

TiO₂ 박막의 원자층성장에 관한 연구

부진호 · 조성민^{*†}

성균관대학교 자연과학부, *화학공학과
(1998년 8월 11일 접수, 1999년 3월 24일 채택)

A Study on Atomic Layer Growth of TiO₂ Thin Films

Jin-Hyo Boo and Sung Min Cho^{*†}

School of Natural Science, *Department of Chemical Engineering, SungKyunKwan University
(Received 11 August 1998; accepted 24 March 1999)

요 약

원자층성장 반응을 사용하여 TiO₂ 박막을 성장하였다. 사용된 원자층성장 반응기는 분리된 원료주입구를 가진 기판이 회전하는 형태의 반응기이다. 370 °C와 430 °C의 온도영역에서 원자층성장이 이루어지는 것으로 관찰되었으며 이 온도에서 성장된 TiO₂ 박막은 rutile 결정상을 보였다. 이러한 온도영역에서는 매 cycle당 0.5 monolayer의 성장, 즉 1.78 Å/cycle의 성장속도를 나타내었다. Ti(OPr)₄ 원료를 위한 이송기체의 유속이 10-20 sccm 영역에서 원자층성장을 보였다.

Abstract – Using an atomic layer growth reactor, thin films of TiO₂ were obtained. The reactor was composed of separate feed lines with the rotating substrate. In the temperature range of 370-430 °C the atomic layer growth of rutile TiO₂ was observed with the growth rate of 1.78 Å/cycle. The atomic layer growth was found to be possible at the carrier gas flow rate of 10-20 sccm.

Key words: Atomic Layer Epitaxy, TiO₂, Rutile, Thin Films

1. 서 론

TiO₂ 박막은 높은 유전상수, 화학적 및 열적 안정성, 높은 굴절률, 그리고 높은 광투과율을 가진 매우 유용한 물질이다. TiO₂는 매우 높은 유전상수를 가지고 있기 때문에 전자소자용 재료로 활용이 가능하지만[1], 최근에는 PZT(PbZr_{1-x}Ti_xO₃)나 혹은 BST(Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) 등의 perovskite 물질이 새로운 전자소자용 유전물질로서 연구가 더욱 활발히 이루어지고 있다[2, 3]. TiO₂ 박막은 그러나 전기화학적 특성과 광화학적 특성이 우수하기 때문에 전자소자용 재료 이외에도 광촉매 재료 혹은 전극재료[4, 5]로서도 많은 활용이 기대되고 있다.

TiO₂ 박막은 주로 sol-gel법[6, 7], MOCVD법, 그리고 sputtering법[8] 등에 의해 제조되고 있으나 본 연구에서는 원자층성장(Atomic Layer Epitaxy: ALE)법[9]을 활용하여 제조하고자 하였다. ALE 방법은 주로 화합물반도체를 성장하기 위해 많이 사용된 바 있으나 산화물 박막의 성장을 위해 시도된 연구는 그리 많지 않다[9, 10]. ALE법의 장점은 박막의 두께를 엄밀히 조절할 수 있으며 비교적 낮은 온도에서 높은 결정성 박막을 얻을 수 있다는 점이다. 그러나 박막의 성장속도가 다른 박막제조공정에 비해 너무 낮다는 단점 또한 가지고 있다.

본 연구에서는 PZT나 BST와 같은 perovskite 산화물 박막을 ALE 방법을 사용하여 얻기 위한 선행연구로서 보다 간단한 TiO₂ 박막의 원자층성장에 관해 연구하였다. 본 연구를 통해 TiO₂ 박막의 원자층성장

법을 통한 제조 가능성 및 원자층성장을 위한 공정 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

반응기는 상부에 4개의 분리된 원료주입구를 가지며 반응기 내의 기판이 회전하는 형태인 원자층성장 반응기(Fig. 1)를 사용하였다. Ti의 원료물질은 titanium *i*-propoxide(Ti(OPr)₄)를 사용하였으며 32 °C로 유지된 bubbler를 통해 질소 이송기체를 사용하여 반응기로 이송되었다. 산화기체로는 고순도 산소를 이용하였으며 반응은 약 300-550 °C의 온도에서 수행되었다. 기판의 회전속도는 약 10-100 rpm 정도에서 조절할 수 있도록 장치되었으며 기판은 그 하부에 장치한 8개의 halogen 램프로 가열하였다. 반응기에 rotary pump와 turbo molecular pump를 사용하여 10⁻⁷ torr까지의 진공도를 얻을 수 있도록 하였다.

실험에 사용한 반응기의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 원료는 4개의 주입구로 Ti(OPr)₄와 산소를 번갈아서 주입하여 한번의 회전 주기 당 두 번씩 기판에 공급되도록 하였다. 기판 위로 공급되는 원료가 기판에 도달하기 전에 서로 섞이는 것을 방지하기 위해 4개의 원료 주입구의 출구는 각각 격리되도록 하였다. 원료가 공급되는 출구와 기판 사이의 거리를 조절하여 원료가 기판에 고르게 분사되는 조건을 찾을 수 있도록 하였다. 원료의 출구와 기판 사이의 거리가 25 mm인 경우 가장 균일한 박막을 얻을 수 있었으며 따라서 이를 본 실험의 조건으로 삼았다. 제조된 TiO₂ 박막은 X-ray diffraction(XRD)을 사용하

[†] E-mail : smcho@yurim.skku.ac.kr

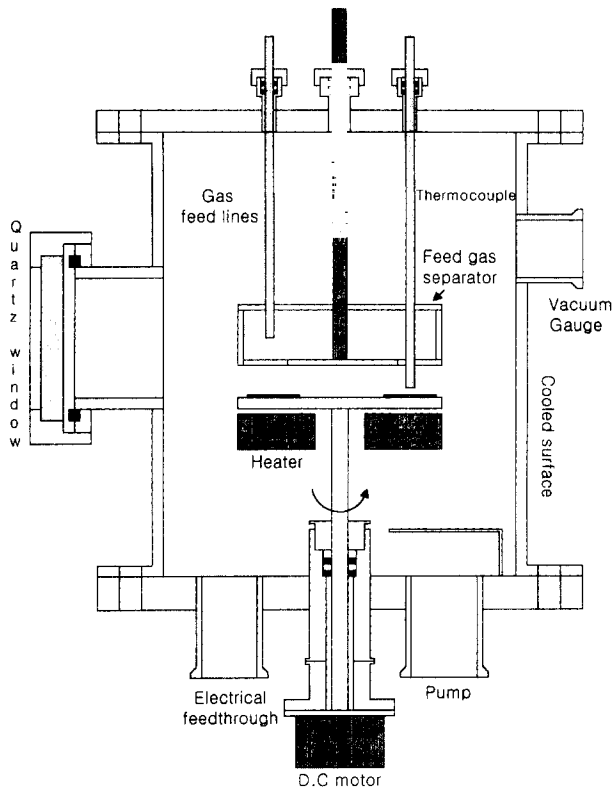


Fig. 1. Schematic diagram of atomic layer growth reactor.

여 결정을 분석하였으며 ellipsometry를 사용하여 박막의 두께를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

Si 기판 위에 성장된 TiO_2 박막을 FT-IR 분석을 한 결과 약 450 cm^{-1} 의 하나의 wavenumber에서 날카로운 흡수를 보였으며 이로부터 TiO_2 박막의 성장을 확인하였다.

기판의 온도를 증가시키에 따라 성장된 TiO_2 박막의 두께는 감소하는 것으로 나타났다. 일반적으로 TiO_2 박막의 결정은 성장온도에 따라 brookite, anatase, rutile의 세 가지의 안정된 결정구조를 가지는 것으로 알려져 있는데 주로 400°C 이상 그리고 800°C 이하의 낮은 온도 범위에서 anatase, 그 이상의 높은 온도 범위에서 rutile 구조를

가지는 것으로 알려져 있다. Fig. 2에는 기판의 온도 증가에 따른 박막의 성장두께를 나타내었다. 일반적인 화학증착법의 결과와는 달리 온도의 증가에 따라 성장속도가 감소하는 결과를 얻었다. 원자층성장의 경우에는 일반적인 화학증착의 경우와는 달리 각각의 원료물질이 기판의 표면에 따로 흡착하여 반응에 참여하기 때문에 박막의 성장속도가 기판의 온도보다는 각 원료물질의 그 온도에서의 화학흡착에 더욱 큰 영향을 받는다. 즉 기판온도가 너무 낮아서 원료물질이 기판의 표면에서 응축이 일어나는 경우에는 화학증착의 경우와 유사하게 박막의 성장속도가 크게 나타날 수 있으며, 기판의 온도가 충분히 높아지면 원료물질이 기판에 일정하게 화학흡착하여 일정한 성장속도를 보이게 된다. 기판의 온도가 오히려 너무 높아지게 되면 원료의 탈착으로 인해 단위자층 흡착이 이루어지지 않아 성장속도가 오히려 감소하는 경향을 보일 수가 있다. 이는 TiO_2 박막이 물리흡착된 산소가 원자상태로 해리하여 반응에 참여함으로써 성장된다고 가정할 때 높은 온도에서 산소의 물리적 흡착이 감소하여 성장속도가 감소하는 것으로 이해해 볼 수 있다. 본 연구의 결과 약 370°C 에서 430°C 의 온도 영역에서는 거의 일정한 성장속도를 보였으며 그 이외의 구간에서는 기판온도의 증가에 따라 박막의 성장속도는 감소하는 결과를 보였다. 즉, Fig. 2의 (a) 영역에서는 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 의 반응물이 기판 부근에서 응축이 일어나면서 산소와 반응하여 TiO_2 박막이 성장되는 것으로 판단된다. $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 전구체의 경우 합성조건의 차이에 따라 약 260°C 에서부터 350°C 의 온도 사이에서 DTA peak를 보이며 이 결과는 함유된 유기물의 분해 때문인 것으로 알려져 있다[6, 11]. 본 연구에서 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 가 공급되는 출구와 기판의 거리가 25 mm로 짧고 기판의 온도가 약 370°C 이하로 낮은 경우에 $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ 전구체는 충분히 분해되지 못하고 기판에 응축하기 때문에 더욱 높은 온도에 비해 상대적으로 큰 성장속도를 보이는 것으로 이해된다. 이러한 낮은 온도에서 성장된 TiO_2 박막은 XRD 분석결과 비정질 상태를 보였다. 그러나 약 370°C 에서 430°C 의 온도영역에서 TiO_2 박막은 일정한 성장속도를 보였으며 Fig. 3에 보인 바와 같이 rutile 구조의 결정상을 보였다. 일반적으로 rutile 상은 더욱 높은 온도에서 전이가 일어나는 것으로 알려져 있으나 원자층성장의 경우에 상당히 낮은 온도에서 rutile 상이 나타나는 것을 알 수 있다. Fig. 2의 실험결과는 기판의 회전속도가 15 rpm이고 반응시간은 30분으로 하여 얻어졌기 때문에 원자층 성장이 일어날 경우에 성장두께는 450 monolayer에 해당하는 두께를 가져야 한다. Rutile 상의 tetragonal TiO_2 결정에서 a축($a=4.5933\text{\AA}$)과 c축($c=2.9592\text{\AA}$) 길이의 평균은 약 3.77\AA 로서 이를 하나의 monolayer의 두께라고 가정하면 450 monolayer에 해당하는 두께는 약 170 nm이다. 370°C 와 430°C 의 온도영역에서 얻어진 박막의 두께는 약 80

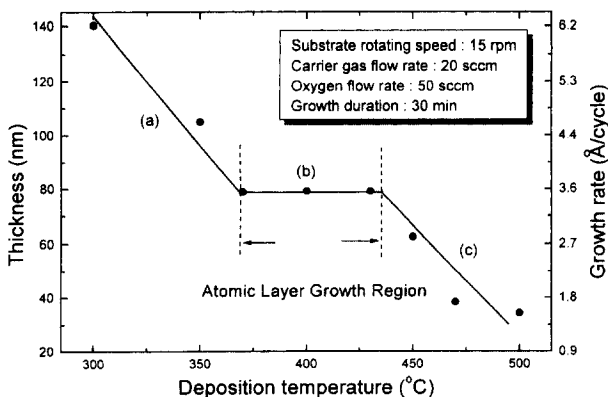


Fig. 2. Film thicknesses of TiO_2 grown at different substrate temperatures, showing the process window for atomic layer growth.

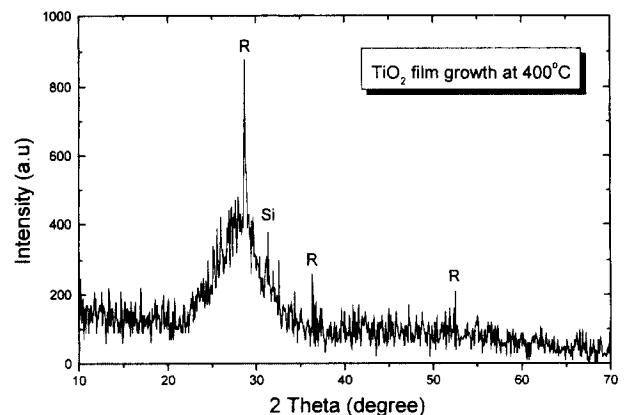


Fig. 3. XRD spectrum of TiO_2 thin films grown at a temperature of 400°C .

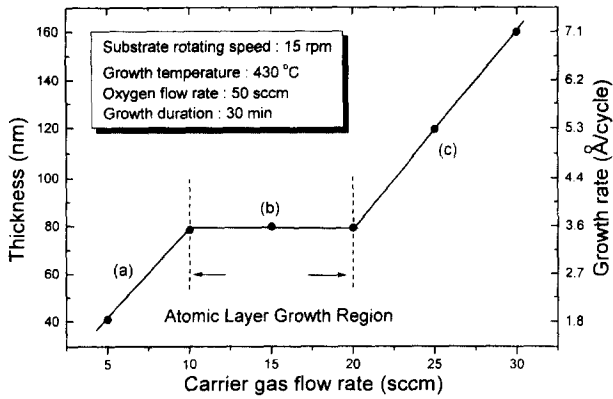


Fig. 4. Film thicknesses of TiO₂ grown at different flow rates of the carrier gas, N₂.

nm로서 이 온도영역에서 약 0.5 monolayer/cycle의 속도로 균일한 원자층성장이 이루어지고 있는 것으로 판단된다. 430 °C 이상의 온도에서 기판온도가 더 이상 증가함에 따라 원료물질, 특히 물리흡착되는 산소의 탈착속도가 증가하여 박막의 성장속도는 급격히 둔화되며 XRD 분석결과 어떠한 결정상도 관찰할 수 없었다.

이송기체인 N₂의 유속을 조절하여 Ti(OPr)₄ 원료의 공급량을 조절한 경우에 400 °C의 온도에서 TiO₂ 박막의 성장두께의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적인 화학증착의 경우와 마찬가지로 유속의 증가에 따라 박막의 성장속도 또한 증가하는 결과를 얻었다. 그러나 이송기체의 유속이 10-20 sccm인 영역에서는 80 nm의 일정한 두께를 가지는 원자층성장 조건이 존재하였다. Ti(OPr)₄의 공급유속이 너무 큰 경우에는 기판온도가 낮은 경우와 마찬가지로 원료물질의 응축이 촉진되어 TiO₂ 박막의 성장은 multilayer 성장이 일어나게 된다.

4. 결 론

TiO₂ 박막이 원자층성장 반응기를 사용하여 제조되었다. 원자층성장 조건에서 성장된 TiO₂ 박막은 rutile 결정성을 보였으며 370 °C와 430 °C의 온도영역에서 원자층성장이 가능함을 보였다. 이러한 조건에서

기판의 회전 1 cycle 당 0.5 monolayer의 TiO₂ 박막의 성장이 이루어짐을 확인하였으며 이러한 조건에서 박막의 두께가 엄격하게 조절될 수 있음을 보였다. Ti(OPr)₄ 원료의 공급속도에 따라서도 원자층성장을 위한 조건이 존재하며 10-20 sccm의 이송기체속도에서 원자층성장이 이루어짐을 확인하였다.

감 사

이 논문은 1997년도 한국학술진흥재단의 학제간연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, I.-S., Kim, J.-W., Youn, C.-J., Park, S.-K. and Hahn, Y.-B.: *Korean J. Chem. Eng.*, **13**, 473(1996).
2. Selvaraj, U., Brooks, K., Prasadaro, A. V., Komarneni, S., Roy, R. and Cross, L. E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1441(1993).
3. Dat, R., Lichtenwalner, D. J., Auciello, O. and Kingon, A. I.: *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2673(1994).
4. Kavan, L., Gratzel, M., Rathousky, J. and Zukal, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 394(1996).
5. Ozer, N.: *Thin Solid Films*, **214**, 17(1992).
6. Terabe, K., Kato, K., Miyazaki, H., Yamaguchi, S., Imai, A. and Iguchi, Y.: *J. Mater. Sci.*, **29**, 1617(1994).
7. Anast, M., Jamting, A., Bell, J. M. and Ben-Nissan, B.: *Thin Solid Films*, **253**, 303(1994).
8. Sekiguchi, H., Kanzawa, A., Imai, T. and Honda, T.: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 3176(1994).
9. Lakomaa, E.-L., Haukka, S. and Suntola, T.: *Appl. Surf. Sci.*, **60/61**, 742(1992).
10. Sang, B. and Konagai, M.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L602(1996).
11. Lottich, P. P., Bersani, D., Braghini, M. and Montenero, A.: *J. Mater. Sci.*, **28**, 177(1993).