

Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition 을 이용한 TiO_2 박막의 증착 및 특성 연구

이원규, 우성일

한국과학기술원 화학공학과

1. 서론

Titanium dioxide(TiO_2) 박막은 여러가지 우수한 물성으로 많은 분야에 응용되는 물질이다(1). 가시광영역에서의 뛰어난 투과성과 높은 굴절율을 그리고 화학적 안정성을 갖기 때문에 TiO_2 박막은 여러가지의 optical coating 재료로 사용되며 또한 높은 유전상수($\epsilon \approx 100$)를 갖고 있어 반도체 집적소자의 capacitor dielectric 또는 gate dielectric으로 사용가능한 물질이다(2). 이와 같은 특성을 갖는 TiO_2 박막의 제조 방법으로 titanium의 열적 산화, sputtering, 화학증착법과 sol-gel법 등을 들 수 있다.

본 연구에서 플라즈마 화학증착법을 이용한 TiO_2 박막의 증착공정과 열처리전 후 박막의 물리화학적 및 전기적 특성변화를 고찰 하였다.

2. 실험

TiO_2 박막증착을 위한 PECVD 반응기는 Parallel plate 형으로 13.56MHz의 RF를 이용하였다. 증착에 사용한 재료는 metalorganic source인 titanium tetraisopropoxide [$Ti(O-i-C_3H_7)_4$]와 산소이며 carrier gas 로 argon을 사용하였다. 공정조건은 Table 1 과 같다. 박막증착은 p-Si에서 진행하였으며 증착된 박막의 열처리는 질소 또는 산소 분위기로 300 - 700°C의 온도 범위에서 진행하였다.

증착된 박막의 상분석 및 미세조직관찰, 성분분석 및 광학적 성질등을 여러가지 분석기를 이용하여 측정분석하였으며, MIS(Al/ TiO_2 /Si) 구조를 형성하여 박막의 전기적 특성도 측정하였다.

3. 결과

Table 1 과 같은 공정조건에서 TiO_2 박막의 증착속도는 500 - 800 Å/hr 정도이며 굴절율은 2.0 - 2.2 였다. 공정변수에 따른 박막의 증착특성은 electrode gap 과 증착 재료의 유량 증가에 따라 증착속도와 굴절율이 증가하는 경향을 보이며, RF power 와 반응기 압력의 증가는 증착속도를 감소시키고 굴절율은 증가하는 특성을 보였다. AES 분석결과 as-deposited TiO_2 박막에는 carbon이 불순물로 검출되며 다른 성분은 검출되지 않았다. 질소 및 산소 분위기에서의 열처리 공정 결과 350°C 이상에서는 비정질 TiO_2 가 anatase TiO_2 로 결정화되는 것을 보여주며 이것은 열분석을 통하여 300°C 부근에서 부터 결정화가 일어나는 것과

일치하는 결과였다. IR spectra 분석결과는 as-deposited 박막내에 존재하는 H₂O 관련 peak이 열처리 과정에서 감소함을 나타내고 700°C 열처리 후에는 peak이 없어짐을 보였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 비정질로부터 결정화된 박막에서의 결정방향(004)가 증가함을 보여주었으며 이때의 우선 결정방향은 (101)이었다. 전기적 특성분석 결과 as-deposited TiO₂ 박막의 유전율은 18 정도였으며 박막의 후처리 조건에 따라 flat band voltage의 변화를 보였다.

4. 결론

Metalorganic source인 Ti(O-i-C₃H₇)₄와 산소를 사용한 PECVD에서 증착된 as-deposited TiO₂ 박막은 Ti/O의 stoichiometry가 1/2인 비정질 박막이며 300°C 이상의 열처리를 통하여 anatase TiO₂ 결정상으로 전이하며 물리화학적 특성과 전기적 특성에 변화를 나타내었다.

1. P. J. Martin, J. Mater. Sci., 21 (1986) 1
2. T. Fuyuki and H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., 25 (1986) 1288

Table 1 Process parameters and conditions

Chamber pressure	: 175 - 800 mTorr
Substrate Temperature	: 113 - 400 °C
TTIP carrier Ar flow rate	: 80 sccm
TTIP bubbler temperature	: 39 - 42 °C
Oxygen flow rate	: 0 - 16 sccm
Electrode gap thickness	: 2 - 5 cm
R.F. power	: 50 - 150 W
Annealing condition	: O ₂ , N ₂ ambient 300 - 700 °C for 1 hr