

급속 후 열처리 및 실리콘기판 배향에 따른 MOCVD-TiO₂ 박막의 구조적·전기적 특성

왕채현·최두진

연세대학교 세라믹공학과
(1997년 12월 5일 접수)

Effect of Rapid Thermal Annealing and Orientation of Si Substrate on Structural and Electrical Properties of MOCVD-grown TiO₂ Thin Films

Wang Chae Hyun and Choi Doo Jin

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei university
(Received December 5, 1997)

요 약

MOCVD법에 의해 p형 (100) Si 기판 및 4° off 된 (100) Si 기판위에 TiO₂ 박막을 증착하여 급속 후열처리 공정이 성장된 박막의 전기적 구조적 특성에 미치는 효과를 고찰하였다. 유기금속원료로는 titanium tetra-isopropoxide (TTIP)를 사용하였으며 원료항온조의 온도는 40°C와 45°C, 증착온도는 300~500°C의 온도에서 각각 실험을 행하였다. 각각의 온도에서 증착한 TiO₂ 박막은 anatase상으로 존재하였으나 800°C에서 30초간 급속 후열처리를 행하였을 때 상압, 공기분위기인 경우 350°C이상에서, 진공인 경우 500°C에서 증착한 박막이 rutile상으로의 상전이가 일어남을 XRD 분석을 통하여 관찰할 수 있었다. 표면 미세구조의 관찰은 AFM과 SEM을 이용하였는데 열처리 후 Rms roughness는 결정립의 성장 및 상전이에 의해 40 Å에서 55 Å으로 다소 증가하였다. 열처리 전후에 Al/TiO₂/p-Si 구조의 시료에 대하여 정전용량-전압특성 및 전류-전압특성을 조사하였는데 열처리 후 C_{max}값으로부터 계산된 유전상수는 (100) Si의 경우 16~22, 4° off된 (100) Si의 경우 약 30을 나타내었으며, 두 경우 모두 열처리 후, V_{FB}의 이동이 작고 계면전하의 영향이 작은 이상적인 정전용량-전압특성을 얻을 수 있었으나 누설전류는 다소 증가하였다.

ABSTRACT

The structural and electrical properties of titanium dioxide (TiO₂) thin films deposited on p-type (100) Si and 4° off (100) Si substrates by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) have been studied with post rapid thermal annealing. TiO₂ thin films of anatase phase were grown at 300~500°C using titanium tetra-isopropoxide (TTIP) with the source bath temperature of 40°C and 45°C. After a post rapid thermal annealing at a temperature of 800°C for 30 sec, rutile phase was observed in the condition of the deposition temperature over 350°C in the ambient air atmosphere and at 500°C in vacuum. SEM and AFM study showed surface roughness were increased slightly from 40 Å to 55 Å after annealing due to grain growth and phase transformation. From capacitance-voltage measurement of Al/TiO₂/p-Si structure after annealing, we obtained ideal capacitance-voltage characteristics of MOS structure with dielectric constant of 16~22 in case of (100) Si and about 30 in case of 4° off (100) Si but showed the higher leakage current.

Key words : MOCVD, RTA(rapid thermal annealing), TiO₂, Thin film

1. 서 론

고유전율 및 강유전성을 갖는 박막물질에 대한 연구는 메모리소자 응용에 있어 metal-oxide-semiconductor (MOS) capacitor의 최소 선폭 크기가 물리적 한계에 이

를 정도로 축소되어 집적화에 따르는 문제로 대두됨에 따라 관심의 대상이 되고 있다.^{1,3)} 이러한 문제를 해결하기 위하여 고유전율의 박막물질의 필요가 야기되고 SrTiO₃, (Ba_{1-x}Sr_x)TiO₃와 같은 ~10⁴ 정도의 유전상수를 갖는 강유전체가 주목을 받고 있다.^{4,5)} 하지만 이러한 복

합산화물 박막의 제조와 사용에 있어 발생하는 문제점 및 신뢰성 때문에 현재까지는 그 사용이 제한되고 있는 실정이다. 따라서 TiO₂나 Ta₂O₅와 같은 단순한 조성의 유전체에 관심이 다시 집중되고 있으며 특히, TiO₂의 세 가지 구조 중 rutile 구조는 Ta₂O₅(ε=28)에 비해 높은 유전상수(ε_{||} 170, ε_⊥ 89)를 가지며, 굴절율이 크고 가시광 영역에서 좋은 광 투과도를 나타내며 물리적·화학적 안정도가 높기 때문에 반도체 소자응용에 가능한 물질로 여겨지고 있다. 이러한 고유전율 박막의 성장 및 물성연구는 Si^{6,7)} 및 III-V족 화합물 반도체⁸⁾ 소자에 있어 gate oxide 응용을 위해 다양한 증착법과 함께 많은 연구 결과가 보고되고 있다.

새로운 물질의 개발과 더불어 박막 증착기술 또한 급속히 발전하고 있는데 이러한 TiO₂박막을 증착하는 방법으로는 sputtering, e-beam evaporation, MOCVD 등의 방법과 이러한 기본기술에 ECR, plasma, ion beam 등을 응용한 새로운 방법들이 계속적으로 도입되고 있는 실정이다.⁹⁻¹¹⁾ 이러한 박막증착 기술 중 MOCVD 방법은 각 원료의 조절이 용이하고 step coverage가 뛰어나며 대량생산이 가능하기 때문에 현실성 있는 방법으로 생각되고 있다.¹²⁾ 하지만, TiO₂ 박막의 성장에 있어서 대부분 PVD방법에 의한 연구가 주종을 이루고 있고, MOCVD법에 의해 성장시켰을 경우 증착온도 500°C 이하에서 bulk구조에서 저온안정상인 anatase상이 우선적으로 성장하며 박막구조의 불안정성으로 인하여 좋은 전기적 물성을 얻기 어렵기 때문에 후 열처리공정을 통해 요구되는 물성을 얻으려는 연구가 진행중이다.

본 연구에서는 MOCVD법으로 상온에서 안정하고 증기압이 높은 액체원료인 titanium tetra-isopropoxide를 이용하여 300~500°C 온도영역에서 TiO₂ 박막을 증착하였고 증착조건에 따른 미세구조와 표면구조를 관찰하고 전기적 성질과의 상호 연관성을 고찰하였다. 그리고 각 온도에서 성장된 박막을 상압·공기 분위기와 진공분위기에서 800°C, 30초간 급속 후열처리 하여 박막의 구조적 특성 변화 및 전기적 특성변화를 비교 고찰하였다. 또한, p-type (100) Si wafer와 4° off p-type (100) Si wafer위에 TiO₂ 박막을 증착하여 증착거동을 고찰함으로써 TiO₂ 박막성장의 기판 배향 의존성을 알아보고 기판에 따른 전기적 특성의 차이를 비교 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 기판준비 및 실험방법

본 연구에 사용된 기판은 10~40 Ωcm의 p-type (100) Si wafer 와 9~20 Ωcm의 4° off p-type (100) Si wafer로 1.5×1.5 cm 크기로 절단하여 실험하였다. 기판 표면의 particle과 유기물질을 제거하기 위하여 TCE, 아세톤, 메탄올의 순서로 초음파 세척기로 가열하면서 세척한 후, 10% HF로 30초간 표면의 자연 산화막을 제거하고 D.I. water 로 세척한 후 질소가스로 건조하여 시편을 준비하였고 두 시편을 동시에 reactor에 넣은 후 실험을 행하였다.

TiO₂ 박막 증착에 쓰인 thermal MOCVD 장치는 이전에 보고된 PbTiO₃박막의 증착에 사용된 장치와 동일한 구조로 이루어져 있다.¹³⁾ 간단히 기술하면, MOCVD의 박막성장실은 수직의 cold wall형으로 되어있고 기판가열은 저항가열 식으로 되어있다. MOCVD법에 의한 유전체 박막 성장 시 유기금속원료의 선택은 박막의 증착에 매우 중요한데 본 실험에서는 상온에서 안정하고 증기압이 높으며 기화온도와 분해온도가 크게 차이나는 TTIP {titanium tetra-isopropoxide; Ti(OC₃H₇)₄} 액체원료를 사용하였다. 운반기체와 산화제로는 고순도의 N₂와 O₂ gas를 각각 사용하였으며 유량제어는 mass flow controller(MFC)를 사용하였다. Ti 원료는 TTIP의 증발온도가 저압에서 수 torr 미만이므로 일반 bubbler형의 bath에 냉각수를 흘리면서 온도를 제어하였다. 원료 항온조로부터 reactor까지의 원료의 운송관은 heating tape를 감아서 cold spot에 의한 유기금속원료의 응결을 방지하였다. 본 연구에서는 증착온도에 따라 후열처리 분위기가 성장된 박막의 전기적 구조적 특성에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 TTIP bath 온도를 40°C와 45°C로 고정시킨 후 각 기체의 유량을 일정하게 유지시킨 후 후열처리 분위기를 변화시키면서 실험을 진행하였다. 실험의 자세한 조건들은 Table 1에 정리하였다. 본 실험의 각 기체의 유량, 원료 항온조의 압력 및 증착압력 등은 원료의 입력분율을 0.01과 0.02로 일정하게 유지하기 위하여 아래의 식들에 대입하여 계산하였다.

$$P_n = \left(\frac{P_i}{P_s} \right) P_{in} \quad (1)$$

Table 1. A Deposition Condition for TiO₂ Thin Films

Precursor	Variables	Condition	Variables	Condition
Titanium isopropoxide (TTIP)	Carrier gas flow rate	60 sccm	Substrate temperature	300~500°C
	Bubbler temperature	45°C	Working pressure	5 torr
	Bubbler pressure	12 torr	Deposition time	10-30 min.
	Line temperature	80 °C	O ₂ flow rate	100 sccm

$$F_s = \left(\frac{P_{eq}}{P_s - P_{eq}} \right) \cdot F_c^{15} \quad (1)$$

여기에서, P_{eq} =partial pressure of TTIP

P_r =reactor pressure

P_s =bubbler pressure

P_{eq} =equilibrium vapor pressure of TTIP
($\log P_{eq} = 9.837 - 3193.7/T$)¹⁴⁾

F_s =TTIP flow rate

F_c =carrier gas flow rate

박막을 증착한 후 급속 후열처리(rapid thermal annealing)는 진공과 상압, 공기분위기에서 각각 행하였고 모든 공정은 rutile 상이 형성되는 것으로 보고¹⁷⁾되는 800°C에서 30초간 행하였다. 급속 후열처리 공정 시 승온 속도는 40°C/초였고 냉각속도는 10°C/초로 고정하여 실험하였다.

2.2. 특성분석

본 연구에서 증착된 박막은 Philips사의 X-ray diffractometer(PW1820)를 이용하여 결정성과 상을 확인하였으며 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)분석을 통해 조성을 확인하였다. 또한 두께측정과 표면 morphology의 관찰을 위해 scanning electron microscope(SEM:HITACHI, S-4200)과 atomic force microscope(AFM)을 이용하였고, 또한, 열처리 전후에 증착된 박막위에 상부전극으로 직경 0.7 mm의 Al dot를 thermal evaporation방법으로 증착한 후 MOS 구조를 제작하여 1 MHz 정전용량-전압(capacitance-voltage)특성 및 전류-전압(current-voltage)특성을 측정하였다. 정전용량-전압특성(C-V)은 HP 4280A C-V meter로 측정하였으며 조건은 holding time은 30초, step voltage는 0.2 V, 각 step 당 시간은 5초로 고정된 후 double sweep mode로 측정하였으며 전류-전압특성(I-V)은 HP multi-frequency LCR meter로 측정하였다. 각 온도에서 증착한 박막의 비교를 위해 저온특성을 나타내는 350°C와 고온특성을 나타내는 500°C에서 증착하고 800°C에서 열처리한 박막에 대해서 대표적으로 각각의 물성을 비교 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성(Structural properties)

본 연구에서 MOCVD법에 의해 성장된 TiO_2 박막의 표면은 육안으로 확인할 때 거울면을 나타내었으며 한 시편내의 두께 편차는 ellipsometer로 측정된 결과 $\pm 5\%$ 정도였고 Si기판 굴절률($n=3.825-0.14i$:(100)Si, 3.831

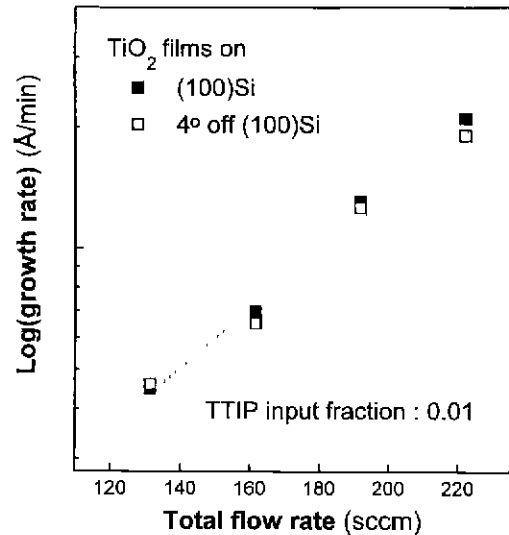


Fig. 1. Growth rate of the TiO_2 thin films on (100) Si and 4off (100) Si with the function of total flow rate at the deposition temperature of 350°C.

-0.15:4° off Si)을 이용하여 굴절율을 측정된 결과 증착조건에 따라 2.0~3.1 범위의 값을 나타내었는데 이러한 값은 이미 보고된 2.0~2.4 값들에 비해서 큰 값이다.⁸⁾ X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 분석을 통한 박막의 조성은 Ti p3/2 peak과 O 1s peak으로부터 계산하였을 때 조성비는 $1:2.0 \pm 0.3$ 을 나타내었고 박막의 증착속도는 약 100 Å/min.였다.

Fig. 1은 350°C에서 총 유량 변화에 따른 p-type (100) Si wafer 와 4° off p-type (100) Si wafer 위에 증착한 TiO_2 박막의 증착속도를 나타내고 있다. 총유량 변화에 따라 증착속도가 직선적이기 때문에 본 실험의 조건에서 CVD 증착기구는 유량에 대한 mass transfer controlled 영역임을 알 수 있다. 기판 배향의존성을 비교할 때 증착속도가 크게 차이하지 않는 것으로 미루어 초기 증착저동이 기판배향에 따라 다르지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 2은 TTIP의 입력분율을 0.01로, 전체유량을 190sccm으로 고정시킨 후 300°C~500°C의 온도에서 (100)Si 기판위에 증착한 TiO_2 박막의 XRD 결과를 나타내고 있다. 증착온도의 상승은 박막의 결정구조에 별다른 영향을 미치지 않았고 모두 anatase (101), (112), 및 (200) peak를 나타내고 있으며 뚜렷한 결정성의 변화 또한 관찰되지 않았다. TiO_2 박막의 경우 비정질에서 결정상으로의 상전이가 이루어지는 온도는 약 350°C 부근으로 Hsu¹⁶⁾ 등은 보고하였으나 본 실험에서는 300°C의 온도에서도 결정상을 얻을 수 있었고 각각의 측정예

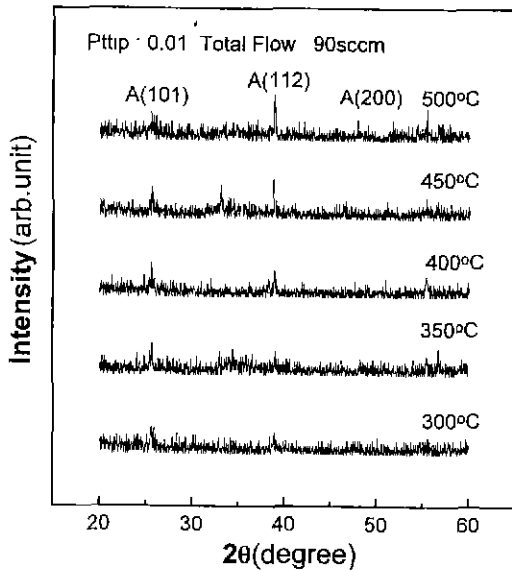


Fig. 2. X-ray diffraction of TiO₂ thin films deposited on (100) Si substrates with increasing the deposition temperature.

서 peak강도가 매우 작은 것으로 보아 증착된 박막은 비정질로부터 결정질로 상전이는 이루어졌으나 온도가 높아짐에도 불구하고 결정립의 성장은 크게 이루어지지 않은 것으로 생각된다.

TiO₂ 박막의 후열처리에 따른 구조 및 결정성의 변화를 조사하기 위하여 350°C와 500°C에서 증착한 박막을 급속 후 열처리법을 이용하여 상압 질소분위기와 진공분위기에서 800°C로 30초간 열처리하였다. TTIP의 입력분율 0.02, 전체유량 160 sccm의 조건에서 (100)Si 위에 증착한 후 열처리한 박막의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 350°C 증착 후 상압 질소분위기에서 급속 후열처리를 한 경우 anatase상에서 rutile상으로의 상전이가 일어났으나[Fig. 3 e)] 진공에서 열처리 한 경우는 증착시와 같은 anatase 결정구조를 유지하였다[Fig. 3 c)]. 하지만 500°C에서 증착한 경우는 열처리분위기와 관계없이 열처리 후 모두 rutile 구조를 나타내었다[Fig. 3 d)와 f)]. 기판 배향 의존성을 확인하기 위해 4° off p-type (100) Si 기판위에 같은 공정으로 박막을 증착한 경우에도 Fig. 3의 XRD 결과와 아주 동일한 결과를 얻을 수 있었다 (Fig. 3 과 동일하여 plot은 생략하였음).

Fig. 4는 TTIP의 입력분율 0.02, 전체유량 160 sccm의 조건에서 (100)Si 위에 증착한 후 분위기를 달리하여 열처리한 박막의 SEM 표면구조를 나타내고 있다. Fig. 4 a)는 350°C에서 증착한 박막의 표면 미세구조로서 약 300~400 Å 정도의 매우 작은 결정립으로 이루어져 있

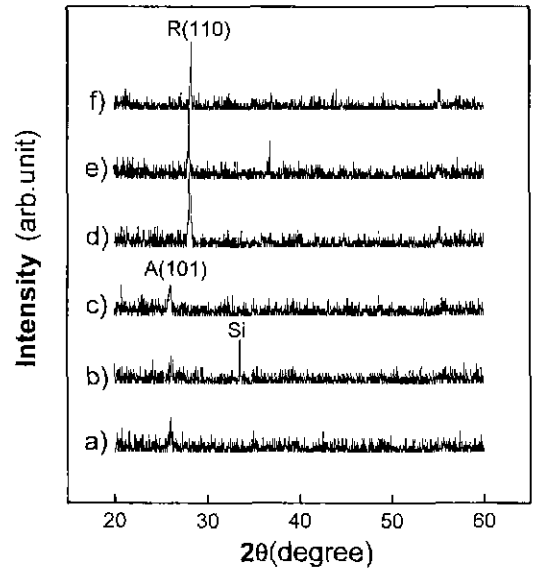


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the TiO₂ thin films on (100) Si deposited at a) 350°C, b) 500°C, c) 350°C (RTA-treated at 800°C in vacuum), d) 500°C (RTA-treated at 800°C in vacuum), e) 350°C (RTA-treated at 800°C in the ambient air atmosphere) and f) 500°C (RTA-treated at 800°C in the ambient air atmosphere).

며 진공분위기에서 후열처리 한 경우(Fig. 4 b)) 약간의 결정립성장은 일어났으나 동일한 구조를 나타내고 있다. 그러나 Fig. 4 c)의 상압에서 열처리 한 경우는 위의 결과와는 다른 표면 미세구조를 나타내고 있으며 결정립들이 크게 성장한 것을 알 수 있다. Fig. 4 d), e) 및 f)는 500°C에서 증착한 박막과 진공분위기와 상압 공기분위기에서 후열처리 한 박막의 표면미세구조를 보여주고 있다. 500°C에서 증착하고 상압에서 열처리한 경우에는 350°C의 결과와 유사한 표면미세구조를 나타내고 있으나[Fig. 4 f)], 진공분위기에서 열처리한 경우[Fig. 3 e)]는 증착된 박막과 상압에서 열처리된 박막의 표면미세구조의 중간적인 모습을 나타내고 있다. 박막의 표면미세구조 결과와 Fig. 3의 XRD 결과와 비교할 때, Fig. 4 a), b) 및 d)의 경우는 미세 결정립이 매우 작은 anatase상이 형성되었고 상압 공기분위기에서 열처리한 경우[Fig. 4 c), f)]는 증착온도와 무관하게 rutile단일 상으로 이루어져 있으며 500°C 증착 후 진공열처리시[Fig. 4 e)] rutile상이 우선적이거나 anatase상과 혼재하는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2~4에서 확인한대로 본 실험의 각 증착온도에서 성장된 박막은 모두 결정성이 비슷한 anatase상을 나타내었으나 분위기와 증착온도의 차이에 따라 rutile구조

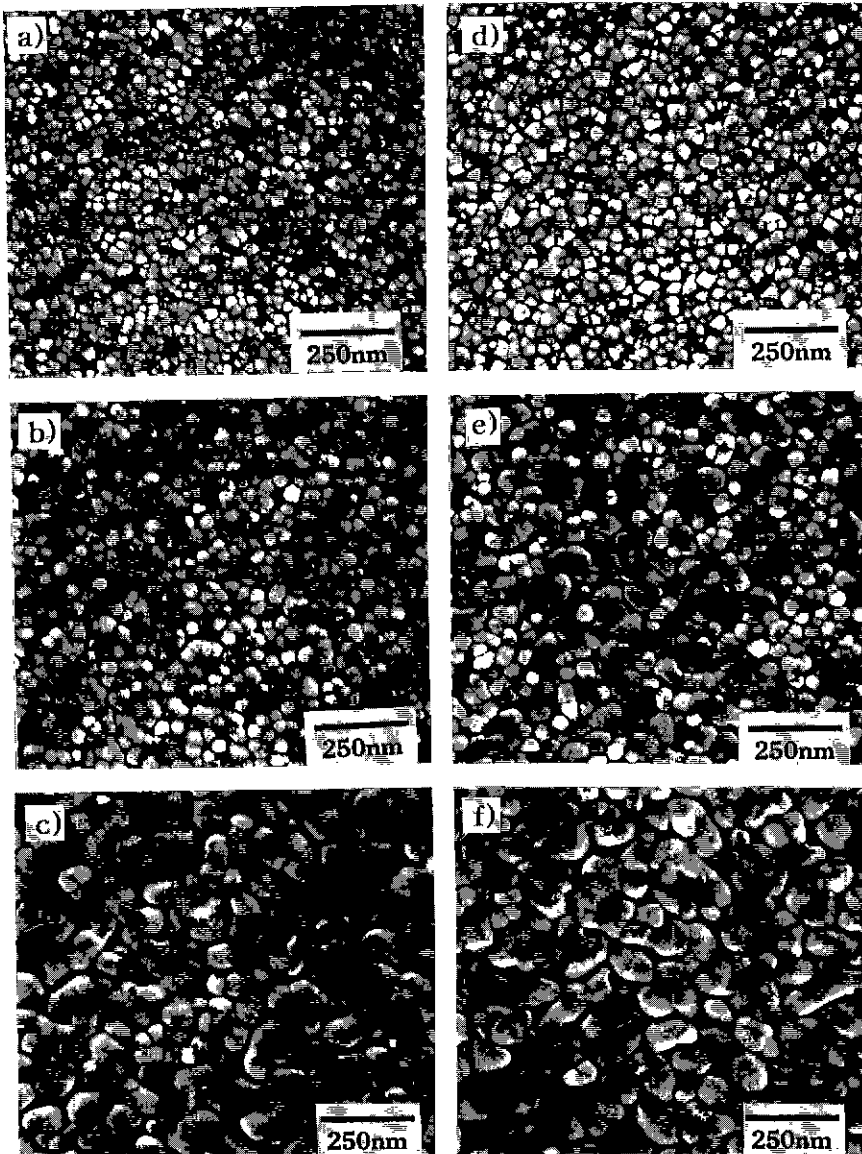


Fig. 4. SEM surface morphology of TiO_2 thin film on (100)Si substrates grown at a) 350°C, b) 350°C and RTA-treated in vacuum, c) 350°C and RTA-treated in atmosphere, d) 500°C, e) 500°C and RTA-treated in vacuum and f) 500°C and RTA-treated in the ambient air atmosphere.

로의 전이되는 조건이 달라졌으므로 급속 후열처리시 박막의 구조적 특성에 크게 영향을 미치는 인자는 열처리 분위기와 증착온도임을 알 수 있다. 350°C에서 증착하고 상압 공기분위기에서 열처리 한 경우와 진공분위기에서 열처리한 경우를 정성적으로 비교해 볼 때, 상전이되는 온도(800°C)¹⁷⁾에 비해 상대적으로 저온증착(350°C)이기 때문에 박막 내에 존재하는 rutile seed의

양이 적어 rutile 상으로의 상전이시 산소의 공급이 보다 중요한 요인으로 작용하는 것으로 생각된다. 그러나 500°C에서 증착한 후 진공에서 열처리한 경우는 박막 내에 350°C 증착 시보다 상대적으로 많은 rutile seed를 포함하고 있으므로 XRD와 SEM 결과에서 보여주듯이 rutile상이 우선적으로 성장하였으나 후 열처리 시 산소 부족에 의한 효과에 의해 불완전한 상전이가 이루어진

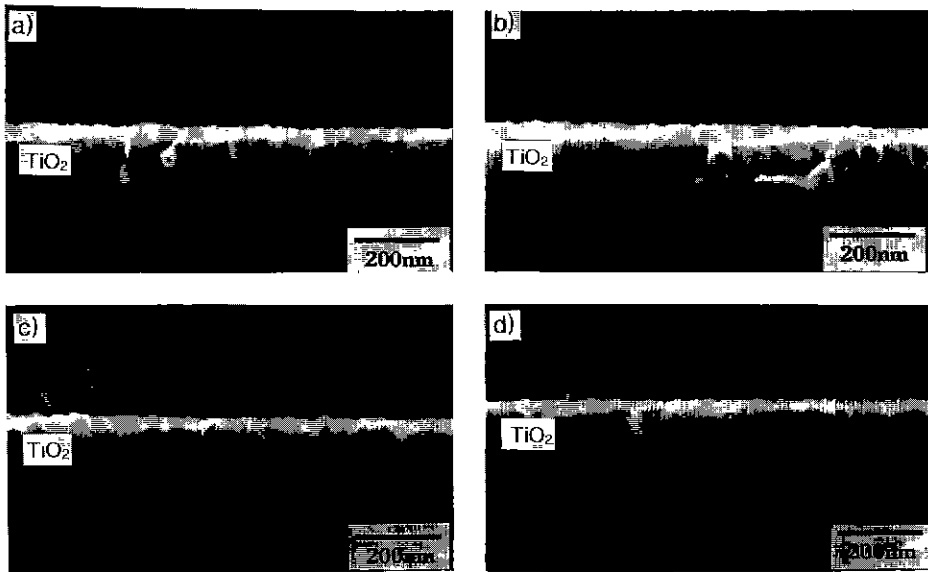


Fig. 5. Cross-sectional SEM photographs of the TiO₂ thin films deposited at a) 350°C, b) 350°C and RTA-treated in vacuum, c) 500°C and d) 500°C and RTA-treated in the ambient air atmosphere.

것으로 사료된다. 그러므로 증착온도에 의존적인 박막 내의 rutile seed와 열처리 분위기가 TiO₂ 상전이에 있어 중요한 공정변수임을 알 수 있다. Wiggins¹⁷⁾ 등은 TiO₂박막의 증착 시 계면응력이 rutile seed의 형성요인으로 작용하며 800°C이상의 열처리에서 rutile상이 크게 성장한다는 본 연구와 비슷한 결과를 보고하였고 Wickasana¹⁸⁾ 등은 열처리시의 상전이는 증착온도에 크게 의존하며 400°C이상의 증착온도에서 증착하고 850°C 산소 분위기에서 후열처리 한 경우 rutile상으로의 상전이 가 우수하다는 보고를 하였으나 미세구조에 대한 고찰은 미흡하였다. 4" off p-type (100) Si 기판위에 350°C, 500°C에서 증착하고 진공분위기에서 급속 후 열처리한 박막에 대하여 3차원 AFM분석을 이용하여 각각의 시편에 대하여 1 μm×1 μm의 면적에서 Rms roughness 값을 측정하였는데 350°C, 500°C에서 증착한 시편은 거의 동일한 표면 미세형상을 나타내며 약 40 Å의 Rms roughness 값을 나타내었다. 350°C 시편의 경우, 진공에서 열처리 후의 표면구조가 크게 변하지 않았으며 약 40 Å정도의 표면 거칠기를 나타내었으나 500°C 시편의 경우 진공열처리후의 표면구조가 다소 거칠어졌으며 약 55 Å의 Rms roughness 값을 나타내었다. 이로부터 rutile상이 우수한 경우 단일 anatase상에 비해 표면 거칠기가 다소 커진다는 사실을 알 수 있었고 (100)Si 기판을 사용했을 때도 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 이로부터 기판의 배향의존성은 TiO₂ 박막의 구조적 특성에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

표면 미세구조와 함께 박막의 단면구조를 확인하기 위하여 (100)Si 기판위에 증착한 TiO₂ 박막의 단면 SEM 분석을 행하였는데, Fig. 5에 나타내었다. 이때 박막의 두께는 약 1500 Å정도로 균일하였으며 열처리 후의 박막의 두께감소는 거의 발생하지 않았음을 알 수 있다. 350°C, 500°C의 as-dep박막의 경우 columnar 단면 구조를 띄고 있으며(Fig. 5 a), c)) 이는 Kim¹⁹⁾ 등이 보고한 결과와 비슷하다. 하지만 진공에서 후속열처리 공정을 행하였을 때 미세구조의 변화가 생기는데 350°C 시편의 경우 Fig. 5 a), c)와 비슷한 경향을 나타내나 Si과의 계면에 다소 granular형태의 결정립들이 성장하였으며, 500°C 증착 후 상압에서 열처리한 시편에서는 박막전체에 granular형태의 결정립들만이 존재하였다. 이는 위의 결과들과 비교해 볼 때 anatase상은 columnar형태로 우선 성장하며 이것이 열처리되어 rutile상으로 상전이 될 때는 granular형태의 결정립을 형성하는 것으로 판단되며 이러한 미세구조를 고찰한 결과는 이제까지 보고된 바가 없다.

3.2. 전기적 특성 (Electrical properties)

350~500°C 온도에서 증착한 TiO₂ 박막의 유전상수 및 유효계면전하를 측정하기 위하여 Al/TiO₂/Si 구조에 대하여 1 MHz 정전용량-전압특성을 측정하였다. MOS구조의 경우 accumulation이 명확하여 일정한 정전용량값(C_{max})을 나타낼 때 박막자체의 정전용량값을 나타내는데 열처리공정 이전의 시편들과 진공에서 후열처리 한 대부분의 시편들은 accumulation이 완전하게 일어나지 않은

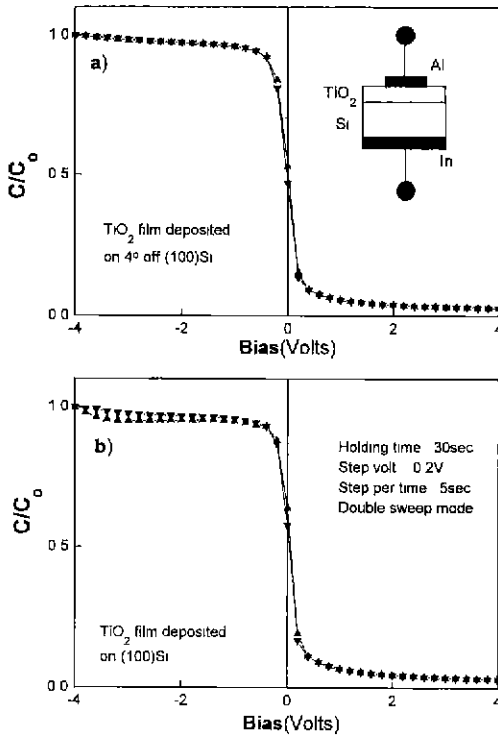


Fig. 6. Typical high frequency C-V characteristics of TiO₂ thin films grown on a) 4° off (100) Si and b) (100) Si substrates. (Deposition temp. : 500°C and RTA-treatment : 800°C for 30sec. in the ambient air.)

특성을 나타내었고 상압에서 열처리 한 경우에만 accumulation이 명확한 특성을 얻을 수 있었다. Fig. 6에 500°C에서 (100)Si과 4° off p-type (100)Si 기판위에 증착하고 상압에서 급속 후열처리한 시편의 정전용량-전압 특성을 나타내었다. Flat band voltage(V_{FB})의 이동이 매우 작으며 계면전하 및 유동(mobile) 전하 등의 영향이 비교적 작고 전기적 이력(hysteresis)이 거의 없는 비교적 이상적인 특성을 나타내고 있다. C-V 곡선의 C_{max} 값으로부터 SEM 과 ellipsometer로 확인한 박막두께를 고려하

여 계산한 TiO₂ 박막의 유전상수는 (100)Si 기판의 경우 증착온도에 따라 약 16.2에서 22.2로 약간 증가하였고 4° off Si기판인 경우 두 조건에서 모두 약 30의 값을 나타내었다. 4° off Si의 경우 유전상수가 상대적으로 크게 나타나는 것은 4° off (100)면에 존재하는 구조적 kink등에 의한 비표면적의 증가 때문인 것으로 생각된다.²⁰⁾ 단 결정 rutile 구조에서의 89~173정도의 유전상수 보다 작은 값을 나타내었으나 H-K. Ha²¹⁾등이 보고한 plasma CVD 법에 의한 TiO₂박막의 19~48.3과 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 1) 산소분위기의 증착조건에서 형성되는 박막과 기판사이에 존재하는 SiO_x에 의한 직렬 capacitor연결에 따른 정전용량의 감소와 2) XRD에서 확인했던 것처럼 박막의 결정성이 다소 떨어지기 때문인 것으로 생각된다. 자세한 정전용량 전압특성은 Table 2에서 보여주고 있다. 여기서 Q_f 는 박막 및 계면에 존재하는 전하들을 나타내는 유효전하밀도인데 $Q_f/q = (-V_{FB} + \phi_{MS})C_o/q$ 식으로부터 계산하였다. 기판에 따른 비교에 있어 증착 및 열처리 조건이 동일하기 때문에 유효전하 밀도는 기판의 결정방향에 의존하는 계면 전하밀도에 의해 차이가 나타나는 것으로 생각되는데, 4° off (100)의 경우 10%정도 available bond 수가 많으므로²²⁾ 유효전하 밀도가 (100) Si에 비해 크게 나타나는 것으로 생각된다. SiO₂/Si 구조에서도 (100)과 (111) Si의 경우 1:3 정도의 계면전하밀도 차이를 보이는 것으로 알려져있다.²³⁾ 상압에서 열처리한 경우, 앞절에서 기술한대로 박막의 구조는 rutile 상을 나타내었는데 rutile 구조는 anatase구조에 비해 유전상수값이 크며 구조적으로 안정한 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 그러므로 안정한 C-V특성은, 열처리를 통해 anatase에서 rutile로의 상전이에 따른 박막자체의 안정화 및 열처리시 산소공급에 따른 박막내의 조성으로부터 기인되는 결함밀도의 감소 등으로부터 기인되는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 500°C에서 (100)Si위에 증착한 TiO₂박막과 급속 후열처리 공정을 거친 박막의 상온에서 측정된 역바이어스 하의 전류-전압특성을 보여주고 있다. 열처리 전후의 시편에 대하여 2MV/cm의 전장 하에서의 누설

Table 2. C-V Characteristics of Al/TiO₂/Si MOS Capacitor

TiO ₂ films deposited	C_{max} (nF)	V_{FB} (V)	Q_f (coul/cm ²)	k
At 350°C on (100)Si	32.5	0.224	-1.19×10^{-5}	16.2
At 500°C on (100)Si	44.5	0.135	-1.25×10^{-5}	22.2
At 350°C on 4° off Si	61.2	0.045	-1.42×10^{-5}	30.5
At 500°C on 4° off Si	61.1	0.167	-1.49×10^{-5}	30.5

*All samples were annealed by rapid thermal annealing method at 800°C for 30 sec in the ambient air atmosphere.

*Thickness of films were about 1500~1700 Å

$\phi_{MS} = -0.89$ eV²³⁾

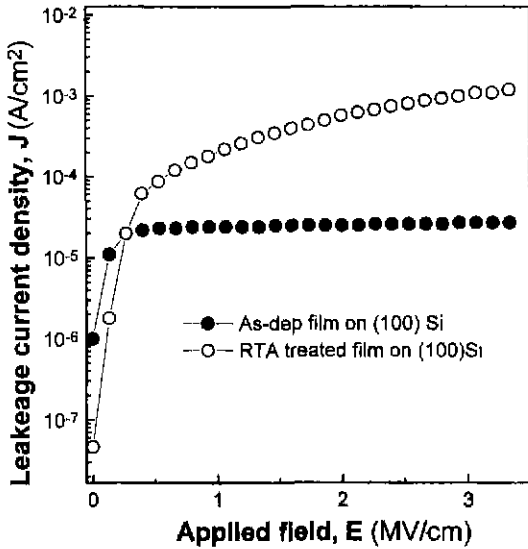


Fig. 7. Leakage current density(J) with the function of applied field(E) of the the TiO₂ films grown on (100)Si at 500°C.

전류밀도는 각각 1.2×10^{-5} A/cm²과 5×10^{-4} A/cm²을 나타내었는데 이러한 값은 이미 보고된 Al/TiO₂/n-InP⁶⁾ 경우보다는 낮은 값을 보이나 SiO₂나 Si₃N₄ 박막에 비하여 큰 값을 나타내었다.²⁴⁾ 열처리 후 누설전류밀도의 증가는 anatase상이 rutile 상에 비해 누설전류특성이 좋지 않다는 보고²¹⁾와는 다른 결과를 나타내고 있는데, 정전용량-전압특성에서 확인하였듯이 박막 및 계면은 열처리를 통해 rutile 상으로 상전이 되면서 안정화되었지만 열처리에 따른 결정립성장 및 박막표면의 거칠기 증가에 의한 영향이 존재하는 것으로 생각된다.

유전성 박막에 대한 누설전류기구는 증착된 박막의 bulk 특성과 전극과의 일함수차 및 계면상태 등에 의해 영향받는 것으로 알려져 있는데 현재에도 많은 연구가 진행 중에 있다. Fig. 8은 500°C에서 4° off (100)Si위에 증착한 TiO₂박막과 급속 후열처리 공정을 거친 박막에 상부전극에 양·음의 전압을 가했을때의 전류-전압특성을 나타내고 있다. 낮은 전장하에서는 양·음의 전압에 상관없이 동일한 값을 나타내나 큰 전장하에서는 양·음 전압에 따라 큰 차이가 발생하였으며 이는 전도기구가 상부전극과 TiO₂박막, 박막과 Si사이의 일함수 차 및 surface state에 의한 Schottky emission 임을 알 수 있다.²⁴⁾ 본 실험의 누설전류특성에 있어서는 (100)Si과 4° off p-type (100)Si 기판배향에 따른 큰 차이는 관찰할 수 없었다. 급속 후열처리 온도 시간변화 및 TiO₂박막의 증착조건에 변화에 따른 누설전류특성에 대한 자세한 고찰은 현재 진행중에 있으며, 자세한 내용은 추후

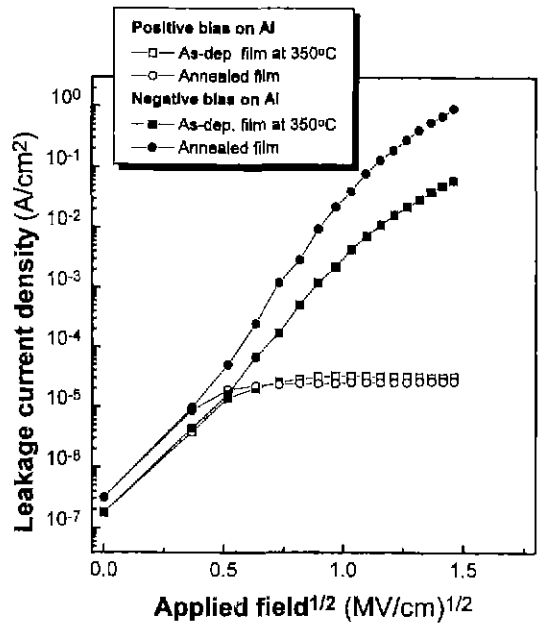


Fig. 8. Current density(J)-applied field(E^{1/2}) characteristics of Al/TiO₂/4^p off Si diode at room temperature.

에 보고할 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 MOCVD법으로 300~500°C 온도에서 증착한 TiO₂박막을 800°C에서 30초간 급속 후열처리 하였을 때 증착온도와 열처리 분위기가 박막의 구조적·전기적물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

1. 300~500°C에서 증착한 TiO₂ 박막은 모두 anatase상을 나타내었고 표면 미세구조는 매우 작은 결정립으로 이루어져 있었다. 상압에서 열처리하면 증착온도와 상관없이 anatase상은 rutile 상으로 모두 상전이가 이루어졌으나 진공에서 열처리 환경우에는 증착온도에 의존적인 결과를 얻었으며, 500°C에서 증착한 경우 rutile상과 anatase상이 혼재함을 미세구조 관찰을 통해 확인하였다. 4° off (100) Si 기판을 사용했을때도 구조적인 물성의 차이는 관찰할 수 없었다.

2. 증착한 상태의 박막과 진공에서 열처리한 박막의 경우, 안정한 정전용량-전압특성을 얻을 수 없었으나 상압에서 열처리하여 rutile상을 얻은 경우 비교적 이상적인 정전용량 전압특성을 얻을 수 있었다. 기판 배향에 따라 (100)Si의 경우 16~22, 4° off (100) Si의 경우 30 정도의 유전상수를 나타내었으며 열처리 후의 시편에 대하여 2 MV/cm의 전장 하에서의 누설전류밀도는 각

각 1.2×10^{-5} A/cm²과 5×10^{-4} A/cm²을 나타내었다.

REFERENCES

1. S. L. Swaltz and V. E. Wood, "Ferroelectric Thin films," *Condensed matter news*, **1**(5), 4-13 (1992).
2. P. J. Wright and K. C. Sarawat, "Thickness Limitations of SiO₂ Gate Dielectrics for MOS ULSI," *IEEE Trans. on Electron Devices*, **37**(8), 1884-1892 (1990).
3. J. Carrano, V. Chikarmane, J. Lee, W. Shepherd and N. Abt, "Electrical and Reliability Properties of PZT Thin Films for ULSI DRAM Applications," *IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency control*, **38**(6), 690-703 (1991)
4. T. T. Arai, Y. Inaishi, Y. Sawado, I. Kobayashi and J. Hidaka, "Preparation of SrTiO₃ Films on 8-inch Wafers by Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(9B), 4875-4879 (1996).
5. T. Kawahara, M. Yamaguchi, A. Yuuki and K. Ono, "(Ba, Sr)TiO₃ Films Prepared by Liquid Source Chemical Vapor Deposition on Ru Electrodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(9B), 4880-4885 (1996).
6. H. Y. Lee and H. G. Kim, "The Role of Gas phase Nucleation in the preparation of TiO₂ films by Chemical Vapor Deposition," *Thin Solid Films*, **229**, 187-191 (1993).
7. J. Yan, D. C. Gilmer, S. A. Campbell, W. L. Gladfelter and P. G. Schmid, "Structural and Electrical Characterization of TiO₂ grown from titanium tetrakis-isopropoxide(TTIP) and TTIP/H₂O ambients," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**(3), 1706-1711 (1996)
8. E. K. Kim, M. H. Son, S. K. Min, Y. K. Han, C. H. Wang and S. S. Yom, "Postgrowth Annealing Effects of TiO₂ Thin Films grown on InP Substrate at Low-temperature by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **79**(8), 4459-4461 (1996).
9. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy, "Electrical and Optical properties of TiO₂ anatase thin films," *J. Appl. Phys.*, **75**(4), 2042-2047 (1994).
10. J. S. Chen, S. Chao, J. S. Kao, G. R. Lai and W. H. Wang, "Substrate-dependent Optical absorption Characteristics of Titanium oxide Thin films," *Applied Optics*, **36**(9), 4403-4408 (1997).
11. Y. H. Lee, Kevin K. Chan and M. J. Brady, "Plasma enhanced Chemical Vapor Deposition of TiO₂ in Microwave-radio frequency hybrid Plasma reactor," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**(3), 596-601 (1995).
12. B. S. Kwak, E. P. Boyd and A. Erbil, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of PbTiO₃ Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **53**(18), 1702-1704(1988).
13. 왕채현, 한영기, 염상섭, 최두진, "MOCVD법에 의한 PbTiO₃ 박막 증착시 Ti bath온도와 기판온도 변화에 따른 박막의 증착특성," *한국요업학회지*, **33**(4), 371-378 (1996).
14. K. L. Siefering and G. L. Griffin, "Growth Kinetics of CVD TiO₂: Influence of Carrier Gas," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(4), 1206-1208 (1990).
15. Klaus K. Schuegraf, "Handbook of Thin Film Deposition Process and Technique," pp.241, Noyes Publications (1988).
16. L. S. Hsu, R. Rujkorakarn, J. R. Sites and C. Y. She, "Thermally induced Crystallization of Amorphous-titania Films," *J. Appl. Phys.*, **59**(10), 3475-3480 (1986).
17. M. D. Wiggins, M. C. Nelson and C. R. Aita, "Phase Development in Sputter Deposited Titanium Dioxide," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(3), 772-776 (1996).
18. D. Wickasana, A. Kobayashi and A. Kibara, "Process Effects on Structural Properties of TiO₂ Thin Films by Reactive Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**(3), 1479-1482 (1992).
19. E. K. Kim, M. H. Son, S. K. Min, Y. K. Han and S. S. Yom, "Growth of Highly Oriented TiO₂ Thin Films on InP(100) Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *J. Crystal Growth*, **170**, 803-807 (1997).
20. S. M. Hu, "Formation of Stacking Faults and Enhanced Diffusion in the Oxidation of Silicon," *J. Appl. Phys.*, **45**(4), 1567-1573 (1974).
21. H. K. Ha, M. Yoshimoto, H. Koinuma, B. K. Moon and H. Ishwara, "Open Air Plasma Chemical Vapor Deposition of Highly Dielectric Amorphous TiO₂ Films," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(21), 2965-2967 (1996).
22. 우현경, "Si Wafer 산화 및 C-V 특성에 대한 tilt-axis 의 영향," 연세대학교, 공학석사학위논문 (1994).
23. R. F. Pierret, *Modular Series on Solid State Device Vol. IV-Field Effect Devices*. 2nd Ed., Ed. by R. F. Pierret and G. W. Neudeck, pp.91-123, Addison-Wesley Pub. Company, Massachusetts, 1990
24. S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices," pp. 402-407, John Wiley & Sons, 1981.