

TiO₂ 박막의 광학적 특성에 관한 연구

강성준* · 정양희**

*여수대학교 반도체·응용물리학과

**여수대학교 전기공학과

A Study on the Optical Properties of TiO₂ Thin Films

Seong-jun Kang* · Yang-hee Joung**

*Dept. of Semiconductor and Applied Physics, Yosu National University

**Dept. of Electrical Engineering, Yosu National University

E-mail : sjkang@yosu.ac.kr

요 약

MOCVD 법을 이용하여 TiO₂ 박막을 제작하여, 투과곡선을 비교적 간단하게 분석할 수 있는 포락선방법을 사용하여 기판온도에 따른 TiO₂ 박막의 굴절률, 소광계수 등의 광학적 상수들을 구하였다. 투과곡선의 모사를 실시하여 포락선방법으로 구한 값들이 매우 신뢰도가 높음을 입증하였다. TiO₂ 박막은 350℃ 에서 부터 결정화가 되기 시작하여, 400℃ 이상에서 tetragonal structure 를 갖는 anatase 상으로 완전히 결정화됨을 알 수 있다. 기판온도에 따른 증착률을 Arrhenius plot 하여 구한 활성화에너지는 reaction limited 단계에서 17.8 kcal/mol 이었다. 포락선방법을 이용하여 구한 TiO₂ 박막의 굴절률 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) 은 기판온도가 400℃ 에서 600℃ 로 증가함에 따라 2.19 에서 2.32 로 증가하는 추세를 나타내었고, 소광계수는 0.021 에서 0.007 로 감소하는 경향을 나타내었다.

ABSTRACT

TiO₂ thin films have been grown by MOCVD. Envelope methods are applied to the analysis of the transmission spectra to obtain the optical constants such as refractive indices and extinction coefficients for the TiO₂ thin films. The envelope methods are proved to be accurate by simulating the transmission spectra. TiO₂ thin films start to crystallize at 350℃ and then crystallize fully into anatase phase at 400℃ or higher temperatures. Activation energies are obtained by plotting the deposition rate with varying the substrate temperature. It is 17.8 kcal/mol for the reaction limited regions. The refractive index and the extinction coefficient of the TiO₂ thin film at $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ increases from 2.19 to 2.32 and decreases from 0.021 to 0.007, respectively, as the substrate temperature increases from 400 to 600℃.

키워드

MOCVD, TiO₂, 투과 곡선, 포락선 방법, 굴절률, 소광계수

1. 서 론

Titania (TiO₂) 박막은 물리적 및 화학적으로 안정하고, 가시광 영역에서 투과성이 높고 굴절률이 크기 때문에 반사 방지 코팅용 재료 등과 같은 광학 박막으로 응용되고 있다.^[1] 또, TiO₂ 박막은 각종 가스 및 습도를 검출하는데 쓰이는 가스 센서와 습도센서에 응용되어지고 있다.^[2] TiO₂ 박

막은 세 가지의 결정상을 가지는데, tetragonal 상인 rutile ($a=4.593 \text{ \AA}$, $c=2.959 \text{ \AA}$) 및 anatase ($a=3.785 \text{ \AA}$, $c=9.514 \text{ \AA}$) 와 orthorhombic 상인 brookite ($a=5.456 \text{ \AA}$, $b=9.182 \text{ \AA}$, $c=5.143 \text{ \AA}$) 이다.^[3] Rutile 상은 다른 두가지에 비해 광학적 성질이 더 우수하고 열적으로 안정하기 때문에 광학적 특성에 관한 많은 연구가 이루어져 왔으나, anatase 상과 brookite 상에 대한 연구는 상대적으로

으로 미비한 편이었다. 그러나, 최근에 준안정상인 anatase 가 고효율 광화학 태양 전지에서 injection process 에 중요한 역할을 하는 것이 알려짐에 따라 물리적 및 광학적 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[4] TiO₂ 박막을 성장시키는 방법들에는 reactive rf sputtering 법, ion assisted deposition 법, MOCVD 법 등이 이용되었으나, 그 중 MOCVD 법은 막 성장속도가 빠르고, 조성제어가 용이하며, 막 성장중에 결함이 생기지 않는 양질의 막을 제작할 수 있고, step coverage 가 우수하다는 많은 장점을 가지고 있어 실용적인 면에서 가장 우수한 증착방법이다.

본 연구에서는 TiO₂ 박막을 MOCVD 법으로 증착하여, 투과곡선을 비교적 간단하게 분석할 수 있는 포락선 방법을 이용하여 기판온도에 따른 TiO₂ 박막의 광학적 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

본 연구에서 TiO₂ 박막을 증착시키기 위하여 MOCVD 장치를 사용하였으며, 소스 물질로는 titanium tetraisopropoxide (IV) (99.9%) 를 사용하였고, Ar 가스 (99.99%) 와 O₂ 가스 (99.99%) 를 각각 캐리어 가스와 산화성 가스로 사용하였다. 가스 조절부에서는 소스 물질의 증기를 운반하기 위한 캐리어 가스와 산화물 형성에 도움을 주는 산화성 가스의 유량을 mass flow controller (MFC) 로 제어한다. 원료기화부에서는 소스의 온도를 공정에 적합한 온도로 유지시켜 준다. 적합한 온도로 기화한 소스 가스가 캐리어 가스에 의해 반응실로 보내어지고 반응실 입구에서 O₂ 가스와 혼합된다. 또한, 가열된 소스 가스가 반응실로 유입될때에 가스라인에 응축될 우려가 있으므로, 열선을 이용하여 소스 온도이상의 온도로 유지하여 원료기화부와 가스라인의 온도차이에 의해 생길 수 있는 응축을 방지하였다. TiO₂ 박막증착에 사용된 기판은 SiO₂ (2000 Å)/(100) Si 과 사파이어 (sapphire) 이다.

TiO₂ 박막의 결정화 특성분석을 위하여 X-선 회절분석기 (PHILIPS PW 3020, CuKα) 를 이용하였다. 분광광도계 (spectrophotometer) 를 이용하여 200 nm 에서 2000 nm 의 파장영역에서 광투과도를 측정하였고, 이를 포락선 방법에 적용하여 TiO₂ 박막의 광학적 특성을 조사하였다.

III. 결과 및 논의

그림 1 에 350, 400, 500, 600°C 에서 SiO₂/Si 기판위에 as-deposit 된 TiO₂ 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 그림 1 에서 보듯이 TiO₂ 박막은 다결정으로 성장되었고, 기판의 온도에 상관없이 tetragonal 구조를 갖는 anatase 상들만이 관찰됨을 알 수 있었다. 300°C 이하의 온도에서는 비정

질 형태의 TiO₂ 박막이 형성되고, 350°C 이상의 온도에서부터 결정상의 TiO₂ 박막이 형성된다.

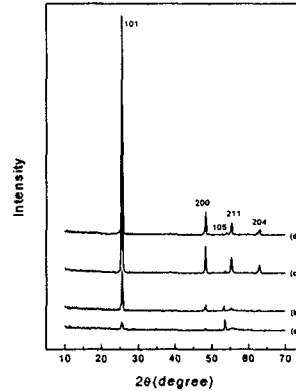


그림 1. 증착온도에 따른 TiO₂ 박막의 XRD 패턴; (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C

Fig. 1. XRD patterns of TiO₂ thin films with various deposition temperatures; (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C

그러나, 350°C 에서 증착된 TiO₂ 박막의 XRD 피크는 강도가 매우 낮아 TiO₂ 박막의 결정화가 완벽하지 않은 것으로 보이며, 400°C 이상에서 증착된 TiO₂ 박막부터 결정화가 완벽해지는 것으로 생각된다.

TiO₂ 박막의 기판온도에 따른 증착률을 Arrhenius plot 하여 그림 2 에 나타내었다.

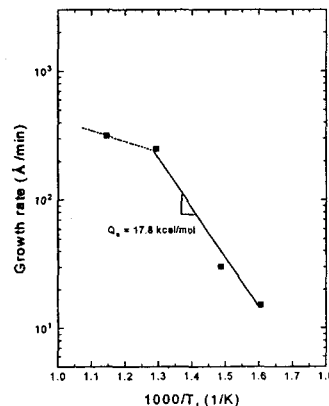


그림 2. TiO₂ 박막의 기판 온도에 따른 증착률의 아레니우스 도표

Fig. 2. Arrhenius plot of the growth rate vs. temperature of TiO₂ thin films on SiO₂/Si substrates

기판온도를 350°C 에서 600°C 로 변화시켜 가며 TiO₂ 박막을 성장시킨 결과 그림 2 에서 보듯이 TiO₂ 박막의 증착률은 기판온도에 따라 두가지 반응단계로 나눌수 있다. 첫 번째 반응단계는

500°C 이하의 영역에서 기판온도에 따라 증착률이 급격히 증가하는 reaction limited 단계이고, 두 번째 반응단계는 500°C 보다 고온영역에서 증착률이 단지 기판표면에서 반응 중의 확산률에 의해 결정되어 기판온도에 따라 증착률이 상대적으로 느리게 증가하는 diffusion limited 단계이다. Reaction limited 단계에서의 TiO₂ 형성에 대한 활성화 에너지는 직선의 기울기로부터 구할 수 있으며 약 17.8 kcal/mol 이었다. 일반적으로 TiO₂ 박막은 높은 투과도를 가지고 있어 광학 박막용 재료로 널리 응용되어지고 있다. 그림 3 에 기판온도에 따른 TiO₂ 박막중에서, 500°C 에서 as-deposit 된 TiO₂ 박막의 투과도 곡선을 분광광도계 (spectrophotometer) 로 측정한 결과를 나타내었다.

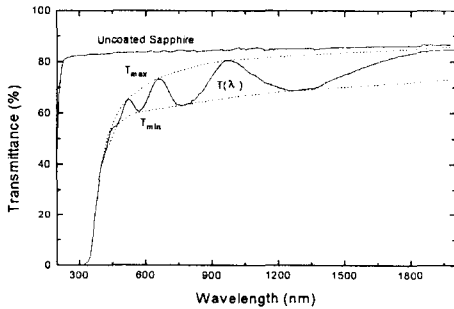


그림 3. 사파이어 기판과 500°C 에서 사파이어 기판에 증착된 TiO₂ 박막의 광투도 곡선 (점선 : 포락선)
Fig. 3. Optical transmission spectrum of TiO₂ thin film deposited on sapphire at 500°C and the uncoated substrate. The envelope curves are shown as the dashed curves

파장에 따라 약간의 차이는 있으나, 약 80% 이상의 투과율을 나타내고 있다. 그러나, 기판자체의 투과율이 약 85% 임을 고려하면 TiO₂ 박막은 90% 이상의 투과율을 가짐을 알 수 있다. 그림 3 에서 보듯이 가장 위의 실선은 sapphire 만의 투과도 곡선이며, TiO₂ 박막의 투과도 곡선의 출렁임은 두 계면 (공기-박막, 박막-기판) 사이의 간섭으로 인한 것이다. TiO₂ 박막의 투과도 곡선 (T(λ)) 은 두 점선으로 표시된 T_{max} 와 T_{min} 에 의해 둘러 쌓여지고, 기판의 투과도 곡선과 T_{max} 사이의 차이는 분산이나 흡수로 인한 빛의 손실을 나타내는 것이다.

TiO₂ 박막의 광학적 특성은 그림 3 에 나타낸 투과곡선을 비교적 간단하게 분석할 수 있는 포락선 방법을 이용하여 구하였다. 포락선 방법은 약한 흡수성을 갖는 절연막의 광학적 특성을 연구하는데 매우 유용한 방법이다.

400, 500, 600°C 에서 as-deposit 된 TiO₂ 박막의 파장에 따른 굴절률을 그림 4 에 나타내었다. 그림 4 에서 보듯이 기판 온도가 400°C 에서 600°C 로 증가함에 따라 굴절률 (λ= 632.8 nm) 은

2.19 에서 2.32 로 증가하는 추세를 나타내었다. 이는 기판 온도의 증가에 따라 박막의 치밀도와 결정성 (crystallinity) 이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 기판온도의 증가에 따라 굴절률이 증가하는 추세는 다른 연구에서도 보고된 바가 있다.^[5] 본 연구에서 구한 굴절률의 범위 (2.19~2.32) 는 T. Fuyuki 등^[6]이 CVD 법으로 제작한 TiO₂ 박막의 굴절률 범위 (2.0~2.4) 와 잘 일치한다.

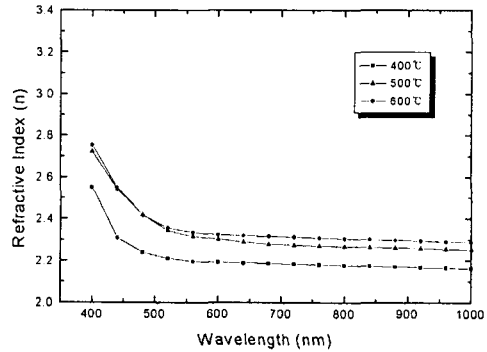


그림 4. TiO₂ 박막의 증착온도와 파장에 따른 굴절률 특성

Fig. 4. Refractive indices of TiO₂ thin films as a function of wavelength and for different deposition temperatures

증착온도에 따른 TiO₂ 박막의 소광계수를 그림 5 에 나타내었다.

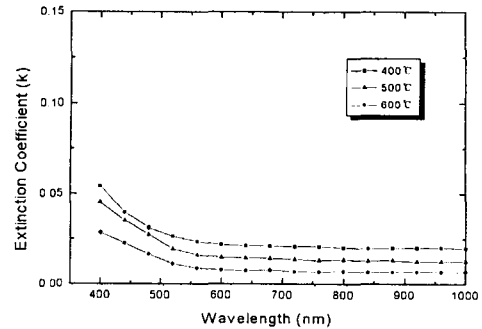


그림 5. TiO₂ 박막의 증착온도와 파장에 따른 소광계수 특성

Fig. 5. Extinction coefficients of TiO₂ thin films as a function of wavelength for different deposition temperatures

TiO₂ 박막의 소광계수 (λ= 632.8 nm) 는 기판 온도가 400°C 에서 600°C 로 증가함에 따라 0.021 에서 0.007 로 감소하는 추세를 나타내었다. 이 결과는 M. H. Suhail 등^[3]이 sputtering 법으로 성장시킨 TiO₂ 박막의 소광계수의 추세와는 상반되는 결과이다. 이는 sputtering 법을 이용한 경

우, 기판온도가 증가함에 따라 박막의 증착률이 증가하기 때문에 산소부족에 의해 표면 거칠기가 심하게 되어 소광계수가 기판온도에 따라 증가하지만 MOCVD 법의 경우, 기판온도가 증가해도 일정한 산소공급량이 있으면 표면거칠기에 크게 영향을 주지 않기 때문인 것으로 생각된다.

위에서 구한 광학적 상수 (굴절률, 소광계수) 를 Heavens's method^[7] 에 적용시켜 투과곡선의 모사를 실시하였다. 그림 6 에 500°C 에서 as-deposit 된 TiO₂ 박막의 측정된 투과곡선과 이를 모사한 곡선을 함께 나타내었다.

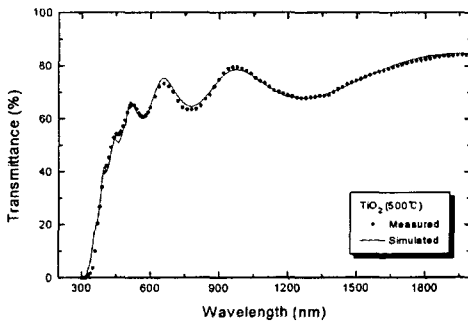


그림 6. 500°C 에서 증착된 TiO₂ 박막의 실험적인 투과도 곡선과 모사된 투과도 곡선의 비교

Fig. 6. Experimental and simulated transmission spectra of TiO₂ thin film deposited at 500°C

그림 6 에서 보듯이, 모사를 이용하여 구한 투과곡선이 측정된 투과곡선과 매우 잘 일치하고 있음을 볼 수 있다. 이는 포락선 방법으로 구한 굴절률과 소광계수 등의 광학적 상수값이 큰 신뢰도를 가지고 있음을 보여주는 것이다.

IV. 결론

MOCVD 법을 이용하여 TiO₂ 박막을 제작하여, 투과곡선을 비교적 간단하게 분석할 수 있는 포락선방법을 사용하여 기판온도에 따른 TiO₂ 박막의 굴절률, 소광계수 등의 광학적 상수들을 구하였다. 투과곡선의 모사를 실시하여 포락선방법으로 구한 값들이 매우 신뢰도가 높음을 입증하였다. XRD 를 이용하여 TiO₂ 박막의 결정화 구조를 관찰한 결과, 300°C 이하의 온도에서는 비정질의 박막이 형성되고, 350°C 에서는 결정화가 완전하지 않음을 볼 수 있었다. 400°C 이상에서부터 결정화가 완전하게 이루어져 tetragonal 구조인 anatase 상들이 관찰되었다. TiO₂ 박막의 기판온도에 따른 증착률을 Arrhenius plot 하여, TiO₂ 박막의 증착률이 500°C 이하에서 기판온도에 따라 급격히 증가하는 reaction limited 단계와 500°C 보다 고온영역에서 증착률이 기판온도에 따라 상대적으로 느리게 증가하는 diffusion limited

단계로 나누어져 있음을 알 수 있었다. Reaction limited 단계에서의 TiO₂ 형성에 대한 활성화 에너지는 약 17.8 kcal/mol 이다. 분광광도계로 투과곡선을 측정된 결과, TiO₂ 박막은 90% 이상의 투과도를 가지는 것이 확인되었고 이는 광학박막으로 응용될 수 있는 가능성을 보여주는 것이다. 포락선방법을 이용하여 구한, TiO₂ 박막의 굴절률 ($\lambda=632.8$ nm) 은 기판온도가 400°C 에서 600°C 로 증가함에 따라 2.19 에서 2.32 로 증가하는 추세를 나타내었다. 이는 기판 온도의 증가에 따라 박막의 치밀도와 결정성이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. TiO₂ 박막의 소광계수 ($\lambda=632.8$ nm) 는 기판온도가 400°C 에서 600°C 로 증가함에 따라 0.021 에서 0.007 로 감소하는 추세를 나타내었다. 이 결과는 Suhail 등이 sputtering 법으로 성장시킨 TiO₂ 박막의 소광계수의 추세와는 상반되는 결과이다. 이는 MOCVD 법의 경우는 sputtering 법과는 달리, 기판온도가 증가해도 일정한 산소공급량이 있으면 표면거칠기에 크게 영향을 주지 않기 때문인 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] B. E. Yoldas, T. W. O'Keeffe, Applied Optics, 18, 18, 3133 (1979)
- [2] Y. Seng-Lu, et al., J. Mater. Sci., 26, 631 (1991)
- [3] M. H. Suhail, G. Mohan, S. Mohan, J. Appl. Phys., 71 (3), 1421 (1992)
- [4] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy, J. Appl. Phys., 75 (4), 2042 (1994)
- [5] B. E. Yoldas, Applied Optics, 21, 16, 2960 (1982)
- [6] T. Fuyuki, H. Matsunami, Jpn. J. Appl. Phys., 25, 9, 1288 (1986)
- [7] O. S. Heavens, Optical Properties of Thin Solid Films, Dover, New York, 46-95 (1955)