

노즐 형태 HCP RT-MOCVD에 의해 증착된 티타늄 산화막 특성

정 일 현†

단국대학교 화학공학과

(2006년 1월 13일 접수, 2006년 3월 16일 채택)

The Characteristics of Titanium Oxide Films Deposited by the Nozzle-type HCP RT-MOCVD

Il-hyun Jung †

Department of Chemical Engineering, Dankook University, San 8, Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

(Received January 13, 2006; accepted March 16, 2006)

금속 산화막 공정에 응용하기 위하여 노즐형태 HCP (hollow cathode plasma) RT-MOCVD에 의해 티타늄 산화막을 증착하였다. TTNB (titanium n-butoxide)를 사용하였을 경우 막을 증착한 후 열처리하여야 하지만 titanium ethoxide에 의해 막을 증착하면 일반적으로 수반되는 열처리 공정을 생략하여도 티타늄 산화막이 직접적으로 형성되었다. RF-power 240 watt, 전극과 기판과의 거리가 3 cm, 반응시간 20 min, Ar와 O₂의 유량비 1:1에서 티타늄과 산소의 조성비가 1:2임을 확인할 수 있었다. 따라서 노즐형태 HCP RT-MOCVD에 의해 티타늄 산화막을 열처리 공정 없이 증착되었으며, 저온에서 다양한 금속 산화막 증착 공정에 응용할 수 있었다.

Titanium oxide films were deposited by the nozzle type HCP RT-MOCVD for the application of metal-oxide films. In the case of TTNB, after depositing films, films must be annealed at a proper temperature, but in the case of titanium ethoxide, titanium oxide films could be directly deposited by titanium ethoxide without general annealing. We could confirm that ratio of O to Ti in the films was about 2:1 at RF-power of 240 watt, distance between cathode and substrate of 3 cm, deposition time of 20 min, and ratio of Ar to O₂ of 1:1. Therefore, we could obtain the titanium oxide film deposited by the nozzle type HCP RT-MOCVD without an annealing process and could apply in the metal-oxide deposition process at a low temperature.

Keywords: hollow cathode plasma, room temperature, MOCVD, titanium oxide film

1. 서 론

첨단기술의 발달로 현재 많은 응용 분야에 금속 물질이 사용되고 있다. 이러한 금속들은 응용 분야에 따라 내열성, 내부식성, 내화학성 등의 특성을 향상시킬 필요가 있지만 단일 금속만으로는 요구되는 조건에 만족시킬 수 없다[1].

예를 들면 생체 물질에 응용되고 있는 금속이나 의료용 기기 등은 생체에 무해하여야 한다. 그러나 생체 내에서의 또는 의료용 기기 등의 주변 환경은 액상에 포함된 이온에 의한 부식이 중요한 관점으로 부각되기도 하지만 생체 적합한 물질로 이루어져야 한다는 특성이 요구된다. 이러한 관점에서 금속 소재 재료에 내부식성 금속을 합금시키거나 인체에 무해한 산화물(Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, 등)을 증착시켜 사용하기도 한다[2].

티타늄 산화막은 루틸(rutile), 아나타제(anatase), 브루카이트(brookite) 구조를 갖는다. 루틸은 안료, 광택제, 유전 물질(dielectric materials) 등으로 이용되고 있는 반면 아나타제는 에나멜 도료, 막(mem-

brane) 등에 주로 사용되며 광촉매 셀프 크리닝 효과(self-cleaning) 응용분야, 폐수처리, 가스 센서, 태양 전지 등으로도 응용되고 있다. 이러한 금속산화막을 증착시키는 방법으로 물리 증착법과 화학기상 증착법이 있다. metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) 법은 비교적 낮은 온도에서 분해되는 금속의 유기화합물을 전구체로 사용하는 결정성장 기술로써 여러 다양한 종류의 막 형성이 가능하다[3].

금속-유기 화합물인 titanium alkoxide, Ti(OR)₄는 일반적인 공정은 총괄 다중 축합 반응이 진행되기 때문에 개질 후 사용하게 되며, 각 반응단계를 조절하기 위해서 공정이 매우 복잡하게 된다[4].

본 연구에서는 기판의 손상을 최대한 줄이는 방안으로 상온에서 증착할 수 있는 hollow cathode plasma (HCP)를 적용시킨 room temperature-MOCVD (RT-MOCVD)법으로 티타늄 산화막을 증착하였다. 일반적으로 플라즈마 전극으로 inductively couple plasma (ICP)와 capacitively coupled plasma (CCP)를 이용한다. 최근에 응용되고 있는 hollow cathode plasma (HCP)는 전극 내부에서 플라즈마 반응이 진행되기 때문에 플라즈마 에너지를 강화시켜 ICP와 CCP보다 높은 이온 밀도의 플라즈마를 갖는다[5]. 따라서 이온화률을 높이기 위하여 티타

† 주 저자 (e-mail: changam@dankook.ac.kr)

높은 전구체와 공정 가스를 분리하여 공급할 수 있는 개선된 HCP를 개발하였고, titanium ethoxide으로 티타늄 산화막을 증착한 후 그 특성을 알아보았다.

2. 실험

본 논문에서는 HCP RT-MOCVD 반응기를 Figure 1(a)와 같이 설치하였다. 13.56 MHz의 rf-glow plasma generator (ST-600, Auto Electric Co.)를 사용하였고, 최대 출력은 최대 600 watt이다. 플라즈마의 안정된 발생과 실험의 재현성을 위해 반사파(reflected power)는 load coupler (ST-1000, Auto Electric Co.)에 의해 5% 이내로 유지하였다. 전극으로는 Figure 1(b)에서 Cu ($\psi=70$ mm, L=30 mm)를 사용하였으며, 전극의 과열을 막기 위해 중앙에 냉각수를 순환시켰고, 반응기 외부와 접지하였다. 일반적인 HCP는 전극 중심으로 가스가 통과하면서 플라즈마가 발생하게 되어 있다. 그러나 본 논문에서 개선한 HCP는 전극 중심에 1/4 in. sus 관을 설치하였고, 중앙의 관과 전극사이를 1 mm 간격으로 하여 중앙관으로 이동가스인 아르곤(Ar)으로 티타늄 전구체가 주입되고, 중앙관 외부로 산소가 통과하게 설계하였다.

반응기는 sus ($\psi=300$ mm, L=500 mm)로 제작하였으며, 가스 역류 방지를 위해 check valve를 설치하였고 convectron vacuum gauge (Granville-phillips Co.)에 의해 압력을 확인하였다.

기판온도를 상온 25 °C로 유지하면서 기판과 전극과의 거리를 1~5 cm, RF-출력 160~240 watt, 증착시간 5~30 min, 그리고 아르곤과 산소의 희석비 0.2~0.8로 변화시키면서 증착하였다.

TTNB와 titanium ethoxide으로 증착된 막의 결합형태를 FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum-GX)로 확인하였다. 결합특성 및 상변화는 Ar-laser 100 mW로 여기되는 Raman Spectrometer (Jobin-Yvon T64000, France)과 CuK α 의 XRD (Rigaku DMAX-III)로 분석하였다. 또한 XPS (VG microtech ESCA 2000, England) 분석을 하였다. 막에 함유된 티타늄과 산소의 정량적 분석에 XPS N1s core-level system (VG microtech ESCA 2000, England)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

가스를 분리 공급함으로써 단위 유량당 인가되는 에너지가 감소하기 때문에 낮은 출력으로도 높은 플라즈마 효율을 갖는 장점이 있다. 또한 플라즈마에 발생된 라디칼들은 기판 근처에서 혼합이 이루어지기 때문에 중간 반응 단계를 상당부분 해소할 수 있어 막의 화학적 특성을 조절할 수 있고, 두 반응 가스의 혼합 구간이 길게 되었을 때 생길 수 있는 입자 생성을 최대한 억제하는데 유리하다.

본 논문에서는 위에서 설명한 바와 같이 가스가 분리하여 공급되어지는 형태의 HCP CVD 특성을 이용하여 티타늄 산화막을 증착하였고 막의 특성에 대하여 알아보았다.

3.1. FT-IR Analysis

티타늄 산화물을 제조할 때 전구체로 주로 titanium ethoxide, TTNB (titanium tetra-n-butoxide), TTIP (titanium tetra-isopropoxide) 등을 사용한다. 이러한 금속-유기 화합물인 titanium alkoxide, Ti(OR) $_n$ 는 일반적인 공정은 식 (1)~(3)에서와 같이 총괄 다중 축합 반응이 진행되기 때문에 개질 후 사용하게 되며, 각 반응단계를 조절하기 위해서 공정이 매우 복잡하게 된다[4].

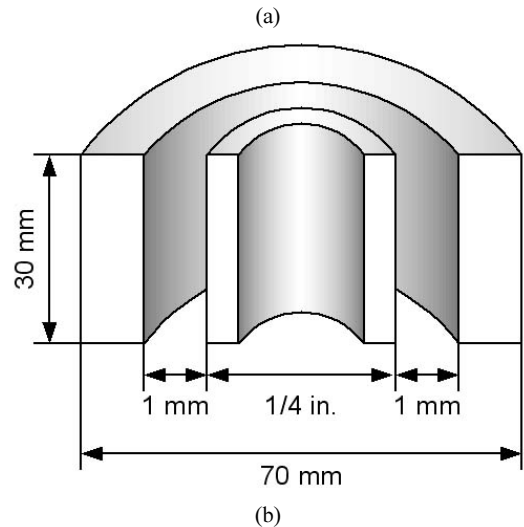
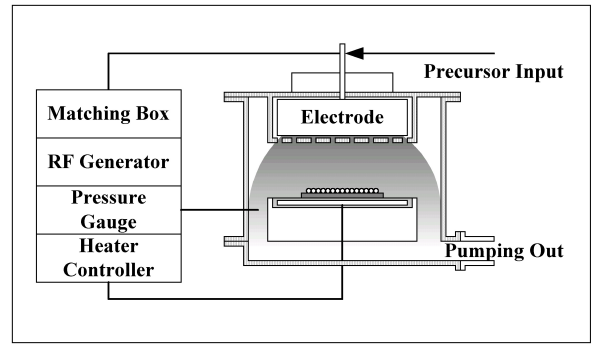
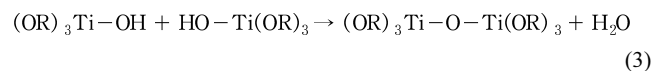
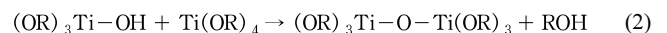
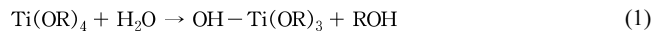


Figure 1. (a) Schematics of the modified HCP RT-MOCVD reactor, and (b) the modified hollow cathode in RT-MOCVD reactor.



따라서 대부분 공정 전에 titanium alkoxide는 alkoxy group을 다른 group으로 치환하여 사용하게 되고, 플라즈마 공정에 응용할 경우 치환된 alkoxy group이 막에 증착하게 된다. Figure 2(a)는 전구체로 TTNB를 사용하였을 때 증착된 막의 FT-IR 분석을 한 결과이다. TTNB는 높은 점도로 인하여 acetic acid로 개질한 후 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이 400~900 cm^{-1} 에서 Ti-O band가, 3100~3600 cm^{-1} 와 1600~1650 cm^{-1} 에서 OH band 피크가 나타났고, 그리고 1430~1450 cm^{-1} 와 1540 cm^{-1} 에서는 금속-아세테이트 킬레이트(metal-acetate chelate) 결합을 확인할 수 있었다[6].

플라즈마의 경우 높은 에너지에 의해 많은 활성종을 형성하지만 가장 안정한 화합물의 형태로 막이 증착하고, 유기금속물질을 사용하였을 경우에는 휘발성의 유기화합물질로 전환되어 배출된다. 그러나 acetic acid로 개질된 TTNB를 사용하였지만 Doeff 등[6]이 보고한 바와 같이 킬레이트 결합이 생성되었다.

본 논문에서 증착된 막의 킬레이트 결합은 TTNB를 가수분해하였을 때 중간 생성물 단계인 titanium oxo-hydrate, $\text{Ti}_n\text{O}_{(2n-x)}(\text{OH})_x$ 가 형성

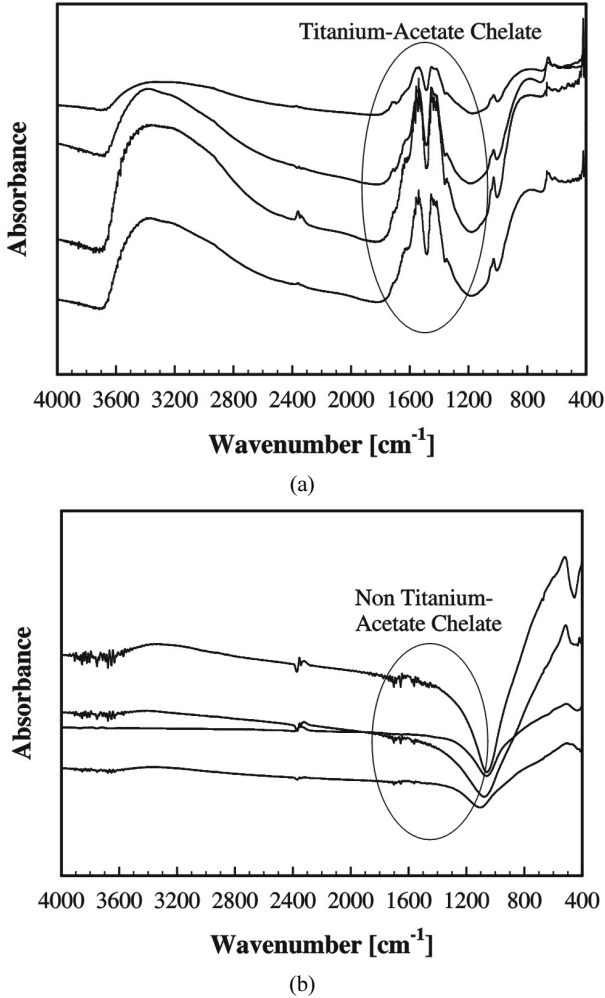


Figure 2. FT-IR analysis of titanium oxide films (a) as-deposited by titanium butoxide, and (b) after annealing for 1 h.

되고, 이 때 acetic acid에 의해 $Ti(OBu)_x(Ac)_y$ 형태의 킬레이트 화합물이 된다고 보고되어 있다[6]. 따라서 개질된 TTNB를 사용하였을 경우 플라즈마에 의해 킬레이트 결합이 기상에서 분해되거나 또는 막에 증착한 후 탈착반응이 진행되지 못하고 일반적인 공정에서 증착되는 형태로 막이 증착됨을 알 수 있다. 또한 저온 플라즈마 공정에 의해 직접적으로 티타늄 산화막을 증착하지 못하고, 킬레이트 결합을 탈착시키기 위하여 열처리 공정이 수반되어야만 한다.

앞에서 설명한 바와 같이 titanium alkoxide의 alkoxy group을 다른 group으로 치환하여 사용하여 막을 증착시킨 후 200 °C 이상에서 열처리하게 되면 킬레이트 결합을 탈착시킬 수 있다[6].

킬레이트 결합을 제거하기 위하여 노즐형태 HCP RT-MOCVD에서 TTNB로 막을 증착한 후 400 °C에서 열처리하여 FT-IR 분석한 결과를 Figure 2(b)에 나타내었다. 400~900 cm^{-1} 의 Ti-O band만 관찰되었으며, 위에서 설명한 바와 같이 킬레이트 결합이 탈착되었음을 알 수 있다. 따라서 개질된 TTNB를 이용하여 플라즈마 증착할 경우에도 킬레이트 결합이 형성되기 때문에 킬레이트 결합을 탈착시키기 위해서는 열처리 공정이 수반되어야 한다.

그러나 Figure 3에서와 같이 노즐형태 HCP RT-MOCVD에서 titanium ethoxide를 이용하여 증착된 막의 FT-IR 분석 결과 400~900 cm^{-1} 의 Ti-O band만 관찰이 되었다. 개질된 TTNB를 사용하였을 때는 킬레이

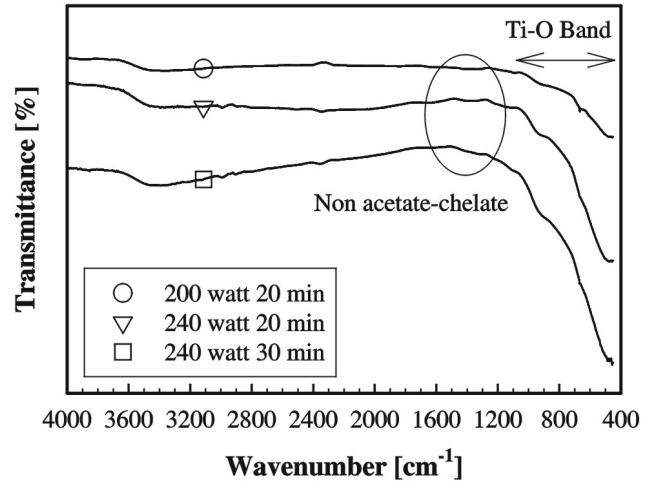


Figure 3. FT-IR analysis of titanium oxide films deposited by titanium ethoxide.

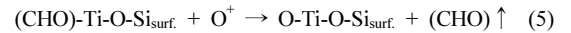
트 결합으로 막이 증착되었지만, 저온 공정에서도 titanium ethoxide에 의해 증착된 막은 유기화합물질이 탈착된 티타늄 산화막이 직접 형성되었다.

본 논문에서 titanium ethoxide에 의한 막의 표면 증착 메커니즘은 산소와 티타늄 전구체가 분리되어 주입되기 때문에 각각의 가스가 독립되게 이온 또는 라디칼을 형성하게 된다. 또한 기관이 저온이기 때문에 표면에서 활성점을 갖기 위해서는 산소 플라즈마에 의한 충돌에 의해 표면에 에너지를 전달함으로써 가능하다.

본 논문에서 막 증착에 대한 메커니즘을 다음 세 가지로 설명할 수 있다.

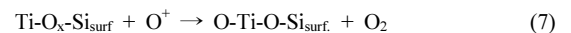
첫 번째 증착 메커니즘은 식 (4)와 같이 기상에서 티타늄 전구체는 유기화합물을 포함한 형태의 이온 또는 라디칼 형태로 막 표면에 증착한 후 식 (5)에서 산소 플라즈마에 의해 유기화합물이 탈착되고, 탈착된 자리에 산소 플라즈마가 흡착하여 티타늄 산화막이 형성되어질 수 있다.

1st. concept of surface reaction



두 번째 막 증착 메커니즘은 식 (6)과 (7)로 예상할 수 있다. 티타늄 전구체에 포함된 유기화합물이 기상에서 모두 해리되어 $Ti-O_x$ 이온 또는 라디칼을 형성한 후 표면에서 기관과 증착한 후 산소 플라즈마에 의해 티타늄 산화막이 증착되는 메커니즘으로 설명할 수 있다.

2nd. concept of surface reaction



마지막으로 식 (8)과 같이 산소 플라즈마에 의하여 기관에 표면 활성을 갖고 기관과 결합하여 산화막을 형성한 후 표면 산소에 $Ti-O_x$ 이온 또는 라디칼이 증착에 관여하는 메커니즘이다.

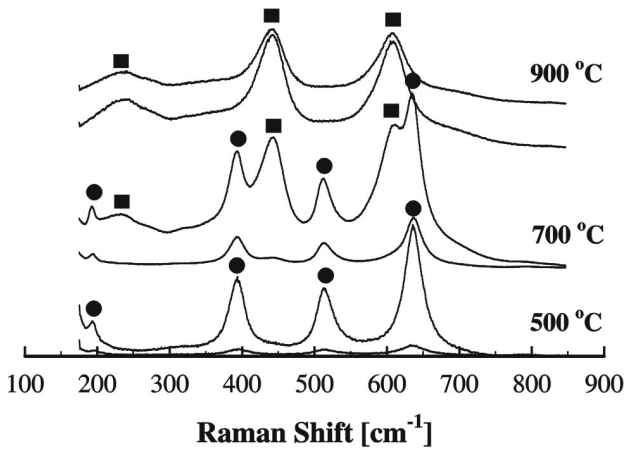
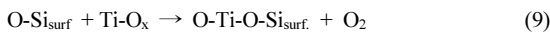


Figure 4. Raman band of TiO₂ annealed at 500, 700, 900 °C; prepared at RF-power 300 and 350 watt; symbol ● is anatase and ■ is rutile.

3rd. concept of surface reaction



이러한 세 가지 메커니즘은 동시에 진행되어 질 수 있으며, 플라즈마의 조건에 따라 주반응 메커니즘이 결정되어진다. 그러나 저온 공정에서는 산소 플라즈마가 기판을 활성화시켜 표면에서의 활성점을 증가시켜야 증착이 진행되기 때문에 산소 플라즈마의 활성이 무엇보다도 중요하다. 플라즈마 에너지는 기체의 유량이 증가할수록 낮아지기 때문에 위와 같은 반응을 유도하기 힘들지만 노즐형태 HCP RT-MOCVD 공정에서는 산소 플라즈마를 분리하여 주입하기 때문에 산소 플라즈마의 농도를 증가시킬 수 있는 장점이 있다.

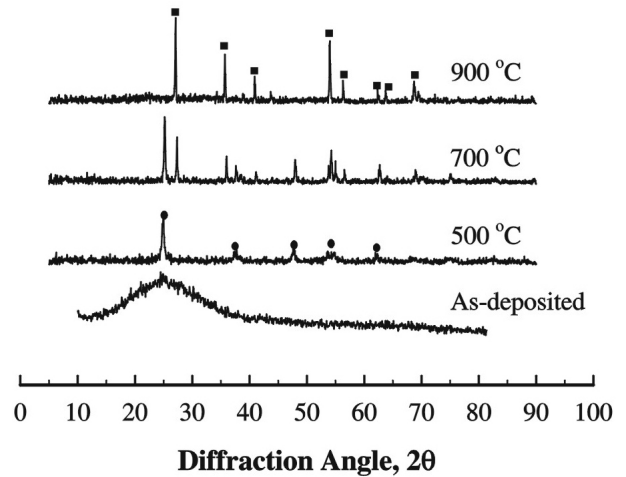
따라서 본 논문의 노즐형태 HCP RT-MOCVD 공정은 각각의 공정에 필요한 가스의 이온화율을 높일 수 있기 때문에 저온 공정에서도 금속 산화막 증착뿐만 아니라 다양한 산화막 증착이 가능하다.

3.2. Raman Analysis

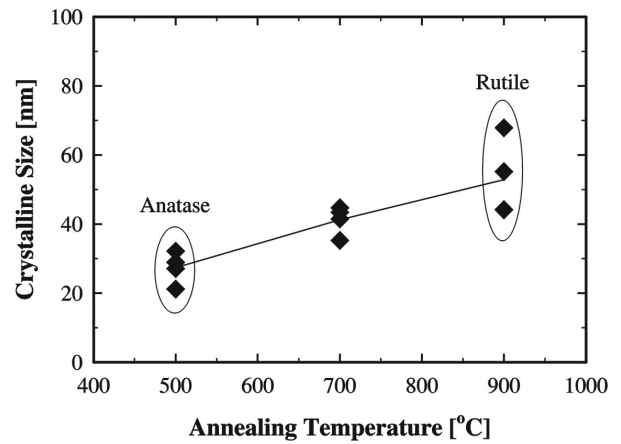
Titanium ethoxide를 이용하여 노즐형태 HCP RT-MOCVD에서 증착된 막의 열처리 온도에 따른 상전이 특성을 알아보기 위하여 air 분위기에서 1 h 동안 500, 700, 900 °C로 열처리 한 후 Raman spectroscopy를 이용하여 분말의 결합 특성 및 상변화를 관찰하였다.

물질에 포함된 성분의 결합 특성과 구조적 변화는 Raman 스펙트럼 (spectrum)의 중요한 변형을 유발시킨다[7]. 티타늄 산화막의 경우 Raman 스펙트럼은 196, 245, 396, 446, 515, 603, 637 cm⁻¹에서 진동모드로 확인할 수 있으며, 아나타제는 196, 396, 515, 637 cm⁻¹에서, 루틸은 245, 446, 603 cm⁻¹에서 구조적 변화를 나타낸다[8].

노즐형태 HCP RT-MOCVD에서 증착된 막을 각각 500, 700, 900 °C에서 열처리 한 후 Raman 분석을 하여 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 500 °C에서는 아나타제가, 700 °C에서는 아나타제와 루틸이, 900 °C에서는 루틸이 생성되었음을 알 수 있다. 700 °C에서는 396과 446 cm⁻¹의 아나타제와 루틸 진동모드가 중첩되는 것을 알 수 있으며, 603과 637 cm⁻¹에서도 같은 현상을 볼 수 있다. 600 °C 이상에서는 루틸이 형성되기 시작하기 때문에 700 °C에서는 아나타제에서 루틸로 상전이를 하면서 Raman의 진동 모드가 중첩되어 나타났다.



(a)



(b)

Figure 5. (a) XRD peak of titanium oxide films annealed for 1 h; prepared by plasma; after annealing at 500, 700, 900 °C; symbol ● is anatase and ■ is rutile, (b) crystallite size of films annealed at 500, 700, and 900 °C for 1 h.

3.3. XRD Analysis

노즐형태 HCP RT-MOCVD에서 증착된 티타늄 산화막은 400, 600, 800 °C 부근에서 각각 상전이가 진행됨을 Raman 분석에서 알 수 있었다. HCRT 플라즈마 반응기에서 증착된 막의 열처리 온도에 따른 상전이 특성을 알아보기 위하여 air 분위기에서 1 h 동안 500, 700, 900 °C에서 열처리 한 후 XRD로 분석하여 Figure 5(a)에 나타내었다. 증착된 막은 무정형의 막으로 확인되었으며, 열처리 온도 500 °C에서는 아나타제가, 700 °C에서는 아나타제와 루틸이, 900 °C에서는 루틸이 형성되었다. 또한 온도가 증가할수록 25°에서의 아나타제 (101)의 피크가 감소하였고, 27.25°에서의 루틸 (110)의 피크가 증가하였다. 35~40°, 50~55°와 60~65°에서 열처리 온도가 500 °C일 때 아나타제가 나타났지만, 열처리 온도가 증가할수록 아나타제가 루틸로 변화하면서 두 개의 피크로 분리되는 것을 볼 수 있다.

결정상에 따른 결정 크기를 알아보기 위하여 식 (10)의 Scherrer 계산식으로 결정 크기를 계산한 후 Figure 5(b)에 나타내었다[9].

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (10)$$

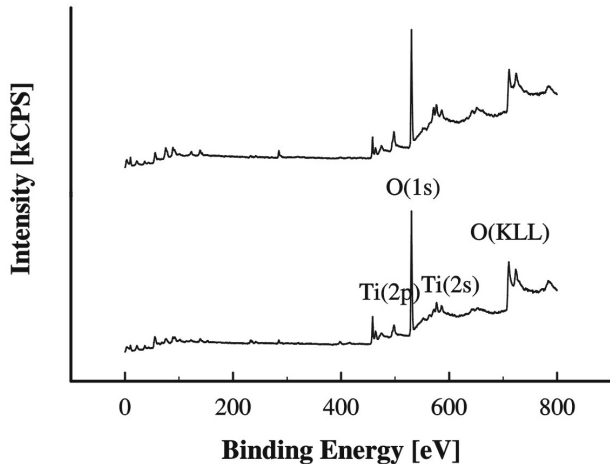


Figure 6. XPS spectrum of titanium oxide films by hollow cathode RT-MOCVD using titanium ethoxide.

여기서, L 은 결정 크기(nm), λ 는 X-ray radiation의 파장($\text{CuK}\alpha = 0.154 \text{ nm}$), 상수값 k 는 일반적으로 0.89이고, β 는 FWHM (full width half maximum)이다.

결정은 열처리 온도가 증가하게 되면 결정 부피가 팽창하게 되어 결정크기가 커지게 되기 때문에 아나타제보다는 루틸이 결정 크기가 커지게 된다. Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 증가할수록 결정의 크기가 증가하였고, 아나타제는 20~30 nm, 루틸은 45~68 nm인 것으로 나타났다. 루틸과 아나타제가 혼합된 영역인 700 °C에서는 결정크기가 35~45 nm이었다. 아나타제가 루틸로 상전이 할 때 상전이 온도 영역인 700 °C 부근에서 아나타제와 루틸이 혼합된 형태로 상이 존재하고, 이에 따른 결정크기도 아나타제만 존재할 때보다 크다는 것을 확인하였다.

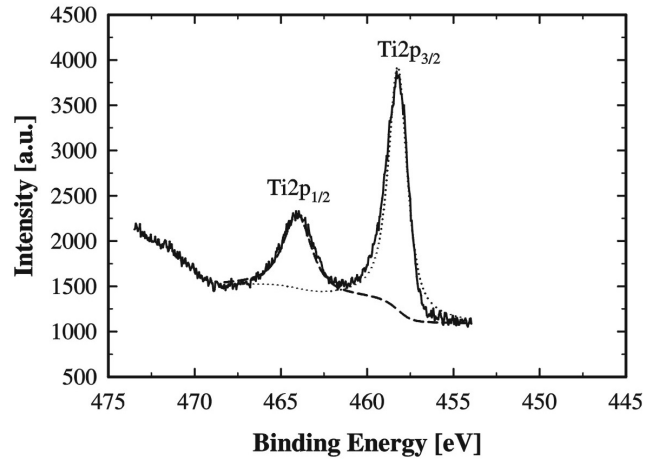
본 논문에서 노출형태 HCP RT-MOCVD에서 증착된 막은 FT-IR, Raman, XRD 분석 결과 titanium ethoxide를 이용하였을 때 무정형의 티타늄 산화막이 증착되었고, 열처리 온도가 증가할수록 무정형의 티타늄 산화막은 아나타제에서 루틸로 상전이가 진행됨을 알 수 있었다. 또한 결정 크기는 열처리 온도가 증가할수록 결정크기도 증가하는 것으로 나타났다.

3.4. XPS Analysis

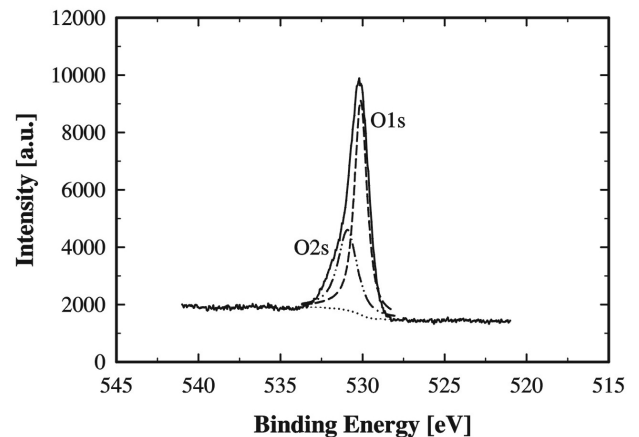
노출형태 HCP RT-MOCVD에서 titanium ethoxide를 이용하여 막을 증착하였을 때 FT-IR 분석 결과 유기화합물이 탈착되어 티타늄 산화막이 직접 증착되었음을 알 수 있었다. 따라서 XPS 분석을 통해 막의 결합 구조와 조성을 알아보기 위하여 노출형태 HCP RT-MOCVD에서 titanium ethoxide를 사용하여 증착된 막을 XPS 분석을 수행한 후 결과를 Figure 6에 나타내었다.

일반적으로 티타늄 산화막의 binding energy는 $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$ 와 $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ 는 464.4 eV와 458.5 eV, O1s는 529.8 eV에서 나타난다[10]. 그림에서 보는 바와 같이 증착된 막은 HCRT 플라즈마 반응기에서 산소 플라즈마에 의해 표면에 증착된 유기화합물의 탈착하였기 때문에 단지 Ti-O 결합만을 확인할 수 있다. FT-IR 분석에서 설명한 바와 같이 XPS 분석 결과 Ti-O 결합을 확인할 수 있었다.

Figure 7은 $\text{Ti}2p$ 와 O1s의 각 binding energy의 피이크를 분석한 것이다. Figure 7(a)에서 Gaussian Lorentzian curve의 $\text{Ti}2p$ 피이크는 Ti가 산소와 결합된 상태를 나타낸다. Figure 7(b)에서 O1s 피이크는



(a)



(b)

Figure 7. (a) Regional XPS scan for $\text{Ti}2p$, and (b) regional XPS scan for O1s.

TiO_2 , Ti-OH, 그리고 Ti-OH₂이며, 이는 dangling bond와 Ti-O 결합의 불완전함으로 titanium hydroxide가 형성됨을 알 수 있다[11].

Figure 7에서 각각의 $\text{Ti}2p$ 와 O1s의 피이크 면적으로 각 실험 조건에 따른 조성비를 Figure 8에 나타내었다.

3.4.1. 출력의 영향

본 논문에서는 유체 흐름 결과에서 기관과 전극 간의 간격이 5 cm 일 경우 기관 전체의 분포도가 일정하였으므로 증착 반응이 균일하게 진행됨을 알 수 있었다. 따라서 Figure 8(a)는 전극과 기관과의 거리가 5 cm이고, Ar과 O₂의 유량을 각 20 sccm으로 증착시간 20 min 동안 출력에 따라 막을 증착시킨 후 티타늄에 대한 산소 조성의 변화이다.

출력이 증가할수록 산소의 조성은 증가하는 것으로 나타났으며, 240 watt에서 티타늄과 산소의 조성비가 1:1.9로서 티타니아 조성비를 나타내었다. 출력의 증가로 산소와 titanium ethoxide의 분해율이 증가하여 산소의 조성비가 증가하였다.

앞서 설명한 산소 플라즈마 농도 변화에서 전자의 온도가 증가할수록 산소의 분해율은 증가하였다. 플라즈마는 출력이 증가할수록 전자의 에너지가 증가하게 되어 전자의 온도가 증가하게 된다. 따라서 출력이 증가할수록 전자의 에너지가 증가하게 되면서 산소의 분해율이 높아 막의 산소 조성비가 증가하는 것으로 나타났다.

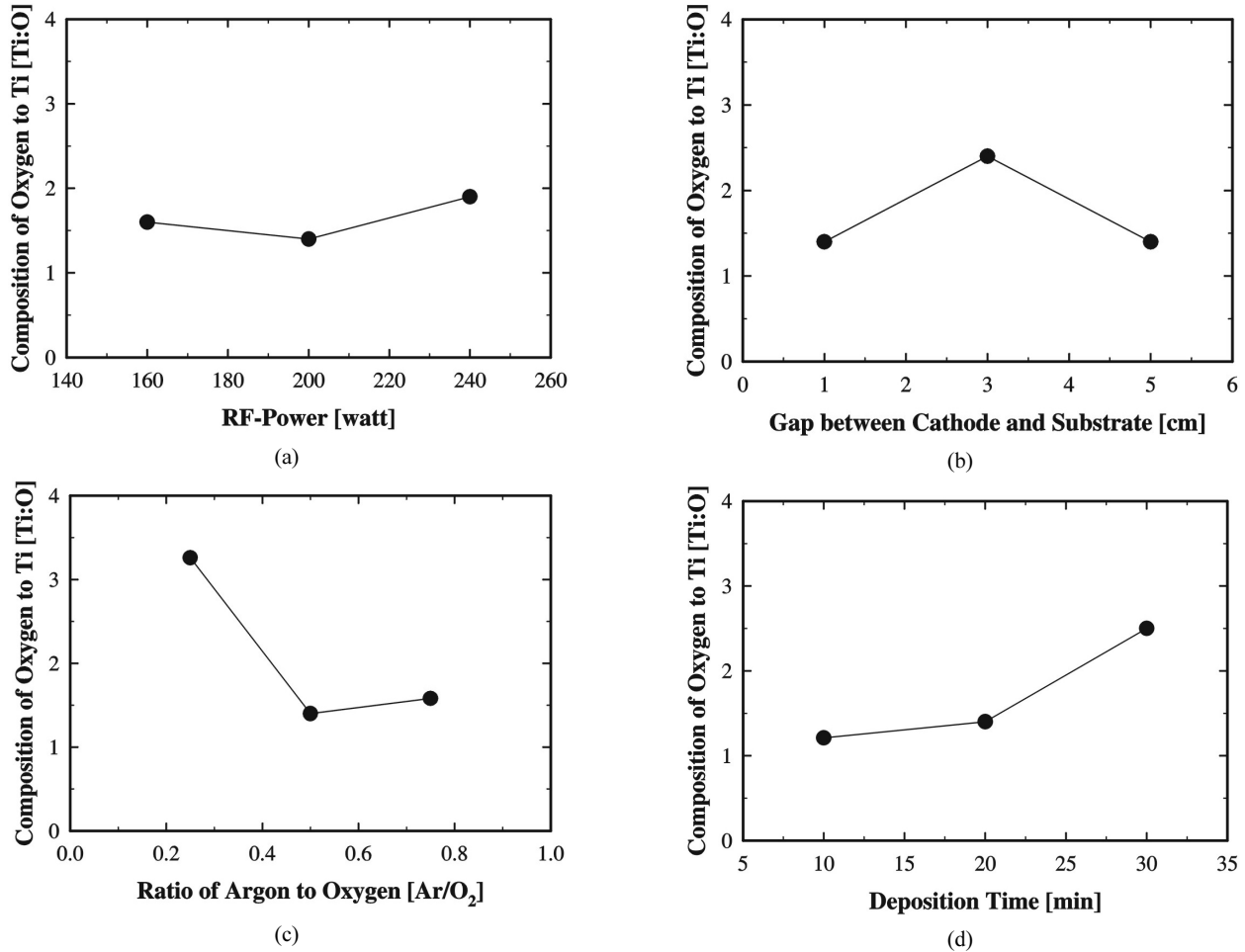


Figure 8. Composition of oxygen to titanium as a function of (a) RF-power, (b) gap between cathode and substrate, (c) ratio of argon and oxygen, and (d) deposition time.

3.4.2. 기관과 전극 간격의 영향

기관과 전극간의 영향을 알아보기 위하여 RF-Power 200 watt에서, Ar과 O₂의 유량을 각 20 sccm으로 증착시간 20 min 동안 출력에 따라 막을 증착시킨 후 티타늄에 대한 산소 조성의 변화를 Figure 8(b)에 나타내었다.

유체 흐름 결과에서 기관과 전극 간의 간격이 5 cm일 경우 기관 전체의 분포도가 일정하였으므로 증착 반응이 균일하게 진행됨을 알 수 있었다. 그러나 기관과 전극 간의 간격이 1 cm일 경우 기관의 중심을 기준으로 주변을 향해 분포도가 낮아지는 것을 알 수 있었으며, 유체가 빠르게 기관을 지나갔다. 따라서 막 증착 시 전극과 기관과의 간격이 넓을수록 충분한 반응이 진행되어질 것으로 사료되지만 기상에서의 반응이 거의 종결될 수도 있기 때문에 간격에 대한 막 조성이 변화할 수 있다.

전극과 기관 간의 간격이 3 cm일 때 티타늄과 산소의 조성비가 1:2.4로서 티타니아 조성비를 나타내었다. 간격이 1 cm일 때는 반응 거리가 짧아 산소의 조성비가 낮았으며 5 cm일 때는 반응 거리가 길기 때문에 기관에 도달하는 활성종 농도가 낮기 때문이다. 또한 유체의 흐름에서 설명한 바와 같이 간격이 짧으면 유체의 흐름 속도가 증가하여 기관과의 접촉시간이 감소하여 표면 반응이 활발히 진행되지 못하고, 빠른 유속으로 인한 표면 에칭이 심화되는 것을 사료된다. 따

라서 본 논문에서 반응 거리가 3 cm에서 Ti와 O의 비율이 1:2에 가깝게 결합이 이루어졌다.

3.4.3. Ar과 O₂ 유량비의 영향

Figure 8(c)는 주입되는 가스의 유량비에 따른 영향을 알아보기 위하여 RF-Power 200 watt, 기관과 전극과의 거리가 5 cm, 증착시간 20 min에서 증착한 후 조성비를 도식화하였다.

아르곤 가스의 유량이 증가할수록 형성된 막에서의 산소비가 감소함을 알 수 있다. 산소의 유량이 증가하게 되면 산소 활성종 농도가 증가하기 때문에 막 내에 산소가 활발히 확산이 이루어져 산소비가 증가하는 것으로 사료된다.

3.4.4. 증착시간의 영향

증착시간에 따른 영향을 알아보기 위하여 RF-Power 200 watt, 기관과 전극과의 거리가 5 cm, Ar과 O₂의 유량을 각 20 sccm으로 증착하여 Figure 8(d)에 나타내었다. 증착시간이 증가하게 되면 산소의 활성종이 막 표면에서의 확산이 활발히 진행되어 막 표면에서의 산소 조성비가 증가하게 된다.

따라서 이산화티타늄을 합성하기 위해서는 RF-power 240 watt, 전극과 기관과의 거리가 3 cm, 반응시간 20 min, Ar와 O₂의 유량을 각

각 20 sccm에서 조성비가 거의 티타늄과 산소의 조성비가 1:2임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서는 각각의 전구체를 따로 공급할 수 있는 노즐형태 HCP RT-MOCVD로 티타늄 산화막을 저온에서 직접 증착하였고, titanium ethoxide에 의해 티타늄 산화막을 증착한 후 그 특성을 알아보았다.

TTNB를 사용하였을 경우 막을 증착한 후 열처리하여야 하지만 titanium ethoxide에 의해 막을 증착하면 일반적으로 수반되는 열처리 공정을 생략하여도 티타늄 산화막이 형성되어짐을 알 수 있었다. 증착된 막은 무정형이었으며, 열처리 온도 500 °C에서는 아나타제, 700 °C에서는 아나타제와 루틸이, 900 °C에서는 루틸이 형성되었다. 열처리 온도가 증가할수록 결정의 크기가 증가하였고, 아나타제는 20 ~ 30 nm, 루틸은 45 ~ 68 nm인 것으로 나타났다. 출력이 증가할수록 산소의 조성은 증가하는 것으로 나타났으며, 출력이 240 watt와 반응 거리가 3 cm에서 Ti와 O의 비율이 1:2에 가깝게 결합이 이루어졌다. 산소의 유량이 낮아질수록 형성된 막에서의 산소비가 감소하였다.

따라서 본 논문에서는 노즐형태 HCP RT-MOCVD에 의해 titanium ethoxide으로부터 티타늄 산화막을 직접 증착시킬 수 있었다. TiO₂ 막을 합성하기 위해서는 RF-power 240 watt, 전극과 기관과의 거리가 3 cm, 반응시간 20 min, Ar와 O₂의 유량을 각각 20 sccm에서 조성비가 거의 티타늄과 산소의 조성비가 1:2임을 확인할 수 있었다.

감 사

이 연구는 2004학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Nomura, B. Meester, J. Schoonman, F. Kapteijn, and J. A. Moulijn, *Separation and Purification Technology*, **32**, 387 (2003).
2. G. Giavaresi, L. Ambrosio, G. A. Battiston, U. Casellato, R. Gerbasi, M. Finia, N. N. Aldini, L. Martini, L. Rimondini, and R. Giardino, *Biomaterials*, **25**, 5583 (2004).
3. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, and F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Sol.*, **100**, 65 (1988).
4. C. Alves Jr., C.L.B. Guerra Neto, G.H.S. Morais, C. F. da Silva, and V. Hajek, *Surface and Coatings Technology*, **194**, 196 (2005).
5. J. Cuomo, Handbook of Thin Film Process Technology, eds. D. A. Glocker and S. L. Shah, IOP Publishers, A3.1:12-21 (1995).
6. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage, *J. Non-Cryst. Sol.*, **89**, 206 (1987).
7. K. Lefki, P. Muret, E. Bustarret, N. Boutarek, R. Madar, J. Chevrier, J. Derrien, and M. Brunel, *Solid State Commun.*, **80**, 791 (1991).
8. K. S. Kim and I. L. Jung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1081 (2003).
9. M. P. Zheng, M. Y. Gu, Y. P. Jin, H. H. Wang, P. F. Zu, P. Tao, and J. B. He, *Materials Science and Engineering*, **B87**, 197 (2001).
10. J. C. Yu, H. Y. Tang, J. Yu, H. C. Chan, L. Zahng, Y. Xie, H. Wang, and S. P. Wong, *J. Photochem. and Photobiology. A: chemistry*, **153**, 211 (2002).
11. J. S. Dalton, P. A. Janes, N. G. Jones, J. A. Nicholson, K. R. Hallam, and G. C. Allen, *Environmental Pollution*, **120**, 415 (2002).