

## R.F. Magnetron Sputtering법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막의 특성

추용호<sup>†</sup> · 최대규\*

전북대학교 신소재개발연구센터

\*전북대학교 공과대학 신소재공학부, 신소재개발연구센터

### Characteristics of TiO<sub>2</sub> Thin Films Fabricated by R.F. Magnetron Sputtering

Y. H. Chu<sup>†</sup> and D. K. Choi\*

Research Institute of Advanced Materials Development, Chonbuk National University

\*School of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk, Korea

(2004년 10월 13일 받음, 2004년 11월 15일 최종수정본 받음)

**Abstract** Titanium oxide thin films were prepared on Si(100) substrates by R.F. magnetron reactive sputtering at 30~200watt R.F. power range, and annealed at 600°C~800°C for 1 hour. The properties of TiO<sub>2</sub> thin films were analyzed using x-ray,  $\alpha$ -step, ellipsometer, scanning electron microscopy, and FT-IR spectrometer. Upon in-situ depositions, the initial phase of TiO<sub>2</sub> thin film showed non-crystalline phase at R.F. power 30~100 watt. The crosssection of TiO<sub>2</sub> thin films were observed to be the columnar structure. With the increasing R.F. power and annealing temperature, the grain size, crystallinity, refractive index, and void size of titanium oxides showed a tendency to increase. The FT-IR transmittance spectra of titanium oxide thin films have the absorption band of Ti-O bond, Si-O bond, Si-O-Ti bond and O-H bond. With the increase of R.F. power and annealing temperature, these films have the stronger bond structures. It is considered that such a phenomena is due to phase transition and good crystallinity

**Key words** titanium oxide thin film, growth, magnetron reactive sputtering, crystallinity, phase transition, eutectic, bond structure.

## 1. 서 론

티타늄 산화물 박막은 화학적으로 매우 안정하고 표면 경도 및 파괴 인성이 우수하여 전자 재료, 내식성 재료, 생체 재료 및 도료 분야 등 여러 산업에 널리 이용되며, 지속적으로 연구되고 있는 재료이다. TiO<sub>2</sub>는 perovskite 구조를 갖는 복합산화물계<sup>1-5)</sup>의 매우 중요한 화합물로서, TiO<sub>2</sub>박막은 태양에너지를 광전기적 화학에너지로 변환하여 물을 분해시키는 반도체 전극과 광촉매로 사용되며, 산소 농도에 따라 전기저항이 변하는 전도도 변화형 산소센서 및 습도센서<sup>6)</sup> 등에 널리 응용되고 있다. 화학적 안정성과 비화학양론적 영역을 가지는 TiO<sub>2</sub>박막은 산소분압에 따라 서로 다른 전기적 특성을 보이기 때문에 고온센서로 연구되고 있으며,<sup>7)</sup> 산화물반도체의 가스 흡탈착에 의한 전하이동을 응용하여 가스경보기 등에 이용되고 있다. 또한, TiO<sub>2</sub> 박막은 유전상수가 큰 반도체 memory 캐패시터용 박막,<sup>8)</sup> 높은 굴절률을 가지는 반사

방지용 박막 및 전장하에서 색상이 변하는 EC(electron chromic) 표시소자 등의 넓은 응용분야를 가지고 있다.<sup>9)</sup>

TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하는 방법으로는 화학증착법(MOCVD)<sup>10,11)</sup> 법과 물리증착법(PVD)으로 Sputtering법<sup>12)</sup>과 Ion Beam법 등이 있다. 이 중에서 sputtering법은 공정이 단순하고 낮은 기판온도에서 증착되기 때문에 열응력을 최소화 할 수 있으나, 박막의 조성제어가 어렵고 sputtering damage에 의한 기판표면과 박막내부에 결함이 생길 수 있다. 반응성 sputtering법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막은 낮은 기판온도에서 증착속도가 비교적 커서 MOCVD법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막에 비하여 안정한 결정상 제어에 유리한 것으로 알려져 있다. TiO<sub>2</sub> 박막 제조시 증착조건에 따라 비정질상과 2종류의 결정상(anatase 및 rutile 상)이 달리 나타나고 있으나, 유전상수값이 크고 안정한 rutile상이 가장 바람직한 것으로 보고되고 있다. 또한 반응성 sputtering 법으로 티타늄 산화물 박막을 형성시, 박막의 미세조직과 광학적, 전기적 특성변화는 반응 chamber의 압력, 열처리 조건, 산소비율 등에 따라 달라지는 것으로 보고되고 있다.<sup>13)</sup> 그러나, sputtering 증착시 R.F

<sup>†</sup>E-Mail : yhochu@lycos.co.kr

power와 증착후 열처리 온도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 미세 조직과 상 형성 등을 정량적으로 분석하여 광학적, 전기적 특성과의 상관관계를 체계적으로 연구한 결과는 아직까지 미진한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 R.F magnetron sputtering 법을 이용하여 반응 chamber내의 압력과 기판의 온도를 선택한 후, R.F power와 열처리 온도를 달리하여 안정한 rutile상의 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하고 XRD,  $\alpha$ -Step, Ellipsometer, SEM 등을 이용하여 박막의 결정구조, 성장속도, 표면 및 단면의 morphology, 화학적 결합특성, 굴절율 등의 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하기 위해 반응성 magnetron sputtering 장비(Vacuum Science)를 사용하였다. 반응 chamber 내에는 기판가열용 heater, 기판홀더, shutter, Ti target 및 sputter gun이 장착되어 있고, 기판과 target과의 거리는 4 cm로 고정하였다. Sputter gun에는 보자력이 대단히 큰 Fe-Nb계 원반형 영구자석이 내장되어 있어 plasma를 한 군데로 집중시켜 진공중에서 높은 plasma 밀도를 얻을 수 있게 하였다.

TiO<sub>2</sub> 박막증착에 사용된 기판은 p-type Si(100) wafer이다. Si wafer를 25×25 mm 크기로 자른후, 표면의 유기 및 무기물질을 제거하기 위하여 acetone, HCl과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 비가 2:2:1이 되도록 혼합한 용액을 사용하여 초음파 세척기에서 기판을 세척하였다. 기판을 흐르는 탈이온수로 충분히 세척하고 N<sub>2</sub>가스로 blowing하여 건조시켰다.

Ti target(순도 99.8%, 직경 5.08 mm, 두께 5.5 mm)과 Si 기판을 holder에 고정하고, rotary pump와 diffusion pump를 사용하여 chamber내 진공도를 10<sup>-6</sup> torr 까지 유지시켰다. MFC를 이용하여 Ar과 반응 gas인 O<sub>2</sub>의 부피유속비를 일정하게 하여 chamber내에 주입하고 R.F power를 조절하면서 plasma를 형성시켰다. Chamber내의 압력을 일정하게 유지한 후 plasma를 안정시켰다. Plasma가 안정된 상태에서 shutter를 닫은채 target 표면의 불순물을 제거하고 약 20분 정도 presputtering을 하였다. Shutter를 열어 기판온도 400°C에서 R.F power를 변화시켜 1시간동안 증착하였다.

증착된 박막을 자동 온도조절기가 부착된 관상로에 넣고 16°C/min의 속도로 승온 시킨후 600~800°C의 온도

에서 1시간동안 열처리하였다. 박막의 증착조건과 증착된 시편의 열처리 조건을 Table 1에 나타내었다.

TiO<sub>2</sub> 박막의 상 구조와 결정성 조사는 X-선 회절기(Rigaku Rotarflex, CuK $\alpha$ , 2 $\theta$ =20~90°)를, 표면과 단면의 미세구조는 주사전자 현미경(ISI-DS 사, model 130C)을 이용하였고, Ti-O-Si 결합특성은 FT-IR Spectrometer(BOMEM, DA8-FT)를 사용하였다. 이때 측정된 wave number의 범위는 400~5000 cm<sup>-1</sup>이었다. 박막의 두께측정은  $\alpha$ -step(Tencor 200)을 사용하고, 굴절율은 Ellipsometer(Auto EL-II:  $\lambda$ =6382Å)를 이용였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 증착속도

일반적으로 반응성 sputtering에서 증착속도는 타겟의 산화속도와 스퍼터링속도의 상대적인 비율에 의하여 결정되며 유입가스의 종류와 량, R.F power가 큰 영향을 준다.<sup>14,15</sup> Fig. 1은 R.F power(30~200 watt)에 따른 증착속도를 나타내고 있으며 증착속도(Å/min)는 100~200 watt 범위에서 크게 증가하였다.

이는 일반적으로 나타나는 sputtering 증착의 특성으로 R.F power가 증가하면, 산소함량이 낮은농도에서 증착할 경우, 성장속도가 증가하는 다른 연구결과와 같은 경향을 보이나,<sup>14</sup> 본 실험에서는 비교적 낮은 증착속도를 보이고 있다. Thornton<sup>13</sup>등과 Reichort<sup>15</sup>등은 반응스퍼터링시 일반적인 현상으로 sputtering yield가 금속타겟의 산화속도 보다 빠를 경우 metallic mode sputtering에 의

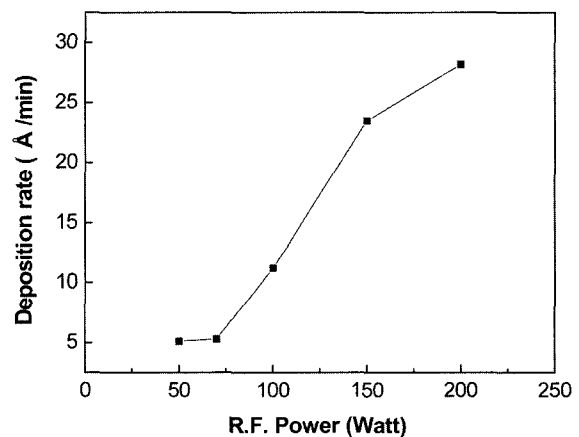


Fig. 1. Deposition rate of Ti-oxide thin films with R.F power.(sputter time 60 min).

Table. 1. Deposition and annealing conditions for TiO<sub>2</sub> film.

R.F power (Watt)	Substrate temp. (°C)	Gas flow Ar:O <sub>2</sub> (SCCM)	Chamber pressure (torr)	Depositiontime (min)	Annealingtemp (°C)	Annealingtime (min)
30~ 200	400	13 : 2	1.5~ 2.0×10 <sup>-3</sup>	60	600~ 800	60

해 성막속도가 빠르나 sputtering yield가 금속타겟의 산화속도 보다 느리면 금속타겟이 산화되어 dielectric mode sputtering에 의해 성막속도가 느리게 나타나며, 이는 성막속도가 급격히 하락하는 입계산소 분압이 존재하는 것으로 보고하고 있다.

또한 타겟 표면상태의 결정은 R<sub>s</sub>(금속타겟 스퍼터링율)와 R<sub>o</sub>(금속타겟 표면 산화율)에 의해 타겟의 표면상태가 결정되어 R<sub>s</sub> > R<sub>o</sub> 일 때, 타겟표면에 산화물이 형성되지 않으며, 스퍼터링된 형성된 산화물도 제거되어 스퍼터링율이 증가하나, R<sub>s</sub> < R<sub>o</sub> 일 때, 타겟의 산화에 의한 급격한 스퍼터링율의 감소를 나타낸다고 보고하였다. 일반적으로 산화물의 스퍼터링율은 산화물일 경우, 금속의 스퍼터링율에 비해 상당히 작으며, 본 실험에서도 타겟표면에 산화물이 형성되어 낮은 증착속도가 나타난 것으로 사료된다.

3.2 박막의 미세조직 및 결정상

Fig. 2는 R.F power를 30~200 watt로 증가시킴에 따라 티탄산화물 박막의 표면 SEM 사진이다.

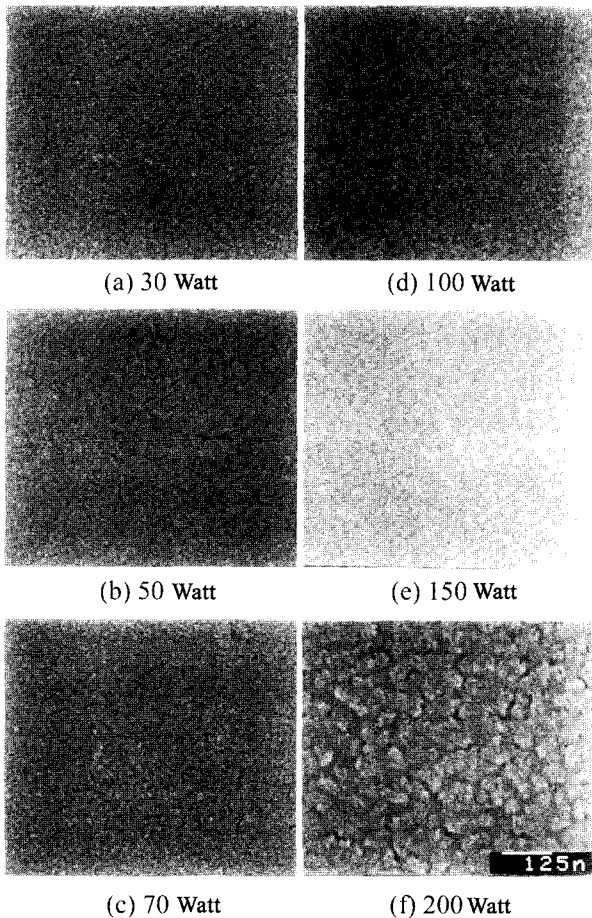


Fig. 2. SEM planar view of Ti-oxide films with R.F. power.(sputter time 60 min).

표면은 전반적으로 균일한 크기의 입자분포를 보이고 있으며, 티탄산화물 표면에 void가 관찰되고, power가 증가함에 따라 표면입자와 void의 크기가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 30~100 watt까지는 입계의 형성을 찾아보기 힘든 비정질상으로 판단되며, 150 watt와 200 watt에서는 다결정 결정립으로 성장했음을 알수 있다. 이것은 R.F power가 증가함에 따라 target으로부터 Ti원자의 방출이 많아지고 티탄산화물의 증착속도가 증가하여 결정립 성장에 기여한 것으로 생각된다.

Fig. 3은 서로 다른 R.F. power의 조건에서 1시간 동안 증착한 티타늄 산화물 박막의 단면 SEM 사진으로서, R.F power가 증가함에 따라 두께가 증가하는 결과를 보이고 있다.

단면의 성장형태는 50~70 watt에서는 불확실하나, 100 watt 이상에서는 주상정(columnar) 구조를 보인다. 또한 단면은 전영역에서 모두 균일한 두께를 보이고 있으며, 주상정의 크기도 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 스퍼터링에 의하여 형성된 박막에 있어 기판 온도, working pressure에 따라 많은 변수가 있으나 일

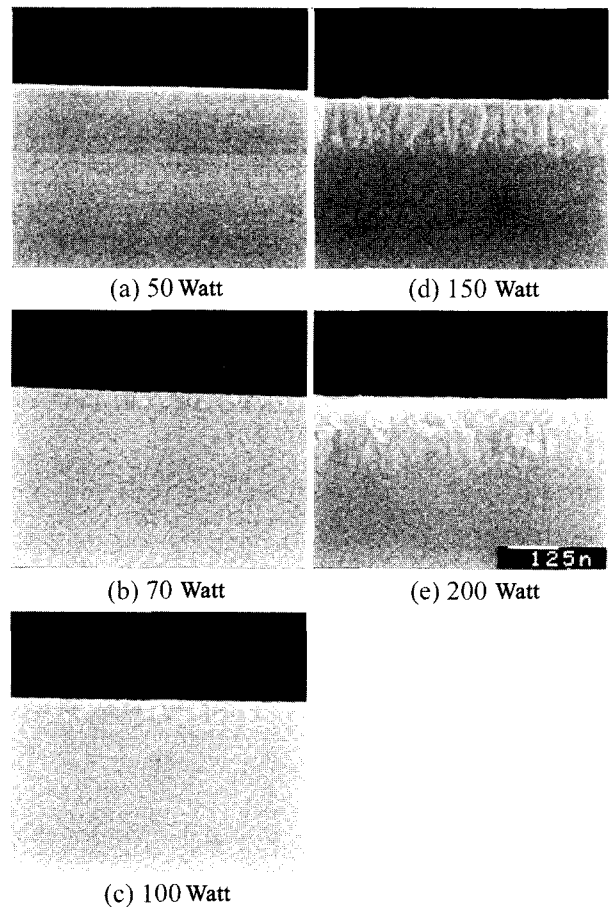


Fig. 3. SEM cross sectional view of Ti-oxide films with R.F. power.(sputter time 60 min).

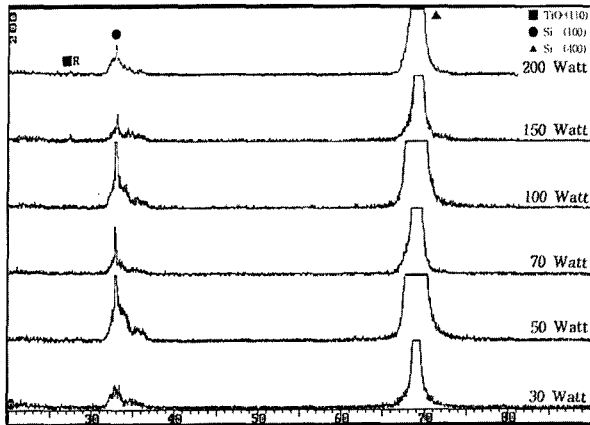


Fig. 4. XRD patterns of Ti-Oxide thin films with R.F. power(sputter time 60 min).

반적으로 Ti이나 Mo과 같이 원자이동도가 작은 원소들은 비정질이나 주상정 형태로 성장하는 것이 보고되고 있다.<sup>16)</sup>

Fig. 4는 R.F. power를 변화시키면서 1시간동안 증착된 티타늄 산화물 박막의 XRD pattern이다.

150 watt와 200 watt에서 증착된 티타늄 산화물 박막의 경우에는 in-situ상태에서 약한 TiO<sub>2</sub> rutile상의 (110) peak가 형성되었으나, 100 watt(증착두께 606Å) 이하에서 증착된 티타늄 산화물 박막은 base peak인 Si(100), Si(400) peak 외에 다른 peak이 관찰되지 않은 것으로 보아 모두 비정질이 형성되었음을 확인 하였다. 이와같은 현상은 다른 연구결과에서도 나타나고 있으며, 두께가 대단히 작은 티타늄 산화물 박막은 비정질 상으로 관찰되고 있다.<sup>17)</sup> 이것은 낮은 R.F. power의 조건에서 타겟에서의 Ti 산화물의 형성속도가 Ti 원자의 스퍼터링 속도보다 높아 타겟에 형성된 높은 용점의 티타늄 산화물이 기판에 응축함에 따라 높은 칭효과를 가져와 비정질상이 형성되는 것으로 생각된다. 이러한 특성은 질화물의 결과에서도 보고되고 있다.<sup>17)</sup>

### 3.3 열처리후의 미세조직 및 결정상

Fig. 5는 800°C에서 1시간 동안 열처리한 경우 티타늄 산화물 박막의 XRD 결과로서 R.F. power가 증가함에 따라 티타늄 산화물의 두께가 증가하는 경우 rutile 상의 peak 강도가 향상되고 있으며, 이전에 나타나지 않았던 TiO<sub>2</sub>(220)의 rutile상이 나타나 결정화가 진행될수록 상의 성장방위가 다르게 나타남을 알 수 있다.

또한, 70 watt 이하에서 형성된 티타늄 산화물은 800°C에서 1시간 동안 열처리한 경우에도 안정한 비정질의 화합물을 이루고 있는 것으로 판단된다.

Siefering<sup>6)</sup> 등에 의하면 증착된 박막의 두께가 증가함에 따라 비정질, anatase, rutile상으로 결정구조가 바뀐

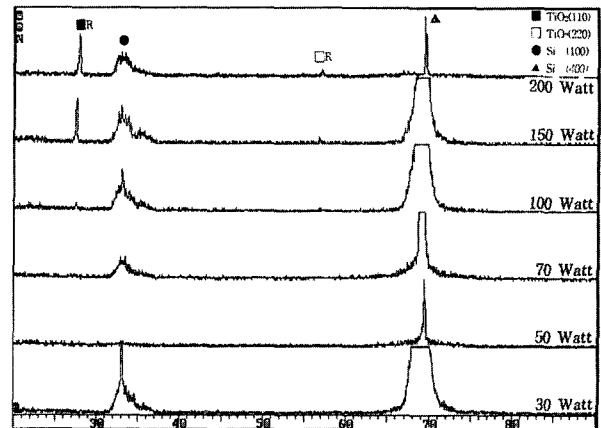
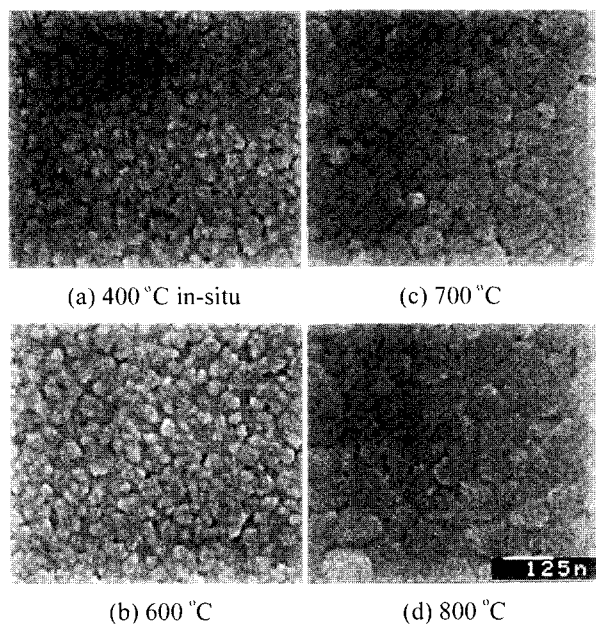


Fig. 5. XRD patterns of Ti-Oxide films annealed at 800°C for 1 hour(R.F. power, 30~200 watt).

을 보고 하였다 이러한 상전이 현상은 Ag<sub>2</sub>Te, Ag<sub>2</sub>Se, quartz등에서도 보고 되고 있다.<sup>18,19)</sup> 그러나, Hsu<sup>20)</sup> 등은 두께에 따라 결정구조의 변화는 일어나지 않았으며, 두꺼운 박막일수록 상전이 온도가 높았다고 보고 하였다. 이필홍<sup>21)</sup> 등은 산소분압 10%에서 두께가 증가(1000Å~7000Å)함에 따라 500°C 이상에서 1시간~1.5시간 열처리 하면, rutile상이 형성됨을 보고 한 바 있다. 또한, Li-Jian<sup>18)</sup> 등은 저산소분압(10%) 이하에서 증착된 산화티타늄의 경우, 산소결핍성 비정량도를 가지고 증착된 시편을 열처리 하면, 대기중 산소에 의해 점차 정량도를 유지하여 결정화가 이루어 지고, 열처리 시간을 1시간 이하로 짧게하면, 불안정상인 Magneli상(TiO<sub>2</sub>n-1, n?4)이 형성되며, 그 이상 열처리시에는 모두 rutile상으로 변화됨을 보고 하였다.

본 실험에서는 R.F. power(30~200watt)를 증가시킴에 따라 deposition rate(Å/min)가 linear하게 증가하는 티타늄 산화물 박막에서 두께가 두꺼워질수록 rutile 상의 생성가능성이 크게 나타나고 있다. 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 상의 형성은 rutile(110) 상의 peak 강도가 향상되고 700°C 이상에서는 rutile(220) 상의 peak가 power가 크고 두께가 두꺼운 박막에서 나타나고 있다. 한편, 박막의 두께가 증가할수록 낮은 열처리온도에서 rutile 상의 형성가능성이 높아지며, 상대적으로 박막의 두께가 작은 50 watt(308Å)이하에서는 800°C 까지 열처리를 행하여도 비정질을 나타내었다. 따라서 같은 티타늄 산화물 두께에서 열처리 온도를 증가하고 열처리 시간을 크게 하면 더욱 양호한 rutile 상의 상전이가 일어날 수 있지만, 임계두께 이하로 형성된 티타늄 산화물은 열처리 온도와 시간을 증가시켜도 상의 전이가 어려울 것으로 사료된다.

Fig. 6은 200watt 에서 증착된 rutile 상의 박막을 600, 700, 800°C에서 열처리한 표면 SEM 사진이다.

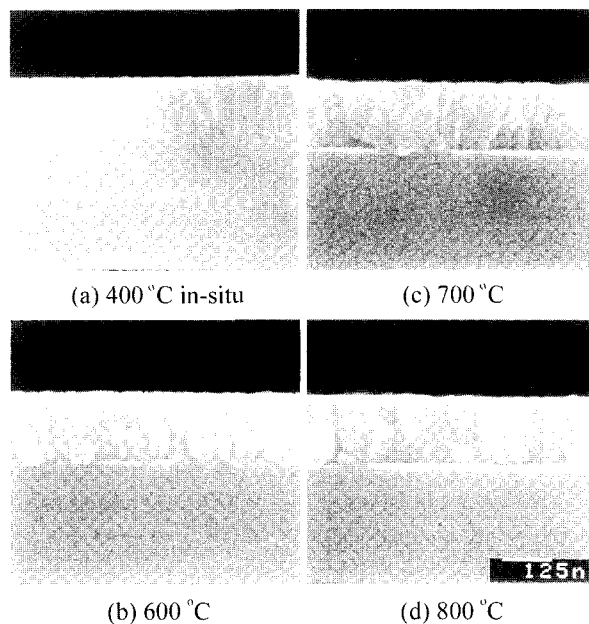


**Fig. 6.** SEM planner view of TiO<sub>2</sub> thin films with annealing temperature at R.F. power, 200 watt.

In-situ 상태에서 작은 불균일한 분포를 갖는 작은 돌출상들이 관찰되고 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기는 크게 증가하고 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정입자 크기가 점점 증가하고 생성된 void도 커지고 있다. 관찰되는 void의 면적분율은 감소하나, 크기는 더욱 증가하여 더욱 거칠어진 표면의 형상이 관찰된다. Ko<sup>19)</sup> 등의 연구결과에서 Ti과 V같은 다양한 이온가수를 가지는 전이금속의 산화물은 열처리 온도의 증가에 따라 산소의 비정량도에 의해 발생하는 void와 다른 결합등이 발생하는 것으로 보고되었으며, TiO<sub>2</sub> 박막에서 열처리 시 결정구조 및 내부조직학적 변화에 의하여 박막의 특성이 변화될 것으로 사료된다. 이러한 현상은 열처리 온도가 증가함에 따라 비교적 두꺼운 rutile상의 박막에서 입자의 성장 및 상의 형성, 표면거칠기 등이 박막의 특성에 상당한 영향을 줄 것으로 예상된다.

Fig. 7은 200 watt에서 증착된 rutile상의 박막을 600, 700, 800°C에서 열처리한 티타늄 rutile상의 단면 SEM 사진으로서, in-situ 상태에서 주상정으로 균일한 두께분포를 가진 박막이 열처리 온도가 상승함에 따라 보다 뚜렷하게 성장하고 있음을 알 수 있다.

또한, TiO<sub>2</sub> 박막과 Si 기판계면이 명확하게 구분되어 열처리에 의하여 계면반응은 나타나지 않는 것으로 생각되며, 열처리 온도가 증가함에 따라 박막두께가 증가하고 있다. 이는 비정량도를 가지는 티타늄 산화물은 대기분위기 하의 산소와 반응하여 결정상으로 변화되는 과정에서 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 두께가 증가되는 것으로 사료된다.



**Fig. 7.** SEM crosssectional view of TiO<sub>2</sub> thin films with annealing temperature at R.F. power, 200 watt.

### 3.4. TiO<sub>2</sub> 박막의 굴절율

유전체/금속계 적층형 투명 열절연 박막에 있어서 유전체 층은 반사방지층의 역할을 하므로 비교적 높은 굴절율(>2)이 요구되며, 박막의 굴절율은 결정구조, 밀도, 두께, 화학적 조성, 산소함량, 기판온도, 성장속도 등에 의존하고 이 중에서 박막의 밀도는 굴절율에 가장 큰 영향을 주는 것으로 보고된다.<sup>22)</sup> Pulker<sup>22)</sup> 등은 TiO<sub>2</sub> 박막의 굴절율이 기판온도 및 성장속도 증가에 따라 증가하고 산소분압이 증가하면 감소한다고 보고하였고, 밀도와 굴절율은 비례관계인 것으로 보고하였다. Narashima<sup>23)</sup> 등은 박막의 밀도 및 결정성에 따라 굴절율이 증가한다고 보고하였다. R.F power 30~200 watt에서 증착된 시편을 증착 온도 600, 700, 800°C에서 1시간 열처리한 후 Ellipsometer를 이용하여 굴절율을 측정하고 박막의 치밀화와 표면거칠기에 관하여 비교분석하였다.

Fig. 8은 각각의 R.F power에서 증착된 티타늄 산화물 박막을 열처리 온도에 따라 측정된 굴절율의 결과를 나타낸다.

R.F power가 증가함에 따라 굴절율이 증가하였고, 100 watt에 비하여 200 watt에서 굴절율 측정치가 감소하는 이유는 과도한 sputtering에 의하여 입자가 커지며 격자내부의 결함과 잔류응력이 많이 발생된 것으로 사료되나 이 결과에 대해서는 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 30 watt와 50 watt에서 증착된 시편에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 굴절율은 감소하거나 변화하지 않는 경향을 나타내고 있는데, 이것은 낮은 R.F power에서 증착한 경우 XRD peak에서 나타난 바와 같이 열

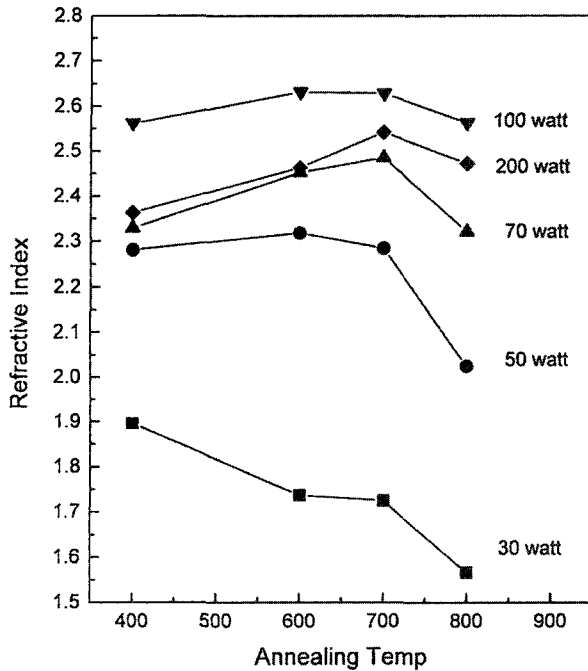


Fig. 8. Refractive index of TiO<sub>2</sub> thin films with annealing temperature at various R.F. powers.

처리 온도가 증가하여도 비정질이 나타나고 표면거칠기가 증가한 때문으로 생각된다. 그러나 70 watt 이상에서는 700°C까지 열처리 온도가 증가함에 따라 굴절율이 증가하였는데, 이것은 밀도가 큰 rutile상의 결정화가 진행되어 굴절율이 증가한 것으로 판단된다. 한편, 800°C에서 열처리한 시편에서 굴절율의 감소가 나타나고 있는데, 이것은 SEM의 관찰에서 나타난 입자 및 기공의 성장, 표면거칠기의 증가 때문으로 생각된다.

### 3.5. 상의 구조적 결합 특성

TiO<sub>2</sub> 박막의 구조적 특성을 알아보기 위하여 FT-IR의 absorption spectra를 측정하였다. TaKeshi<sup>24)</sup> 등은 titanium oxide 박막의 Ti-O bond가 400 cm<sup>-1</sup>과 700 cm<sup>-1</sup> 사이의 파수범위에서 넓은 흡수밴드를 보이는 것으로 보고하였다. 또한 실리콘산화물 박막에서 Si-O bond는 각각 450, 805, 1070 cm<sup>-1</sup>의 파수에서 나타나고, 950 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Ti bond가 나타나는 것으로 보고하고 있다. 또한, Charls JPouchert<sup>25)</sup>는 Titanium butoxide, Titanium ethoxide, Titanium propoxide의 화합물이 흡수밴드 1000~1500 cm<sup>-1</sup>에서 Ti-O bond, 2300 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H bond, 2800~3000 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O bond, 3430 cm<sup>-1</sup>에서 Si이 O<sub>2</sub> atom이 결합될 때 Si-H stretching vibration에 의해 나타나는 흡수밴드가 관찰됨을 보고하고 있다.

Fig. 9와 Fig. 10은 각각 R.F. power 30 watt와 200 watt에서 증착된 티타늄 산화물 박막을 600°C, 700°C, 800°C에서 1시간 동안 열처리한 후 측정된 FT-IR 흡수

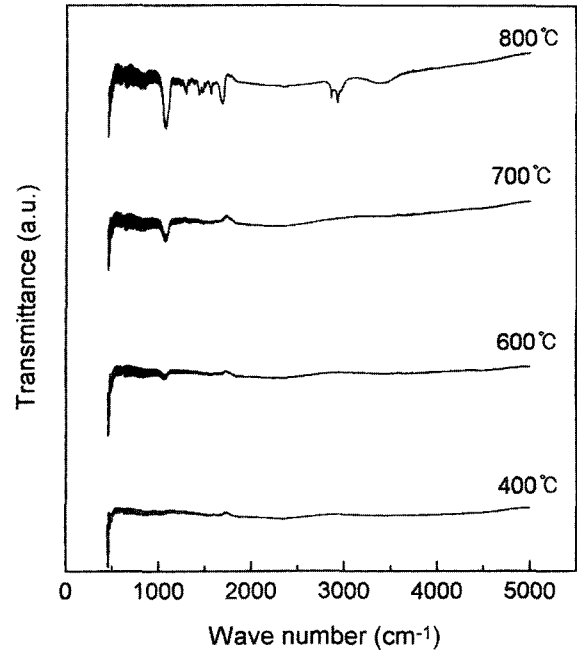


Fig. 9. FT-IR absorption spectra of Ti-Oxide thin films with annealing temperature at R.F. power, 30 watt.

밴드 결과를 나타내었다.

Fig. 9의 30watt에서 증착된 경우, 증착된 산화물 박막에서 450 cm<sup>-1</sup>의 Si-O bond가 나타나고 600°C에서 열처리한 경우 450 cm<sup>-1</sup>과 1070 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O bond가 나타난다. 또한 700°C에서 열처리한 경우 450 cm<sup>-1</sup>, 1070 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O bond가 나타나고 결합력이 증가하고 있으며 800°C에서 열처리한 경우에는 450 cm<sup>-1</sup>, 1070 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O bond이외에 이전에 보이지 않았던 1000~1500 cm<sup>-1</sup>에서 Ti-O bond와 2830~2900 (cm<sup>-1</sup>)에서 Si-O bond, 3430 cm<sup>-1</sup>에서 Si이 O<sub>2</sub> atom이 결합될 때 Si-H stretching vibration에 의해 나타나는 O-H 흡수밴드가 관찰되고 있다.

Fig. 10의 200watt에서 증착된 경우, 450 cm<sup>-1</sup>, 1070 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O bond, 450 cm<sup>-1</sup>과 700 cm<sup>-1</sup>사이에서 Ti-O bond, 1000~1500 cm<sup>-1</sup>에서 Ti-O bond, 2300 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H bond, 2830~2900 (cm<sup>-1</sup>)에서 Si-O bond, 3430 cm<sup>-1</sup>에서 Si-H bond가 나타나는 흡수밴드외에 950 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-Ti bond의 흡수밴드가 관찰되고 있다.

이러한 경향은 열처리 온도가 증가할수록 더욱 뚜렷이 나타나고 있으며, 열처리 온도의 증가에 따라 Ti-O bond, Si-O-Ti bond가 점점 강한 구조를 가지는 것으로 생각된다. R.F. magneron sputtering법에 의해 형성된 티타늄 산화물 박막은 R.F. power와 열처리온도가 증가함에 따라 Ti-O bond, Si-O-Ti bond, O-H bond의 흡수밴드가 더욱 뚜렷이 나타나고 있다. 이것은 앞의 결과에서 나타난 R.F. power와 열처리온도의 증가에 따라 비정질상에

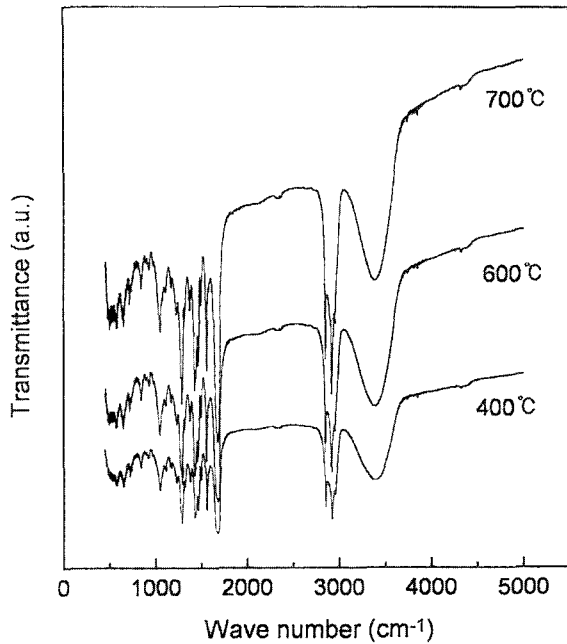


Fig. 10. FT-IR absorption spectra of TiO<sub>2</sub> thin films with annealing temperature at R. F. power, 200 watt.

서 결정질상으로 상의 전이가 일어나고 티타늄 산화물의 결정성이 향상되었기 때문이다.

#### 4. 결 론

R.F magnetron sputtering 법을 이용하여 기판온도 400°C에서 R.F power를 변화하여 1시간 동안 TiO<sub>2</sub> 박막을 증착한 후, 열처리 온도(600~800°C)에서 1시간 동안 열처리 하여 박막의 특성을 분석하였다. R.F power 30~100 watt에서 in-situ상태로 증착된 티타늄 산화물은 입계의 형성이 뚜렷하지 않은 비정질로 나타났으며, 30~70 watt에서 증착된 티타늄 산화물 박막은 열처리 온도를 800°C까지 증가 하여도 비정질을 유지하였다. 150 watt 이상에서는 다결정 결정립으로 성장하였고, 박막의 단면은 주상정 구조를 나타내었다. R.F. power와 열처리 온도가 증가함에 따라 표면입자의 크기, void의 크기, 표면거칠기는 크게 증가하였고, 결정성이 양호해지는 경향을 보였다. TiO<sub>2</sub> 박막의 굴절율은 R.F power의 증가에 따라 증가하나, 200 watt에서는 오히려 감소하였고, 열처리온도 800°C에서 굴절률의 감소는 표면거칠기의 증가로 판단된다. R.F power와 열처리온도가 증가함에 따라 Ti-O bond, Si-O bond, Si-O-Ti bond, O-H bond의 흡수밴드가 뚜렷이 나타나 점점 강한 결합구조를 나타내었다. 이것은 R.F power와 열처리온도의 증가에 따라 비정질상에서 결정상의 상전이와 rutile상의 결정상이 향상

되기 때문으로 생각된다.

#### 참 고 문 헌

1. K Screenivas and Abhai Mansingh, J. Appl. Phys., **62**(11), 4475 (1987).
2. Hiroshi Nakasima, Sigeki Hazumi, Tadashi Kamiya, Kouji Tominaga and Masaru Okada, J. Appl. Phys., **33**, 5139 (1994).
3. Yukio Fukuda, Katsuhiko Aoki, Ken Numata and Akitoshi Nishimura, J. Appl. Phys., **33**, 5255 (1994).
4. A. F. Tasch and L. H. Parker, Proceeding of IEEE., **17** (1989).
5. R.A. Roy, K.F. Etzold and J.J. Cnomo, MRS symp. Proc., **200**, 141 (1990).
6. K. L. Siefering and G. L. Griffin, J.Electrochem. Soc., **137**(3), 280 (1990).
7. M. Yokajawa, H. Iwasa and I. Termoto, Jpn. J. Appl. Phys., **7**, 96 (1968).
8. Yoshmasa Kumashiro, Yoshiki Kinoshita, Yoichi Takaoka and Sadao Murasawa, Jpn. J. Ceramic. Soc., **101**(5), 514 (1993).
9. M. Yokazawa, H. Iwasa and I. Tramoto, Jpn. J. Appl. Phys., **7**, 96 (1968).
10. T. Hirai, T. goto, H. Matsuhasi, S. Tanimoto, and Y. Tarui, Jpn. J. Appl. phys, **32**, 4073 (1993).
11. C. S. Chem, J. zhao, L. Luo, P.Lu, Y.Q.Li, O. Norris, F. Cosadey, C. J. Maggiore, B. Gallois, and. B. J. Wilken, Appl. Phys. Lett, **63**, 1144 (1992).
12. S. B. Krupanidhi, N. Maffei, Maffei, M. SAyer, and K.E.Assal, J. Appl. phys, **54**, 660 (1993).
13. J. A. Thornton, Depo. tech. Films and Coating. Noyer Publ., New. Jersey, 170 (1982).
14. A.R. Nyaiesh and L. Holland, J. Vac. Sci. Tech, **20**(4), 1389 (1982).
15. K. Reichort and X. Jing, Thin Soild Films, **191**, 91 (1990).
16. R. Mossier, A. P. Gili and R. A. Roy, J. Vac. Sci. Tech, **2**, 500 (1984).
17. G. Choi, J. Korean Institute. Met., **31**(11), 1457 (1993).
18. Li-Jian Meng, and M. P. des Santos, Thin Soild Films, **226**, 217 (1993).
19. K. H. Ko, J. H. Ahn and U U Chi, J. Chem. Soc. Jpni, **103**(3), 217 (1995).
20. L. S. Hsu, R. Rujkkorakarn, J. R. Sites and C. Y. Shei, J. Appl. Phys, **59**(10), 3457(1986).
21. P. H. Lee, G. H. Ko, J. H. Ahn, S. I. Lee, Korean J. Mater. Res, **6**(8), 852 (1996).
22. H. K. Pulker, G. Paesold and E. Ritter, Appl. Optics, **12**, 2986 (1976).
23. C. Narashima Rao and S. Milham, J. Vac. Sic. Tech, **4**, 3260 (1990).
24. Takeshi Kamada, Masatoushi Kitagawa, Munehiro Shibuya and Takashi, Jpn. J. Appl. Phys., **30**(12B), 3594 (1991).
25. Charls JPouchert, The Aldrich Library of FT-IR Spectra Index, Aldrich Chemical Company Inc, 2(1985).