



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 2, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.2.38>

이산화 티타늄 위에서의 원자층 증착법 백금의 성장 특성

김현구, 이한보람*

인천대학교 신소재공학과

Growth of Atomic Layer Deposition Platinum on TiO₂

Hyun Gu Kim, Han-Bo-Ram Lee*

Department of Materials Science and Engineering, Incheon National University, Incheon 406-772, Korea

(Received March 20, 2015 ; revised April 1, 2015 ; accepted April 2, 2015)

Abstract

Atomic layer deposition (ALD) is essential for the fabrication of nanoscale electronic devices because it has excellent conformality, atomic scale thickness control, and large area uniformity. Metal thin films are one of the important material components for electronic devices as a conductor. As the size of electronic devices shrinks, the thickness of metal thin films is decreased down to few nanometers, and the metal films become non-continuous due to inherent island growth of metal below a critical thickness. So, fabrication of continuous metal thin films by ALD is fundamentally and practically important. Since ALD films are grown through self-saturated reactions between precursors on surface, initial growth characteristics significantly depend on the surface properties and the selection of precursors. In this work, we investigated ALD Pt on TiO₂ substrate by using trimethyl-methyl-cyclopentadienyl-Platinum (MeCpPtMe₃) precursor and O₃ reactant. By using O₃ instead of O₂, initial nucleation rate of ALD Pt was increased on TiO₂ surface, resulting in formation of continuous thin Pt films. Morphologies of ALD Pt on TiO₂ were characterized by using Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). Crystallinity of ALD Pt on TiO₂ correlated with its growth characteristics was analyzed by X-Ray Diffraction (XRD).

Keywords : TiO₂, Pt, Atomic Layer Deposition, O₃, Nucleation

1. 서 론

원자층 증착법(atomic layer deposition; ALD)은 전구체와 반응물이 기판 표면 위에서 자기 제한적 반응(self-limited reaction)을 일으켜서 박막을 증착하는 방법이다¹⁾. 원자층 증착법은 표면반응에 의해서만 박막이 형성되기 때문에 다른 박막 증착법인 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition; CVD)과 물리 기상 증착법(physical vapor deposition; PVD)에 비해 나노 스케일의 구조 내에서 단차 피복성(step coverage)이 뛰어나며, 원자층 수준에서

의 두께 조절 능력이 우수하다¹⁾. 더불어, 불순물이 적고 핀 홀(pinhole) 등의 결함(defect)이 없는 양질의 박막 제조할 수 있고, 증착된 박막의 물리적, 전기적 특성이 다른 방법으로 증착된 박막에 비해 상대적으로 우수하다. 이러한 원자층 증착법 공정의 장점을 때문에 다양한 분야의 나노 소자 제작에 각광받고 있다¹⁾.

나노 스케일에서 전자 소자나 다양한 응용 분야의 소자를 제작하기 위해서는 금속 박막의 증착은 필수적이다. 소자의 크기가 감소하고 구조가 입체적으로 바뀌에 따라서 금속 박막의 두께도 같이 줄어들고 있으며, 반도체 소자의 경우 박막의 두께가 수 나노미터까지 줄어들고 있다. 금속 박막은 보통 전기 전도를 위해 사용되게 되기 때문에 연속적인 표면 형상을 지니고 있어야 한다. 그러나 금속 박

*Corresponding Author : Han-Bo-Ram Lee

Department of Materials Science and Engineering, Incheon National University
E-mail : hbrlee@incheon.ac.kr

막의 초기 성장에서는 보통 아일랜드 성장(island growth)이 일어나기 때문에 100%의 표면 덮힘률(surface coverage)에 도달하기 위해서는 특정 두께 이상이 필요하다²⁾. 이로 인해 나노 소자 제작에 필요한 특정 두께 이하의 금속 박막을 만들기가 매우 어렵다. 원자층 증착법의 경우에도 균일하고 매우 얇은 두께의 박막을 증착 할 수 있다고 알려져 있지만, 아일랜드 성장에 의한 최소 두께의 한계에 대한 문제는 비슷하게 나타난다. 원자층 증착법은 표면 반응으로서만 박막이 증착되기 때문에 표면 물질에 따라 이러한 아일랜드 성장 특성이 다르게 나타난다^{2,3)}. 최근 보고에서 원자층 증착법으로 성장된 Pt가 SiO₂기판에서 보다 TiO₂기판 위에서의 표면 덮힘률이 더 높은 것으로 알려졌고, 이는 TiO₂의 anatase phase의 형성 때문이라고 밝혀졌다⁴⁾. 더불어 얇은 두께의 TiO₂보다 두꺼운 두께의 TiO₂에서 더 높은 표면 덮힘률을 보였고, 이것은 두께에 따른 TiO₂의 phase transformation이 달라졌기 때문이라고 보고 되었다. 이것은 TiO₂가 SiO₂보다 Pt의 핵 생성에 유리한 표면 특성을 지녔기 때문이다. 뒤이은 보고에서, 반응물로 사용된 O₂ 대신에 높은 반응성의 O₃을 사용하여 SiO₂ 표면 에서도 높은 표면 덮힘률을 얻을 수 있었다⁴⁾. O₃은 높은 반응성을 가지고 있기 때문에 초기 성장에서 Pt 전구체의 adsorption을 촉진시킴으로 핵 생성율을 높여 얇은 두께에도 높은 표면 덮힘률을 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 높은 반응성을 띠는 표면인 TiO₂와 함께, 높은 핵 생성을 유도 할 수 있는 반응물인 O₃을 사용하여 원자층 증착 Pt의 성장 특성을 연구 하였다. 원자층 증착 Pt 공정은 trimethyl-methyl-cyclopentadienyl-Platinum (MeCpPtMe₃, Sigma-Aldrich)전구체와 O₃반응물을 사용하여 실험을 진행하였다. SiO₂와 TiO₂위에 증착된 Pt의 표면 덮힘률을 전계방출형 주사 전자 현미경과 4 point probe 등을 사용하여 분석하였다. 이러한 결과를 토대로 O₃-을 사용한 원자층 증착 Pt 공정의 TiO₂ 표면 위에서의 증착 특성을 SiO₂위에서와 비교 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 Pt 원자층 증착과 TiO₂ 증착

본 연구에서는 p-type의 단결정 Si(001) 웨이퍼를 기판으로 진행하였다. TiO₂ 박막 증착은 4인치 ALD System (SN-100, SNTEK사) 장비를 사용했으며, 반응 전구체로는 Titanium (IV) isopropoxide (TTIP 97%, Sigma-Aldrich)를 사용하였으며, 반응 기체로 H₂O, 퍼징 가스 (purging gas)로는 N₂를 사용하였다. 원

자층 증착 공정에서의 기판 온도는 200°C로 가열하였으며, 반응 전구체의 적절한 증기압을 얻기 위해 반응 전구체가 담긴 버블러(bubbler)는 50°C로 가열하였고, 반응 가스 H₂O의 버블러의 온도는 상온을 유지하였다. TiO₂원자층 증착법 공정은 가열된 기판 위로 기화된 반응 전구체 TTIP를 4초간 투여시킨 후, 질소 퍼징 가스를 10초간 투여시켜 반응 하지 않은 전구체를 제거하였다. 그 후, 반응 가스 H₂O를 2초간 투여시킨 후, 질소 퍼징 가스를 30초 간 투여시켜 반응 후 남은 물질 및 불순물 등을 제거하였다. 이 네 단계를 1 사이클로 사용하였으며, 서로 다른 두께의 TiO₂를 증착하기 위해 각각 34, 67, 134 사이클로 변화시켰다. 측정된 TiO₂ 박막 두께는 각각 5 nm, 10 nm, 20 nm이었다.

TiO₂위에 증착된 Pt 원자층 증착 공정은 같은 장비 내에서 노출 없이 연속적으로 진행하였다. 반응 전구체로는 MeCpPtMe₃와 반응 기체로 O₃, 캐리어 가스 (carrier gas) 및 퍼징 가스로는 N₂를 사용하였다. 원자층 증착 공정에서의 기판 온도는 300°C로 가열하였으며, 가열된 기판 위로 기화된 MeCpPtMe₃를 2초간, 캐리어 가스인 질소 가스와 함께 투여시켜 주었다. 이 때, 전구체의 적절한 증기압을 얻기 위해 전구체가 담긴 버블러는 50°C로 가열하였고, 질소 가스의 유량은 50 sccm으로 유지하였다. 반응하지 않은 Pt 전구체를 제거하기 위해 질소 퍼징 가스를 10초간 투여시켰다. 그 후, 반응 가스 O₃을 4초간 투여시킨 후, 질소 퍼징 가스를 10초간 투여시켜 반응 후 남은 물질 및 불순물 등을 제거하였다. 이 네 단계를 1 사이클로 사용하였으며, 기판 온도 300°C에서 TiO₂ 표면 위에 Pt를 134 사이클 (사이클당 증착율 0.6 Å/cycle)을 증착하였다.

2.2 TiO₂ 및 Pt 박막의 분석

주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy; FE-SEM, JEOL사, JSM-7001F)와 에너지 분산 분광법(Energy-Dispersive Spectroscopy; EDS, JEOL사, JSM-7001F)을 표면 형태와 박막의 조성 분석에 사용하였다. SEM image로 부터 표면 덮힘률을 산출하기 위하여 그래픽 수정 기능표면 분석 소프트웨어(Image J) 를 사용하였다. Pt의 면저항을 측정하기 위하여 4-Point Probe (CMT사, 4-Point Probe System) 을 사용하였다. 4개의 탐침으로 전류와 전압을 이용하여 $V/I = \text{ohm}$ (저항값)을 구한 후, 면저항으로 환산하기 위해 보정계수(Correction Factor; C.F)를 적용하였다. Pt의 미세구조 분석은 고해상도 X선 회절 분석(High Resolution X-ray Diffraction; HR-XRD, Rigaku사, SmartLab)을 사용하였다. X선

소스는 Cu target, 파장은 1.5412 \AA , 전류는 200 mA, 가속전압은 45 kV를 사용하였다. 분석범위는 $2\theta = 25^\circ \sim 55^\circ$ 에서 시편의 회절피크를 분석하였다. TiO_2 의 박막 두께 측정하기 위해서, 엘립소미터(Ellipso Technology사, Spectroscopic Ellipsometer-SE-F)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 실리콘 웨이퍼 기판 위에 서로 다른 두께의 TiO_2 를 원자층 증착법으로 증착한 뒤 같은 사이클 동안 Pt를 증착하고 전계방출형 주사 전자 현미경을 사용하여 분석한 결과이다. 그림 1(a)에서 나타난 것과 같이 SiO_2 위에서는 박막이 완벽하게 연속적이지 않고, 부분적으로 이어진 모습을 보였다. 그에 반해 같은 사이클 동안 증착된 Pt의 TiO_2 위에서의 표면 형태는 거의 100%의 연속성을 보이고 있다(그림 1(b) - 1(d)). 정리된 표면 덩힘률 값은 TiO_2 의 두께에 따라 그림 1(e)에 나타나 있다. SiO_2 위에서의 Pt 박막의 표면 덩힘률은 66%으로 얻어졌으며, TiO_2 의 두께가 5 nm, 10 nm, 20 nm의 변화에도 Pt의 표면 형상은 거의 변화가 없으며 모두 95% 이상의 높은 값을 나타내었다. 앞선 결과에서는 O_2 를 반응물로 사용하여 서로 다른 두께의 TiO_2 위에 증착된 Pt는 서로 다른 표면 덩힘률(5% ~ 69%)을 보였다⁴⁾. 일반적으로라면, 원자층 증착법의 증착 특성은 표면 특성에만 영향을 받기 때문에 표면 물질의 두께가 달라도 같은 형태의 박막이 증착되었을 것이다. 그러나 서로 다른 두께의 TiO_2 의 phase가 amorphous에서 anatase로 달랐기 때문에 표면에서의 Pt 전구체 흡착이 바뀌었을 것이라 예상 되었다⁴⁾. 그러나 본 연구에의 결과는 앞선 보고와는 다르게 서로 다른 두께의 TiO_2 위에서 거의 비슷한 값의 표면 덩힘률을 보였다.

그림 1의 시편의 면저항을 측정하여 그림 2에 나타내었다. TiO_2 의 두께가 들어가면서 Pt의 면저항 값은 지속적으로 감소하였다. 5 nm TiO_2 위에 증착된 Pt의 면저항은 208 mW/sq. 에서 20 nm TiO_2 위에서는 67 mW/sq. 으로 감소하였다. Pt의 증착 사이클은 134사이클로 모든 시편에서 일정하게 유지하였기 때문에, TiO_2 기판 위에서는 같은 양과 두께의 Pt가 증착 될 것으로 예상되었다. 더불어, 그림 1의 결과를 보면, 서로 다른 두께의 TiO_2 위에서 표면 덩힘률이 모두 100%에 가까운 비슷한 값을 보였기 때문에 유사한 면저항이 나올 것이라 생각되었지만, 실험결과는 TiO_2 두께에 따라 변하는 면저항 결과를 보여주고 있다. 이에 대한 이유는 증착

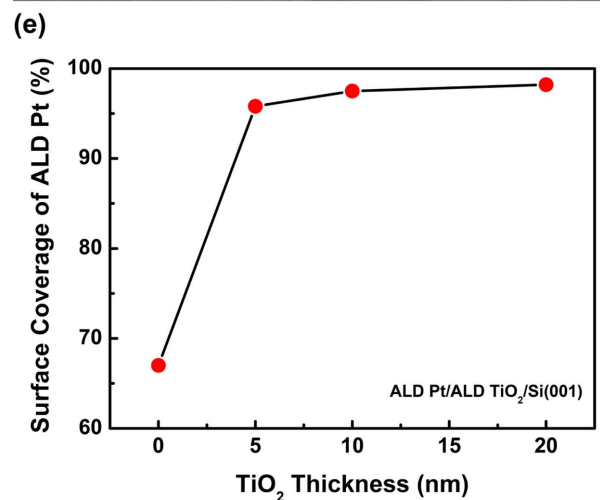
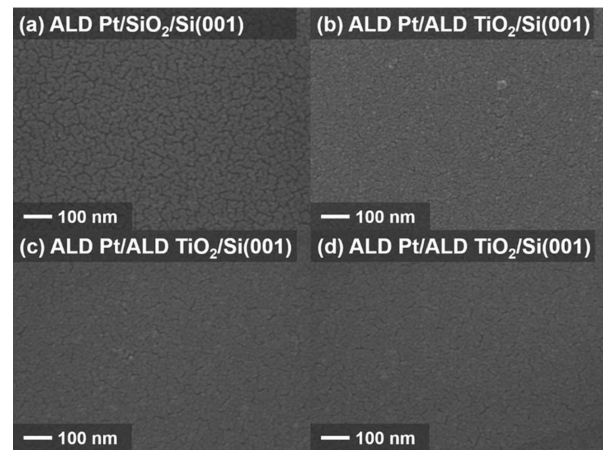


Fig. 1. SEM images of ALD Pt deposited on TiO_2 substrates with different thicknesses. (a) 0 nm, (b) 5 nm, (c) 10 nm, and (d) 20 nm of TiO_2 thicknesses. The cycle number of ALD Pt was set to be 134 cycles for all substrates.

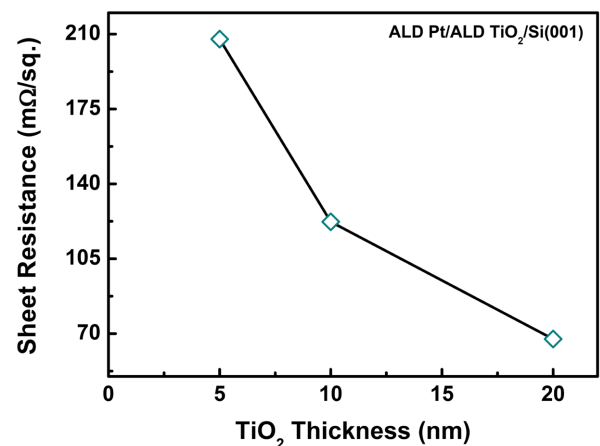


Fig. 2. Sheet resistances of ALD Pt deposited on TiO_2 substrates.

된 Pt의 두께 변화나, 혹은 Pt 박막 내의 화학 조성의 변화에 의한 두 가지 이유로 생각해 볼 수 있다. 그러나 그림 3의 EDS결과에서 보이는 것과 같

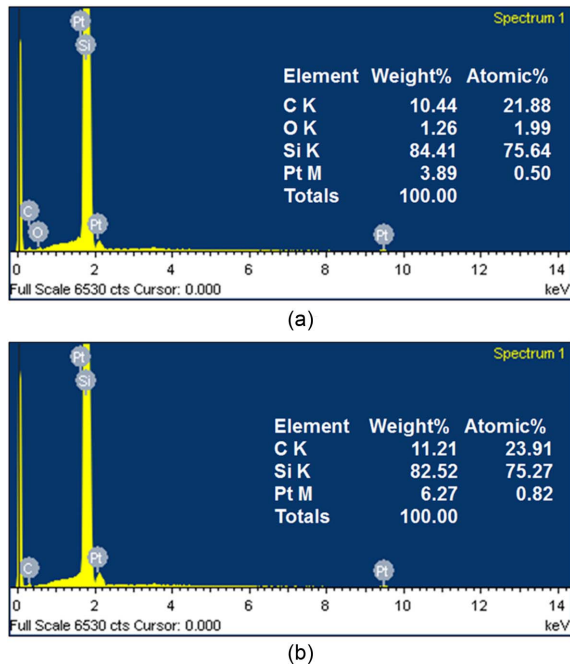


Fig. 3. EDS spectra of ALD Pt deposited on (a) 5 nm and (b) 20 nm TiO₂ substrates.

이, 서로 다른 두께의 TiO₂ 위에서 증착된 Pt는 표면 탄소 불순물과 기판 Si를 제외하고 거의 순수한 Pt로 이루어진 것을 알 수 있다. 따라서 면 저항의 감소는 화학 조성의 변화가 아닌, Pt의 두께 감소에 의한 것으로 생각되었다.

그림 4(a)는 HR-XRD로 분석된 Pt 박막의 스펙트럼이다. Si기판의 XRD peak를 제외하고는 Pt (111) peak만 39.82°에서 발견되었고, 이는 앞선 보고에서 Pt의 phase의 분석결과와 일치한다^{4,5}. 해당 전구체를 사용하여 증착된 Pt는 Pt (111) peak이 주도적으로 나타나며, out-of-plane상에서는 정렬되어 있지만 in-plane상에서 정렬되어 있지 않은 형태의 구조를 지닌 것으로 알려져 있다⁶. Pt (111) peak의 intensity는 TiO₂의 두께가 5 nm, 10 nm, 20 nm까지 증가하면서 같이 증가하는 경향을 보여준다. 이는 그림 2의 면 저항 결과의 경향과 반대의 경향을 보이고 있다. XRD peak의 intensity는 crystallinity와 증착된 박막의 절대적인 양에 비례하게 된다. 같은 조건에서 증착된 Pt의 crystallinity가 같다고 생각한다면, 서로 다른 XRD peak의 intensity는 두께의 변화로 생각할 수 있다.

그림 4(b)는 XRD결과로부터 Scherrer's Formula 식 (1)을 이용하여 계산된 grain size의 결과다⁷.

$$d = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B} \quad (1)$$

여기서 d는 grain의 size, λ는 X선 파장, q는 Bragg

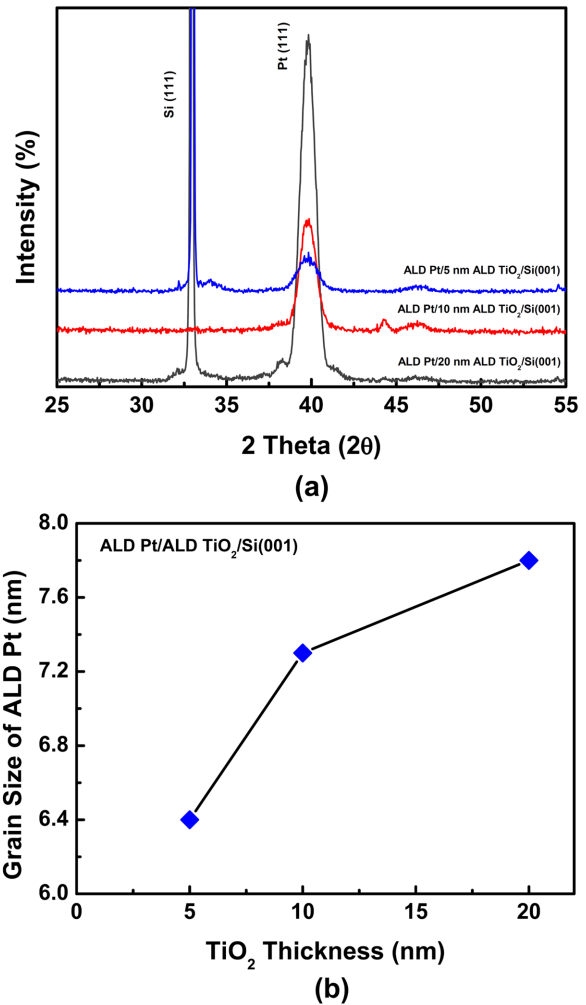


Fig. 4. (a) HR-XRD spectra of ALD Pt on TiO₂ and (b) grain size of ALD Pt calculated from XRD data.

angle, B는 peak intensity 높이 1/2 지점의 폭(full width at half maximum, FWHM)이다. Grain의 size는 TiO₂의 두께가 늘어감에 따라 같이 증가 하였으며, 5 nm, 10 nm, 20 nm 두께의 TiO₂위에 증착된 Pt의 grain size는 각각 6.4 nm, 7.3 nm, 7.8 nm이다. grain size는 박막과 기판의 종류, 성장 온도, 압력, 전구체 종류 등 다양한 공정 변수에 의해 달라질 수 있지만, 50 nm이하 두께의 박막에서 grain size는 그 박막의 두께와 비슷한 값을 보인다. 더불어, 앞선 Pt ALD 보고 결과에 보면 XRD peak로부터의 grain size와 두께가 거의 유사한 것을 알 수 있다⁴. Pt 원자층 증착의 성장속도가 0.6 Å/cycle이며, 134 cycle을 증착하였기 때문에 nucleation incubation이 없는 상태에서 예상 되는 Pt의 두께는 8 nm이다. 이와 비교 했을 때 20 nm TiO₂위에서는 매우 유사한 값을 보였지만, TiO₂의 두께가 얇은 시편에서는 낮은 값을 보였다.

앞선 보고에서 O₂를 반응물로 사용한 경우 같은

사이클 동안 증착한 Pt이지만 매우 큰 표면 덮힘률 변화를 보였다⁴⁾. 그러나 O₃ 반응물을 사용한 본 연구에서는 TiO₂의 두께가 변화함에도 불구하고, 표면 덮힘률의 값은 거의 100% 비슷한 결과를 보였다. 이는 높은 O₃ 반응물의 반응성에 의한 것으로 생각되며, Pt 전구체의 흡착과 반응을 촉진 시킨 것으로 생각된다. O₂ 반응물의 경우 표면 TiO₂의 phase에 의한 흡착 차이에 영향을 받았기 때문에 TiO₂ 두께에 따라서 Pt의 표면 덮힘률 차이를 보였지만⁴⁾, O₃ 반응물의 경우 반응물 자체의 반응성이 크기 때문에 표면 TiO₂의 phase의 영향을 덜 받은 것으로 판단된다. 높은 반응성의 O₃ 반응물은 TiO₂ 표면을 활성화 시켜서 Pt 전구체의 흡착을 촉진시키고, 그로 인해 핵 생성율을 높여 초기 성장에서도 높은 표면 덮힘률을 보일 수 있게 했다. HR-XRD 결과에서부터 얻어진 Pt의 두께 차이는 높은 O₃ 반응성에도 불구하고 미미하게나마 TiO₂ phase효과가 작용하는 것으로 설명할 수 있다. 다시 말하면 O₃ 반응물에 의한 높은 반응성으로 표면 덮힘률이 매우 높지만 여전히 얇은 두께에서는 amorphous TiO₂가 형성되어 두꺼운 두께의 anatase TiO₂보다는 낮은 핵 생성율을 보인다. 따라서 최종적인 Pt의 두께의 미세한 차이가 생겼다. 면 저항의 변화는 Pt의 두께 차이로 부분적으로 설명 가능하나, 다른 영향을 고려해야만 큰 면 저항 차이를 설명할 수 있을 것으로 판단된다. 이에 대한 자세한 분석은 후속 연구에서 진행 될 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 MeCpPtMe₃ 전구체를 사용한 Pt에서 반응 가스를 O₂ 대신에 오존 O₃을 사용하여 전구체와의 반응성을 높이고, TiO₂ 표면 물질을 사용하였다. 이는 원자층 증착의 핵 생성율을 증가시켜 얇은 두께의 연속적인 Pt 박막 제작을 가능하게 하였다. 300°C에서 서로 다른 두께의 TiO₂ 기판 위에서 Pt 원자층 증착을 진행하여 Pt 박막을 제조하고, 형성된 박막의 성장특성을 다양한 변수에 따라 확인하였다. 서로 다른 두께의 TiO₂의 phase가 amorphous에서 anatase로 달랐기 때문에 표면에서의 Pt 전구체 흡착이 바뀌었을 것이라 예상되었다. 그러

나 본 연구에의 결과는 앞선 보고와는 다르게, 서로 다른 두께의 TiO₂위에서 거의 비슷한 값의 표면 덮힘률을 보였다. 면 저항에서는 TiO₂의 두께가 5 nm, 10 nm, 20 nm인 시편에서 표면 덮힘률이 거의 100%로 비슷했기 때문에 유사한 면 저항이 나올 것이라 생각되었다. 하지만, TiO₂의 두께 감소에 따른 면 저항의 감소가 관찰되었고, HR-XRD에서도 Pt (111) peak의 intensity는 TiO₂의 두께가 5 nm, 10 nm, 20 nm까지 증가하면서 같이 증가하는 경향을 보여주었으며, 면 저항 결과의 경향과 유사한 결과가 나타났다. 기존에 연구된 보고에 따르면 CNT에 고분자와 Pt를 이용한 촉매/전극층을 합성을 하였지만⁸⁾, 본 연구에서 선보인 TiO₂위에서의 ALD Pt의 균일하고 빠른 핵생성의 특성으로 인한 결과는 금속 원자층 증착의 초기 성장 및 표면에서의 핵 생성에 대해서 설명하는데 유용할 뿐만 아니라, 연료전지, 태양 전지 등, 광범위한 응용 분야에 널리 사용될 수 있다.

후 기

위 논문은 인천대학교 2013년 자체연구비(신임교수 연구과제) 지원에 의하여 연구되었습니다.

References

1. H. Kim, H-B-R. Lee, W. -J. Maeng; *Thin Solid Films*. **517**, (2009), 2563.
2. M. A. Mamun, D. Gu, H. Baumgart, and A. A. Elmstafa; *Surface and Coatings Technology*. **265**, (2015), 185.
3. S M. George; *Chem. Rev.* **110**, (2010), 111.
4. H-B-R Lee, and S F. Bent; *Chem. Mater.* **24**, (2012), 279.
5. J. E, Lim, J. K, Jeong, K. H. Ahn, H. J. Kim, and C. S. Hwang; *J. Mater. Res.* **19**, (2004), 460.
6. S M. Geyer, R. Methapanon, R. Johnson, S. Brennan, M F. Toney, B. Clemens and S. Bent; *J. Appl. Phys.* **116**, (2014), 064905.
7. J. S. Lee and H. S. Lee; *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **18**, (2007), 41.
8. I. Hafez, M. Berber, T. Fujigaya and N. nakashima; *Scientific Reports*. **4**, (2014), 6295.