

[논문] 한국태양에너지학회 논문집

Journal of the Korean Solar Energy Society

Vol. 26, No. 4, 2006

# 스퍼터링 조건이 티탄산화물박막의 전기적 착색 특성에 미치는 영향

이길동\*

\*경기대학교 물리학과 (gdlee@kyonggi.ac.kr)

## The Effect of Sputtering Conditions on the Electrochromic Properties of Titanium Oxide Thin Films

Lee, Kil-Dong\*

\*Dept. of Physics, Kyonggi. University (gdlee@kyonggi.ac.kr)

### Abstract

---

Titanium oxide ( $\text{TiO}_2$ ) films are deposited on the indium tin oxide (ITO) substrate in an  $\text{Ar}/\text{O}_2$  atmosphere by using reactive RF (Radio Frequency) magnetron sputtering technique, and Electrochromic properties and durability of  $\text{TiO}_2$  films deposited at different preparation conditions are investigated by using UV-VIS spectrophotometer and cyclic voltammetry.  $\text{Li}^+$  intercalation/deintercalation in  $\text{TiO}_2$  films shows that the electrochromic properties and durability of as-deposited films strongly depend on gas pressure.  $\text{TiO}_2$  films formed in our sputtering conditions are found to remain transparent, irrespective of their  $\text{Li}^+$  ion contents. The optimum sputtering conditions for film as passive counter electrode in electrochromic devices are working pressure of  $1.0 \times 10^{-2}$  torr and oxygen flow rates of  $10 \sim 15$  sccm, respectively.

Keywords : 티탄산화물 박막(Titanium oxide films), 마그네트론 스퍼터링(Magnetron sputtering), 전기적착색특성(Electrochromic properties), 최적스퍼터링조건(Optimum sputtering conditions), 반대전극(Counter electrode).

---

접수일자:2006년 10월 9일, 심사완료일자:2006년 11월 17일

Journal of the Korean Solar Energy Society Vol. 26, No. 4, 2006

55

## 1. 서 론

최근에 전기적 착색 현상 (electrochromism) 을 이용하여 대면적의 표시기, 건물의 유리창, 자동차의 후면거울 등에 사용하기 위한 전기적착색 소자의 개발은 상업적으로 큰 흥미가 있기 때문에 전기적 착색 재료 (electrochromic materials) 개발과 물성연구에 관심이 집중되고 있다 [1-6]. 특히 건축물 산업분야에서 태양에너지를 조절할 수 있는 전기적 착색 유리창 (electrochromic smart window)의 개발은 최근 많은 주목을 받고 있다. 전기적 착색 재료는 전압을 인가하면 산화와 환원 반응에 의하여 물질의 광특성이 가역적으로 변화될 수 있는 성질을 갖고 있으므로 이러한 전기적 착색 박막을 사용하여 정보표시 및 태양광 투과율을 변조하는 것이 가능하다. 텅스텐산화물 ( $WO_3$ )과 니켈산화물 (NiO)은 대표적인 전기적 착색 재료로서 많은 연구가 행해졌고 현재에도 광범위하게 물성이 연구되어지고 있다 [3,7-8]. 그러나 이 재료들은 높은 전기적 착색 특성을 갖고 있으나 내구성은 우수하지 못하다. 티탄산화물 ( $TiO_2$ ) 박막은 전기적 착색 반응이 약하고 내구성이 우수하여 소자의 반대전극으로써의 좋은 특성을 나타낸다 [9]. 이러한 티탄산화물 박막은 화학적으로 매우 안정하고 기계적 표면 강도가 우수하여 코팅용 박막으로 활용될 뿐 아니라, 가시광선 및 근적외선영역에서 우수한 광투과도와 높은 굴절률을 가지므로 반사방지막 등으로도 이용될 수 있는 매우 활용도가 높은 재료이다. 티탄산화물 박막을 제조하기 위한 방법으로는 졸겔방법 [2,10], 반응성 진공증착법 [11], 화학기상증착법 [12], 스퍼터링 방법 [3-6,13] 등이 알려져 있지만, 이러한 방법들 중에서 고주파 (RF, 13.6 MHz) 마그네트론 스퍼터 방법은 금속타겟을 사용하여 높은 증착률과 낮은 기판온도의 유지, 그리고 박막의 조성을 제어할 수 있는 장점들을 가지고 있어 상업적 대량 생산의 높은 가능성

을 가지고 있다. 일반적으로 티탄산화물 박막은 금속 티탄 (Ti) 타겟을 사용하여 아르곤 (Ar)과 산소 ( $O_2$ )의 혼합가스를 이용한 고주파 마그네트론 스퍼터링으로 박막이 제작될때 박막의 조성과 광학적 특성은 박막의 제작조건 즉 스퍼터 압력, 구동전력, 기판온도, 열처리온도 등에 따라 달라짐이 보고된 바 있지만 스퍼터조건에 따른 박막의 전기적 착색특성과 내구성에 대한 상세한 연구는 거의 수행된 바 없다.

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 박막의 스퍼터 제작조건인 진공도, 산소량 등의 변수가 티탄산화물 박막의 전기적 착색특성과 내구성에 미치는 영향을 분석 하였다.

## 2. 실험

티탄산화물 박막은 두께 0.7 mm 유리기판 위에 2000 Å의 두께와 면저항이 10 Ω인 ITO (indium tin oxide)가 증착된 유리기판 위에 티탄금속 타겟 (metallic titanium target, 순도 99.95 %, 직경 3 inch, 두께 0.125 inch, Pure Tech. Inc.)을 스퍼터링하여 제작하였다. 측정에 사용한 시료의 크기는  $2.0 \times 2.5 \text{ cm}^2$  로 절단하여 사용하였다. 기판에 증착되어지는 박막의 접착력 (adhesion)과 미세구조는 기판의 표면에 붙어있는 불순물의 영향이 크기 때문에 세척과정이 중요하다. 세척은 테트라클로로에틸렌 (tetrachloroethylene), 아세톤, 메틸알코올과 증류수에 넣어 초음파 세척을 약 20분간 한 다음 마지막으로 질소 가스를 사용하여 기판에 묻어있는 수분을 제거하였다.

그림 1은 티탄산화물 박막을 제작하기 위해 본 연구에서 설계 제작한 고주파 마그네트론 스퍼터링 박막 증착 장비의 개략도를 나타낸 것이다. 증착을 하기 전에 챔버 내부를 가열시켜 이물질들을 제거한 후 티탄 타겟의 산화층을 제거하기 위해 아르곤 분위기에서 약 20분간 스퍼터링을 하였다. 다음으로 세척한 기판을 RTP (Rapid Thermal Process)

진공조 (vacuum chamber)에 넣고 주 진공조의 진공에 가깝게 진공을 유지시켰다. 약 10분 후에 RTP 진공조내의 기판을 주진공조로 로딩하여 기판과 타겟의 위치를 보정한 후 기판의 회전수 (5 rpm)를 조절하여 증착을 하였다.

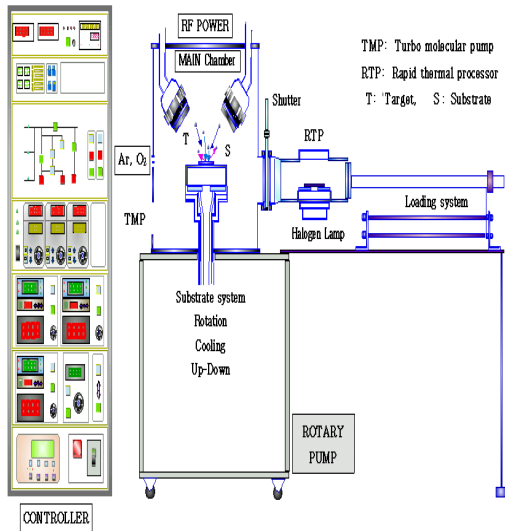


그림 1. Schematic diagram of rf reactively sputtering apparatus for the deposition of TiO<sub>2</sub> films.

초기에 로터리 펌프로 진공조내의 압력을 약  $10^{-3}$  torr 까지 조절 후 터보분자 펌프 (ATP900 HPC)를 이용해서 약  $10^{-6}$  torr까지 진공을 조절하여 초기 압력을 설정하였다. 설정된 압력에 고순도의 아르곤과 산소의 양은 MKS사의 질량흐름조절계 (mass flow controller)를 통해 진공조에 주입하고 고주파 구동 (RF power)은 300 W를 걸어주어 플라즈마 상태를 유지시킨 후 원하는 작업압력 ( $2.0 \times 10^{-3}$ ,  $5.0 \times 10^{-3}$  및  $1.0 \times 10^{-2}$  torr)에서 스퍼터링을 하였다. 이때 진공조에 주입되는 스퍼터 가스인 아르곤의 양은 300 sccm (standard cubic cm/min), 그리고 산소량은 0~25 sccm 까지 변화시켰다. 박막의 증착시간은 80분으로 하였다. ITO기판물질의 온도는 실온 (RT)으로 유지시키고 기판과 표적과의 거리

는 약 9 cm로 설정하였다. 박막의 두께는  $\alpha$ -step profilometer (Tenco instruments)을 이용하여 측정거리 2,000  $\mu$ m, 하중 15 mg의 조건에서 각 시료마다 10회 이상 측정하여 최대/최소값을 제외한 후 산술 평균하였다.

그림 2는 막의 착색(coloring)과 탈색(bleaching) 반응을 조사하기 위해 제작한 전기적 착색셀을 나타낸 것이다. 전기적 착색셀 내에서 티탄산화물 박막은 작동전극(working electrode)으로 사용하고, 백금은 반대전극(counter electrode)으로서 사용하였다. 티탄산화물 박막의 착색 면적은  $2.0 \times 2.5$  cm<sup>2</sup> 였으며 모든 전압은 SCE (saturated calomel electrode)에 대해서 측정하였다. 티탄산화물 박막을 착색과 탈색을 시키기 위해 Li<sup>+</sup> 이온원은 프로필린카보네이트 (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>)를 용매로 사용한 1 M 리튬퍼코러라이트 (LiClO<sub>4</sub>, 수분 0.1 % 함유)를 사용하였다. 이때 전해질은 착색셀 속에 질소 가스를 불어 넣어 포화된 산소를 정제하였다. 착색셀에서 티탄산화물 박막의 이온 주입과 추출 반응은 VersaStat (PAR, Model 263)을 사용하여 순환 전압전류법으로 전압을 +2.0 V에서 -2.0 V 그리고 다시 +2.0 V로 반복시켰으며 전위주사속도 (scan rate)는 50 mV/sec의 조건하에서 전압의 변화에 대한 전류를 측정하였다. 착색과 탈색의 사이클의 순환과정에 의해 전기적 착색성이 퇴화된 박막의 투과율 변화는 사이클이 반복 수행된 후 전해질 속에서 시료를 꺼내어 증류수로 세척하고 난 후, 질소를 불어 건조시켜서 분광광도계 (Kontron Inst, Uvikon 941 plus)로 파장 300~900 nm 영역의 투과율을 측정하였다. 측정이 끝난 시료는 다시 착색셀 속에 넣어서 사이클을 반복 수행시켰다. 산소량의 주입량에 따라 유리기판위에 제작한 티탄산화물 박막의 표면형상 변화는 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6330F)를 사용하여 시료에 수직인 방향으로 측정하였으며 이때의 측정 배율은 200,000배로 관찰하였다.

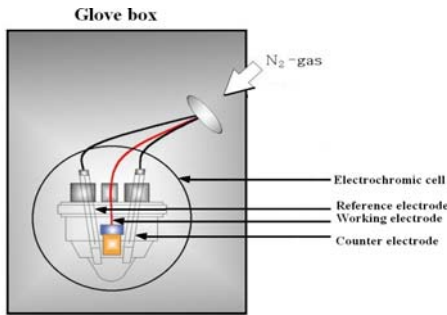


그림 2. Schematic diagram of electrochromic cell used for coloring and bleaching cycles.

### 3. 실험결과 및 논의

반응성 스퍼터링법은 화합물박막 (compound film)을 제작하는데에 광범위하게 사용되므로 스퍼터링 동안 표적 물질의 표면상태를 알 필요가 있다. 따라서 산소 주입양에 따른 티탄 표적물질의 증착률 변화를 조사하는 것은 대단히 중요하다.

그림 3은 진공조내의 일정한 작업압력에서 주입되는 산소량에 따른 티탄산화물 박막의 증착률 변화를 나타내었다. 진공조내에 주입되는 산소량의 증가에 따라 증착률은 감소하는 것을 알 수 있으며 저진공 ( $1.0 \times 10^{-2}$  torr)일수록 증착률은 낮다. 이러한 현상은 표적과 기관사이에 존재하는 각종 이온의 입자와 충돌 산란에 의해 스퍼터된 티탄 입자의 평균자유행로와 운동에너지가 감소하여 기관에 도달하는 티탄 입자수가 부족하여 기관위에서 증착이 잘 안되었기 때문이다. 또한 각각의 일정한 진공도에서 진공조내에 산소량이 증가함에 따라 박막 증착률이 급격하게 변하는 것을 알 수 있는데 이러한 원인은 산소량이 약 10 sccm 이하인 경우에는 아르곤의 양에 비해 산소의 양이 상대적으로 적어 티탄 표적 표면에 형성되는 산화물의 양이 적어 증착 속도가 빠른 금속 모드 증착률이 거의 유지되나 반면에 산소량이 약 10 sccm 이상 증가되면 티탄 표적 표면에 다량의 티탄 산화물층이 형성되어 순수 티탄 금속보다 높은 이차전자방출 때문에 프

라즈마 임피던스가 증가되어 티탄표적 표면에서는 충분한 스퍼터링 현상이 발생하지 못하여 증착속도가 느린 유전체 모드 증착률을 나타내는 것으로 판단된다 [14]. 따라서 진공조에 주입되는 산소량의 임계값이 약 10 sccm 이상의 영역에서는 기관에 증착된 물질이 금속에서 유전체로 전이가 일어난 것으로 해석 할 수 있다. 따라서 이 실험결과를 미루어 보아 각각의 일정한 작업압력에서 산소량의 임계치는 약 10 sccm 영역으로 판단된다.

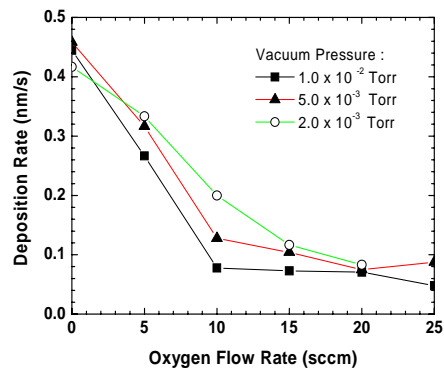


그림 3. Deposition rate for TiO<sub>2</sub> films as a function of O<sub>2</sub> flow rate at different working pressures.

한편 진공조에 산소량 5~25 sccm을 주입하여 진공도 변화( $1.0 \times 10^{-2}$  torr,  $5.0 \times 10^{-3}$  torr 그리고  $2.0 \times 10^{-3}$  torr)에 따라 실온에서 ITO 기관위에 티탄산화물 박막을 제작한 후 안정한 박막의 전기적 특성을 얻기 위해 순환전압전류 측정법으로 10 사이클 수행한 후 박막속에 주입 혹은 탈착되는 전하량을 착색 또는 탈색되는 동안 순환전류곡선의 면적비로 계산하여 분석한 결과, 진공도  $1.0 \times 10^{-2}$  torr 에서 산소량 10 sccm 와 15 sccm 에서 제작된 시료의 경우 잔류전하가 각각  $0.297 \text{ mC/cm}^2$ ,  $0.307 \text{ mC/cm}^2$  로 적게 누적되어 있어 박막의 성능이 우수한 것으로 평가되었다. 따라서 본 연구에서는 산소량 10~15 sccm와 진공도  $1.0 \times 10^{-2}$  torr 에서 제작한 시료의 막 특

성을 분석하였다. 일반적으로 착색과 탈색사이클이 수행되는 동안 착색동안 막속에 주입된 전하가 탈색되는 동안에 완전히 빠져나오지 못하고 박막속에 많이 잔류하면 막퇴화의 원인 [15]이 되는 것으로 알려져 있다.

그림 4와 그림 5는 진공조에 산소량 10~15 sccm을 주입한 후 진공도 변화에 따라 제작된 시료 (as-prepared), 착색된 시료(colored) 및 탈색된 시료 (bleached)의 투과율 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서의 특징은 전반적으로 산소량 10~15 sccm의 변화에 따라 투과율 변화는 그림 4의 (c)와 그림 5의 (e)와 (f)는 제외하고 큰 차이를 나타내지 않고 있다 (전기적 착색성이 거의 없는 상태임). 따라서 위 결과는 그림 4의 (a)와 (b) 그리고 그림 5의 (d)의 티탄 산화물시료는 전기적착색소자(glass / ITO /  $\text{WO}_3$  /  $\text{LiAlF}_4$  /  $\text{V}_2\text{O}_5$  / ITO)에서의 반대전극 (counter electrode)  $\text{V}_2\text{O}_5$  대신에  $\text{TiO}_2$ 로 대체하여 사용할 가능성이 있음을 의미한다. 즉 반대전극의 물질은 적당한 전하가 막 속에 주입과 탈착이 반복되어도 막이 거의 투명하게 되고 또한 투과율의 변화가 거의 없는 이온저장 특성을 가지고 있어야 한다. 그림 4와 그림 5의 결과로부터 시료 (a), (b) 및 (d)는 전하의 주입양에 무관하게 투과율의 변화가 거의 없으므로 반대전극으로써 더 적합함을 알 수 있다. 최근에는 반대전극의 성능과 내구성을 개선하기 위해 티탄산화물에 세륨산화물 ( $\text{CeO}_2$ )물질을 첨가시켜서 반대전극의 제작과 물성에 대한 연구가 광범위하게 수행되고 있다 [16-18].

그림 6은 진공조에 주입되는 일정한 산소량 15 sccm에서 작업압력변화 ( $1.0 \times 10^{-2}$  torr,  $5.0 \times 10^{-3}$  torr 및  $2.0 \times 10^{-3}$  torr)에 따라 제작한 티탄산화물 박막의 순환전압전류 곡선의 한 예를 나타낸 것이다. 초기 사이클 사이에서는 큰 전류변화가 발생하므로 안정된 상태가 될 수 있도록 10 사이클 후 전압전류 곡선을 측정하였다. 그림 6의 (g) 시료인 경우 저진공 ( $1.0 \times 10^{-2}$  torr)에서는

고진공 ( $2.0 \times 10^{-3}$  torr)에서 제작된 시료 보다 큰 환원 (착색) 피크 값 ( $-2.0$  mV;  $175 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )과 산화 (탈색) 피크 값 ( $-0.75$  mV;  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )을 나타냈으며, 고진공에서는 산화피크가 탈색되는 동안에 낮은 전압쪽 (왼쪽)으로 편이가 일어났다. 이것은 박막의 구조가 변하고 있음을 나타낸다. 즉 고진공에서 제작된 시료는 이온의 수송이 잘 일어나지 않으므로 착색과 탈색의 사이클 반복에 의해 막의 표면구조 변화가 일어났음을 알 수 있다. 본 연구에서는 작업압력에 따른 막의 구조에 대한 직접적인 측정은 하지 않았지만 저진공에서 시료가 제작될 경우는 낮은 운동에너지를 갖는 티탄입자는 평균자유행로가 감소하고 기판 표면에서의 표면이동도가 감소하여 결정격자를 형성하지 못하여 비정질 구조로 막이 형성되고 또한 조밀도가 떨어지는 것으로 사료된다.

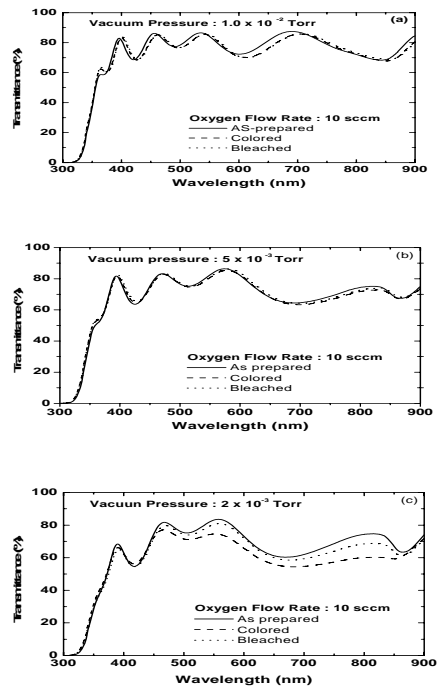


그림 4. Spectral transmittance of as-prepared, colored and bleached  $\text{TiO}_2$  films prepared on ITO-coated glass with different working pressures at 10 sccm  $\text{O}_2$  supply.

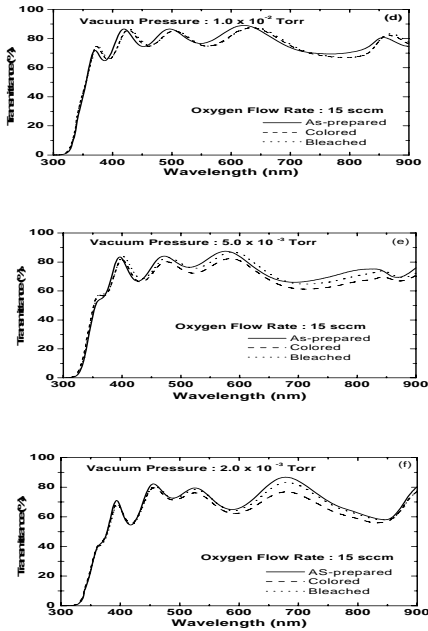


그림 5 Spectral transmittance of as-prepared, colored and bleached TiO<sub>2</sub> films prepared on ITO-coated glass with different working pressures at 15 sccm O<sub>2</sub> supply.

따라서 저진공에서의 큰 산화와 환원 피크값을 갖는 이유는 박막이 약간 인위적인 다공성막으로 형성되어 이온의 수송이 쉽게 이루어진 데에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

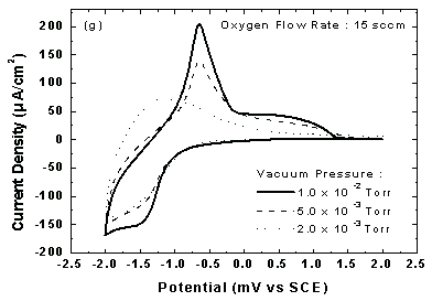


그림 6 Cyclic voltamograms of TiO<sub>2</sub> films prepared on ITO-coated glass with different working pressures

그림 7은 진공도  $1.0 \times 10^{-2}$  torr에서 진공조

내에 주입되는 산소량의 변화량에 따라 유리기판 위에 제작한 티탄산화물 박막의 표면형상 변화를 주사형 전자현미경으로 관찰 한 것이다. 사진에서 볼 수 있는 것처럼 티탄 산화물 박막의 표면형상은 산소량 10~15 sccm에서는 표면은 미세한 입자의 크기로 형성되고 다공성의 구조를 나타내고 있다. 그러나 산소량 20 sccm 이상의 영역에서는 표면 입자의 크기가 크게 증가하고 다공성막으로 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 산소량의 변화에 의한 박막의 표면구조 변화 때문인 것으로 판단된다.

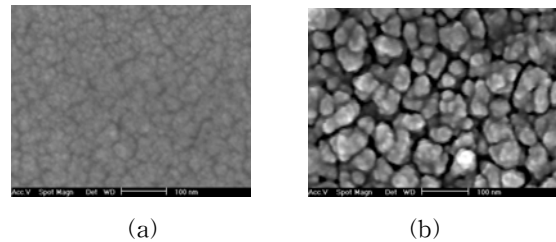


그림 7. SEM micrographs of TiO<sub>2</sub> films prepared on glass with various O<sub>2</sub> flow rates: (a) 10 - 15 sccm, (b) 20 sccm.

#### 4. 결 론

고주파 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용해서 진공조의 진공도와 주입되는 산소량을 변화시켜 제작한 티탄산화물 박막의 전기적 착색성을 분광광도계, 주사형 전자현미경, 순환전압전류 장치 등을 이용하여 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다. 진공도와 산소량을 변화시켜 제작된 박막의 증착률은 산소량이 증가될때 증착률의 급격한 감소를 보였는데 이것은 티탄 표적의 산화에 의해 스퍼터링이 감소하는 유전체 모드로의 변화가 나타난 것으로 확인되었다. 순환전압전류측정에서 저진공에서 제작된 시료의 환원과 산화피크가 고진공에서 제작된 시료보다 큰 것은 인위적인 다공성막이 형성되어 이온의 수송이 쉽게 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 산소주입량에 따른 막의 표면형상을 관찰

한 결과 산소량  $10 \sim 15$  sccm 영역에서 제작된 시료의 표면형상은 미세한 입자와 다공성막의 구조로 형성되어 있었다. 박막의 내구성은 실온에서 제작한 시료의 최적 조건인 진공도  $1.0 \times 10^{-2}$  torr, 산소량  $10 \sim 15$  sccm 에서 제작된 시료가 착색성이 약하고 동시에 착색과 탈색 순환사이클에 의한 내구성이 우수하여 전기적 착색소자에서의 반대전극으로서 적합함을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 2006학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음.

### 참 고 문 헌

1. C. G. Granqvist, E. Avendal. o and A. Azens, Thin Solid Films 442, 201 (2003).
2. K. D. Lee, Solar. Energy Mater. Solar. Cells 57, 21 (1999).
3. K. D. Lee, J. Korean Phy. Soc. 45, 447 (2000).
4. C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials (Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 1995).
5. K. D. Lee, J. Korean Phy. Soc. 38, 33 (2001).
6. K. D. Lee, J. Korean Phy. Soc. 46, 1383 (2005).
7. J. L. He and M. C. Chiu, Surface and Coating Technology, 127, 43 (2000).
8. S. R. Jiang, B. X. Feng, P. X. Yan, X. M. Cai, and S. Y. Lu, Appl. Surf. Sci. 174, 125 (2001).
9. A. Azenes and L. Kullman, Solar. Energy Mater. Solar. Cells 56, 193 (1999).
10. K. D. Lee, Thin Solid Films 302, 84 (1997).
11. G. Atanassov, R. Thielch and D. Popov, Thin Solid Films, 223, 288 (1993).
12. H. Kaneko, F. Nagao and K. Miyake, J. Appl. Phys. 63, 2 (1988).
13. C. M. Wang and S. Y. Lin, J. Solid State Electrochem 10, 255 (2006).
14. M. H. Suhail, G. Mohan Rao and S. Mohan, J. Appl. Phys. 71, 1421 (1992).
15. D. A. Wruck, M. A. Dixon, M. Rubin and S. N. Bogy, J. Vac. Sci. Technol, A4, 2170 (1991).
16. L. Kullman, A. Azens and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys 81, 8002 (1997).
17. F. E. Ghodsi, F. Z. Tepehan and G. G. Tepehan, Electrochimica, Acta 44, 3127 (1999).
18. C. O. Avellaneda, A. Pawlicka, Thin Solid films 335, 245 (1998).