(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0051574
(43) 공개일자 2014년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/34 (2006.01) *C23C 14/14* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0117762
(22) 출원일자 2012년10월23일
심사청구일자 2012년10월23일

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
이봉주
광주광역시 북구 유림로 175, 114동 203호 (동림동, 삼익아파트)
정진
광주 북구 양산택지소로 20, 108동 2302호 (본촌동, 현진에버빌아파트)
(74) 대리인
이재량

전체 청구항 수 : 총 2 항

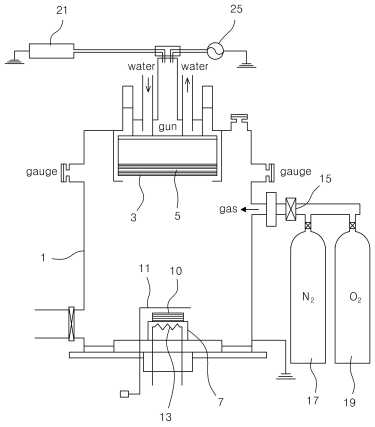
(54) 발명의 명칭 **니오븀이 도핑된 티타니아 박막의 증착방법**

(57) 요 약

본 발명은 니오븀이 도핑된 티타니아 박막의 증착방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 Nb-Ti 합금타켓을 이용하여 기판의 표면에 니오븀이 도핑된 티타니아 박막을 증착하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 니오븀이 도핑된 티타니아 박막의 증착방법은 Nb-Ti 합금타켓을 진공챔버 내부에 장착하는 장착단계와, 진공챔버 내부에 질소와 산소를 유입시킨 후 서퍼터링하여 상기 진공챔버의 내부에 설치된 기판에 니오븀이 도핑된 티타니아 박막을 증착하는 증착단계를 포함한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

Nb-Ti 합금타켓을 진공챔버 내부에 장착하는 장착단계와;

상기 진공챔버 내부에 질소와 산소를 유입시킨 후 서퍼터링하여 상기 진공챔버의 내부에 설치된 기판에 니오븀이 도핑된 티타니아 박막을 증착하는 증착단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 니오븀이 도핑된 티타니아 박막의 증착방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 증착단계는 상기 질소와 상기 산소를 동일 부피비로 유입시킨 후 상기 기판을 450 내지 500℃로 유지한 상태에서 200W 파워로 1 내지 4시간 동안 서퍼터링하는 것을 특징으로 하는 니오븀이 도핑된 티타니아 박막의 증착방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 니오븀이 도핑된 티타니아 박막의 증착방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 Nb-Ti 합금타켓을 이용하여 기판의 표면에 니오븀이 도핑된 티타니아 박막을 증착하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 플라즈마는 박막의 제작과 가공에 필요한 가장 중요한 기술 중의 하나로서 특히 나노기술에 대한 관심이 급증함에 따라 그 응용범위가 나노 크기의 박막의 증착이나 식각 같은 플라즈마 공정(plasma processing)은 더욱 중요한 첨단 기술로 기대를 받고 있다.

[0003] 나노 소자 제작을 위한 박막 증착, 식각, 표면 개질에 있어서 플라즈마는 중요한 연구가 되어 가고 있다. 수십 나노미터 이하의 정밀도는 플라즈마의 도움이 없이는 불가능하다. 따라서 미래의 모든 전자소자들은 플라즈마 공정에 의존할 것이라고 해도 과언이 아니다.

[0004] 한편, 니오븀(Nb)이 도핑된 티타니아(TiO_2) 박막은 투명전극, 태양전지, 가스센서 등에 많이 이용되어 연구가 이뤄지고 있다. 티타니아 박막을 형성하기 위한 방법으로 건식 박막코팅 공정이 적용될 수 있는데, 건식 박막코팅 공정은 크게 PVD법과 CVD법으로 나눌 수 있다.

[0005] CVD법은 1200℃ 이상의 높은 공정온도, 정밀한 공정제어의 어려움 그리고 전구체 제조가 어렵다는 문제점이 있다. 이에 반해 PVD(Physical Vapor Deposition)법은 오염원 배출이 전혀 없는 친환경적인 공정이며 정밀한 공정제어가 가능하고 우수한 부착력과 내마모성을 가진다.

[0006] PVD법 중 서퍼터링(sputtering)법은 공정이 단순하고 낮은 기판온도에서 증착되기 때문에 열응력을 최소화할 수 있고, 제조된 티타니아 박막은 낮은 기판온도에서 증착속도가 비교적 커서 화학증착법(CVD)으로 제조된 티타니아 박막에 비하여 안정한 것으로 알려져 있다.

[0007] 하지만, 박막이 광학소자나 광센서 등에 이용되려면 박막의 물리적 및 광학적 특성이 중요하다. 타 금속이 첨가된 티타니아 박막은 서퍼터링법에 의한 증착시 조성제어가 어려워 박막의 특성이 균일하지 못하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 개선하고자 창출된 것으로서, Nb-Ti 합금타켓을 이용하여 니오븀이 도핑된 티타니아 박막의 증착방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 우수한 특성을 갖는 박막을 형성할 수 있는 증착시간 및 온도 조건을 파악하여 균일한

박막 특성을 갖는 증착방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 니오븀이 도핑된 티타니아 박막의 증착방법은 Nb-Ti 합금타켓을 진공챔버 내부에 장착하는 장착단계와; 상기 진공챔버 내부에 질소와 산소를 유입시킨 후 서퍼터링하여 상기 진공챔버의 내부에 설치된 기판에 니오븀이 도핑된 티타니아 박막을 증착하는 증착단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 증착단계는 상기 질소와 상기 산소를 동일 부피비로 유입시킨 후 상기 기판을 450 내지 500℃로 유지한 상태에서 200W 파워로 1 내지 4시간 동안 서퍼터링하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0012] 상술한 바와 같이 본 발명에 의하면 Nb-Ti 합금타켓을 이용하여 Ti과 Nb의 조성비를 정밀하게 제어하여 니오븀이 도핑된 티타니아 박막을 증착할 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 증착온도와 증착 시간을 조절하여 광학적 특성과 구조적 특성을 개선하여 투명전극, 태양전지, 센서 등의 재료로 유용하게 이용될 수 있는 박막 증착방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명에 적용된 하향 증착식 스퍼터링 장치를 개략적으로 나타낸 구성도이고,

도 2는 실시 예들의 박막의 XRD패턴을 나타내는 그래프이고,

도 3 내지 도 8은 실시 예들의 박막을 나타낸 SEM 사진이고,

도 9는 실시 예들의 박막의 광학적 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 니오븀이 도핑된 티타니아 박막의 증착방법에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0016] 본 발명은 RF(Radio-Frequency) 스퍼터링(sputtering)방법을 이용하여 증착 대상물인 기판에 니오븀(Nb)이 도핑된 티타니아(TiO_2) 박막(이하, Nb-TiO_2 박막)을 형성한다.

[0017] 먼저, 스퍼터링에 사용할 타켓으로 Nb-Ti 합금타켓을 준비한다.

[0018] Nb-Ti 합금타켓은 니오븀(Nb)과 티타늄(Ti)이 혼합된 합금(이하, Nb-Ti 합금)을 이용하여 제작한다. 일 예로, 니오븀과 티타늄을 진공용해하여 Ti 97 내지 99중량%, Nb 1 내지 3중량% 비율로 혼합된 Nb-Ti 합금타겟을 제조할 수 있다. 이와 같이 합금 소재를 이용하면 티타늄과 니오븀의 비율을 용이하게 조절할 수 있는 장점을 갖는다. Nb-Ti 합금타겟을 이용하여 기판의 표면에 형성된 박막의 티타늄과 니오븀의 비율은 Nb-Ti 합금타겟의 티타늄과 니오븀의 비율에 의해 결정된다.

[0019] Nb-Ti 합금타겟 제조를 위해 진공아크용해방식을 적용할 수 있다. 진공아크용해방식은 용융시키고자 하는 니오븀과 티타늄을 진공용해로에 장입한 후 진공 또는 불활성 가스 분위기에서 아크를 발생시켜 진공용해로에서 금속을 용융시키는 방법이다. 용융된 금속은 주형에서 잉곳 형태로 만들고 선반 등의 가공기계를 이용하여 타겟으로 사용하기 적절한 모양과 크기로 가공한다.

[0020] 이와 같이 Nb-Ti 합금타겟을 이용하여 박막을 형성하는 경우 티타늄과 니오븀의 조성비를 정밀하게 조절할 수 있다. 반면에, Nb-Ti 합금타겟을 사용하지 않고 Ti타켓과 Nb타겟을 동시에 스퍼터링하여 기판의 표면에 박막을 증착할 수 있으나, 이 경우 조성비를 정밀하게 컨트롤하기가 매우 어렵다.

[0021] 상술한 Nb-Ti 합금타켓이 준비되면, 하향 증착식 RF 스터퍼링 장치를 이용하여 박막을 기판의 표면에 증착한다.

[0022] 본 발명에 적용된 하향 증착식 RF 스터퍼링 장치를 도 1에 나타내고 있다. 도 1을 참조하면, 스퍼터링 장치는 진공챔버(1)의 내부 상부 측에 설치된 Nb-Ti 합금타켓(3)과, Nb-Ti 합금타켓(1)으로부터 하방으로 70mm 떨어진 위치에 설치된 기판홀더(7)와, 기판홀더(7) 위에 장착되어 박막이 증착되는 기판(10)과, 기판홀더(7)에 설치된 히터(13)를 포함한다. 그리고 RF 전압을 인가하기 위한 전원 공급부(21)와, RF플라즈마 조절기(25)와, 박막 증

착을 위해 불활성 가스와 반응성 가스를 공급하기 위해 진공챔버(1)와 가스공급관으로 연결된 가스저장붐베(17)(19)가 함께 구비된다. 그리고 Nb-Ti 합금타켓(3) 내부에는 보자력이 대단히 큰 원반형 영구자석(5)을 내장하여 플라즈마 상태에서 반응 기체를 한 군데로 집중시켜 진공 중 높은 플라즈마 밀도를 얻을 수 있도록 한다. 기판(10)은 순도 99.99%인 규소로 이루어진 웨이퍼를 이용할 수 있다.

[0023] 진공챔버(1)의 내부에 Nb-Ti 합금타켓(3)을 장착한 후 기판홀더(7)에 기판(10)을 장착한다.

[0024] 기판(10)을 기판홀더(7)에 장착하기 전에 기판(10)의 표면에 존재하는 유기 및 무기물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 초음파 세척기에 15분 동안 세척한 다음 탈이온수로 세척한 후 질소 가스로 세정한다.

[0025] 그리고 진공펌프를 사용하여 진공챔버(1)의 내부 압력을 2×10^{-6}torr까지 낮춘 후 진공챔버 내부로 증착에 필요한 가스를 주입하여 진공챔버(1)의 내부 압력을 400mtorr로 유지시킨다. 증착에 필요한 가스로서 Nb-Ti 합금타켓(3)과 반응하여 타켓(3) 물질을 원자상태 또는 분자상태로 만들기 위한 불활성 가스와, 원자상태 또는 분자상태의 타겟물질과 반응하여 기판(10)에 박막을 형성하기 위한 반응성 가스이다. 불활성 가스로 질소를, 반응성 가스로 산소를 이용한다.

[0026] 본 발명에서는 진공챔버(1)의 내부로 산소 및 질소가스를 주입하되 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피 비는 동일하게 조절한다. 가령, 유량조절기(15)를 통해 단위 시간당 진공챔버(1) 내부로 유입되는 산소와 질소의 부피는 각각 10sccm으로 조절한다.

[0027] 상기와 같이 산소 가스와 질소 가스를 동일 부피 비로 조절하여 진공챔버(1) 내에 주입한 후 전원공급부(21)에서 RF 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시킨다. 바람직하게는 플라즈마 형성 후 플라즈마가 안정된 상태가 되면 Nb-Ti 합금타켓 표면의 불순물을 제거하기 위해 20분 동안 프리 서퍼터링(pre sputtering)한다. 이 경우 불순물이 기판(10)의 표면에 증착되는 것을 방지하기 위해 기판(10)이 장착된 기판홀더(7)의 셔터(11)를 닫은 채 프리 서퍼터링한다.

[0028] 프리 서퍼터링 후 셔터(11)를 제거한 후 서퍼터링하여 기판(10)에 박막을 증착한다. 증착은 히터(13)를 이용하여 기판(10)을 450 내지 500℃로 유지한 상태에서 200W 파워로 1 내지 4시간 동안 서퍼터링한다. 박막의 증착시 영구자석에 의해 플라즈마가 집중된 상태에서 질소가스가 타겟 물질을 원자 또는 분자상태로 만들고, 산소 가스에 의해 원자상태 또는 분자상태의 티타늄이 산화되어 증착 대상물인 기판의 표면에 박막이 증착된다. 합금타겟에 함유된 니오븀은 티타늄에 비해 미량이므로 대부분의 산소는 티타늄과 반응하여 TiO_2를 형성하고, 니오븀은 TiO_2에 도핑된 형태로 박막에 함유된다.

[0029] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 본 발명의 실시예를 제시하나, 하기 실시 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시 예에 한정되는 것은 아니다.

[0030] (실시예)

[0031] 도 1에 도시된 바와 같이 하향 증착식 RF-sputtering 장치를 사용하여 기판의 표면에 박막을 증착하였다.

[0032] 박막 증착에 적용된 타겟으로 Ti:Nb이 98:2의 중량비로 혼합된 Nb-Ti합금타겟(길이: 102 mm, 직경 6.35 mm)을 이용하였다. 그리고 기판은 p-타입 실리콘 웨이퍼를 이용하였다.

[0033] 기판의 표면에 존재하는 유기 및 무기물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 초음파 세척기에 15분 동안 세척하고, 탈이온수로 세척한 후 N_2 가스로 세정을 하였다. 기판가열용 히터를 통하여 기판의 온도는 450℃와 500℃를 유지하여 각각 실험을 진행하였다. 진공펌프를 사용하여 진공챔버 내부 압력을 3×10^{-6}torr까지 진공도를 낮춘 후 질소가스와 산소 가스는 유량 조절기(G mate 2000 A MFC controller, lokas co. ltd)를 통해 10sccm으로 조절하여 진공챔버 내에 주입을 시켰으며, 가스 주입 후의 압력은 400mtorr를 유지하였다.

[0034] 플라즈마 형성의 중요한 조건인 파워는 RF-plasma 조절기(XSP-06MF RF-plasma generator, youngsin. eng)를 통해 플라즈마를 형성시켰다. 플라즈마가 안정된 상태가 되면 기판홀더에 장착되어있는 셔터를 닫은 채 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위하여 약 20분 동안 pre-sputtering을 하였으며, 셔터를 제거한 후 박막을 기판에 증착시켰다. 각 실시 예의 실험조건은 구체적으로 하기 표 1과 같다.

표 1

[0035]

구분	증착시간(hr)	기판온도(℃)	N_2:O_2(sccm)	파워(W)
실시예1(S401)	1	500	10:10	200
실시예2(S402)	2	500	10:10	200
실시예3(S403)	3	500	10:10	200
실시예4(S502)	2	450	10:10	200
실시예5(S503)	3	450	10:10	200
실시예6(S504)	4	450	10:10	200

[0036] <1. XRD 패턴 분석>

[0037] 도 2는 실시예들에서 제조된 박막의 XRD패턴을 나타내는 그래프이다.

[0038] 도 2를 참조하면, 기판의 온도를 500℃로 고정시킨 실시예 1 내지 3의 경우 증착 시간이 증가됨에 따라서 피크(2Theta=22.5°)의 강도는 감소하여 박막의 결정성이 감소되는 것으로 확인되었고, 기판의 온도를 450℃로 고정시킨 실시예 4 내지 6의 경우 증착 시간과 상관없이 피크(2Theta=22.5°)의 강도는 일정한 값을 가져 박막의 증착 온도가 낮을 때는 박막의 결정성에는 거의 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다.

[0039] 그리고 2Theta=29.5° 에서 피크를 관찰해보면, 기판의 온도를 500℃로 고정시킨 실시예 1 내지 3의 경우 증착 시간이 1, 2hr에서는 거의 변동이 없었지만 3hr에서는 피크의 강도가 급격히 감소하였다. 또한, 기판의 온도를 450℃로 고정시킨 실시예 4 내지 6의 경우 증착 시간이 증가됨에 따라서 강도의 세기가 증가하다가 감소하는 것으로 나타나 일정한 경향성을 갖지 않는 것으로 보인다. 박막의 결정 성장방향은 박막 내의 내부에너지나 박막 내 존재하는 원자들의 상호 원자적인 힘 관계에 밀접한 영향을 가진다. 따라서 2 Theta 39.5° 에서는 박막의 성장방향이 어느 한가지 영향에 의해서 일정한 방향으로 성장이 되지 않음을 보여준다.

[0040] 그리고 2Theta=44.25° 에서 피크를 관찰해보면, 기판의 온도를 500℃로 고정시킨 실시예 1 내지 3의 경우와 기판의 온도를 450℃로 고정시킨 실시예 4 내지 6의 경우 모두 증착 시간이 증가됨에 따라 피크의 강도가 일정하게 감소하는 것으로 나타났다. 이는 박막의 결정성은 박막의 증착온도와 상관없이 증착시간에 영향을 받는 것으로 알 수 있다.

[0041] 그리고 2Theta=46° 에서 피크를 관찰해보면, 기판의 온도를 500℃로 고정시킨 실시예 1 내지 3의 경우와 기판의 온도를 450℃로 고정시킨 실시예 4 내지 6의 경우 모두 증착 시간이 1, 2hr에서는 거의 변동이 없었지만, 3hr에서는 피크의 강도가 급격히 감소하여는 일정한 경향성을 가진 것으로 나타났다.

[0042] <2. 박막의 입자크기 분석>

[0043] 도 3은 실시 예1에서 제조된 박막, 도 4는 실시 예2에서 제조된 박막, 도 5는 실시 예3에서 제조된 박막, 도 6은 실시 예4에서 제조된 박막, 도 7은 실시 예5에서 제조된 박막, 도 8은 실시 예6에서 제조된 박막의 SEM 사진이다.

[0044] 도 내지 도 8을 참조하면, 기판의 온도를 500℃로 고정시킨 실시예 1 내지 3의 경우 증착 시간이 증가됨에 따라 박막의 입자 크기는 증대되었고, 박막 표면에서 비정형 입자의 형상이 관찰되었다. 반면에 기판의 온도를 450℃로 고정시킨 실시예 4 내지 6의 경우 증착 시간이 증가됨에 따라 입자 크기는 증대되었지만 박막 표면에서 비정형 입자의 모습은 거의 보이지 않았다. 이는 박막의 증착 온도가 박막 내 비정형입자의 출현에 영향을 주고 있음을 보여준다. 증착 온도의 증가는 박막 내부의 변형에너지 증가를 가져오고 이에 따라 박막에 비정형입자가 나타난 것으로 보인다.

[0045] <3. 광학특성>

[0046] 도 9는 광루미네선스(photoluminescence, PL)분석을 이용하여 실시 예들의 박막의 광학적 특성을 나타낸 PL 그래프이다.

[0047] PL 장비로 A He-Cd laser(Kimon, 1K, Japan) with a wavelength of 325nm and a power of 50mW was utilized as an excitation source for PL measurement를 이용하였다[6K using a closed-cycle liquid helium cryogenerator(APD, SH-4, USA), spectrometer(f = 0.5m, Acton Research Co., Spectrograph 500i, USA), intensified photo diode array detector(Princeton Instrument Co., IRY1024, USA)].

[0048] 도 9를 참조하면, 증착 시간 2hr인 박막인 경우 증착 온도가 증가됨에 따라서 460, 470nm binding energy의 강도가 줄어들었다. 반대로 증착 시간이 3hr인 경우 증착 온도가 증가됨에 따라서 460, 470nm binding energy 의 강도가 커져 광학적 특성이 더 우수해진 것으로 나타났다. 이는 박막의 증착 시간이 박막 내부의 결합에너지와 관계가 있음을 보여준다.

[0049] 상기의 실험들을 통해 박막의 특성은 박막의 증착 온도와 증착 시간에 의해 변화될 수 있음을 확인하였다. 따라서 박막의 증착 온도와 시간은 박막의 특성에 중요한 의의를 갖는다.

[0050] 이상, 본 발명은 일 실시 예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다.

부호의 설명

[0051] 1: 챔버 3: 타켓

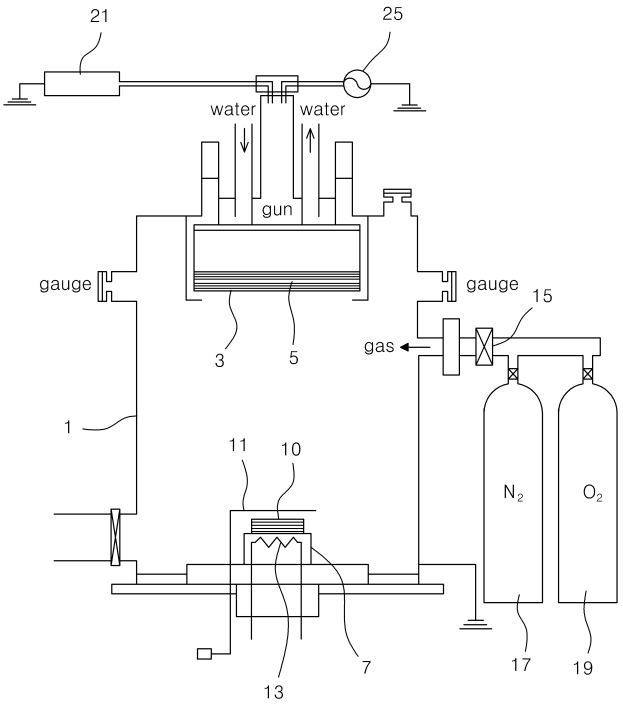
7: 기판홀더 10: 기판

11: 셔터 15: 유량조절기

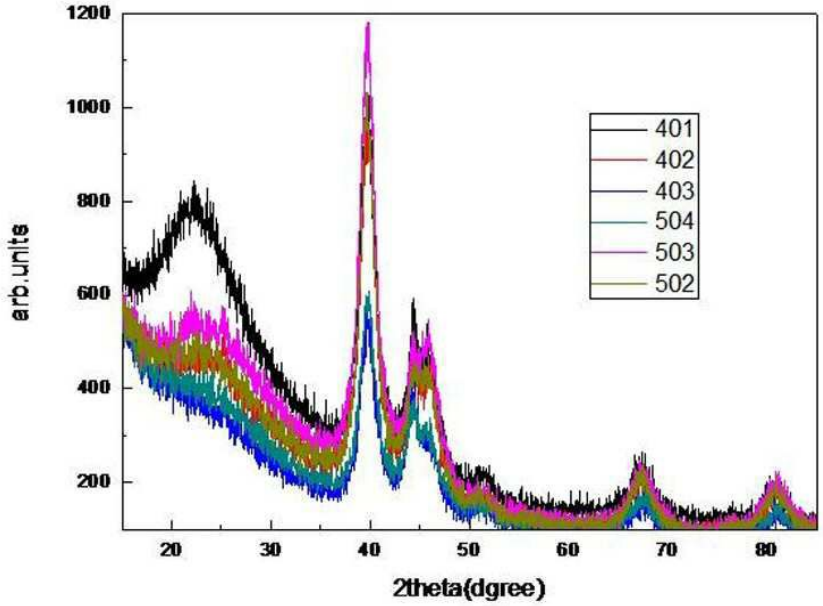
21: 전원공급부

도면

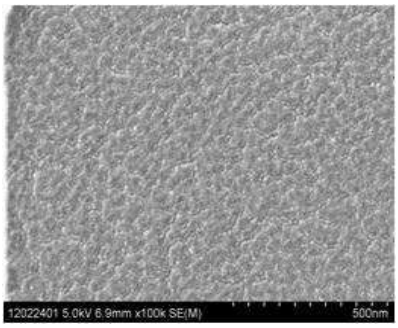
도면1



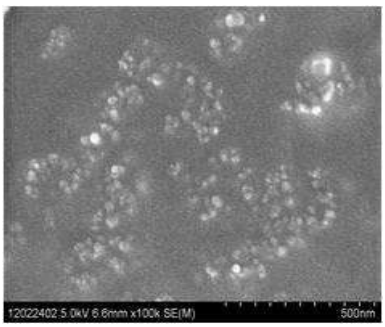
도면2


1200
1000
800
600
400
200
arb.units
20
30
40
50
60
70
80
2theta(dgree)
401
402
403
504
503
502

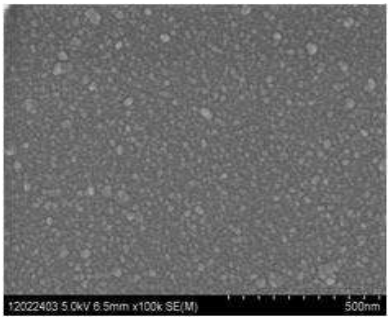
도면3


12022401 5.0kV 6.9mm x100k SE(M)
500nm

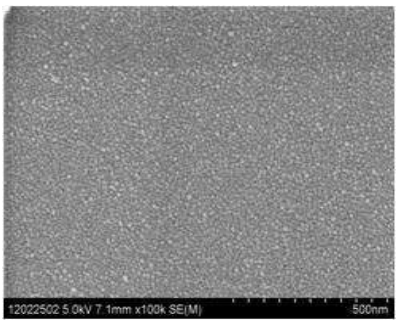
도면4


12022402 5.0kV 6.6mm x100k SE(M)
500nm

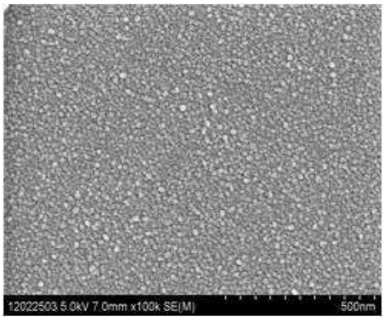
도면5



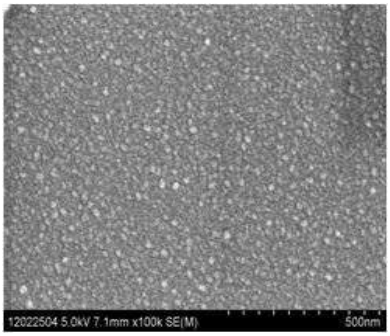
도면6



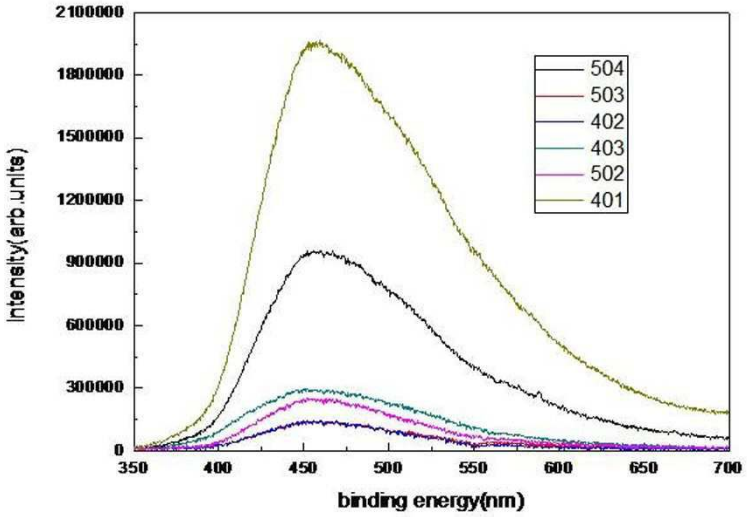
도면7



도면8



도면9


2100000
1800000
1500000
1200000
900000
600000
300000
0
Intensity(arb.units)
350
400
450
500
550
600
650
700
binding energy(nm)
504
503
402
403
502
401