

비정량적 산화티타늄 박막의 상변태 특성

홍성민 · 이필홍 · 고경현 · 안재환 · 이순일*

아주대학교 기계산업공학부

*아주대학교 기초과학부

Phase Transitions In Nonstoichiometric Titanium Oxide Thin Films

Sung M. Hong, Pil H. Lee, Kyung H. Ko, Jae W. Ahn and Soon I. Lee

School of Mechanical and Industrial Engineering, Ajou University, Suwon, 441-749

*School of Basic Sciences, Ajou University, Suwon, 441-749

(1997년 9월 3일 받음, 1998년 1월 7일 최종수정본 받음)

초 록 비정량적 조성을 가진 비정질 산화티타늄 박막을 반응성 스퍼터링으로 제조한후, 500°C ~ 600°C에서 10분 ~ 3시간 열처리후 냉각속도를 달리하였을 때의 상변태과정을 고찰하였다. 10분 ~ 30분 정도의 단기간의 열처리후 급냉한 경우에는 Magneli상이 관찰되어 비정량적 상 (TiO_{2-x})이 산화되는 속도가 결정화속도보다 훨씬 느린 것으로 생각되었다. 그러나 열처리 유지시간이 증가하면 500°C에서 부터의 느린 냉각과정에서는 Magneli가 anatase로 변화하며 변태한 anatase는 저온에서는 rutile로 변화하지 않았으나 500°C ~ 300°C의 온도 구간을 비교적 빠르게 냉각하면 Magneli상은 직접 rutile상으로 변화할 수 있는 것으로 고찰되었다. 또한 600°C에서 냉각시에도 rutile상이 형성됨으로서 rutile상은 500°C 이상의 고온에서도 이 상을 거치지 않고 변태할 수 있는 것으로 분석된다. 결정화 및 산화과정은 부피의 변화를 야기하여 박막의 표면 형상의 변화도 가져옴이 관찰되었다.

Abstract Phase transition kinetics of nonstoichiometric amorphous titanium oxide thin films deposited by reactive sputtering was investigated after cooling down with various rate followed by 10min. ~ 3hrs. annealing at 500°C ~ 600°C. After short duration and fast cooling, Magneli was the only crystalline phase because the oxidation rates of TiO_{2-x} could be relatively slower than that of crystallization. When the films were cooled slowly between 500°C ~ 300°C, Magneli was transformed into an anatase and stabilized, but directly into a rutile under fast cooling. Because the rutile also prevailed after cooling from 600°C, it was concluded that the rutile phase could be formed directly from Magneli as well as converted from the anatase. Changes in volume and surface morphology were observed related to crystallization and oxidation process during heat treatment.

1. 서 론

이산화티타늄은 가장 광범위하고 다양한 용도에 사용되는 소재 중의 하나로서 벌크나 피막 등의 다양한 형태로 사용된다. 특히 최근에는 자외선 흡수성에 의한 물의 분해나 유기물의 분해성이 에너지 활용이나 환경정화 기술의 새로운 핵심으로 많은 연구의 대상이 되고 있다.^{1,2)} 이러한 용도를 위한 피막형 이산화티타늄 소재는 경제적으로나 설비의 운용면에 있어서 벌크형과는 다른 많은 편리함을 줄 수 있는 것이 사실이다. 피막형 이산화티타늄을 제조하는 방법에는 화학 및 물리적 기상증착, Sol-Gel법 등 많은 방법이 있고 제조의 핵심은 피막 물성의 재현성이라 할 수 있겠다. 그런데 자외선 흡수성을 이용한 이산화티타늄 피막의 재현성은 몇 가지 측면에서 간단하게 보장하기 어려운 점이 있다. 첫째, 이산화티타늄은 열역학적으로 비정량도를 허용하는 소재이다. 예로, 티타늄에 대한 산소의 비가 2보다 작으면서도 TiO_2 구조와 유사한 상인 Magneli상은 많은 피막형 소재의 제조 과정에서 형성되는 것이 보고된바 있다.³⁾ 둘째, 정량적인 이산화 티타늄은 $[TiO_6]$ 팔면체의 연결이 다

른 두 구조 즉, anatase와 rutile의 동소체가 제조시 형성될 수 있는 것으로 알려졌다.⁴⁾ 두 상의 열역학적 안정도는 온도나 압력에 따라서 상대적으로 변하는 것으로 알려져 있고 고온에서는 rutile로 변화하여 최종적인 안정상을 형성한다. 그러나 rutile상으로 변화하는 조건이나 그 변태속도는 많은 제조 공정 요소의 함수이며 많은 연구에 있어서 서로 상이한 결과가 보고되어 있다. 마지막으로 표면형상은 피막제조 방법이나 후처리 조건 등에 민감하게 변화하는 특성이며 소재의 미세한 표면형상의 변화는 흡수, 산란, 반사 등의 물성에 큰 영향을 주게되므로 자외선 흡수성과 같이 광학적 특성을 이용하는 용도의 피막형 소재에서는 매우 큰 의미를 가질 수도 있다.

본 연구에서는 위에서 언급한 문제점을 해결하기 위한 기초적인 연구로서 피막형 소재에서의 Magneli, anatase, 및 rutile상의 상호 열역학적 안정성과 상변태의 특성을 고찰하고자 하였다. 이를 위하여 증착시 산소의 정량도를 조절할 수 있는 반응성 스퍼터링법을 사용하였고 상변태 특성은 비정질 상으로부터의 결정화 과정을 관찰함으로써 고찰하였다. 또한 결정화 및 다상간의 변태시에 수반되는 표면형

상의 변화를 연계 분석하고자 하였고 나아가 제조 공정 조건에 따른 변화 특성을 밝히고자 하였다.

2. 실험 방법

이산화티타늄 피막의 제조는 티타늄 타아겟(PLASMA MATERIALS 사, 99.99%)을 DC magnetron식으로 (아르곤 + 산소)의 플라즈마 안에서 스퍼터링하여 제조하였다. 산소의 증착직후 정량도를 산소 결핍성으로 정하기 위하여 산소의 농도는 10%로하여 일정하게 유지하였고 전체 기압 20mtorr, DC power 300 watt로하여 증착하였다. 기판은 실리콘 (100) 단결정을 사용하였으며 buffered HF로 산화막을 제거하고 유기물세척 과정을 거쳐서 장입되었다. 증착시 기판은 가열을 하지 않아서 증착직후의 상은 모든 경우에 있어서 비정질 상이 형성되도록 하였다. 상변태의 특성은 증착된 비정질 피막을 air분위기, 500°C와 600°C에서 10분~10시간 동안 열처리한 후 냉각하여 관찰되었다. 냉각과정은 냉각속도가 다른 세가지 방법을 택하였는데 chilled brass block을 이용한 가장 빠른 냉각과 공냉을 이용한 중간정도의 냉각 및 열처리시 온도에서 유지되었던 알루미늄 판 위에서의 가장 느린 냉각 등이었다. Thermocouple을 이용하여 시편의 시간에 따른 시편의 온도변화를 측정된 결과 chilled brass 위에서의 냉각은 알루미늄 위에서의 느린 냉각에 비하여 대략 10배 이상의 빠른 속도를 가지는 것으로 평가되었다.

피막은 7000 Å의 충분한 두께로 증착되어 XRD(Mac Science, MXP3 system) 분석에 의한 상의 결정에 어려움이 없었고 표면형상의 변화는 Atomic Force Microscopy에 의하여 미세한 변화를 3차원적으로 관찰, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

이전의 연구에서 산소 농도가 10%인 경우에는 500°C에서 열처리시에는 3시간 이후이면 rutile 상이 안정하게 형성이 되지만 그 보다 짧은 시간에서는 산소결핍구조를 가진 중간 안정상인 Magneli상이 결정화됨이 보고한바 있다.⁵⁾ 그림 1은 동일한 조건의 반응성 스퍼터링으로 상온에서 증착된 비정질 산화티타늄 박막을 500°C에서 10분간 열처리 후에 각각 다른 냉각속도로 급냉시킨후 측정된 XRD 결과이다. 따라서 그림 1의 결과를 고찰하여보면 이러한 단시간 동안의 열처리후에도 냉각속도에 따라서도 최종적인 상이 변화함을 알 수 있다. 즉 냉각속도가 빠른 그림 1-c의 경우에는 비정질에서 Magneli상으로 결정화가 이루어졌으나 냉각속도가 느려질수록 anatase상으로 결정화가 되고 있다. 본 연구에서 제조된 박막은 산소 결핍성 조건으로 증착된 것임을 고려하면 이와 같은 상변태 거동은 비정질 박막의 결정화 과정과는 별개로 고온 산화에 의한 정량도의 복구과정이 동시에 진행되었기 때문인 것으로 생각된다. 산화나 결정화는 열처리시 모두 열역학적으로 충분한 구동력을 가진 상변태 과정이지만 서로 다른 변태기구를 가지므로 온도에 따른 변태속도는 상이하게 될 것이다.⁶⁾ 냉각속도가 빠를 경우 산소 결핍성 비정량도가 큰 Magneli상이 형성되는

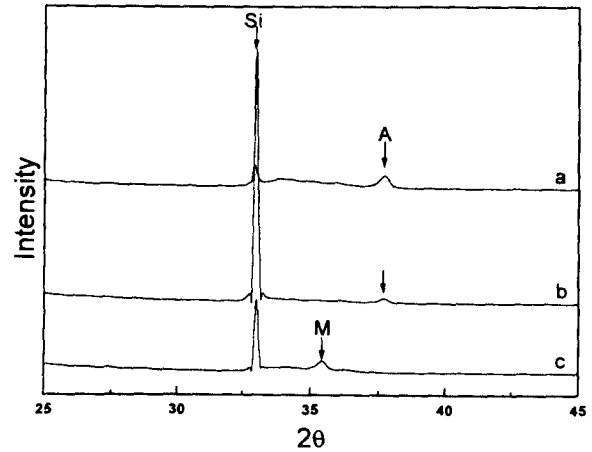
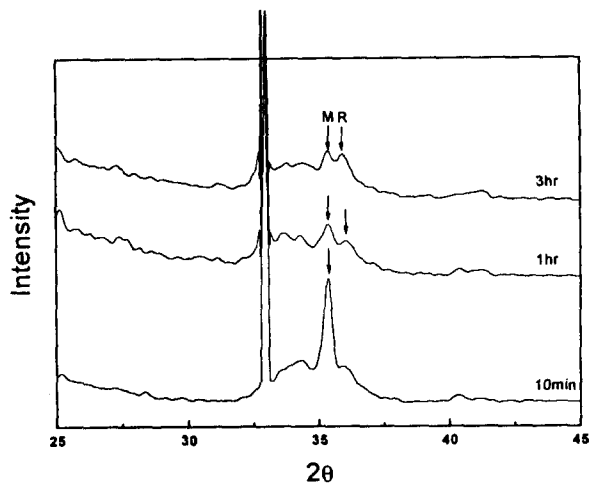


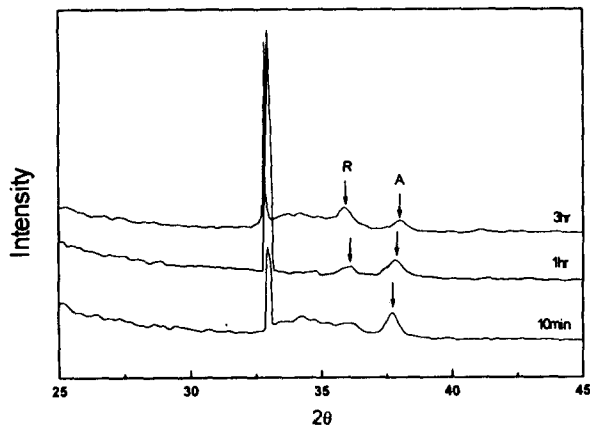
Fig. 1. XRD patterns of TiO_2 films on Si(100) substrate at 500°C for 10min. cooled (a) on the alumina plate (b) in air (c) on the chilled brass block, respectively. (A : Anatase, M : Magneli)

것으로 보아 산화속도는 500°C이하에서는 상대적으로 비정질의 결정화보다 느리게 일어나며 500°C에서 장시간 열처리하면 결정화 뿐만이 아니라 산화도 비교적 신속히 진행되어 rutile상의 형성도 이루어진 것으로 생각된다. 즉 비정질의 결정화에서 가장 작은 활성화 에너지를 가진 상이 Magneli이며 단 시간의 열처리 동안에는 산화과정의 진행이 느려서 Magneli상으로 유지되다가 냉각속도가 빠르면 상온까지 Magneli상이 유지되는 반면에 느린 냉각하에서는 산화가 점차로 진행되어 Magneli상이 anatase상으로 변화하거나, Anatase상이 Magneli상과 경쟁적으로 결정화 되는 것으로 추정된다. 따라서 산화티타늄의 결정화 과정에서 anatase상은 500°C 이하에서 상대적으로 빠른 결정화속도를 가지는 것으로 가정할 수 있다.

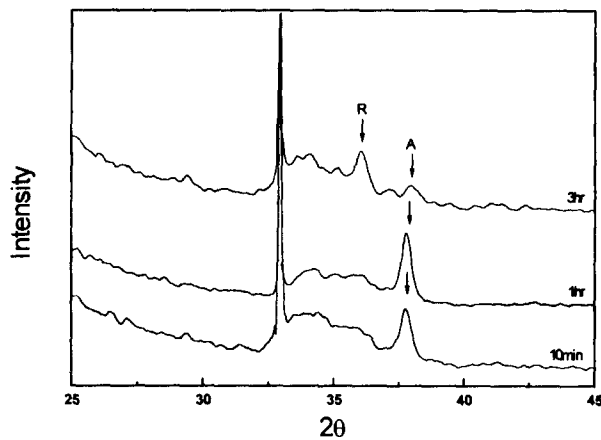
그림 2에는 500°C에서의 열처리한 시간을 길게하였을때 냉각속도에 따라서 열역학적으로 가장 안정한 상인 rutile이 Magneli나 anatase상과 함께 형성되었음을 보여주고 있다. 그림 2-a에서와 같은 가장 빠른 냉각속도에 경우에만 Magneli상이 관찰되었으며 1시간동안의 열처리후에서는 그림 2-a, b에서와 같이 냉각속도에 따라서 rutile상이 Magneli나 anatase와 같이 형성되었음을 관찰하였다. 그런데 1시간 동안의 열처리후에는 냉각속도에 따라서 독특한 결과를 보임을 알 수 있다. 즉, 냉각속도가 중간 정도인 공냉의 경우에는(그림 2-b) anatase상과 함께 rutile상이 나타난 반면에 아주 느린 냉각에서는 여전히 anatase상만이 관찰되고 있다. 이 결과는 3시간 이상의 열처리 후의 결과에서는 아주 느린 냉각에서도(그림 2-c) rutile 상이 anatase상과 함께 관찰된 것과 비교하면 Magneli, anatase, rutile상 간의 상호 변태 과정, 특히 anatase상과 rutile 상의 동소 변태과정이 상당히 복잡한 것을 추측할 수 있다. 이 결과를 고찰하여보면 rutile상의 형성이 반드시 anatase상을 거치면서 일어나는 것은 아닌 것으로 판단된다. 그 이유는 그림 2-b의 공냉일 경우에 500°C에서 장시간 열처리시 anatase를 거치면서 rutile상으로 결정화가 진



(a)



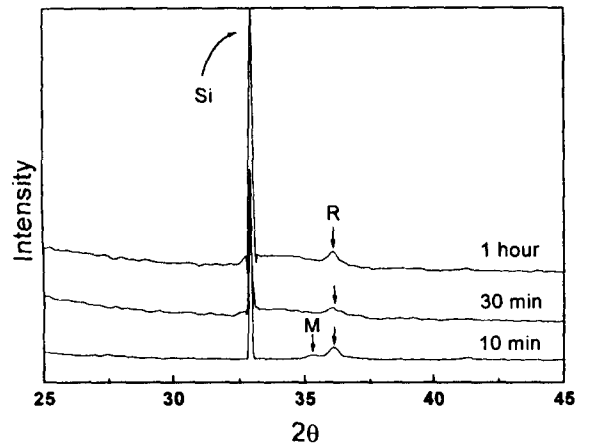
(b)



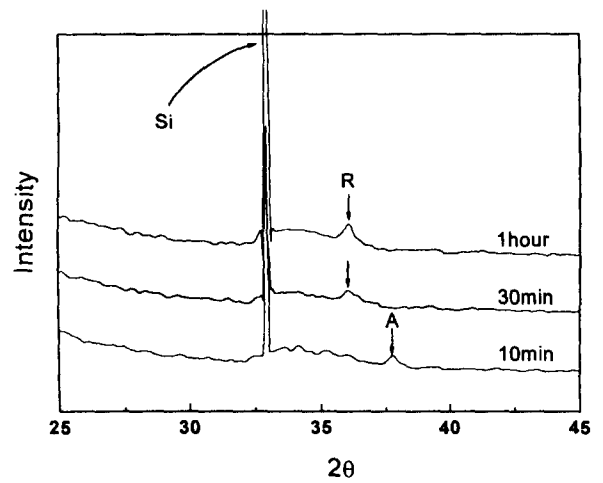
(c)

Fig. 2. XRD patterns of TiO_2 films on Si(100) substrate at 500°C cooled a) on the chilled brass block b) in air c) on the alumina plate, respectively. (A : Anatase, M : Magneli, R : Rutile)

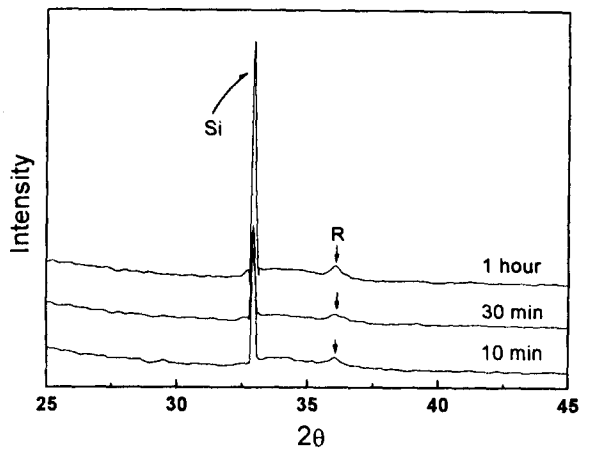
행된다면 아주 느린 냉각과정에서도 rutile이 포함된 anatase가 관찰되어야 하기 때문이다. 따라서 그림 2-b의 (1hour-공냉)의 경우에 관찰되는 rutile상은 냉각과정중에 Magneli상이 산화되면서 형성된 것으로 생각할 수 있다. 분말형 비정질 산화티타늄의 DSC 연구로부터 500°C 에



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. XRD patterns of TiO_2 films on Si(100) substrate at 600°C cooled a) on the chilled brass block b) in air c) on the alumina plate, respectively. (A : Anatase, M : Magneli, R : Rutile)

서 열처리후 냉각과정에서 통과해야하는 온도 구간인 250°C 부근과 $350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 의 온도 구간에서 결정화관련 peak들이 존재하는 것이 보고되었고⁷⁾ 또한 티타늄 타아겟을 이용한 이산화티타늄의 반응성스퍼터링 증착에서는 산소의 농도에 따라서 그 범위가 변화하지만 기관의 온도가

대략 500°C 이상인 고온에서 뿐만이 아니라 100°C~300°C의 저온 구간에서도 100% rutile이 형성되며 그 사이에서는 anatase상이 형성되는 것으로 보고된바 있다.⁸⁾ 그러나 한 번 형성된 anatase상은 600°C 이상의 고온에서만 열역학적 안정상인 rutile로 변화할 수 있으므로⁹⁾ 저온에서 형성되는 rutile은 anatase상을 거치지 않고 바로 형성되는 것임을 알 수 있다. 이와 같은 연구 결과들과 그림 2의 결과를 연계하여 고찰하면 anatase상은 500°C 직하인 300°C~500°C 구간에서 rutile에 비하여 쉽게 결정화됨을 보여주고 있고 이 온도 구간이하에서는 비정질이나 Magneli 상으로부터 rutile상이 형성된다고 생각할 수 있다. 단 이 저온 구간에서도 계속적으로 빠르게 냉각되면 산화과정과 결정화의 속도가 매우 느려서 열처리 도중에 생성된 Magneli상만이 남게된다고 생각된다. 따라서 500°C 이하의 온도에서는 Magneli, anatase, rutile상의 결정화가 서로 경쟁적으로 일어날 수 있음을 보여준다고 할 수 있다.

열처리 온도를 600°C로 하였을 경우에는 500°C에 비하여 동일한 냉각속도하에서도 상이한 결과를 얻을 수 있었다.(그림 3) 600°C에서는 30분의 열처리시에도 냉각속도에 무관하게 rutile상이 나타났다. 그러나 10분의 열처리 후에는 500°C의 경우와 같이 냉각속도에 따라서 Magneli나 anatase 또는 rutile상이 관찰되었다. 가장 느린 냉각속도의 경우에 대하여 500°C와 600°C에서 각각 10분간 열처리한 결과(그림 1과 그림 3)를 비교하여보면 두 가지 결론을 추정할 수 있다. 첫째, 그림 3의 a, c에서 빠르게 냉각하였을 경우에는 Magneli상이 관찰되는 것으로 볼 때 600°C에서도 500°C와 같이 비정질로부터 Magneli상이 우선적으로 결정화 되며 둘째, 그림 3의 b와 c를 비교하면 비교적 빨리 냉각된 b의 경우 500°C의 경우에서처럼 초기에 생성된 Magneli상이 냉각중에 산화되어 anatase로 변태하는 반면에 느린냉각의 경우에는 anatase가 아닌 rutile로 변태하였다는 것은 상대적으로 500°C 이상의 고온에서의 체류

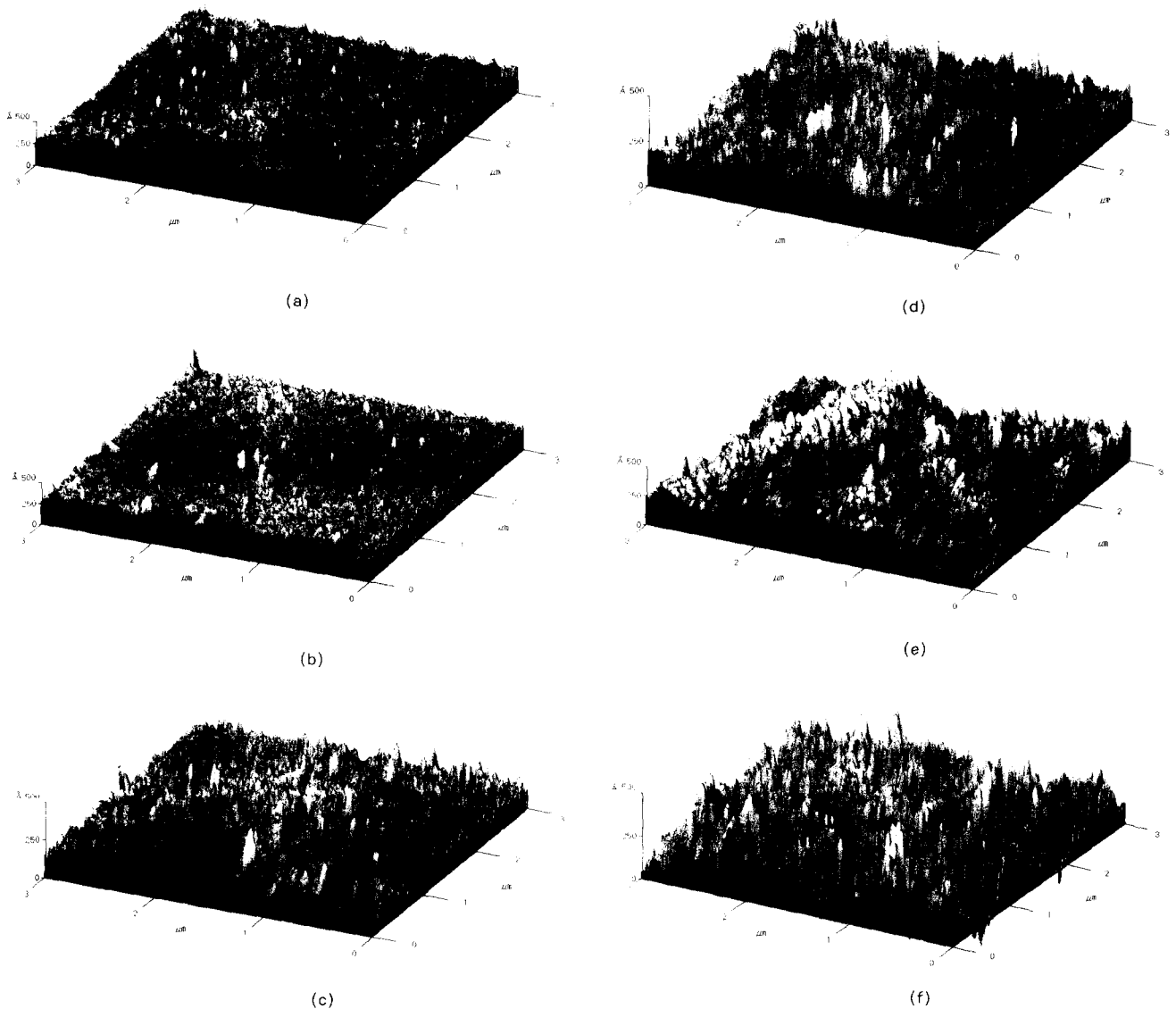


Fig. 4. Surface morphology changes of TiO₂ films annealed at 500°C for a) 10min b) 30min c) 1hour d) 3hour e) 6hour f) 10hour, respectively.(for all cooled on the chilled brass)

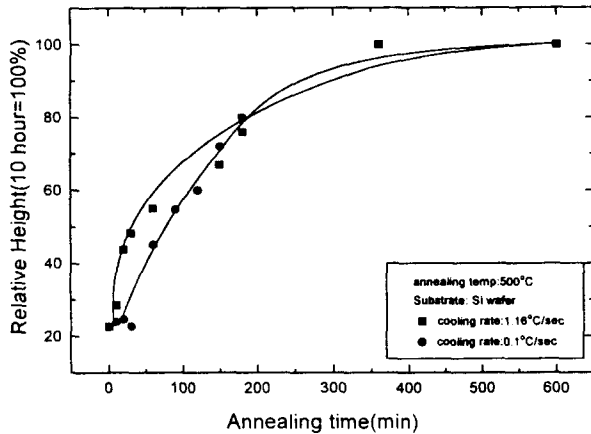


Fig. 5. Effects of annealing time and cooling rate on the relative columnar height of TiO_2 films.

시간이 길었던 점을 고려하면 $500^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 의 고온에서는 Magneli상으로부터의 빠른 산화 속도와 아울러 rutile 상으로의 상변태 속도가 anatase상으로의 변태보다 비교적 빠른 속도로 일어나는 것으로 생각된다.

결론적으로 산화티타늄 박막에서 나타나는 세 가지의 결정상인 Magneli, anatase, rutile은 서로 다른 변태 활성화 과정에 의하여 생성되며 그 변태의 속도론적인 크기는 온도 구간에 따라서 변화한다고 볼 수 있다. 이산화티타늄의 동소체에 대하여는 500°C 를 기준으로 직하에서는 anatase의 형성이 쉽고 그 이상의 온도와 300°C 이하의 저온에서는 rutile상의 결정화가 쉽게 일어나는 경향이 있으며 비정량도가 큰 경우에는 상온에서 600°C 까지의 전 온도 구간에서 Magneli상은 가장 핵생성이 용이한 것으로 추정할 수 있다. 단 비정질에서 결정화 과정동안에 산화과정이 수반된다면 Magneli상은 열역학적으로 불안정해지므로 anatase나 rutile로 변태하게 될 것이다.

박막의 결정화 열처리과정에 따른 표면형상의 변화를 AFM으로 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다. 증착 직후의 표면형상은 미세한 원추형 columnar 조직 집적된 형상을 가져서 Thornton 등에 의하여 예측한 바와 같은⁽¹⁰⁾ 저온 스퍼터링시의 전형적인 표면 형상을 가진다. 열처리 시간이 증가할수록 표면확산의 증가로 미세한 조직은 서로 응집하기 시작하고 500°C , 6시간 이상에서는 매우 조대한 조직으로 변화하는 것을 알 수 있다. 그런데 이러한 columnar조직의 조대화는 3차원적으로 진행하여 columnar의 높이도 열처리 시간에 따라 증가함이 관찰되었다. 표면에서 미세한 조직의 응집에 수반되는 높이의 증가는 전반적인 박막의 부피 팽창을 의미하는 것이 되므로 이러한 팽창은 산소 결핍성 비정질 박막의 결정화 및 산화과정의 진행과 연관이 있을 것으로 추정되었다. 그림 5에는 10시간의 열처리 이후의 columnar의 평균 높이를 기준으로 하여 열처리 시간에 따른 평균 높이의 변화를 측정된 결과이다. 표면 형상의 변화가 거의 없는 6시간 이후의 열처리 시간에서는 높이의 증가가 포화됨을 알 수 있다. 그러나 열처리 시간이 3시간 이하인 경우에서는 열처리후의 냉각속도에 따라서 높이의 증가 형태가

달라지는 것이 관찰되었다. 즉 냉각속도가 빠른 경우에는 짧은 시간의 열처리 후에 columnar의 높이의 변화가 서냉의 경우에 비하여 빠르게 일어난다. 이 결과를 그림 1, 2 및 3의 XRD결과와 연계하여 고찰하여보면 Magneli상이 유지되는 급냉의 경우에 좀더 큰 부피의 팽창이 일어나는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 3시간 이상의 긴 열처리후에는 냉각 이전에 이미 rutile상이 형성되기 시작하여 냉각속도에 관계 없이 동일한 결정상을 가지게되므로 부피의 변화가 유사하게 진행되며 포화상태에 이르게된다고 생각된다.

4. 결 론

비정질 산화티타늄의 열처리시에는 박막이 비정량적으로 증착되었을 경우에는 결정화 과정과 산화과정이 동시에 진행되므로 열처리온도 및 냉각과정에 따라서 Magneli, anatase 및 rutile상이 서로 다른 변태속도를 가지며 경쟁적으로 변태한다. 600°C 까지의 온도구간에서는 Magneli 상의 결정화가 가장 빠르게 진행되며 후속 산화속도 및 온도에 따라서 anatase나 rutile로 변화한다. 특히 rutile상은 anatase상을 거치지 않고도 300°C 이하의 비교적 저온에서 형성될 수 있다. 또한 이러한 산화 및 결정화 과정은 부피의 변화를 수반함으로써 열처리후의 표면형상의 변화에는 영향을 주게된다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 학술진흥재단의 대학부설 연구소 연구과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M.R.Prairle, L/R. Evans, B.M.Stange and S.L. Marinez, Environ. Sci.Tech., 27 pp990-995 (1993)
2. Akira Fujishma, Koichi Kohaya and Kenichi Honda, J.Electrochem.Soc., 127, 11 pp1487-1489 (1975)
3. P.G. Wahlbeck and P.W. Gilles, J. Am. Ceram. Soc., 49 pp181-188 (1966)
4. Robert D. Shonnon and Joseph A. Pask, J.Am. Ceram. Soc., 48, 8 pp391-398 (1965)
5. Y. LE PAGE AND PIERRE STROBEL, Journal of Solid State Chemistry 44, 473-281 (1982)
6. for eaample, A.K. Jena and M.C. Chaturvedi, Phase Transformation in Materials, Chap 5&7, Prentice Hall, New Jersey, (1992)
7. Y.H. Park, H.J. Yoon and P.S. Ha to be published
8. W.T. Pawlewicz, P.M. Martin, D.D. Hays and I.B. Mann, Proc. SPIE V325, Optical Thin Films, R.I. Seddon ed., pp105-111 (1982)
9. Schiller.G. Beister, W. Sieber, G. Schirmer and E. Hacker, Thin Solid Films 83 pp239-245 (1981)
10. J.A. Thorton, J. Vac. Sci. Technol., 11, 666 (1974)