

이온빔 스퍼터링으로 증착한 TiO₂ 박막의 광학적 특성 및 응용

이정환†*** · 조준식* · 김동환** · 고석근*

*(주)피앤아이 기술연구소, **고려대학교 금속공학과
(논문접수일 : 2002년 7월 5일)

Optical properties and applications of TiO₂ films prepared by ion beam sputtering

Junghwan Lee†*** Jun-Sik Cho*, Donghwan Kim**, and Seok-Keun Koh*

*P&I R&D center, Shinnae Technotown 405, Sangbong-Dong, Jungryang-Gu, Seoul, 131-221, Korea

**Department of metallurgical engineering, Korea university, Anam-Dong 5-1, Sungbook-Gu, Seoul, Korea

(Received July 5, 2002)

요 약

이온빔 스퍼터링을 사용하여 유리 기판위에 TiO₂ 박막을 증착하고 광학적, 구조적 특성을 분석한 후 실제 반사 방지막을 제작하였다. 박막 증착은 상온에서 실시하였으며 이온빔 전압을 1.2 kV 이온빔 전류 밀도를 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 고정하였다. 방전가스로 아르곤과 산소 가스를 사용하였으며 O₂/Ar비를 변화시켜 박막을 증착하고 각 박막의 특성을 분석하였다. 증착된 박막은 비정질이었고 O₂/Ar비가 1일 때 화학량론적인 조성비를 나타내었다. 증착된 박막의 표면 거칠기는 7 Å 이내의 낮은 값을 보였으나 과량의 산소분위기에서는 그 값이 50 Å 이상으로 증가하였고 이로 인해 투과도가 감소하는 경향을 보였다. 증착된 TiO₂ 박막의 굴절률은 2.40-2.45 값을 나타내었고 O₂/Ar 비가 0.25-1사이에서 높은 투과도를 나타내었다. 이온빔 스퍼터링으로 SiO₂/TiO₂ 6층 반사 방지막을 제작하여 가시 광선 영역에서 약 1%이하의 반사율 특성을 갖는 박막을 증착할 수 있었다.

Abstract

Amorphous TiO₂ thin films were deposited on glass substrates by ion beam sputtering in which the ratio of O₂/Ar gas used as discharged gas was varied from 0 to 2. After optical and microstructure properties and chemical composition of thin films was analyzed, antireflection coating layers were fabricated with SiO₂/TiO₂ multi-layers. Thin films deposition was performed at room temperature and ion beam voltage and ion current density for sputtering of target were fixed at 1.2 kV and 200 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively. Refractive indexes of the deposited TiO₂ films were 2.40-2.45 at a wavelength of 633 nm. TiO₂ films had high transmission and stoichiometry when ratio of O₂/Ar was 1. Rms roughness of deposited TiO₂ film was below 7 Å. In excessive O₂ environments, however Rms roughness increased over 50 Å. Transmittance decreased by scattering of rough surface. Reflectance of SiO₂/TiO₂ multi-layers was below 1% in visible light.

1. 서 론

TiO₂ 박막은 가시광 영역에서 투명하고 표면 경도가 크며 높은 유전상수와 광촉매 현상등의 광학적, 전기적, 화학적 특성을 갖고 있어 반사 방지막,

투과 필터등의 광학 박막과 코팅용 박막, 반도체 메모리 캐퍼시터, 가스센스 등에 널리 이용된다 [1] TiO₂ 박막의 증착법으로는 진공열증착, DC/RF 스퍼터링, CVD, 이온빔 보조 증착, 이온빔 스퍼터링법 등의 다양한 방법이 있다 [2].

† E-mail : montana17@hanmail.net

최근에 비정질 태양전지나 공정을 간편하게 하기 위한 웨코팅 [3], 경량화를 위하여 가벼운 플라스틱 기판위에 박막 증착이 요구되어지고 있다. 열증발법은 상온에서 증착할 경우 박막이 치밀하지 못하고 표면 거칠기가 크며 부착력 또한 약하다. DC 스퍼터링인 경우 산화물 타겟을 이용한 TiO₂ 박막을 증착하기 힘들고 RF 스퍼터링법을 사용하는 경우 증착 방법의 구조적 특성상 기판온도가 120℃까지 상승하여 플라스틱 기판의 사용이 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 실험에서는 이온빔 스퍼터링법을 사용하여 TiO₂ 박막을 제작하였다.

이온빔 스퍼터링은 이온 소스내에서 플라즈마를 발생시키고 전압을 인가하여 생성된 이온을 타겟에 조사시켜 스퍼터링함으로써 기판위에 박막이 증착된다. 방전을 이온 소스내에서 일으키기 때문에 소량의 가스를 사용하여 저압을 유지할 수 있고 이로 인해 타겟과 기판사이의 거리를 충분히 늘일 수 있어 기판은 증착 공정동안에도 상온을 유지할 수 있다. 또 이온빔 스퍼터링으로 증착되는 원자는 키네틱 에너지가 수~수십 eV 이상으로 다른 증착 방법보다 높은값을 가지므로 이로 인해 증착된 박막은 보다 더 치밀하고 부착력이 강한 특성을 나타낸다 [4].

이온빔 스퍼터링의 주요 변수로는 이온빔 전압, 이온빔 전류 밀도 및 방전 가스와 분위기 가스 등이 있다. 그 중 사용되는 가스 종류에 따라 박막의 조성비등에 많은 영향을 미치고 이로 인해 박막의 광학적 특성 또한 많은 변화가 있다. 따라서 본 연구에서는 이온빔 전압 및 전류 등을 고정시킨 채 방전 가스의 아르곤 대 산소 가스비를 변화시켜 박막을 증착하여 증착된 박막의 광학적, 구조적 물성 변화를 분석하였다. 또한 증착된 박막 중 가장 좋은 특성을 나타내는 조건으로 저굴절률 박막인 SiO₂ 박막과 함께 사용하여 [5] 이를 다층박막으로 한 반사 방지막을 제작하고 반사 방지 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 이온빔 스퍼터링을 위한 이온 소스로 Cold hollow cathode ion source [6]를 사용하였으며 TiO₂ 산화물 타겟(99.99%, High Purity Chemistry, Japan)을 사용하였다. 진공 챔버의 개략도는 그림 1과

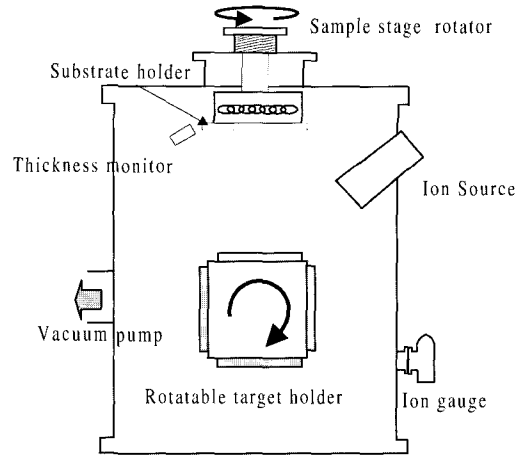


Fig. 1. Schematic diagram of ion beam sputtering system.

같이 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 5×10^{-6} torr로 초기 진공을 형성하였다. 기판 장치대는 타겟과 13cm 떨어져 있으며 균일한 박막을 얻기 위하여 회전이 가능하게 하였다. 이온화 가스로는 Ar과 O₂ 가스를 사용하였고 Ar가스를 4 sccm(ml/min) 흘려주면서 O₂ 가스를 0, 1, 2, 4, 8 sccm로 하여 O₂/Ar 비를 0, 0.25, 0.5, 1로 변화시켰으며 이 때의 작업 진공도는 1×10^{-4} 에서 5×10^{-4} torr 이었다. 타겟을 회전 가능하도록 하여 진공상태를 유지한 채로 다층 박막을 증착하였다. 증착되는 박막의 두께는 thickness monitor로 측정하였다. 기판은 BK7 glass와 Si wafer(p-type)를 사용하였으며 아세톤, 에탄올, DI water로 각각 15분씩 초음파 세척한 후 N₂ 가스로 불어 사용하였다. 증착된 박막의 결정성을 보기 위해 X-ray diffraction(Diffractometer D5000, Seimen, Germany) 방법을 사용하였다. X-ray source는 0.154 nm 파장의 Cu K α 선 사용하였고 이 때의 X-ray 튜브의 전압과 전류는 30 kV, 40mA 이고 20° - 80° 범위에서 측정하였다. Atomic Force Microscopy(AFM)을 통하여 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 영역을 스캔한 박막의 표면 거칠기를 관찰하였다. SEM으로 박막의 표면 및 단면을 관찰하였으며 thickness monitor 상의 두께와 SEM 단면 사진의 두께를 비교하여 thickness monitor의 tooling factor를 보정하였다. 박막의 조성을 알아보기 위해 Auger Electron Spectroscopy(AES) 분석을 하였다. TiO₂ 별 크를 측정하여 이를 기준으로 증착된 박막의 조성

비를 계산하였다. 그리고 박막내의 조성 균일성과 불순물의 혼입을 알아보기 위하여 AES depth profile을 하였으며 스퍼터링 속도는 SiO₂ 기준 120 Å/min이었다. 증착된 박막의 광학적 특성을 조사하기 위하여 투과도, 반사율 및 굴절률을 측정하였다. 투과도는 UV-Visible spectrometer(HP8452, HEWLETT PACKARD, USA)로 공기중에서 베이스 라인을 잡은 후 가시광선 영역을 포함하는 300-800 nm 파장영역에서 측정하였다. 그리고 실제 반사되는 정도를 측정하기 위해 반사율을 UV-Visible spectrometer(Cary500, VARIAN, Japan)로 측정하였고 ellipsometer로 633 nm에서의 박막의 굴절률값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 화학 조성 분석

그림 2는 방전 가스중의 O₂/Ar 비를 변화시키면서 박막을 증착하였을 때의 증착 속도의 변화를 나타낸 것이다. 아르곤 가스로만 스퍼터링 했을 때는 증착 속도가 24 Å/min인 반면 산소 가스를 소량 첨가하면 증착 속도는 12-13 Å/min 수준으로 급격히 감소하고 산소비가 높아짐에 따라 증착 속도는 거의 일정값을 갖는다는 것을 알 수 있다. 즉 아르곤 가스만으로 박막을 증착할 때는 스퍼터링 속도가 전체 속도를 좌우하는 반면 산소 가스를 첨가하면 타겟에서 산화되는 현상이 일어나 스퍼터 효율이 떨어져 전체 증착 속도가 감소한다고 생각할 수 있다. 그림 3은 O₂/Ar비가 1인 박막의 Auger depth profile을 나타낸 그림이다. Ti와 O가 박막 전영역에 걸쳐 균일하게 증착되어 있었으며 다른 불순물은 찾아볼 수 없는 순수한 박막이 증착되었음을 알 수 있다. 박막의 조성비를 분석하기 위해서 AES 분석을 수행하였다. 그림 4(a)는 O₂/Ar 비에 따라 증착된 TiO₂ 박막의 AES peak를 나타낸 그림이다. 스펙트럼의 피크비를 분석하고 벌크 샘플과 비교하여 각각의 조성비를 아래 식으로부터 계산하였다 [7].

$$\left(\frac{N_O}{N_{Ti}}\right) = \frac{\left(\frac{I_O}{I_{Ti}}\right)}{\left(\frac{I_O}{I_{Ti}}\right)_{std}} \left(\frac{N_O}{N_{Ti}}\right)_{std} \quad (1)$$

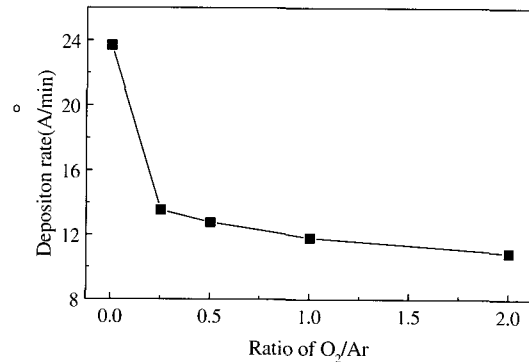


Fig. 2. Deposition rate of TiO₂ films on glass substrate with various ratio of O₂/Ar.

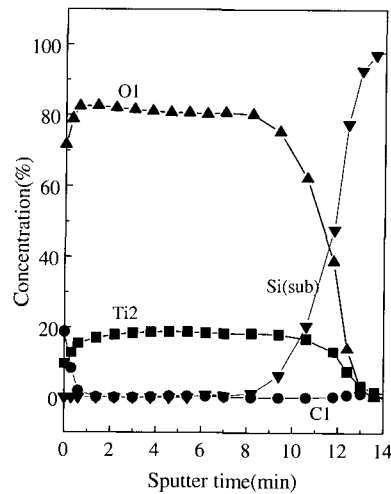


Fig. 3. AES depth profile of TiO₂ films on Si wafer when ratio of O₂/Ar is 1

여기서 $\left(\frac{N_O}{N_{Ti}}\right)$ 은 증착된 박막의 O/Ti의 조성비이고 $\left(\frac{I_O}{I_{Ti}}\right)$ 은 AES spectra의 인텐서티비이다. std 첨자는 벌크 시편을 의미한다. 이 식을 바탕으로 구한 조성비를 그림 4(b)에 표시하였다. 산소 가스 없이 증착된 박막은 O/Ti 비가 1.96으로 비화학양론적인 값을 갖는 반면 소량의 산소 가스를 첨가하여 증착된 박막은 화학양론적인 값을 나타냈다. 산화물 타겟을 사용하더라도 산소 가스의 첨가가 필요하다는 사실을 알 수 있었다. O₂/Ar비가 2인 경우 오히려 산소가 부족한 박막이 형성되었다. Poelman은 DC 스퍼터링법으로 산화물 타겟을 사용해 TiO₂ 박막을 증착하고 방전시 과량의 산소 가스를 첨가하는 경우

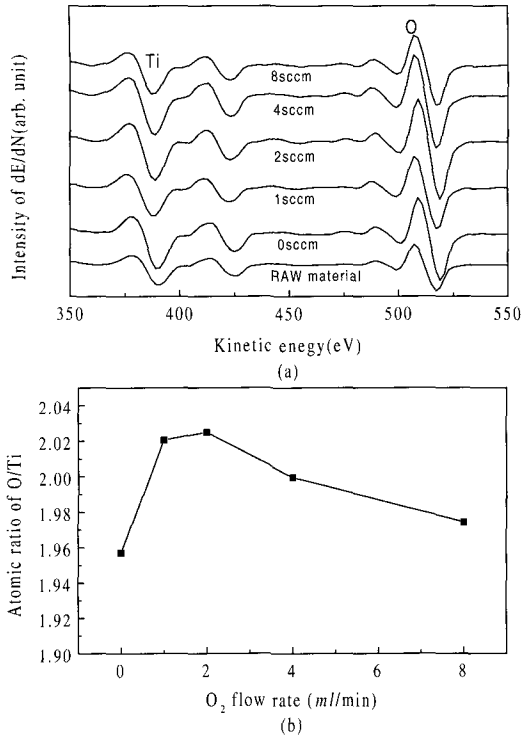


Fig. 4. Auger spectrum(a) and atomic ratio of O/Ti(b) on Si Wafer with various ratio of O₂/Ar

오히려 산소가 부족한 박막이 생성된다고 보고하였다. 이는 스퍼터된 Ti의 일부가 Ti³⁺ 이온으로 증착되어 박막의 정량비가 상대적으로 나빠졌기 때문이라고 설명하였다 [8].

3.2 미세구조 분석

증착되어진 박막은 XRD 회절패턴 분석 결과 모두 비정질임이 확인되었다. TiO₂는 박막으로 존재할 때 고온상인 루타일(rutile)과 저온상인 아나타제(anatase) 그리고 비정질상으로 존재한다. 보통 스퍼터링인 경우 상온에서 증착하더라도 플라즈마로 인해 기판 온도가 상승하여 결정성을 얻을 수 있지만 [9] 본 실험에서 증착된 TiO₂ 박막은 기판이 타겟과 이온 소스로부터 10cm 이상 떨어져 있어 증착 중 상온을 유지하여 비정질상을 나타내었다.

그림 5는 O₂/Ar 비에 따라 증착된 TiO₂ 박막의 AFM 표면 3D 이미지를 나타낸다. O₂/Ar 비가 1이하인 경우 Rms 표면 거칠기는 7 Å 이내의 아주 낮

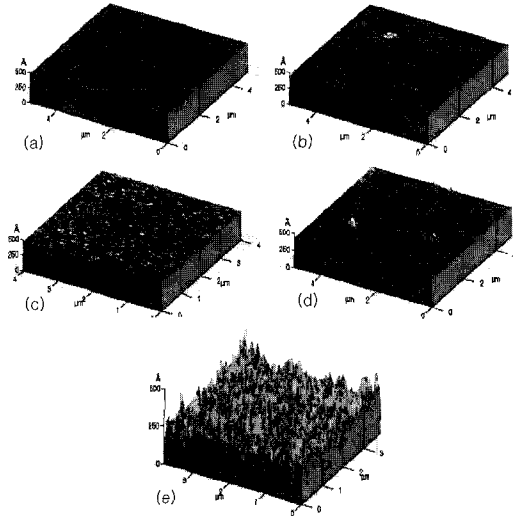


Fig. 5. AFM 3D image of TiO₂ films on glass substrate with 0(a), 0.25(b), 0.5(c), 1(d), 2(e) ratio of O₂/Ar

은 값을 나타냈다. 그러나 O₂/Ar비가 2로 증가함에 따라 표면 거칠기는 50 Å으로 크게 증가하였다. 이는 이온 소스내에 산소 가스양이 많아짐에 따라 방전이 불안정하여 스퍼터링이 불균일하게 일어났기 때문인 것으로 생각된다 그러나 O₂/Ar비가 1이하일 때 알 수 있듯이 이온빔 스퍼터링으로 증착된 TiO₂ 박막은 매우 평탄한 표면을 나타내는 것을 알 수 있다.

일반적으로 광학적 특성은 굴절률 등의 광학상수에만 의존할 뿐만 아니라 박막의 표면 거칠기, 결정 구조 및 결함등에도 의존한다. 박막의 표면 거칠기에 따라 표면에서의 빛의 산란 정도가 다르고 다층 박막에서 층간 반사 및 투과되는 정도를 결정하므로 표면 거칠기는 광학적 특성을 결정하는 중요한 요소로 인식되어 진다. 평탄하고 낮은 표면 거칠기 값을 갖는 다층박막은 두께에 따른 보강 간섭 및 상쇄 간섭이 더욱 명확하므로 낮은 반사율을 가지는 반사 방지막의 조건이 된다. 본 실험에서 매우 평탄한 표면을 얻음으로써 고품질 광학 박막을 얻을 수 있었다.

3.3 광학적 특성

Ellipsometer를 이용하여 633 nm의 파장에서 각 시편의 굴절률을 측정하였다. 일반적인 TiO₂ 아나

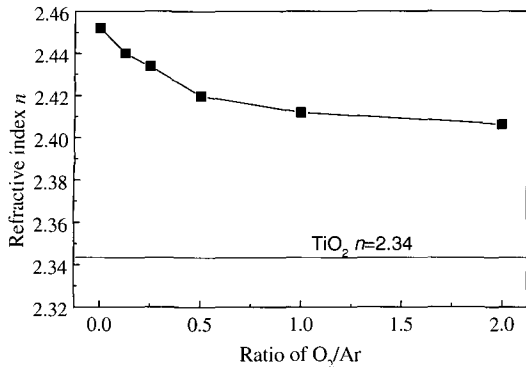


Fig. 6. Refractive index of TiO₂ films on Si wafer with various ratio of O₂/Ar.

타제상은 2.5이상의 굴절률값을 갖는데 비하여 비정질은 2.3의 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 그림 6은 아르곤에 산소를 첨가하면서 증착한 박막의 굴절률 값을 나타낸다. 본 실험에서 증착된 TiO₂ 박막의 대체적으로 벌크값보다 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 굴절률은 미세구조가 open structure인 경우에 비하여 cross-packed인 경우 좀 더 높은 굴절률값을 나타낸다. 본 실험에서 증착된 TiO₂ 박막의 굴절률은 2.40 - 2.45의 값을 가지는데 이는 이온빔 스퍼터링으로 증착된 박막의 밀도가 크기 때문이라고 생각된다. 실제로 열증발법에 의해 증착된 박막의 굴절률 보다 스퍼터링으로 증착된 박막의 굴절률이 높게 보고 되어진다. 박막의 광학 두께는 굴절률과 물리 두께의 곱으로 표현 가능하므로 높은 굴절률을 가지는 박막을 증착하여 전체 박막의 두께를 줄일 수 있는 장점이 있었다.

증착된 박막의 O₂/Ar비에 따른 가시광선 영역에서의 투과도를 측정하고 이를 그림 7에 나타내었다. 초기 입사되는 빛은 재료 표면에서 반사되는 빛(R)과 재료내에서 흡수되는 빛(A), 그리고 투과되는 빛(T)으로 나누어진다. 또한 표면이나 재료내에 결함으로 인하여 산란되는 빛(S)이 더해진다. 빛의 산란은 표면 거칠기, 내부의 결정립, 핀홀, 미세 균열, 불순물등의 여러 가지 원인에 기인한다 [10]. 따라서 다음과 같은 식이 성립된다.

$$R + T + A + S = 1 \quad (2)$$

일반적인 광학 박막은 결정립에서의 빛의 산란

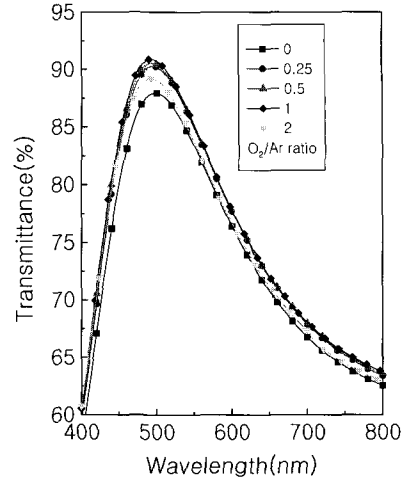


Fig. 7. transmission data(right) in visible ray with various ratio of O₂/Ar.

등을 막아 투명도를 증가시키기 위하여 비정질막으로 되어 있다. 주로 광촉매용으로 쓰이는 아나타제상은 비등방성이 약하고 결정립에서 산란 및 광학 손실량이 많은 반면 비정질인 경우는 이러한 빛의 산란등을 줄일 수 있어서 광학용으로 적합하다. 본 실험에서 증착된 박막은 비정질상을 나타냄으로써 산란광이 적고 최대 투과도가 91%값을 가지는 박막을 얻을 수 있었다. 아르곤만으로 증착한 박막은 다른 것들에 비하여 3-4%의 낮은 값을 나타내는데 이는 증착 속도 및 조성비 데이터에서 알 수 있듯이 박막의 산화가 충분히 일어나지 못하였기 때문이라고 추측할 수 있다. 또한 O₂/Ar비가 큰 경우 감소된 투과도를 나타내는데 이는 높은 표면 거칠기로 인한 표면 산란과 산소가 부족한 조성비에 기인하는 것으로 생각된다.

3.4 반사 방지막의 제작

본 실험에서 증착한 박막을 이용하여 반사 방지막을 제작하였다. SiO₂나 MgF₂와 같은 유리보다 낮은 굴절률을 가지는 박막으로 반사 방지막을 만들 수 있으나 그 때의 반사율은 1%이상으로 높은 값을 나타낸다. 따라서 일반적으로 고굴절률의 박막(H)과 저굴절률의 박막(L)을 적층하여 반사 방지막으로 사용한다. 2층 박막을 사용할 경우 0%의 반사율을

얻을 수 있으나 가시광선 일부분의 영역에서만 반사 방지막 특성을 보여 그 반사도 그래프를 보면 V자형을 나타내고 이를 V-코팅이라고 한다. 따라서 가시광선 전 영역의 반사 방지 효과를 얻기 위해서는 다층으로 박막을 증착하는 것이 필요하다 [11]. 본 실험에서는 저굴절률 박막으로 SiO₂를 사용하여 TiO₂/SiO₂ 6층으로 이루어진 반사 방지막을 제작하였다. 박막의 특성 행렬을 이용하면 다층 박막은 하나의 박막으로 표현가능하고 어드미턴스 그림을 이용하여 반사율이 0%의 값을 갖는 각각의 두께를 결정할 수 있다 [12]. 이를 바탕으로 광학 프로그램 (TFTCalc, Software Spectra Inc, USA)을 사용하여 가시광선 전 영역에 낮은 반사율을 가지는 각각의 두께를 구하였다. TiO₂ 박막은 O₂/Ar비를 1로 하여 박막을 증착하였으며 이는 앞의 실험을 통해 가장 좋은 특성을 나타내는 조건이다. SiO₂ 역시 같은 이온빔 스퍼터링으로 증착하였으며 굴절률은 1.48, Rms 표면 거칠기는 5 Å이하의 값을 갖는 우수한 특성을 보였다. 그림 8은 증착된 박막의 단면 사진을 나타낸다. 얇은 박막은 단면 사진으로 확인이 불가능하였지만 증착된 박막의 총 두께는 실제 시뮬레이션을 통하여 계산된 박막의 두께에 비해 2-3%의 작은 오차를 나타냈다. 증착된 박막의 실제 반사율 데이터를 전산 모사한 값과 비교하여 그림 9에 나타내었다. 증착된 다층 박막의 반사율은 기준 파장인 550 nm에서 0.78%의 낮은 값을 보이며 가시광선 전영역에서도 1%미만의 값을 나타낸다. 시뮬레이

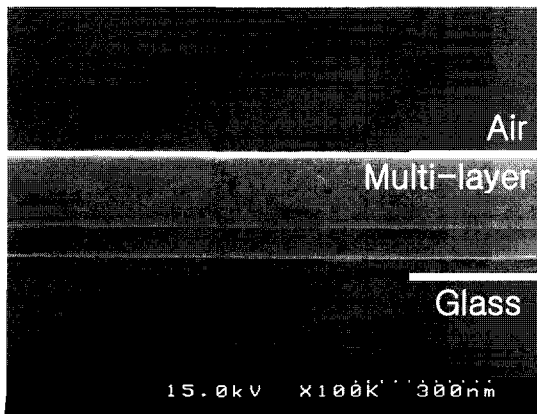


Fig. 8. Structure of antireflection coating from SEM cross section image

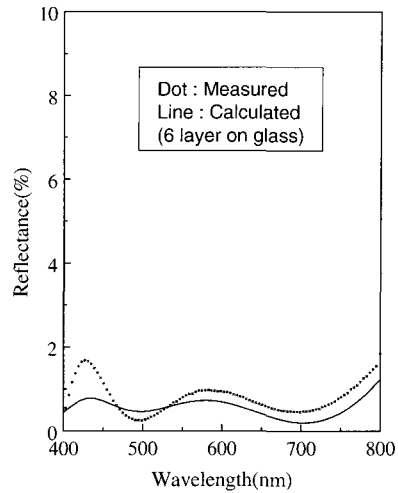


Fig. 9. Reflection data of antireflection coating on glass.

션 데이터와 비교하는 경우 거의 비슷한 값을 나타내며 가시광선 양 끝단에서 나타나는 약간의 오차는 두께오차에서 기인된 것이라고 생각된다.

4. 결 론

이온빔 스퍼터링으로 상온에서 TiO₂ 박막을 증착하였다. 광학용으로 적합한 비정질상을 얻었고 굴절률은 2.40-2.45값을 나타냈다. 이는 일반적인 TiO₂ 박막보다 높은 값이며 이로부터 전체 박막의 두께를 줄일 수 있었다. 산소 가스 없이 아르곤 가스로만 증착한 박막은 산소가 부족한 조성비를 나타내고 투과도 측정 결과 흡수가 있음을 확인하였다 그러나 산소를 소량 첨가하는 경우 화학 양론비와 높은 투과도를 갖는 박막을 만들 수 있었다. 과량의 산소가 첨가되는 경우 표면거칠기는 증가하며 이로 인하여 투과도가 감소현상을 나타내었다. 본 실험에서 얻은 박막으로 반사 방지막을 제작하였다. 이온빔 스퍼터링으로 전산 모사한 값으로부터 계산된 박막의 두께를 이용하여 SiO₂/TiO₂ 6층 박막을 증착하였다. 다층 박막의 반사율은 550 nm의 파장에서 0.78%의 낮은 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

[1] F. Zhang, Z. Zheng and X. Lia, J. Vac. Sci. Technol. **A15**(4), 1824(1997).

- [2] 노광현, 박원, 최건, 안종천, 한국재료학회지 **7** (1), 21 (1997).
- [3] R. Kukla, R. Ludwig and J. Meinel, Surface and Coating Technology **86-87**, 753 (1996).
- [4] N. Albertinetti and H. T. Minden, J. Vac. Sci. Technol. A **11(6)**, 2985(1993).
- [5] S. S. Nandra, J. Vac. Sci. Technol. A **8(4)**, 3179 (1990).
- [6] R. Schnitzer and F.C Engesser, Rev. Sci. Instrum. **47**, 1219(1976).
- [7] A. W. C., N. R. Armstrong, and T. Kuwana, Analytical Chemistry **49(8)**, 1228 (1977).
- [8] H. Poelman, D. Poelman, D. Delpa, H. Tomaszewski, L. Fiermans, R. De Gryse, Surface Science **482-485**, 940 (2001).
- [9] P. Zeman, S. Takabayashi, Surface and coating Technology **153**, 93 (2002).
- [10] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (JOHN WILEY & SON, 1991).
- [11] P. Persoone, P. Lippens, Society of Vacuum Coating **42**, 227 (1999).
- [12] H. Schirou, *Thin Films Optics* (울산대학 출판부).