

LPMOCVD 법으로 증착된 TiO₂ 박막의 특성

이하용 · 박용환 · 고경현 · 박정훈* · 홍국선*

아주대학교 재료공학과

*서울대학교 재료공학부

(1999년 5월 11일 접수)

Properties of TiO₂ Thin Film Deposited by LPMOCVD

Ha Yong Lee, Yong Hwan Park, Kyung Hyun Ko,
Jung Hun Park* and Kug Sun Hong*

Department of Material Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

*School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received May 11, 1999)

초 록

LPMOCVD법으로 Si(100) 기판 위에 TiO₂ 박막을 제조할 때 공정 변수에 따른 박막 특성을 고찰하였다. TTIP(Titanium tetraisopropoxide)를 사용하여 300~670°C 범위에서 증착하면서 TTIP 농도조절을 위해서 bubbler의 온도(40~80°C)와 유량(30~90 sccm)을 변화시켰다. 이렇게 증착된 TiO₂ 박막을 공기 중에서 500~800°C의 온도 범위에서 후 열처리를 행하였다. 400°C에서 증착된 박막이 다른 온도에서 증착된 시편보다 증착속도가 가장 느렸으며, 박막의 morphology가 가장 dense 한 것으로 관찰되었다. Bubbler온도는 물질전달이 율속 단계인 500°C 이상인 구간에서 증착속도를 크게 변화 시켰으나 표면 반응이 율속 단계인 400°C에서의 증착의 경우에는 영향을 주지 못한다. 반면에 유량의 증가는 분해생성물의 표면흡착성을 감소시켜서 500°C 이상에서 증착한 경우는 50 sccm 이상에서 증착속도를 포화시키지만 400°C에서는 계속적으로 증가시킨다. 박막이 porous 할수록 결정의 A(200)면 우선 배향성이 적으며 후열처리한 결과 Anatase → Rutile의 상전이 속도가 증가함을 볼 수 있었다.

ABSTRACT

Effects of LPMOCVD process parameters on the properties of TiO₂ thin film were investigated. Depositions were made in the range of temperature 300~670°C with various TTIP(Titanium Tetraisopropoxide) concentrations by controlling bubbler temperature(40~80°C) and/or flow rate(30~90 sccm). Post annealing treatments were carried out at 500~800°C range in the air. Films deposited at 400°C have denser morphology than those of films deposited at 500°C and 600°C due to slower deposition rate. Bubbler temperature can affect on the deposition rate in mass transfer controlled regime such as 500°C or higher but not below 500°C where surface reaction rate becomes important. On the contrary, for films deposited above 500°C, flow rate can raise deposition rate, but eventually saturate it at the 50 sccm and above due to retarded adhesion of decomposed species. But for the films deposited at 400°C, deposition rate increases steadily with flow rate. As the film becomes more porous, A(200) texture can not be developed and Anatase → Rutile transition kinetics increases.

Key words : TiO₂, LPMOCVD, Deposition Rate, Anatase, Rutile, Transition

1. 서 론

TiO₂는 굴절율과 가시광 영역에서의 투광성이 우수함으로 광전자 소자¹⁾에 응용이 가능하며, 산소 분압에 따른 기전력의 민감도가 뛰어나므로 센서²⁾로 이용되기도 한다. 특히, 최근에는 자외선에 의한 광촉매 특성을 이용한 폐놀과 같은 난분해성 유기물을 분해하는 성질을 이용해서 환경 정화 기술로의 응용이 많이 연구되고 있다.³⁾ 이런 환경 정화 기술로의 응용을 용이하게 하기 위

해서는 분말을 담체에 고정하거나 임의의 기판에 박막 또는 후막의 형태로 제조하는 것이 TiO₂의 회수나 2차 오염을 방지하고 다양한 형태의 정화 장치에 응용시 편리함을 줄 수 있다.

박막형 광촉매는 분말형과는 달리 작은 비표면적을 가지게되므로 표면의 형상이나 박막의 치밀도 등에 따라서 촉매의 성능에 대단히 민감하게 된다. 또한 TiO₂의 두 동질이상인 anatase와 rutile은 밴드갭과 pH에 따른 반응도 또한 상이한데⁴⁾ 박막일 경우는 분말형과는 달리 박막

형성 조건에 따라서 결정화되는 상이나 A → R의 상전이 특성이 다르므로⁶⁻⁸⁾ TiO₂ 박막을 제조하는 방법들로 제시되고 있는 sol-gel, sputtering, evaporator, MOCVD법 등에 의한 박막의 제조 과정 및 후처리 과정에서 공정 변수가 TiO₂ 박막의 미세조직, 상전이 특성에 어떠한 영향을 주는가를 규명하는 것이 광촉매의 효율을 최적화하는데 있어서 매우 중요하며 TiO₂를 박막의 형태로 환경정화 기술로의 응용을 하기 전에 제조 방법상의 변수에 따른 특성 평가가 선행되어야 할 것이다.

본 연구에서는 TiO₂의 제조법으로 MOCVD법을 택하였는데 이 방법은 다른 방법에 비해서 기판과의 부착력이 우수하고 대면적화가 가능하다는 장점을 갖고 있다. 그런데 MOCVD로 TiO₂ 박막을 증착시키는 경우에는 rutile로 전이하는 조건이나 변태 속도는 많은 제조 공정 변수의 함수이며 많은 연구자들이 서로 상이한 결과를 보고하고 있다. 또한 공정 변수에 따라서 박막의 우선 배향성이 존재함이 보고되고 있는데^{9,10)} 이러한 우선 배향성은 광촉매로 사용시 표면의 원자배열, 표면 전위 등에 큰 영향을 줄 수 있는 요인이 되므로 우선 배향성의 형성 조건에 대한 체계적인 조사가 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 LPMOCVD법으로 TiO₂ 박막을 제조하여 증착 온도, 원료 물질의 유량, bubbler의 온도, 후열처리 온도 등 공정 변수와 TiO₂ 박막의 상변태 특성, 표면 형상 및 우선 배향성, 조직의 형성 과정과의 연관성을 정량적으로 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 TiO₂를 제조하기 위해서 사용한 LPMOCVD 장치에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 증착 chamber는 cold wall 방식이며, 원료 물질로는 TTIP(Titanium Tetraisopropoxide, Ti(OC₃H₇)⁴)를, carrier

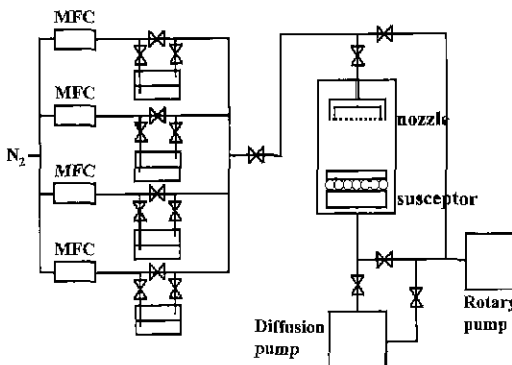


Fig. 1. Schematic diagram of LPMOCVD system for TiO₂ film.

gas는 N₂를, 기판으로는 Si(100)를 이용하여 증착하였다. 증착은 TTIP의 농도를 bubbler의 온도와 유량을 30~90 sccm 범위에서 변화시키면서 0.5~1.5 μ m 두께의 박막이 되도록 실시하였다. 증착온도는 400~600°C 이었으며, 후 열처리는 공기 중 500~800°C의 범위에서 행하였다. 이렇게 제조된 TiO₂ 박막은 X-ray 분말 회절(McScience M18XHF-SRA), SEM(Hitachi), α -step을 이용해서 각각의 조건에 따른 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착속도

Fig. 2는 각각의 증착 온도에 따른 TiO₂ 박막의 증착 속도를 나타낸 그림이다. 증착속도의 온도 의존성으로 판단할 때 CVD법의 특징인 상이한 두 단계에 의한 율속 단계의 결과를 확인할 수 있다. 즉, 증착 온도가 450°C 이상에서는 온도에 따른 증착속도의 변화가 저온에서보다 상대적으로 작으므로 이 경우의 율속 단계는 기상에서 증착 표면으로 물질 전달이고, 450°C 이하에서는 기판에서 반응물의 표면 화학 반응이 지배하는 영역으로 판단된다.^{11,12)}

그런데 증착 온도가 500°C에서 600°C, 670°C로 증가할수록 증착 속도는 각각 3600, 2600, 2500 (Å/min)으로 점차 감소한다 이는 Norio⁹⁾등이 보고한 바와 같이 고온에서 화학 반응 속도가 빠르기 때문에 TTIP 양의 소모량이 급격하게 증가하고, 이로 인한 원료 물질의 부족으로 인해서 증착 속도의 저하를 초래한 것으로 판단된다. 이와 같은 TTIP의 고갈 현상을 확인하기 위하여 Fig. 3과 같이 bubbler 온도에 따른 각각의 증착 온도의

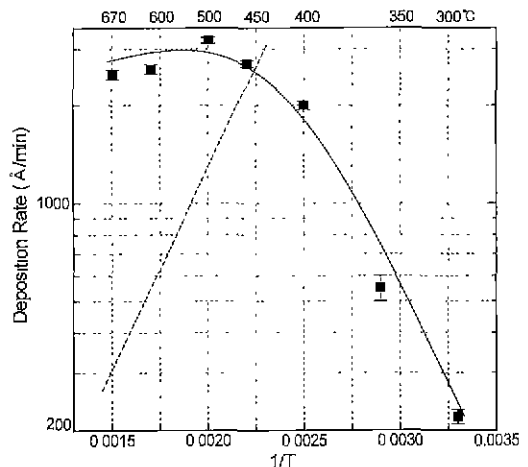


Fig. 2. Substrate temperature dependence of deposition rate of TiO₂ film(Bubbler T=60°C, Flow rate=50 sccm).

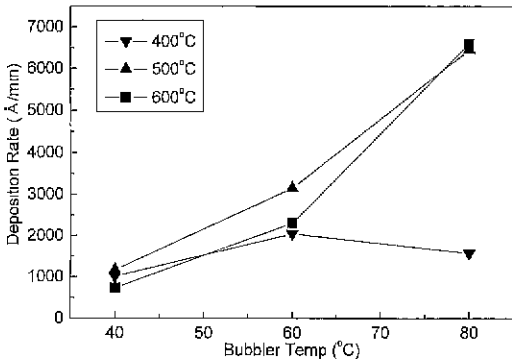


Fig. 3. Effects of bubbler temperature on the deposition rate of TiO₂ film(Flow rate=50 sccm).

증착 속도를 조사해 보았다. Fig. 2에서와 같은 60°C의 bubbler 온도의 경우와는 달리 80°C인 경우에는 TTIP의 공급량이 충분하기 때문에 동일한 물질 전달에 의한 율속 단계를 가지는 온도 구간인 500°C와 600°C에서는 CVD의 이론에 의해 제시된 바와 같이 600°C에서의 증착속도가 500°C보다 미소하게 큰 경향을 보이고있다. 또 500, 600°C에서의 증착 속도는 bubbler 온도가 증가할수록 즉, TTIP의 농도가 진해질수록 거의 선형적으로 증가하는 반면, 400°C에서 증착할 경우에는 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 이것은 500, 600°C와는 달리 400°C는 화학 반응이 지배하는 영역이기 때문에 반응물의 농도가 진해지더라도 증착 속도에는 거의 영향이 없기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 4는 bubbler온도가 60°C일 때 유량에 따른 각각의 증착 온도에서 측정된 증착 속도를 나타낸 그림이다. 500, 600°C에서 증착한 경우에 유량이 50 sccm 일 때 증착속도가 증가하다가 약간의 감소나 포화를 보인다. 이것은 유량의 증가는 반응가스의 기상 안에서의 전달속도의 증가시켜서 증착속도를 증가시키는 효과도 있는 반면에 표면의 반응 가스 농도의 증가에 의하여 흡착 자리가 감소하게 되므로 결과적으로 증착속도

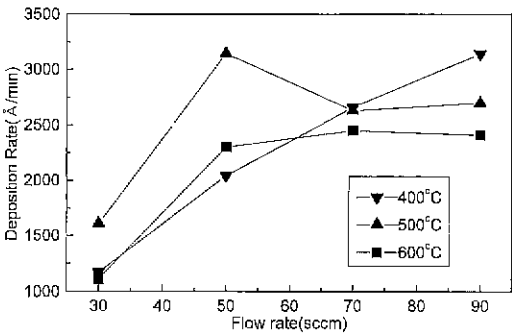


Fig. 4. Effects of flow rate on the deposition rate of TiO₂ film(Bubble T=60°C).

를 저하시키는 영향을 미치게된다. 따라서 80°C까지 bubbler의 온도 증가에서는 볼 수 없었던 반응물질 공급량의 상당한 증가가 예상되는 50 sccm이상의 유량에서는 전체적인 물질전달속도를 결정하는 이 두 가지 요소의 상대적인 균형에 의하여 증착속도가 포화되거나 감소하는 경향을 보인 것으로 추정된다. 특히 bubbler 온도가 60°C인 경우 600°C에서 증착되었던 경우보다 큰 증착 속도를 보였던 500°C의 경우 (Fig. 2, 4)에는 유량이 50 sccm

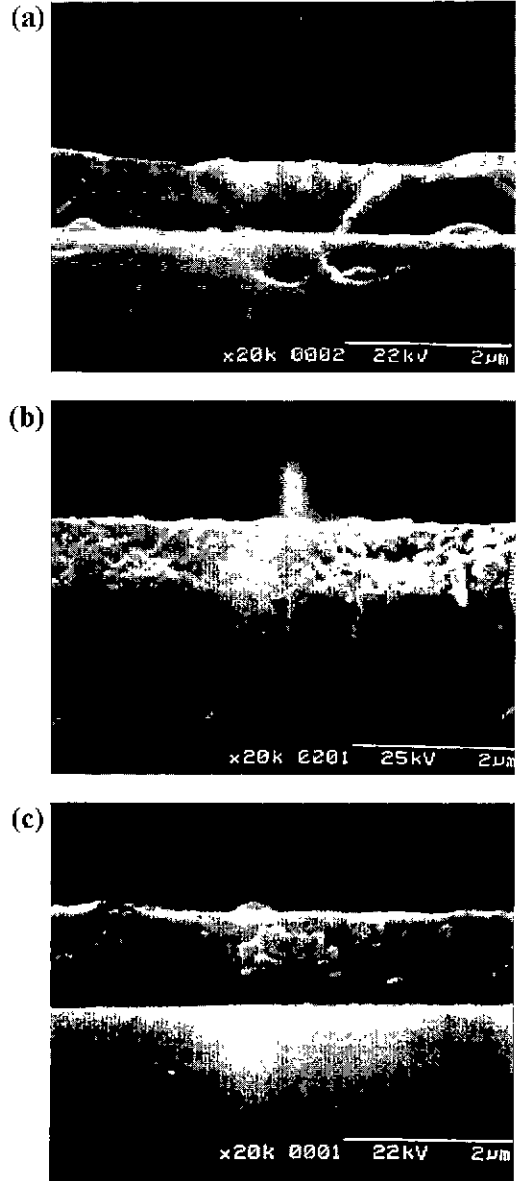


Fig. 5. SEM micrographs of cross sectional area of TiO₂ films deposited at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C, respectively.

이상으로 증가하면 흡착에 의한 율속 단계로 전환되어 600°C와 유사한 속도로 감소됨을 확인하였다. 그러나, 400°C에서는 화학반응이 율속 단계가 되므로 증착 속도가 유량에 따라서 linear하게 증가하는 경향을 보인다.

3.2. 박막의 미세조직

bubbler 온도가 60°C이고 400, 500, 600°C 각각의 증

착 온도에서 증착된 TiO₂ 박막의 단면을 보면 400°C에서 증착한 박막의 단면이 가장 dense하며, 500, 600°C에서 증착한 박막의 단면은 상대적으로 porous함을 볼 수 있다(Fig. 5). 이것은 Fig. 2의 증착 속도 및 율속 단계의 온도에 따른 변화 형태로 판단할 때 증착 속도가 400°C에서 가장 느리며 화학반응에 의해 증착속도가 조절되는 온도 구간이기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 6은

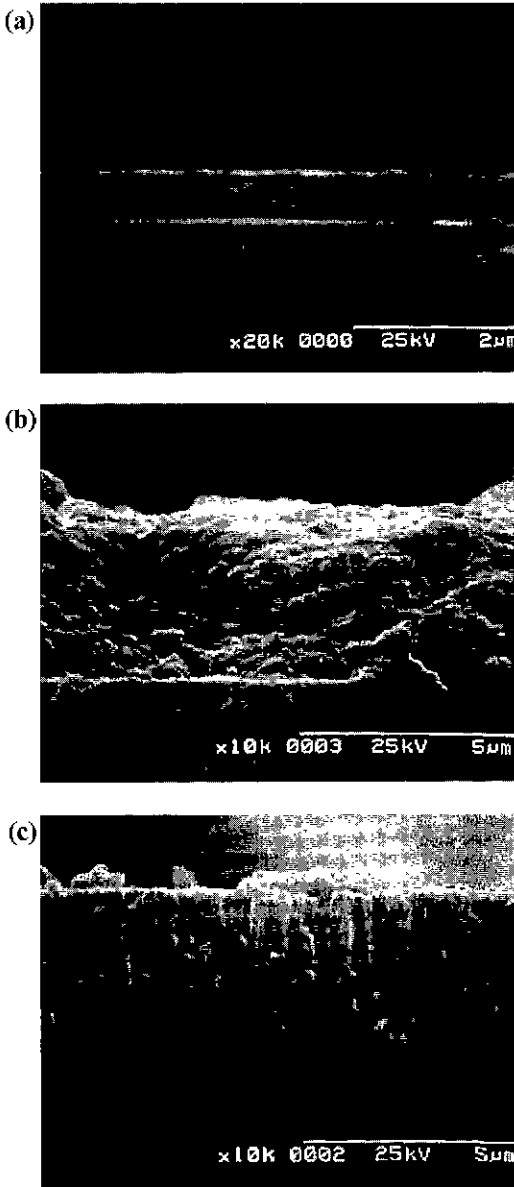


Fig. 6. SEM micrographs of cross sectional area of TiO₂ films deposited with 80°C of bubbler temperature at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C, respectively

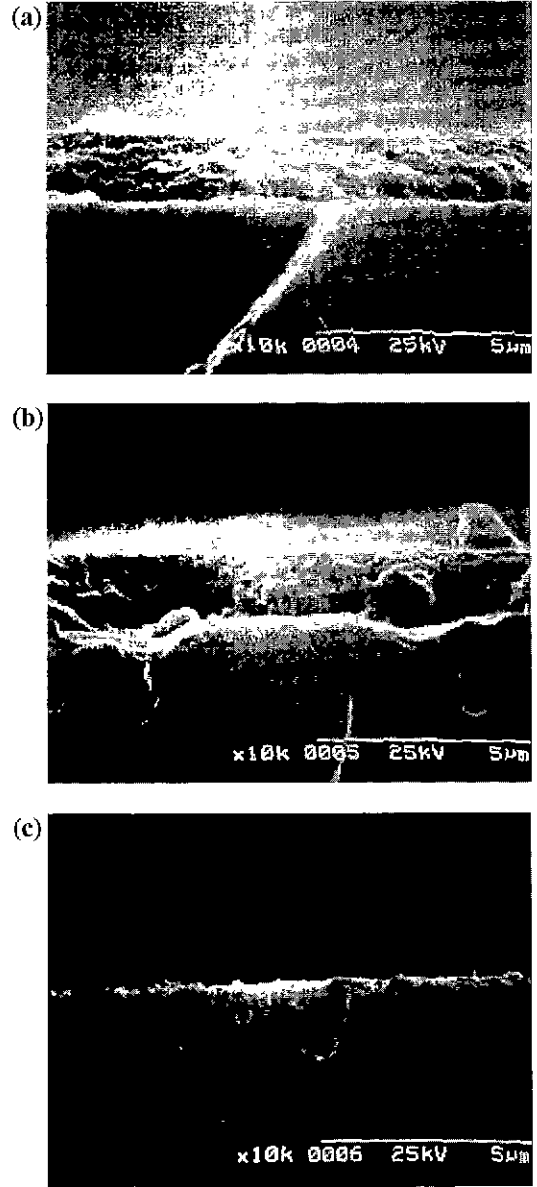


Fig. 7. SEM micrographs of cross sectional area of TiO₂ films deposited with 90 sccm of TTIP flow rate at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C, respectively.

bubbler 온도가 80°C일 때, 각각의 증착 온도에서 증착한 박막의 단면 사진을 보여준다. 400°C에서 증착한 박막의 미세조직이 가장 dense한 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 3의 결과에서도 보듯이 400°C의 증착 속도가 가장 느리기 때문이다.¹³⁾ Fig. 7은 유량이 90 sccm일 때 각각의 증착 온도에 따른 박막의 단면을 보여주는 그림이다. 이 경우에 400, 500, 600°C 모든 증착 온도에 대해서 증착 속도가 빠르기 때문에 박막 단면이 porous하며 두께도 거의 동일한 것으로 관찰된다.

3.3. 결정의 배향성

Fig. 8은 각각의 증착 온도에서 0.5~1.5 μm 두께로 증착한 시편의 XRD 결과이다. 500, 600°C에서 증착한 박막은 특정한 결정학적 우선 배향성이 관찰되지 않지만

400°C에서 증착한 박막은 모든 박막 두께에 대해서 Anatase(200)면이 우선 배향함을 볼 수 있다. 이에 대해서 Norio 등은 500, 600°C는 증착 속도가 빠르기 때문에 nano-scale의 TiO₂를 형성하며, 이 때문에 특정한 배향성을 띄지 않는 것으로 보고하고 있다. 또한, 400°C에서 증착한 경우에는 앞에서도 언급했듯이 반응물의 화학 반응이 지배하는 영역이며 증착속도가 느리기 때문에 증착된 TiO₂ 입자가 기판 표면에서 더 안정한 면으로 우선 배향할 시간적 여유가 충분하기 때문일 것으로 추측된다. CVD와 같이 화학 반응을 포함하지 않는 sputtering과 같은 박막에서의 우선 배향면은 A(200)이 아니라는 보고¹⁴⁾와 비교할 때 여러 결정면 중에서도 A(200)면이 배향되는 이유는 이 결정면이 화학반응이 율속 단계인 구간에서 더욱 안정한 반응자리를 공급할 수 있다는 가

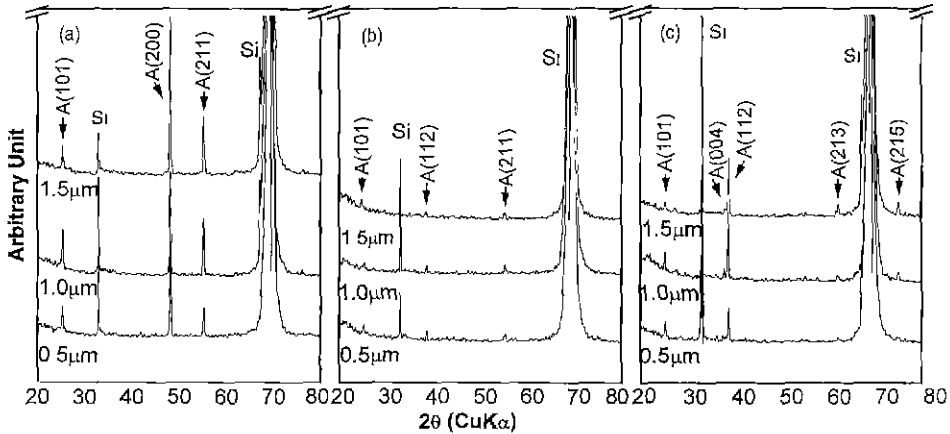


Fig. 8. XRD patterns of TiO₂ films deposited at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C, respectively.

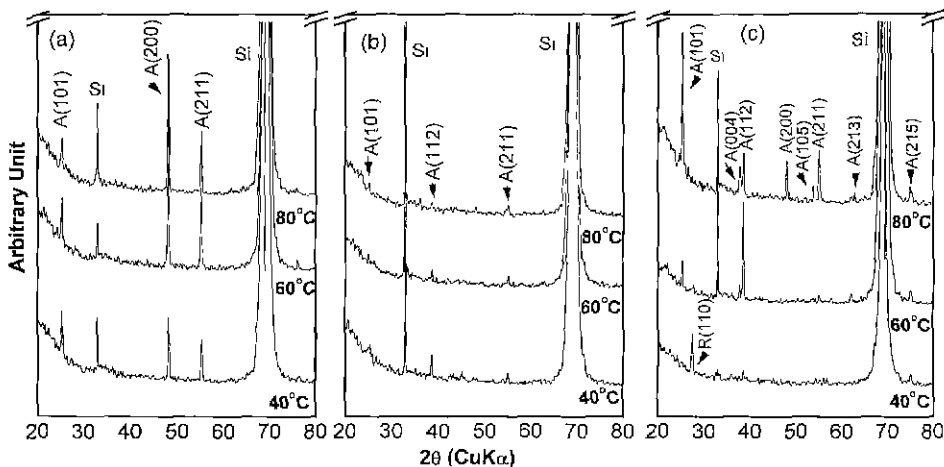


Fig. 9. XRD patterns of TiO₂ films deposited with various bubbler temperatures at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C, respectively.

정의 근거가 될 수도 있다고 생각된다. 그러나 이와 같은 추론은 더욱 심화된 연구가 필요할 것이다.

Fig. 9는 bubbler 온도에 따라서, 각각의 증착 온도에서 증착한 박막의 XRD patterns를 보여주는 그림이다. 증착 온도만 변화시켰던 앞에서의 결과와 동일하게 증착 속도가 가장 느렸던 400°C에서 모든 bubbler 온도에 대해서 A(200) 우선 배향이 관찰되었다.⁹⁾

Fig. 10은 유량에 따른 박막의 XRD patterns를 나타낸 그림이다. 400°C에서 증착된 박막의 경우 30~70 sccm 범위에서는 박막의 우선 배향성이 A(200)으로 나타났지만, 증착 속도가 500, 600°C보다 빠른 90 sccm에서는 우선 배향성이 사라짐을 볼 수 있다. 이 결과는 Fig. 4에 나타난 바와 같이 유량이 70 sccm 이하에서는 400°C에서의 증착 속도가 500, 600°C 보다는 느리지만 90 sccm에서는 다른 증착 온도보다 오히려 증착 속도가

빠른 경향을 보이기 때문에 형성된 nano scale의 TiO₂가 우선방위로 재배열될 시간적 여유가 충분하지 못하기 때문일 것으로 생각된다.

3.4. 후열처리의 상전이 특성

Fig. 11은 500, 600°C에서 증착한 TiO₂ 박막을 공기 중에서 500~800°C에서 열처리한 후의 XRD patterns를 나타낸 그림이다. 500°C에서 증착한 박막은 A → R의 상전이 온도가 700°C인 반면에 600°C의 경우에는 상전이 온도가 800°C임을 알 수 있다. TiO₂ 동질이상온 Ti-O octahedron들의 edge 공유수에 따라서 분류할 수 있는데, anatase phase는 네 개의 edge 공유를, rutile phase는 2개의 edge 공유와 2개의 corner 공유를 하고 있다. 따라서, A → R로의 상전이를 하기 위해서는 Ti-O octahedron들이 재배열을 해야하는데 이때 관여하게 되는

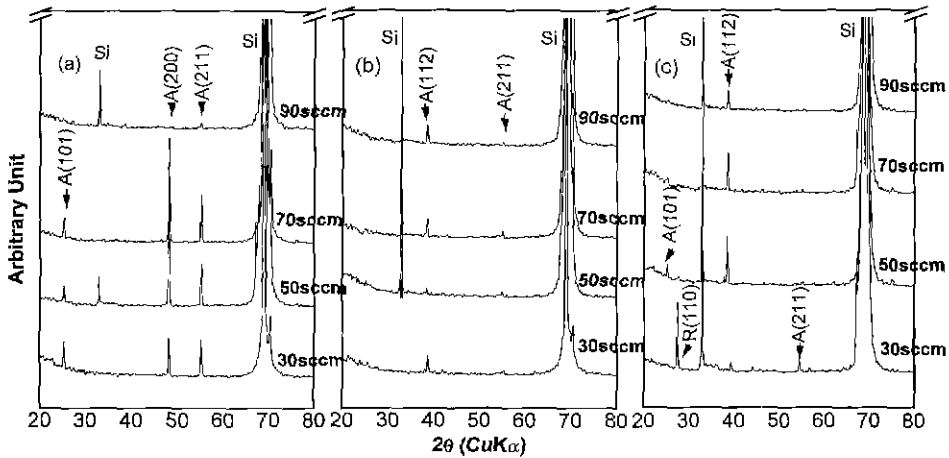


Fig. 10. XRD patterns of TiO₂ films deposited with various flow rates at (a) 400°C, (b) 500°C and (c) 600°C, respectively .

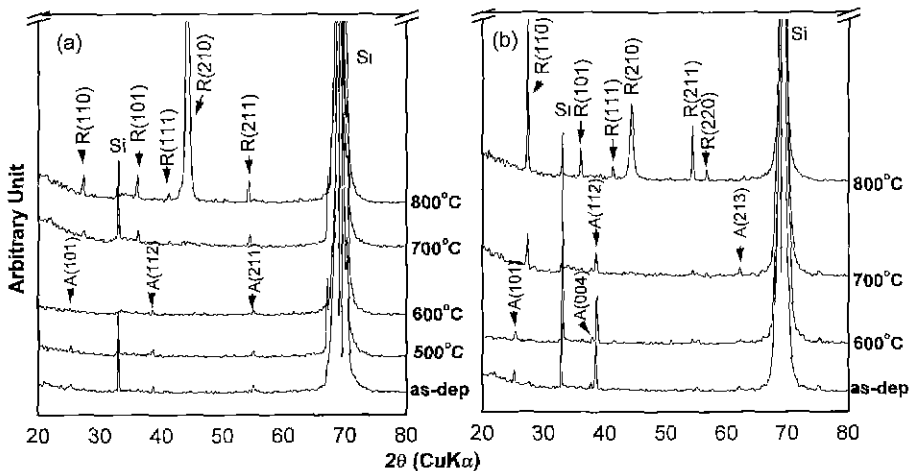


Fig. 11. XRD patterns of TiO₂ films deposited at (a) 500°C and (b) 600°C after post annealing at 500~800°C .

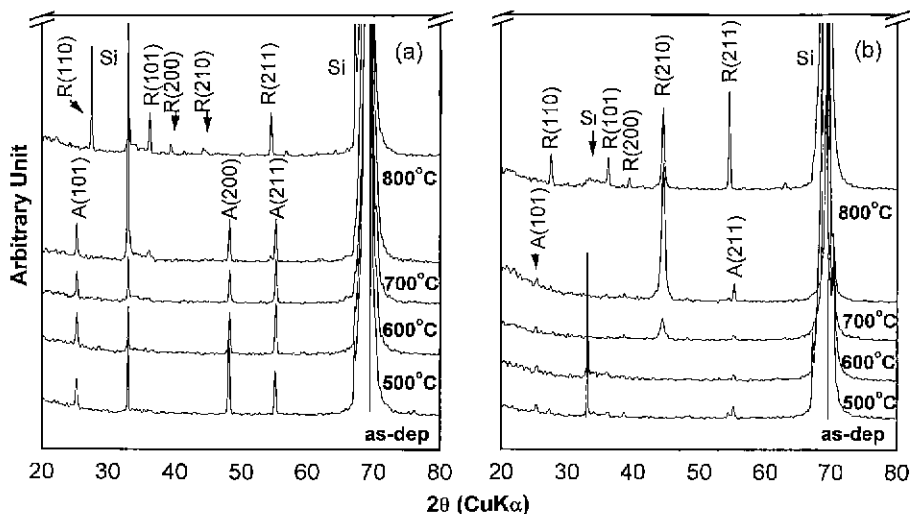


Fig. 12. XRD patterns of TiO₂ films deposited at 400°C under (a) 50 sccm, (b) 90 sccm of flow rate after post annealing at 500~800°C.

원자적 모델은 octahedron 사이에서 공유된 일련의 산소면이 생성/소멸되는 과정으로 제안되어있다.¹⁵⁾ 이러한 산소원자의 이동은 미세조직의 porosity의 영향을 크게 받을 것으로 예상되며 따라서 TiO₂ 박막이 porous 할수록 Ti-O octahedron들의 재배열이 용이하게되어 상전이의 속도가 증가할 것으로 추정할 수 있다. 따라서 Fig 2 및 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 동일한 시간의 열처리 후에는 증착속도가 큰 500°C에서 제조된 박막이 상대적으로 저온에서부터 상전이를 보이고 있다고 생각된다.

Fig. 3을 보면, 50 sccm일 때가 90 sccm보다는 증착속도가 느림을 볼 수 있었다. 따라서, 50 sccm에서 증착한 박막의 구조가 더욱 치밀하며 상대적으로 90 sccm에서 증착된 박막은 porous한 open 구조일 것이다. 앞에서 언급했던 A → R의 상전이 기구를 근거로 하여 생각해보면, porous한 구조를 가진 90 sccm에서 증착한 TiO₂ 박막의 경우에 더욱 낮은 온도(50sccm: 800, 90 sccm: 700)에서 A → R의 상전이가 일어나는 것이 예상되었고 Fig. 12에 증착 온도는 400°C로 하고, 유량을 각각 50, 90 sccm인 조건에서 증착한 박막의 XRD patterns에서 이를 확인하였다.

4. 결 론

LPMOCVD법으로 TiO₂ 박막을 제조시에는 증착 온도, 원료 물질의 농도에 따라서 박막의 증착속도, 미세조직, 배향성 및 후처리의 상변태 거동이 달라진다. 증착 온도가 450~400°C를 기준으로 변화하는 율속 단계에 따라서 반응물질의 공급량을 변화시키는 bubbler의 온도나 유

량의 영향이 변화함을 볼 수 있었다. 이러한 증착온도, bubbler 온도 및 유량의 조합에 따라서 결정되는 증착속도가 빠르면 상대적으로 porous한 구조의 막을 얻을 수 있었다. A(200)면의 우선 배향성은 사라지게됨을 알 수 있었다. 또한 빠른 속도로 증착된 porous한 박막의 경우에는 후열처리시 A → R로의 상변태가 700°C이하의 낮은 온도에서도 일어났으며 상대적으로 치밀한 구조를 가질 때는 상전이 온도가 800°C 이상으로 고온화 된다. 결론적으로 박막의 우선 배향성이나 미세조직 및 결정상의 종류는 광촉매의 효율에 직접적인 영향을 주는 요소이고 이는 위에 언급한 각각의 공정 변수로 제어할 수 있음을 확인하였다.

REFERENCES

1. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy, "Electrical and Optical Properties of TiO₂ Anatase Films," *J. Appl. Phys.*, **75**(4), 2042-2047 (1994).
2. G. A. Battiston, R. Gerbasi and M. Porchia, "Influence of Substrate on Structural Properties of TiO₂ Thin Films Obtained via MOCVD," *Thin Solid Films*, **239**, 186-191 (1994)
3. K. Kato, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan and K. Niihar, "TiO₂ Coating Photocatalysts with Nanostructure and Prepared Orientation Showing Excellent Activity for Decomposition of Aqueous Acetic Acid," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 913-915 (1996).
4. R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Li Zongquan and Lu Ting, "Synthesis. Characterization and Properties of Nanophase TiO₂," *J. Mater. Res.*, **3**(6), 1367-1372 (1988).
5. S.-F. Cheng, S.-J. Tsai, Y.-F. Lee, "Photocatalytic Decom-

- position of Phenol over Titanium Dioxide of Various Structures," *Catalysis Today*, **26**, 87-96 (1995).
6. 왕채현, 최두진, "금속 후 열처리 및 실리콘 기판 배향에 따른 MOCVD-TiO₂ 박막의 구조적·전기적 특성," *요업학회지*, **35**(1), 88-95 (1998).
 7. K. J. Sladek, "The Role of Homogeneous Reactions in Chemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **118**(4), 654-657 (1971).
 8. K. L. Siefering and G. L. Griffin, "Growth Kinetics of CVD TiO₂: Influence of Carrier Gas," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(4), 1206-1208 (1990).
 9. N. Tanaka, S. Ohshio and H. Satoh, "Preferential Orientation of Titanium Dioxide Polycrystalline Films Using Atmosphere CVD Technique," *J. Ceram. Soc. Jp.*, **105**(7), 551-554 (1997).
 10. E. K. Kim, M. H. Son, S. K. Min, Y. K. Han and S. S. Yom, "Growth of Highly Oriented TiO₂ Thin Films on InP(100) Substrates by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *J. Crys. Growth*, **170**, 803-807 (1997).
 11. 유성욱, 박병욱, 조상희, "MOCVD법에 의한 TiO₂ 박막의 제조에 미치는 산소의 영향," *한국결정성장학회지*, **6**(2), 111-117 (1995).
 12. K. L. Siefering and G. L. Griffin, "Kinetics of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of TiO₂ from Titanium Tetraisopropoxide," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(3), 814-818 (1990).
 13. 황철성, 김형준, "화학증착법에 의해 성장된 TiO₂ 박막의 증착기구와 표면 형상에 미치는 증착 조건의 영향," *요업학회지*, **27**(4), 539-549 (1989).
 14. L. M. Williams and D. W. Hess, "Structural Properties of Titanium Dioxide Films Deposited in an rf Glow Discharge," *J. Vac. Sci. Technol. A* **1**(4), 1810-1819 (1983).
 15. L. E. Depero, "Influence of Vanadium and Tungsten Substitution on the Stability of Anatase," *J. Solid State Chem.*, **104**, 470-475 (1993).