

비정질 TiO₂ 박막의 결정화Crystallization of TiO₂ Thin Films

아주대학교 홍성민, 이필홍, 고경현, 안재환

1. 서론

산화티타늄은 anatase와 rutile의 두 동소체를 가지며 각 결정상은 화학적, 광학적 물성 등에서 서로 다른 성질을 가진다. 본 연구에서는 반응성 스퍼터링으로 증착된 산화티타늄의 비정질 박막을 각기 다른 조건으로 결정화시키면서 두 동소체 상으로의 변화 거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

실리콘(100) 웨이퍼와 corning 7059 glass위에 반응성 스퍼터링법으로 비정량적인 조성을 만들기 위하여 산소의 농도를 10%로 유지하면서 산화티타늄 박막을 증착하였고 전체 압력은 20mtorr, 300W power로서 증착속도를 일정하게 유지하였다. 결정화 과정은 500 °C ~ 800 °C의 온도에서 10분~24시간 동안 가열함으로써 진행시켰으며 열처리후의 냉각속도를 3 가지로 조절하여 냉각과정의 효과도 분석하였다. 열처리후의 상은 XRD에 의하여 분석하였으며 막의 형상 변화는 AFM을 이용하여 관찰하였고 spectrophotometer로서 광흡수도의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리한 시편의 최종상은 기판, 온도에 따라 결정화 속도의 차이는 있으나 모두 rutile이 되었고 피막층의 형상은 결정화가 진행이 될수록 응집하여 조대한 주상형 결정립을 형성하였다. 결정화의 형태에 있어서는 500°C, 3시간 이하의 열처리후에는 냉각과정에서 냉각 속도가 증가할 수록 산소 결핍상인 Magneli 상으로 결정화되지만 서냉할 경우에는 정량적 조성에 가까운 상인 anatase상이 형성되었다. 그러나 500°C, 3시간 이상의 열처리나 600°C이상이 되면 냉각에 무관하게 rutile상으로 결정화하였다. Magneli상의 존재로부터 비정량적 조성으로 증착된 비정질 산화티타늄의 결정화 초기에서는 Magneli상의 미소결정립이 우선적으로 형성되는 것으로 추정할 수 있다. 즉 열처리에 의하여 초기 Magneli미소 결정화가 진행된 후에 anatase상의 형성이 시작되는 온도로 알려진 350°C~400°C 구간이상에서 산화가 진행될 여유를 주지않은 경우에는 비정량적 결정상인 Magneli상이 그대로 존재하는 것으로 추정된다. 왜냐하면 산소 비정량도와 관련된 적외선 근처의 파장 ($\lambda = 340 \text{ nm}$)의 흡수도가 열처리시간에 따라 3 시간 까지 빠르게 증가하는 것으로보아 3 시간 이전에는 비정량적 조성하에서의 결정화가 진행되며 이후에는 정량적 조성하에서 결정화가 진행되는 것을 알 수 있는데 열처리후 급냉한 박막의 경우에 박막의 결정립의 크기를 관찰하면 3 시간 이후의 결정화에서는 급격히 증가하여 결정상이 magneli에서 rutile로 변화함에 따른 물부피의 변화에 기인한 것으로 추정되기 때문이다. 그러나 서냉한 경우에는 rutile과 동일한 정량적상인 anatase상이 냉각과정중에 수반된 산화에 의하여 형성됨으로서 결정립 크기의 변화를 관찰할 수 없는 것으로 생각된다.

4. 참고문헌

- 1) L.S.Hsu, R.Rujkorakarn, J.R.Sites, and C.Y.She, J.Appl.Phys., **59**(10) (1986) pp 3475-3480
- 2) H.Kuster and J.Ebert, Thin Solids Films, **70** (1980) pp 43-47
- 3) 박명구, 안태항, 이종무, 전형탁, 류근걸, 한국재료학회지, **6**(7), (1996) pp 661-670