

광촉매용 TiO₂ 강유전체 박막의 증착 두께에 따른 Photon Energy 특성에 관한 연구

(A Study on the Photon Energy Characteristics of Photocatalytic TiO₂ Ferroelectrics Thin Film According to Coating Thickness)

김병인* · 전인주** · 이상일**

Byeung-In Kim · Jun-In Joo · Sang-Il Lee

* Song-Won Junior College

** Dept of Electrical Eng. Cho-Son University

Abstract

This study evaporates TiO₂ layer thickness differently with RF sputtering method on Si Wafer(n-100). Thin film is made with the structure of Si+TiO₂ and Si+TiO₂+Al by evaporating TiN which is used as Antireflection of superintegrated semiconductor integrated circuit with Photo Catalyst. The research is performed to increase the characteristics of photon energy according to TiO₂ thickness and the reliability and reproducibility of TiO₂ thin film. Reversal of electric Permittivity values is induced by dipole polarization shown in the dielectric of thin film. Complex electric constant (ϵ_1, ϵ_2) has larger peak values as its thickness is thinner and then it is larger according to the increase of frequency. Electric Permittivity by photon energy has large value in imaginary number and is reduced exponentially by the increase of carrier density according to that of photon energy.

1. 서론

TiO₂ 박막은 우수한 광투과와 높은 굴절률 값을 가지므로 반사방지막(antireflection)^[1] 표시소자^[2] 또한 유전상수가 커서 반도체 메모리 커패시터용 박막^[3] 전기저항에 의한 전도도의 기능성센서^[4] 등 매우 활용도가 많아 박막으로 개발이 요구된다. 최근에는 TiO₂ 의 n형 반도체적 특성을 이용하는 밴드 갭(band gap) 이상의 광자 에너지(300~400 nm)를 흡수하여 TiO₂ 는 광촉매^[5]로써 많은 연구가 진행되고 있다. TiO₂ 박막은 optical coating, beam splitter 및 antireflection cating 등에 사용되고 좋은 전기적 특성을 갖기 때문에 고온 산소 센서로도 연구되고 있다. 또한, TiO₂ 박막은 광학적으로 광필터,^[6] 가스센서,^[7] 세라믹막,^[8] 등으로 연구되고 있으며 TiO₂ 표면에 광을 조사하면 광 에너지에 의해 전자가 이동하여 전기가 통하는 특성을 갖고 있다. 본 연구에서는 Si wafer(n-100) 위에 두께를 다르게 RF Sputtering 방법으로 박막을 제작하여, TiO₂막 두께에 따른 Photon Energy가

유전율 특성에 미치는 영향을 고찰하여 TiO₂ 박막의 응용 영역을 설정 및 제시 한다

2. 이론

2.1 TiO₂의 일반적 특징

TiO₂는 3가지 결정 형태로 존재하고 Rutile는 수소 분위기에서 1340℃에서 anatase TiO₂ 를 가열함으로써 생성된다. 물이나 산에는 녹지 않으나 농황산에는 녹으면 자색으로서 corundum 구조다. TiO₂의 광물학적 성질은 표. 1과 같다.

Table. 1 Mineralogical properties of TiO₂.

TiO ₂	Crystal structure	Theoretical density(g/cm ³)	Melting point(°C)
Rutile	Tetragonal	4.25	1300
Anatase	Tetragonal	3.84	800
Brookite	Orthorhombic	4.17	1838

2.2 TiO₂의 결정구조

TiO₂ 결정구조는 Rutile, Anatase, Brookite 세

가지 형태로 존재하고, 그 중 가장 안정상 상태가 Rutile이며, Brookite는 박막형태로 존재하지 않는다. 또한 TiO₂ 박막의 결정구조는 입자크기, 굴절률과 관계한다. 이 중 anatase 구조의 TiO₂가 광촉매 공정에 널리 사용되고 있는데 8면체와 결합된 구조이다.^[9] 이러한 결정구조에 의해 전자 밴드 구조에 변화가 나타난다. 표. 2는 bulk 상태의 일반적인 TiO₂의 특성을 나타낸 것이다.^[10]

Table 2, Some properties of bulk TiO₂

Crystal structure	Anatase	Rutile	Brookite
Crystal class	Tetragonal	Tetragonal	Orthorhombic
Density(g/Cm ⁻³)	3.90	4.24	4.14
Lattice constants(A)	a 3.73 a 9.37	a 4.59 a.2.29	a 5.44 c 5.14
Refractive index(550nm)	2.53	2.62	2.58
Phase transition(K)	915	2128	
Micro-hardness(HK)	450	1000	

2.3 전기적 성질

큰 유전상수를 가지며 굴절률이 크고 좋은 광투과도를 가진 TiO₂는 전기 및 광학적 소자로서 응용이 광범위한 물질이다.^[11]

TiO₂는 좋은 절연재료이며 환원되면 반도체가 되고 표. 3에서와 같이 환원도가 높을 수록 전도도는 증가하며 활성화 에너지는 감소하는데 전기전도도(σ)는 다음과 같이 표시된다.^[12]

$$\sigma = ae^{-b/T} \quad (1)$$

여기서 T는 절대온도, a는 구조상수, b는 전도성 상수이다. 활성화에너지 E와 Boltzmann상수 k를 이용하여 다음 식으로 나타낸다.

$$b = \frac{E}{k} \quad (2)$$

Table 3. Electric conductivity and activation energy

	Electric conductivity ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	Activation energy (eV)
Normal TiO ₂	5×10^{-25}	1.651
	2.9×10^{-10}	1.650
	4.47	0.042
	0.820	0.029
Partially reduced TiO ₂	0.255	0.027
	0.097	0.057
	0.036	0.0600

온도와 산소농도에 대한 전기저항(R)은 다음 식으로 구한다.

$$R = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) P_{O_2}^{1/m} \quad (3)$$

여기서, A : 정수

E : 활성화 에너지

k : boltzmann상수

$\frac{1}{m}$: 격자결합의 성질에 의존하는 상수

2.4 TiO₂ 물리적 성질

TiO₂는 화학적으로 안정하고 Polymorphysm을 가진 이온 결합 물질이다. 이 TiO₂ 결정의 물리적 성질을 표. 4와 같다.

TiO₂ 비저항(Resistivity)은 상온에서는 $5 \times 10^{12} \sim 10^{16} \Omega \text{cm}$ 의 값을 갖는다. TiO₂의 유전율은 박막의 경우 25~86이고 단결정의 경우는 170이며, Energy Band Gap은 3.0~3.2 eV이다.

Table 4. Physical properties of TiO₂

properties	Rutile	Brookite	anatase
crystal structure	tetragonal	rhombic	tetragonal
density g/cc	4.25	4.11	3.87
refractive index	2.903	2.741	2.554
	2.616	2.586	2.493
		2.583	
mean dielectric constant	114	78	31
coefficient of expansion/°C	$7.1 \sim 9.9 \times 10^{-6}$	$14.5 \sim 22 \times 10^{-6}$	$4.7 \sim 8.2 \times 10^{-6}$
melting point °C	1825	-	-

2.5 광자 에너지 특성

반도체에 광자(Photon)을 조사시키면 광은 박막의 결정과 상호작용에 의해 일부는 투과하거나 흡수되어 점차 감소되어 간다. 박막내 어느 점에서 입사광의 강도가 I₀인 광이 x 거리만큼 진행한 경우 광의 강도 I(x)는

$$I(x) = I_0 \exp(-ax) \quad (4)$$

로 나타낸다.

여기서 a는 흡수율이며 단위는 cm^{-1} 이다.

광이 반도체를 투과하는 양은

$$F_t = F(d) = F_{ph} \exp(-ad) \quad (5)$$

로 표시한다. d는 반도체 두께다.

강유전체에서 유전상수(dielectric Permittivity)와 유전손실(dielectric loss)이 특성상 중요한 인자이다. dielectric 체에 주파수 ω 를 가하면 복소유전상수는 다음과 같이 주파수에 의존함을 알 수 있다.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) - j \epsilon_2(\omega) \quad (6)$$

여기서 실수부 $\epsilon_1(\omega)$ 은 유전상수를 의미하고 허수부 $\epsilon_2(\omega)$ 은 유전손실(dielectric loss)과 관련한다.

3. 실험 및 방법

본 실험에서는 시료마다 기판 온도를 220[°C]로 하여 증착속도 3.34[A/sec]로 TiO₂는 5[min]과 20[min]으로 각각 증착하여 두께를 다르게 1000[Å]와 4000[Å] 2개의 시편을 제작하고 반응 가스로는 아르곤 가스를 사용하였다. 증착조

은 표 4에 나타냈다. 그리고 Sputtering chamber 개략도를 그림 1에 나타냈다.

Table. 3. Measurement and equipment

Parameter	Condition
Vacuum	less than 10^{-4} [torr]
Gas pressure	3 [mm torr]
Target(T)	TiO ₂ -4 [inch] Al - 4 [inch]
Substrate(S)	Si (n.100)
S-T distance	100 [mm]
Input power	TiO ₂ - 300 [W] Al- 300 [W]
Sputter time	TiO ₂ -5. 20 [min] Al - 13 [min]
Substrate temp	220 [°C]
Deposition rate	TiO ₂ -3.34 [Å/sec] Al - 2 [Å/sec]
Thin film thickness	TiO ₂ -1000[Å].4000[Å] Al - 1800[Å]

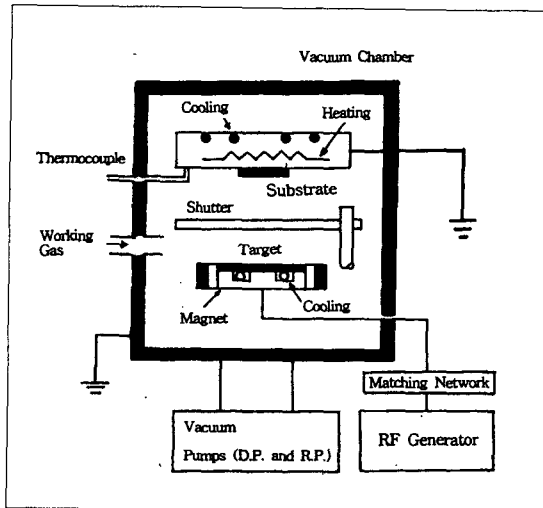


Fig. 1. Schematic diagram of the sputtering chamber

시료 구조는 그림 3에, 실험순서 과정도는 그림 4에 나타냈다. 측정장비는 Rudolph (USA)사의 Spectroscopy Ellipsometer(S-200)를 사용하였다

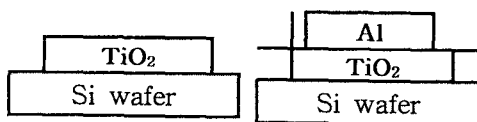


Fig. 2. The structure of fabricated sample

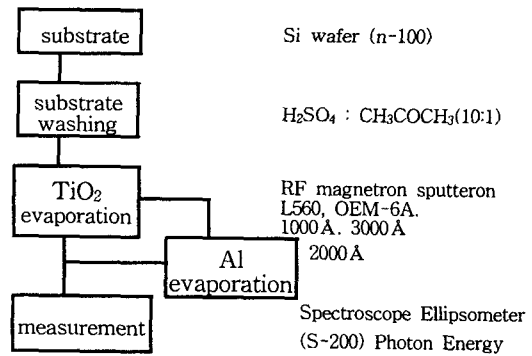


Fig. 3. Flow chart of experimental procedure

4. 실험결과 및 분석

Silicon wafer(n-100)위에 TiO₂를 1000 Å와 4000 Å의 두께로 증착한 시료를 Photon Energy를 2.0[eV]에서 0.1[eV]씩 증가시켜 2.3[eV]까지 증가시키면서 유전율실수부 (ϵ_1)와 허수부 (ϵ_2)를 나타냈는데 유전율을 설명하는 $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ 과 $\epsilon_2 = 2nk$ 이론을 만족하고 있다.

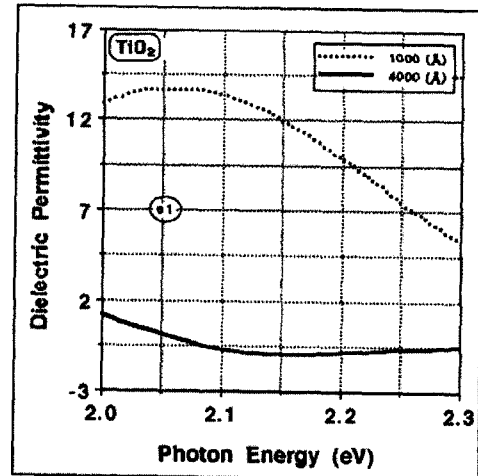


Fig. 4. Dielectric Permittivity ϵ_1 of TiO₂ Film (1000 Å, 4000 Å) by Increasing Photon Energy

그림 4와 그림 5는 TiO₂ 만을 증착한 시료 1000 Å와 4000 Å의 유전율 실수 (ϵ_1)와 허수 (ϵ_2) 각각에 미치는 Photon Energy 의존성을 나타낸 것으로 그림 4에서 유전율 실수 (ϵ_1) 값은 초기에는 두께가 두꺼운 4000 Å 막보다 얇은 1000 Å의 시료가 큰 값이 나타나다가 Photon Energy가 증가함에 따라 두께가 얇은 1000 Å의 시료가 더 큰 값이 낮으며 Photon Energy가 증가함에 따라 1000 Å의 시료는 감소하고 두께가 두꺼운 4000 Å의 시료는 작은 기울기를 가지고 감소 한 후

Photon Energy가 증가함에도 거의 같은 값으로 변화하였다. 그림 5에서 박막의 흡수율에 관계되는 유전율 허수 (ϵ_2) 특성은 Photon Energy가 증가함에 따라 1000Å막은 증가를 하고 4000Å 막은 감소 하다가 Photon Energy가 증가함에 따라 서로 1000Å는 증가 하다가 감소하고 4000Å는 감소 하다가 증가함이 나타났다.

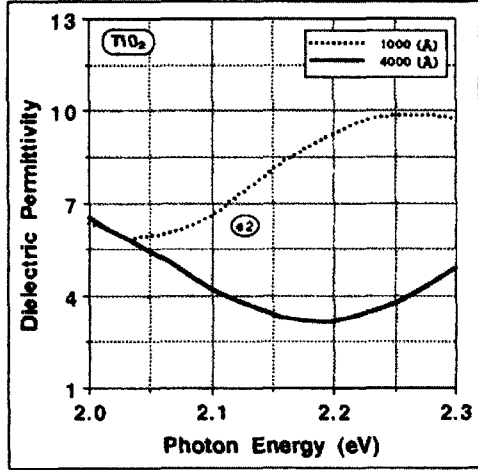


Fig. 5. Dielectric Permittivity ϵ_2 of TiO_2 Film (1000 Å, 4000 Å) by Increasing Photon Energy

TiO_2 와 같은 유전체는 충만대와 전도대의 간격이 보통 3.2[eV] 이상이어서 전자는 쉽게 이동하지 않으며, 빛 Energy가 여기 되기 위해서는 Energy가 높고 짧은 자외선을 필요로 한다. 또한 순수

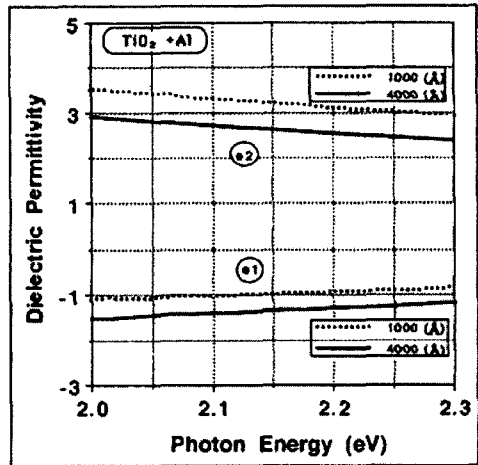


Fig. 6. Dielectric Permittivity ϵ_2 , ϵ_1 of TiO_2+Al Film (1000 Å, 4000 Å) by Increasing Photon Energy

TiO_2 에 불순물이 존재하면 충만대와 전도대 사이에 천이 되는 준위상태가 되기 때문에 가시광선의 Energy를 흡수하게 된다.

그림 6에는 TiO_2 위에 Al을 증착시킨 TiO_2+Al 막의 두께 1000Å와 4000Å의 유전율 ϵ_1 과 ϵ_2 를 나타낸 특성으로 유전실수 ϵ_1 는 음(-)의 값을 갖는 값이 나타나고 두께가 두꺼운 4000Å의 시료가 더 큰 값으로 나타났으며, 허수부 ϵ_2 는 두께가 얇은 1000Å 막이 더 큰 값이 나타나고

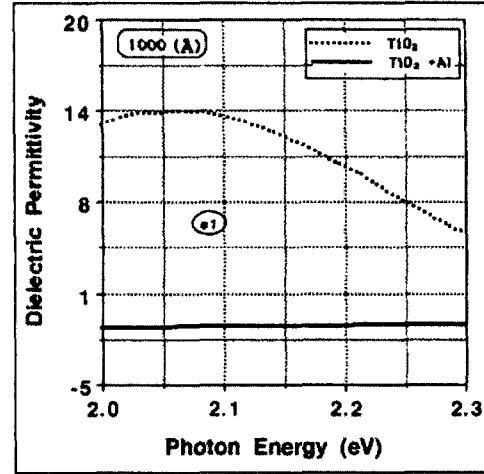


Fig. 7. Dielectric Permittivity ϵ_1 of TiO_2 and TiO_2+Al Film (1000 Å) by Increasing Photon Energy

Photon Energy가 증가함에 따라 감소함이 나타났다.

이렇게 저 Photon Energy에서 유전율이 크게 나타나고 Photon Energy가 증가함에 따라 작은 값

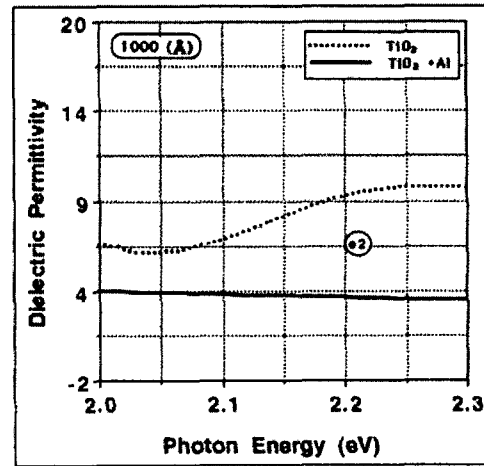


Fig. 8. Dielectric Permittivity ϵ_2 of TiO_2 and TiO_2+Al Film (1000 Å) by Increasing Photon Energy

이 나타나고 있는데 그 이유는 TiO_2 층에 Photon Energy가 투과되면 캐리어금지대의 캐리어 단위밀도가 높기 때문에 광흡수가 크게 나타

나고 Photon Energy가 증가함에 따라 캐리어 단위 밀도가 낮기 때문에 광흡수가 감소하기 때문이다. 그리고 유전실수부 ϵ_1 이 부(-)의 값을 갖는다.

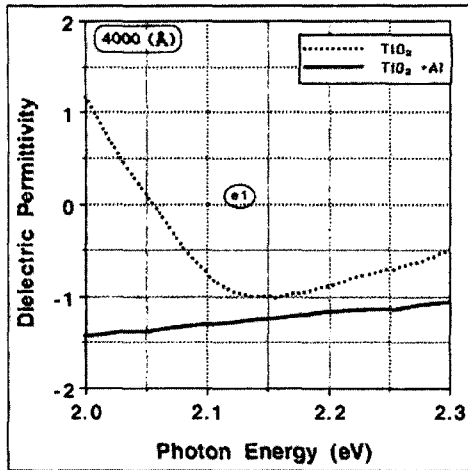


Fig. 9. Dielectric Permittivity ϵ_1 of TiO_2 and TiO_2+Al Film (4000 Å) by Increasing Photon Energy

것은 TiO_2 가 유전체로서 Photon Energy가 투과되면 유전체 분극 중 고체내의 쌍극자 모멘트를 갖고 대칭 분자가 방향을 바꾸어 생기는 쌍극자 분극이 발생하기 때문이다

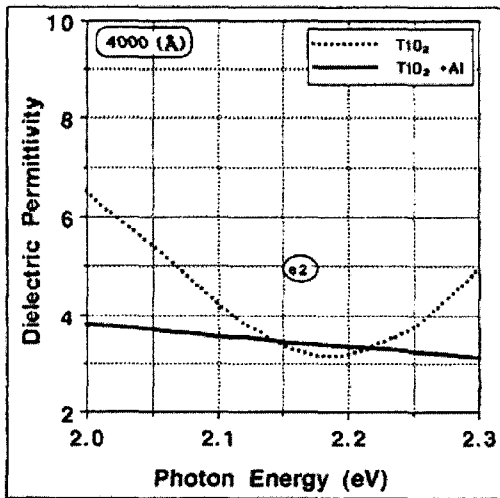


Fig. 10. Dielectric Permittivity ϵ_2 of TiO_2 and TiO_2+Al Film (4000 Å) by Increasing Photon Energy

그림 7과 그림 8은 TiO_2 와 TiO_2+Al 시료의 유전율 ϵ_1 과 ϵ_2 를 나타낸 특성으로 실수부 ϵ_1 는 TiO_2 막을 증착한 시료가 저 Photon Energy에서 더 큰 값이 나타났으며 Photon Energy 증가에 따라

감소하고 TiO_2 위에 Al을 증착한 TiO_2+Al 시료는 Photon Energy가 증가하여도 거의 같은 값이 나타났다. 복소유전율 허수부 ϵ_2 도 TiO_2 막을 증착한 시료가 더 큰 값이 나타나고 TiO_2+Al 시료 역시 Photon Energy가 증가하여도 거의 같은 값이 나타났는데 시료 TiO_2+Al 는 ϵ_2 의 값은 실수부 ϵ_1 와 달리 양(+)의 값이 나타났다. 복소유전율 중 흡수율에 기여하는 허수부 ϵ_2 값은 유전체인 TiO_2 막의 두께가 얇을 수록 초기에는 큰 값을 나타냈으나 광자에너지 증가에 따라 점차 감소되면서 반대로 작은 값이 나타났다.

광자가 순수 유전체에 입사되면 초기에는 유전율 값이 크게 나타나고 Photon Energy가 증가하면 캐리어 단위 밀도가 높게되어 값이 감소하게 되어 유전율 실수부 ϵ_1 과 허수부 ϵ_2 의 관계에서 순수한 유전체는 초기에는 큰 값을 나타내고 광자에너지의 증가에 따라 작은 유전율 값을 나타내고 있다.

그림 9와 10에서 ϵ_1 값은 두께가 두꺼울수록 초기에 크게 나타났으나 광자 에너지가 증가하면 감소함이 나타났고, ϵ_2 값도 두께가 두꺼울수록 중간 작은 값이 나타나고 Al을 증착 하지 않는 박막은 감소했다. 그것은 TiO_2 두께가 두꺼울 수록 Al이 TiO_2 내에 확산 거리를 길게 가짐으로서 캐리어 이동이 활발하게 되어 단위 밀도를 높게 하여 광흡수로 설명된 ϵ_2 값이 감소함이 나타내고 있다.

5. 결론

본 연구에서는 화학적으로 안정하고 높은 유전율, 굴절율, 그리고 광학적 투과율을 가지고 있어 전자 소자 재료(electronic device materials)의 신소재로서 연구가 활발하게 진행되고 있는 광촉매용인 TiO_2 의 박막을 제작하여 유전율 특성에 Photon Energy 의존성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- [1] 유전체 ϵ_1 과 ϵ_2 는 Photon Energy 증가에 따라 유전체층인 TiO_2 막의 두께가 얇을 수록 초기에는 큰 값을 나타나고 박막이 두꺼울 수록 ϵ_2 값은 크게 나타났다.
- [2] TiO_2 가 유전체로서 Photon Energy에 의해 유전체에서 나타나는 쌍극자 분극에 의해 ϵ_1 이 부(-) 값이 나타났다.
- [3] TiO_2 박막 상부에 Al을 증착 박막의 유전율 실수부 ϵ_1 은 두께가 얇을 수록 큰 값이 ϵ_2 는 적은 값이 나타났다.
- [4] 복소유전율 ϵ_1 은 Photon Energy의 위상에서 유전응답 성분의 크기로 나타났다.

이와 같이 Photon Energy에 의해 TiO₂ 박막이 유전을 특성으로 해석된 광 반사 및 흡수특성 얻을 수 있어 광 기능소자 응용이 가능하다고 판단된다.

References

- [1] J.Szczyrbowshi. G. Brauer, G. Teschner. A.Zmelty . Journal of Non-Crystalline Solides Vol.218, pp.25-29, 1997.
- [2] A. T. Baker. S. G. Bosi J. M. Bell , D, R. MacFarlane, B.C,Monsma. I Skryabin. J.Wang . Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.39, pp.133-143, 1995.
- [3] Hisashi Fukda , Seigo Namioko, Miho Miura, Yoshihiro Ishikawa Masaki Yoshino and Shigem Nomura . Jpn . J. Appl. Phys. Vol.38, pp.6034-6038, 1999.
- [4] H . Tang . K. Prasad . R. Snajines. F.Levy . Sensors and Actuators, pp.71-75, 1995.
- [5] Atsuo Yasumori , Kenichi Ishizu, Shigeo Hayashi and Kiyoshi Okada Journal of materials Chemistry, Vol. 8, No.11, pp.2521-2524, 1998.
- [6] H. Kostlin, G. Frank, G. Hebbinghaus, H. Auding, K. Denissen. J Non-Cryst. Solids, vol. 218, pp. 347. 1997.
- [7] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, F. Levy, Sensors and Actuators B, vol.71, pp.26-27, 1995.
- [8] Rao, K. V.,Naidu, S. V .N and Iyengar, L. : "Thermal Expansion of Rutile and Anatase", T. Am. Ceram. Soc., Vol.53, No.3, pp.124, 1970.
- [9] G. S. Herman . Y. Gao . T.T.Tran , J.Osterwalder, Surface Science. Vol. 447, pp.201 -21, 2000.
- [10] J. Szczyrbowsky. G, Brauer, M, Ruske. J, Bartella , J,Schroeder. A. Zmelty , Surface and Coating Technology, Vol. 112, pp.261-266, 1999.
- [11]. G. V. Samaonov, The oxide handbook (IFI Plenum, New York). pp. 316, 1973.
- [12]. K. J. Slad다, J Electrochem. Soc., Vol. 118, pp.654, 1970.