

MOCVD법에 의한 TiO_2 박막의 제조에 미치는 산소의 영향

유성욱, 박병욱, 조상희
경북대학교 무기 재료공학과

Effects of Oxygen on Preparation of TiO_2 Thin Films by MOCVD

Seong-Wook Yoo, Byung-Ok Park and Sang-Hee Cho
Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

요 약

화학증착법에 의해 TiO_2 박막을 Si-wafer(100)위에 제조하였다. Titanium tetraisopropoxide (TTIP)를 출발물질로 하여 200 - 500°C의 온도범위에서 증착을 행하였다. 증착된 박막의 두께는 Ellipsometry 및 SEM을 사용하여 측정하였으며, 산소의 함량에 따른 증착층의 성분분석은 ESCA를 사용하였다. TiO_2 박막의 증착속도는 산소의 함량에 따라 증가하였고, 반응가스인 산소를 공급하지 않았을 때 증착층내에 불순물로 탄소가 존재하였으며, 증착층의 성분은 내부로 갈수록 TiO_2 에서 Ti로 변하였다. 산소를 600sccm 공급하였을 때 증착층내에 소량의 탄소가 존재하였으며, 증착층의 성분은 내부로 갈수록 TiO_2 에서 TiO ,Ti로 됨을 알수 있었다. 산소를 1200sccm공급하였을 때 증착층내에 탄소가 존재하지 않았으며, 증착층 성분은 표면에는 TiO_2 를 이루나 증착층 내부로 갈수록 Ti복합화합물을 이루고 있었다.

Abstract

TiO_2 thin films were prepared on a (100)silicon wafer using a chemical vapor deposition(CVD) method. The deposition experiments were performed using the TTIP in the deposition temperature ranging from 200 °C to 500°C. The deposition rate of TiO_2 was increased with the substrate temperature and the oxygen content. The thickness of the deposited thin film and the compositional analysis of this thin film with the oxygen content were measured using Ellipsometry, SEM and ESCA, respectively. The deposited thin film was composed of a bilayer, external TiO_2 and internal Ti. Carbon as a residual impurity was found to remain when zero sccm O_2 was purged into a reaction chamber and the composition of the deposited thin film was found to change Ti into TiO in a deeper layer. However, when 600sccm O_2 was supplied to a reaction chamber, it has been found to reside less carbon content than without O_2 . Finally, in the condition of 1200sccm O_2 , no impurity level of carbon was observed and a deeper layer consisted of the Ti composite, even though the deposited surface was composed of TiO_2 .

1. 서론

TiO₂ 박막은 내마모성, 내식성 및 유전율이 높아서¹⁾ memory cell capacitors와 thin gate insulator의 절연체로 사용될 수 있으며, 또한 굴절율과 가시광 영역에서의 우수한 투과성 때문에 광전자의 소자에 응용되며, 산소 분압에 따른 기전력의 민감성을 이용하여 센서 소자로서도 응용이 가능하다²⁾.

TiO₂ 박막의 제조방법으로는 R.F.magnetron, ion beam등에 의한 sputtering법³⁾, 금속 유기 화합물을 이용한 sol-gel법 및 Ti foils의 thermal oxidation법⁴⁾, 그리고 출발 물질을 기상으로 공급하여 화학 반응에 의해 박막을 증착시키는 화학 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)등이 보고되어 있다^{5,6)}.

CVD법에 의한 TiO₂ 박막의 제조시 이용되는 원료 물질들은 금속의 할라이드와⁷⁾유기 금속계 출발 원료들이 사용되고 있다^{8,9,10)}. 이중 할라이드계인 TiCl₄-H₂O, TiCl₄-O₂등은 독성이 강하고 열분해 온도가 높은 문제점들이 있으나 Ti(OC₂H₅)₄ (tetraethylortho titanate) 또는 Ti(OC₃H₇)₄ (titanium tetraisopropoxide, TTIP) 등의 유기 금속계 원료를 이용하면 증착 온도의 저하 및 증착 속도를 증가시킬수 있는 장점이 있다.그러므로 이러한 유기 금속계 원료를 이용한 TiO₂의 화학 증착에 관한 연구가 많이 이루어져 있으나 지금까지의 결과들을 보면 반응 가스인 산소가 증착된 TiO₂ 박막에 어떠한 영향을 주는지에 대한 연구나 시도는 아직 되지 않고 있다^{5,8,9,10)}. 즉 증착 속도나 증착층의 미세 조직 그리고 증착층 성분에 대한 산소의 영향은 아직 보고되고 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 titanium tetraisopropoxide(TTIP)를 출발 물질로 하여 TiO₂ 박막을 화학 증착법에 의해 제조하고자 한다. TiO₂ 화학 증착에 대한 최적 조건을 찾기위해 증착 온도, 시간 및 산소의 농도를 변화시켜 증착할때 얻어진 증착층의 미세조직, 화학양론등을 조사하였으며 또한반응 가스인 산소의 함량에 따른 증착층의 성분을 조사하여 증착된 TiO₂ 박막의 성질에 산소가 어떠한 영향을 주는지에 대해 알아보았다.

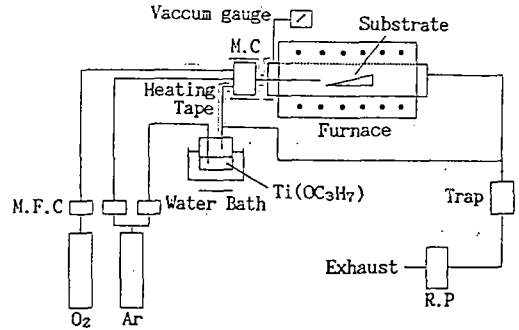


Fig. 1. Schematic diagram of CVD system.

2. 실험 방법

2.1. 화학증착장치 및 시료

Fig.1에 본 실험에서 TiO₂ 증착을 위해 사용한 화학 증착장치를 나타내었다.먼저 반응기는 hot wall 형태이며, 벨브연결부위는 1/4" stainless pipe를 사용하였으며 반응가스 및 희석가스 주입관으로는 화학적으로 안정하고 고온에서도 안정한 테프론수지를 사용하였다. Evaporator로는 자체 제작한 비이커를 항온조에 위치 시킴으로써 원하는 온도로 유지시켰다.

본 연구에서 사용된 기판은 직경 4" 의 Si(100)웨이퍼 이고, 10mm x 10mm의 정방형 조각으로 절단하여 사용하였다.susceptor는 본 연구의 증착온도에서 견딜수 있는 stainless를 사용하였는데, 예비실험에 의하여 열손실이 가장 적은 형상으로 가공하여 사용하였다. 반응가스로는 산소, 전달가스(carrier gas) 및 희석가스로는 Ar을 사용하였으며 mass flow controller(MFC)를 이용하여 가스의 유속을 조절하였다. TiO₂의 화학증착용 원료가스로는 상온에서 액체상태인 Titanium tetraisopropoxide (Ti(OC₃H₇)₄, (TTIP)를 사용하였다.

2.2. 실험 조건

증착온도 200-500℃ 범위에서 10-60분으로 변화시키면서 증착을 행하였다. 이때 반응관내의 압력은 1atm 이고, TTIP bubbler의 온도를 60℃로 유지하였다. TTIP source 유량은 200sccm, 총유량은 1400sccm으

로 고정하였으며 반응가스인 산소함량은 각각 0, 600및 1200sccm으로 변화시켰다.

2.3. 조직 관찰 및 분석

증착층의 두께는 Ellipsometry (GAERTNER GC6A AUTOMATIC Ellipsometry)를 사용하여 1 μ m 이하의 두께를 측정하여 SEM(JSM-5400)으로 관찰, 보정하였으며 그 이상의 두께는 증착층의 단면을 SEM으로 관찰하여 측정하였다. 반응가스인 산소함량에 따른 증착층의 성분 분석은ESCA(PHI-540)를 사용하였다. 증착층의 표면 및 단면조직의 형태는 SEM을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착 반응속도

Fig.2는 TiO₂의 증착 속도와 산소 함량과의 관계를 온도에 따라 나타내었다. 증착 속도는 온도가 증가함에 따라 증가하고 있고, 산소 함량의 증가에 따라 증착 속도는 전반적으로 증가하는 경향이 보이고 있어 화학 증착 반응에서 반응 가스인 산소는 증착 속도를 향상시키며 직접 반응에 참여하는 것으로 생각된다. 그리고 산소를 공급하였을때 그 함량에 관계없이 증착 속도는 400 $^{\circ}$ C까지는 큰 폭으로 증가하지만 그 이상의 온도에서는 증가폭이 줄어들음을 알 수 있다. 400 $^{\circ}$ C 이하 온도에서의 증착속도와 1/T의 기울기로부터 구한 활성화에너지 값은 19Kcal/mole로써 표면 반응에 의해 지배를 받으며, 그 이상의 온도에서는 물질 전달에 의해 지배 받는 것으로 온도 의존성이 크지 않음을 의미한다.

3.2 증착층의 조직관찰

Fig.3은 TiO₂ 박막의 단면 SEM 사진을 보여주고 있다. 그림의 사진은 total flow rate 1400sccm일때 산소를 1200sccm 공급하여 200 $^{\circ}$ C 와 400 $^{\circ}$ C 에서 각각 60분씩 증착시켰을때의 단면 사진이다. 그림에서 (a)이 200 $^{\circ}$ C 에서 증착된 박막의 두께는 약 2 μ m이며 (b)의 400 $^{\circ}$ C 에서 증착된 박막의 두께는 약 7.3 μ m이다. 즉, 기판 온도가 증가할 수록 증착된 TiO₂박막의 두께는

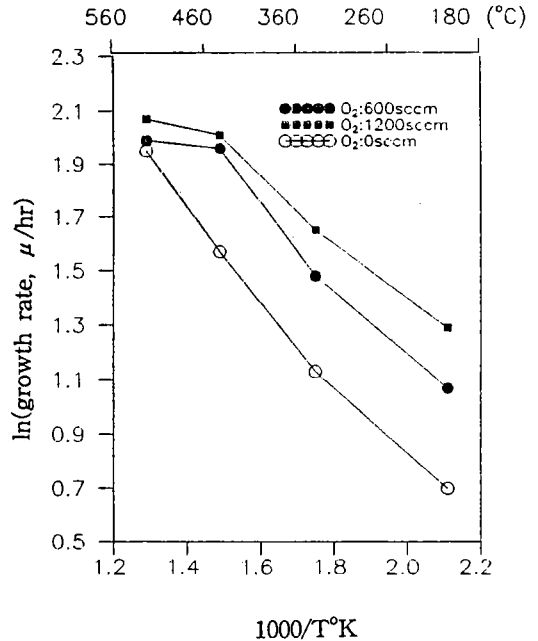


Fig. 2. Arrhenius plots of deposition rate of TiO₂ films.

증가하였다. 그리고 균일한 증착층이 형성되었음을 알 수 있다.

Fig.4는 증착 시간을 변화시킬때 증착된 TiO₂ 박막의 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 그림은 산소를 1200sccm 공급하여 300 $^{\circ}$ C에서 각각 5, 15, 30분간 증착시킨 결과이다. (a)의 5분간 증착시켰을때의 초기 증착 과정에서는 증착층의 핵이 기판 전 범위에 걸쳐 flat한 layer 형태로 성장하지만 증착 시간이 증가하여 막 두께가 증가함에 따라 성장막에서의 변형에너지 축적과 막과 기판 사이의 격자 불일치등에 의해 그림 (b)에서와 같이 2차원핵생성형인 layer형태(Frank-van der Merwe)에서 3차원핵생성형인 island형태(Volmer-Weber)로 전이가 일어나 핵들이 안정한 cluster 형태로 성장하게 된다. 더욱더 증착 시간이 증가되면 이 cluster들이 성장을 계속하여 서로 응집함으로써 그림 (c)와 같은 0.2 μ m 크기 정도의 결정립을 가지며 표면이 고르고 치밀한 막이 얻어짐을 알 수 있다.

3.3 증착층의 성분분석

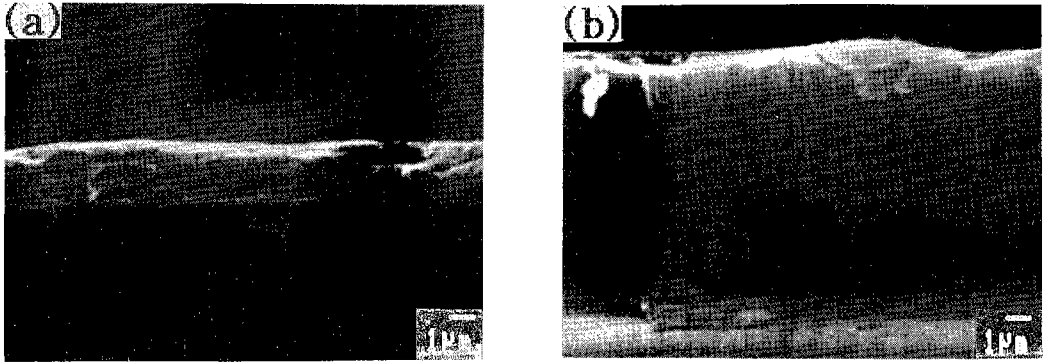


Fig. 3. Fraction interface morphology of TiO₂ films (total flow rate : 1400sccm, O₂ : 1200sccm) (a) 200°C/60min (b) 400°C/60min.

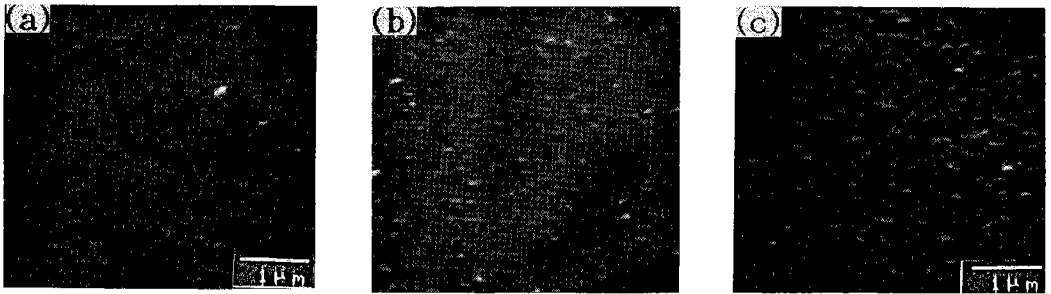


Fig. 4. Surface morphology of TiO₂ films deposited at 300°C. (total flow rate : 1400sccm, O₂ : 1200sccm); (a) 5min (b) 15min and (c) 30min .

Fig.5는 TTIP 몰분율이 0.00036, 총유량이 1400sccm 일때 400°C에서 10분간 증착시킨 시편의 ESCA spectrum결과이다. 즉 binding electron energy, E에 대한 electron number signal intensity, N(E)를 보여주는 그림이다. 그림에서 (a), (b), (c)는 산소량이 각각 0, 600, 1200sccm일때 분석한 결과이다.그림에서 공통적으로 Ti와 O 선을 binding energy 840과 740eV 부근에서 관찰할수 있으며 Binding energy 458eV를 갖는 TiO₂ 선도 관찰되어 증착된 박막의 성분이 TiO₂임을 알 수 있다. 그리고 반응 가스인 산소의 양이 증가함에 따라 C 선은 점점 줄어들음을 알 수 있다.이는 산소의 공급에 의해, 증착 반응이 진행됨에 따라 C 성분이 CO, CH₂O 등으로 결합되어 배출되기 때문이다.

Fig.6은 증착된 박막의 성분을 자세히 알아보기 위하여 sputter-etching에 의해 막의 안쪽부분을 조사해 본 결과이다. (a)는 반응가스인 산소를 공급하지 않은 경우이다.증착층을 1분에 33Å씩 sputter시켜 그 부분

의 성분을 분석하였으며 표면으로부터 2분마다 조사하여 자료를 얻었다. 10분 sputter시키면 표면에서 330Å 되는 부위를 나타낸 것이다. 그림에서 1st cycle은 sputter시키지 않은 부위의 성분을 조사한 것이고, 2nd cycle은 33Å sputter시키기 전에 약간 표면을 sputter시켜 표면에 남아있는 이물질들을 제거하고 이 제거한 부위의 성분을 조사한 것이다. 그리고 난후에 실제 2분마다 조사하여 3rd, 4th cycle등으로 나타내었다. 그림에서 우선 알 수 있는 것은 Ti와 O는 내부로 갈수록 peak가 약해지고 Si의 peak는 커짐을 알 수 있다. 이는 표면층의 성분은 TiO₂이나 내부로 갈수록 Si wafer임을 의미한다. 그리고 C는 표면층에서 큰 peak로 관찰됨을 볼 수 있는데, 이는반응가스인 산소가 공급되지 않았기 때문이다.(b)는 반응가스인 산소가 600sccm 공급되었을때 ESCA montage의 결과이다. 역시 Ti와 O는 내부로 갈수록 peak가 약해지고 Si는 커짐을 알 수 있다. C peak는 표면층과 내부에서 관찰되는데 이는

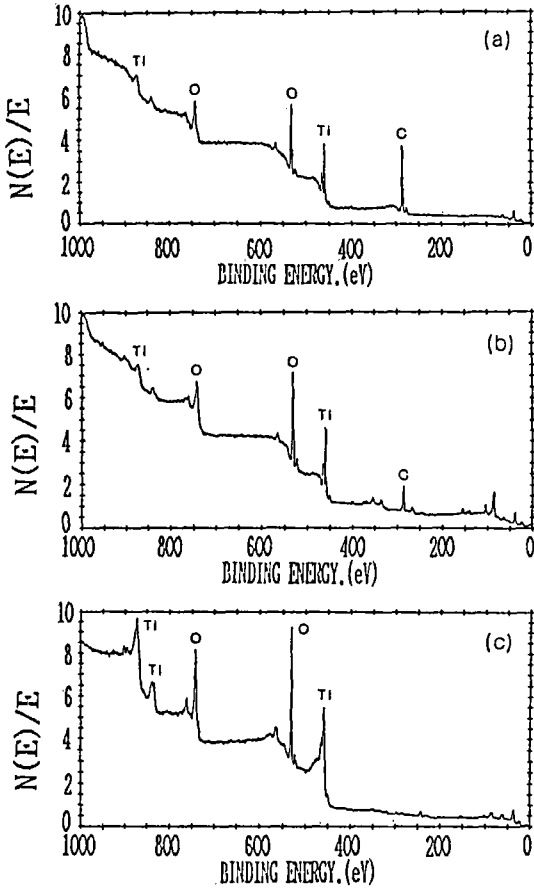


Fig. 5. ESCA survey spectrum from the surface of TiO₂ films (400°C/min, total flow rate: 1400sccm); (a) O₂: 0sccm, (b) O₂: 600sccm and (c) O₂: 1200sccm.

충분히 산소가 공급되지 않아 증착층에 소량의 C가 아직 존재하고 있는 것으로 생각된다. (c)는 산소가 최대인 1200sccm으로 공급되었을때의 결과이다. 위 두 결과와 마찬가지로 Ti와 O는 내부로 갈수록 peak가 약해지고 Si는 커짐을 알 수 있다. C peak는 관찰되지 않았는데 이는 충분한 양의 산소가 공급되어 C가 CO, CH₂O등으로 반응하여 배출되었기 때문이다. (c)의 경우는 (a),(b)와는 달리 O와 Si peak가 내부로 갈수록 크게 이동되는 것을 보여주는데 이는 O가 Ti뿐만 아니라 Si과도 결합되어 있음을 의미한다.

Fig.7은 Ti와 O의 결합 상태를 자세히 알아보기 위해 Ti에 대한 ESCA montage를 narrow scanning해

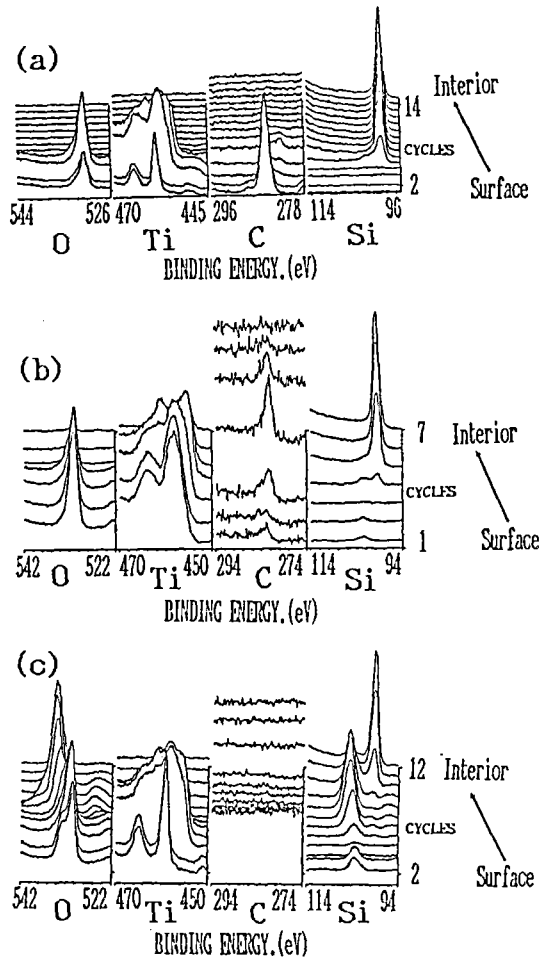


Fig. 6. ESCA montage of TiO₂ film (400°C/min, total flow rate: 1400sccm); (a) O₂: 0sccm, (b) O₂: 600sccm and (c) O₂: 1200sccm.

본 결과이다. (a)의 산소가 공급되지 않은 경우는 binding energy가 464.2eV인 2P_{1/2}와 458.5eV인 2P_{3/2}로 TiO₂ peak를 보이다가 4th, 5th cycle에서는 binding energy가 459.9eV인 2P_{1/2}와 453.8eV인 2P_{3/2}로 Ti peak를 보인다. 즉, 증착층의 성분은 표면쪽은 TiO₂이나 내부로 갈수록 Ti임을 알 수 있다. 이는 반응가스인 산소가 공급되지 않았을때, 시료인 TTIP내의 산소가 반응이 진행됨에 따라 CO, H₂O등으로 반응해 배출됨으로써 기인된 산소 결핍 현상때문이라 추측된다. (b)는 (a)와 비슷한 결과로써 TiO₂ peak가 증착층 내부로 갈

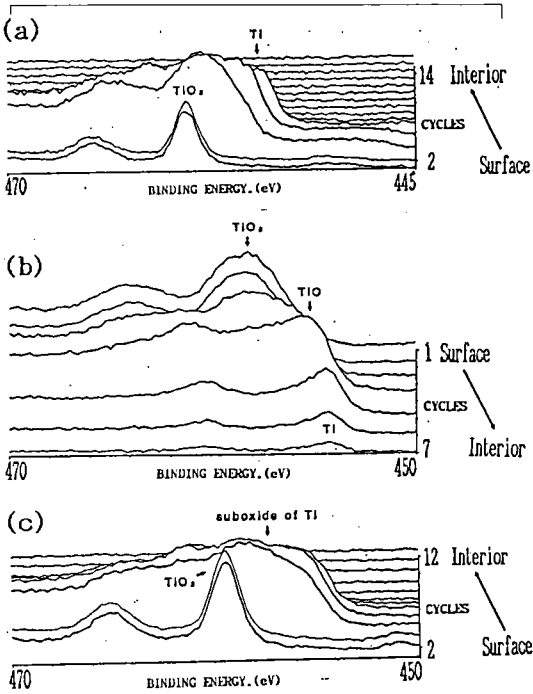


Fig. 7. ESCA high-resolution spectrum of the Ti region (400°C/10min, total flow rate : 1400sccm); (a) O₂ : 0sccm, (b) O₂ : 600sccm and (c) O₂ : 1200sccm

수록 Ti peak으로 shift됨을 보인다. 그리고 증착층 중간부위는 TiO 성분으로, 산소가 600sccm 공급되었을 때 증착층의 성분은 내부로 갈수록 TiO₂에서 TiO, Ti로 됨을 알 수 있다. 이는 산소를 공급하지 않았을 때와 비교해 산소 결핍 현상이 완화되었음을 알 수 있다. (c) 인 산소가 1200sccm 이 공급되었을 경우, 증착층 표면에는 TiO₂를 이루나 증착층내부로 갈수록 산소가 Si와도 결합하므로 Ti복합화합물을 이루고 있다. 이는 반응가스인 산소의 과다공급 때문이라 생각된다.

4. 결 론

화학 증착법에 의하여 TiO₂ 박막을 제조하였다. 기판 온도, 증착 시간 그리고 산소의 함량을 변화시켜 실험을 행하여 증착층의 성질과 성분 변화등에 대한 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. TiO₂ 박막의 증착 속도는 기판 온도 및 산소의 함량에 따라 향상되었고,

400°C 이하에서는 표면 반응에 의해 지배를 받아 온도에 따른 그 증가폭이 크게 증가하지만 그 이상의 온도에서는 물질 전달에 의해 지배를 받으므로 증가폭이 줄어들었다.

반응 가스인 산소를 공급하지 않았을 때 증착층내에 탄소가 존재하였으며, 증착층의 성분은 내부로 갈수록 TiO₂에서 Ti로 변함을 알 수 있었다. 한편, 산소를 600sccm 공급하였을 때 증착층내에 소량의 탄소가 존재하였으며, 증착층의 성분은 내부로 갈수록 TiO₂에서 TiO, Ti로 됨을 알 수 있었다. 또한 산소를 1200sccm 공급하였을 때 증착층내에 탄소는 존재하지 않았으며, 증착층의 성분은 표면에는 TiO₂를 이루나 증착층 내부로 갈수록 Ti 복합화합물을 이루고 있었다.

References

1. J.B.Watchman and R.A.Haber, "Chemical Engineering Progress," (1986) 39.
2. Calvin Y.C.Leung and Y.W.Lam, "Alloyed Inversion Layer Solar Cells with n-Si Substrates and TiO_x Antireflection Coatings," Thin Solid Films, 142(1986)1-11.
3. "Ceramic sensors, Compiled from ceramic abstracts database, the American Ceramic Society," Inc.Ohio, USA, (1991).
4. M.F.Yan and W.W.Rhodes, "Low Temperature Sintering of TiO₂, Material Science and Engineering," 61 (1983) 59.
5. K.L.Siefering and G.L.Griffin, "Kinetics of low pressure CVD of TiO₂ from Titanium Tetraisopropoxide," J.Electrochem.soc., 137,3, (1990) 814-818.
6. M.Yokozawa, H.Iwasa and I.Teramoto "Vapor Deposition of TiO₂," Jpn.J. Appl.Phys., (1968) 96-97.
7. B.C.Young, M.Ommori and T.Hirai, "Micro structure of TiO₂ film by CVD High performance Cer. coating," (1991) 381-389.

8. T.Fyuki and H.Matsunami, "Electronic properties of the interface between Si and TiO₂ deposite at very low temperature," Jpn.J.Appl.Phys.,25,9, (1986) 1288-1291.
9. D.J.Cheng, W.P.Sun, and M.H.Hon, "The Morphology and Structure of Chemically Vapour Deposited Ti(C,N) Coatings," Thin Solid Films, 45(1987) 109.
10. T.Fuyuki, T.kovayashi and H.Matsunami, "Effect of small amount of water on physical and Electrical properties of TiO₂ Films Deposited by CVD," J.Electrochem.Soc. 135,1, (1988) 248-250.