

마그네트론 스퍼터링에 의한 TiO₂ 증착*

류승완 · 고승국
수학 및 물리기술학부

<요약>

직류와 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 TiO₂ 박막을 제작하였다. 석영 기판과 실리콘웨이퍼 기판을 사용하였으며 산소의 농도를 3~30%의 범위로 하였다. DC/RF 스퍼터링 장치의 전원은 150W였고 타겟과 기판사이의 거리를 60mm로 하였으며, 실험에서 증착 압력을 5×10^{-3} Torr로 유지하였다. 증착된 시료는 500℃의 온도에서 1시간동안 열처리하여 산소의 농도에 따른 TiO₂ 박막의 구조적 특성들을 조사한 결과 박막의 굴절률은 산소농도의 증가에 따라서 감소하였다.

TiO₂ Deposition by Magnetron Sputtering

Seung Wan Ryu · Seung Kook Ko
Department of Applied Physics

<Abstract>

TiO₂ thin films were deposited by DC and RF magnetron sputtering method. Quartz glass and Si-wafer were used as substrates. Oxygen concentration in sputter gas O₂/(O₂+Ar) was changed from 3% to 30% in DC magnetron sputtering. The sputtering pressure was maintained at 5×10^{-3} Torr and the DC/RF sputtering power was 150W. The target-to-substrate distance was 60mm. Deposited samples were annealed at 500℃ for 60 minutes. Their structure properties of the deposited samples with different conditions of O₂ concentration and annealing temperature were investigated. Refractive indices of the films were decreased with increasing O₂ concentration in sputter gas.

* 이 논문은 2001년 울산대학교 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

I. 서론

TiO₂ 박막은 높은 유전율과 우수한 화학적 안전성, 광학적 투과성 및 높은 굴절률을 갖고 있어 고집적화하는 반도체 제조과정의 절연막에서 정전용량을 증가시키는 재료로 개발되어 활용되고 있다. 그리고 제작 후 열처리 온도나 증착조건, 불순물 도핑에 따른 TiO₂ 박막의 구조적·유전체적인 특성에 관한 활발한 연구도 진행되고 있다^[1,2]. 최근에는 TiO₂의 전기적, 광학적 특성과 광촉매 특성에 대하여 광범위하게 연구되고 있다^[3]. TiO₂는 일반적으로 rutile, anatase, brookite의 세 가지 결정형태를 가지며, 이들의 구조적 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. TiO₂ 박막을 제작하기 위한 물리적인 방법으로는 thermal, e-beam evaporation 등이 사용되고 있으며, sol-gel method, chemical vapor deposition(CVD) 등과 같은 화학적인 방법도 이용되고 있다^[4]. 고주파 또는 직류 스퍼터링 방법은 박막을 형성하는 이온들의 이온에너지를 높여주어 텅어리에 가까운 성질을 가지기 때문에 조밀한 박막을 제작하는데 이용되며, 박막의 대면적 코팅과 표면 경도가 우수한 박막을 제작할 수 있다^[5]. 특히 마그네트론 스퍼터링 방법에서는 자기장에 구속된 전자가 음극의 타겟과 양극의 시료 사이에 있는 자기장내에서 원운동하면서 주위의 활성화 기체인 아르곤과 충돌하여 기체를 이온화시킨다. 이온화된 아르곤이온들은 운동에너지를 갖고 음극인 타겟에 가속되어 Ti 금속원자를 발생시키고 이것들이 기판부근에서 반응성 기체들과 결합하면서 산화물을 생성함으로써 증착속도를 증진시킨다.

본 연구에서는 직류와 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 TiO₂ 박막을 제작하였으며, 각 방법에 의해 제작된 박막들의 구조적 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

TiO₂ 박막을 제작하기 위해 석영 기판과 실리콘웨이퍼 기판을 중성세제와 크롬산 용액으로 세척한 후, 아세톤과 알코올 등으로 초음파 세척(약 45분간)을 하여 사용하였으며, 타겟으로는 순도 99.9%, 76.2mm 지름의 원형 Ti 금속(직류 스퍼터링)과 TiO₂ 산화물(고주파 스퍼터링)을 사용하였다. 증착 전 타겟에 존재하는 불순물이나 산화막을 제거하기 위해 아르곤 가스만을 주입한 후 3×10^{-3} torr 압력에서 5분간 방전을 실시하여 불순물을 제거하였다. 그림 1은 로타리 펌프와 터보 분자 펌프계로 이루어진 RF/DC magnetron sputtering 장비이며 그 개략적인 구조를 나타낸 것이다. 증착 중 글로우 방전으로 인한 챔버 내 온도 상승과 타겟의 균열을 방지하기 위해 챔버와 타겟 부분에 냉각수를 흘려주었다. 초기 진공도는 1×10^{-5} Torr이며, 산화물 박막의 조성을 제어하기 위해 플라즈마내의 아르곤과 산소의 흐름을 유량조절기(mass flow controller)를 이용하여 조절하였다. 스퍼터링 실험에서 진공도는 5×10^{-3} torr를 유지하였고, 직류전원은 750volt, 20mA 영역이고 고주파전원은 150W에서 실험하였다. 표적과 기판사이의 거리는 60mm으로 하였고, 직류 스퍼터링의 경우에는 산소농도(O₂/(O₂+Ar))를 3~30%의 범위에서 실험하였으며, 반응 가스인 산소에 의한 타겟 표면의 산화를 최소화하기 위해 기판 주위에서 주입하였다. 고주파 스퍼터링의 경우에는 산소를 주입하지 않고 산화물 타겟을 사용하였으며, 증착 후 박막을 500℃의 온도에서 1시간 동안 열처리하였다. 전기로의 승온 속도는 5℃/min로 하였고 자연 냉각하였다.

제작된 TiO₂ 박막을 광투과도를 분광 광도계(UV-Vis spectrophotometer, HP 8453)를 이용하여 파장 190~1100nm 영역에서 측정하였으며 박막의 굴절률과 두께는 포락선 방법을 이용하여 계산하였다. 산소농도와 열처리 온도에 따른 박막의 특성 변화는 X-ray 회절기의 CuK α 1의 특성 X선을 이용하여 조사하였다.

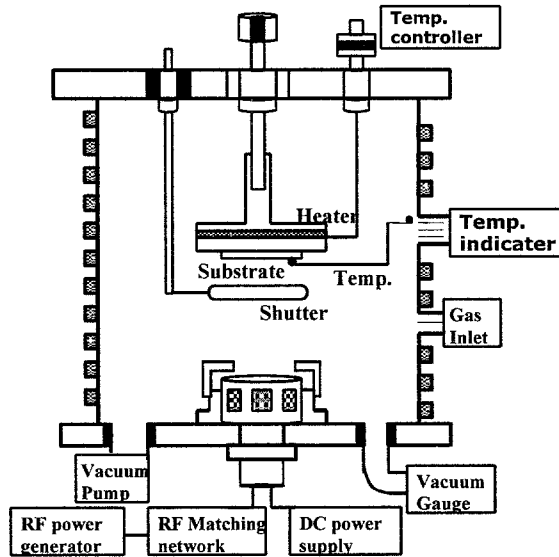


그림 1. RF/DC magnetron sputtering 장치의 개략도.

III. 실험 결과

직류 마그네트론 스퍼터링에서는 750volt, 20mA에서 증착하였고, 고주파 마그네트론 스퍼터링에서는 13.56MHz의 고주파 전원을 150W에서 1~3시간 증착하였다. 각 박막은 약 300nm의 두께로 제작하였다. 그림 2는 산소농도에 따른 증착속도를 보여주고 있다. 직류 마그네트론 스퍼터링으로 박막을 제작할 경우 금속형 타겟을 사용하여 산화물 박막의 형성은 기관에 도달하는 금속원자와 산소의 반응에 의해서 일어난다. 산소농도가 3%이하에서 티타늄 타겟의 스퍼터링 속도가 높은 반면 산화물형성이 낮아서 투과율이 매우 낮고 반사율이 높은 금속 모드 스퍼터링이 발생되어 티타늄 금속박막이 형성되었다. 따라서 산소농도의 임계값 3%이상에서 산화물 박막을 제작하였다. 산소농도 3%에서 증착속도는 2.4nm/min를 나타냈고, 임계값 이상의 산소농도에서는 타겟 표면의 산화가 우세하여 증착속도가 현저히 감소하고 30% 산소농도에서는 일정한 증착속도 1.5nm/min를 나타내었다. 고주파 마그네트론 스퍼터링으로 박막을 제작할 경우 산화물형의 타겟을 사용하여 타겟의 조성과 박막의 조성이 거의 일치하므로 산화물 형성이 지배적으로 일어난다. 고주파 스퍼터링에서는 산소공급 없이 고순도화학의 순도 99.9% TiO₂ 타겟을 사용한 결과 증착속도가 4.3nm/min으로 가장 높았다. 산소농도를 0.1%로한 산화물 표적에서는 증착속도가 3.8nm/min로 낮아지는 것을 볼 수 있었다.

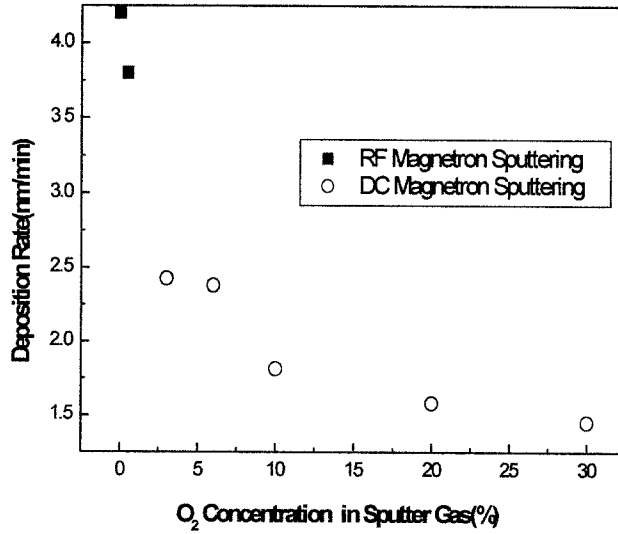


그림 2. 산소농도에 따른 TiO₂ 박막의 증착률변화.

그림 3에서 보듯이 박막의 투과율은 고주파 스퍼터링 방법에 의한 박막이 550nm 파장에서 80% 이상의 투과율을 가져 가장 우수하였으며, 직류 스퍼터링 방법으로 제작한 박막에서 3%의 산소농도의 박막보다 30% 산소농도에서 제작한 박막의 투과율이 조금 좋았다.

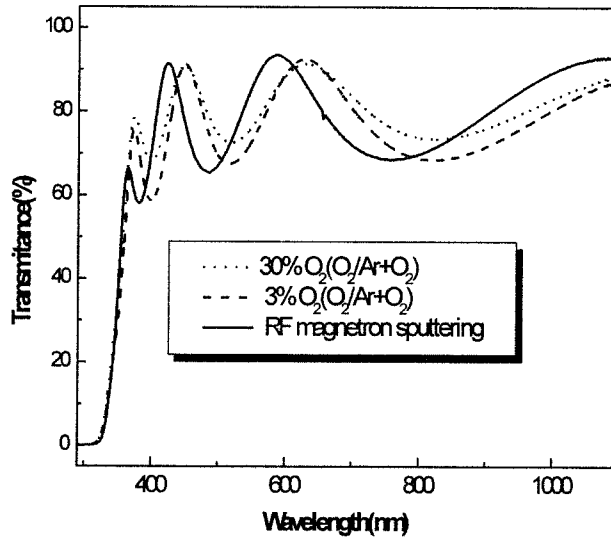


그림3. 산소농도에 따른 박막의 투과율 변화.

그림 4는 열처리 온도에 따른 박막의 투과율 변화를 나타낸 것이다. 열처리 후 박막의 투과율은 다소 감소하였다. 고주파 스퍼터링 방법으로 제작한 박막의 투과율은 열처리 전후 변화가 없었다. 3%의 산소농도에서 직류 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 박막을 500°C에서 1시간 열처리한 결과 파장이 짧은 영역에서 최대투과율이 다소 증가하여 굴절률이 증가하였다.

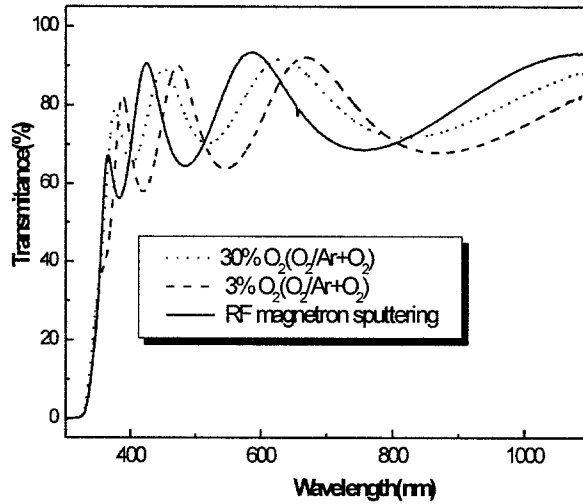


그림 4. 500°C 열처리 후 투과율 변화.

그림 5는 각 방법에서 제작된 박막의 열처리 전 후에 따른 굴절률을 나타낸 것이다. 3%의 산소농도에서 제작한 박막의 굴절률이 고주파 스퍼터링 방법과 30%의 산소농도에서 제작한 박막의 굴절률보다 높았으며, 열처리 후 박막의 최대 굴절률도 2.35에서 2.48로 증

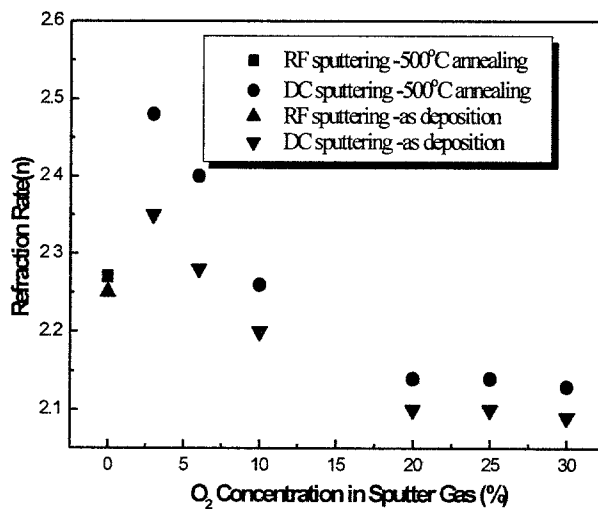


그림 5. 550nm 파장에서의 TiO₂ 박막의 굴절률.

가하였다. 직류 스퍼터링 방법의 경우 산소농도가 증가할수록 굴절률이 감소하였다. 이는 산소와 타타늄 입자의 반응성 증가와 표적 표면의 산화물이 증가하여 증착속도가 감소하고 결과적으로 박막의 조밀성이 감소하는데 기인한다. 열처리 온도에 따라서 굴절률이 감소하는 것은 결정립계 면적 및 정공이 감소하고 산소가 결핍된 조밀한 결정성 막이 형성되었기 때문인 것으로 보고되고 있다.

마그네트론 스퍼터링 방법의 경우 방전 전류 밀도가 타겟 표면 전체에 걸쳐 일정하지 않기 때문에 산화막의 형성 정도는 다소 균일하지 못하여 $\pm 10\%$ 의 두께 변화가 있었다.

IV. 결론

스퍼터링 조건으로 진공도는 5×10^{-3} Torr 영역이고 직류 전원은 750volt, 20mA 였으며, 고주파 스퍼터링의 전력은 150W에서 안정된 증착을 할 수 있었다. 마그네트론 스퍼터링 방법으로 제작한 TiO_2 박막에서 산소농도 및 열처리 온도에 따른 구조적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

첫째, 직류 스퍼터링 방법으로 실험할 경우 3% 미만의 산소농도에서는 금속 모드로 증착되었다. 산화물 반응 모드로 증착되는 임계산소농도인 $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$ 비율은 3%이었다.

둘째, 이산화타타늄 박막은 직류 스퍼터링 방법의 경우에는 산소농도가 증가할수록 굴절률이 감소하였다. 이는 증착 속도에 의한 박막의 조밀성이 감소하기 때문으로 보여진다.

셋째, 직류 및 고주파 마그네트론 스퍼링 방법으로 제작된 TiO_2 박막의 열처리 특성은 온도 증가에 따라 굴절률이 증가하였다.

넷째, 고주파 스퍼터링으로 제작된 TiO_2 박막이 직류 스퍼터링으로 제작된 박막보다 증착 속도가 높았으며 열처리 후 굴절률 변화가 적었다.

참고문헌

1. D. Bhattacharyya, N. K. Sahoo, S. Thakur, and N. C. Das "Spectroscopic ellipsometry of TiO_2 layers prepared by ion-assisted electron-beam evaporation", *Thin Solid Films* **360**(2000), 96-102.
2. D. Mardare, and G.I. Rusu "Structural and electrical properties of TiO_2 RF sputtered thin films", *Materials Science and Engineering B* **75**(2000), 68-71.
3. G. S. Herman, Y. Gao, T. T. Tran, and J. Osterwalder "X-ray photoelectron diffraction study of an anatase thin film: $\text{TiO}_2(001)$ ", *Surface Science*, **447**(2000), 201-211.
4. W. F. Zhang, M. S. Zhang, and Z. Yin "Microstructures and Visible Photoluminescence of TiO_2 Nanocrystals" *Physica Status Solidi A* **179**(2000), 319-327.
5. H. Ohsaki, T. Tachibana, A. Hayashi, A. Mitsui, and Y. Hayashi "High rate sputter deposition of TiO_2 from TiO_{2-x} target", *Thin Solid Films* **351**(1999), 57-60.