

## 반응성 스퍼터링된 산화 티타늄 박막의 결정화 특성

이필홍 · 고경현 · 안재환 · 이순일\*

아주대학교 기계산업공학부

\*아주대학교 기초과학부

### Crystallization Characteristics of Reactively Sputtered Titanium Oxide Thin Films

Pil H. Lee, Kyung H. Ko, Jae H. Ahn and Soon I. Lee\*

School of Mechanical and Industrial Engineering, Ajou University

\*School of Basic Sciences, Ajou University

초 록 반응성 스퍼터링법을 이용하며 산화티타늄 박막을 10%~60%의 산소분압하에서 증착하고 열처리 온도와 시간에 따른 박막의 결정화 특성을 고찰하였다. 증착직후에 형성된 비정질 상은 열처리 시 산소분압이 15% 이상인 경우에는 900 °C에서는 rutile로, 500 °C에서는 anatase상으로 각각 결정화되었으나 산소 결핍성 비정량도가 심한 10%의 경우에는 온도와 무관하게 장시간의 열처리에서는 rutile 상으로 결정화되었다. 이 경우에 결정화 초기에 형성되는 상은 박막의 산화진행속도가 느린 500°C이하의 온도에서는 Magneli상( $Ti_nO_{2n-1}$ )이, 500 °C~600 °C에서는 비정량적인 anatase상이 형성되었다. 따라서 초기에 형성된 상이 비정량적일 경우 산화의 진행에 따라서 최종적으로 가장 안정한 상인 rutile상으로 변화하며 초기에 정량적인 상이 형성되면 열처리시 상변화 없이 성장이 계속될 수 있음을 알 수 있다.

**Abstract** Crystallization characteristics of titanium oxide thin film during post-annealing of reactive sputter deposition were studied. Amorphous phases of as-deposited films were crystallized into rutile after annealing at 900 °C and anatase at 500 °C, respectively when  $O_2$  concentration during sputtering was more than 15%. However, rutile was the only phase obtainable after annealing if % $O_2$  was less than 10%. For these films, Magneli phase( $Ti_nO_{2n-1}$ ) were crystallized below 500 °C at first place due to slow oxidation of nonstoichiometric films but 500 °C ~ 600 °C anatase with nonstoichiometry was crystallized for a short period. It was, therefore, concluded that crystal growth can proceed without phase transition if stoichiometric phase is formed at the first stage of crystallization, and that rutile, the most stable phase, was resulted from any oxygen deficient nonstoichiometric films.

### 1. 서 론

산화티타늄은 큰 굴절율과 가시광선 및 적외선 근처의 영역에서 투명한 특성을 가지는 큰 밴드갭을 가지고 있어서 박막형태로 사용될 경우 전자부품, 광학용 유전체, 광전용 전극 등으로 사용될 수 있는 많은 우수한 특성을 가지고 있다<sup>1~3)</sup>. 이러한 특성은 태양광선 에너지의 많은 부분을 차지하는 가시광선 및 자외선 근처의 에너지의 변환에 효율적으로

사용될 수 있다는 것을 의미하므로 오랫동안 많은 연구가 bulk 및 박막형의 산화티타늄의 광학적 응용에 대하여 이루어져왔다.

특히 산화티타늄의 광전 효율을 제고하려는 노력에서 부터 첫째, 산화티타늄의 세 가지 동소체인 anatase, rutile 및 brookite 중에서 가시광선과 자외선의 경계인 420 nm과장 근처에서는 anatase구조일 경우 가장 강한 광흡수특성을 가지며 둘째, 비정량도의 효과는 전자적결함을 야기함으로써 약 3 eV의 큰 밴드

갭을 가진 산화티타늄의 전기적 부도성을 비정량도에 비례하여 점차로 전도성을 가지게 한다는 결론이 도출되었다<sup>4)</sup>.

이와 같은 결과들은 산화티타늄 박막을 광-전기 또는 광-화학적 에너지 변환에 사용하는 용도에 사용할 때 매우 중요한 의미를 지닌다. 즉, 박막증착시 증착방법이나 조건에 따라서 결정구조, 비정량도 등을 변화시킬 수 있으므로 증착 공정의 선택이나 공정의 제어에 의하여 광에너지의 흡수특성을 조절할 수 있게 된다. 예로 비정질 상에서부터 800 °C 이상에서 안정성을 갖는 rutile이 스퍼터링법으로는 저온 증착시에도 형성될 수 있으며 특히 이 과정이 산소를 이용한 반응성 과정일 경우에는 플라즈마 중의 산소의 농도에 따라서 다양한 x값을 가지는  $TiO_{2-x}$ 의 비정량적 박막이 증착된다<sup>5,6)</sup>. 또한 티타늄이나 바나듐과 같은 d궤도의 전자가 결합에 관여하며 다양한 이온가수를 가지는 전이금속의 산화물에서는 산소의 비정량도에 의하여 발생하는 점결합, 특히 산소의 결핍성 비정량도에 의한 산소 공극은 전자적 결합을 발생할 뿐만이 아니라 증착후의 결정구조의 종류 및 열처리시 결정구조의 변화도 좌우한다는 결과가 보고된바있다<sup>7)</sup>. 따라서 산화티타늄 박막의 결정구조 및 열역학적 안정도는 산소의 비정량도와 깊은 관계가 있을 것으로 예상된다. 본 연구에서는 산화티타늄 박막의 증착시 산소분압으로 다양한 비정량도를 가진 박막을 제조하고 후열처리 조건을 변화하여 이에 따른 결정구조의 변화 형태와 열안정성의 상관관계를 분석하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

박막증착에 사용한 기판은 Si(100) wafer와 바륨 보로실리케이트(Barium Borosilicate)인 Corning 7059 glass이며, Buffered HF로 산화막을 제거한 실리콘과 Corning 7059 glass는 Acetone, isoprophyl alcohol, 탈이온수(deionized water, 18M·Ω)의 순서로 세척을 행한후 고순도 질소 가스(99.999%)로 blowing하여 시편을 건조시켜 시편세척을 완료하였다.

본 연구에서 사용된 reactive magnetron sputter장비는 기판의 위치가 타아겟 위에 놓

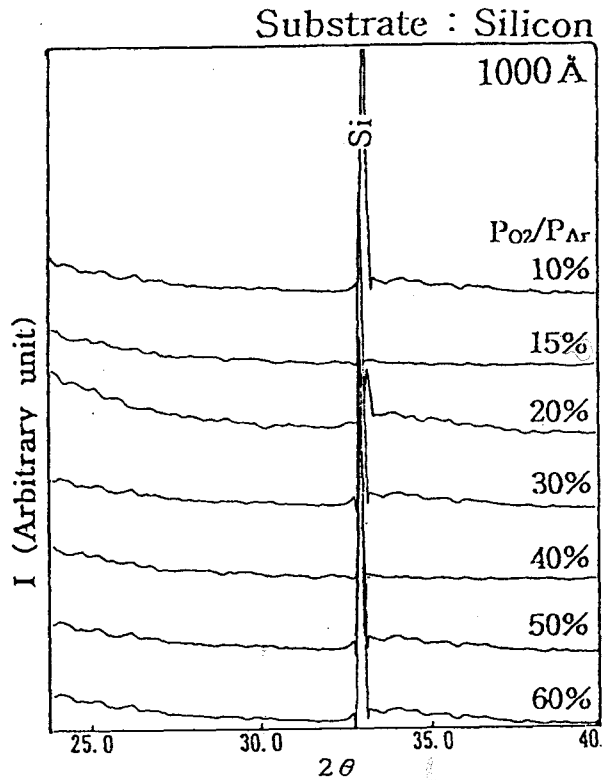


Fig. 1. XRD patterns of as-deposited titanium oxide thin films by reactive sputtering.

이는 sputter up 방식으로 되어있으며 4인치 티타늄 타아겟(PLASMA MATERIALS사, 순도는 99.97%)을 사용하였다.

세척과정을 거친 시편은 증착하기 직전에 타아겟의 산화에 따른 증착속도의 변화를 방지하기 위하여 Ar 가스유입량이 20 SCCM인 조건으로 전체압력을 50 mtorr로 유지한 후 400 watt의 RF power로 약 15분간 refreshing 하여 이전 batch에서 생긴 표면 산화물 scale이 제거되도록 하였다. 증착조건은 초기 진공도를  $4 \times 10^{-6}$  Torr 미만으로 일정하게 하였고 DC power를 300 watt로 일정하게 유지하면서 전체가스압력을 20 mtorr으로 고정시켰다. 박막의 비정량도 조절을 위한 산소분압은 Ar과  $O_2$ 의 비( $P_{O_2}/P_{Ar}$ )를 10~60%로 변화시키면서 7000 Å이 되도록 산화티타늄 박막을 증착하였다. 막의 두께는  $\alpha$ -step측정치를 기준으로 하였다. 산소의 농도변화에 따른 열처리후의 상변화를 분석하기 위하여 증착된 시편을 500 °C, 900 °C에서 각각 3 시간씩 열처리 하였고 열처리시간에 따른 상변화를 조사하기 위해 450~900 °C에서 각각 10 min~24 hr동안 시간별로 열처리를 행하였다. 열처

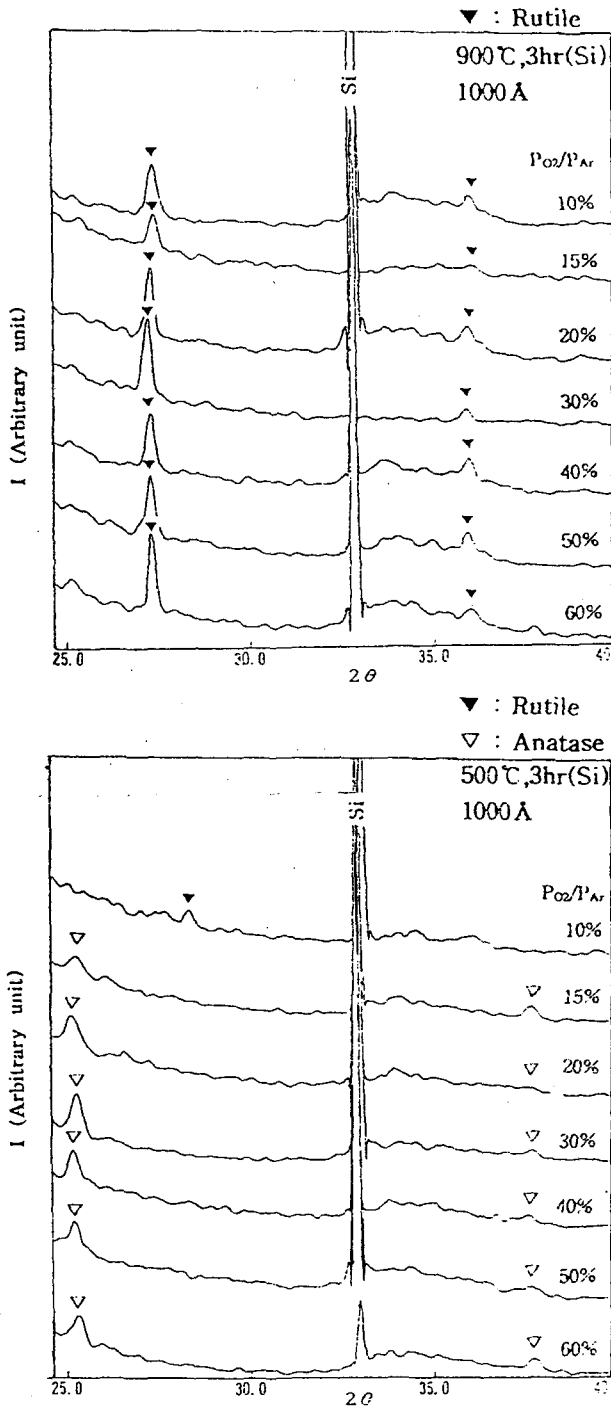


Fig. 2. Crystallization of Ti oxide thin films deposited with 10~60% O<sub>2</sub> after 3 hrs annealing at (a) 900 °C and 500 °C, respectively.

리는 Muffle furnace에 넣고 open air 상태에서 열처리를 행한 후 공냉 하였다.

열처리후 박막의 상변화를 알아보기 위해 XRD 분석(Mac science사, MXP3 system)으로 Cu Kα(λ=1.5405Å)를 사용하여 분석을 행하였다. 또한 Raman spectroscopy(Spex triple mate spectrometer 1877) 분석은 λ<sub>ex</sub>=514.5nm 파장의 laser를 사용하여 100~900

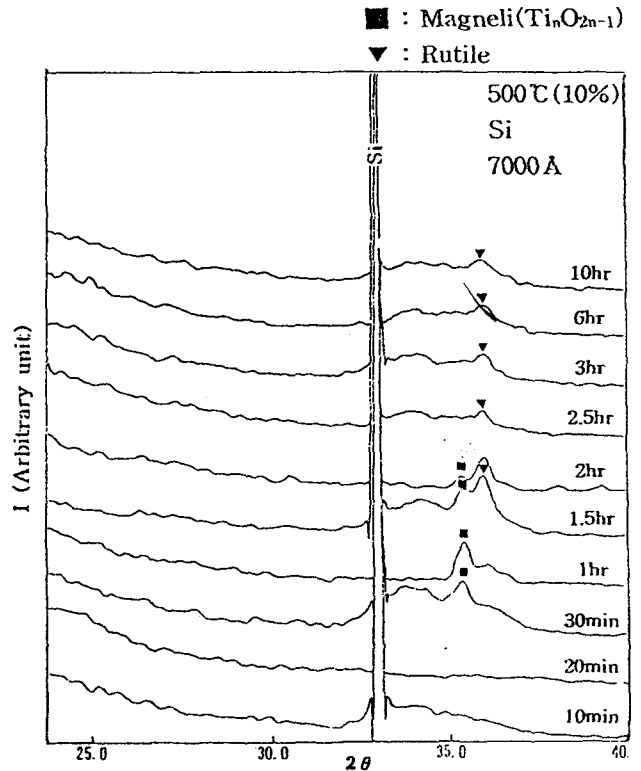


Fig. 3. Time-dependent crystallization of TiO<sub>2-x</sub> thin films deposited with 10% O<sub>2</sub> on (100) Si substrate at 500 °C.

cm<sup>-1</sup> 구간에서 행하였다.

### 3. 결론 및 고찰

Fig. 1은 플라즈마 중의 산소의 농도를 10%~60%로 변화시키면서 증착한 산화티타늄 박막의 XRD 결과인데 증착직후에는 저온 스퍼터링의 특성에 의하여 모두 비정질 상을 형성하였음을 알 수 있다. 이와 같은 비정질 박막은 열처리시 결정화가 진행되었는데 후열처리에 의하여 안정한 상이 형성되는 평균 시간인 3 시간의 열처리를 표준으로 하였을 경우 산소분압이 10%인 경우를 제외하고는 고온과 저온에서 각각 rutile과 anatase로 안정화되는 경향은 bulk의 경우와 유사하게<sup>8)</sup> 900 °C에서는 모두 rutile상으로 결정화가 이루어지며 500 °C에서는 anatase상이 형성되었다. (Fig. 2) 산소분압이 10%인 경우 rutile의 안정한 온도구간이 400 °C~800 °C의 비교적 저온에서도 존재하는 경향은 매우 흥미로운 것이며 기판을 실리콘에서 유리로 바꾸어도 동일한 rutile상의 형성을 볼 수 있었다. 이러한 저온에서의 비정질의 결정화 과정을 관찰하기 위하여 열처리 시간을 달리하여 결정상의 형

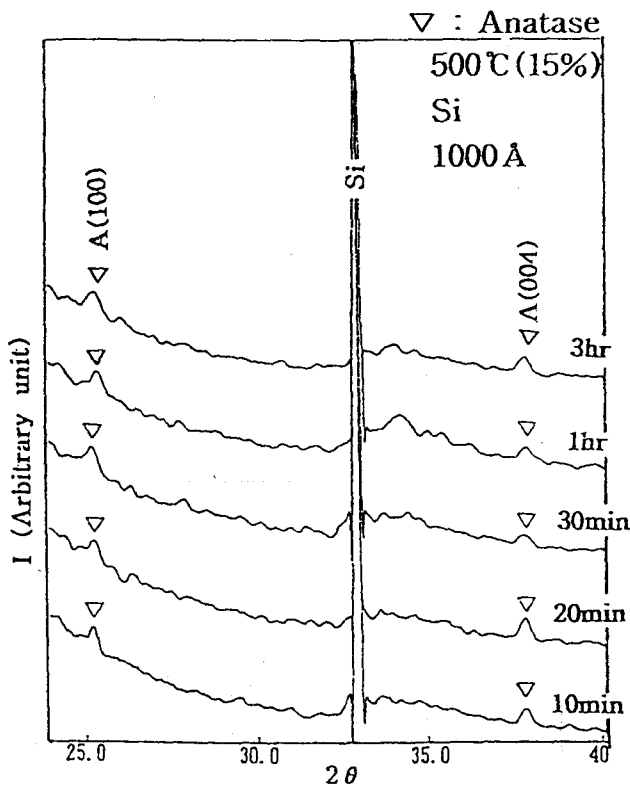


Fig. 4. Time-dependent crystallization of TiO<sub>2-x</sub> thin films deposited with 15% O<sub>2</sub> on (100) Si substrate at 500 °C.

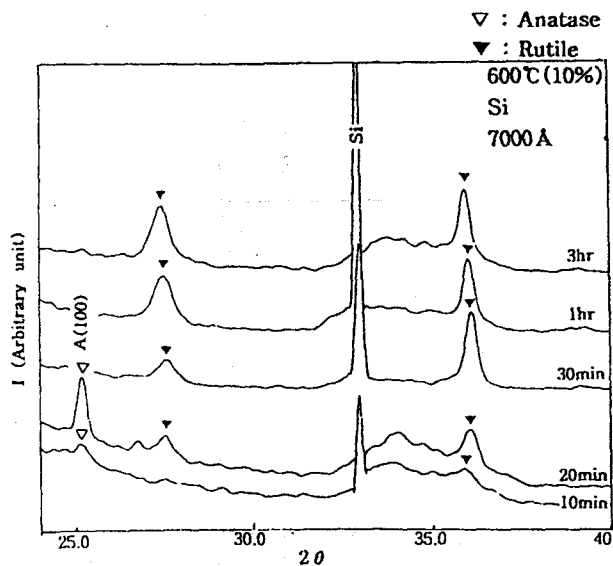


Fig. 5. Time-dependent crystallization of TiO<sub>2-x</sub> thin films deposited with 10% O<sub>2</sub> on (100) Si substrate at 600 °C.

성과정을 관찰하였다. Fig. 3에는 실리콘 기판 위에 증착된 피막을 500 °C에서 10분~10시간에 걸쳐서 열처리한 후의 XRD 관찰 결과이다. 1시간까지의 열처리 동안에서는 최종적 안정상이 아닌 Magneli 상(Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>, n≥4)

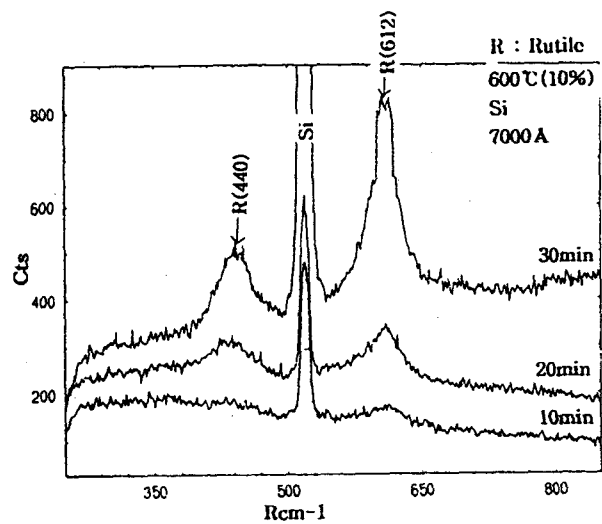


Fig. 6. Raman spectrums of TiO<sub>2-x</sub> thin films deposited with 10% O<sub>2</sub> on (100) Si substrate after annealing at 600 °C.

이 형성되다가 1시간~3시간 사이에 모두 rutile 상으로 변태하는 것을 알 수 있었으며 450 °C에서 열처리한 경우도 상변태의 속도가 느려지는 경향은 보이나 rutile상이 형성되는 과정은 동일하였다. 이 결과는 저산소 분압(10%)에서 증착된 산화티타늄의 경우, 산소 결핍성 비정량도를 가진 피막이 증착되었기 때문일 것으로 추정되며 열처리시 분위기 중의 산소에 의하여 점차로 정량도를 유지하게 된다는 다른 연구결과와 일치한다<sup>5,9)</sup>. 이러한 산소 비정량도에 의한 Magneli상의 형성은 산소분압이 15%이상으로 증가하면 관찰되지 않았고 500 °C 열처리시 anatase상이 초기에서부터 형성되었다.(Fig. 4)

산소분압 10%의 동일한 조건으로 증착된 박막시편은 550 °C까지의 열처리 조건하에서는 약간의 Magneli 상이 형성되나 이 온도 이상이 되면 anatase상이 초기에 형성되다가 rutile상으로 변화하며 600 °C 이상에서는 10분의 열처리 후에도 Magneli 상의 형성을 관찰할 수 없었다.(Fig. 5) 600 °C에서 10분, 20분 및 30분간 열처리한 시편의 Raman측정의 결과 (Fig. 6)에서도 anatase상이 rutile상과 동시에 형성되었다가 rutile상으로 변화한다는 것을 알 수 있다.

열처리할 때의 상 변화는 모두 최종적으로는 rutile상을 가진 박막으로 결정화되지만 500 °C~550 °C를 기준으로 하여 초기의 결

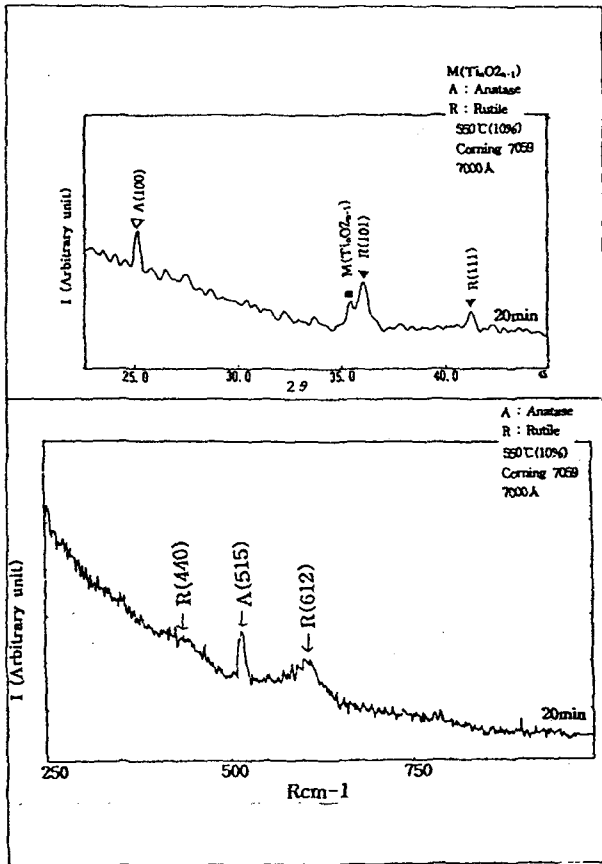


Fig. 7. XRD and Raman spectrum of  $\text{TiO}_{2-x}$  thin films deposited with 10%  $\text{O}_2$  on Corning 7059 glass substrate after 20min. annealing at 550 °C.

정상이 Magneli상과 anatase상으로 다른 이유는 열처리 온도에 따라 비정량도를 가진 박막의 조성이 정량적 조성에 가까워지는 속도의 차이에 기인한 것으로 추정된다. 즉 600 °C 이상의 온도 구간에서는 분위기중의 산소 유입과 결정상의 성장 속도가 가속화되기에 충분한 열에너지를 가지고 있다고 볼 때 Magneli상의 결정 핵생성이 크지 않고 열처리 초기에서부터 anatase 상의 형성과 성장이 촉진되며 산화속도가 작은 저온에서는 초기의 미소결정립은 Magneli 상으로 핵이 형성될 것으로 생각된다<sup>6,8)</sup>.

이러한 초기의 미소결정립으로 부터의 rutile상이 형성되는 과정은 500 °C~550 °C 전후의 열처리 온도 구간에 대하여 각각 다음과 같이 생각된다. 500 °C이하의 저온의 경우는 Magneli상이 tetragonal 격자에서 일정한 산소 적층이 제거된 구조로 보았을 때<sup>9)</sup> XRD결과 (Fig. 3, 4)에서 볼 수 있듯이 Magneli상의 peak는 rutile에 근접해 있으므로 rutile과 유사한 격자를 가진 것으로 가정할 경우 rutile

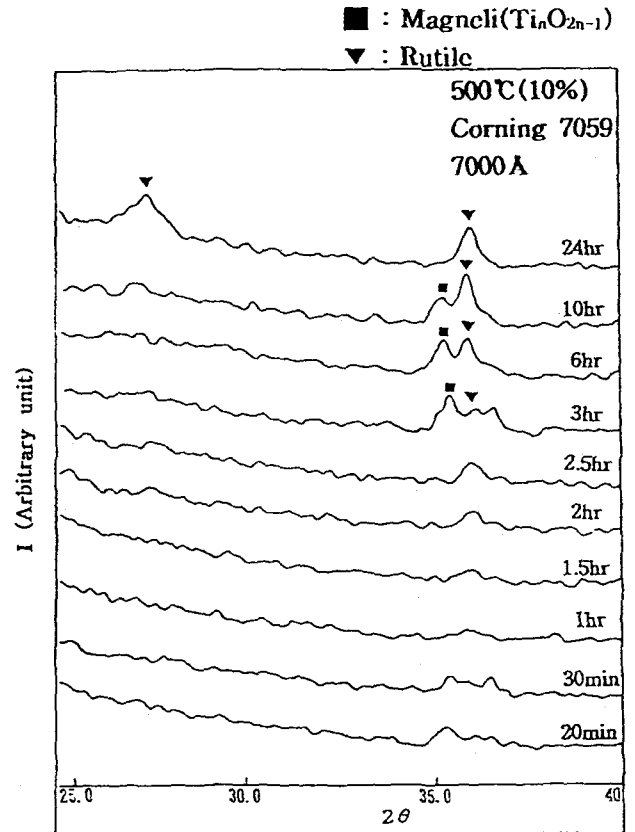


Fig. 8 Time-dependent crystallization of  $\text{TiO}_{2-x}$  thin films deposited with 10%  $\text{O}_2$  on Corning 7059 glass substrate at 500 °C.

상이 작은 계면 에너지를 가지며 형성되는 것으로 생각된다. 초기에 형성된 Magneli, rutile 및 anatase상간의 관계는 동일한 시편에 대한 Raman spectrum에서도 추정할 수 있다. Fig. 7에는 10%의 산소 분압하에서 증착된 박막을 Magneli, anatase 및 rutile의 3상이 공존하는 조건인 550 °C, 20분간 열처리한 시편의 XRD와 Raman spectrum 측정 결과이다.(기관은 실리콘 peak와 anatase와의 겹침을 제거하기 위하여 유리 기관에 증착한 시편을 선택하였다.) Fig. 7-(b)의 Raman spectrum 측정 결과에서 rutile상의 경우는 430  $\text{cm}^{-1}$ 과 610  $\text{cm}^{-1}$  근처의 peak로 나타나며 anatase 상은 510  $\text{cm}^{-1}$  근처의 peak로 각각 분리되어 관찰되었으나 Magneli상의 peak는 분리되어 관찰하지 못하였고 Fig. 7-(a)의 XRD의 결과와 (b)를 비교할 때 rutile peak에 중첩된 것으로 보이며 이 결과는 Magneli상과 rutile 상간의 밀접한 관계를 나타내주는 것으로 생각할 수 있다<sup>10)</sup>. 또한 열처리 온도가 600 °C보다 증가할 때 초기에 형성된 미세한 anatase

결정립은 10%의 저산소 분압에서와 같이 산소결핍성 조건에서 형성되었으므로 정량적 조성에서 형성된 anatase 상에 비하여 열적안정성이 저하되어서 800 °C 이하의 낮은 온도에서도 rutile 상으로 변태하게 되는 것으로 생각된다<sup>9,11)</sup>. 그 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 15% 이상의 산소분압의 농도에서 증착된 박막의 경우는 초기에 형성된 anatase 상이라도 정량적 조성에 가까운 안정상이 형성되었을 것이므로 rutile 상으로의 변태없이 안정적으로 성장이 가능한 것으로 생각된다. 기판의 종류에 따른 박막의 상변화와 산소 분압의 특성은 실리콘과 Corning 7059 유리기판의 경우에 최종적인 상의 종류에 있어서는 큰 차이를 보이지 않았지만 박막의 초기 결정상인 Magneli 상은 유리 기판의 경우가 실리콘에 비하여 장시간 동안 rutile 상으로의 변태가 지연되고 있음을 알 수 있었다. Fig. 8에는 유리기판 위에 Fig. 3과 같은 조건으로 증착하고 열처리한 박막의 XRD 결과이다. 이 경우 박막의 산화가 진행되는 과정에서 준안정상인 Magneli 상이 나타나는데 Fig. 3의 실리콘 (100) 기판의 경우와는 달리 10 시간 까지도 rutile 상으로의 완전한 상변태가 진행되고 있지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 산소 결핍성인 Magneli 상은 비정질 상과의 계면 형성이 훨씬 쉬우며 실리콘 (100) 면과의 계면은 정합성을 가지기 어려운 데 기인한 것으로 생각된다<sup>12)</sup>. 그러나 초기에 형성된 비정량적인 anatase 상은 기판의 종류에 관계없이 모두 20 분 이하의 열처리 시에만 관찰되었는데 이 것은 기판이 다르다 하더라도 상변태의 속도가 큰 온도에서는 그 차이를 보이기 어려운 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

산화티타늄 박막을 반응성 스퍼터링으로 증착하는 경우에는 반응성 가스인 산소의 농도에 따라서 후열처리의 최종적 안정상의 형성에 큰 영향을 줄 수 있다. 산소의 비정량도가 큰 (산소분압 10%) 경우 비정질상으로부터 결정화되는 속도 및 산화 속도가 비교적 느린 저온 (<600 °C)에서는 결정화 초기에 Magneli 상 (<500 °C), anatase 상 (500 °C ~ 600

°C)이 형성되거나 두 경우 모두 비정량적 상이며 이러한 비정량도를 가진 결정상은 후열처리 과정에서 분위기 중의 산소에 의하여 정량적인 화합물이 됨과 아울러 산화의 진행에 따라서 안정한 rutile 로 변화한다. 그러나 고온에서 열처리되거나 증착시 산소의 농도가 증가하면 정량적 anatase 또는 rutile 이 형성되고 이 경우는 열처리에 따라서 결정립의 성장만이 진행된다.

#### 감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. S.Yoshida, Thin Solid Films, **56** pp 321-329 (1979)
2. K.Bange, C.R.Ottermann, O.Anderson, G. Jeschkowski, and M.Laube, Thin Solid Films, **197** pp279-285 (1991)
3. W.T.Pawlowicz, and R.Busch, Thin Solid Films, **63** pp251-258 (1979)
4. H.Noda, K.Oikawa, T.Ogata, K.Matsuki, and H.Kamada, Chem.Soc.Jpn, **8** pp1084-1090 (1986)
5. M.Radecka, K.Zakrzewska, H.Czternastek, and T.Stapi ski, Appl.Surf.Sci., **65/66** pp227-234 (1993)
6. Li-Jian Meng, and M.P.des Santos, Thin Solid Films, **226**, pp22-29 (1993) 22
7. K.H.Ko, J.H.Ahn, And U U Chi, J.Chem. Soc. Jpn., **103**(3), pp217-221 (1995)
8. K.G.Geraghty, and L.F.Donaghey, Thin Solid Films, **40**, pp375-383 (1977)
9. D.H.Adams, Inorganic Solid, John Wiley & Sons, NY pp315-322 (1974)
10. W.T.Pawlewicz, G.J.Exarhos, and W.E. Conaway, Appl.Optics, **22** (12), pp 1837-1840 (1983)
11. K.Fukushima, I.Yamada, and T.Takagi, J. Appl.Phys, **58**(11), pp 4146-4149 (1985)
12. L.M.Williams, and D.W.Hess, J.Vac.Sci. Tech., **A1**(4), pp1810-1819 (1983)