

## Characterizations of TiO<sub>2</sub> thin films with atmosphere control of the RF magnetron sputtering

Ju-Hoon Park, Bong-Soo Kim<sup>\*,†</sup> and Byung-Hoon Kim<sup>\*\*</sup>

*Department of Medical Engineering, Nambu University, Gwangju 506-706, Korea*

*\*Hankuk Carbon, Seoul 121-875, Korea*

*\*\*ReSEAT Program, Korea Institute of Science and Technology Information, Seoul 130-741, Korea*

(Received January 12, 2011)

(Revised February 9, 2011)

(Accepted February 25, 2011)

**Abstract** The TiO<sub>2</sub> films were prepared on glass, silicon and quartz substrate at different temperature by radio frequency reactive magnetron sputtering under different flow ratios of Ar and O<sub>2</sub> gases. The films were characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM) and UV-VIS spectrophotometer. Only the anatase phase was observed in films and their diffraction peaks increased with temperature of substrate. The size of crystallites decreased with higher concentration of oxygen. Refractive index and optical absorption of thin films decreased with higher concentration of oxygen. The thin films which have good transmittance spectra and smooth surface, deposited in the sputtering ambient with 10 % of O<sub>2</sub> at the temperature from 300°C to 400°C.

**Key words** TiO<sub>2</sub>, RF magnetron sputtering, Working gas ratio

## RF magnetron sputter의 분위기에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 특성

박주훈, 김봉수<sup>\*,†</sup>, 김병훈<sup>\*\*</sup>

남부대학교 의료공학과, 광주, 506-706

\*(주)한국카본, 서울, 121-875

\*\*과학기술정보연구원 ReSEAT 프로그램 전문연구위원, 서울, 130-741

(2011년 1월 12일 접수)

(2011년 2월 9일 심사완료)

(2011년 2월 25일 게재확정)

**요약** RF 마그네트론 스퍼터링으로 가스조성비와 기판의 온도를 변화시키면서 TiO<sub>2</sub> 박막을 성장하였다. XRD, SEM, AFM 및 분광광도계를 이용하여 박막의 구조와 광학적 특성을 고찰하였다. 박막에는 아나타제 결정성만 관찰되었으며 온도가 높아질수록 회절 피크의 강도가 증가하였다. 산소농도가 증가함에 따라 기둥구조의 결정성장률이 감소되었으며 굴절률과 흡수율은 감소하였다. TiO<sub>2</sub> 박막은 300~400°C의 기판온도와 10%의 O<sub>2</sub> 분위기에서 성장한 박막의 표면이 매끄럽고 투과특성이 우수한 박막을 얻을 수 있었다.

### 1. 서론

TiO<sub>2</sub> 박막은 유전율이 크고 유전 손실이 매우 작으며 온도계수가 크다는 특성 때문에 콘덴서 등에 이용되고 있으며, 최근에는 광촉매로 활용되고 있다. 박막을 증착하는 방법에는 진공 상태에서 저항 열이나 전자선 등으로 물질을 용융시켜 기판위에 증착하거나 전기적 방전에

의해 증착물질을 기판에 증착하는 물리적 증기 증착법(PVD: Physical Vapor Deposition)과 고온이나 플라즈마 처리로 반응가스가 기판위에 고체 막으로 형성되는 화학적 증기 증착법(CVD: Chemical Vapor Deposition)이 있다. 그러나 대부분의 박막의 기판은 저 융점 물질로서 화학적 증기 증착법의 기판으로 사용할 경우 열에 의한 기판 손상과 경제성 때문에 물리적 증기증착법을 사용한다.

본 연구에서는 박막의 대표적인 증착법인 저항 열 증착이나 전자선 증착방법이 아닌 물리적 증기 증착법인 RF Magnetron Sputtering을 이용하였다. 초기 진공도

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-2-718-0081

Fax: +82-2-3273-1324

E-mail: boribong@hanmail.net

(Base Pressure), 스퍼터링 가스와 반응가스, 스퍼터링 압력, DC/RF 전력밀도 및 기판온도를 조절하고 기판에  $\text{TiO}_2$ 를 증착하고 증착된 박막의 구조와 광학적 특성을 분석하였다[1-6].

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 RF 마그네트론 스퍼터는 4부분으로 이루어져 있다. 진공 챔버와 진공 펌프, RF 전원 공급 장치와 컨트롤러로 구성되었으며 진공도를 유지하기 위해 고진공 펌프로는 터보 펌프를 사용하고 저진공 펌프로는 로터리 펌프를 사용하였다. 진공도의 측정은 Prini 게이지와 penning 게이지를 사용하여 측정하였고 모든 공정에서 초기 진공도는  $5 \times 10^{-6}$  torr 이하이고 공정 중의 진공도는  $5 \times 10^{-3}$  torr로 진행하였다. 증착물질로는 2 inch의 타깃을 사용하고 기판과 타깃과의 거리는 6 cm로 고정하였다. 기판의 온도는 최대  $400^\circ\text{C}$ 까지 올릴 수 있으며 타깃 홀더와 기판 홀더는 수평을 유지하고 있다. 상향 스퍼터링 시스템으로 RF 전원을 사용하며 타깃 밑에 링 타입의 자석을 설치하여 마그네트론 스퍼터링을 할 수 있도록 하였다. 공정 가스는 MFC를 사용하여 유량을 제어하였고 챔버 내의 압력은 메인 밸브(버터플라이 타입)를 사용하여 조절하였다.

증착물질로는 세라믹 타깃( $\text{TiO}_2$  99.9%)을 사용하였고 구조적 특성을 측정하기 위해 Si (100) 기판과 광학적 특성 분석을 위해 Slide glass 및 Quartz 기판을 사용하였다. Si 기판의 전처리에는 TCE와 아세톤, 에틸알코올로 각각 5분간 초음파 세척을 한 후 기판 표면의  $\text{SiO}_2$ 층 제거를 위해 50% 불화수소로 1분간 etching 하였다. 그리고 기판에 잔류한 불화수소를 제거하기 위해 DI 증류수로 충분히 rising하고  $\text{N}_2$  가스로 blowing 하고난 후에 챔버에 장착하였다. Slide glass 및 Quartz는 시중에서 판매하는 계면활성제로 표면을 세척한 후 아세톤과 에틸알코올을 1:1로 혼합한 액에 20분간 초음파 세척하였으며 DI 증류수로 rinsing 후  $\text{N}_2$  가스로 blowing 해서 챔버에 장착 하였다. 챔버 내의 초기진공도는  $5 \times 10^{-6}$  torr 이하 유지하고 난 후 반응가스를 유입시켜 최대한 청정한 환경을 유지하였다. 스퍼터링 조건은 기판과 타깃의 거리, 전체 공정압력과 가스의 총 유입량은 일정하게 고정하고 타깃에 공급되는 RF Power와 반응가스의 유량 및 기판의 온도 변화에 따른 증착박막의 구조적 특성과 광학적 특성을 측정하여 분석하였다. 타깃에 따른 증착 조건은 Table 1과 같다.

X선 회절분석은 증착된 기판에 X-선을 조사하여 나온 회절 패턴으로 증착된 박막의 결정구조나 결정성을 측정하였으며 스캔 범위는  $20^\circ \sim 80^\circ$  구간으로 하였다. 분

Table 1  
Deposition condition of  $\text{TiO}_2$  thin film

Target	$\text{TiO}_2$ ceramic (99.9%)
Substrate	Si (100), Slide Glass, Quartz
Substrate temp.	RT~ $400^\circ\text{C}$
Bass pressure	$5 \times 10^{-6}$ torr ↓
Working pressure	$5 \times 10^{-3}$ torr
Working gas	Ar (99.99%), $\text{O}_2$ (99.99%)
Flow rate ( $\text{O}_2$ )	0%~50%
RF power	150 W~250 W
Deposition time	30 min~90 min

석에 이용된 장비는 RIGAKU사의, DMAX/1200모델을 이용하였다.

박막의 미세구조는 주사전자현미경(Hitachi사의 S-4700)을 사용하였다. 공정변수에 따른 박막의 표면 거칠기(RMS roughness)는 원자력 간 현미경(AFM: DI사의 Multimode™ SPM)을 이용하여 관찰하였다. 자외선, 가시광선, 근적외선 영역에서 시료의 광학적 특성을 측정하기 위해 자외-가시-적외선 분광광도계(Hitachi사 U-3501)를 이용하여 측정하였다. 박막의 굴절률 및 두께는 분광타원분석기(Rudolph사 S2000)를 이용하여 측정하였다[9].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 가스조성에 따른 박막의 특성

공정 변수 중 타깃과 기판과의 거리(6 cm) 및 챔버 내부의 압력(5 mTorr) 그리고 반응 가스의 총 유량(40 SCCM)은 고정시키고, 광학박막의 증착에 있어서 적절하다고 판단되는 RF 전력 하에서  $\text{O}_2/\text{Ar} + \text{O}_2$  가스 조성비에 따

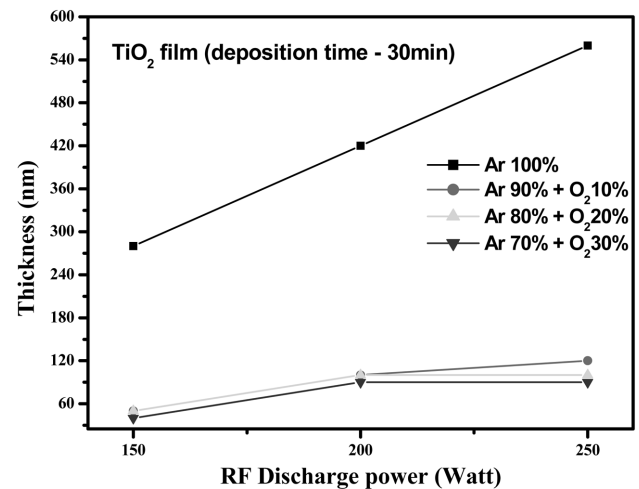


Fig. 1. Variation of thickness for  $\text{TiO}_2$  films deposited on Si(100) substrates at different RF powers and  $\text{O}_2/\text{Ar} + \text{O}_2$  ratios for 30 minutes as a function of the  $\text{O}_2/\text{Ar} + \text{O}_2$  ratio.

른 박막의 구조적 변화 및 광학적 특성의 변화를 고찰하였다.

Fig. 1은 인가 전력과 가스조성비에 따른 박막의 증착 속도의 변화이다. 그림에서 보는 바와 같이 인가전력을 증가 시킬수록 증착속도는 거의 직선적으로 변화하는데 이는 타깃 표면 전위차의 선형적인 증가에 기인한 것으로 일반적인 경향과 잘 일치하는 결과이다[7-9]. 또 O<sub>2</sub>의 비가 증가할수록 증착속도는 감소하는 것을 보여주고 있는데, 결합에너지를 고려하지 않으면 타깃에 충돌하는 입자와 스퍼터링 되는 입자 사이의 에너지 전달은 두 입자의 무게가 비슷할 경우 최대가 되므로 O<sub>2</sub>가 없는 경우에 스퍼터링 되는 양이 최대가 되어 증착속도가 제일 크게 된다. 그러나 O<sub>2</sub>의 비가 증가하면 Ar에 의해 타깃에서 스퍼터링 되는 양이 줄어들므로 증착속도는 감소하게 된다. 광학박막으로 사용되는 박막은 보통 단층으로 사용되는 경우보다 다층으로 사용되는 경우가 훨씬 더 많다. 따라서 증착율이 너무 낮을 경우 산업적인 이용에 적합하지 않으므로 TiO<sub>2</sub> 박막에서 적당한 증착율을 가진 RF 인가전력은 250 W로 한정하고 이러한 RF 인가전력에서 증착한 박막들의 특성을 고찰하였다.

Fig. 2는 기관의 온도는 조절하지 않고 상온에서 박막

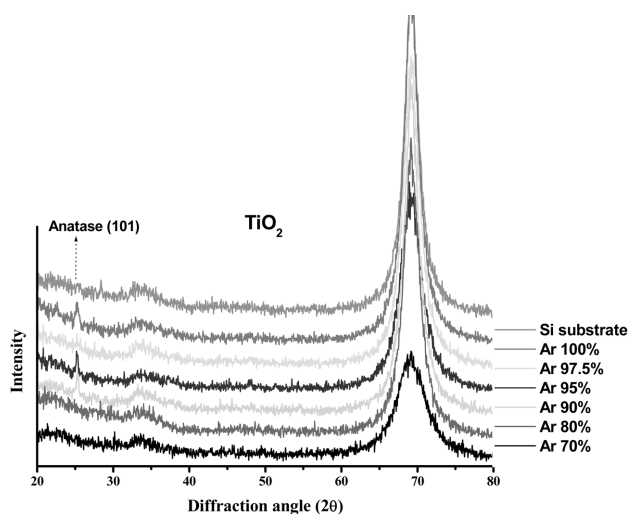


Fig. 2. Variation of XRD patterns of the TiO<sub>2</sub> thin films as a function of the O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> ratios (Substrate temperature RT, thickness is about 500 nm).

의 두께가 500 nm 이상일 때 가스조성비에 따른 XRD 회절패턴을 나타낸 것이다. TiO<sub>2</sub> 박막은 250 W에서 Si 기판위에 증착한 박막의 회절패턴이며, TiO<sub>2</sub> 박막은 비정질에 가까운 Anatase 구조로 성장하였다. XRD 회절

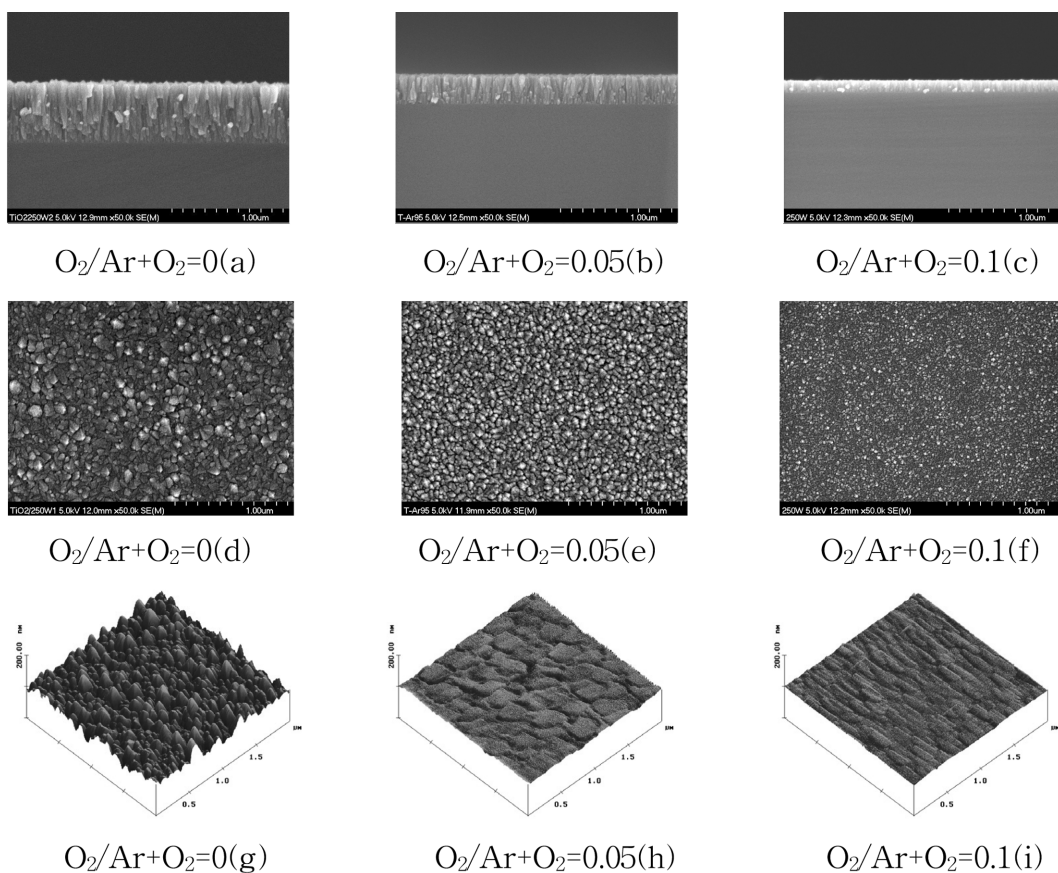


Fig. 3. Cross section and surface SEM images [(a-c), (d-f)] and AFM images (g-i) measured for TiO<sub>2</sub> films processed at various working gas ratios (RF power 250 W, working pressure 5 mTorr).

의 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 증착한 박막들을 SEM과 AFM을 이용하여 표면 및 단면 그리고 roughness를 관찰하였다.

Fig. 3은 RF 인가 전력은 250 W, 압력은 5 mTorr로 고정하고 가스조성비를 변화시키면서 증착한 박막의 단면 및 표면의 morphology를 SEM과 AFM을 이용하여 측정한 결과이다. O<sub>2</sub>가 없는 분위기에서 성장한 박막은 표면이 거칠고 성장한 입자들이 큰 반면 O<sub>2</sub>의 량이 증가되면서 표면의 roughness가 평탄하게 개선되는 것을 알 수 있다. TiO<sub>2</sub> 박막은 전형적인 기둥구조로 성장하였으며 Ar 100 % 분위기에서 성장한 박막보다 O<sub>2</sub> 첨가된 박막에서 표면의 입자들이 점점 더 작아지는 것을 볼 수 있으며 RMS roughness 또한 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 TiO<sub>2</sub> 박막의 경우 Ar 100 %에서만 낮은 투과율은 보이고 있는데 이는 표면이 거칠며 화학양론적인 박막이 성장하지 않아서 성장한 박막 내에 Ti의 과다에 의한 산란이 일어났기 때문이다[9]. 반면에 O<sub>2</sub>가 첨가된

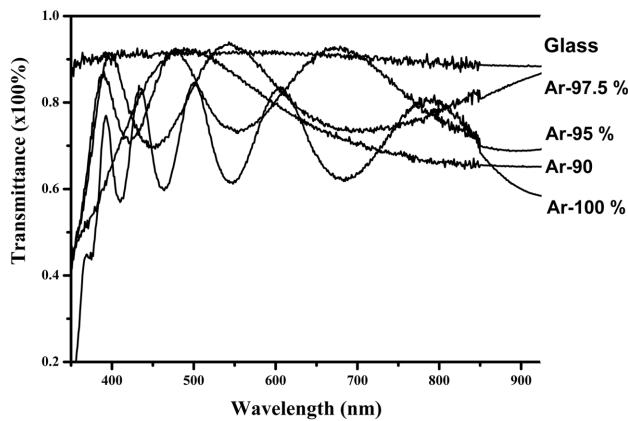


Fig. 4. Transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> films grown on slide glasses and quartz glasses at different O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> ratios and a constant pressure of 5 mtorr.

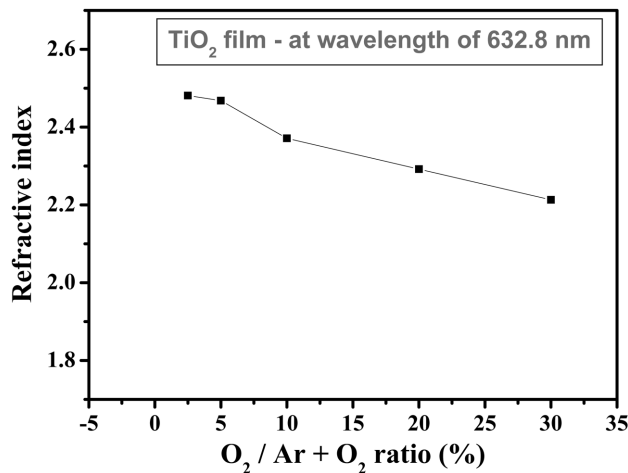


Fig. 5. Variation of refractive index of TiO<sub>2</sub> films at different O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> ratios and a constant pressure of 5 mtorr.

분위기에서 성장한 박막은 가시광선 영역에서 높은 투과율을 보여주고 있다. 가스조성비에 따른 TiO<sub>2</sub>의 굴절률은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 점점 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 성장한 박막의 밀도변화로 설명할 수 있다. 약간의 O<sub>2</sub> 첨가는 성장한 박막의 밀도를 증가시키지만 첨가량이 증가할수록 박막이 더 porous하게 되어 박막의 밀도가 감소되는 것으로 판단된다. 그러나 일반적인 증기 증착 법으로 증착할 경우의 굴절률인 2.25 보다 높은 고 굴절률을 가진 TiO<sub>2</sub> 박막을 얻을 수 있었다.

3.2. 기판의 온도변화에 따른 박막의 특성

Fig. 6은 기판의 온도가 100~400°C일 때 성장한 박막

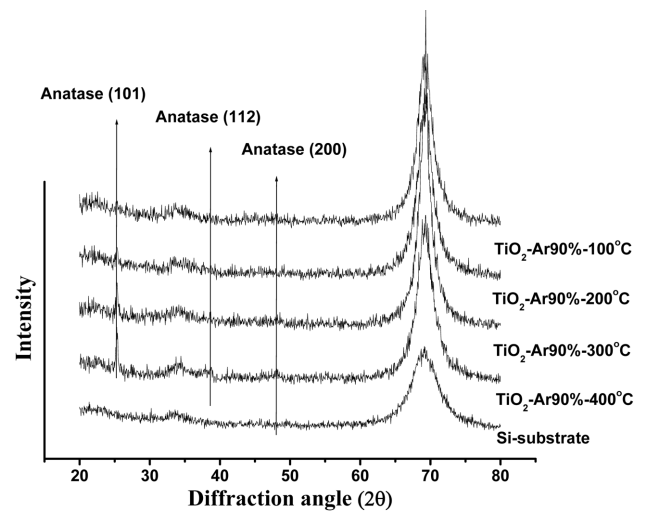


Fig. 6. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> films prepared at substrate temperatures from 100°C to 400°C under a fixed condition of a 250 W RF power and an O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> = 0.1 (Thickness is about 500 nm).

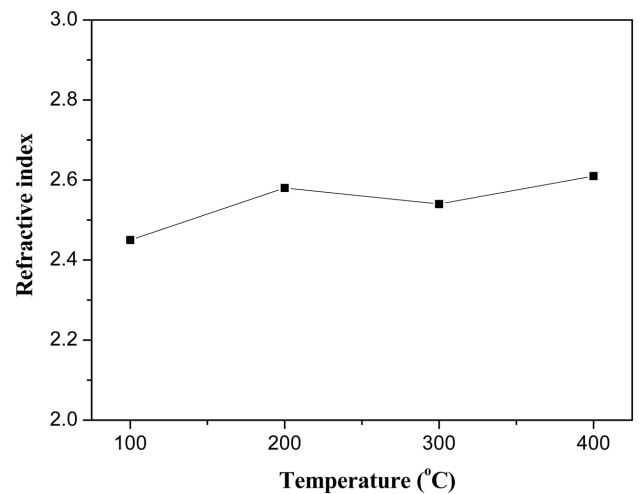


Fig. 7. Variation of refractive index of TiO<sub>2</sub> films prepared at substrate temperatures from 100°C to 400°C under a fixed condition of a 250 W RF power and an O<sub>2</sub>/Ar + O<sub>2</sub> = 0.1.

의 결정성을 XRD 회절 분석한 결과이다. TiO<sub>2</sub> 박막은 온도가 높아질수록 결정성이 강화된 것으로 나타났다. 그러나 일반적으로 400°C 이상에서 안정한 구조인 Rutile 구조는 전혀 관찰되지 않고 온도변화에 관계없이 Anatase 구조의 박막만 성장된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 기판의 온도변화에 의한 박막의 굴절률의 변화를 나타낸 결과이다. 기판의 온도가 증가 할수록 굴절률이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이것은 온도의 상승으로 박막의 결정성이 높아지고 조직이 치밀해짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링으로 가스조성비와 기판의 온도를 변화시키면서 TiO<sub>2</sub> 박막을 성장하여 박막의 구조와 광학적 특성을 고찰하였다. 박막에는 아나타제 결정성만 관찰되었다. 산소농도가 증가함에 따라 박막 내의 기둥구조 결정이 미세하게 되고 표면이 평탄하게 되었으며 굴절률은 감소하였고 빛의 투과율감소가 둔화 하였다. 위와 같은 실험결과를 종합하면 TiO<sub>2</sub> 박막은 300~400°C의 기판온도와 10%의 O<sub>2</sub> 농도에서 박막을 성장시킬 때 광학적 및 구조적으로 우수한 박막이 성장되는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

[ 1 ] A. Krasilnikova Sytchkova, M.L. Grilli, S. Boycheva

and A. Piegari, "Optical, electrical, structural and micro-structural characteristics of rf sputtered ITO films developed for art protection coatings", *Appl. Phys. A* 89 (2007) 63.

- [ 2 ] M. Kitano, M. Matsuoka, M. Ueshima and M. Anpo "Recent developments in titanium oxide-based photocatalysts", *Applied Catalysis A: General* 325 (2007) 1.
- [ 3 ] S.-H. Lee, E. Yamasue, H. Okumura and K.N. Ishihara, "Effect of oxygen and nitrogen concentration of nitrogen doped TiO<sub>x</sub> film as photocatalyst prepared by reactive sputtering", *Applied Catalysis A: General* 371 (2009) 179.
- [ 4 ] Y.-B. Chen and C.-L. Huang "Effects of O<sub>2</sub>/Ar mixing and annealing on the properties of MgTiO<sub>3</sub> films prepared by RF magnetron sputtering", *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 654.
- [ 5 ] C.C. Mardarea, A.I. Mardarea, J.R.F. Fernandes, E. Joanni, S.C.A. Pina, M.H.V. Fernandes and R.N. Correia, "Deposition of bioactive glass-ceramic thin-films by RF magnetron sputtering", *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 1027.
- [ 6 ] H. Poelman, K. Eufinger, D. Depla, D. Poelman, R. De Gryse, B.F. Sels and G.B. Marin "Magnetron sputter deposition for catalyst synthesis", *Applied Catalysis A: General* 325 (2007) 213.
- [ 7 ] V. Pore, T. Kivel, M. Ritala and M. Leskel, "Atomic layer deposition of photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin films from TiF<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O", *Dalton Trans.* 45 (2008) 6467.
- [ 8 ] M. Maeda and K. Hirota, "Characterization of titanium-tin composite oxide films and their visible-light photocatalytic properties", *Applied Catalysis A: General* 302 (2006) 305.
- [ 9 ] S.-H. Jeong, J.-K. Kim, B.-S. Kim, S.-H. Shim, B.-T. Lee, "Characterization of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> films prepared using rf magnetron sputtering and their application to anti-reflection coating", *Vacuum* 76 (2004) 507.