[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 10, No. 11 (2000)

플라즈마 공정 변수가 $TiO_{2\pm}\delta$ 박막 형성에 미치는 영향

박상기 · 강봉주 · 이원희 · 이재갑
국민대학교 금속재료공학부

Dependence of the Formation of $TiO_{2\pm}\delta$ Films on Plasma Process Variables

S.G. Park, B.J. Kang, W.H. Lee, and J.G. Lee
School of Metallurgical and Material Engineering, Kookmin University
861-1 Chongnung-dong, Songbuk-gu, Seoul, 136-702 Korea

(2000년 5월 25일 받음, 2000년 8월 31일 최종수정본 받음)

초 록 TEMAT/H_2 플라즈마를 이용하여 $TiO_{2\pm}\delta$를 증착하였다. Power를 300W에서 500W로 증가시켜 고 밀도 플라즈마를 형성시킨 경우에는 Ti 함유량이 크게 증가하였고, 무시할 정도의 C, N이 함유되었다. 기판에 bias를 가한 경우에도 Ti 양이 증가되면서, 증착률이 크게 증가되었다. 또한 매우 적은 양의 H_2O($\sim10^{-6}$Torr)는 TEMAT[tetrakis(ethylmethylamido) titanium]분해를 효율적으로 이루어 주어 C, N의 양을 크게 감소시키면서 TiO_2에 요구되는 충분한 O을 제공하였다. 결과적으로 플라즈마 반응에 의하여 생성된 Ti 양이온이 TiOx 박막형성에 주요한 기여를 하고 있으며, 고 밀도 플라즈마의 사용은 Ti 양이온 생성을 크게 증가시켜 주고, 분위기 중에 존재하는 미량의 수분이 TEMAT 분해 효율성을 크게 하여 TiO_2 박막증착을 이루고 있다.

Abstract Plasma enhanced chemical vapor deposition of $TiO_{2\pm}\delta$ has been carried out using TEMAT [tetrakis (ethylmethylamido) titanium] and H_2. Increasing the power from 300 W to 500 W produced the high density plasma, leading to the formation of TiO_2 films with an increased ratio of Ti to O and a negligible amount of C and N. Applying the bias of 30W to the substrate increased the growth rate of the film with a slightly increased content of Ti in the film. In addition, H_2O was from either the residual gas in the base pressure or H_2(/He) gas and actively participated in the formation of TiO_2 films. Consequently, Ti ions created in the plasma could be a main contributor to TiO_2 formation with a slight amount of H_2O($\sim10^{-6}$Torr) in the ambient, which provided the dissociation of TEMAT.

Key words : MOCVD, TEMAT, high density plasma

1. 서 론

MOCVD (Metal-organic Chemical Vapor Deposition) 방법의 적용은 박막의 증착 온도를 크게 낮추어 줄 수 있어 낮은 공정 온도가 바람직한 여러 분야에 적용하기 위하여 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 최근에는 TiN[1,2], Al[3], Cu[4~6]와 같은 재료들에 대한 MOCVD 공정을 완성하기 위한 노력이 적극적으로 이루어져 실제 적용 가능성을 크게 하고 있다. MOCVD 연구는 다양한 증착원(precursor)에 대한 검토와 함께 공정 개발로 이루어지고 있으며, 공정 개발은 기체 운반을 제어하는 장치 개발과 함께 다양한 에너지원에 대한 연구로 이루어지고 있다. 현재까지의 MOCVD는 저압 화학 증착 방법(low pressure CVD)에서 열적 에너지원을 사용하는 공정들에 대하여 주로 개발되었으며, 최근에 에너지원으로 플라즈마를 사용하여 막질 개선[7,8], 도포성 향상, 표면 거칠기 개선[9~11]들을 이룩한 우수한 결과를 얻고 있다. 플라즈마의 사용은 원거리(remote) 플라즈마를 이용하여 일부 반응기체의 radical을 이용하고자 하는 공정과 직접적(direct)인 플라즈마를 적용시키는 공정으로 구분시킬 수 있다.

직접 플라즈마를 적용시키는 경우는 증착원을 직접적으로 플라즈마화 시켜주기 때문에 증착원에 따라 다른 형태의 플라즈마 반응을 일으키면서 증착기구에 영향을 미치고 있다. 또한 플라즈마 성질은 운반기체에 큰 영향을 받고 있는데, 예를 들면 Ar 기체에 He 기체를 첨가하는 함에 따라 플라즈마 내의 전자 온도(electron temperature)를 높여주는 효과를 얻을 수 있으며, 결과적으로 이온화 효율 증가를 일으킬 수 있다.[12] He 기체의 첨가는 또한 Penning 효과를 일으켜 Ar의 이온화률을 증가시키고 있다. (Penning 효과는 준안정(metastable) He 원자와 Ar 원자와의 반응에 의하여 Ar+ 이온을 생성시키는 현상을 말하며, He의 metastable 준위가 19 eV로써 Ar 이온화 에너지 15.7 eV보다 큰 값을 가지기 때문에 Penning 효과가 가능하다.[13]

그러므로 본 연구에서는 Ti 증착원인 TEMAT, H_2/He 혼합기체, 미량의 수분을 이용하여 plasma enhanced MOCVD 공정을 실시하여 최근에 다양한 응용범위(촉매[14], 센서[15], 전극[16], 게이트 산화물[17])를 보이는 TiO_2 박

막을 형성시키고자 하였다. 이때 He을 첨가하여 이온화 효과를 높이고자 하였으며, 또한 고 밀도 플라즈마를 적용하여 Ti 이온 분리에 미치는 효율을 조사하고자 하였다. 이와 함께 플라즈마 power, 압력, 기판에 가해지는 bias, H_2 유량들의 변화가 막질에 미치는 영향을 조사하고 박막 형성에 미치는 주요인자와 기구를 밝혀내고자 하였다. 실험 결과에 의하면 매우 미량의 수분이 Ti 성장에 큰 영향을 미치면서 $TiO_2 \pm \delta$박막을 형성시키고 있었으며, 이와 같이 적은 수분이 Ti 산화물 형성에 필요한 충분한 산소를 공급할 수 있었던 것은 He 기체 첨가에 기인하는 것으로 이해되며, 이에 대한 고찰을 실시하였다.

2. 실 험 방 법

(100) 실리콘 웨이퍼 (P형, 10~20 Ω-cm) 기판을 이용하여 TiO_x 증착실험을 실시하였다. TiO_x 박막증착은 TEMAT/H_2 증착원을 이용하여 ICP (Inductively Coupled Plasma) 장치에서 이루어졌다.(Fig. 1 참조) TEMAT는 운반기체 He을 이용하여 chamber 내부로 공급되었고, 이 때 bubbler의 온도는 65℃를 유지하였다(65℃에서 TEMAT 평형압력은 0.5 Torr). ICP 장치는 2.0KW (2.0MHz) source power와 1.5KW (1.8MHz) bias power가 부착되어 있으며, chamber 하단에 Quadruple Mass Spectrometer (QMS)를 부착하여 chamber 내의 leak 유무, 초기 진공도, He, H_2 기체에 포함된 H_2O 농도를 측정하였다. 또한 1000 ℓ/min 펌핑 (pumping) 능력을 가진 turbomolecular pump가 부착되어 낮은 공정 압력을 유지할 수 있었다. TEMAT 증착원의 순도는 99.99% 이상이 사용되었고, 운반기체로는 He과 반응기체 H_2는 순도 99.9999%이 이용되었다. 본 실험에서 사용된 실험조건은 Table 1과 같다.

증착된 박막의 면저항 측정은 four-point probe를 이용하였고, 두께는 surface profilometer와 Scanning Electron Microscopy (SEM)을 사용하였다. 또한 X-ray Diffractometer (XRD)를 이용하여 박막의 상을 조사하였고, Rutherford Backscattering (RBS)은 증착 박막의 stoichiometry를 조사하는 데 이용되었다.

3. 결과 및 고찰

TEMAT/H_2 플라즈마를 이용하여 박막을 증착 시킨 결과 Ti와 O가 박막의 주성분을 이루면서 소량의 N과 C가 포함되었다. 그러므로 본 실험에서는 H_2 유량, 기판에 가해지는 bias, 증착 압력 및 power 변화 등의 실험 변수를 사용하여 박막 증착 특성, Ti 양, 증착 특성, 비저항에 미치는 영향을 다음과 같이 조사하였다. 또한 산소의 공급원을 조사하기 위하여 QMS 분석을 기저압력 상태 및 He, H_2 기체에 대하여 실시하였다.

Table 1. Deposition variables for TiO_2 deposition.

Variables	Range
Substrate Temp (℃)	350
Pressure (mTorr)	150~500
Carrier gas (flow rate, sccm)	He(50)
Reactive gas (flow rate, sccm)	H_2(0-200)
Source power (W)	300~500
Bias power (W)	30

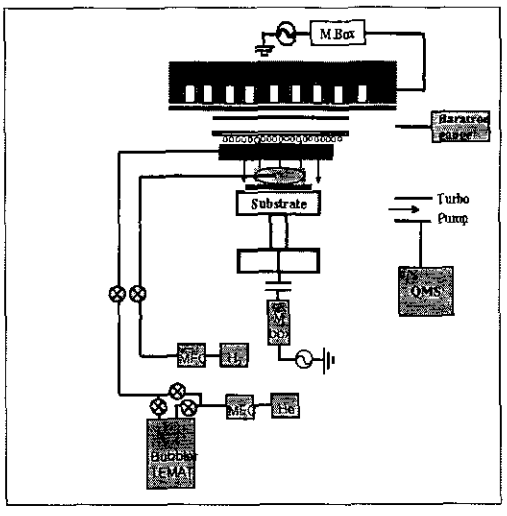


Fig. 1. A schematic of ICP equipment.

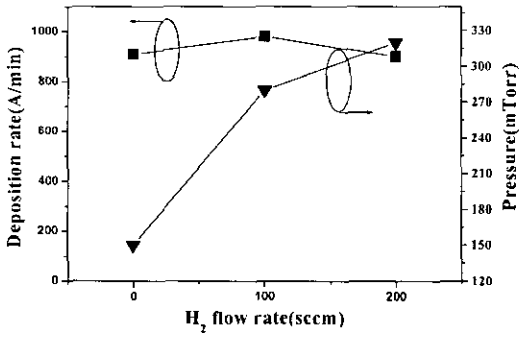


Fig. 2. Effects of H_2 flow rate and pressure on the growth rate of TiO_2 films deposited at the temperature of 320C, the power of 300W for 5 min.

Fig. 2는 H_2 유량에 따라 변하는 증착률을 보여주는 결과이다. H_2 유량의 증가에 따라 증착률이 약간 증가하다가 감소되는 경향을 보여주고 있다. 또한 비저항에서는 H_2를 흘리지 않은 경우에 0.315 Ω-cm 값이 얻어지고 H_2를 첨가한 경우 비저항이 증가되고 있었다.

Fig. 3은 기판에 bias를 30 W 가한 경우 증착률 증가를 보여주는 결과이다. Bias를 가한 경우는 증착률 증가 뿐만 아니라, 비저항도 0.086 Ω-cm로 감소되고 있었다. 이와 같이 bias를 가함으로써 증착률이 증가되는 결과로부터 플라즈마 내부에서 형성된 Ti 양이온들이 증착에 참여하는 주요 원소라는 사실을 알 수 있다.

Fig. 4는 압력을 turbopump를 이용하여 공정압력을 150-320mTorr 범위에서 15-45mTorr로 크게 낮춘 후에 H_2 양을 증가시키면서 증착률의 변화를 조사하였다. 증착률은 H_2의 유량이 증가함에 따라 전반적으로 감소되고 있다. H_2 유량의 증가에 따라 증착률이 감소되는 것은 압력의

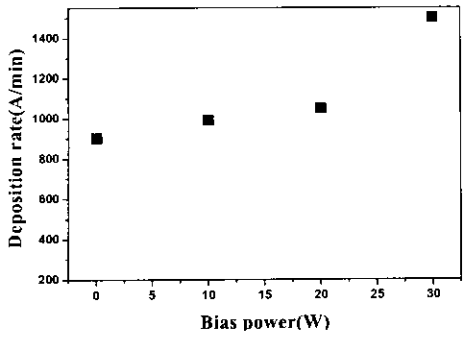


Fig. 3. Effect of bias power on grwoth rate of TiO_2 films.

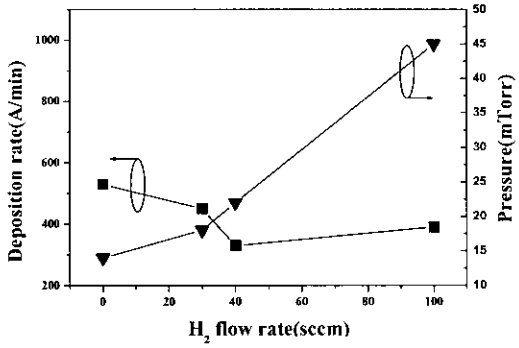


Fig. 4. Effects of H_2 flow rate and pressure on the deposition rate of TiO_2 produced at the power of 300W and the bias power of 30W.

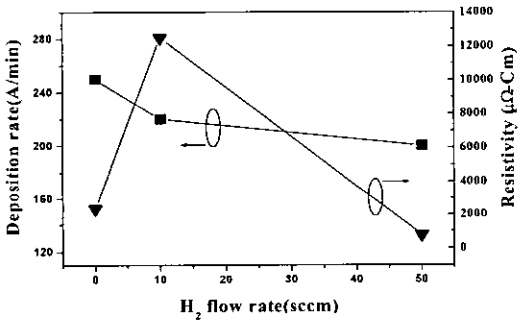
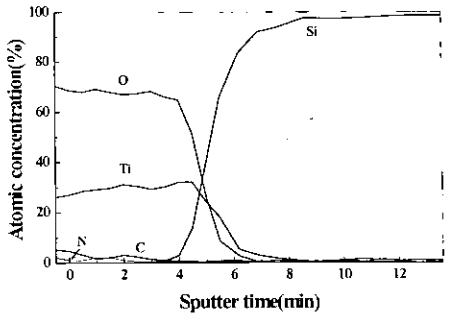
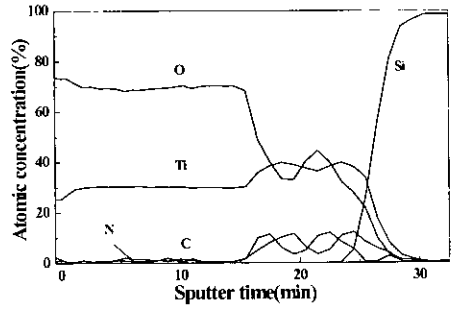


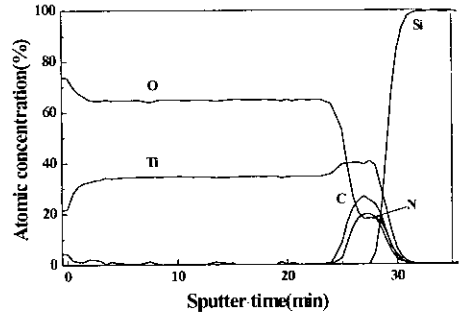
Fig. 5. Effects of H_2 flow rate and pressure on the deposition rate of TiO_2 at the power of 500W and the pressure of 20mTorr.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. AES depth profiles of TiO_2 films deposited (a) with no bias; (b) at the bias power of 30W; and (c) at the power of 500W with 30W applied to the substrate.

증가에 의하여 증가되는 기상반응과 electron의 평균에너지 감소에 기인하는 것으로 생각된다($\varepsilon \propto (E/P)^n$: ε= electron의 평균에너지, E=가해지는 전기장, P=압력, n=1~4).[13] 즉 수소와의 기상반응 증가는 기상에서의 Ti precursor의 소모를 증가시키면서 증착률 감소를 야기시키고, 또한 압력 증가에 의하여 감소되는 electron의 평균에너지는 플라즈마 내에서의 Ti precursor의 이온화정도와 radical 형성을 감소시켜, 결과적으로 Ti의 증착률을 떨어뜨리는 것으로 이해된다. 이와 같은 설명을 뒷받침하여 주는 것으로써 압력 효과를 고려할 수 있는 데, 압력을 150-320 mTorr에서 15-45 mTorr범위로 약 1/10~1/7 정도로 감소시킨 것에 대하여 증착률이 약 1/2 정도로 감소되었다는 것은 Ti precursor의 효율이 낮은 압력에서 보다 향상되었다는 것을 의미하고, Ti precursor 효율의 증가는 향상된 이온화률에 기인한다고 할 수 있다. Fig. 5는 낮은 압력 하에서 power를 500W로 증가시켜 고 밀도 플라즈마를 형성시킨 경우에 증착률과 비저항의 변화를 조사한 결과이다. 고 밀도 플라즈마가 적용됨에 따라 증착률이 1/2 정도로 감소되고 있으며, H_2 유량이 증가함에 따라 증착률이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 압력이 비슷한 값이 얻어진 가운데 증착률이 감소된 것은 He 첨가 분율이 감소된 데 기인하는 것으로 사료된다. 즉, He 유량 증가에 따라 비례적으로 감소되는 He 분율은 He 첨가에 의하여 증가되는 electron 평균 에너지를 낮추어 주어 플라즈마 반응과 이온화 효율을 감소시키는 효과를 야기 시키고, 결과적으로 증착률 감소를 초래하는 것으로 사료된다.[13,18] 특기할 만한 것은 비저항이 크게 낮아지고 있다는 것이다. 비저항은 H_2를 첨가하지 않은 경우에는 2350 $\mu\Omega$-cm이 얻어졌고, H_2

의 유량 증가에 따라 계속적으로 감소되면서 50 sccm H_2에서는 775$\mu\Omega$-cm 값을 나타내고 있다.

Fig. 6은 280 mTorr 압력의 경우, 280 mTorr에서 bias를 가한 경우, 45 mTorr 압력에서 500W 가한 경우에 얻어진 각각의 샘플들에 대한 AES 분석 결과이다. 박막 내에 주요하게 존재하는 원소들이 O, Ti, C, N임을 알 수 있다. 또한 bias가 가해짐에 따라 Ti 양이 증가되는 경향이 있고, 특히 고 밀도 플라즈마가 적용된 경우에는 박막 내의 Ti 양이 현저하게 증가되었음을 알 수 있다. O의 양은 high power가 가해진 경우에 상대적으로 줄어들고 있으며, C와 N의 양은 현저하게 감소되어 거의 AES detection limit으로 존재함을 알 수 있다. 이와 같이 고 밀도 플라즈마를 적용한 경우에 Ti 량이 현저하게 증가되는 것은 플라즈마에 의하여 precursor로부터 Ti 이온 형성이 크게 증가하여 보다 많은 Ti이 박막 형성에 참여하는 데 기인하는 것으로 이해될 수 있으며, 또한 비저항이 크게 낮아진 것은 과잉 Ti 이온에 기인하고 있다. 과잉의 Ti 이온으로부터 생성되는 잉여의 자유전자는 $TiO_{2-\delta}$를 n형 반도체 산화물 거동을 보이게 하면서 전도도를 증가시키고 있다.[19] Fig. 7은 Fig. 6에서 AES 분석을 실시하였던 샘플에 대한 RBS 분석 결과이다. AES 분석과 일치하는 결과를 보여 주고 있다.

Fig. 8은 박막 내에 함유된 산소 원천에 대한 조사를 실시하기 위하여 초기 진공 압력(5×10^{-6}Torr), He 10sccm, H_2 10sccm, H_2 플라즈마(10sccm) 각각의 경우에 대한 QMS 분석 결과이다. 초기 진공 압력의 경우에 낮은 농도이기는 하지만 H_2O의 성분이 매우 적은 양이 존재함을 보여 주고 있다. Fig. 8(b)는 He을 10sccm 흘린 경우로써 He에 해당하는 강한 peak이 관찰이 되고, 이와 함께 상당량의 H_2O가 검출되고 있다. Fig. 8(c)는 H_2을 10sccm 흘린 상태에서 측정된 결과로 He에 비하여 크게 증가된 H_2O 량이 검출되고 있어, He에 비하여 보다 많은 H_2O가 H_2에 존재함을 알 수 있다. Fig. 8(d)는 10sccm H_2, 300W 플라즈마 조건 하에서 분석된 결과로 약간의 H_2O 증가와 함께 C에 관련된(CO, CO_2) 생성물들이 크게 증가됨을 알 수 있다. 이는 chamber 내부에 존재하는 탄소 화합물들이 H_2O 플라즈마와 반응하면서 상당량의 유기물이 desorption 되면서 검출된 것으로 이해된다. 실제적으로 MOCVD chamber 세정에 O_2 플라즈마가 효율적으로 이용되는 것으로 알려지고 있다. 이와 같은 분석 결과로부터 초기 진공보다는 He 또는 H_2로부터 많은 양의 H_2O가 유입되어 들어온다는 것을 알 수 있으며, 이와같은 H_2O는 공정 중에 O의 공급원으로 제공되는 것으로 이해할 수 있다. He과 H_2에서 포함된 H_2O의 압력 분율을 다음의 식 (1)을 이용하여 구하면[20] He는 0.0056, H_2은 0.018의 값이 구해진다.

$$\frac{P_{H_2O}}{P_g}=\frac{I_{H_2O}}{I_g}\cdot\left(\frac{M_{H_2O}}{M_g}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

여기에서 P, I, M은 각각의 원소들에 대한 압력, QMS

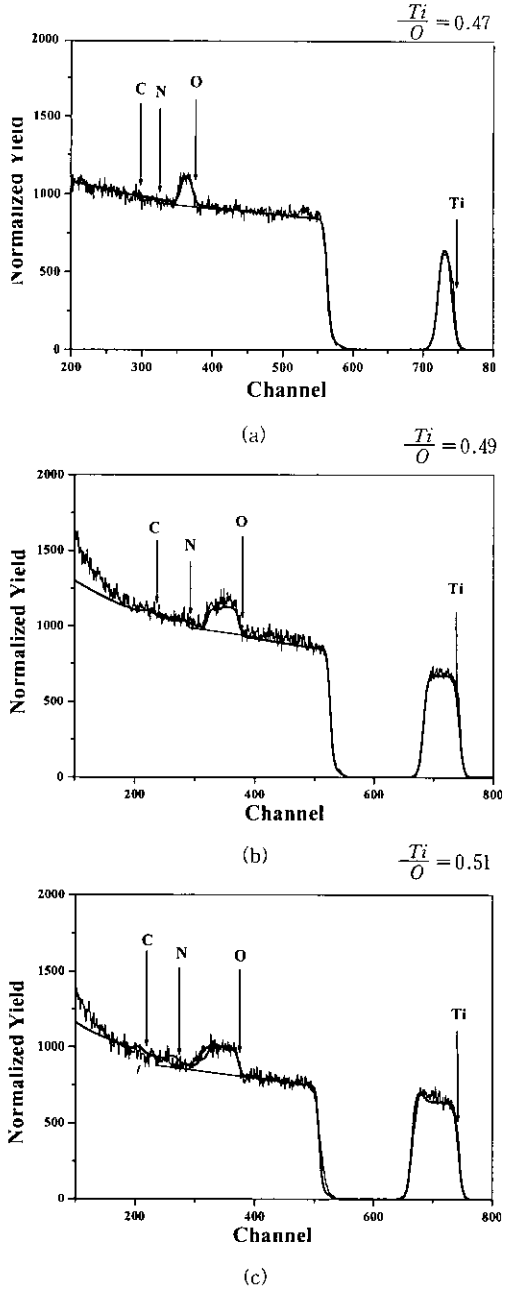


Fig. 7. RBS of TiO_2 deposited (a) with no bias; (b) at the bias power of 30W; and (c) at the power of 500W with a bias power of 30W.

peak 강도와 원자량을 나타내고, g는 He 또는 H_2을 나타낸다. (1)의 식으로 구한 값은 99.9999%의 순도의 가스를 사용한 것에 비하면 매우 높은 H_2O를 포함한 것을 알 수 있다. 그러므로 이와 같이 높은 불순물 함유는 운반관 내부에서 들어왔을 가능성이 크며, 이를 확인하기 위하여 기체 운반관의 가열 후에 습도의 포함된 양을 다시 조사하고자 한다. 이와 같은 QMS 분석 결과로부터 상당량의 H_2O가 초기 진공 상태 chamber 내부에 그리고 운반기체(He), 반응기체(H_2) 내에 포함되어 있으면서 반응 중에 O를 공급하고 있으며(이 때의 H_2O의 압력은 10^{-4}Torr 정도), 플라즈마를 사용한 경우에 다음과 같은 반응식 (2)에 의하여 박막형성에 참여하는 것으로 사료된다.

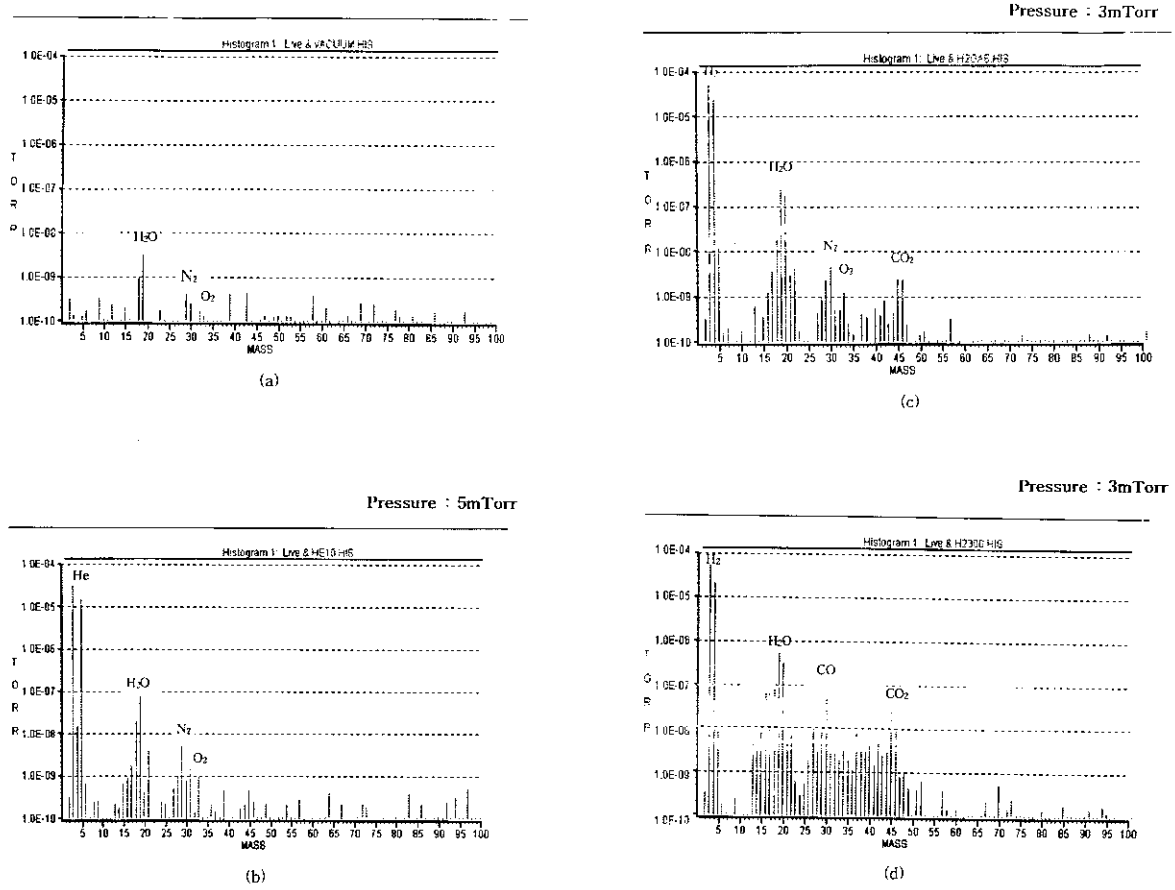


Fig. 8. QMS spectra in ICP chamber (a) at the base pressure of 5×10^{-5}Torr; (b) at the He flow rate of 10sccm; (c) at the H_2 flow rate of 10sccm; (d) at the power of 300W(H_2 10sccm).

$$Ti(NCH_3C_2H_5)_4 + 2H_2O + e \rightarrow TiO_2 + 4H(NCH_3C_2H_5) + e \quad (2)$$

4. 결 론

고 밀도 플라즈마를 TEMAT/H_2 반응원에 적용하여 증착특성을 조사하였다. Chamber 내부에 존재하는 약간의 H_2O(5×10^{-6}Torr 정도)는 플라즈마 적용시 매우 효율적으로 증착에 참여하여 C와 N을 크게 감소시키면서 다량의 O을 Ti 증착에 제공하여 $TiO_2\pm\delta$의 박막을 증착시켰다. 또한 TEMAT 증착원에 플라즈마를 적용시키는 것은 Ti 양이온을 생성시키면서 증착에 참여시키고 있으며, 더욱이 고 밀도 플라즈마를 적용시킨 경우에는 Ti 이온이 크게 증가되어 Ti 과잉의 박막을 형성시킬 수 있었다. 기판에 bias를 가한 경우에는 증착률 향상을 이룩할 수 있었으며, 증착 압력을 낮추어 줌으로써 플라즈마 반응 효율이 증대됨을 확인하였다. 박막의 비저항은 Ti 양이 증가됨에 따라 크게 감소되어 775 $\mu\Omega$-cm를 나타내었다. 결과적으로 고 밀도 플라즈마를 직접 적용하는 경우에 TEMAT 증착원으로부터 Ti 양이온 생성이 매우 효율적으로 이루어졌고, 또한 chamber 내부에 포함된 매우 적은 양의 산소는 플라즈마 내부에서 매우 효과적으로 반응이 유도되어 박막 형성에 매우 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 (1998)년 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되어 수행되어, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. H. K. Shin, H. J Shin, J. G. Lee, S. W. Kang, and B. T. Ahn, Chem. Mater., **9**, 76 (1997).
2. M. Eizenberg, K. Littau, S. Ghanayem, A. Mak, Y. Maeda, M. Chang, and A. K. Sinha, Appl. Phys. Lett. **65** (19), 7 November, 2416 (1994).
3. J. H. Yun, M. Y. Park, and S. W. Rhee, J. Vac. Sci. Technol., A **16** (2), Mar/Apr, 419 (1998).
4. E. S. Hwang and J. H. Lee, J. Vac. Sci. Technol., B **16** (6), Nov/Dec, 3015 (1998).
5. S. L. Cohen, M. Liehr, and S. Kasi, App. Phys. Lett. **60** (1), 6 Jan, 50 (1992).
6. S. Kim, J. M. Park, and D. J Choi, Thin Solid Films, **320**, 95 (1998).
7. R. M. Charatan, M. E. Gross, and D. J. Eaglesham, J. Appl. Phys. **76** (7), 1 October, 4377 (1994).
8. A. Weber, R. Nikulski, and C. P. Klages, Appl. Phys. Lett. **63** (3), 19 July, 325 (1993).

9. W. W. Lee and P. S. Locke, Thin Solid Films, **262**, 39 (1995).
10. N. Awaya and Y. Arita, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. **30**, No. 8, 1813 (1991).
11. B. Zheng, E. T. Eisenbraun, J. Liu, and A.E. Kaloyeros, Appl. Phys. Lett. **61** (18), 2 November, 2175 (1992).
12. T. Fujii, T. Koyanagi, K. Morofuji, T. Kashima, and K. Matsubara, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **33**, 4482 (1994).
13. S. C. Brown, Basic Data of Plasma Physics, pp. 113, American Institute of Physics Press, New York (1994).
14. T. Sakata and T. Kawai, Chem. Phys. Lett. **80**, 341 (1981).
15. T.Y. Tien, H.L. Stadler, E.F. Gibbons, and P.S. Zacmanidis, Am. Ceram. Soc. Bull. **54**, 280 (1985).
16. R.N. Noufi, P.A. Kohl, S.N. Frank, and A.J. Bard, J. Electrochem. Soc. **125**, 246 (1978).
17. S.A. Campbell, D.C. Gilmer, X.C. Wang, M.T. Hsieh, H.S. Kim, W.L. Gladfelter, and J. Yan, IEEE TRANSACTION ON ELECTRN DEVICES, VOL. **44**, NO. 1, 104 (1997).
18. K.Okimura and A. Shibata, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, part 1. No. 5A, 2849 (1997).
19. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, 2nd ed., pp. 159, John Wiley & Sons. New York, (1976).
20. J. F. O'Hanlon, A User's Guide to Vacuum Technology, pp. 96, John Wiley & Sons, New York (1980).