

활성화 반응으로 제작된 TiO₂의 박막특성

朴用勳 · 崔載夏
충북대학교 재료공학과

Film Properties of TiO₂ Made by Activated Reactive Evaporation

Yong-Gwon Park and Jae-Ha Choi
Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju,
Chungbuk, 361-763, Korea

Abstract TiO₂ thin film has wide application because of its high capacitance, reflection, and good transmissivity in visible range. TiO₂ thin film can be made by thermal deposition method, reactive evaporation method, activated reactive evaporation(ARE) method. In the case of thermal deposition, the oxygen deficiency can occur because the melting point of Ti is very high. While in the case of reactive evaporation, high density TiO₂ can not be made, because reactive gas(O₂) and evaporated material(Ti) are not fully combined, activated reactive evaporation, TiO₂ is easily deposited at lower gas pressure compared with reactive evaporation because the ionized reactive gas is made by plasma. Therefore, activated reactive evaporation is very useful to deposit the material having the high melting point. In this work, we formed TiO₂ thin film by activated reactive evaporation method. The surface of TiO₂ thin film was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. The surface morphology which was analyzed by atomic force microscopy(AFM) shows that feature of the film surface is uniform. The dielectric capacitance, withstanding voltage were 600 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$, 0.4V respectively. In further work, we can increase the withstanding voltage by improving the deposition parameter of substrates

(Received April 26, 2001)

Key words: TiO₂, Activated Reactive Evaporation (ARE)

1. 서 론

최근 전기 전자부품을 사용하는 기기들의 경박단소화 경향에 따라 절연박막에 대한 관심이 고조되고 있다. 절연박막에는 Al₂O₃, SiO₂, Ta₂O₅, TiO₂ 등의 산화물 박막이 알려져 있다[1]. TiO₂는 내마모성, 내식성뿐만 아니라 유전율이 높아서[2] 반도체 소자의 절연체로 사용될 수 있으며, 또한 굴절율과 가시광 영역에서의 우수한 투과성 때문에 광학적 코팅 재료로 응용되고 있다[3].

TiO₂의 제조방법으로는 크게 전기·화학적 방식과 물리적 방식이 있다. 전기·화학적 방식에는 금속 유기화합물을 이용한 졸겔(sol-gel)법[4], 열 산화(thermal oxidation)법 그리고 화학반응에 의해 박막을 증착시키는 화학증기증착법(chemical vapor deposition, CVD)[5] 등이 있고 비교적 간단한 물리증착법은 반응 이온 도금법(reactive ion plating)[6]과 이온 도움 증착법(ion assisted deposition, IAD)[7] 그리고 이온빔 스퍼터링

(ion beam sputtering, IBS)[8], 활성화 반응 증발(activated reactive evaporation, ARE)법 등으로 구분되며[9], 이중 반응 이온 도금법은 안정된 증착을 하지만 증발 물질이 금속이나 전도성 물질이어야 하고, 이온 도금법은 반응 이온 도금법과 같은 특징을 가지지만 증착속도는 반응 이온 도금법에 비해 볼 때 느리다. 이온빔 스퍼터링은 필름 특성들이 다른 것들보다 좋지만 증착률은 매우 낮다. 결국 증착법의 선택은 증착속도에 의존하며 그 조건은 보통 저속 및 고속으로 구분된다. 빠른 증착은 두꺼운 코팅이나 경제적으로 높은 생산성이 필요한 부분에서 사용되고 느린 증착은 얇은 필름의 제조에 적용된다. 활성화 반응 증발법은 금속원자가 전자선에 의해 증발되고 증발된 금속원자는 필라멘트와 전극 사이에서 전자의 방출과 가속에 의해 이온화된 플라즈마와 결합해서 기판에 증착이 되는 방법이다.

본 연구에서는 활성화 반응 증발법에 의해 TiO₂막을 제작하여 각 원소의 화학 결합상태 및 형태를 조사, 유전용량 및 내전압을 관찰하였다.

2. 실험 방법

활성화 반응증발장치(activated reactive evaporator)의 구성도를 Fig. 1에서 나타내었으며, 여기서 챔버의 재질은 ST304로서 세 부분으로 구분된다. 아래쪽에는 Ti를 증발시키기 위한 electron beam evaporator가 있고, 중간에서 반응 기체를 이온화시키기 위한 텅스텐 필라멘트와 전극, 그리고 위쪽에 Al 부식막을 고정시킬 수 있는 기판이 장착되어 있다. 본 연구에서 사용된 기판(substrate)은 실제 용량의 비교를 위해서 산업용 알루미늄 부식막(넓이 3 cm × 5 cm, 두께 90 μm)을 사용하였으며 초기 진공도인 base pressure는 2×10^{-7} torr로 다른 기체에 의한 오염을 최소화하였다. 미세한 gas valve controller를 달아 주입 기체인 O₂와 Ar의 비율을 조절할 수 있게 하였고, 기체 주입시 working pressure를 5×10^{-5} torr이 되도록 하였다. 이때 주입된 Ar은 이온화된 O₂의 재결합을 방해하며 전자를 방출시키기 위한 필라멘트 전압과 전류는 각각 14V, 17A 이었고, 전자 가속을 위한 전극의 전압은 1kV를 유지시켰고 플라즈마 발생시 최대 6mA의 전류가 측정되었다. 전자선속 증발기로 Ti를 일정하게 증발시키고, 증발된 Ti입자는 O₂ 플라즈마와 반응하여 기판에 증착되도록 하였으며 이때 증발된 Ti입자가 기판쪽으로 가속되도록 -300V의 기판 전압을 걸어주었다.

제작된 필름 표면의 원소 구성비와 각 원소의 화학 결합 상태 및 형태를 관찰하기 위하여 각각 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)[10]를, Atomic Force Microscopy (AFM)[11]를 사용하였다. 이밖에 Residual Gas

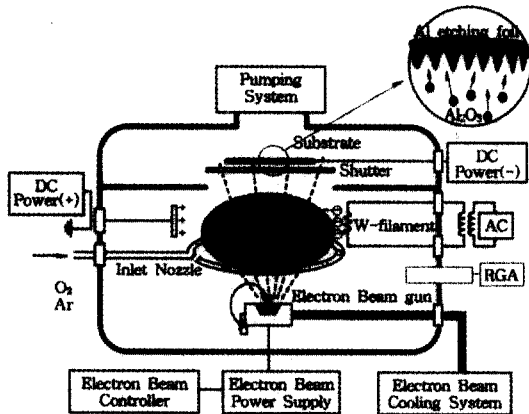


Fig. 1. Structure diagram of activated reactive evaporation (ARE) equipment

Analyzer(RGA)로 Ar과 O₂ 분압비 조절에 따른 시간 별 분압의 변화량과 유전용량과 내전압, 진동수 특성을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 잔류 기체 분석(Residual Gas Analyzer)

챔버 내의 잔류 기체의 분포를 조사해 보면 Fig. 2와 같이 나타난다. 티타늄 원자들이 증발하기 시작하면서부터 활성화 반응으로 티타늄 원자와 이온화된 산소원자들이 결합하기 때문에 산소의 분압이 급격히 감소하다가 산소의 분압과 아르곤의 분압이 비슷해지는 것을 볼 수 있다. 이때부터 TiO₂가 기판에 증착이 된다. 증착이 끝난후에는 감소되었던 산소의 분압이 증착되기 전의 분압으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

3.2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

증착된 TiO₂ 막의 화학조성을 XPS로 분석한 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 증착된 시료에는 O와 Ti, Al의 peak가 존재하는데, 여기서 Al peak는 기판으로 사용한 알루미늄 부식막 때문에 나타난 것이다. Ti의 peak중에서 3s와 3p peak는 Ti가 산소와 완전히 결합하지 못한 상태이다. 그리고 Fig. 3 (a)와 (c)는 각각 산소 1s 전자의 결합에너지와 Ti 2p의 결합에너지를 나타낸다. 산소 1s 전자의 결합에너지는 530.5eV로 측정되었고 Ti 2p의 경우에는 2p1/2는 464.7eV로 2p3/2는 458.9eV로 측정이 되었다. 표준 시료의 XPS reference를 보면 TiO₂의 산소 1s 전자의 결합에너지는 529.9eV이며[12] Ti의 결합에너지는 458.8eV이다[13]. 이것과 비교했을 때 Ti가 산소이온과

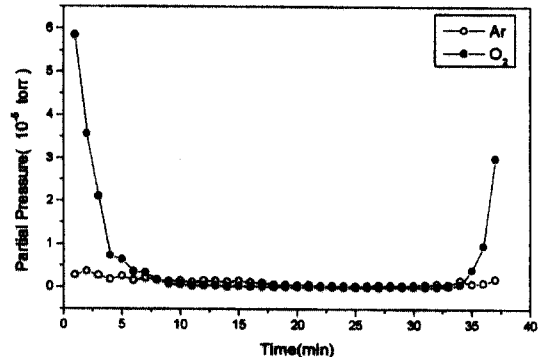


Fig. 2. RGA analysis of partial pressure

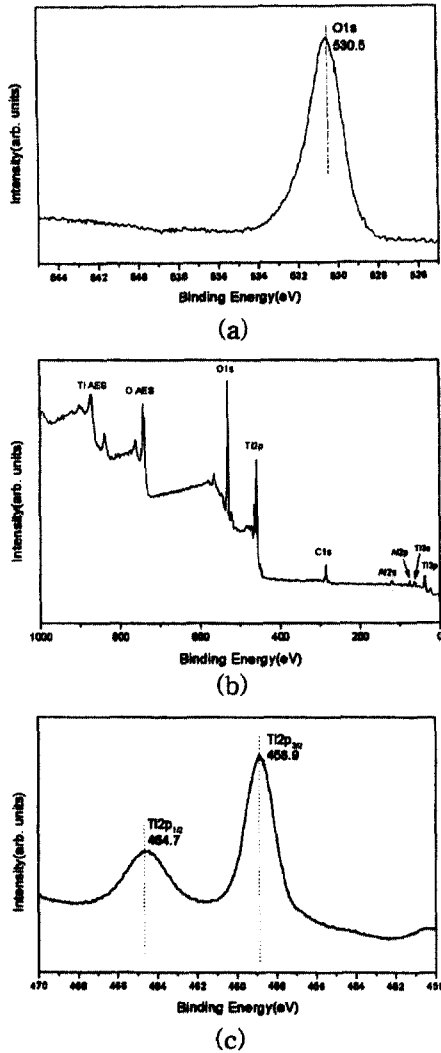


Fig. 3. XPS analysis of composition of the deposited specimen surface for (a) full range and (b) analysis of Oxygen, (c) analysis of TiO₂.

반응하여 TiO₂로 형성되었으며 산화되었다는 것을 확인할 수 있다.

위에서 살펴본 바와 같이 TiO₂의 화학조성 성분 분석 결과 Ti, O, Al peak 이외의 peak는 나타나지 않았고 Ti와 산소 이온이 결합하여 TiO₂ 산화막을 형성한 것으로 보아 박막이 순수한 TiO₂로 증착되었음을 알 수 있다.

3.3. Surface morphology(AFM)

산화막의 표면 미세구조를 분석하기 위해 AFM을 이

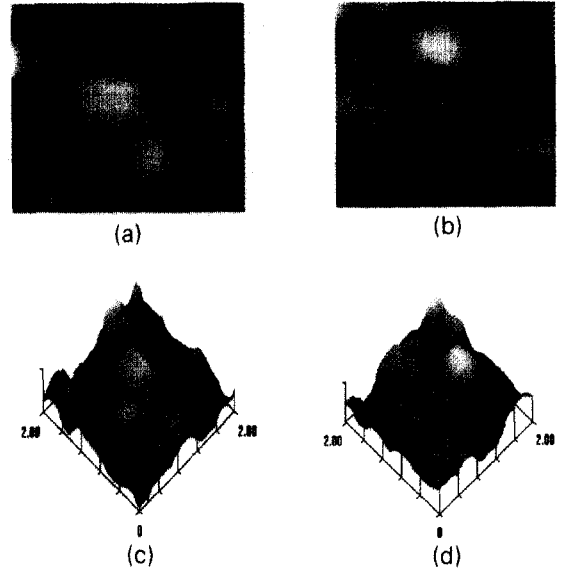


Fig. 4. AFM surface morphologies (a,c) Al etching film (b,d) TiO₂ on Al etching film in 2D(a,b)(2D, 2 × 2 μm) and 3D(c,d) (3D, 2 × 2 μm)

용하였다. Fig. 4 (a-d)는 기판으로 쓰인 알루미늄 부식 박과 부식박 위에 TiO₂를 증착시킨 시료의 표면 미세 구조를 각각 2차원과 3차원의 상으로 본 것이다. TiO₂를 증착하기 전의 부식박(ECM)과 증착후(ARE)의 표면을 비교해 볼 때 grain size가 약 0.4 μm 정도로 서로 비슷한 것으로 보아 부식박의 표면에 TiO₂가 균일하게 증착 되었다는 것을 나타낸다.

Fig. 5에서는 roughness를 보기 위해 line scanning 한 것이다. R(L)은 line scanning한 것의 roughness를 평균한 것이고 R(S)는 전체 표면의 roughness를 평균한 것이다. 알루미늄 부식박의 경우 표면 roughness는 231.672 nm이고 TiO₂로 증착된 시료의 거칠기는 205.553 nm이다. 이것은 알루미늄 부식박에 비해 TiO₂가 균일하게 증착되었다는 것을 나타낸다. ECM 공정후 형성된 깊이 패인 부식 구멍(etching pit)에 증착이 많이 되어 표면 균질화가 이루어진 것으로 판단된다.

알루미늄 부식박의 표면에서는 깊이 패인 부식구멍(etching pit)이 나타나고 증착후에는 이러한 부식구멍이 작아지거나 나타나지 않는다. 이것은 부식박의 구멍으로 TiO₂의 산화막이 형성 되었기 때문이다. 부식박의 AFM image와 비교해 보면 산화막의 형성으로 인해 전체적으로 표면이 둥글게 형성된 것을 알 수 있다. 이는 산화막이 난알(grain)형태로 형성되어 증착되기 때문이다. 난

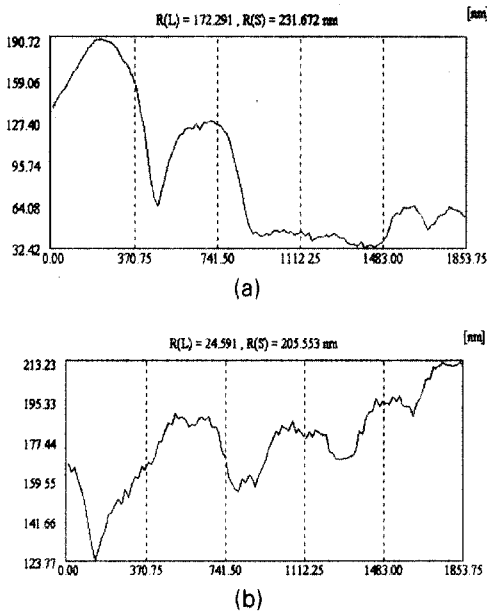


Fig. 5. A comparison of surface roughness; (a) Al etching film (b) TiO_2 on Al etching film

알 크기(grain size)는 약 $0.4 \mu\text{m}$ 정도이다.

3.4. 유전용량과 내전압

유전용량은 $600 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 측정되었고 내전압은 0.4V 로 측정되었다. 같은 ARE방법으로 제작된 Al_2O_3 산화막의 경우 표면거칠기는 74.762 nm 이며 유전용량은 $24.4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이고 내전압은 52V 이다[14]. 표면거칠기 비율이 2.75정도인데 반해 유전용량의 비율은 24.59정도로 매우 크게 나타났다. TiO_2 의 유전율이 Al_2O_3 의 유전을 보다 더 크기 때문에 유전용량이 같은 방법으로 제작된 Al_2O_3 보다도 더 크게 측정된 것으로 생각된다. 내전압이 0.4V 밖에 측정이 되지 않은 것은 TiO_2 의 결정이 안정적이지 못하기 때문으로 생각되며 이것은 기판을 가열함으로써 TiO_2 의 상(phase)을 안정된 결정으로 바꿀 수 있다. 실제로 기판 온도에 의하여 안정된 상(phase)이 나타난다는 보고도 있다[15].

5. 결 론

다양한 금속 산화물의 증착방법중 활성화 반응 증발법에 의해 TiO_2 박막을 제작 할 수 있었으며, 제작된 시료는 XPS, AFM으로 분석을 하였고 유전용량과 내전압을 조사하였다.

우선, XPS로 알루미늄 부식막에 증착된 산화막이 TiO_2 로 형성되었다는 것을 알 수 있었다. AFM으로 증착되기 전 알루미늄 부식막에 비해 균일하게 증착이 이루어졌음을 보았다. 유전용량이 $600 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 으로 크게 나옴에 반해 내전압이 거의 측정이 되지 않았는데 이것은 TiO_2 의 결정화가 안정적으로 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다. 본 연구에 사용된 장비는 기판온도나 열처리를 할 수 없었으나 이점을 보완한다면 TiO_2 의 안정적인 결정을 형성할 수 있을 것으로 생각된다.

좀 더 연구되어야 할 문제는 플라즈마의 형성조건 변화와 기판온도에 따른 TiO_2 의 상전이 변화, 기판 바이어스(substrate bias) 효과 등으로 이러한 연구가 TiO_2 의 광범위한 이용을 가능하게 할 것이다.

참고문헌

- O. Zywitzki, G. Hoetzs, Surface and Coatings Technology, 76-77(1995) pp.754-762.
- J. B. Wachman and R. A. Haber, Chemical Engineering Progress, 39 (1986).
- Calvin Y. C. Leung and Y. W. Lam, Thin Solid Films, 142 (1986) pp. 1-11.
- "Ceramic sensors, Compiled from cermic abstracts database, the American Ceramic Society", Inc. Ohio, USA, (1991).
- K. L. Sieferting and G. L. Griffin, J. Electrochem. soc., 137, 3, (1990) pp. 814-818.
- H. K. Pulker, W. Haag, M. Buhles, E. Moll, J. Vac. Sci. Technol., A3(1985) 2700.
- P. j. Martin, J. Vac. Sci. Technol., A5 (1987) 2158.
- S. Scagttone, G. Emilian, J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 2702.
- Kazuyuki Toki, Kazutoshi Kusakabe, Thin Solid Films 281(1996) 401.
- C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Mullenberg, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, p. 5, Perkin Elmer Corporation
- T. Thundat, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, L. A. Boatner, D. P. Allison, R. J. Warmack, Surface Science Letters L863 (1993) 293.
- W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. F. Moulder, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, p 45, Perkin Elmer Corporation.
- W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, J. F. Moulder, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, p 73, Perkin Elmer Corporation.
- 권봉준, "활성화 반응 증발법에 의한 Al_2O_3 박막 형성", 석사학위 논문 (1999).
- 차영원, 이경준, 김영환, 한국재료학회지, Vol. 6, No 1, (1996).