

정전분무를 이용한 MOCVD에 의해 증착된 TiO₂ 박막의 특성 연구*

이영섭 · 박용균 · 이성재 · 조동율 · 천희곤
첨단소재공학부

<요 약>

정전분무(electrostatic spray)를 이용한 MOCVD방법은 원료를 함유하는 용액을 이용함으로써 이송관의 가열이 필요 없이 장치를 간단하게 할 수 있고, 용액의 유량과 전기장의 세기에 따라 초미세 입자제어도 가능하며, 출발 용액으로부터 박막의 조성을 조절할 수 있는 등의 여러 가지 특징을 가지고 있다. 온도가 증가함에 따라 입자성장과 반응가스에 의한 표면의 밀도가 감소하여 표면조도가 증가하였다. 증착 시간이 증가함에 따라 막의 두께는 증가하지만, 증착시간이 지날수록 +전하를 띤 액적들은 이미 생성된 막의 영향으로 -가 인가된 기판으로의 전하이동을 방해받으므로 island성장과 모세관현상의 표면형상은 거칠고, porous해졌다. 인가전압이 증가할수록 분무시 액적의 사이즈가 작아지므로 막의 표면은 치밀해졌으며, 표면에는 완전분무하지 못한 모액적에 의해 생긴 입자의 수도 적은 경향을 보였다. 산소 분압이 증가할수록 Ti와 O의 세기는 증가하나, C의 세기는 감소하는 경향을 보였다.

A Study on TiO₂ Thin Films deposited by Electrostatic Spray Assisted MOCVD

Young-Seop Lee · Yong-Gyun Park · Sung-Jae Lee · Tong-Yul Cho
and Hui-Gon Chun

School of Materials Science and Engineering

* 본 연구는 울산대학교 대학연구비 지원으로 수행된 것입니다.

<Abstract>

The electrostatic spray assisted MOCVD has the advantages of simple apparatus without the gas lines, easy control of nano-sized droplets by applied voltage and solution rates and easy control of compositions of thin films by controlling the composition of starting solution. At lower deposition temperatures the morphology of the layers are less porous and rough. With increasing deposition time and thus increasing layer thickness the morphologies of the layers are shift to porous top layer with dense bottom layer and then porous top layer with big sized grain of bottom layer as the result of low growth rates. XPS can be seen that Ti and O intensity increases but C intensity decreases with increasing O_2 flow rates.

1. 서 론

최근의 전자 부품 산업은 소량화, 경량화, 다기능화, 고신뢰성화 그리고 저가격화 등을 목표로 눈부시게 발전하고 있다. 특히 반도체를 이용한 메모리 소자부분은 소형과 다용량이라는 목적에 따라 유전체를 이용한 박막의 중요성이 크게 부각되고 있다. 특히 DRAM의 고집적화에 따라 기존의 반도체 공정에서 사용중인 여러 가지 기술들이 대부분 그 한계를 보이고 있으며, 대표적인 것이 캐퍼시터 형성 기술이다. BST ($BaSrTiO_3$)는 유전상수가 높고, 누전율이 낮으며, 고주파수에서도 분산현상이 잘 일어나지 않으며, 고온에서도 안전하게 작동하기 때문에 특히 주목을 받고 있다. 따라서 1G DRAM급 이상의 초고집적 회로를 실용화하기 위해서 유전율이 높은 BST 박막을 이용하여 캐패시터를 제조하려는 기술도 반드시 해결되어야 할 과제이며, 현재 활발히 실용화 연구가 진행중에 있다.¹⁾ 여러 액체들의 정전분무(electrostatic spray) 현상은 오랫동안 연구되고 있으며, 다른 기계적 또는 초음파 분무(mechanical or ultrasonic spray)와 비교해 볼 때 적절한 조건하에서는 나노 크기(nanosize)의 액적(droplet)을 발생시킬 수 있는 장점이 있다. 최근에는 정전 분무를 $LiMn_2O_4$, $BaCeO_3$, $LiCoO_2$, SnO_2 , Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 같은 메탈 산화물 박막 증착에 이용하고 있다.²⁻⁴⁾ 정전분무를 이용한 유기금속 화학증착법(MOCVD)은 원료를 함유하는 용액을 이용함으로써 이송관의 가열이 필요 없이 장치를 간단하게 할 수 있고, 용액의 유량과 전기장의 세기에 따라 초미세 입자제어도 가능하며, 출발 용액으로부터 박막의 조성을 조절할 수 있는 등의 여러 가지 특징을 가지고 있다.

본 연구에서는 정전분무 증착법(electrostatic spray depositon, ESD)을 이용한 MOCVD 방법으로 BST박막용 개별 금속유기 소스를 이용하여 기판온도, 증착시간, 인가전압, 산소분압등의 공정변수를 변화시키면서 TiO_2 박막증착의 최적조건을 찾아내었다.

2. 실험 방법

2-1. 실험 장치 설계 및 제작

박막을 제조하기 위하여 사용한 증착 장비는 기존의 유기금속화학기상증착(MOCVD)장비에 새로이 설계 제작한 정전분무(electrostatic spray)장치를 이용하여 박막을 증착하였으며, 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 이 장치는 정전 분무장치, 반응챔버, 가스 조절장치, micro syringe, DC power supply 와 진공장치로 구성되어 있다. 정전기 분무장치는 1/8 인치 스테인레스스틸 튜브에 내경이 0.5mm인 tip을 접합하여 노즐(nozzle)을 만들었으며, 노즐에 +극을 연결하고, 기판은 알루미늄 판의 형태로 만들어 -극을 접지 시켰다. 그리하여 노즐 끝과 알루미늄판에 전기장이 생기도록 하였다. 진공 챔버 위에 놓여진 파이프는 +극이 연결된 노즐과 챔버사이에 절연을 시키며, 또한 분무발생 및 형성 시 내부를 볼 수 있도록 설계되었다. 반응 챔버는 수직 방식 반응기로서 기판을 가열할 수 있을 뿐만 아니라, wall heating도 가능하다. 가스조절장치 mass flow controller(type FC 260)와 4 channel read out (type MR 300), 차폐 밸브(on-off valve)로 구성되었다. 주사기 (syringe)는 0.01cc 까지 조절이 가능한 헤밀톤 주사기를 사용하여 유기금속 소스(metalorganic source)양을 조절하였으며, 초당 액적이 노즐에 주입되도록 하기 위해 치구를 제작하였다. 기판 가열기는 모터를 이용하여 상하로 이동할 수 있게 제작하여 기판과 노즐사이의 거리를 조절하여 전기장의 변화와 기판에 증착된 박막의 균일도를 알아 볼 수 있게 하였다. DC power supply는 최대 30kV 까지 가할 수 있다.

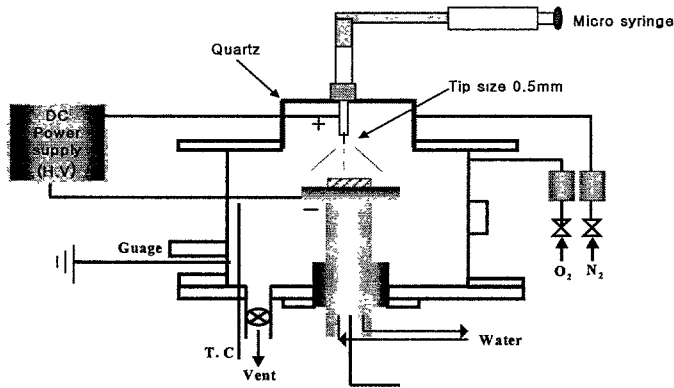


Fig. 1. Schematic diagram of the electrostatic spray assisted MOCVD apparatus for the deposition of thin films

2-2. TiO₂ 박막 증착

TiO₂ 박막의 증착에 사용한 기판은 비저항이 1~30 Ω·cm 인 4인치 p형 실리콘 웨이퍼를 1.5×1.5 cm²의 크기로 자른 후 자연 산화막 SiO₂층을 HF:H₂O = 7:1 로 제거하였다. 그리

고 표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤, DI water, IPA 순으로 초음파 세척을 10분간 하였다. 초음파 세척후 N₂ 기체로 표면의 수분 및 IPA를 제거하였다.

반응 기체로는 산소를 사용하였으며, 희석 기체로 고순도 질소를 사용하였다. 산소의 유량은 50~150 sccm, 질소의 유량은 1 l/min로 하였다. 기판이 원하는 온도에 도달하면 금속유기 소스를 정전기 분무로 미세 액적으로 만들어 박막을 증착하였다. 기판의 온도는 500~600℃ 범위에서 변화시켰으며, 인가전압은 9kV~15kV 범위에서 변화를 주었다.

Precursor	Ti(O-i-Pr) ₂ (DPM) ₂
Substrate Temp.	500~600 °C
Applied Voltage	9~15 kV
O ₂ flow rate	50~150 sccm
N ₂ flow rate	1 l/min
Distance (Nozzle to plate)	8.5 cm
Substrate	Bare silicon wafer

Table 1. Deposition Conditions for TiO₂ Thin Films

2-3. 박막의 특성 분석

증착한 박막의 표면 및 단면 형상을 분석하기 위해서 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4200)을 이용하였다. 또한 Si기판위에 증착된 박막의 두께도 주사 전자현미경을 이용하여 측정하였다. 증착한 박막의 binding energy를 측정하여 표면원자의 chemical state와 조성을 얻기 위하여 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscope, VG scientific ESCALab 250)를 이용하였다. AFM(Atomic Force Microscope, PSIA Auto-probe CP)을 이용하여 표면의 morphology 와 rms roughness 를 측정하였다.

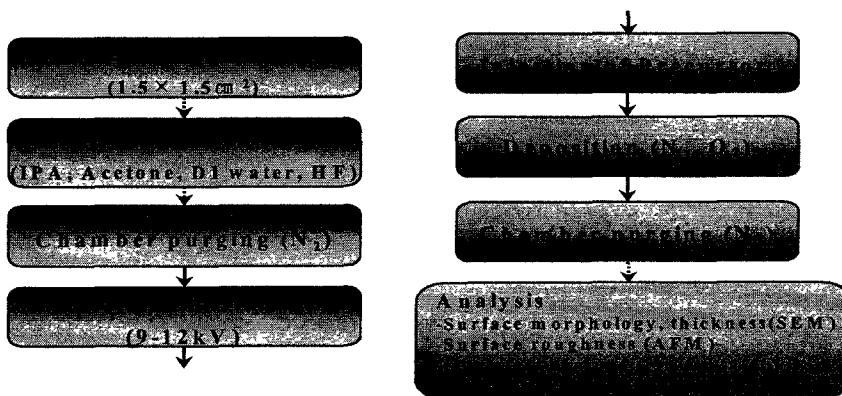


Fig. 2. Flow chart for the preparation of TiO₂ thin films

3. 결과 및 고찰

3-1. 유기금속 소스의 열분해 특성 결과

Ti의 유기금속 소스는 Ti(O-i-Pr)₂ (DPM)₂ ((O-i-Pr)₂ = bis isopropoxy = (O-i-C₃H₇)₂, DPM = T(M)HD = Tetramethyl -heptadionato = C₁₁H₁₉O₂)로서 분자량은 532이다. 솔벤트는 n-butylether(CH₃(CH₂)₃O(CH₂)₃CH₃)을 사용하였다. 상온에서는 약간의 점성이 있는 액체 상태로 되어 있다. Fig.3의 열분해 특성 그래프에서 보듯이 57°C에서 400°C까지의 온도 범위에서 유기금속 소스표면에 물리적으로 흡착된 수분의 탈착과 자유 리간드와 솔벤트의 휘발에 의한 질량감소가 일어나고, 400°C이후부터는 질량 감소가 더 이상 일어나지 않는다. 그림에서 알수 있듯이 최종 질량 변화량은 99%이다. 1차 미분 곡선인 DTG에서는 용액이 세 부분으로 나누어져 중량 감소가 일어남을 볼 수 있었다.

3-2. TiO₂ 박막의 증착과 공정변수의 영향

3-2-1. 기판온도의 영향

Ti(O-i-Pr)₂ (DPM)₂ 와 산소를 이용하여 Si(100)기판에 TiO₂ 박막을 증착하였다. Fig. 4은 500, 550, 600°C 각각의 온도에서 Si(100)기판 위에 증착한 TiO₂ 박막의 SEM 사진이다. 500°C에서는 치밀한 표면구조를 보이고 있으나 온도가 올라감에 따라 600°C에서는 500°C보다 큰 사이즈의 크랙이 보인다.

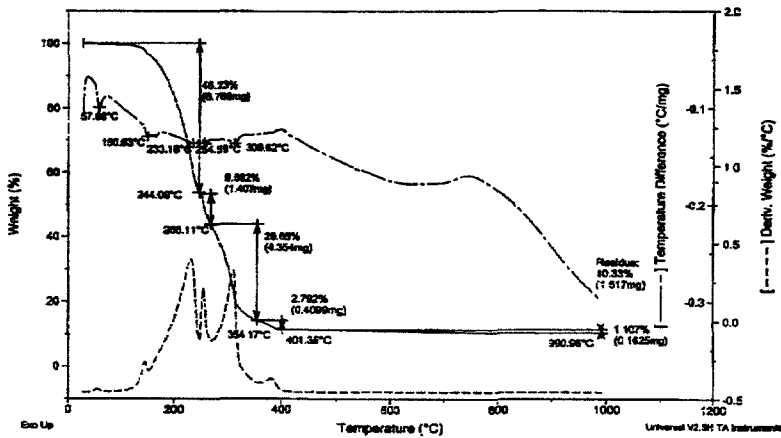


Fig. 3. Thermal analysis plots of Ti(O-i-Pr)₂(DPM)₂

이는 저온보다는 고온에서 grain growth로 인한 결과로 볼 수 있으며 또한 액적상태로 떨어진 precursor가 막의 표면에 증착되는 것은 상태이다. 따라서 저온보다는 고온에서의 반응가스가 많이 생겨 초기 박막의 크랙 사이로 반응가스가 연속적으로 나오므로서 크랙의 간격이 커지는 것으로 사료된다.

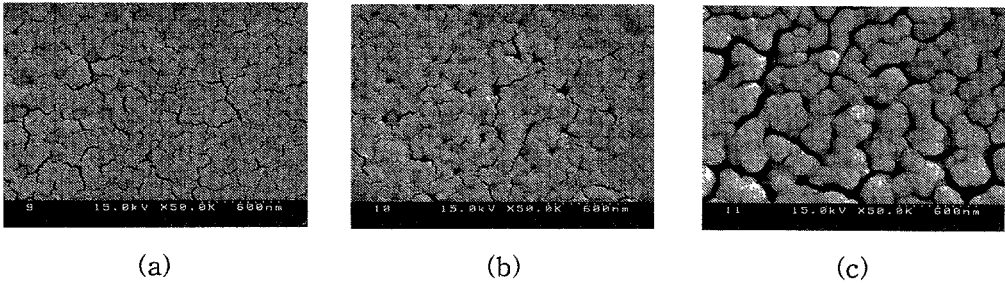


Fig. 4. Scanning electron micrographs of TiO_2 thin films deposited on silicon at substrate temperature (a)500°C (b)550°C and (c) 600°C

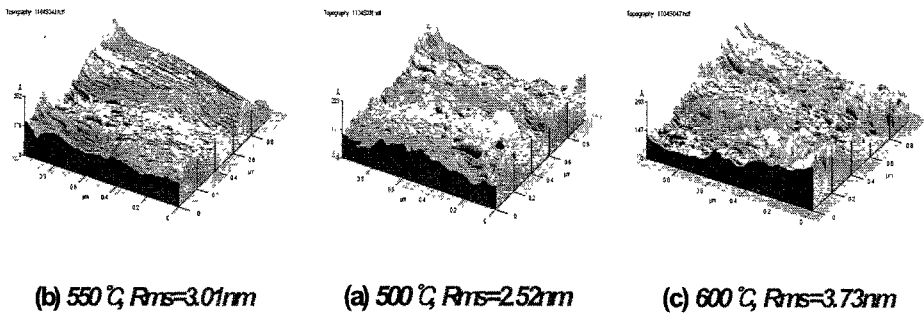


Fig. 5. AFM 3D images of TiO_2 thin films deposited on silicon at substrate temperature (a)500°C (b)550°C and (c) 600°C

Fig. 5는 온도변화에 따른 표면의 조도에 관한 결과이다. 온도가 올라감에 따라 입자성장과 반응가스에 의하여 표면이 porous하여 표면의 밀도가 감소하고 표면조도 또한 증가하였다. 이는 SEM 사진과도 일치하고 있다.

3-2-2. 증착시간의 영향

Fig. 6은 600°C, 12kV하에서 증착시간에 따른 TiO_2 박막의 표면과 단면 형상을 나타내고 있다. 증착시간이 증가함에 따라 막의 두께는 증가하지만, 표면형상은 매우 거칠며 porous 해진다. 이는 Fig. 7의 AFM 이미지와 rms 값에서도 일치하고 있다. 이러한 결과가 나오는 이유는 젖은 상태로 기판의 표면에 떨어진 액적들이 초기에는 layer growth를 하게되나 시간이 지남에 따라 단면사진에서 보듯이 150분 이후로는 입자의 크기도 크게 증가하는 경향이 나타나는데 이는 + 전하를 띤 액적들은 이미 생성된 막의 영향으로 -가 인가된 기판으로의 전하이동을 방해를 받으므로 island 성장을 형성하게된다. 또한 전하들은 굴곡이 큰 곳일수록 다른 곳들보다 전기장은 더 강해져서 더욱 집중되므로 하전된 액적이 표면에 도착하면 더욱 더 굴곡 된 곳으로 이동하게된다. 특히 증착되는 액적들이 작고 기판표면의 조도(roughness)가 클수록 입자를 응집시키는 경향은 커지게 되어 증착시간이 커질수록 표면은 거칠고, porous하게 되며, 또한 크랙으로 보이는 틈사이로 젖은 상태의 액적이 모세관 현상에 의해 빨려 들어감에 따라 틈사이에서도 반응이 일어나 입자의 크기가 증가하는 것으로 생각된다. 표면의 큰 사이즈의 입자들은 분무정전시 제대로 분무

되지 않은 모액적에 의해 생성된 것이다.⁵⁾

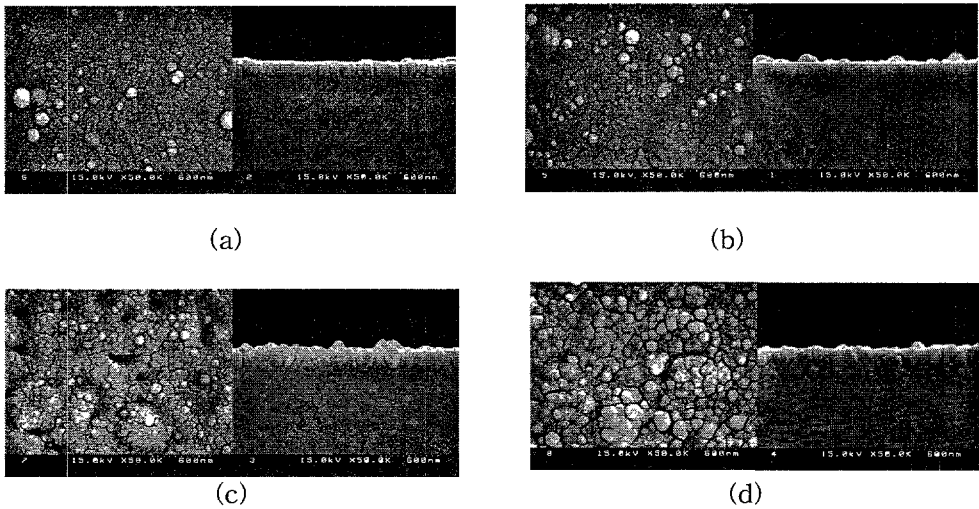


Fig. 6. Scanning electron micrographs and cross-sectional view of TiO₂ thin films deposited on silicon at different deposition time.

(a) 50min (b) 100min (c) 150min (d) 200min

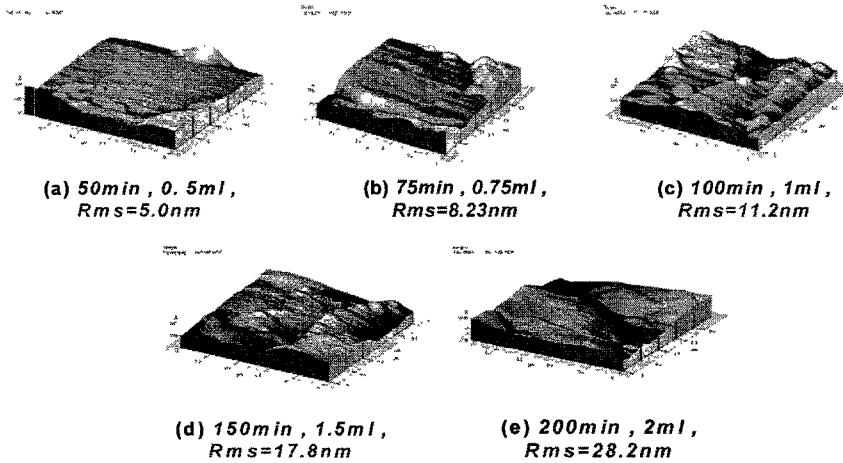


Fig. 7. AFM 3D images of TiO₂ thin films deposited on silicon at deposition time

(a) 50min (b) 75min (c) 100min (d) 150min (e) 200min

3-2-3. 인가전압의 영향

Fig. 8은 600°C에서 100분간 1ml의 소스를 각각의 다른 전압, 9kV, 12kV, 15kV을 인가하여 증착한 TiO₂ 박막의 표면과 단면 형상을 나타내고 있다. 인가전압이 증가할수록 분무시 액적의 사이즈가 작아지므로 막의 표면은 치밀해지며, 표면에는 완전분무하지 못한 모액적에 의해 생긴 입자의 수도 적은 경향을 보이고 있다. 이는 어느 일정한 전압에서부터 안정화된 cone-jet 모드를 형성하게 됨을 의미하여 9kV에서는 아직 안정화된 cone-jet 모드를 형성할 만한 충분한 전압이 아님을 의미한다. Fig. 9에서도 보듯이 표면의 조도 또한 감소하는 경향을 나타내고 있다. 하지만 15kV로 증착한 막은 4인치 크기의 전체 기판에 균일한 두께의 재현성을 나타내고 있지 않다. 본 연구에서도 15kV의 데이터 값은 국부적으로 증착된 막의 일부분이다.

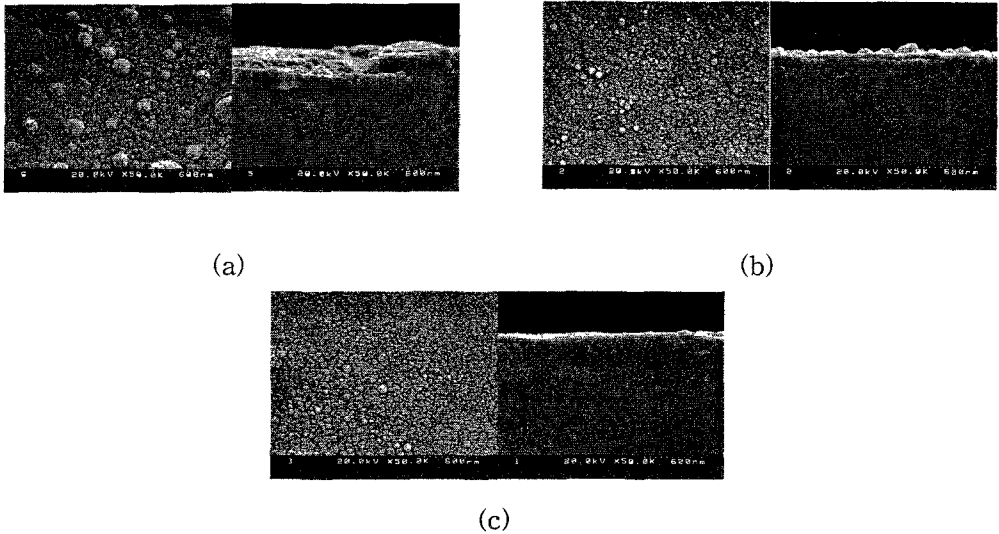


Fig. 8. Scanning electron micrographs and cross-sectional view of TiO₂ thin films deposited on silicon at electric field strength (a) 9kV (b) 12kV (c) 15kV

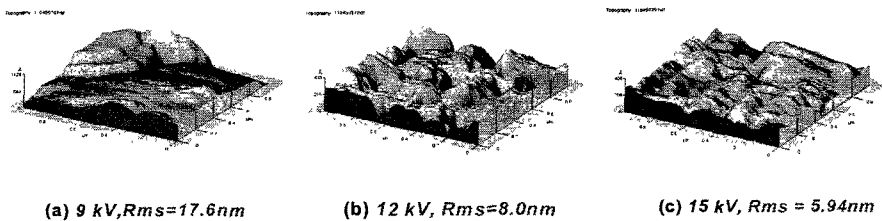


Fig. 9. AFM 3D images of TiO₂ thin films deposited on silicon at electric field strength (a) 9kV (b) 12kV (c) 15kV

오히려 12kV 일 때 4인치 크기의 전체 기판에 균일한 두께의 재현성을 보여주었다. 그리고 정전 분무 증착시 cone-jet 모드를 형성할 수 있는 전압만 인가된다면 그 이상의 전압에서는 큰 의미가 없다고 생각된다.

3-2-4. 산소분압의 영향

Fig. 10의 그래프 에서는 Ti, O, C의 원소들이 나타나며, 산소 분압이 증가할수록 Ti와 O의 세기는 증가하나, C의 세기는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 원소들에 대해 자세히 보면 Fig. 11에서는 Ti 2p₃의 binding energy를 zoom scan 한 것인데 459eV에서 peak이 나타나고 binding energy separation 값이 5.7eV인 것으로 보아 TiO₂임을 알 수 있으며, 산소분압이 증가할수록 peak의 세기도 증가하는데 이는 O와 Ti의 결합이 낮은 분압에서 보다 많이 생기는 결과라고 생각된다.⁶⁾

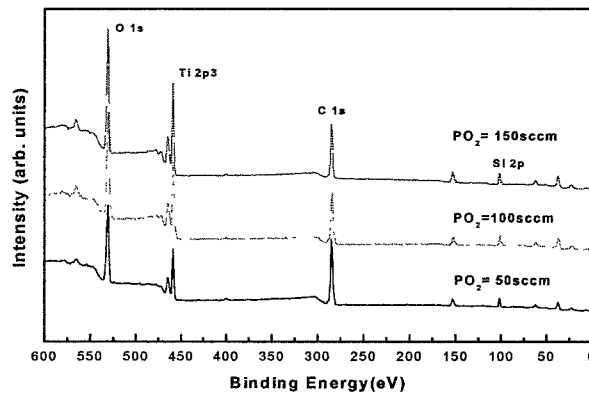


Fig. 10. XPS spectra of TiO₂ thin films with increasing O₂ flow rates

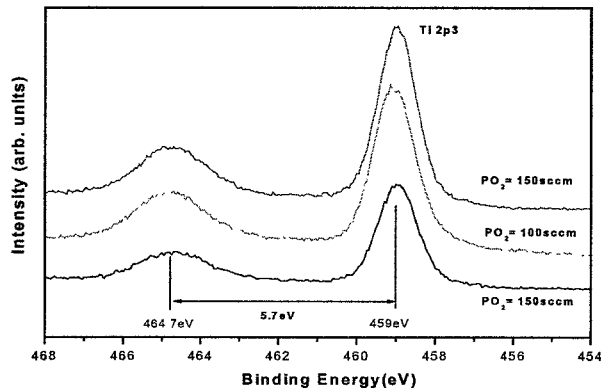


Fig. 11. XPS Ti 2p₃ spectra with increasing O₂ flow rates

4. 결 론

본 연구에서는 정전분무 증착법(electrostatic spray depositon, ESD)을 이용한 MOCVD 방법으로 BST박막용 개별 금속유기 소스를 이용하여 기판온도, 증착시간, 인가전압, 산소분압, 어닐링 효과 등의 공정변수를 변화시키면서 TiO₂ 박막증착의 최적조건을 찾아내었다.

유기금속 소스의 열분해 특성

Ti 유기금속 소스의 열분해 특성은 57℃에서 400℃까지의 온도 범위에서 유기금속 원료 표면에 물리적으로 흡착된 수분의 탈착과 자유 리간드와 솔벤트의 휘발에 의한 질량감소가 일어나고, 최종 질량 변화량은 99%이었다.

기판온도의 영향

500℃에서는 치밀한 표면구조를 보이나 온도가 올라감에 따라 큰 사이즈의 크랙이 보였으며, 가시영역인 550nm의 파장영역에서의 투광특성은 600℃일때가 88%로 가장높고, 550℃일때가 85%, 500℃일때가 81% 이었다. 또한 온도가 증가함에 따라 입자성장과 반응가스에 의한 표면 밀도의 감소와 표면조도의 증가가 일어났다.

증착시간의 영향

증착시간이 증가함에 따라 막의 두께는 증가하지만, 증착시간이 지날수록 + 전하를 띤 애적들은 이미 생성된 막의 영향으로 -가 인가된 기판으로의 전하이동을 방해받으므로 island성장과 모세관현상으로 표면형상은 거칠고, porous해졌다. 이는 성장률을 감소시켰다.

인가전압의 영향

인가전압이 증가할수록 분무시 액적의 사이즈가 작아지므로 막의 표면은 치밀해졌으며, 표면에는 완전분무하지 못한 모액적에 의해 생긴 입자의 수도 적은 경향을 보였다. 하지만 15kV로 증착한 막은 4인치 크기의 전체 기판에 균일한 두께의 재현성을 나타내지 않았다.

산소분압의 영향

산소 분압이 증가할수록 Ti와 O의 세기는 증가하나, C의 세기는 감소하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. Steven M. Blodeau, Ralph Carl, Peter Van Busklrk, Jack Ward, *Solid State Technology*, p.235, 1997.
2. A. A. van Zomeron, E. M. Keller, J. C. M Marijnissen and J. Schoonman, *J. Aerosol Sci.*, **25**, p.1229, 1994.
3. E. M. Kelder, O. C. J. Nijs and J. Schoonman, *Solid State Ionics.*, **68**, p.5, 1994.
4. C. H. Chen, A. A. J. Buysman, E. M. Kelder and J. Schoonman, *Solid State Ionics.*, **80**, p.1, 1995.
5. C. Chen, E. M. Kelder, Paul J. J. M. van der Put and J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, **6**(5), p.765-771, 1996.
6. Fu-Hsing Lu, Houn-Ying Chen, *Thin Solid Films*, **355-356**, p.374-379, 1999