

Remote plasma를 이용한 TiO<sub>2</sub> 박막 증착 및 특성분석

안경호, 송소영, 박동화  
 인하대학교 화학공학과

The characteristics of TiO<sub>2</sub> thin film deposited by remote plasma

Kyoung-ho Ahn, So-young Song, Dong-wha Park  
 Department of Chemical Engineering, Inha University

## 서론

최근 반도체 산업이 급속도로 발전함에 따라 시스템의 성능향상이 필연적이며 그 핵심 부품인 트랜지스터의 고집적화, 초고속화 및 초절전화가 요구되고 있다. 반도체 소자의 주류를 이루고 있는 Si MOSFET(Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) 공정에 있어서, 트랜지스터의 밀도와 속도를 증가시키기 위하여 트랜지스터의 크기는 줄어들게 되었다. 기존의 실리콘 산화막은 기억소자 cell이 차지하는 면적이 감소되면 단위 면적당 전용량이 작아져 소자로서의 역할을 할 수 없게 된다. 특히 tunneling current와 결함 밀도의 급격한 증가로 인한 작동시간의 감소로 30Å 이하로는 두께를 낮추기가 어렵게 되었다[1,2].

이와 같은 한계를 극복하기 위하여 유전상수가 크고 누설전류와 계면 상태 밀도가 적은 새로운 유전재료의 연구가 활발히 연구되고 있다. 여기에는 TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BST, PZT등이 있는데, 요즘 관심의 대상이 되고 있는 물질이 TiO<sub>2</sub>이다.

금속 산화물 증착방법으로는 고온 chloride CVD, 저온 MOCVD, reactive r.f. sputtering과 electron beam evaporation 등이 있다. 이 중에서 MOCVD 공정은 높은 증착 속도, 대면적 균일도(large area uniformity), 우수한 층덮임(step coverage), 조성제어의 용이성과 저온 공정 등의 잇점을 가지고 있어 많은 각광을 받고 있다[3].

본 연구에서는 저온에서의 우수한 박막을 제조하기 위하여 TTIP를 이용하여 LPCVD와 remote-PECVD법으로 TiO<sub>2</sub> 박막을 증착하고 증착된film의 특성분석을 수행하였다. 또한 증착조건하에서의 기상반응 기구를 in-situ FTIR을 이용하여 살펴보았다

## 실험

FT-IR spectrometer를 장착한 CVD장치를 Fig. 1에 나타내었다. 여러 조건하에서 전구체의 농도변화는 Lambert-Beer법칙에 따라 흡수 peak의 면적을 이용하여 나타내었다.

bubbler의 온도는 50℃, 도입부 관은 60℃로 유지되었다. carrier gas는 N<sub>2</sub>를 사용하고, 반응첨가 gas는 O<sub>2</sub>를 사용하였다. O<sub>2</sub> plasma는 13.56 MHz RF power를 이용하여 발생되어 증착과 기상반응을 수행하는 반응기로 도입되었다.

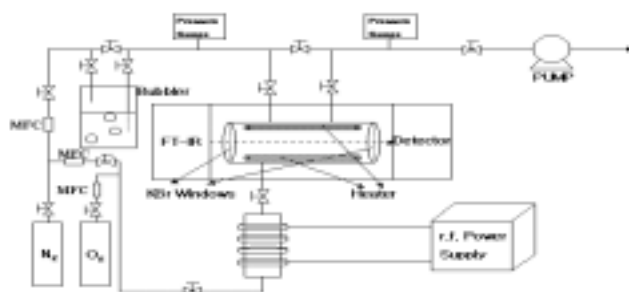


Fig. 1 Schematic diagram of the LPCVD and PECVD apparatus with an FT-IR spectrometer.

Table. 1은 기상분석과 증착조건을 나타내었다.

기판은 n-type Si(100) wafer를 사용하였고, 증착을 수행하기 전에 변형된 RCA method ((a) dipping in  $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$  solution (10 min), D.I. water rinse (b) dipping in  $\text{HF} / \text{H}_2\text{O} = 1 : 7$  solution(30 sec), D.I. water rinse.)를 사용하여 cleaning을 거친후 반응기에 도입되었다.

박막의 두께와 굴절률은 Ellipsometer, 결정구조는 GIAXRD, 표면형태는 AFM으로 관찰하였다.

Table. 1 Experimental conditions

Deposition		In situ FT-IR	
Deposition temperature	160 - 420°C	Cell temperature	300 - 600°C
Pressure	1Torr	Pressure	1Torr
Substrate	n-type Si(100)	Resolution	4 $\text{cm}^{-1}$
Precursor	TTIP/ $\text{O}_2$ (20ccm)	Range of wavenumbers	4000 - 400 $\text{cm}^{-1}$
Bubbler temperature	50°C	Detector	DTGS
Carrier gas	$\text{N}_2$ (10ccm)	Scans	50scans
RF power	20W		

## 결과 및 고찰

Gladfelter et al[4]은 TTIP를 사용한  $\text{TiO}_2$  반응 기구를 다음과 같이 나타내었다.

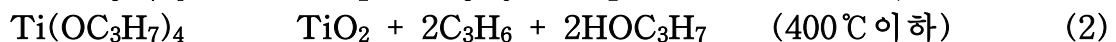
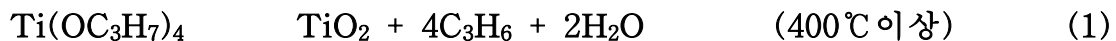


Figure. 2(a), (b), (c)는 반응 분위기에 따른 TTIP의 농도 변화를 나타내는 그림이다.

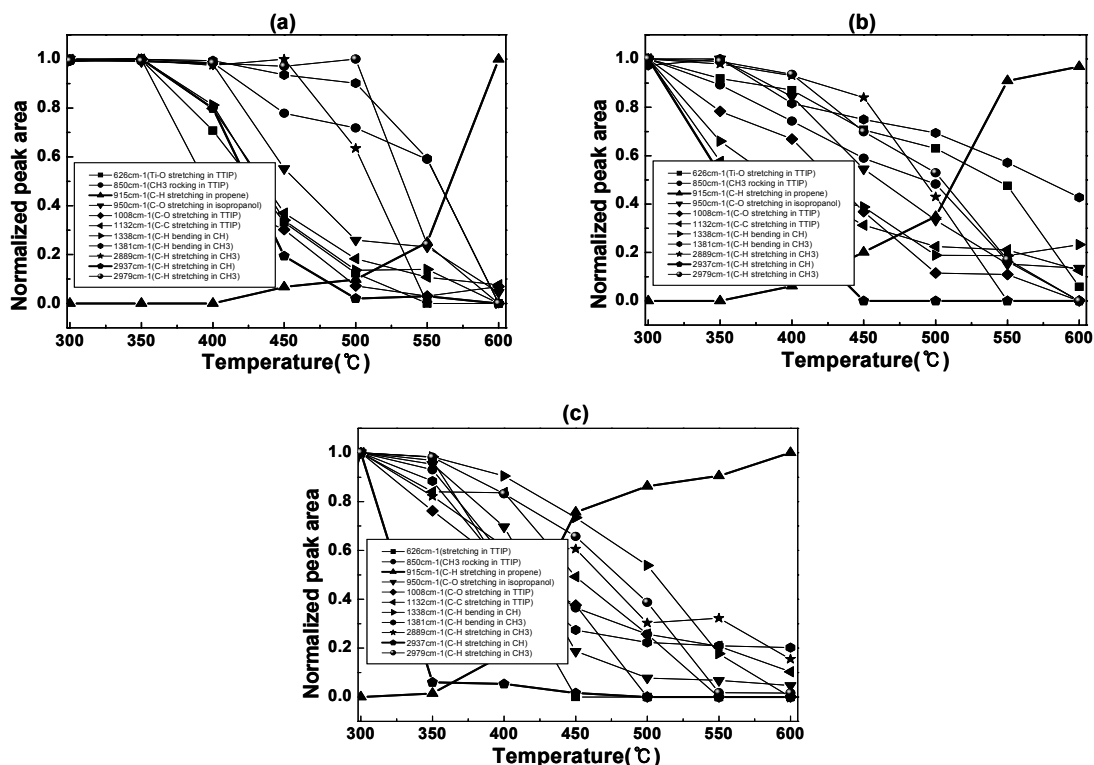


Fig. 2 Temperature dependence of the normalized IR peak area of TTIP in different ambient.

(a) TTIP/ $\text{N}_2$ , (b) TTIP/ $\text{N}_2/\text{O}_2$  and (c) TTIP/ $\text{N}_2/\text{O}_2$  (plasma)

이 결과에서 O<sub>2</sub> plasma 분위기에서는 다른 것 보다 저온에서 빠른 분해와 propene이 형성됨을 관찰할 수 있다. propene의 생성은 TiO<sub>2</sub> 증착을 확인할 수 있는 중요한 부산물이다. propene의 생성온도는 570°C(TTIP/N<sub>2</sub>), 510°C(TTIP/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>), 420°C(TTIP/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>plasma)로 나타났다.

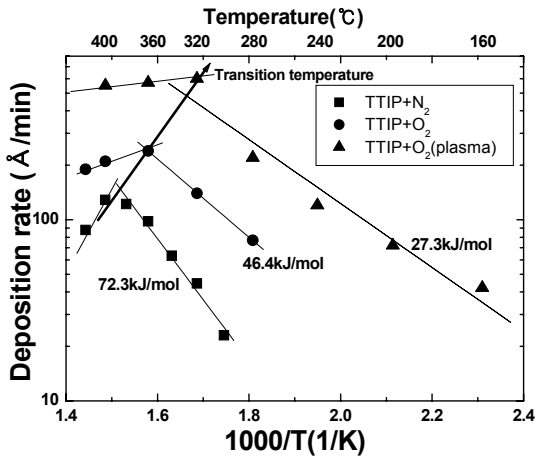


Fig. 3 Arrhenius plot for growth rate of TiO<sub>2</sub> by LPCVD and PECVD using TTIP as a function of temperature.

Figure. 3는 여러 조건 하에서 증착 속도에 대한 Arrhenius plot을 나타낸 결과이다. 이 결과는 Figure. 2의 기상분해 결과와 잘 일치함을 보인다. 또한 remote plasma CVD는 thermal CVD에 비하여 증착 반응의 열적 의존성이 작음을 나타내고 이것은 저온 증착이 가능하다는 것을 의미한다. Figure. 4는 증착된 박막의 굴절률을 나타낸다. 이 결과에서 굴절률은 2.57로 bulk TiO<sub>2</sub>와 큰 차이를 보이지 않았다. 이것은 박막이 높은 광학특성을 가진 것을 의미한다. 그리고 LPCVD로 증착된 박막이 remote plasma로 증착된 박막에 비해 굴절률은 더 높게 나타났다. 이런 현상은 PECVD 박막 밀도가 낮음을 나타낸다. 증착된 박막의 XRD결과를 Figure. 5에 나타내었다.

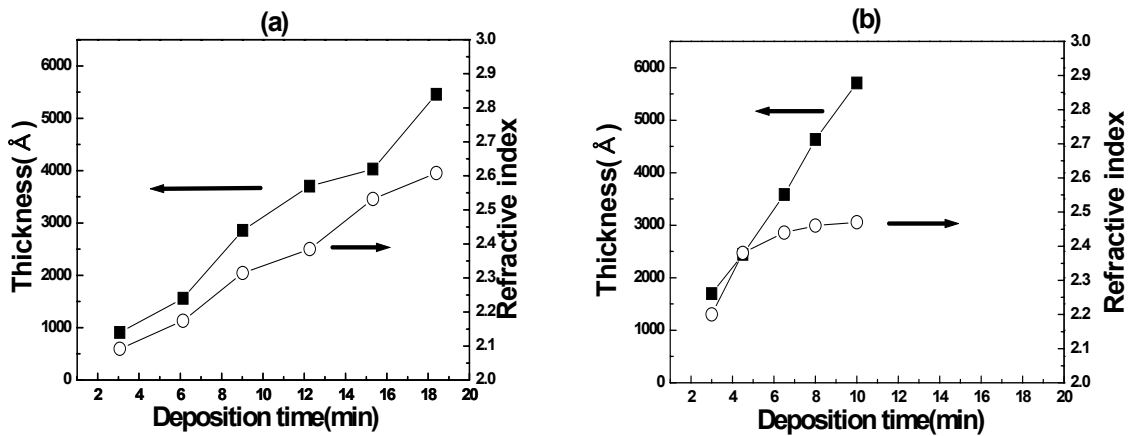


Fig. 4 Thickness and refractive index as a function of deposition time.  
(a) TTIP/O<sub>2</sub> (at 350°C) and (b) TTIP/O<sub>2</sub> plasma (at 350°C)

Table. 2 Annealing effect (O<sub>2</sub> ambient, 600°C, 1hr)

		160도	200도	240도
As - deposited	Thickness (Å)	420	720	1200
	Refractive index	1.85	1.90	2.01
Post annealing	Thickness (Å)	330	450	631
	Refractive index	2.32	2.33	2.33

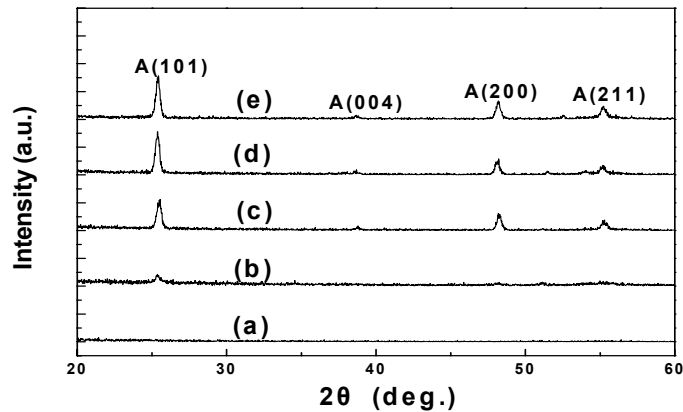


Fig. 5 XRD spectra of  $\text{TiO}_2$  films deposited at different conditions

(A : anatase phase, Thickness : 2000 Å, Plasma power : 20W).

(a) PECVD (200°C) (b) PECVD (280°C) (c) PECVD (350°C)

(d) LPCVD (280°C) and (e) LPCVD (350°C)

이 결과에서 PECVD 박막의 결정화도가 낮게 나타났다. 여기서 capacitively-coupled PECVD[3]를 이용하여 증착된 박막 보다는 높은 결정화도를 보였고, 이것은 remote plasma의 형태가 ion bombardment를 감소시킬 수 있다는 것을 의미한다.

Table. 2는 PECVD 박막의  $\text{O}_2$  분위기에서의 열처리 결과를 나타낸다. 여기서 열처리 결과 박막의 굴절률과 밀도가 증가함을 알 수 있었다.

## 결론

In-situ FTIR을 이용하여 LPCVD와 PECVD- $\text{TiO}_2$  박막 증착에 대한 반응 기구를 살펴보았다.  $\text{O}_2$ 와  $\text{O}_2$  plasma는 TTIP내의 C-H 결합의 분해를 촉진시켜 증착속도를 증가 시켰다. 그리고 증착속도를 통한 arrhenius plot에서 활성화에너지(TTIP/ $\text{N}_2$  : 72.3kJ/mol, TTIP/ $\text{N}_2/\text{O}_2$  : 46.4kJ/mol, TTIP/ $\text{N}_2/\text{O}_2$ plasma : 27.3kJ/mol)를 얻을 수 있었다. 그리고,  $\text{O}_2$  plasma 분위기하에서의 LPCVD 결과의 세배 정도인 최대 580 Å/min(320°C)를 얻었다. 박막의 굴절률은 LPCVD(max. 2.84), PECVD(max. 2.47) 값을 얻을 수 있었고, 280°C의 낮은 온도에서 A(101)구조의 박막을 얻을 수 있었다.

## 참고문헌

1. H. Shin, M.R. Guire, A.H. Heuer, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3311.
2. J. Yan, D.C. Glimmer, S. A. Campbell, W.L. Gladfelter, P.G. Schmid, J. Vac. sci. Technol, B14 (1996) 1706.
3. S.S. Huang and J. S. Chen, J. Mater. Sci, : Mater. Electro. 13 (2002) 17.
4. C.P. Fictorie, J. F. Evans and W.L. Gladfelter, J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 1108