

## 반응성 스퍼터링법으로 제조된 anatase TiO<sub>2</sub> 박막의 미세조직에 관한 연구

최용락<sup>†</sup> · 김선화\* · 이진환\*\*

<sup>†</sup>고기능성 자성재료 연구센터

\*순천향대학교 신소재 · 화학공학부

\*\*한국기계연구원

### Microstructures of Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films by Reactive Sputtering

Yong-Lak Choi<sup>†</sup>, Seon-Hwa Kim\* and Gun-Hwan Lee\*\*

<sup>†</sup>Research Center for Advanced Magnetic Materials, Taejeon 305-764

\*Division of Materials and Chemical Engineering, Soochunhyang University, Asan 336-745

\*\*Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010

(2001년 1월 30일 받음, 2001년 8월 11일 최종수정본 받음)

**Abstract** Anatase TiO<sub>2</sub> thin films as a photocatalyst were prepared by the D.C reactive magnetron sputtering process. The TiO<sub>2</sub> thin films were deposited on Si(100) substrates under the various conditions : oxygen partial pressure, working pressure, substrate temperature, D.C power, and deposition time. The morphology of the TiO<sub>2</sub> thin films showed an island structure. At early stages of film growth, amorphous phase formed. However, during the further growth, columnar crystalline TiO<sub>2</sub> grains evolved. The crystallinity of the thin films depended on the oxygen partial pressure, the working pressure and the D.C. power.

**Key words** : Anatase TiO<sub>2</sub>, reactive sputtering, TiO<sub>2</sub> thin film, photocatalyst

### 1. 서 론

산업구조가 복잡해지고 산업체에서 배출되는 화학물질의 종류 및 양이 증가함에 따라 환경오염이라는 새로운 문제가 대두되어 이를 해결하기 위한 여러 방법들이 연구되어져 왔다. 그러나 기존의 흡착법, 화학적 처리법, 생물학적 처리법 등은 오염물질의 완전한 분해가 어렵고 2차 오염 등을 유발시키는 문제점이 있어 이를 해결할 수 있는 새로운 방법으로 고급산화법(advanced oxidation process)이 나타나게 되었다.<sup>1~3)</sup> 고급산화법이란 강력한 산화작용을 지닌 OH radical을 생성시켜 오염물질을 분해시키는 처리기술로서 가스분해, 공기정화, 폐수처리에 이르기까지 넓은 용도로 사용될 수 있으며, 저렴한 유지비용, 높은 화학적 안정성 및 2차 오염물질이 없다는 장점이 있다. 이러한 고급산화법 중 광촉매 반도체를 이용한 처리기술은 뛰어난 처리 효과 및 속도로 인하여 국내외에서 각광을 받고 있다.<sup>4)</sup> 광촉매 효과를 나타내는 재료에는 TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub> 등이 있으며, 이중 TiO<sub>2</sub>가 가장 우수한 촉매 활성도를 나타내는 것으로 알려져 TiO<sub>2</sub>에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>5)</sup> 현재까지 광촉매로 사용하기 위한 TiO<sub>2</sub>는 대부분 분말이나 졸겔(sol-gel)법에 의한 제조방법이 연구되어 왔으나, 근래들어 이를 박막 형태로 코팅시키는 연구가 이미 실용화 단계에까지 이르고 있다.<sup>6~8)</sup> 그러나 국내에서의 광촉

매 TiO<sub>2</sub>에 대한 연구는 매우 미약하고, 박막 형태로 제조하기 위한 연구도 미흡한 실정이다.

광촉매 TiO<sub>2</sub>를 박막으로 제조하기 위한 방법으로는 반응성 스퍼터링법<sup>9~11)</sup>, CVD (Chemical Vapor Deposition) 법<sup>12)</sup>, sol-gel법<sup>13)</sup>, thermal oxidation법<sup>14,15)</sup> 등이 있는데, 이 중 반응성 스퍼터링법은 높은 증착속도를 얻을 수 있고, 저온에서 증착과정을 수행할 수 있으며, 박막의 조성을 정확히 제어할 수 있다는 장점 때문에 계면확산이 문제가 되는 박막제조에 매우 적합하고 상업적으로 대량생산도 용이하다.<sup>16)</sup> TiO<sub>2</sub>를 스퍼터링법으로 코팅할 경우, 산소의 분압 및 기판온도, 스퍼터링 압력 등에 따라 박막의 결정조직이 비정질, anatase, rutile 등의 상으로 형성되고, 이들 상들에 의하여 광촉매 효율이 변화한다는 연구가 있지만<sup>16,17)</sup>, 정확한 결정구조의 해석과 미세조직이 광촉매 효율에 미치는 영향에 관한 데이터는 거의 없는 실정이므로 이에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 현재 새로운 광촉매 재료로 각광을 받고 있고 여러 분야에서 응용되고 있는 광촉매 TiO<sub>2</sub>를 반응성 스퍼터링법을 사용하여 박막으로 제조하고 공정조건에 따른 미세조직과 표면구조에 관하여 조사하였으며, 광촉매 효율을 증가시킬 수 있는 결정성이 우수하고 표면구조가 적합한 박막을 제조하기 위한 기초 자료를 확립하고자 하였다.

<sup>†</sup> E-mail: marriott@hanmail.net

## 2. 실험 방법

### 2.1 TiO<sub>2</sub> 광촉매 박막 제조

본 실험에서는 지름 3.0", 두께 0.3", 순도 99.9%의 Ti 타겟을 사용하였으며, 기판으로는 Si(100) 웨이퍼를 사용하였다. 플라즈마 발생기체인 Ar과 반응성 기체인 O<sub>2</sub>는 99.99%의 고순도 기체를 사용하였고, 산소분압, 작업압력, 기판온도, 인가전력 및 증착시간의 공정변수를 변화시키며 TiO<sub>2</sub> 박막을 형성시켰다. Table 1에 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하기 위한 스퍼터링 공정변수를 나타내었다.

### 2.2 박막의 두께 측정 및 미세조직 관찰

코팅된 박막의 두께는  $\alpha$ -step 측정과, SEM 및 TEM으로 박막의 단면을 관찰하여 계산하였다. 제조된 시편을 박막용 X-선 회절기를 사용하여 Cu target, monochromator, 50.0kV, 200.0mA,  $2\theta$ 는 20°~70° 조건으로 상분석을 행하였다. 그리고 박막의 표면구조를 관찰하기 위하여 JEOL 사의 Field-Emission 주사전자현미경을 사용하였으며, 박막의 단면 미세구조를 투과전자현미경으로 관찰하였

Table 1. Deposition condition on TiO<sub>2</sub> Thin Films.

Deposition Parameter	Value
Background pressure	$5 \times 10^{-6}$ torr
Working pressure	$2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$ torr
Target	Ti
Substrate	Si
Substrate temperature	R.T.~450°C
O <sub>2</sub> gas flow rate	0~12 sccm
Ar gas flow rate	20 sccm
D.C. Power	3.3 W/cm <sup>2</sup> ~9.87 W/cm <sup>2</sup> (150~450 W)
Source to substrate distance	5cm
Time	10~60 min
Presputtering	Ar 20 sccm, 4.38 W/cm <sup>2</sup> , 5 min at $1 \times 10^{-2}$ torr

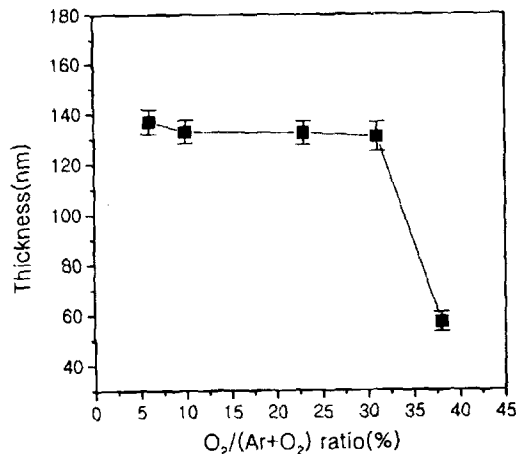


Fig. 1. Thickness of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio. (working pressure :  $2 \times 10^{-3}$  torr, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>, deposition time : 30min)

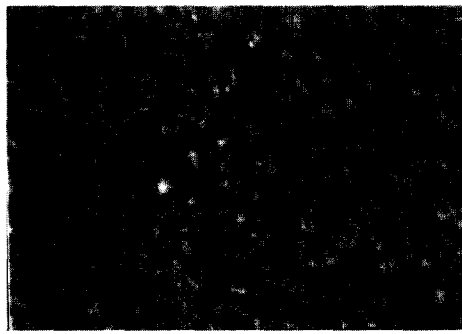
다.

## 3. 결과 및 고찰

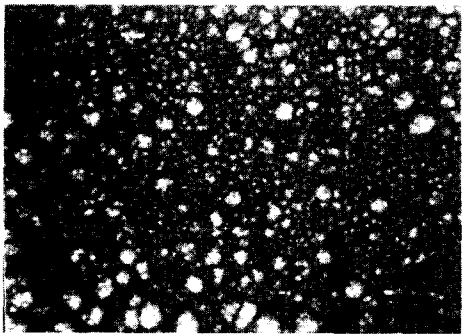
### 3.1 산소분압에 의한 영향

일반적으로 반응성 스퍼터링법에 의하여 TiO<sub>2</sub> 등의 산화물이나 기타 질화물을 제조할 경우 작업진공도, 반응가스의 분압, 기판의 온도, 타겟과 기판과의 거리, 기전력등의 변수에 따라 박막의 결정구조 및 미세구조는 많은 차이를 보이게 된다. 특히 이들 변수 중 반응가스의 분압은 박막의 상을 결정하는 매우 주요한 인자로서, TiO<sub>2</sub> 같은 산화물인 경우 정확한 산소분압을 결정하는 것이 선행되어야만 한다. 이에 따라, 광촉매 효과가 우수한 것으로 알려진 anatase TiO<sub>2</sub> 상 제조를 위한 산소분압 결정을 위하여 예비실험을 행하였다. 공정조건은 Ar을 20sccm, 작업압력  $2 \times 10^{-3}$  torr, O<sub>2</sub> gas의 분압을 5~40%까지 변화시키며, 인가전력 밀도 5.48W/cm<sup>2</sup>로 Corning 7059 cover glass 위에 15분간 코팅시킨 뒤 X-선회절실험을 행하였다. 실험분석 결과, 산소분압이 5% 이상에서 anatase TiO<sub>2</sub>의 피크가 검출되었으며, 31% 이상에서는 피크가 점차 사라지는 현상을 나타내었다. 5% 이하의 산소분압에서 TiO<sub>2</sub> 피크가 검출되지 않은 것은 산소량의 부족으로 인하여 TiO<sub>2</sub>가 형성되지 못한 것으로 보여지는데, 일반적으로 반응성 스퍼터링법으로 산화물을 제조할 경우에 Ti와 반응하는 산소는 화학양론적 소요량 이상의 산소분압이 필요한 것으로 알려져 있다. 산소분압 31% 이상에서 anatase TiO<sub>2</sub>의 피크가 사라지는 것은 산소가 과잉 공급되어 타겟 표면이 산화됨에 의해 발생하는 낮은 스퍼터율 때문이라 생각된다. 또한 스퍼터링된 Ti가 플라즈마와 기판에서 산소와 복합적으로 반응하여 다양한 sub-oxide를 형성하기 때문에 결정상이 나타나지 않는다고 설명한 연구결과도 있으나<sup>18)</sup>, 다른 상의 피크가 검출되지 않아 확인이 어려웠다. 이상의 예비실험 결과에서 anatase TiO<sub>2</sub> 결정상이 생성될 수 있는 임계산소분압비는 31%로 나타났다.

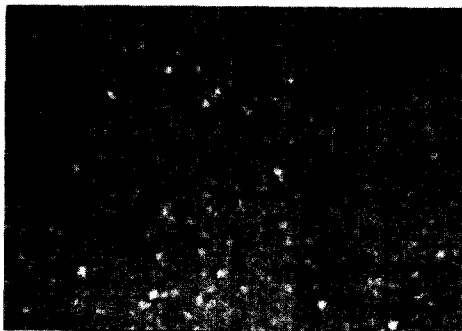
Fig. 1은 기판가열 없이 산소분압을 증가시키며 Si 웨이퍼 위에 8.77W/cm<sup>2</sup>의 인가전력으로 30분간 코팅시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께변화를 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 산소분압이 증가하여도 두께는 큰 변화를 보이지 않다가 산소임계분압인 31% 이상에서 급격히 두께가 감소함을 나타내었다. 이는 예비실험결과에서 언급한 바와 같이 Ti 타겟이 과잉의 산소에 의해 산화되어 스퍼터율이 감소하였기 때문으로 보여진다. 반응성 스퍼터링시에 산소분압에 의해 상이 변화되는 임계농도 이상에서는 스퍼터링 속도보다 타겟의 산화속도가 빠르게 진행되어 표면이 산화되는데, 산화물의 스퍼터율은 금속에 비하여 매우 낮으므로 증착물의 감소를 야기시켰기 때문이다. 이들 박막의 X-선 회절실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 산소분압 10%에서는 anatase TiO<sub>2</sub>의 (101)면 회절 피크만이 검출되었으며, 박막의 두께에 큰 차이가 없음에도 산소분압이 증가함에 따라 (200), (105), (204)면의 회절 피크가 나타나 결정성이 증가하고 있음을 보여주고 있다. Photo. 1은 각 산소분압



(a) 10%



(b) 23%



(c) 41%

Photo. 1. Surface morphology of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio. (working pressure : 2×10<sup>-3</sup> torr, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>, deposition time : 30min)

에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면구조를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 산소분압이 10%일 경우 입자 사이의 간격이 약간 벌어진 전형적인 섬상구조를 나타내고 있으며, 입자의 크기는 10~20nm를 나타내고 있다. 그러나 산소분압이 23%로 증가함에 따라 입자들이 치밀하고 미세한 섬상구조로 생성된 것을 알 수 있다. 산소분압이 41%로 높아지면 입자경계가 불분명해지고, 10nm 이하의 크기의 매우 미세한 입자로 구성된 평활한 표면구조를 보이고 있다. 이것은 Ti와 결합되지 않은 과잉의 산소입자들이 증가하여 낮은 에너지를 갖는 입자들이 기관에 부착되고, 이들 입자들이 평형위치로 원자이동이 충분하게 일어나지 않아 결정성의 감소가 수반되기 때문으로 생각된다.

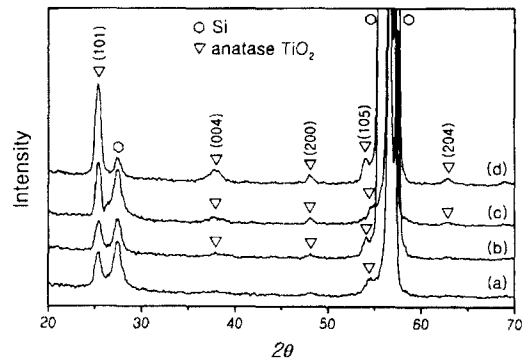


Fig. 2. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) ratio. (a) 10% (b) 20% (c) 23% (d) 28% (working pressure : 2×10<sup>-3</sup> torr, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>, deposition time : 30 min)

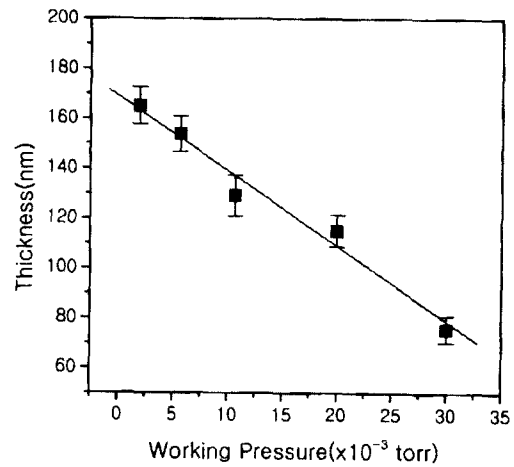


Fig. 3. Thickness of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the working pressure. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) : 23%, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>, deposition time : 30 min.)

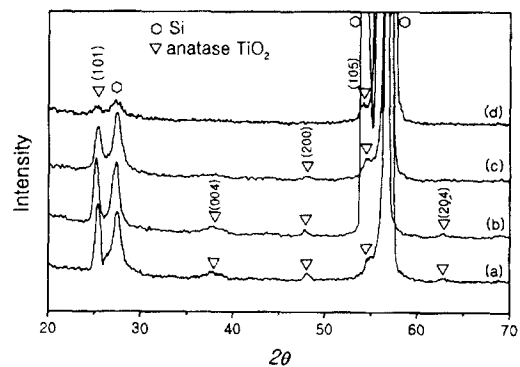


Fig. 4. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the working pressure. (a) 2×10<sup>-3</sup> torr (b) 1×10<sup>-2</sup> torr (c) 2×10<sup>-2</sup> torr (d) 3×10<sup>-2</sup> torr (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) : 23%, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>, deposition time : 30 min.)

### 3.2 작업압력에 의한 영향

O<sub>2</sub>/Ar 분압비 23%, 인가전력밀도 D.C. 8.77W/cm<sup>2</sup>에서 기관가열 없이 작업압력을 2×10<sup>-3</sup>~3×10<sup>-2</sup> torr까지 변화시키며 30분동안 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께를 Fig. 3에 나타내었다. 작업압력 증가에 따라 두께가 거의 직선적

으로 감소함을 알 수 있는데, 이는 챔버내의 분압증가에 의한 산란효과로 보여진다. 일반적으로 스퍼터율은 Ar의 압력이 높을수록 증가하게 되지만, 챔버내의 기체분자가 많아지면 기체간 충돌에 의해 산란이 발생하면서 평균자유행로가 감소하기 때문에 기판에 도달하는 타겟원자의 수 또한 감소하게 되기 때문이다. 이들 박막의 X-선 회절실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 작업압력이  $2 \times 10^{-3}$  torr인 경우에는 (101), (004), (200), (204) 등의 여러 회절면 피크가 나타났으나, 작업압력이  $1 \times 10^{-2}$  torr로 증가하면 피크들의 강도가 낮아지고 회절폭이 넓어져  $\text{TiO}_2$  상의 결정성이 감소하고 결정입도가 미세해지는 현상을 나타내었다. 이보다 압력이 더 큰  $2 \times 10^{-2}$  torr에서는 (101)과 (105) 면을 제외한 거의 모든 피크들이 사라지는 매우 급격한 변화를 보이고 있고,  $3 \times 10^{-2}$  torr에 도달하면 (101) 면의 회절도 거의 사라짐을 나타내고 있다. 이것은 작업압력의 증가에 따라 mean free path가 감소하고, 기체충돌에 의한 산란효과가 발생하였기 때문으로 여겨진다. 이를 박막두께의 감소로 인한 영향으로도 볼 수 있겠으나, 가장 두께가 얇은 Fig. 4(d) 박막의 두께는 약 750 Å로서 박막용 XRD에서는 충분히 검출할 수 있는 두께이므로 강도는 감소하더라도 결정성에 미치는 영향은 미약할 것으로 여겨진다. Photo. 2는 작업압력의 변화에 따른  $\text{TiO}_2$  박막의 SEM 조직사진으로, 모든 압력조건에서 전체적으로 10~20nm의 미세한 입자들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 압력이  $1 \times 10^{-2}$  torr로 증가하면서 여러개의 입자들이 모여 하나의 덩어리를 이루고, 이들의 경계는 각 입자들간의 경계보다 크고, 뚜렷해지고 있으며, 불균일한 돌출조직이 발달하여 표면조도가 매우 상승한 다공성의 조직을 나타내고 있다. 이는 압력증가에 의해 원자들의 산란이 발생하고, 원자들이 기판에 불규칙한 방향(three dimension)으로 입사됨으로 인하여 삼상조직이 발달한 것으로 보여진다. 작업압력이  $3 \times 10^{-2}$  torr까지 증가하면 Photo. 1의 산소분압 41%의 경우와 같이 각 입자들의 경계가 불분명해지고 10nm 이하의

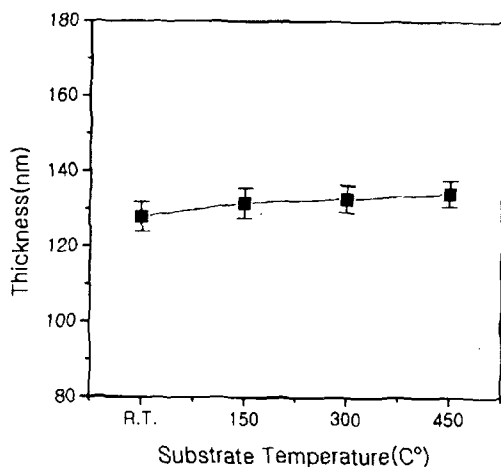
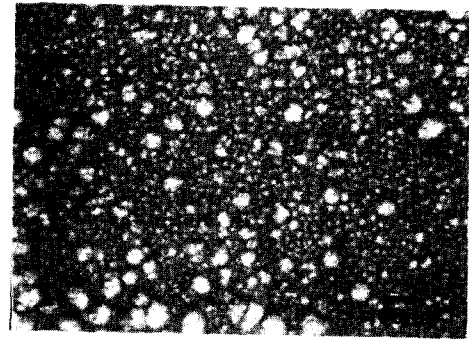
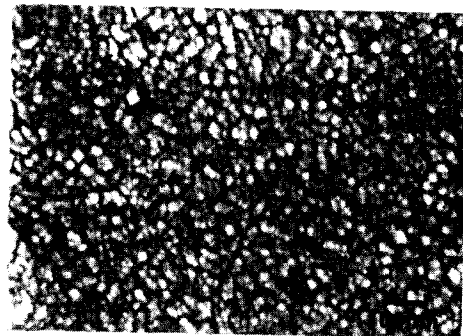


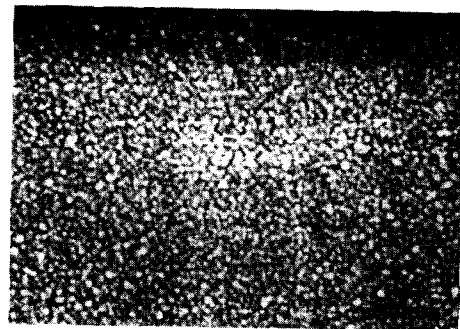
Fig. 5. Thickness of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by the variation of the substrate temperature. ( $\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2)$ ): 23%, working pressure:  $1 \times 10^{-2}$  torr, D.C power: 8.77W/cm<sup>2</sup>, deposition time: 30min)



(a)  $2 \times 10^{-3}$



(b)  $1 \times 10^{-2}$



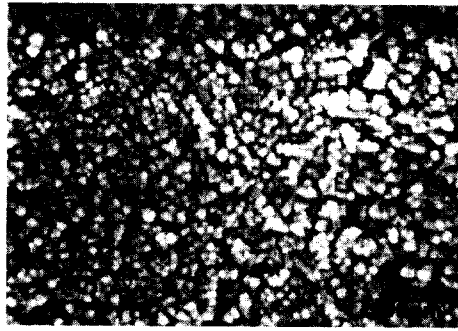
(c)  $3 \times 10^{-2}$

Photo. 2. Surface morphology of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by the variation of the working pressure. ( $\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2)$ ): 23%, D.C power: 8.77W/cm<sup>2</sup>, deposition time: 30min)

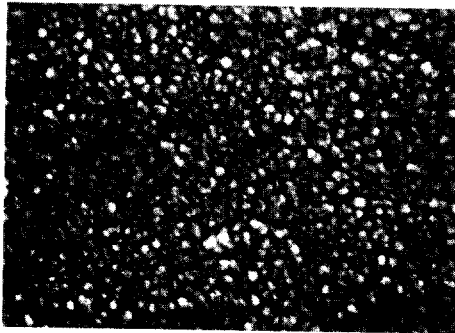
매우 미세한 입자들로 이루어졌음을 나타내고 있어, 앞의 XRD 결과와 일치하고 있다.

### 3.3 기판온도에 의한 영향

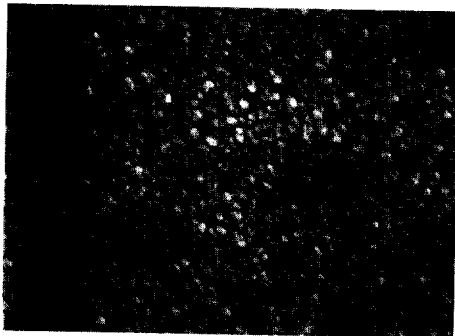
Fig. 5는 작업압력  $1 \times 10^{-2}$  torr,  $\text{O}_2/\text{Ar}$  분압이 23%, 8.77W/cm<sup>2</sup>의 인가전력으로 기판의 온도를 달리하며 30분간 증착시킨  $\text{TiO}_2$  박막들의 두께를 계산한 것이다. 온도가 450°C까지 높아짐에 따라 약간의 증가형태를 보여주고 있지만, 오차범위를 고려하면 온도에 의한 영향은 크지 않다고 생각된다. Fig. 6은 이들 박막들의 XRD 결과이다. 기판온도가 높아짐에 따라 결정성이 점차 증가됨을 나타내었는데, 이는 기판위에 증착된 입자들이 높은 기판 온도로 인하여 원자 이동도가 증가하고 에너지적으로 안정한 위치로



(a) R.T.



(b) 350°C



(c) 550°C

Photo. 3. Surface morphology of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the substrate temperature. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)) : 23%, working pressure : 1×10<sup>-2</sup>torr, D.C power : 8.77W/cm<sup>2</sup>, deposition time : 30min

의 이동이 용이하였기 때문이다. 그러나 (101) 회절면 이외에 (004), (200), (105), (204) 등의 피크가 계속 나타나는 것으로 미루어 볼 때, 기판온도의 증가에 의한 우선성장상의 변화는 없는 것으로 보여진다. TiO<sub>2</sub>의 격자상수는 상온증착시 a=3.7642Å, c=9.4703Å에서 450°C에서 증착시 a=3.7794Å, c=9.4982Å로 이론치에 근접하게 변화하여 스퍼터링시 작용하였던 압축응력이 온도증가에 의해 해소되었음을 나타내었다. Photo. 3은 동일한 산소분압 및 압력에서 기판온도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 SEM 결과이다. 상온에서 기판가열 없이 증착된 박막은 섬상구조의 발달로 매우 다공성인 거친 표면을 하고 있으며, 증착온도가 450

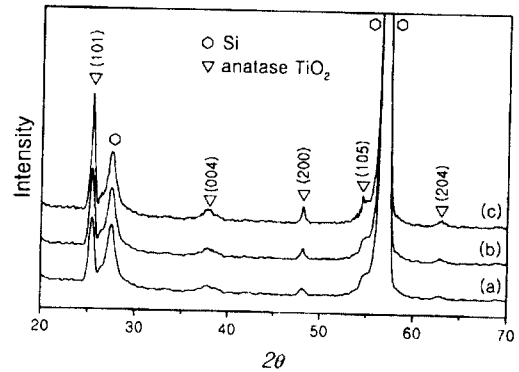


Fig. 6. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the substrate temperature. (a) R.T. (b) 300°C (c) 450°C (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)) : 23%, working pressure : 1×10<sup>-2</sup>torr, D.C power : 8.77W/cm<sup>2</sup>, deposition time : 30min

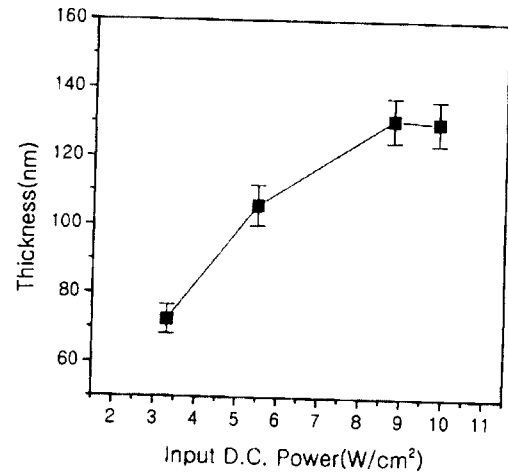


Fig. 7. Thickness of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the D.C. power. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)) : 23%, working pressure : 2×10<sup>-3</sup> torr, deposition time : 30 min

°C으로 증가하면서 원자이동도의 증가에 의해 표면이 매우 평활해 지고 입자경계는 점차 치밀해지고 있음을 나타내고 있다. 기판온도와 작업진공을 고려할 때 Thornton의 sputtering 증착막 모델<sup>19)</sup>중 Zone T에서 Zone 2로 변화하는 영역으로 생각된다.

#### 3.4 인가전력에 의한 영향

작업압력 2×10<sup>-3</sup>torr, O<sub>2</sub>/Ar 분압 23%, 증착시간을 30분으로 고정시키고 D.C. 전력을 3.3W/cm<sup>2</sup>~9.87W/cm<sup>2</sup> (150W~450W) 까지 변화시키며 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께를 Fig. 7에 나타내었다. D.C. 전력이 증가할수록 직선적으로 증가하다가 8.77W/cm<sup>2</sup> 이상에서는 약간 감소하는 것을 알 수가 있다. 일반적으로 인가전력이 높아지게 되면 Ar의 이온화가 증가되고 이에 따라 스퍼터율이 높아져 증착속도가 증가하게 되지만, 스퍼터율의 증가량이 전력증가량을 따라가지 못하거나 높은 기전력으로 인하여 고에너지를 함유한 충돌입자 및 2차전자에 의해 기판 표면에서 resputtering의 발생량이 증가하게 되면 증착속도가 감소하는 경우가 발생하기도 한다. 이들 박막의 X-선 회절실험 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 3.3W/cm<sup>2</sup>의 인가전력에서는

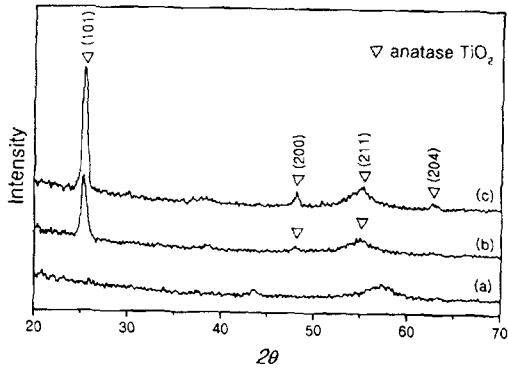


Fig. 8. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the D.C power. (a) 3.30W/cm<sup>2</sup> (b) 5.48W/cm<sup>2</sup> (c) 9.87W/cm<sup>2</sup> (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>): 23%, working pressure: 2 × 10<sup>-3</sup> torr, deposition time: 30 min)

피크가 검출되지 않았으나, 5.48W/cm<sup>2</sup> 이상에서 (101), (200), (211), (204) 등의 회절피크가 검출되어 인가전력이 높아짐에 따라 결정성이 증가함을 나타내었다. 스퍼터링된 입자가 기판에 충돌할 때 충돌에너지 및 기판 온도 등에 의한 에너지로 상이 형성되는데, 3.3W/cm<sup>2</sup>의 낮은 전력에서는 기판에 입사된 입자들의 운동에너지가 TiO<sub>2</sub> 결정을 형성할 수 있을 정도로 충분하지 못하여 결정성이 낮은 박막이 제조된 것으로 보인다. 또한 인가전력이 증가함에 따라 결정성이 향상되는 것은 Ar 입자의 운동에너지가 증가하여 박막형성 시 입자의 이동도가 증가하고, 결정의 평형 위치로 입자들의 이동이 쉽게 일어나 결정성이 우수한 TiO<sub>2</sub>가 생성되기 때문이다. 8.77W/cm<sup>2</sup> 이상에서는 (101)을 비롯한 각 회절면의 피크 강도가 증가하였는데, 이는 결정성의 변화보다는 박막두께 증가에 의한 영향이 클 것으로 보여진다. Photo. 4은 인가전력에 따라 변화하는 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 3.3W/cm<sup>2</sup>의 저전력에서는 낮은 스퍼터율로 평활한 표면의 형성이 용이하여 앞에서 관찰된 저결정성의 표면구조와 유사한 형태로 나타났으며, 인가전력이 높아질수록 스퍼터율과 2차전자의 발생량 및 resputtering 효과가 증가하여 거친 표면을 형성하고 섬상조직이 발달한 것으로 보여진다.

3.5 증착시간에 의한 영향

Fig. 9는 작업압력 2 × 10<sup>-3</sup>, O<sub>2</sub>/Ar 분압 23%, 인가전력 8.77W/cm<sup>2</sup>로 고정시키고, 시간을 10, 20, 30, 60분으로 증가시키며 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 두께를 나타낸 것으로서 시간이 증가함에 따라 직선적으로 두께가 증가하고 있음을 알 수 있으며, 약 4.5nm/min의 증착속도를 나타내었다. Fig. 10은 이들 박막들의 X-선 회절실험 결과이다. 10분간 증착시킨 시편에서 (101), (105)의 피크가 검출되었고 증착시간이 증가함에 따라 (200), (004), (204) 등의 피크의 강도가 증가하였는데, 이는 박막 두께증가에 의한 강도변화의 영향이 큰 것으로 보인다. 반가폭(B)에 의한 결정입도를 계산한 결과, 결정입도는 시간의 증가에 따라 증가하여 두께가 두꺼워질수록 입자가 성장하고 있음을 나타내었다. 시간증가에 따른 우선성장방향의 결정은 나타나지

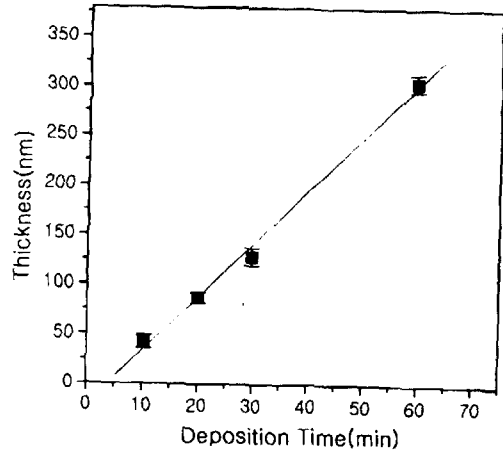


Fig. 9. Thickness of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the deposition time. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>): 23%, working pressure: 2 × 10<sup>-3</sup> torr, D.C power: 8.77 W/cm<sup>2</sup>)

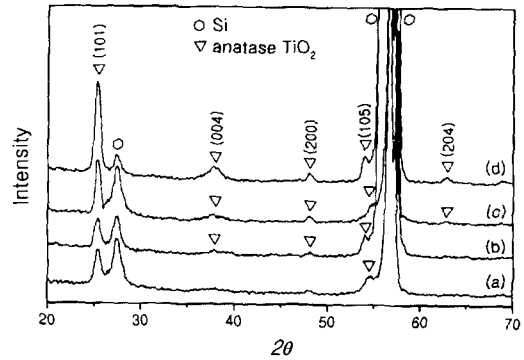
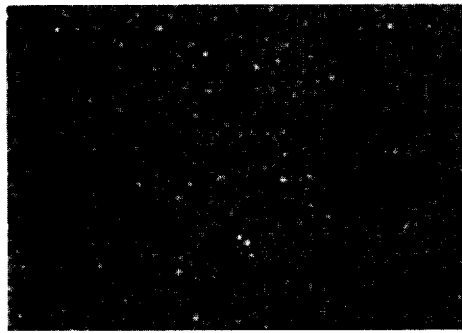
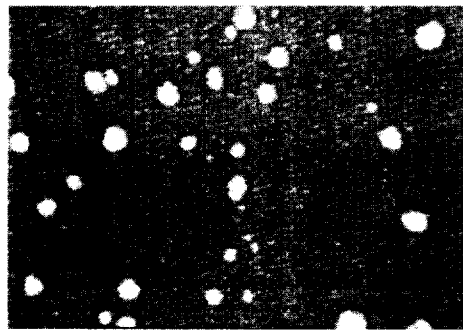


Fig. 10. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the deposition time. (a) 10min (b) 20min (c) 30min (d) 60min (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>): 23%, working pressure: 2 × 10<sup>-3</sup> torr, D.C power: 8.77 W/cm<sup>2</sup>)

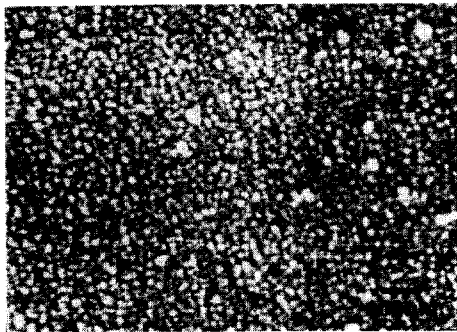
않았는데, 스퍼터링 시 기판에 충돌하는 Ti 및 O 입자와 다른 높은 에너지를 가지는 2차입자들이 충돌에 의하여 박막에 격자결함을 발생시키고, 이들 결함에서 핵을 생성시켜 박막을 형성하기 때문에 무질서한 방위의 미세결정을 형성하였기 때문으로 생각된다. 그렇지만 스퍼터링으로 형성된 박막의 경우는 columnar 구조가 형성되기 때문에 결국에는 우선성장을 하게 되므로, 더욱 오랜 시간의 증착 후에는 우선성장방향이 나타날 것으로 예상된다. Photo. 5는 증착시간에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 10분간 증착한 시편에서는 표면경계가 불분명한 매우 미세한 입자로 이루어져 있으며, 증착시간이 증가함에 따라 크기 20~30nm 정도인 입자들의 모양이 뚜렷하게 관찰되고 표면조도도 앞의 경우 보다 크게 나타났다. 60분 증착한 시편에서는 매우 발달한 다공성의 anatase TiO<sub>2</sub>가 섬상조직으로 성장한 것을 알 수 있다. 초기에 매끄러운 표면의 박막이 생성되고 시간이 증가함에 따라 점차 발달된 섬상구조를 나타내는 것은 스퍼터링 시 섬상구조가 생성되면 그 섬상들은 수직방향으로 성장이 용이하게 일어나게 되고, 박막 성장이 진행됨에 따라 경쟁에 의



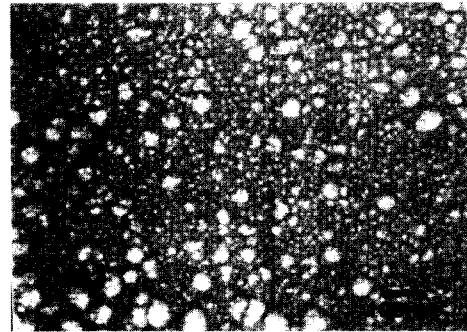
(a) 3.3W/cm<sup>2</sup>



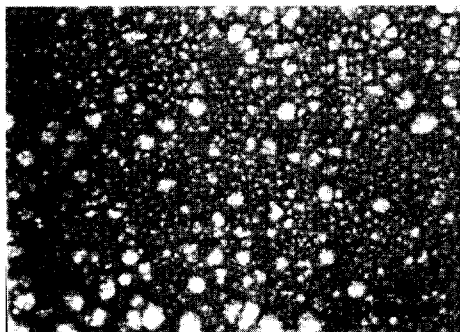
(a) 10min



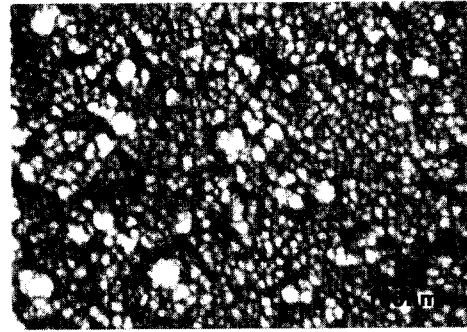
(b) 6.58W/cm<sup>2</sup>



(b) 30min



(c) 8.77W/cm<sup>2</sup>



(c) 60min

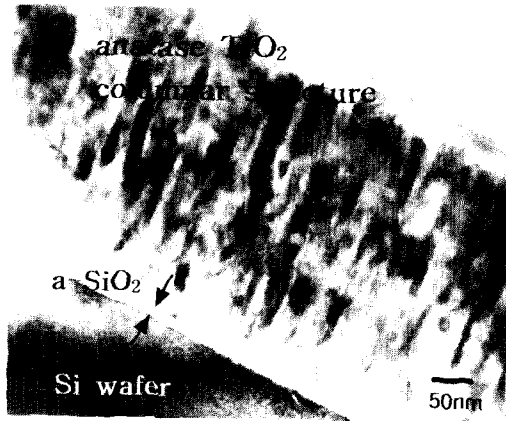
Photo. 4. Surface morphology of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the D.C power. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>): 23%, working pressure : 2 × 10<sup>-3</sup>torr, deposition time : 30min)

Photo. 5. Surface morphology of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by the variation of the deposition time. (O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>): 23%, working pressure : 2 × 10<sup>-3</sup>torr, D.C power : 8.77 W/cm<sup>2</sup>)

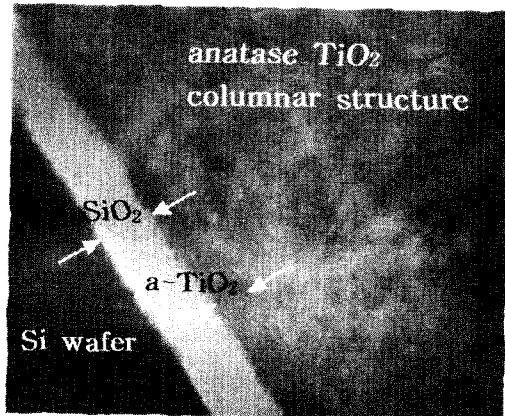
하여 우선결정성장방향으로의 성장현상이 나타나기 때문이다.

반응성 스퍼터링에 의한 TiO<sub>2</sub> 박막의 성장과정을 조사하기 위하여 투과전자현미경으로 박막의 단면을 관찰하였다. Photo. 6(a)는 산소분압 23%, 작업압력 2 × 10<sup>-3</sup>torr, 인가전력 8.77W/cm<sup>2</sup>, 상온에서 60분간 증착시킨 TiO<sub>2</sub> 박막의 단면을 투과전자현미경으로 관찰한 것이다. 미세조직을 보면 기판인 Si 웨이퍼 위에 전처리시 제거되지 않은 약 10nm 이하의 얇은 SiO<sub>2</sub> 산화막층이 관찰되었고, 그 위에 TiO<sub>2</sub> 박막이 폭 20nm 정도인 주상조직으로 기판에 수직인 방향으로 성장하였음을 알 수 있다. Photo. 6(b)는 기판인 Si 웨이퍼와 TiO<sub>2</sub> 박막 사이의 계면을 고분해능으로 관찰

한 사진으로, Si 웨이퍼 표면에 형성된 a-SiO<sub>2</sub>(비정질 SiO<sub>2</sub>) 산화물층 위에 a-TiO<sub>2</sub>(비정질 TiO<sub>2</sub>)가 5~7nm의 두께로 형성된 것을 알 수 있다. 그리고 a-TiO<sub>2</sub> 위에 주상정의 TiO<sub>2</sub> 결정상이 기판에 수직인 방향으로 성장하였다. 일반적으로 기판의 온도가 낮을 경우에는 초기에 비정질의 형성이 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있으며<sup>20)</sup>, 기판과 박막이 정합 성장을 하는 에피텍시얼 성장이 아닌 경우에 기판에 입사되는 입자들은 표면에너지를 최소화하려는 경향을 나타내게 된다. 그러므로 a-SiO<sub>2</sub> 위에 형성되는 TiO<sub>2</sub>는 초기에는 표면에너지를 줄이기 위해서 a-SiO<sub>2</sub>와 유사한 결정구조인 비정질 a-TiO<sub>2</sub>를 형성하고, 어느 정도의 비정질층이 형성되어 표면에너지를 충분히 낮춘 뒤에는 변형에너



(a)



(b)

Photo. 6. TEM images of the  $\text{TiO}_2$  thin film. (a) cross-section image (b) high-resolution image of cross-section ( $\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2)$ : 23%, working pressure:  $2 \times 10^{-3}$  torr, D.C power: 8.77 W/cm<sup>2</sup>, deposition time: 1hr)

지를 최소로 하는 면을 가진 주상조직으로 성장한 것으로 여겨진다.

#### 4. 결 론

D.C 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 광촉매 anatase  $\text{TiO}_2$  박막을 코팅하여 제조조건에 따른 미세조직을 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응성 스퍼터링법으로 anatase  $\text{TiO}_2$  박막 제조 시 입계산소분압은 31%로 나타났으며, 박막의 표면은 삼상구조를 형성하였다.

2) 작업압력이 증가함에 따라 입자들간의 작은 충돌로 기판에 부착하는 입자의 평균자유행로와 에너지가 감소하여 박막의 증착률과 결정성이 감소하였다. 작업압력이  $2 \times 10^{-3}$  torr 인 경우에 결정성이 우수한 anatase  $\text{TiO}_2$  상을 얻을 수 있었다.

3) 기판온도가 높아짐에 따라 원자이동도가 증가하여 결정성과 막의 치밀도를 향상시켰으며, 인가전력의 증가는 챔버 내 입자들의 운동에너지 증가를 야기시켜 증착율을 증가시키고 결정성이 우수한 박막을 형성하였다.

4) 증착시간이 증가함에 따라 삼상조직이 발달하여 거친 표면이 형성되었다. 박막 형성의 초기에는 비정질의 a- $\text{TiO}_2$ 가 생성되었고, 그 후에 기판에 수직인 방향으로 주상조직의 anatase  $\text{TiO}_2$ 가 성장하였다.

#### 참 고 문 헌

1. Hee-Dong Chun, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 16(7), 809(1994).
2. Sung-Joon Kim, Seong-Kwon Shin, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 21(2), 263(1999).
3. Joon-Wun Kang, Hoon-Soo Park, Kwang-Ho Choei, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 17(3), 283(1995).
4. M. A. Fox and M. T. Dulay, Chem. Rev., 93, 341(1993).
5. Gun-Dae Lee, Jin-Hwan Park, Byung-Hyun Ahn, Seong-Soo Hong, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 20(11), 1599(1998).
6. P. Alexandrov, J. Koprinarova and D. Todorov, Elsevier Science Ltd., 47(11), 1333(1996).
7. J. Szczyrbowski, G. Brauer, M. Ruske, G. Teschner, A. Zmely, Journal of Non-Crystalline Solids, 218, 262(1997).
8. Kayano Sunada, Yoshihiko Kikuchi, Kazuhito hashimoto, Akira Fujishima, Environmental Science & Technology, 32(5), 726(1998).
9. K.D.Leaver and B.N.Chapman, Thin Films, Whkeham Publication, London, 29(1971).
10. K.K. Yee, Int. Met. Rev., 23, 19(1978).
11. Leon Maissel and Reinhard Glang, Handbook of Thin Film Technology, McGraw-Hill, 18-1(1970).
12. G. K. Boschloo, A. Goossen and J. Schoonman, J. Electrochem. Soc., 144(4), 1311(1997).
13. Dong-Hyung Kim, Tai-Kyu Lee, Kwang-Bok Kim, Seung-Won Lee, Korean Journal of Materials Research, 6(3), 282(1996).
14. R.F. Bunshah, Noyes Pub, Park Ridge, Ch.1, (1982).
15. Burns, G. P., J. Appl. Phys., 65, 2095(1989).
16. Kwang-Hyun Ro, Won Park, geon Choe and Jong-Chun Ahn, Korean Journal of Materials Research, 7(1), 21(1997).
17. J. Szczyrbowski, g. Brauer, M. Ruske, G. Teschner, A. Zmely, Journal of Non Crystalline Solids, 218, 262(1997).
18. Young-Won Cha, Kyung-Joon Lee and Young-Hwan Kim, Korean Journal of Materials Research, 6(1), 49(1996).
19. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Techno., A4, 3059(1986).
20. Milton Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, 235(1992).