

APCVD법으로 성장된 TiO₂ 박막의 광학적 특성

심유미, 이광수, 이준신
정보통신공학부, 성균관대학교

Optical Property of TiO₂ Thin Film growing by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition

Youmi Sim, Kwangsoo Lee and Junsin Yi

School of Information & Communication Engineering, Sungkyunkwan University

Abstract : TiO₂ 박막은 좋은 내구성 · 전기적 특성과 함께 가시광선 영역에서의 높은 투과율, 높은 굴절률을 나타내어 태양전지의 반사 방지막, TFT 절연막, 광학적 필터에 쓰이는 다층 광학적 코팅 재료 등에 쓰이며 높은 이용가치로 인해 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 본 논문에서는 APCVD(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)법을 이용하여 200℃에서 350℃까지 증착 온도를 변화시키며 TiO₂ 박막을 제조할 때 나타나는 광학적 특징 변화에 대한 연구를 수행하였다. 온도가 증가할수록 굴절률은 커지고 TiO₂ 박막안의 기공과 결함의 비율은 감소하였다. 광투과율은 UV범위 이후에서 급격한 증가를 보였으며 온도가 증가함에 따라 흡수단이 긴 파장쪽으로 이동하였다. 흡수단의 증가는 광학적 밴드갭과 연관되며 온도가 증가할수록 광학적 밴드갭은 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

Key Words : TiO₂(Titanium dioxide) APCVD, 광학적 특성

1. 서론

TiO₂는 충격, 부식 및 높은 온도와 같은 환경적 요인들에 의해 영향을 받지 않는 높은 물리 · 화학적 안정성을 가지고 있으며, 고유전체 물질로서(유전 상수:40~120) 0.1 μm 이하 CMOS 공정에서 SiO₂를 대신하는 게이트 절연체로 사용된다.[1] 특히 광학적 특성이 우수하여 높은 굴절률을 필요로 하는 세라믹스나 코팅 재료로 쓰이고 있으며 넓은 밴드갭(3.0eV와 3.5eV사이)으로 인해 열 또는 광 감지소자의 대체 소재로의 이용 가능성이 무한하다. 또한 전기적 특성에서도 많은 이점이 있어 공업적 이용 가치가 매우 높아 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.[2]

본 실험에서 TiO₂ 박막을 증착시키는 방법으로 그림 1의 APCVD법을 사용하였다. APCVD법은 고순도 · 고품질의 박막을 형성하는 기술로, Chamber안의 압력이 대기압과 같은 조건(1atm)으로 이루어져 있으며 기판에서 고온 분해, 고온 반응이 일어난다.

CVD로 입혀진 박막의 순도, 조성, 두께, 결함률, 미세구조, 표면구조 등이 재현성이 있고 제어가능하기 위해서는 증착속도가 적당하여야 하고 박막 형성 과정 시 기판에 나쁜 영향을 주지 않아야 한다. 따라서 증착 온도에 따라 TiO₂ 박막 구조의 성질은 변화될 수 있으며, 본 연구에서는 다른 실험 조건은 일정하게 유지하고 증착 온도의 변화에 따라 TiO₂ 박막의 굴절률, 광투과율, 광학적 밴드갭, 광흡수계수의 변화에 대해 측정 · 분석하였다.

2. 실험

이 실험에서 TiO₂ 박막을 만들기 위한 기판으로

Corning glass 1737을 사용하였다. 먼저, 아세톤에 의해 세척된 기판 위에 APCVD방법으로 TiO₂ 박막을 증착하였다. TiO₂의 전구체로는 TPT (Tetraisopropyl titanate)를 사용하였고 N₂는 Carrier 와 Bubbler 가스로 사용되었고, 반응가스로 O₂를 흘려주었다. 증착이 끝난 후 두께와 굴절률을 측정하기 위해 ellipsometer를 이용하였고, UV-Visible spectrometer로 광투과율을 측정하였다.

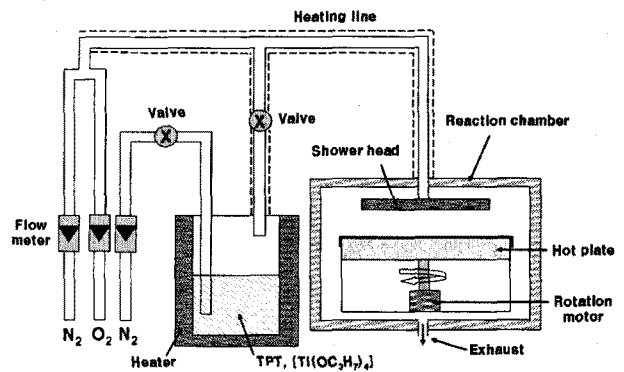


그림 1. TiO₂ 증착 시 사용된 APCVD 장비 모식도

3. 결과 및 고찰

그림 2는 증착 온도에 따른 굴절률과 TiO₂막 안의 기공의 비율을 나타낸 그림이다. 증착 온도가 증가할수록 굴절률은 커지고 TiO₂ 박막 안의 기공 비율은 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 온도가 높을수록 막이 성장하는데 충분한 에너지를 제공하기 때문에 막이 더 견고하게 성장되는 것으로 생각된다. 기공은 결국 막의 결함을 의미하며 기공의 감소는 막 내의 결함이 감소함을 의미한다. 따라서 막이 치밀해짐으로 인해 굴절률이 높아지는

것으로 추정할 수 있다.

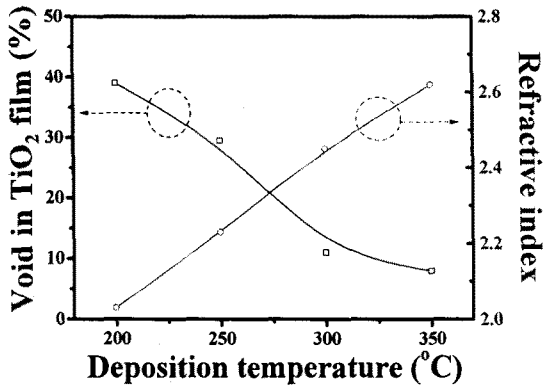


그림 2. 증착 온도에 따른 TiO₂ 박막의 공극률 및 기공률

TiO₂는 UV영역의 밴드갭을 갖고 있어 그 영역의 빛을 흡수한다. 따라서 막의 광투과율은 그림 3에서 보이자 듯 UV 범위 ($\lambda < 400$ nm)에서 가파르게 감소하고 가시광선 파장외선 일부 영역($400 \text{ nm} < \lambda < 1100 \text{ nm}$)에서 평균 80% 이상의 높은 투과율을 나타낸다.

온도의 변화에 따라 최대 광투과율이 변하는 것을 알 수 있으며 250°C 와 300°C는 400nm 파장 부근에서, 200°C 와 350°C는 500nm 파장 부근에서 광투과율이 최대를 나타내었다. 또한 300°C 일 때의 최대 광투과율이 다른 3개의 조건들보다 최대값이 낮은 것을 관찰 할 수 있었다. 여기서 투과율의 절대값의 차는 표면적에서의 반사량 차에 의한 것이다. 증착 온도가 증가함에 따라 흡수단 (absorption edge: 350 nm~380 nm)은 파장이 길어지는 쪽으로 이동하는 것을 관찰 할 수 있는데 이것은 결국 광학적 밴드갭의 변화와 연관이 있다. 광투과율이 증가할수록 광 흡수계수(α)는 로그적으로 감소하며 광자에너지와 연관시켜 분석하면 광학적 밴드갭을 추정할 수 있다.[3-4]

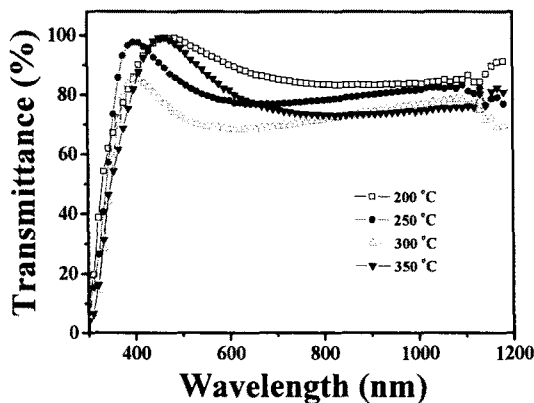


그림 3. 증착 온도에 따른 TiO₂ 박막의 광투과율

그림 3을 이용하여 그림 4의 광학적 밴드갭을 얻을 수 있었다. 그림에 나타난 그래프의 선형적인 부분을 연장하

여 추정하면, $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ 일 때 각 온도에서의 광학적 밴드갭을 알 수 있다.[5] 위에서 언급했듯 광투과율이 광 흡수계수에 영향을 주고 이것은 다시 광학적 밴드갭을 결정시키는 요인이 된다. 따라서 흡수단은 증착 온도가 높을수록 긴 파장쪽으로 이동하고, 광학적 밴드갭은 증착 온도가 높을수록 낮은 값을 갖게 된다. 200°C 일 때의 광학적 밴드갭은 3.59 eV이고 온도가 증가할수록 광학적 밴드갭은 낮아져 350°C 일 때의 광학적 밴드갭은 3.38 eV임을 확인할 수 있다.

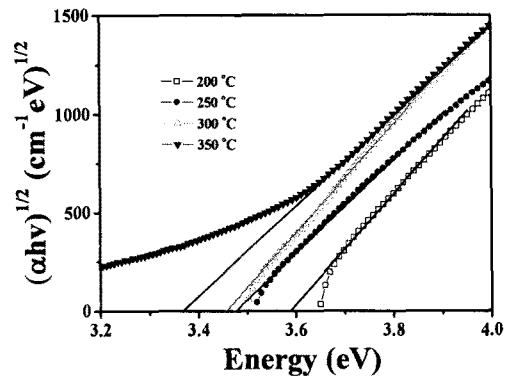


그림 4. 증착 온도에 따른 $h\nu$ vs. $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 곡선

4. 결론

본 논문에서는 APCVD법으로 증착 온도에 변화(200~350°C)를 주며 TiO₂ 박막을 제조할 때 나타나는 광학적 특성 변화를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 온도가 높아질수록 많은 열에너지를 공급하여 막이 치밀해지므로 TiO₂ 박막 안의 기공과 결함의 비율이 감소하고 이로 인해 공극률은 커지는 것을 알 수 있었다. TiO₂의 UV영역의 밴드갭으로 인해 광투과율은 UV범위 이후에서 급격한 증가를 보이며 80% 이상의 투과율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 흡수단은 온도가 높아질수록 파장이 긴 쪽으로 이동하였고 흡수단의 변화는 광 흡수계수의 변화를 야기 시켜 결국 증착 온도가 높아질수록 광학적 밴드갭은 낮아지는 성향을 파악 할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] S.A. Campbell, H.-S.Kim, D.C. Gilmer, B. He, T. Ma, W. L.Gladfelter, IBM J. RES. DEVELOP. Vol., 43 NO. 3 May 1999
- [2] Mann, R. W., et al., J. Appl. Phys. Lett., 67, 3729(1995)
- [3] L.J.Meng, M.P. Dos Santos, Thin Solid Films 226(1993) 22.
- [4] D. Mardare, A. Stancu, Mater. Res. Bull. 35(2000) 2017.
- [5] Diana Mardare, M.Tasca, M.Delibas, G.I.Rusu Appl. Surf. Sci. 156(2000)