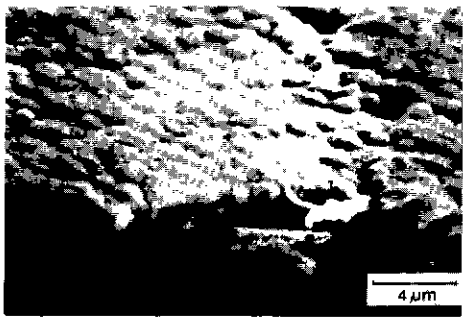


Fig.9. SEM micrograph of surface morphology of deposited film on smooth Al_2O_3 substrate, showing island type growth morphology. (Deposition condition : 300℃, 0.096 Torr, 755 SCCM, 5 hours, estimated thickness : 2 μm)

안 증착한 것이다. 사진을 통해 알 수 있는 것처럼 표면은 물질전달 지배 영역에서 증착한 시편의 그것보다 매우 평활하며, 표면의 형태가 시간이 지나도 변화하지 않음을 알 수 있다. 특히 Fig.9를 관찰해보면 표면에 생긴 둥근 island들이 서로 합쳐져가면서 평활한 박막을 성장시키고 있음을 알 수 있다. 이점은 물질전달 지배 영역에서 각각의 발생한 주상들이 시간이 지남에 따라 독자적으로 성장하는 것과는 매우 다른 결과이다.

이상의 결과는 V.D.Brekel의 surface perturbation 이론[20]으로 잘 설명되어질 수 있다. Van den Brekel에 따르면 초기 핵생성 상태를 지나 표면형상에 perturbation이 발생하기 시작했을 때, 그 표면형상은 식(4)와 같이 Fourier sine series 형태로 표시될 수 있다.

$$Z(x,t)=\Sigma\ E(w_i,t)\ \sin\ (w_i x) \quad \cdots\cdots (4)$$

$E(w,t)$는 amplitude, w는 surface harmonic의 거리에 대한 진동수, t는 시간, x는 표면위에서의 거리이다. 여기에서 주목할 것은 어떤 w에 대해 주어진 $E(w,t)$가 다음의 식(5)처럼 w의 함수로 주어진다는 점이다.

$$E(w,t)=E(0)\ \exp\ [f(w)t] \quad \cdots\cdots (5)$$

여기서 $E(0)$는 임의의 w로 주어진 surface harmonic의 초기 amplitude이다. 즉 어떤 w값을 가지는 surface harmonic에 대해서 $f(w)$ 값이 0보다 작으면 시간에 따라 진폭이 지수함수적으로 감소하므로 그러한 surface harmonic들은 자라지 못하게 된다. 이것은 박막 증착에 영향을 주는 물리적 제요소들이 $f(w)$에 포함된다는 것으로 생각할 수 있고, 따라서 이 $f(w)$에 대한 고찰은 본 증착 실험에서 채택한 여러 증착 조건들의 효과를 해석할 수 있게 해준다.

여기서 언급된 $f(w)$는 일반적으로 식 (6)처럼 주어진다.

$$f(w)=(V_m D G_c w)\,x\,[2\,G_c-2\,C_e\gamma w^2+m(G+G')]/$$
$$[2(1+w\,\delta/S_h)G_c+m(G+G')] \quad \cdots\cdots (6)$$

여기서 V_m은 고상의 원자몰부피, C_e는 고체표면에서의 반응기체의 평형농도, G_c는 반응 기체의 농도 구배, γ는 표면에너지, G와 G'는 각각 기상과 고상에서의 열 구배, S_h는 Sherwood number로서 $K\delta/D$로 표시 되는데, 여기에서 K는 표면 반응상수, D는 diffusivity 그리고 δ는 경계층의 두께이다. 또한 식 (6)에 나타난 m은 다음식 (7)로 주어진다.

$$m=C_e(\Delta H/RT_0^2)+(C_s-C_e)(\Delta E/RT_0^2) \quad \cdots\cdots (7)$$

여기서 C_s는 고체 표면에서의 반응 가스 농도, T_0는 unperturbated surface의 온도, ΔH와 ΔE는 각각 반응 enthalpy와 반응 activation energy 이다.

S_h number를 parameter로 한 log w에 대한 $f(w)$의 변화를 보면 S_h가 1보다 매우 작을 때 $f(w)$가 양의 값을 가지는 모든 w에 대해 일정한 값을 가지고, S_h number가 1보다 커질수록 어떤 특정 w에 대해 $f(w)$가 최대치를 나타낸다. w가 아주 커지면 S_h number에 관계없이 모든 w에 대하여 $f(w)$가 음의 값을 가지게 되는데 이것은 w가 커질수록, 즉 증착층 표면에 발생하는 perturbation의 주기가 작아질수록 비표면적이 크게 증가하기 때문인것으로 생각된다. 이것은 식(6)의 두번째 γ를 포함하는 항의 값이 커지기 때문에 $f(w)$가 음의 값을 가지게 됨을 의미한다. 참고로 Fig.10에 $f(w)$의 w에 따른 변화를 S_h number를 parameter로 하여 계산한 결과를 수록하였다.

물질전달 지배 영역에서 보여주는 표면형상의 변화는 그 표면형상을 나타내는 Fourier sine series solution의 각 항중 $f(w)_{max}$에 해당하는 또는, 그 값에 가장 가까운 w를 가지는 surface wave의 성장속도가 다른 것에 비해 빠르기 때문에 시간이 지남에 따라 그 wave의 형상이 점차 뚜렷이 보이는 것으로 설명될 수 있다. 즉 증착층 초기의 표면형상이 거칠거나(연마하지 않은 알루미나 기판 경우) 혹은 매끈하거나 (SiO_2/Si 기판의 경우)간에 그

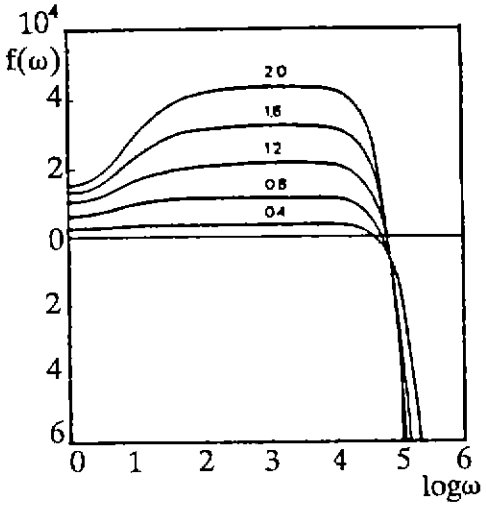


Fig.10. Stability function for deposition of poly crystalline silicon with S_n as parameter[20]

relaxation time을 넘어서서 장시간이 경과하면 증착층의 표면은 점점 더 거칠어짐을 알 수 있다. Fig.7(a)의 증착시간 10분일때의 주상간의 간격이 약 0.3 μm 정도에서 Fig.7(c)의 증착시간 30분일 때의 주상간의 간격이 약 2~3 μm 정도로 증가하는 것은 위의 이론으로 잘 설명되어진다. Fig.5의 초기 증착층의 평활함은 아직 relaxation time이 경과되지 않았기 때문인것으로 생각된다. 또한 표면반응 지배영역에서 알 수 있는 것처럼 시간이 경과해도 표면의 형상이 변화하지 않는 사실 역시 위의 이론에 의해 잘 설명되어진다. 즉 표면반응 지배영역에서는 모든 w에 대하여 f(w)값이 일정한 값을 가지므로 초기 핵생성 상태에서 가지는 아주 작은 표면 거칠기가 그대로 유지되어 상대적으로 평활한 박막이 성장하는 것으로 생각된다. Fig.11에는 연마된 알루미나 기판위에 표면반응 지배영역에서 1시간동안 증착시키고 난 후 그위에 다시 물질전달 지배영역에서 30분간 증착시킨 시편의 사진을 보여주고 있는데 두 증착층간을 뚜렷하게 구별할 수 있다.

화학 증착한 증착 박막을 열처리하였을때 그 두께 변화로 부터 증착 박막의 상대적인 밀도를 추측할 수 있다. 물질전달지배 영역에서 증착된 증착층의 시편을 온도 1100℃ 공기 분위기에서 24시간동안 열처리 한 결과 약 30%의 두께 감소를 가져왔다. 이로부터 물질전달 지배영역에서의 증착층은 상당히 다공성인 것을 알 수 있다. 또

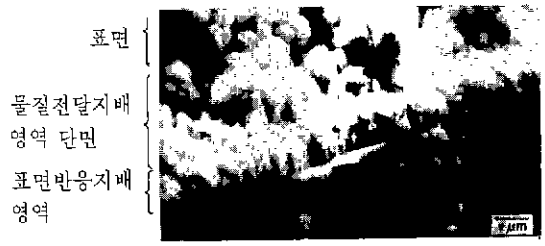


Fig.11. SEM micrograph of surface morphology of two-step deposited film on smooth Al_2O_3 substrate.
(Deposition condition ; step 1 : 300℃, 0.2 Torr, 755 SCCM, 1 hour, step 2 : 440℃, 0.096 Torr, 755 SCCM, 30 min)

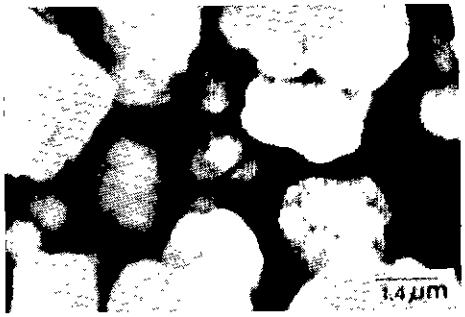


Fig.12. (a) Surface morphology of as-grown film on Al_2O_3 substrate under mass transfer controlled condition.

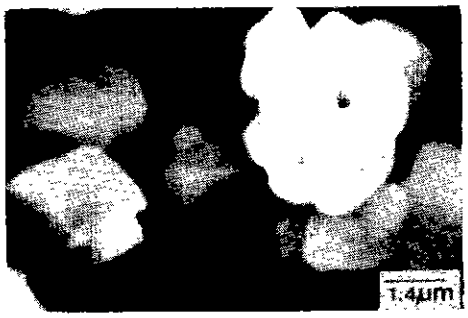


Fig.12. (b) Surface morphology of film deposited on Al_2O_3 substrate after heat treatment. (Heat treatment condition : 1100℃, 24 hours, in air)

한 Fig.12(a)와 Fig.12(b)를 비교하여보면 물질전달지배

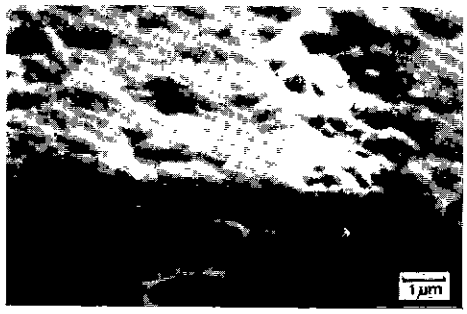


Fig.13. Surface morphology of film deposited on Al_2O_3 substrate after heat treatment. (Heat treatment condition . 1100℃, 48 hours, in air)

영역내에서의 증착층은 열처리에 의한 형상의 변화가 매우 뚜렷함을 알 수 있다. 한편 표면반응 지배영역에서의 증착층을 같은 온도에서 열처리한 결과가 Fig.8과 Fig.13에 보여지고 있다. Fig.8은 열처리전의 시편의 단면 및 표면 SEM 사진이며, Fig.13은 열처리 이후의 SEM 사진이다. 여기에서는 열처리시간이 48시간으로 길었음에도 불구하고 증착층의 두께 변화나 표면 형상변화가 크게 관찰되지 않았다. 따라서 증착층은 물질전달 지배 영역에서의 것에 비하여 상대적으로 밀도가 높고 결함이 적다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

Cold wall, horizontal tubular type의 상압 CVD 장치를 이용하여 에틸타이타네이트를 주반응 원료로 하여 TiO_2박막을 Silicon 기판위와 Alumina 기판위에 형성 시켰다. 증착 기구 규명을 위하여 증착 온도, 가스 유속, 반응가스 분압을 변화시키면서 증착 실험을 수행하였다. 증착 실험에서 나타난 표면반응 지배영역에서의 겉보기 활성화 에너지는 6.74 Kcal/mole 이었다. 한편 반응가스 분압이 0.2 Torr 이상이었을 때에는 실험온도 범위내에서 물질전달 지배영역을 관찰할 수 없었으며, 그 이하의 반응가스 분압영역에서 나타나는 물질전달 지배영역에서 박막증착속도는 단순경계층 이론으로 계산할 수 있었으며, 실제 실험에서 구한 결과와 잘 일치하였다. 한편 반응가스 분압과 증착 속도와의 관계는 1차직인 비례관계를 보이므로 화학 흡착 기구는 Rideal Elley mechanism인 것으로 판명되었다. 전체 유속이 755 SCCM 이하로 떨어지면 자유 대류 현상에 의한 영향과 반응 가스 결핍현상이 심해져서 증착속도는 경계층 이론에 의해 예측된 값보다 매우 적어지게 된다.

화학 증착을 통하여 얻어진 TiO_2박막의 표면 형상은 물질전달 지배 영역에서 얻어진 것과 표면 반응 지배 영역에서 얻어진 것은 서로 구별될 수 있었다. 물질전달 지배 영역에서 얻어진 박막의 표면 형상은 전형적인 주상형태이며 이로인해 증착 박막의 표면은 상대적으로 거칠다. 또한 그 거칠기는 증착시간이 증가함에 따라 증가한다. 한편 표면 반응 지배 영역에서 얻어진 증착층의 표면은 상대적으로 평활하며 그 형태도 증착 시간의 증가에 따른 변화를 보이지 않는다. 이 결과들을 V.D.Brekel의 surface perturbation 이론으로 잘 설명되어질 수 있었다. 증착박막 표면형상을 증착조건과 증착시간을 조절하여 임의로 조절이 가능함을 확인하였다.

증착층은 증착 조건영역에 따라 서로다른 열처리 효과를 나타내었으며 이로부터 물질전달 지배영역에서의 증착층은 표면 반응지배 영역에서의 증착층보다 상대적으로 밀도가 낮다는 사실을 알 수 있었다.

「감사의 글」

이 연구는 87년도 과학재단 목적기초 연구비와 88년도 문교부 신소재 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T.Takeuchi, Proc. of the 2nd Inter. Meeting on Chemical Sensors, BORDEAUX, (1986) PL-6 pp 69, 77
2. W.Kem and V.S. Ban "Thin Film Processes" (eds. Vosen and Kern) Chap 3-2, Academic Press, (1978)
3. A.S.Groove, "Physics and Technology of Semiconductor Devices" John Willey
4. J.M.Blocher, Jr, "Chemical Vapor Deposition" in "Deposition Technologies for Films and Coatings-," eds. Bunshah et.al.Noyes Publications, (1982)
5. M.E. Jones and D.W. Shaw, "Growth from Vapor" in "Treatise on Solid State Chemistry Vol.5, Change of State" (ed. N.B.Hannay),

Plenum Press, (1982)
6. C.Cobianu and Pavelescu, J. Electroch. Soc. 130, 9, (1988)
7. Chap.1 of Ref.3
8. M.Yokozawa, H. Iwasa, I. Teramoto, *Japan J. Appl. Phys* **7** (96) (1968)
9. D.C.Bradley, "Metal Alkoxides," Academic Press, (1978)
10. R.M.Levin, K.E. Lutterodt, J.Vac. Sci. Tech., B.1.1 (1983)
11. G.W.Rice, J. Ame. Cer. Soc. 70, 5 c 117 -c 120 (1987)
12. W.Jost, "Diffusion in Solids, Liquids, Gases," Academic Press, (1960)
13. C.O.Bennet and J.E.Myers, "Momentum, Heat and Mass Transfer," Appendix, Mcgraw Hill (1974)
14. F.C.Everstein, *J. Electrochem. Soc.* **117**, (7), 925-931 (1970)
15. F.Wilkinson, "Heterogeneous Reactions", in "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms", Van Nostand Reinhold Company, (1936)
16. R. Takahashi, and Y.Koga, *J. Electrochem. Soc.* **119** (10) 1406 (1972)
17. M. Levin and A.C.Adams, *J.Electrochem. Soc.* **129** (588) (1982)
18. C.Adams and C.D.Capio, *ibid*, **126**, 1043 (1979)
19. K.J.Sladek., *ibid*, **118** 4 654 (1971)
20. Van den Brekel, "Growth and Morphology in CVD Process" in the "Proceedings of the 8 th International Conference on CVD" (1981) 116