

자외선 활성화 원자층 성장 기술을 이용한 상온에서 TiO₂ 박막의 제조

이병훈 · 성명모*

한양대학교 화학과, 서울 133-791

(2009년 11월 23일 받음, 2009년 12월 22일 수정, 2009년 12월 23일 확정)

상온에서 고품질의 TiO₂ 박막을 제조하기 위하여 titanium isopropoxide [Ti(OCH(CH₃)₂)₄, TIP]와 H₂O를 이용한 자외선 활성화 원자층 증착(UV-enhanced atomic layer deposition: UV-ALD) 기술을 개발하였다. UV-ALD 기술은 상온에서 자체 제어 표면 반응(self-limiting surface reaction)을 통해 균일하고 고품위 등방 특성을 갖는 순수한 TiO₂ 박막 증착이 가능하였다. ALD 반응 시 조사되는 자외선은 Si 기질 위에 우수한 접착력을 가지는 고품질의 TiO₂ 박막을 얻는데 효과적이었다. UV-ALD 기술은 높은 단차비(aspect ratio)를 가지는 trench 기질 위에 균일한 TiO₂ 박막을 증착하는 데에 적용되었다.

주제어 : 원자층 증착, 자외선, TiO₂, 표면포화반응, TIP

I. 서 론

Titanium dioxide (TiO₂) 박막은 높은 유전상수(dielectric constant)와 굴절률(refractive index), 그리고 가시광선에 우수한 투명도를 가지고 있으며, 더욱이 매우 뛰어난 광촉매 활성도를 가지고 있다 [1-6]. 따라서 이들 박막은 태양전지(electrochemical solar cells) 및 화학적 센서(chemical sensors)에 이용될 수 있으며 특히 반도체 소자의 유전체로서 매우 우수한 잠재력을 가지고 있어 많은 관심을 받아 왔다 [7]. TiO₂ 박막 성장에는 RF 스퍼터링법(RF sputtering), 졸겔법(sol-gel process), 레이저 펄스 증착법(pulsed laser deposition: PLD), 화학기상 증착법(chemical vapor deposition: CVD), 원자층 증착법(atomic layer deposition: ALD) 등의 다양한 방법이 이용되고 있다 [8-11]. 특히, 원자층 증착법은 화학기상증착법과는 달리 반응 기체들을 개별적으로 분리하여 펄스형태로 반응기에 공급하여 기질 표면에서 표면포화반응을 통해 박막을 형성하기 때문에 두께 및 조성을 정확히 제어할 수 있으며 복잡한 형상의 기판에서도 100%에 가까운 단차 도포성(step coverage)을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다 [12-17].

본 연구에서는 상온에서 우수한 성질의 TiO₂ 박막을 제조하기 위하여 일반적인 ALD 기술과는 다른 자외선 활성화

원자층 성장(UV-enhanced atomic layer deposition: UV-ALD) 기술을 개발하였다. UV-ALD 기술에서 자외선 (ultra-violet, UV)은 열에너지 없이 상온에서 titanium isopropoxide (TIP)와 H₂O를 이용하여 고품질의 TiO₂ 박막을 얻기 위한 에너지원으로서 사용되었으며, 그 자외선은 단지 H₂O 주입 단계에서만 quartz window를 통해 노출하였다. 자외선에 의한 금속알콕사이드(metal alkoxide)의 광분리(photodissociation) 현상은 이미 알려져 있었다 [18,19]. 따라서 기판에 흡착된 TIP의 알콕시(alkoxy) 그룹은 자외선 노출과 함께 H₂O에 의해서 쉽게 하이드록실(hydroxyl) 그룹으로 치환될 것으로 예상된다.

II. 실험방법

TiO₂ 박막의 증착에 사용된 UV-ALD 장비의 개략도를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 본 장치를 이용하여 TiO₂ 박막을 n-type Si (100) 기판 위에 성장하였다. 에너지원으로서 253.7 nm의 파장의 강한 강도를 가지는 자외선 램프(400 W)를 사용하였으며, titanium isopropoxide [Ti(OCH(CH₃)₂)₄, TIP]를 Ti 전구체(precursor)로, H₂O를 반응가스(reaction gas)로, Ar을 캐리어(carrier) 및 퍼지가스(purge gas)로

* [전자우편] smm@hanyang.ac.kr

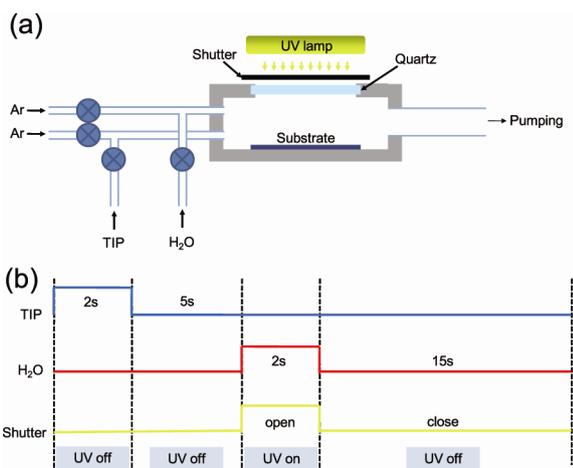


Figure 1. (a) Schematic diagram of our ALD system with UV light. (b) Schematic of a UV-ALD sequence.

사용하였다. n-type Si (100) 기판은 불순물을 제거하고 표면 산화 막을 성장시키기 위해 HNO₃ boiling, NH₄OH boiling, HCl boiling, DI water 세척, 그리고 질소 가스로 건조한 후 반응기(reactor)로 이동하였다 [20]. 일정한 기화를 위해서 Ti 전구체는 60°C, H₂O는 상온을 각각 유지하였다. 자외선은 quartz window를 통하여 노출되었으며 셔터(shutter)를 이용하여 자동으로 조절하였다. 표준 사이클(cycle)은 TIP 2초, Ar 퍼지 5초, 자외선 노출과 함께 H₂O 2초, Ar 퍼지 15초로 고정하였다(Fig. 1(b)).

증착된 박막의 두께를 측정하기 위해 ellipsometer를, 화학조성 분석을 위해 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG ESCALAB MK II)를 사용하였다. 원자힘 현미경 (Atomic force microscopy, AFM)을 사용하여 contact mode로 박막 표면 형태를 관찰하였으며, 표면 거칠기의 정도를 root mean square (RMS) 값으로 정량화하였다. 또한 박막의 결정성과 두께 확인을 위해 전자투과 현미경(TEM, JEOL-2100F), 단차 도포성(step coverage) 확인을 위해 주사전자현미경(SEM, JEOL JEM-3010)을 이용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

UV-ALD 기술에서 자체제어 포화 표면반응을 효율적으로 유도할 수 있는 TIP와 H₂O 유량에 대한 각각의 공급조건을 찾기 위하여, 초기 TiO₂ 증착 실험에서는 기질의 온도를 상온으로, 반응 사이클(cycle)을 100회로 유지하였다. Fig.

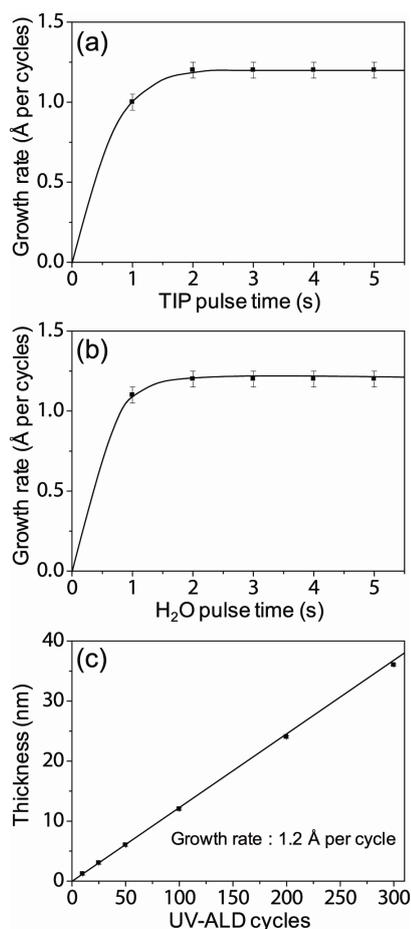


Figure 2. (a) Growth rate of the TiO₂ film on a Si substrate versus the TIP pulse times. (b) Growth rate of the TiO₂ film on a Si substrate versus the H₂O pulse times. (c) Thickness of the TiO₂ film on a Si substrate versus the number of UV-ALD cycles.

2(a)와 (b)는 Ti 전구체인 TIP와 반응가스인 H₂O을 이용하여 공급시간에 따른 자체제어 표면반응에 대한 평균 증착률을 나타낸다. TIP와 H₂O의 공급시간이 각각 2초 이상 부터 TiO₂ 박막의 성장률이 포화되었다. 이는 2초에서 표면포화 반응이 일어나도록 충분히 TIP와 H₂O가 공급되고 있음을 보여준다. 다음 조건을 고정하고 UV-ALD 기술을 이용하여 제조한 박막이 원자층 성장에 의한 것인지 확인하기 위해 증착 사이클(cycle)을 증가시키면서 증착 두께의 변화를 살펴보았는데, Fig. 2(c)에서 볼 수 있듯이 증착 사이클과 증착된 박막의 두께는 서로 직선적인 비례 관계를 보여주었다. 이때 측정된 박막 성장률은 1.2 Å/cycle로 나타났으며 이 높은 성장률은 자외선에 의해 기체의 표면 반응성이 개선되었다는 것을 보여준다. 이들 결과로 부터 UV-ALD 기술을

이용하여 상온에서 제조된 TiO₂ 박막의 증착조건이 표면반응에 의한 균일한 원자층 성장임을 확인할 수 있었으며, 증착 사이클을 조절함으로써 원하는 두께의 박막을 제조할 수 있었다. 비교를 위해 같은 ALD 조건 하에서 자외선 노출 없이 상온에서 TiO₂ 박막을 증착하였다. 이 경우에 TiO₂ 박막이 기질 위에 형성되지 않았으며, 이 결과로부터 상온에서 TiO₂ 박막이 자외선 없이 증착되지 않는 것을 확인하였다.

이들 박막 내 원자들의 화학결합 상태를 알아보기 위하여 XPS를 측정하였다. Fig. 3(a)와 (b)는 Si 기판 위에 UV-ALD 기술을 이용하여 제조한 TiO₂ 박막(50 nm)의 XP survey 스펙트럼과 Ti(2p)의 high-resolution 스펙트럼을 나타낸다. 순수한 박막의 조성을 분석하기 위해 Ar sputtering을 이용하여 표면 불순물을 제거하였다. 이 스펙트럼은 Ti 2p와 O 1s peak의 비율이 TiO₂ 단결정의 조성

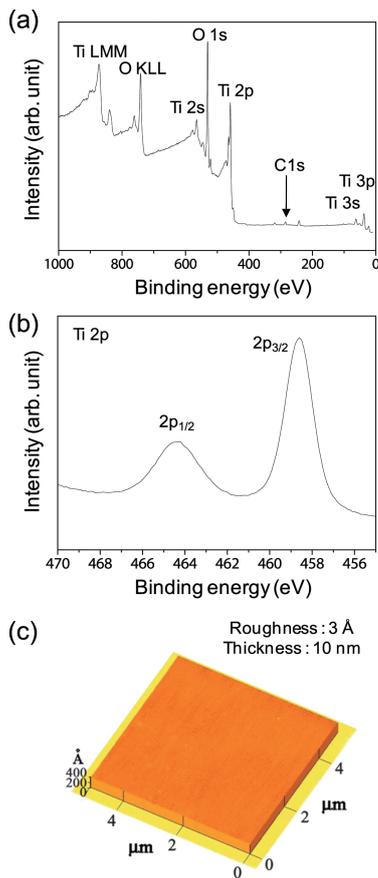


Figure 3. (a) XP survey spectrum for the TiO₂ films deposited on a Si substrate by UV-ALD at RT. (b) XP high-resolution spectra of the Ti(2p) region for the TiO₂ films deposited on a Si substrate by UV-ALD at RT. (c) AFM image for the TiO₂ film surface on a Si substrate.

과 같은 값을 나타내었다(Ti : O : C = 63.8 : 32.7 : 3.1). 이 결과로 부터 UV-ALD 기술을 이용하여 증착된 TiO₂ 박막이 낮은 탄소 농도와 함께 화학량론적 조성을 갖는다는 것을 확인하였다.

Fig. 3(b)는 UV-ALD 기술을 이용하여 증착된 TiO₂ 박막(10 nm)의 AFM 이미지를 보여준다. Si 기판의 RMS 표면 거칠기 값은 2.1Å이며, UV-ALD 기술로 증착된 TiO₂ 박막의 경우에는 RMS 표면 거칠기가 약 3Å으로 측정되었다. 따라서 상온에서 UV-ALD 기술을 이용하여 제조된 TiO₂ 박막은 매우 우수한 평탄도를 가지며, 자외선을 이용한 ALD 조건이 상온에서 기상화학반응이 일어나는데 적합하다는 것을 증명하였다.

Fig. 4(a)는 Si 기질 위에 100 사이클의 UV-ALD 기술을 이용하여 증착된 TiO₂ 박막의 HR-TEM 이미지를 보여준다. TiO₂의 측정된 두께(약 12 nm)는 앞서 측정된 1.2Å/cycle의 증착률로 부터 계산된 값과 일치하였으며, 박막의 결정성은 비정질로 나타났다. 박막의 단차 도포성을 분석하기 위해

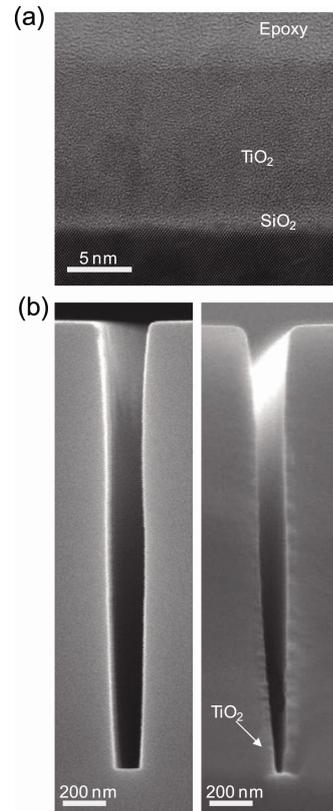


Figure 4. (b) TEM image of the TiO₂ film deposited by UV-ALD at RT. (c) SEM images of the narrow trench before (left) and after UV-ALD of the TiO₂ (right).

10 : 1의 깊이(2.2 μm)와 너비(200 nm)의 비율을 가진 SiO_2 trench 기질 위에 UV-ALD 기술을 이용하여 TiO_2 박막을 증착하였다. Fig. 4(b)는 상온에서 UV-ALD 기술을 이용하여 TiO_2 증착 전 후의 SEM 이미지를 보여준다. 이 결과는 UV-ALD 기술이 높은 단차비(aspect ratio)의 복잡한 구조를 가지는 기질 위에서도 TiO_2 박막이 100%의 단차 도포성을 가지며 증착이 가능하다는 것을 증명하였다.

IV. 결론

본 연구에서 상온에서 자외선 활성화 원자층 증착법(UV-ALD)을 이용하여 성공적으로 고품질의 TiO_2 박막을 제조하였다. 증착 사이클과 증착된 박막의 두께는 서로 직선적인 비례관계(1.2 $\text{\AA}/\text{cycle}$)를 보였다. 따라서 상온에서 UV-ALD 기술을 이용한 박막의 증착은 표면반응에 의한 균일한 원자층 성장임을 확인하였으며, 증착 사이클을 조절하여 원하는 두께의 박막을 형성할 수 있었다. 형성된 TiO_2 박막은 우수한 표면 거칠기를 가지며, 결정성은 비정질로 나타났으며, 또한 UV-ALD 기술을 이용하여 높은 단차비(aspect ratio)의 SiO_2 trench 기질 위에 TiO_2 박막이 100%의 단차 도포성을 가지며 증착이 가능하다는 것을 보였다. 또한 UV-ALD 기술에서의 자외선은 고품질의 TiO_2 박막을 제조하는데 매우 효과적인 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 재원으로 한 전략연구(No. 20090092807), 프론티어(Grant F0004031-20009-32), Seoul R&BD Program (ST090839), System IC2010, 나노원천사업(No 2009-0083208), 특성화 사업(HYU-2009-T)의 연구비 지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

참고문헌

- [1] S. Chao, W.-H. Wang, and C.-C. Lee, *Appl. Optics* **40**, 2177 (2001).
- [2] T. Yokogawa, S. Yoshii, A. Tsumbajimura, Y. Sasai, and J. Merz, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L751 (1995).
- [3] H. Fukuda, S. Namioka, M. Miura, Y. Ishikawa, M. Yoshino, and S. Nomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 6034 (1999).
- [4] S.A. Campbell, D.C. Gilmer, X. Wang, M. Hsieh, H. Kim, W.L. Gladfelter, and J. Yan, *IEEE Trans. Electron. Devices* **44**, 104 (1997).
- [5] J. Sheng, N. Yoshida, J. Karasawa, and T. Fukami, *Sens. Actuators B* **41**, 131 (1997).
- [6] B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [7] S. Ichikawa and R. Doi, *Thin Solid Films* **292**, 130 (1997).
- [8] H. Ohsaki, Y. Tachibana, A. Mitsui, T. Kamiyama, and Yasuo Hayashi, *Thin Solid Films* **392**, 169 (2001).
- [9] N. Inoue, H. Yuasa, and M. Okoshi, *Appl. Surf. Sci.* **197**, 393 (2002).
- [10] V.G. Bessergenev, I.V. Khmelinskii, R.J.F. Pereira, V.V. Krisuk, A.E. Turgambaeva, and I.K. Igumenov, *Vacuum* **64**, 275 (2002).
- [11] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, M. Ritala, and M. Leskelä, *Appl. Surf. Sci.* **161**, 385 (2000).
- [12] 이두형, 권새롬, 이석관, 노승정, *한국진공학회지* **18**, 296, (2009).
- [13] 김혁, 이주현, 한창희, 김운중, 이연승, 이원준, 나사균, *한국진공학회지* **12**, 263 (2003).
- [14] J. P. Lee and M. M. Sung, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 28 (2004).
- [15] T. Suntola, *Thin Solid Films* **216**, 84 (1992).
- [16] T. Suntola, *Mater. Sci. Rep.* **4**, 261 (1989).
- [17] B. H. Lee, M. K. Ryu, Sung-Y. Choi, K. H. Lee, S. Im, and M. M. Sung, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 16304 (2007).
- [18] T. Ohishi, S. Maekawa, and A. Katoh, *J. Non-Cryst. Solids* **147**, 493 (1992).
- [19] S. Okusaki and T. Ohishi, *J. Non-Cryst. Solids* **319**, 311 (2003).
- [20] A. Ishizaka and Y.J. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).

Fabrication of TiO₂ Thin Films Using UV-enhanced Atomic Layer Deposition at Room Temperature

Byoung H. Lee and Myung M. Sung*

Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791

(Received November 23, 2009, Revised December 22, 2009, Accepted December 23, 2009)

A UV-enhanced atomic layer deposition (UV-ALD) process was developed to deposit TiO₂ thin films on Si substrates using titanium isopropoxide(TIP) and H₂O as precursors with UV light. In the UV-ALD process, the surface reactions were found to be self-limiting and complementary enough to yield a uniform, conformal, pure TiO₂ thin film on Si substrates at room temperature. The UV light was very effective to obtain the high-quality TiO₂ thin films with good adhesive strength on Si substrates. The UV-ALD process was applied to produce uniform and conformal TiO₂ coats into deep trenches with high aspect ratio.

Keywords : Atomic layer deposition, UV, TiO₂, Surface saturated reaction, TIP

* [E-mail] smm@hanyang.ac.kr