



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

반응성 DC 스퍼터링에서 방전 전류  
및 산소 분압 변화에 의한  $\text{TiO}_x$   
박막 성장과 물성 연구

제주대학교 대학원

물리학과

김진수

2019년 7월

반응성 DC 스퍼터링에서 방전 전류  
및 산소 분압 변화에 의한  $TiO_x$   
박막 성장과 물성 연구

지도교수 서 혜 원

김 진 수

이 논문을 물리학 석사학위 논문으로 제출함

2019 년 7 월

김진수의 물리학 석사학위 논문을 인준함

심사위원장 \_\_\_\_\_ (인)

위 원 \_\_\_\_\_ (인)

위 원 \_\_\_\_\_ (인)

제주대학교 대학원

2019 년 7 월



Growth of  $\text{TiO}_x$  thin films with different discharge  
currents and oxygen partial pressures in a reactive  
DC sputtering

Jin-Soo Kim  
(Supervised by professor Hye-Won Seo)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for the  
degree of Master of Natural Science

2019 . 7 .

This thesis has been examined and approved.

.....  
Thesis director, Young-Hun Yu, Prof. of Physics  
.....

.....  
(Name and signature)

.....  
Date

Department of Physics  
GRADUATE SCHOOL  
JEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

List of Figures	iii
List of Tables	iv
SUMMARY	v
I. 서론	1
II. 이론	4
1. 반응성 DC 마그네트론 스퍼터링	4
1) 스퍼터링 방법	4
2) DC 스퍼터링	6
3) 반응성 스퍼터링	6
4) 마그네트론 스퍼터링	6
5) 금속 타겟의 모드 변화	7
2. X선 회절 분석법	9
3. 라만 분광법	11
4. X선 광전자 분광법	12
III. 실험 및 방법	15
1. 반응성 DC 스퍼터링 장치구성	15
2. TiO <sub>x</sub> 박막 형성	17
3. 박막의 특성 분석	19
1) 타겟의 모드와 플라즈마 상태 분석	19
2) 결정 구조 분석	19
3) 박막의 화학적 결합 상태 분석	20
4) 박막의 두께 측정	20
5) 박막의 전기적 특성 분석	20

IV. 결과 및 고찰	21
1. 타겟의 모드와 플라즈마 상태 분석	21
2. TiO <sub>x</sub> 박막의 결정특성 분석	26
1) X선 회절 스펙트럼 분석	26
2) 라만 분광 스펙트럼 분석	30
3. 박막의 화학적 결합 상태 분석	32
4. TiO <sub>x</sub> 박막의 두께 측정	37
5. TiO <sub>x</sub> 박막의 전기적 특성 분석	37
V. 결론	39
참고문헌	41

## List of Figures

Fig. 1. Various application fields by characteristics of titanium dioxides.....	3
Fig. 2. Schematic diagram of sputtering process.....	5
Fig. 3. Schematic diagram of Bragg's law.....	10
Fig. 4. Schematic diagram of X-ray photoelectron method.....	14
Fig. 5. Schematic diagram of reactive DC magnetron sputtering system.....	16
Fig. 6. Growth conditions of $\text{TiO}_x$ thin film depending on the oxygen flow and discharge current: (a) average discharge voltage and target impedance, (b) sputtering pressure.....	23
Fig. 7. Discharge voltage with growth time.....	25
Fig. 8. XRD spectra: (a) A1, A2, and A3, (b) B1, B2, and B3. Inset # of JCPDS CARD.....	28
Fig. 9. XRD intensity(black points) and FWHM(blue points) of the peak at cubic $\text{TiO}$ (200).....	29
Fig. 10. Raman spectra: (a) A1, A2, and A3, and (b) B1, B2, and B3.....	31
Fig. 11. XPS spectra of Ti 2p in grown $\text{TiO}_x$ thin films.....	33
Fig. 12. XPS Results: Ti composition ratio with different film growth conditions.....	35
Fig. 13. Cross-sectional SEM images of A1, A2, A3(B1), and B2.....	38

## List of Table

Table. 1. The growth conditions of the TiO <sub>x</sub> thin films. ....	18
Table. 2. XPS Results with configurations for each phase. ....	35
Table. 3. Results of Charge carrier concentration and Sheet resistance by Hall effect measurement. ....	38



## SUMMARY

Titanium oxide ( $\text{TiO}_x$ ) have a various physical and chemical properties with a reactive nature, which is controlled by crystallinity and stoichiometry. The growth of  $\text{TiO}_x$  thin films with various oxygen contents has mainly been accomplished by varying the ratio of argon to oxygen partial pressure during the sputtering process. However, the reactive gas, oxygen, in a DC sputtering process is known to poison the metal target surface by oxidation. The oxidation degree of the target also influences the plasma discharge mode and thus the oxygen content and crystal structure of the metal oxide thin films. Therefore, in order to grow with controllable stoichiometry and crystallinity of the titanium oxide thin films, it is necessary to understand the relationship between the oxidized condition of the target and the thin film growth condition.

In this study, titanium oxide ( $\text{TiO}_x$ ) thin films were grown under the constant current mode in reactive DC sputtering methods. The reactive oxygen gas flow was adjusted along with the plasma discharge current in order to achieve wide range of the target impedance which is a good indicator of the target oxidation. The oxidized condition of titanium target was identified with the change in the plasma discharge parameter by monitoring the discharge voltage and target impedance. The crystal structural properties of the thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The chemical bonding structure and oxygen content of the  $\text{TiO}_x$  thin films measured by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Furthermore, the electrical transport property was studied by Hall effect measurement.

Thin films grown in metal mode or transition region with relatively lower

target impedance form the cubic TiO crystal structures containing amorphous titanium oxides while those in the oxidation mode form the amorphous TiO<sub>x</sub> thin film. In addition, the crystal size and crystallinity of the thin film increases with a lower target impedance. The TiO<sub>x</sub> thin films grown in the metallic mode and transition region include a multiple mixed phases of metallic Ti, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, and the thin film formed in the oxidation mode shows only TiO<sub>2</sub> phase. Consequently, as the oxygen content of TiO<sub>x</sub> decreases and the discharge current increases, the target impedance is suppressed but metallic phases of Ti, TiO, and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is developed. Furthermore, the electrical properties of the TiO<sub>x</sub> thin films indicate a p-type characteristics with a various charge carrier concentration and sheet resistance depending on the oxygen contents.

## I. 서론

티타늄 산화물( $TiO_x$ )은 결정성 및 조성비에 따라 다양한 물리적, 화학적 특성을 갖는 반도체 물질로 알려져 있다.  $TiO_2$ 는 광촉매 반응을 통해 주위의 물과 반응하여 수산화 라디칼을 생성하며, 유기물 및 오염 물질에 대한 분해력이 우수하며 공기 중 유해 물질 분해 및 수질 정화 등 환경 문제에 있어서 응용 가능성이 광범위하여 가장 많이 연구되고 있다 [1, 2]. 또한 광학적 코팅소재로 다양한 분야에 적용되고 있으며, n 형 반도체 특성을 이용한 차세대 반도체 소자로써의 응용 연구도 꾸준히 진행되고 있다 [3-5]. Fig. 1은  $TiO_2$ 의 특성에 따른 다양한 응용 분야를 보여준다.

$TiO_x$ 는 산소 조성비에 따라 적외선 영역에서 자외선영역까지 넓은 범위의 에너지 밴드 갭(band gap)을 나타내며, 높은 굴절률과 투과율을 보여준다 [6-7].  $Ti_NO_{2N-1}$  (N 정수)는  $TiO_2$ 와 비교하여 높은 전도성을 나타내며 빛, 온도 등 외부 자극에 의해 금속 또는 절연체로의 저항 스위칭이 발생하여 메모리 및 스위칭 디바이스의 반도체 물질로써 응용이 가능하다 [8, 9].

$TiO_2$ 는 일반적으로 n형 반도체 특성을 나타내는 것으로 알려져 있는 반면,  $Ti_NO_{2N-1}$ 은 p형 반도체 물질 특성을 나타내는 것으로 최근 보고되었다 [10, 11].  $TiO_x$ 는 조성비와 결정성에 따라 다양한 전기적, 광학적 특성을 가진 물질로,  $TiO_x$ 의 성장에 관한 연구 개발은 산업적 응용 면에서 중요한 가치를 지닌다.

$TiO_x$  박막 성장 방법으로는 간단한 공정 과정을 통해 대면적의 박막의 형성이 가능한 sol-gel 방식을 비롯한 화학 기상증착법(chemical vapor deposition)이 널리 이용되어왔다. 그러나 화학 기상증착법으로 형성된 박막의 낮은 내구성 및 고온에서 후 열처리의 어려움 등의 문제점이 있다 [12]. 따라서 고품질의 균질한 박막의 형성을 위한 방법으로 스퍼터링 방법 및 아크 플라즈마증착법(arc plasma deposition) 등의 물리 기상증착법(physical vapor deposition)이 활용 되고 있다 [13]. 그 중에서 반응성 DC 스퍼터링 방법은 스퍼터링 가스와 반응성 가스 유량 조절을 통해 금속 산화물 박막을 성장시키는 방법으로, 성장속도와 결정 특성의 제어가 편리한 장점이 있다. 반면, 박막 성장 조건에 따라 반응성 기체와 금속 타겟 표면의 산화 반응에

의한 금속 모드-전이 영역-산화 모드로의 타겟 상태 변화 및 플라즈마 방전 모드 변화가 발생한다 [14]. 따라서, 티타늄 산화물 박막의 산소 함량을 선택적으로 조절하여 성장시키기 위해 박막 성장 조건에 따른 타겟의 산화 상태 및 플라즈마 방전 모드 변화와 결과적으로 형성되는 박막 조성비 사이의 관계에 대한 이해가 필요하다.

본 연구에서는 플라즈마 방전 전류와 반응성 가스 유량을 변화시키며 정 전류 모드 반응성 DC 스퍼터링 방법으로 다양한 산소 조성비를 갖는  $TiO_x$  박막을 성장시켰으며, 박막 성장 과정에서 플라즈마 방전 변수의 변화에 따른 타겟 표면 산화의 영향과 반응성 가스 유량 변화 조건에서 타겟의 금속-산화 모드 전이를 조사하였다. 또한 형성된 박막의 구조적 특성과 전기적 특성에 대해 분석하였다.  $TiO_x$  박막의 결정 특성 분석은 X선 회절(X-ray diffraction) 및 라만 분광(Raman spectroscopy) 스펙트럼을 이용하여 분석하였으며, 화학적 결합 특성은 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)을 사용하여 조사하였다. 또한 Hall 효과 측정법을 통해 박막의 전기적 특성을 분석하였다.

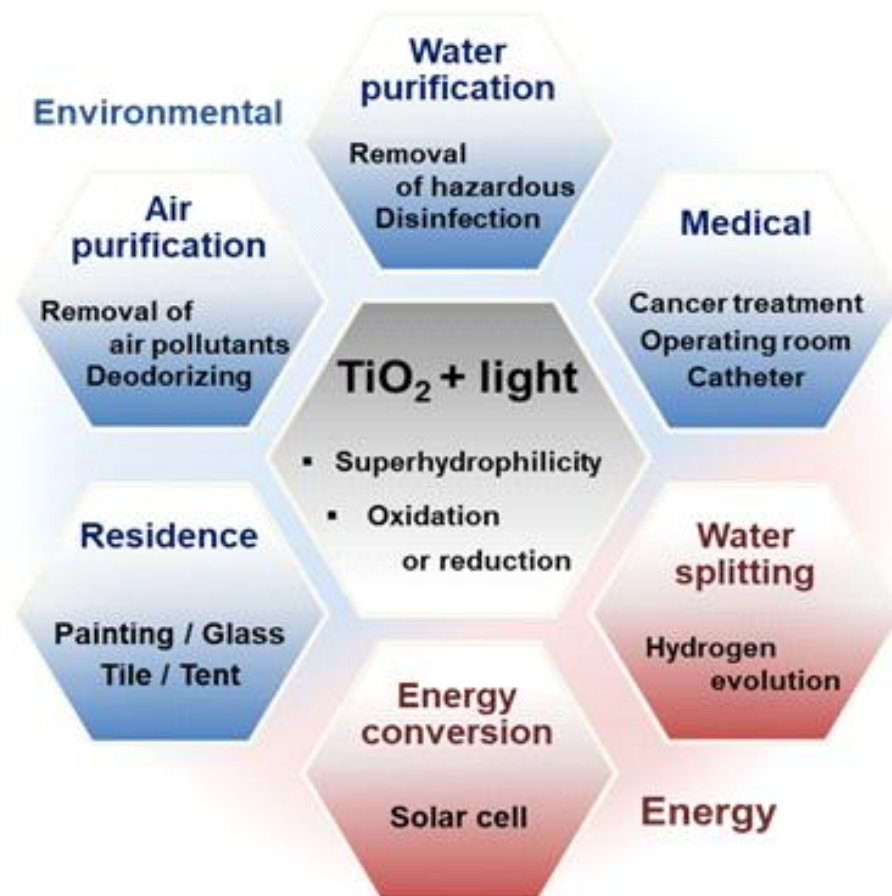


Fig. 1 Various application fields by characteristics of titanium dioxides.

## II. 이론

### 1. 반응성 DC 마그네트론 스퍼터링

#### 1) 스퍼터링 방법

스퍼터링은 1852년 Grove에 의하여 처음 발견되었으며, 이온과 같은 높은 에너지를 가진 입자를 타겟에 충돌시켜 입사된 입자로부터 운동량을 타겟 입자에 전달하는 과정을 통해 에너지를 얻어 방출된 타겟 입자가 기판에 증착하도록 하는 물리기상증착방법 중 하나이다 [15].

스퍼터링 방법은 물리증착 방법 중에서 응용성이 가장 뛰어나며, 금속, 합금, 절연체 등 여러 가지 박막의 형성에 광범위하게 사용되고 있다 [16]. 또한 스퍼터링은 다른 증착 방법에 비해 비교적 낮은 온도에서 증착이 가능하므로 증착 층과 기판 사이의 열적 확산이나 기판의 구조변화를 방지할 수 있고, 열팽창 계수의 차이에 의하여 잔류응력을 감소시키므로 기판 물질의 선택 폭이 넓다 [17].

Fig. 2는 타겟 표면에서 외부입자 충돌에 의한 스퍼터링 현상을 나타낸 그림이다. 스퍼터링을 이용한 박막 제조에는 일반적으로  $10^{-4} \sim 10^{-7}$  Torr 범위의 진공도가 요구된다. 타겟(증착물질의 원료)은 기판과 함께 진공 챔버 내에 위치하며, 스퍼터링 가스로 불활성 기체를 진공 챔버 내부로 주입시킨 후 타겟과 기판 사이에 전기적 방전을 발생시켜 플라즈마를 형성시킨다.

스퍼터링에는 주로 양의 이온을 형성하는 불활성 기체를 사용한다. 타겟에 전기장을 인가해줌으로써 양의 이온을 가속하기가 쉽고, 타겟에 충돌하기 전 타겟에서 방출되는 Auger전자에 의하여 중성화 되어 중성 원자 상태로 충돌하기 때문이다. 이렇게 형성된 플라즈마의 양이온들이 타겟과 충돌할 때 타겟 물질로부터 튀어나온 원자, 이온, 분자들의 기체상이 기판에 도달하여 증착이 이루어지며, 기판에 도달하는 입자는 플라즈마 및 기판의 상태 등에 따라 다양한 형태의 결정구조를 가지게 된다.

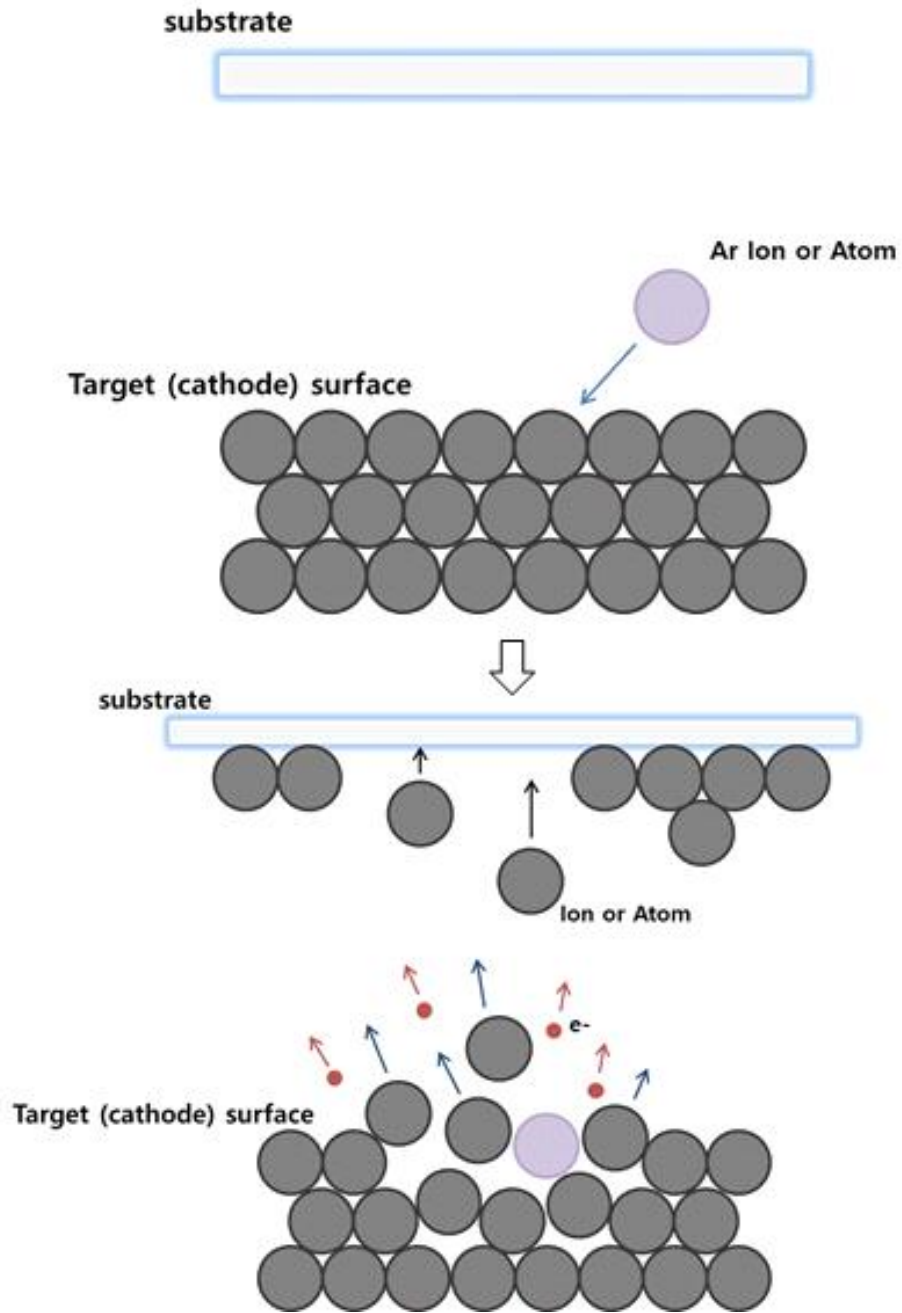


Fig. 2 Schematic diagram of sputtering process.

## 2) DC 스퍼터링

DC 스퍼터링은 DC 전력 공급 장치를 이용하여 스퍼터링 플라즈마를 형성시키는 방법이며 장치의 구조가 간단하여 가장 일반적으로 사용되는 스퍼터링 방식이다. 박막의 성장 속도가 여러 종류의 타겟 물질에 대해서 거의 일정하며, 방전 변수와 박막의 두께가 거의 정비례하여 성장 조건의 조절이 쉽다. 또한 형성된 박막의 균일도가 높으며, 높은 에너지를 사용한 증착 방식으로 밀착 강도가 높은 특징을 갖는다. 반면 타겟으로 사용 가능한 물질이 금속으로 한정되며, 증착 공정에 스퍼터링 가스의 높은 압력을 필요로 하는 단점이 있다 [18].

## 3) 반응성 스퍼터링

스퍼터링을 이용하여 화합물 박막을 형성하는 방법으로는 원하는 조성비로 이루어진 화합물 타겟을 사용할 수 있다. 하지만 타겟을 구성하는 원소들의 스퍼터링 되는 정도가 각각 다르므로 증착된 박막과 화합물 타겟의 조성비를 일치시키기는 어렵다. 따라서 금속 타겟을 이용하여, 박막 성분 중 하나 이상을 반응성 기체로부터 공급받아 타겟 물질과 반응시켜 다양한 조성의 박막을 증착하는 방법을 사용한다. 이를 반응성 스퍼터링이라고 한다.

반응성 스퍼터링을 통해 형성된 박막은 어떠한 타겟 물질을 사용하여도, 반응성 가스의 입자가 금속 박막에 섞여있는 고용체 합금(solid solution alloy), 화합물(compound) 또는 둘의 혼합물 형태로 형성된다 [16, 19].

## 4) 마그네트론 스퍼터링

마그네트론 스퍼터링은 타겟에 영구자석을 설치하여 타겟 표면과 평행한 방향으로 자기장을 발생시킨다. 이러한 구조는 타겟에 이온이 충돌하여 발생하는 2차 전자에 의해 플라즈마 방전을 유지 한다 [20]. 마그네트론 스퍼터링에서 전자는 로렌츠 힘을 받아 선회(gyration)운동을 하며 가속되어 나선운동을 하게 된다. 이러한 영향으로 타겟 근처에서 전자가 벗어나지 못하고 선회운동하기 때문에 타겟 표면에 근



접한 위치에서 플라즈마가 형성되고, 타겟의 이온화가 증가한다 [21]. 따라서 스퍼터링 효율이 증가하고, 증착 속도가 향상된다. 또한 스퍼터링 공정 압력을 낮출 수 있으며 기판의 가열이 줄어드는 특징을 갖는다. 반면 자기장의 영향으로 인하여 자기력선이 직선에 가까운 곳에서 타겟의 스퍼터링 현상이 활발해지기 때문에 타겟의 소모가 균일하지 않다 [18].

#### 5) 금속 타겟의 모드 변화

일반적으로 반응성 스퍼터링은 금속 원소의 산화 박막을 만드는 데 널리 이용된다. 스퍼터링 되는 기체상의 타겟 물질 원자와 반응성 가스는 챔버 안의 기압이 낮아 원자들의 직접 충돌에 의한 반응이 발생하기 어렵기 때문에 기체상에서는 거의 반응이 일어나지 않는다. 따라서 주요한 화학 반응은 챔버 내부 표면과 타겟 표면에서 발생하게 된다. 타겟 표면에서 발생한 화학 반응에 의하여 화합물 층이 형성되며, 형성된 층은 금속 타겟과 다른 물리적 특성을 갖는다.

타겟 표면의 화합물 층 형성 여부에 따라 타겟의 상태는 두 가지로 구분될 수 있다. 이를 각각 금속 모드(Metallic mode)와 산화 모드(Poisoned mode)라고 하며 이 두 과정의 중간 단계를 전이 영역(transition region)이라고 한다 [14]. 일반적으로 금속 타겟 표면의 2차 전자 방출 수율이 반응성 가스와 화학 반응을 통하여 화합물 층이 형성된 타겟 표면보다 매우 큰 값을 갖게 되고, 타겟의 산화 정도에 따라 2차 전자 방출량 변화의 영향으로 타겟 임피던스의 급격한 변화가 발생한다 [22]. 일정한 플라즈마 방전 조건에서 반응성 가스의 주입은 타겟의 모드 변화를 발생시키며, 플라즈마 방전 전압은 타겟 임피던스의 함수로 타겟 산화 정도에 의해 변화 된다. 따라서 타겟 임피던스는 반응성 스퍼터링 방법에서 타겟의 모드 변화와 형성되는 플라즈마의 성분을 제어할 수 있는 중요한 요소이다 [23].

화합물 층의 형성은 반응성 가스 유량, 펌핑 속도, 플라즈마 방전 전류 등에 의존한다. 특히 반응성 가스 유량이 증가할 때 타겟 표면에서 형성되는 화합물 층의 면적은 증가하게 되며 그에 따라 금속 모드에서 산화 모드로의 타겟 상태의 전이가 일어나고, 플라즈마 방전 상태가 변하게 된다. 이러한 증착 조건의 변화는 압력변화 특징을 통하여 확인할 수 있다. 금속모드에서 챔버 내부로 유입되는 대부분의 반응

성 가스는 스퍼터링 된 타겟 원자에 의하여 챔버 내부 표면으로 화학 흡착되거나 타겟 표면에서 화합물 형성 반응에 사용되어 반응성 가스의 분압이 매우 낮아진다. 하지만 타겟 표면이 화합물 층으로 완전히 변화된 이후에는 화합물 층 형성 및 타겟 원자에 의한 흡착이 감소하여 챔버 내부로 유입된 반응성 가스 유량에 해당하는 분압을 회복하게 된다 [24, 25].

반응성 스퍼터링 방식에 의한 박막 증착과정에서, 플라즈마의 방전은 주로 2차 전자 방출(Secondary electron emission; SEE)에 의해 이루어진다. 또한, 타겟이 방전 되기 위해 필요한 최소 방전 전압은 다음의 관계를 갖는다 [26].

$$V_{discharge} = \frac{E_{ion}}{\gamma_{SEE}\epsilon_i\epsilon_e}$$

여기서  $E_{ion}$ 는 이온화 에너지,  $\epsilon_i$ 는 이온 수집 효율,  $\epsilon_e$ 는 최대 이온 수의 분율 그리고  $\gamma_{SEE}$ 는 유효 2차 전자 방출 수율을 의미한다. 따라서 플라즈마 방전 전압은 2차 전자 방출 수율과 반비례 관계를 가지며, 이는 타겟 물질과 반응성 가스와 상호작용에 의한 타겟 표면의 변화와 밀접한 관계가 있다. 반응성 가스는 타겟 물질과 반응을 통해 타겟 표면에 화합물 형성을 유발하며, 플라즈마의 조성을 변화시킴과 동시에 2차 전자 방출 수율의 변화를 가져온다. 따라서 방전 전압의 모니터링을 통해 타겟의 표면의 상태의 변화를 예측할 수 있다.

## 2. X선 회절 분석법

X선 회절계(X-ray diffraction; XRD)는 분석 물질에 X선을 조사하여 결정 평면에서 일어나는 회절상을 이용하여 물질의 결정성을 분석하는 장비로 분석 물질의 결정 구조에 따라 X선 회절 무늬가 서로 다르기 때문에 화합물의 정성 분석 및 정량 분석을 할 수 있다.

Fig. 3은 결정격자 평면에 의해 반사된 X선의 경로를 나타내었다. 반사된 X선의 경로차가 입사한 X선 파장의 정수배를 나타내는 X선은 보강간섭효과에 의해 강해진다. 이러한 현상을 회절현상이라고 하며, 회절 현상이 발생하는 경우 입사하는 X선의 파장  $\lambda$ , 입사각  $\theta$  및 격자 평면 간격  $d$  사이에는 다음과 같은 관계를 나타낸다.

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

이 관계식을 브래그 법칙(Bragg's law)이라고 부르며, 회절 된 X선이 검출되는 각도와 세기는 물질에 따라 고유한 회절 스펙트럼을 나타내므로 X선 회절계를 통해 측정된 박막의 회절 스펙트럼과 비교를 통해 박막의 결정구조, 결정성 등을 분석할 수 있다.

또한, X선 회절 피크의 세기와 반폭치(full width at half maximum; FWHM)의 조사를 통해 박막을 구성하는 결정입자 크기의 정량 분석이 가능하다. 박막의 결정입자 크기는 다음과 같은 관계를 갖는다 [27].

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

이 관계식을 Scherrer 방정식이라고 부르며 여기서,  $k$ 는 형상 계수(일반적으로 0.9),  $\lambda$ 는 X선의 파장,  $\beta$ 는 최대 세기를 갖는 피크의 반폭치,  $\theta$ 는 피크의 위치를 의미한다.

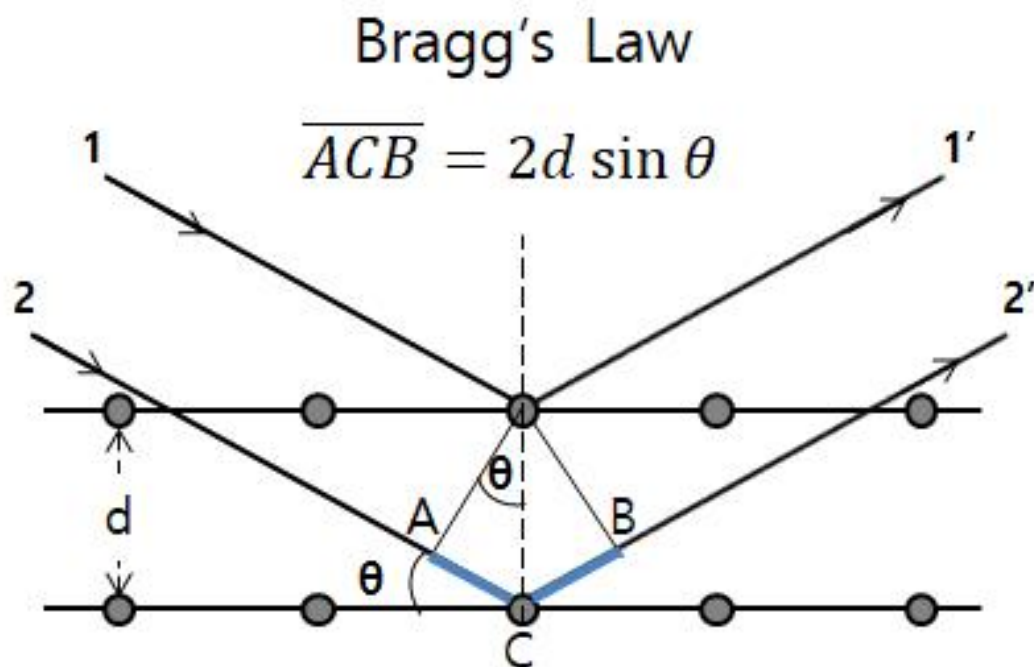


Fig. 3 Schematic diagram of Bragg's law.

### 3. 라만 분광법

빛이 어떤 매질을 통과할 때 빛의 파장을 변화시켜 빛의 일부는 진행 방향에서 이탈하여 다른 방향으로 진행하는데, 이러한 현상을 산란(scattering)이라 한다. 이때 산란된 빛은 원래의 에너지를 그대로 가지고 있거나, 원래의 에너지보다 크거나 작은 에너지를 갖는 경우도 있다. 산란된 빛 중 원래 에너지를 유지하면서 산란되는 과정을 레일리 산란(Rayleigh scattering) 또는 탄성 산란(elastic scattering)이라 하고, 에너지가 변화하면서 산란되는 과정을 라만 산란(Raman scattering) 또는 비탄성 산란(inelastic scattering)이라고 한다. 입사한 빛의 에너지를  $E_i = h\nu_i$ 라 하고 산란된 빛의 에너지를  $E_s = h\nu_s$ 라 하면 다음과 같은 관계를 만족한다.

- 입사한 빛이 에너지를 잃는 경우

$$E_i = E_s + \Delta E$$

$$\Delta E = E_i - E_s = h\nu_i - h\nu_s = h(\nu_i - \nu_s)$$

- 입사한 빛이 에너지를 얻는 경우

$$E_i = E_s - \Delta E$$

$$\Delta E = E_s - E_i = h\nu_s - h\nu_i = h(\nu_s - \nu_i)$$

따라서 매질 내에서 격자 진동으로 인해 변화된 에너지는 입사된 빛과 산란된 빛의 에너지 차이와 같다. 빛이 매질에 입사되었을 때 포논(phonon)에 의해서 입사된 빛의 에너지 일부가 흡수 되는 경우 스토크스 라만 산란(Stokes Raman scattering)이라고 하며, 매질 내에 존재하고 있던 포논의 에너지가 입사된 빛의 에너지와 결합하는 경우 안티 스토크스 라만 산란(Anti-Stokes Raman scattering)이라고 한다. 물질이 흡수 또는 방출하는 에너지는 각 매질을 구성하는 분자 구조와 밀접한 관계를 가지며, 각각 다른 고유한 진동 모드(vibration mode)를 갖는다 [28]. 따라서 라만 산란 현상을 분석하면 물질의 분자 구조를 확인할 수 있다.

라만 분광법에서는 산란되는 빛이 레일리 산란과 비교해 얼마만큼 에너지를 얻거

나 잃었는지를 조사함으로써 분자의 진동에너지를 측정한다. 따라서 스펙트럼은 산란된 빛이 레일리 산란에 대하여 얼마나 차이를 나타내는지를 라만 이동(raman shift)으로 표시하며, 이 라만 이동은 분자의 진동 주파수를 의미한다. 일반적으로 실온에서는 바닥 상태에 있는 분자의 수가 진동 여기 상태에 있는 분자보다 많기 때문에 스토크스 산란 효과가 더 우세하여 라만 스펙트럼의 측정은 주로 스토크스 효과의 측정에 의해 이루어진다.

#### 4. X선 광전자 분광법

X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)은 박막의 표면층 분석에 널리 사용 되는 분석 방법으로 박막 표면의 구성 원소, 조성비, 화학적 결합 상태 및 물질간의 상호 결합에 의해 나타나는 표면 특성 등을 분석하는 데 주로 사용된다.

일정한 에너지를 갖는 X선을 박막에 조사하면 광전효과에 의해 박막 표면의 구성 물질로부터 광전자들이 방출된다. 이 광전자들의 운동에너지를 측정하면 광전자를 물질로부터 방출시키기 위해 필요한 에너지인 결합에너지(Binding energy; BE)를 알 수 있다. Fig. 4는 X선 광전자 분광법의 원리를 간략하게 나타내었다. 물질 내에서 전자의 결합에너지는 에너지 보존법칙에 의하여 다음의 식으로 계산된다.

$$BE = h\nu - KE - \Phi$$

여기서  $h\nu$ 은 조사된 X선의 에너지,  $KE$ 은 방출된 광전자의 운동에너지,  $\Phi$ 은 분광계의 일함수를 의미한다. 원소에 에너지가 전달되어 전자가 들뜬 상태로 거리가 계속해서 멀어지게 되면 원소와 전자 사이의 결합 에너지가 0이 되는 지점에 도달하게 되고, 원소의 외부로 방출되며, 이러한 지점을 페르미 준위(Fermi level)라고 부른다. 따라서 결합에너지는 페르미 준위부터 전자가 위치해있던 전자 궤도의 에너지 준위 사이의 에너지 차이이며, 원자핵의 양성자 개수에 의해 결정되기 때문에 각 원소의 고유한 특성으로 나타난다. 이러한 결합 에너지 측정으로 박막 내에 존재하는 원

소를 구분할 수 있다.

원소들은 원자의 결합상태 및 격자 자리 등에 따라 결합 에너지가 조금씩 변화한다. 특히 원자의 결합 상태의 경우, 분자 내의 전기음성도가 큰 원자가 전기음성도가 작은 원자의 전자 밀도를 감소시킨다. 따라서 전기음성도가 작은 원자의 전자 간의 척력은 줄어들고 원자핵은 전하량이 변하지 않은 상태이기 때문에 핵심전자를 더 끌어당기게 되어 결합 에너지가 증가하게 된다. 이를 화학 이동(chemical shift)이라고 한다 [39]. 고분자 박막의 스펙트럼은 화학적 결합에 따른 결합에너지의 변화로 여러 피크의 중첩형태로 나타나며, 이 피크를 역 필터링(deconvolution)하여 화학 결합의 종류를 분석할 수 있으며, 각각의 피크가 갖는 면적의 적분 비를 통하여 박막을 구성하고 있는 비율을 정량적으로 계산할 수 있다.

일반적으로 사용되는 X선에 의하여 방출된 광전자는 수 나노미터 이내의 거리에서 비탄성 충돌을 하며 에너지를 잃게 된다. 더 깊은 위치에서 방출되는 전자는 표면까지 도달하지 못하고 에너지를 잃어 검출되지 않는다. 고체 박막의 경우 약 5 nm정도 깊이까지 측정되며, 이러한 특징으로 인하여 표면 분석법이라고 불리며, 검출 가능 깊이보다 깊은 박막 내부의 조성을 분석하는 것은 불가능하다 [30].

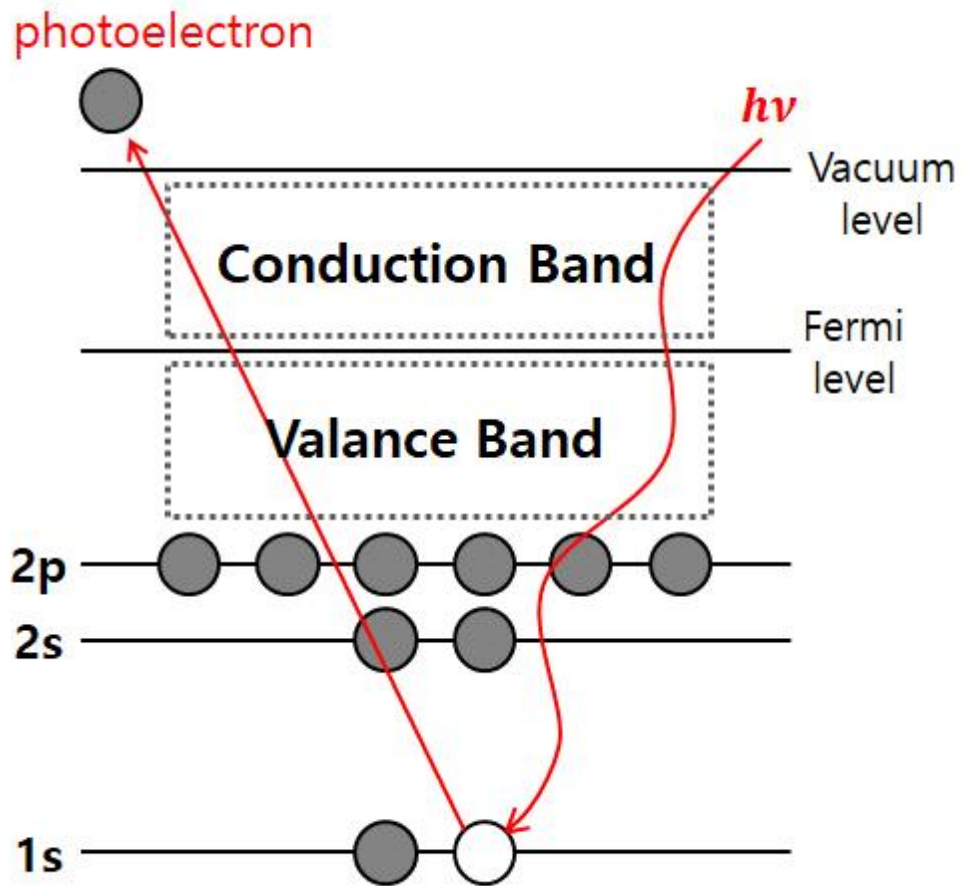


Fig. 4 Schematic diagram of X-ray photoelectron method.



### III. 실험 및 방법

본 연구에서는 플라즈마 방전 변수 및 박막 성장 조건의 변화와 결과적으로 형성된 박막의 산소 함량 및 물리적 특성 사이의 연관성을 조사하였다. 다양한 조성비를 갖는  $\text{TiO}_x$  박막 성장은 반응성 DC 스퍼터링 시스템을 통해 이루어졌다.  $\text{TiO}_x$  박막의 결정 특성 분석은 X선 회절 및 라만 스펙트럼을 이용하였으며, 화학적 결합 구조와 산소 함량의 변화는 X선 광전자 분광법을 사용하여 조사하였다. 또한 Hall 효과 측정법을 통해 박막의 전기적 특성을 분석하였다.

#### 1. 반응성 DC 스퍼터링 장치구성

Fig. 5는  $\text{TiO}_x$  박막 형성에 사용한 반응성 DC 스퍼터링 장치 개략도이다. 그림에서 보여주는 것과 같이 '코리아 배큘'에서 제작한 네오디뮴(Nd-Fe-B) 영구 자석체를 이용한 DC 마그네트론 스퍼터링 건을 사용하여 플라즈마를 발생시켰으며, 기관홀더에 연결된 할로겐 램프 히터를 통해 박막 성장 시 기관의 온도를 조절하였다. 또한 챔버 하부 포트에 연결된 스퍼터링 건과 샘플홀더를 상부 포트에 수직으로 배치하여 타겟-기관 사이 거리를 조절하였으며, 타겟과 기관 사이에 위치한 셔터를 통해 플라즈마를 차단하여 박막 성장 시간을 제어하였다. 진공펌프로는 오일 로터리 펌프(oil rotary pump)와 터보 분자 펌프(turbo molecule pump)를 사용하였다. 스퍼터링 가스와 반응성 가스의 유량은 유량계(mass flow controller; MFC)로 제어하였으며, 진공도 측정은  $10^{-3}$  Torr까지 범위에서 컨벡션 게이지(convection gauge)를,  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Torr의 범위에서는 이온 게이지(ion gauge)를 사용하여 측정하였다.

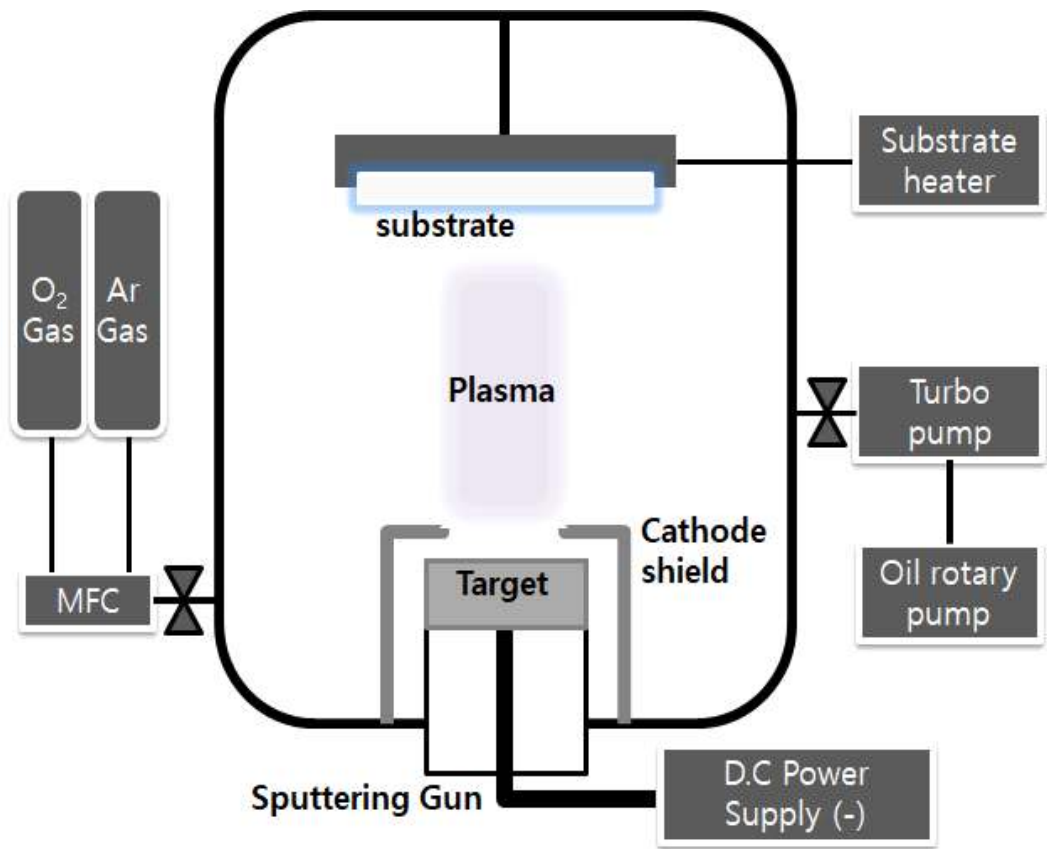


Fig. 5 Schematic diagram of reactive DC magnetron sputtering system.

## 2. TiO<sub>x</sub> 박막 형성

TiO<sub>x</sub> 박막을 성장시키기 위하여 정전류 모드 반응성 DC 스퍼터링 방법이 사용되었다. 기판으로 소다 석회 유리(soda-lime glass, 20×20×0.5 mm)를 사용하였으며, 기판 표면 위의 유기물 등의 오염물질을 제거하기 위하여 아세톤 용액에서 10분, 에탄올 용액에서 10분, 증류수에서 10분 간 초음파 세척기를 사용하여 세척 후 질소 가스를 사용하여 기판 표면의 잔류 수분을 제거하였다. 타겟은 2 inch 금속 Ti 디스크(99.995 %)를 사용하였으며, 타겟과 기판 사이의 거리는 40 mm로 유지하였고, 박막이 성장하는 동안 기판의 온도는 200 °C로 유지되었다. 스퍼터링 가스와 반응성 가스로는 Ar 및 O<sub>2</sub> (99.999 %)가 사용되었으며, Ar 가스의 유량은 8 sccm을 유지하였다. 챔버 내부 잔여 산소기체에 의한 타겟 표면 산화막 형성 영향을 제거하기 위하여 박막 성장 전 Ar 가스 주입 후 예비스퍼터링(pre-sputtering)을 시행하였다. 티타늄 산화물 박막의 성장 조건에 따른 타겟 모드 및 플라즈마 방전 모드와 형성된 TiO<sub>x</sub> 박막 조성비 사이의 관계를 조사하기 위해 플라즈마 방전 전류와 반응성 가스 유량을 조절하여 두 그룹의 박막을 성장시켰다. Table 1과 같이 TiO<sub>x</sub> 박막은 반응성 가스 유량을 1 sccm로 고정하고, 플라즈마 방전 전류를 0.36 A에서 0.42 A까지 변화시킨 A그룹과, 방전 전류를 0.42 A로 유지하고, 반응성 가스 유량을 1.0 sccm에서 1.4 sccm까지 변화시킨 B그룹으로 나누어 5분간 성장시켰다.

Table. 1 The growth conditions of the TiO<sub>x</sub> thin films.

	Group A			Group B		
	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Current(A)	0.36	0.39	0.42	0.42		
O <sub>2</sub> flow(sccm)	1.0			1.0	1.2	1.4
Ar gas flow (sccm)	8.0			8.0		
Pressure (10 <sup>-3</sup> Torr)	2.6	2.7	2.6	2.6	2.7	3.4
Base pressure (Torr)	~ 5.0 × 10 <sup>-6</sup>			~ 5.0 × 10 <sup>-6</sup>		

Deposition time	5 min
Target	Ti disk (99.995 %)
Substrate	soda-lime glass
Distance	40 mm
Substrate temperature	200 °C

### 3. 박막의 특성 분석

#### 1) 타겟의 모드와 플라즈마 상태 분석

금속 타겟의 모드와 플라즈마 상태는  $TiO_x$  박막의 성장 조건에 따라 플라즈마 방전 변수 변화로부터 확인되었다. 플라즈마 방전 전압과 타겟 임피던스는 박막 성장 과정에서 타겟의 표면 산화 정도를 나타내며, 특히 이전 연구에서 타겟 임피던스는 플라즈마를 구성하는  $Ti^*$  및  $TiO^*$  성분의 상대적인 수율과 선형적 연관성을 갖는 것을 확인하였다 [31]. 플라즈마 방전 전압과 타겟 임피던스는 박막 성장 과정에서 1분 간격으로 측정되었다. 방전 전류 변화 조건에서 플라즈마 방전 변수 변화를 통해 타겟 표면 산화의 영향을 확인하였으며, 반응성 가스 유량 변화 조건에서 타겟의 금속-산화 모드 전이와 플라즈마의  $Ti^*$  와  $TiO^*$  구성 성분 변화를 분석하였다.

#### 2) 결정 구조 분석

$TiO_x$  박막의 결정 구조는 X선 회절계(PANalytical, X'Pert Pro MPD) 스펙트럼으로부터 조사하였다. X선의 파장은  $CuK\alpha(\lambda = 1.5418 \text{ \AA})$ 을 사용하였으며,  $0.04^\circ$  간격으로  $20^\circ$ 에서  $80^\circ$ 까지의  $2\theta$  범위의 스펙트럼을 측정하였다. 티타늄 산화물 X선 회절 스펙트럼은 JCPDS 카드와 비교를 통해 분석되었으며, 스펙트럼 피크 위치의 세기와 반폭치(full width at half maximum)를 통해 격자 상수 변화 및 결정 크기를 정량적으로 분석하였다.

박막의 미세 구조 특성에 대하여 추가적인 조사를 위하여 라만 분광계(HORIBA, LabRAM HR Evolution)를 사용하였으며,  $514 \text{ nm Ar}^+$  레이저를 집속(focusing) 렌즈( $\times 100$ )로 집광시켜  $100 \text{ cm}^{-1}$ 에서  $800 \text{ cm}^{-1}$ 까지 범위의 라만 산란 스펙트럼을 측정하였다. 티타늄 산화물 원자의 고유 진동 모드에 대한 라만 스펙트럼 피크와 비교하여  $TiO_x$  박막의 미세 결정 구조를 조사하였다.

### 3) 박막의 화학적 결합 상태 분석

TiO<sub>x</sub> 박막의 화학적 결합 상태 및 결합 에너지는 X선 광전자 분광계(Kratos, AXIS SUPRA) 스펙트럼으로부터 조사하였다. 박막 표면에 형성된 탄소 화합물과 불순물 등의 영향을 제거하기 위하여 20 초 동안 5 keV Ar<sup>+</sup> 이온 빔을 사용하여 표면 에칭 후, region scan 스펙트럼은 375 W X선을 이용하여 0.1 eV 간격으로 측정하였다. X선 광전자 분광 스펙트럼은 C 1s (284.5 ± 0.1 eV) 탄소 피크를 사용하여 보정되었다. 또한, XPSPEAK 4.1 시뮬레이션 소프트웨어를 사용하여 Shirley-type 배경 함수 보정을 통해 스펙트럼의 배경영역(background)을 제거한 후 Ti 2p 영역에서 Ti<sup>+</sup>, Ti<sup>2+</sup>, Ti<sup>3+</sup> 그리고 Ti<sup>4+</sup> 피크를 분리하고, 각각의 상대적 면적 비를 이용하여 티타늄 산화물의 구성 성분 비율을 조사하여 박막의 화학적 결합 상태를 정량적으로 분석하였다 [32].

### 4) 박막의 두께 측정

박막 성장 조건에 따라 형성된 TiO<sub>x</sub> 박막의 두께는 장방출 주사 전자현미경(TESCAN, MIRA3)을 이용한 단면 사진과 박막두께측정기(K-MAC, ST4000)를 이용하여 측정하였다.

### 5) 박막의 전기적 특성 분석

TiO<sub>x</sub> 박막의 전하 운반자 농도(charge carrier concentration)와 시트 저항(sheet resistance)은 Van der Pauw 방식을 이용한 Hall 효과 측정법으로 계산하였다. 박막의 전기적 특성은 디지털 소스 미터(Keithley, Keithley 2400 SourceMeter)를 사용하여 실온에서 2000 G의 자기장을 인가하여 측정하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 1. 타겟의 모드와 플라즈마 상태 분석

반응성 DC 스퍼터링 방법에서 박막의 성장 조건에 따라 플라즈마 방전 상태와 타겟의 산화 모드의 변화를 조사하기 위해, 플라즈마 방전 전류와 반응성 가스 유량의 조절에 따른 타겟 임피던스와 플라즈마 방전 변수, 스퍼터링 압력의 변화를 분석하였다.

Fig. 6은  $TiO_x$  박막의 성장 조건에 따라 플라즈마 방전 전압과 타겟 임피던스, 챔버 내부압력 변화를 나타낸 것이다. 그룹 A와 같이 일정한 반응성 가스 유량 하에서 방전 전류를 변화시킬 경우, A1: 320.2 V, A2: 314.7 V, A3: 308.5 V로 방전 전류의 증가에 따라 평균 방전 전압이 감소하였으며, 그룹 B에서 일정한 방전 전압 하에서 반응성 가스 분압을 변화시킨 경우 B1: 308.5 V, B2: 316.3 V, B3: 410.7 V로 평균 방전 전압이 증가하는 모습을 보인다. 정 전류 모드 DC 스퍼터링 과정에서 타겟 임피던스의 변화는 방전 전압의 변화에 의해 발생한다.  $TiO_x$  박막 성장 조건에 따라 A 그룹의 타겟 임피던스는 889  $\Omega$ , 807  $\Omega$ , 735  $\Omega$ 으로 방전전압과 함께 감소하는 반면 반응성 가스 유량의 증가에 따라 B 그룹의 경우 735  $\Omega$ , 753  $\Omega$ , 978  $\Omega$ 으로 증가함과 동시에 B2-B3 박막 성장 조건 사이에 방전 전압과 타겟 임피던스의 급격한 변화가 나타난다.

이전 연구에 따르면 순수 티타늄 타겟에 비해 티타늄 산화물은 더 낮은 2차 전자 방출 수율을 갖는 것으로 보고되었다 [33, 34]. 따라서, B2-B3 사이에서 반응성 가스 유량이 증가함에 따라 주입된 산소를 소모하여 금속 티타늄 타겟 표면에서 티타늄 산화물을 형성하고, 2차 전자 방출 수율이 감소함에 따라 플라즈마 방전 전압이 급격히 증가하는 결과를 야기한다. 또한, 이 구간에서 반응성 가스 유량 변화량에 비해 챔버 내부압력이 급격하게 증가한다( $2.7 \times 10^{-3} \rightarrow 3.4 \times 10^{-3}$  Torr). 챔버 내부 압력의 변화는 주입된 산소가스의 대부분이 타겟 표면의 산화에 사용되어 챔버 내부 압력이 유지되고, 타겟 표면이 완전 산화가 이루어진 후 더 이상 반응에 산소 가스

가 사용되지 않는 경우 챔버 내부 압력이 급격하게 증가한다 [24, 26]. 이는 두 박막 성장 조건 사이에 플라즈마와 타겟의 상태 변화가 발생한다고 예상 할 수 있다. 이러한 결과는, 보다 낮은 방전 전압과 임피던스를 갖는 A1, A2, A3(B1), B2 박막은 금속 모드 또는 전이 영역 타겟 상태에서 성장하였으며, B3 박막은 산화 모드 타겟 상태에서 성장하였음을 의미한다.

이전의 연구에서 티타늄 산화물 박막 증착과정 중 형성된 플라즈마를 구성하는 Ti 및 TiO 플라즈마 종(Ti\*, TiO\*)의 수율은 타겟 임피던스와 선형적 연관성이 있음이 확인되었다. 높은 타겟 임피던스를 갖는 산화모드 타겟에서 형성된 플라즈마의 경우 TiO\*의 수율이 증가하고 박막의 산소 함량을 증가시키는 반면, 금속 모드 타겟 상태에서는 상대적으로 Ti\*의 수율이 증가하고 박막의 산소 함량을 감소시키는 것으로 나타났다 [31]. 따라서 방전 전류 및 산소 가스 유량의 감소는 타겟 표면의 산화 정도를 감소시킴과 동시에 형성된 플라즈마의 Ti\* 수율을 증가시키고 결과적으로 형성되는 티타늄 산화물 박막의 산소 함량을 감소시킬 것으로 분석된다.



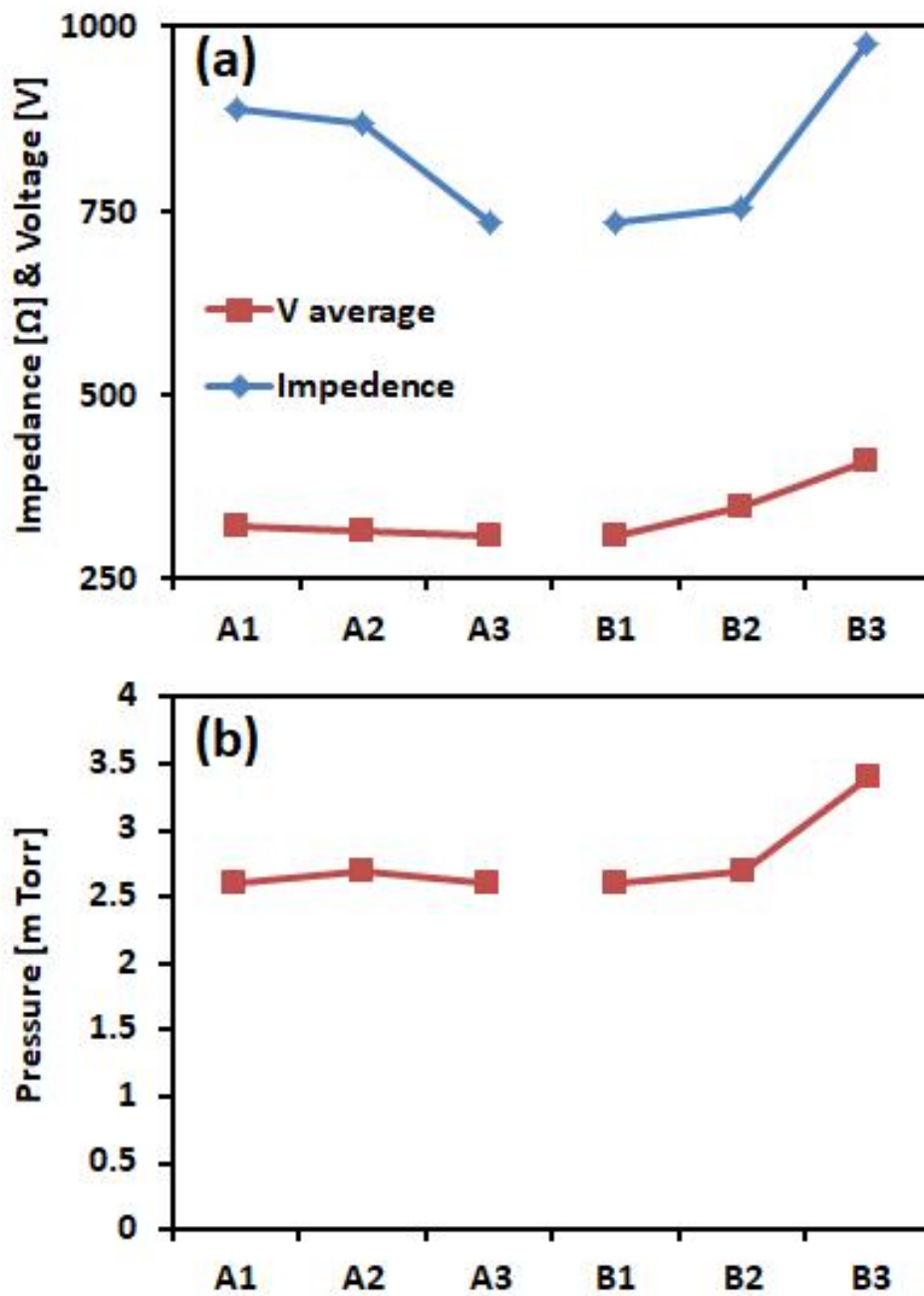


Fig. 6 Growth conditions of TiO<sub>x</sub> thin film depending on the oxygen flow and discharge current: (a) average discharge voltage and target impedance, (b) sputtering pressure.

Fig. 7은  $TiO_x$  박막이 성장하는 동안 시간에 따른 플라즈마 방전 전압의 변화를 나타낸다. 플라즈마 방전 전류 증가에 따라 성장시간 동안 방전 전압 변화폭은 각각 A1 : +3.48 %, A2 : +0.96 %, A3 : +0 %로 증가 폭이 점차 감소하였으며, 반면 반응성 가스 유량의 증가에 따라 B1 : +0 %, B2 : +1.59 %, B3 : +3.7 %로 증가하였다. A3(B1) 박막 성장 조건에서 일정한 방전 전압은 스퍼터링 속도가 타겟의 산화 속도보다 높아 금속 타겟 상태가 유지되어 2차 전자 방출 수율이 변화하지 않아 방전 전압이 안정된 상태로 유지되고 있음을 의미한다 [9]. 반면, 방전 전압이 증가하는 현상은 타겟 산화 속도가 증가하여 타겟 표면에 형성되는 산화물에 의한 2차 전자 방출 수율의 감소에 의해 발생한다.

DC 스퍼터링 방식을 사용한 박막의 성장 과정에서 플라즈마 방전 전류와 반응성 가스 유량의 변화는 타겟 표면의 산화 상태에 영향을 미치며, 타겟 임피던스를 변화시킨다. 타겟 임피던스는 DC 스퍼터링 방식에서 타겟의 산화 정도를 나타내는 중요한 지표임을 알 수 있다. 또한, 타겟의 금속-산화 모드 전이에 의한 플라즈마 조성의 변화는 결과적으로 형성되는  $TiO_x$  박막의 조성 및 물리적 특성에 결정적인 변화 요인으로 작용할 것으로 분석된다.

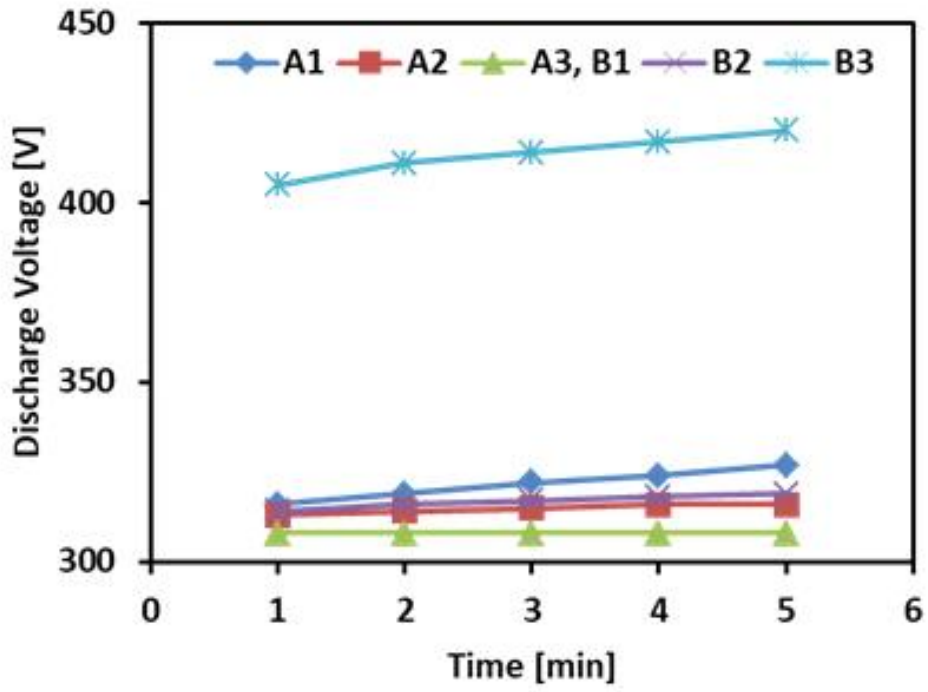


Fig. 7 Discharge voltage with growth time.

## 2. TiO<sub>x</sub> 박막의 결정특성 분석

### 1) X선 회절 스펙트럼 분석

박막 성장 조건에 따라 형성된 티타늄 산화물 박막을 구성하는 물질의 결정 구조와 결정 입자 크기 및 박막의 결정성을 정량적으로 확인하기 위해 X선 회절 스펙트럼을 조사하였다. Fig. 8은 TiO<sub>x</sub> 박막의 성장 조건에 따라 형성된 박막의 X선 회절 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 박막에 대한 X선 회절 스펙트럼에서 넓은 구간에 대해 피크를 구별 할 수 없는 험프(Hump)가 관찰된다. 이것은 일반적으로 비정질 헤일로라 불리며, 준 결정성 도메인(quasi-crystalline domain) 집단에 의해 형성 된다 [36]. 따라서 뚜렷한 회절 피크를 나타내는 티타늄 산화물 결정구조와 함께 금속 Ti 및 TiO<sub>x</sub> 등의 미세 결정구조를 갖는 산화물의 존재를 고려해야한다.

A1 박막은 비정질 헤일로와 함께  $2\theta = 43.84^\circ$ 를 중심으로 매우 낮은 세기를 갖는 TiO 입방구조(cubic) (200) 격자 평면의 X선 회절 피크가 존재한다. A2, A3(B1), B2 박막에서는  $2\theta(A2) = 37.55^\circ, 43.62^\circ, 63.09^\circ$ ,  $2\theta(A3,B1) = 36.99^\circ, 42.86^\circ, 62.34^\circ$ ,  $2\theta(B2) = 37.40^\circ, 43.67^\circ, 63.30^\circ$  에서 X선 회절 피크가 관찰되며, 각각 (111), (200), (220) 격자 평면에 대응하는 TiO 입방구조(cubic)에 해당한다. B3 박막은  $20 - 80^\circ$  사이  $2\theta$  구간에서 피크가 발견되지 않으며 비정질 결정구조를 나타낸다.

박막 성장 조건과 비교하면 방전 전류의 증가(그룹 A)에 따라 피크의 세기가 증가하며  $2\theta$ 가 낮은 각으로 이동하는 반면, 산소 가스 유량의 증가(그룹 B)에 따라 피크 세기의 감소와, 높은 각으로 피크의 위치가 이동되는 모습을 보이고 있다.  $2\theta$ 의 이동은 새로운 결정 구조의 형성 또는 격자 상수의 변화에 의해 발생하며, 격자 평면간의 거리는 (111), (200), (220)평면에 대하여 각각 A2 (2.3945 Å, 2.0659 Å, 1.4768 Å), A3, B1 (2.4288 Å, 2.1063 Å, 1.4925 Å), B2 (2.4012 Å, 2.0740 Å, 1.4642 Å)를 보여주며, 박막 성장 조건에 따라 격자 평면간 거리가 수축 또는 팽창하는 현상이 나타난다. 또한, TiO 입방구조의 격자상수 ( $a=b=c : 4.1840 \text{ \AA}$ )와 비교하여 각각 A2 : 4.1521 Å(-0.76 %), A3(B1): 4.2136 Å(+0.71 %), B2 : 4.1494 Å(-0.83 %)의 차이를 보인다. 금속 Ti 입방구조 (Cubic,  $a : 3.3060 \text{ \AA}$ )와 티타늄 산화물 TiO<sub>2</sub> 예추석 (Rutile,  $a=b : 3.7852 \text{ \AA}$ ,  $c : 9.5139 \text{ \AA}$ ), TiO<sub>2</sub> 금홍석 (Anatase,  $a=b$

: 4.5933 Å, c : 2.9592 Å), Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 삼방구조 (Trigonal, a=b : 5.1390 Å, c : 13.6590 Å)의 격자상수와 매우 큰 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 박막 성장 조건에 따른 X선 회절 피크 위치의 이동이 새로운 결정 구조로의 전이가 아닌 격자 평면간의 수축 또는 팽창에 의한 격자 상수의 변화로 인해 발생하는 것으로 판단하는 것이 적합하다.

Fig. 9는 박막 성장 조건을 변화시키면서 형성된 TiO<sub>x</sub> 박막의 X선 회절 피크 ( $2\theta \approx 43.7^\circ$ ) 세기와 반폭치의 변화를 나타낸 것이다. 그림을 보면 A1→A3에서의 피크 세기는 증가하였고, 반폭치는 감소하였다. 반면, B1→B2에서의 피크세기는 감소하였고 반폭치는 증가함을 보인다. TiO<sub>x</sub> 박막의 결정입자 크기는 Scherrer 방정식을 이용하여 각각 A1 : 36.8 nm, A2 : 196.7 nm, A3(B1) : 227.6 nm, B2 : 194.5 nm로 계산되었다. 그 결과, A1→A3로 방전 전류가 증가함에 따라 결정 입자 크기가 증가하였으며, B1→B2로 반응성 가스 유량이 증가함에 따라 결정 입자 크기가 감소하였다. 따라서 박막 성장 조건의 변화에 따라 플라즈마 방전 전압과 타겟 임피던스의 감소는 티타늄 산화물 박막의 결정 입자 크기를 증가시키고, 성장한 박막의 결정성의 증가하는 결과를 가져온다.

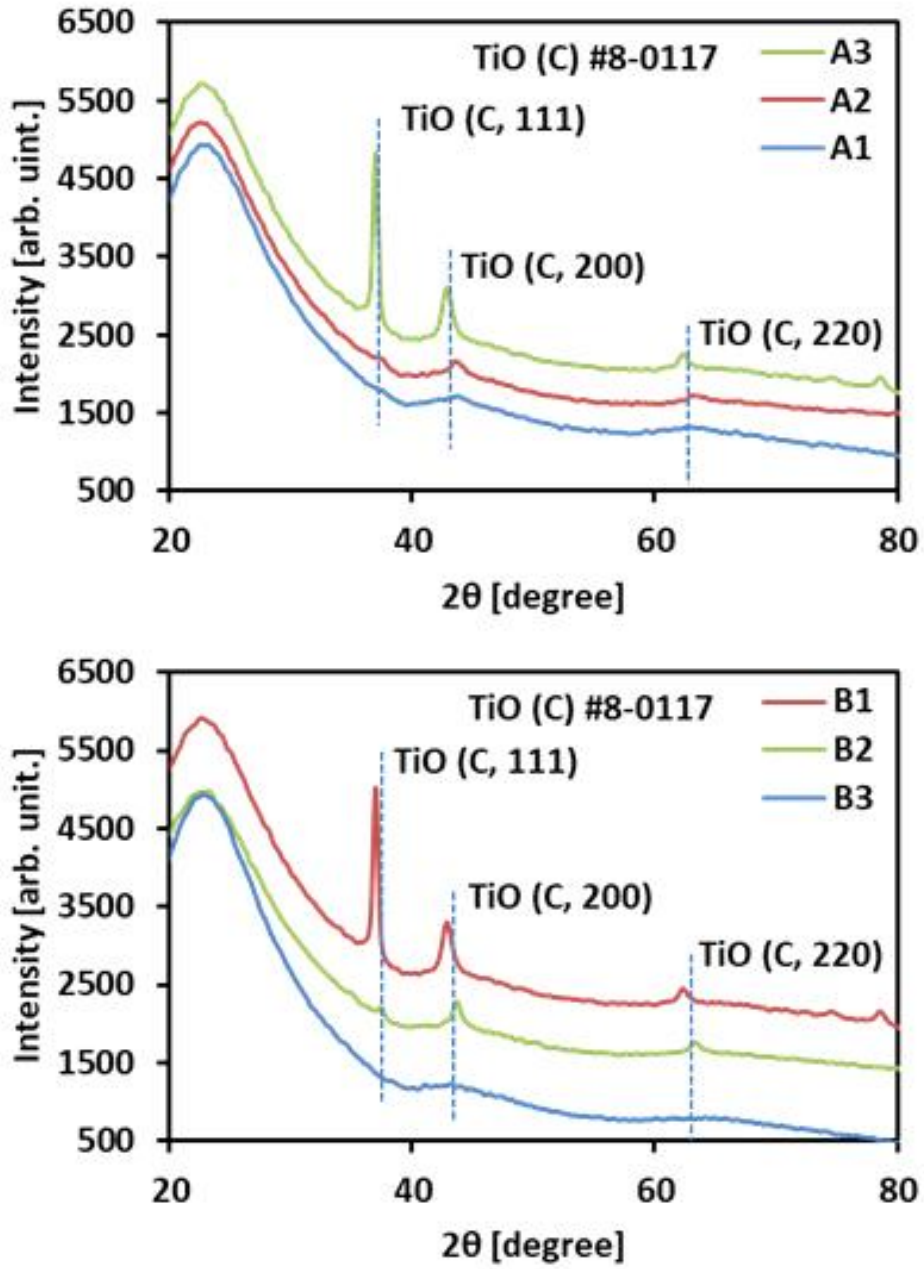


Fig. 8 XRD spectra: (a) A1, A2, and A3, (b) B1, B2, and B3. Inset # of JCPDS CARD.

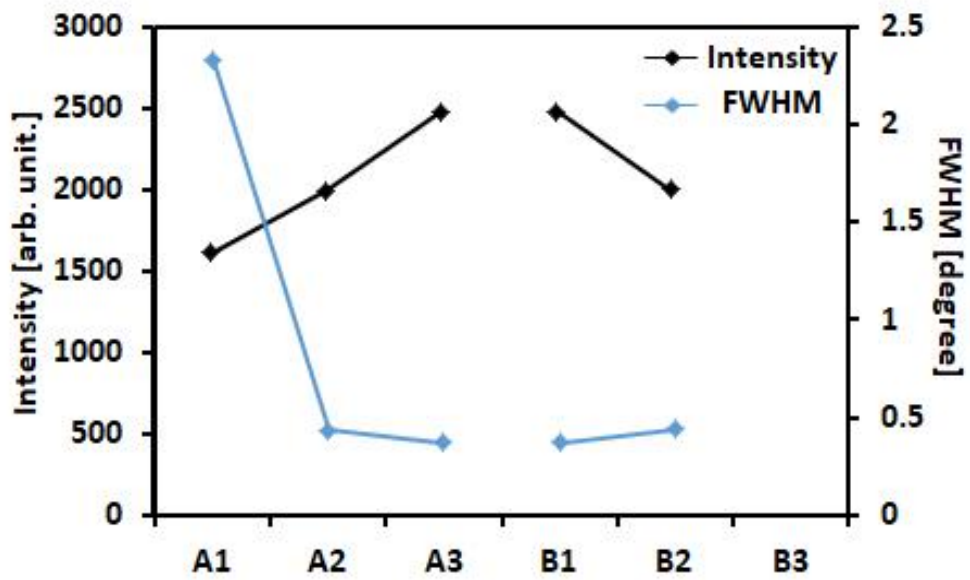


Fig. 9 XRD intensity (black points) and FWHM (blue points) of the peak at cubic TiO (200).

## 2) 라만 분광 스펙트럼 분석

X선 회절 스펙트럼 분석 결과와 함께 티타늄 산화물 박막 구성 물질의 결정 구조에 대한 추가적인 정보를 얻기 위하여 라만 분광 스펙트럼을 조사하였다. Fig. 10은 형성된 박막의 라만 분광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 플라즈마 방전 전류와 반응성 가스 유량 변화에 대해 형성된 박막들은 X선 회절 스펙트럼과 달리 티타늄 산화물에 대응하는 뚜렷한 라만 분광 스펙트럼 피크가 발견되지 않는다. TiO 입방구조와 같이 암염(rock-salt)구조를 형성하는 경우 라만 활성 모드는 Fu 음향 모드(acoustic mode)와 Fu 광학 모드(optic mode) 두 종류로 분리 된다. 음향 모드의 경우  $1\text{ cm}^{-1}$  이하의 음파 파장영역에 해당하며, 광학 모드는  $166\text{ cm}^{-1}$  에서 적외선 파장영역 하에서만 활성화 된다. 따라서 TiO 입방 구조는 라만 불활성이므로 라만 스펙트럼이 발견되지 않는다[37, 38]. 또한,  $100\text{ cm}^{-1}$ 에서  $380\text{ cm}^{-1}$ 구간에서 피크가 구별되지 않는 험프가 나타난다. 일반적으로 이 구간에서  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 의 라만 분광 피크( $238, 279, 303, 347\text{ cm}^{-1}$ )가 존재 하는 것으로 알려져 있다 [39]. 그러나 X선 회절 스펙트럼 결과와 비교하여 미세 결정 구조를 이루는  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  매우 낮은 결정성에 의해 험프와 같은 형태의 스펙트럼이 나타나는 것으로 보인다.



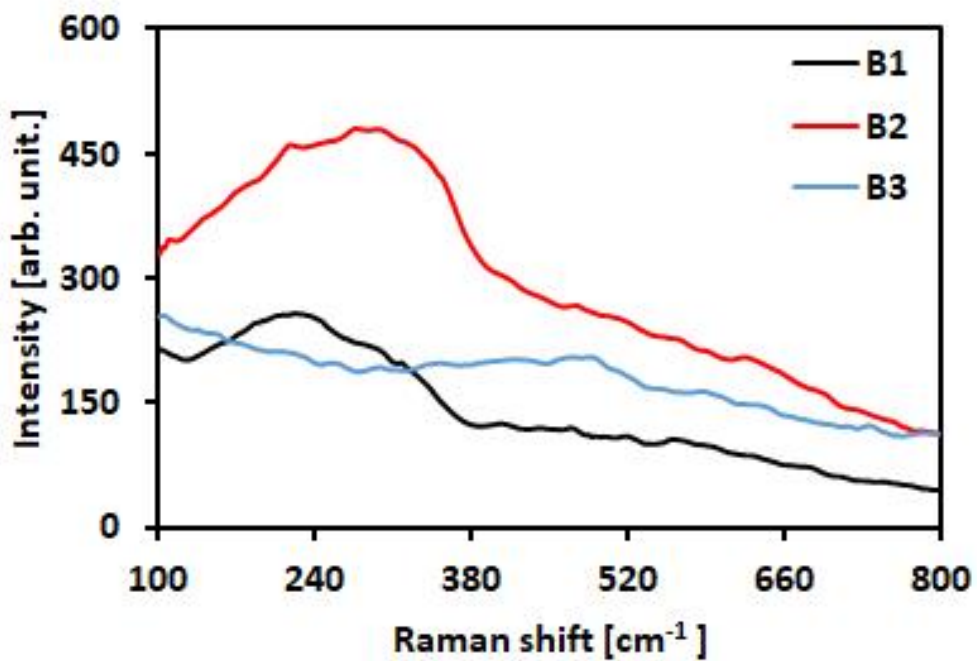
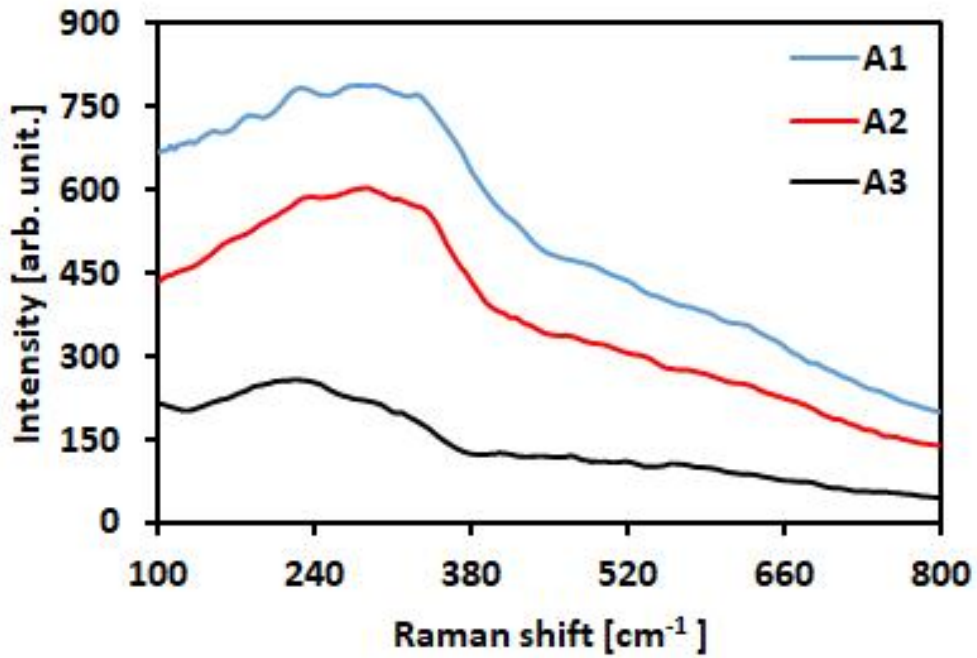


Fig. 10 Raman spectra: (a) A1, A2, and A3, and (b) B1, B2, and B3.

### 3. 박막의 화학적 결합 상태 분석

각각의 박막 성장 조건에 따라 형성된 티타늄 산화물 박막의 화학적 결합 상태와 티타늄 산화물의 구성 성분비를 정량적으로 조사하기 위하여 X선 광전자 분광 스펙트럼을 분석하였다. Fig. 11은 성장 조건 변화에 따라 성장시킨  $\text{TiO}_x$  박막의 Ti 2p X선 광전자 분광 스펙트럼이다. 그림에서 보는 것처럼  $\text{TiO}_x$  박막은 다양한 원자가 상태를 갖는 티타늄과 산소의 결합 상태들이 중첩된 스펙트럼 형태로 나타난다. 따라서 X선 광전자 분광 스펙트럼의 Ti-O 결합 상태에 따라 피크의 분리를 통해 박막을 구성하는 티타늄 산화물의 구성을 확인 할 수 있다. 티타늄 산화물의 Ti-O 결합에 대응하는 결합에너지에 따라 Ti 2p 스펙트럼은 네 가지 원자가 상태 티타늄  $\text{Ti}^+$  (2p 3/2 : 453.2 - 454.3 eV, 2p 1/2 : 460.0 - 460.1 eV),  $\text{Ti}^{2+}$  (2p 3/2 : 454.6 - 455.9 eV, 2p 1/2 : 460.2 eV),  $\text{Ti}^{3+}$  (2p 3/2 : 456.8 - 456.9 eV, 2p 1/2 : 462.0 eV),  $\text{Ti}^{4+}$  (2p 3/2 : 458.0 - 459.2 eV, 2p 1/2 : 464.2 - 464.7 eV)로 분리할 수 있으며, 각각의 티타늄 원자가 상태는 산소와의 결합을 통해 금속 Ti, TiO,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ 의 티타늄 산화물에 대응한다 [32]. 금속 모드 또는 전이 영역 타겟 상태에서 성장한 A1, A2, A3(B1), B2 박막은 다양한 조성비를 갖는 티타늄 산화물의 결합 구성으로 이루어져있으며, 산화 모드 타겟 상태에서 성장한 B3 박막은 단일 원자가 상태의 결합으로 구성되었음을 보여준다.

따라서 X선 광전자 분광 스펙트럼의 분석 결과와 비교를 통해  $\text{TiO}_x$  박막의 결정 특성에 대한 추가적인 분석이 가능하다. B3 박막은 비정질 헤일로 형태의 스펙트럼을 나타내므로 단일 원자가 상태( $\text{Ti}^{4+}$ )의 화학적 결합에 의한 비정질  $\text{TiO}_2$  박막이 형성되었음을 알 수 있다. 또한 TiO를 제외한  $\text{TiO}_x$  박막을 구성하는 티타늄 산화물들은 결정성이 매우 낮아 비정질 구조로 성장되었으며, 그 결과 X선 회절 스펙트럼과 라만 분광 스펙트럼에서 넓은 구간에 걸친 비정질 헤일로 또는 험프와 같은 형태로 나타나게 되었음을 알 수 있다.

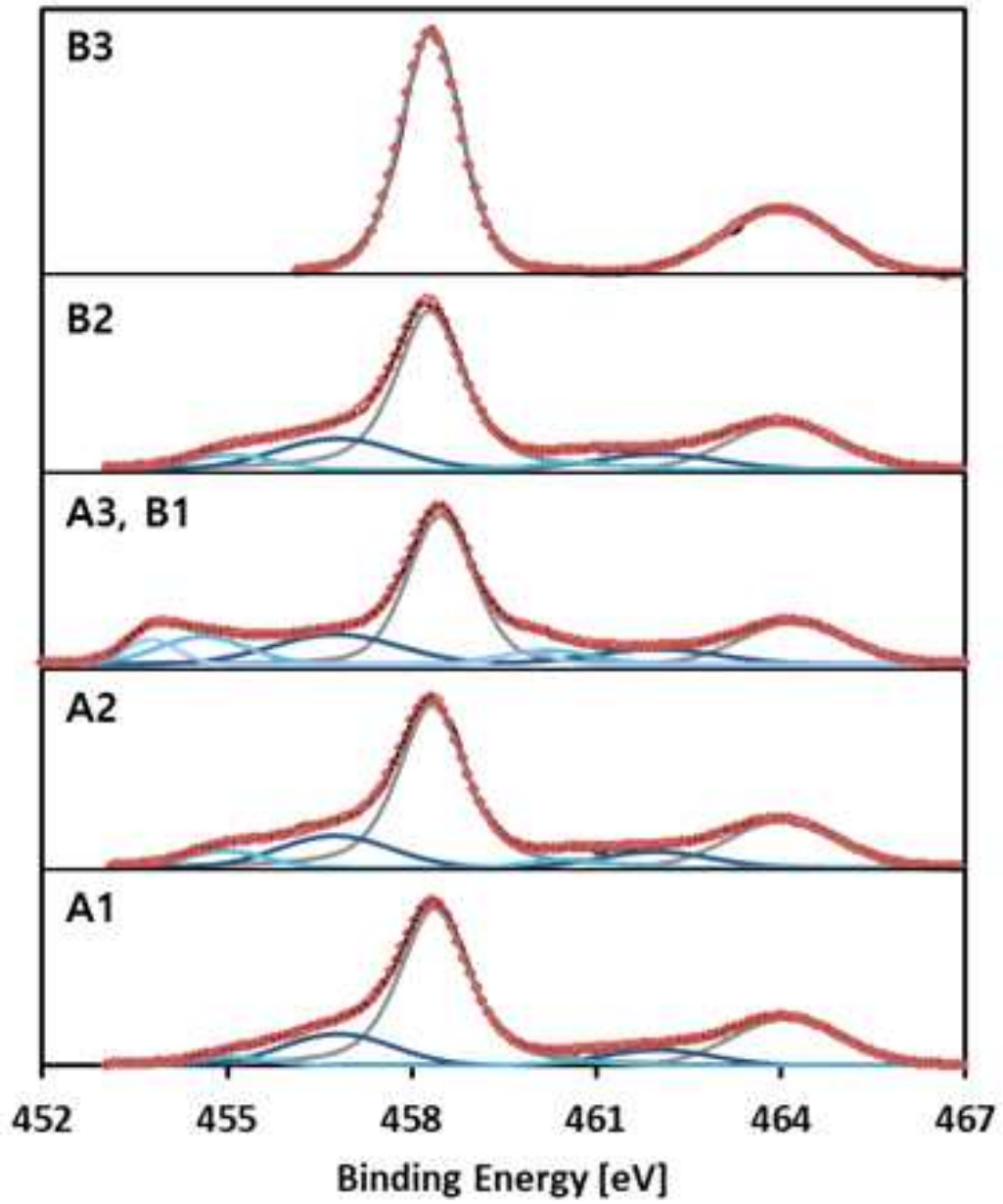


Fig. 11 XPS spectra of Ti 2p in grown  $\text{TiO}_x$  thin films.

Table. 2와 Fig. 12는  $\text{TiO}_x$  박막을 구성하는 Ti 2p X선 광전자 분광 스펙트럼 피크의 상대적 면적 비를 나타낸 것이다. 각 Ti-O 결합 상태 피크의 상대적 면적 비를 통해 박막을 구성하는 티타늄 산화물의 구성 비율을 계산 하였다. A1→A3(B1)로 플라즈마 방전 전류의 증가함에 따른  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}^{4+}$ )의 함량은 73.67 %, 72.11 %, 57.77 %로 점차 감소한다.  $\text{TiO}$  ( $\text{Ti}^{2+}$ )의 함량은 6.26 % ~ 14.12 %로 증가하는 형태를 보이며 A3(B1) 박막에서 7.02 % 금속 Ti ( $\text{Ti}^+$ )의 결합 상태가 나타난다. 반면, B1→B2로 산소 가스 유량이 증가하는 경우 금속 Ti의 결합은 형성되지 않으며,  $\text{TiO}_2$  및  $\text{TiO}$ 는 각각 71.33 %, 6.95 %로 증가한다. 금속 모드 또는 전이 영역 타겟 상태에서 성장한  $\text{TiO}_x$  박막의  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ti}^{3+}$ ) 결합 상태는 다른 티타늄 산화물 결합 함량의 변화와 관계없이 20.28 % ~ 21.71 % 사이에서 유지되는 것을 확인할 수 있다. 반면, B3 박막은  $\text{TiO}_2$ 의 비율이 100 %를 이루며 산화 모드 타겟 상태에서는  $\text{TiO}_2$  박막이 형성됨을 확인하였다.

이러한 현상은 박막 성장 과정에서 플라즈마 방전 조건에 따라  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ 과  $\text{Ti}^{4+}$  결합 형성 사이의 관계를 보여준다. 박막 성장 조건에 따른 타겟 임피던스 변화(Fig. 6(a))와 Fig. 12의 비교를 통해 타겟 임피던스와 형성된 티타늄 산화물 박막의  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ 과  $\text{Ti}^{4+}$  결합 구성 비율이 선형적 연관성을 갖는 것을 알 수 있다. 일정한 산소 분압에서 방전 전류의 증가 (타겟 임피던스의 감소)는 타겟 표면의 산화 정도를 감소시키며, 금속 모드 타겟 상태에 근접해 있음을 의미한다. 또한, 형성된 박막은 상대적으로 낮은 원자가 상태 티타늄에 의한 결합 성분이 증가하고  $\text{Ti}^{4+}$ 의 결합 성분이 감소하는 것을 알 수 있다. 반면 방전 전류가 일정하게 유지된 상태에서 산소 가스 유량을 증가시킬 경우, 타겟 산화 정도가 증가하며, 박막 성장 과정에서 금속 모드 타겟에서 산화 모드 타겟 상태로 전이가 이루어진다. 그 결과, 타겟 임피던스의 증가는 박막의  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ 결합 성분을 감소시키며  $\text{Ti}^{4+}$  결합 성분을 증가시키는 것을 확인할 수 있다. 따라서 금속 모드-전이 영역-산화 모드 영역에서 타겟 임피던스의 적절한 제어를 통해 결과적으로 형성되는 박막의 산소 함량 조절이 가능함을 알 수 있다.

Table. 2 XPS Results with configurations for each phase.

	Ti <sup>+</sup> (at. %)	Ti <sup>2+</sup> (at. %)	Ti <sup>3+</sup> (at. %)	Ti <sup>4+</sup> (at. %)
	Ti	TiO	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
A1		3.92	21.12	74.96
A2		7.61	20.28	72.11
A3, B1	7.02	14.12	21.09	57.77
B2		6.98	21.71	71.33
B3				100

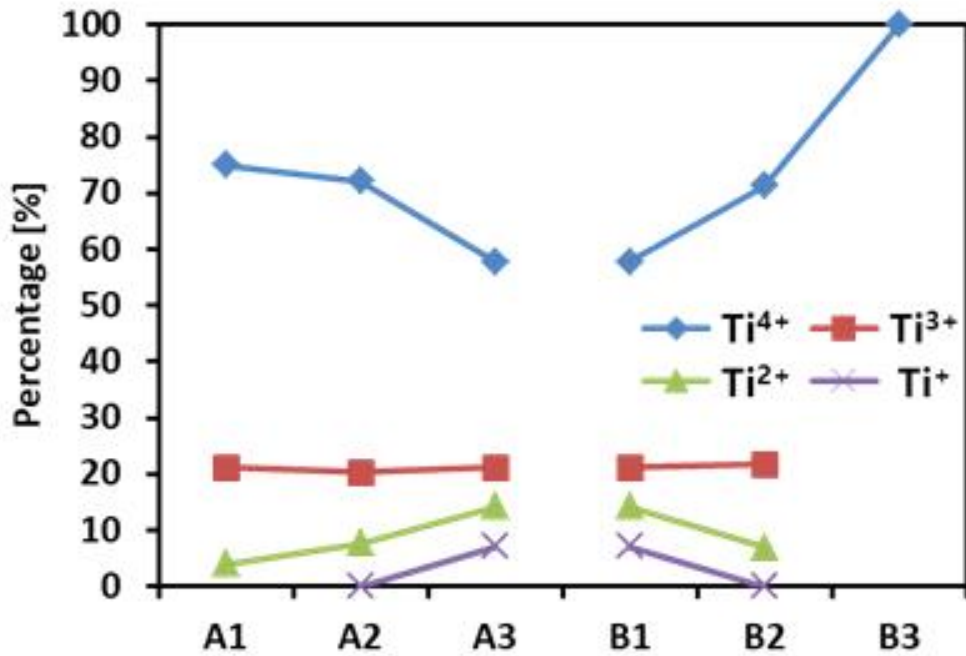


Fig. 12 XPS Results: Ti composition ratio with different film growth conditions.

티타늄 산화물 박막의  $TiO_2$ 상의 비율이 증가할 때,  $TiO$  및  $Ti$ 의 상대적 형성 비율이 감소하는 일반적인 경향성이 관찰되었고, 플라즈마 방전 전류 및 산소 분압에 의한 영향을 다음의 관계식으로부터 정량적으로 비교하였다.

$$\frac{\Delta(\%_{TiO_2}/\%_{Ti+TiO})}{\Delta Z}$$

여기서  $\%_{TiO_2}$ 와  $\%_{Ti+TiO}$ 는 각각 XPS 피크 면적을 분석을 통한 박막의  $TiO_2$  및  $Ti + TiO$  함량,  $Z$ 는 타겟 임피던스를 의미한다. 이 관계식은 박막의 산소 함량 변화에 주요한 영향을 미치는  $TiO_2$ 와  $TiO$  및  $Ti$ 의 상대적인 형성 비율을 타겟 임피던스에 대하여 미분함으로써, 표면의 산화 정도가 동일한 타겟을 기준으로 각각의 박막 성장 조건이 박막의 산소 함량 변화에 미치는 영향을 수치적으로 비교할 수 있다.

계산된 결과를 보면, 플라즈마 방전 전류와 산소 가스 유량 증가 조건에 따라 임피던스에 따른  $TiO_2$ 와  $TiO$  및  $Ti$ 의 상대적인 형성 비율 변화량은 각각 A1-A2-A3 :  $0.1065 \Omega^{-1}$ , B1-B2 :  $0.4182 \Omega^{-1}$ 로 나타난다. A 시리즈와 B 시리즈를 비교하면 일정한 산소 가스 유량이 유지될 때 방전 전류의 변화는 박막의 산소 함량을 증가시키는  $TiO_2$  상의 형성 비율이 상대적으로 작은 폭으로 변화하는 반면, 일정한 방전 전류 조건하에서 산소 가스 유량을 변화시킬 경우 약 3.9 배 더 큰 폭으로 변화하는 것을 알 수 있다. 이를 근거로,  $TiO_2$ 는 주로  $Ti$ 와  $TiO$ 가 산소와의 결합을 통해 형성됨을 유추할 수 있으며, 반응성 스퍼터링 방식을 통한 티타늄 산화물 박막의 성장 과정에서 플라즈마 방전 전류 조절이 조성비의 정밀한 제어에 적합함을 알 수 있다.

#### 4. TiO<sub>x</sub> 박막의 두께 측정

전기적 특성을 계산하기 위해 필요한 티타늄 산화물 박막의 두께를 장방출 주사 전자현미경 및 박막두께측정기를 사용하여 측정하였다. Fig. 13은 형성된 TiO<sub>x</sub> 박막의 장방출 주사 전자현미경 단면 사진이다. B3 박막은 박막두께측정기를 이용하여 측정하였으며, 각각 형성된 박막의 두께가 A1 : 213.5 nm, A2 : 252.7 nm, A3(B1) : 229.0 nm, B2 : 255.4 nm, B3 : 217.6 nm임을 알 수 있다.

#### 5. TiO<sub>x</sub> 박막의 전기적 특성 분석

TiO<sub>x</sub> 박막의 전기적 특성을 조사하기 위해 Van der Pauw 방식을 이용한 Hall 효과 측정법으로 A 시리즈의 전하 운반자 농도(charge carrier concentration)와 시트 저항(sheet resistance)을 계산하였다. Table. 3은 실온에서의 TiO<sub>x</sub> 박막의 전기적 특성 측정 결과를 나타내었다. 박막 성장 조건에 따라 박막의 전하 운반자 농도는  $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  에서  $6.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  까지 넓은 범위에서 변화하였다. 또한 TiO<sub>x</sub> 박막 전하운반자 농도가 (+)부호임을 통해 p형 반도체의 성질을 나타냄을 알 수 있다. 일반적으로 단결정 구조 TiO<sub>2</sub>는 격자 형성 과정에서 발생하는 산소 결핍에 의하여 실온에서 n형 반도체 특성을 나타내는 것으로 보고되었다 [3, 10]. 시트 저항은 TiO<sub>x</sub> 박막을 구성하는 성분 변화와 연관 지을 수 있다. 절연체 성질을 나타내는 산화물의 증가는 시트 저항의 증가를 유발하며, 금속의 경우 낮은 저항크기를 나타낸다. 따라서 TiO<sub>2</sub>의 비율이 증가할수록 박막의 시트 저항 또한 증가하는 반면, 금속 Ti 성분 비율의 증가는 박막의 시트 저항을 감소시키는 것으로 이해할 수 있다. 이와 같은 변화는 TiO<sub>x</sub> 박막의 산소 함량에 따라 n형 또는 p형 반도체 물질로 성장시킬 수 있으며, 넓은 범위에서 전하 운반자 농도와 시트 저항의 조절이 가능하다는 것을 의미한다.



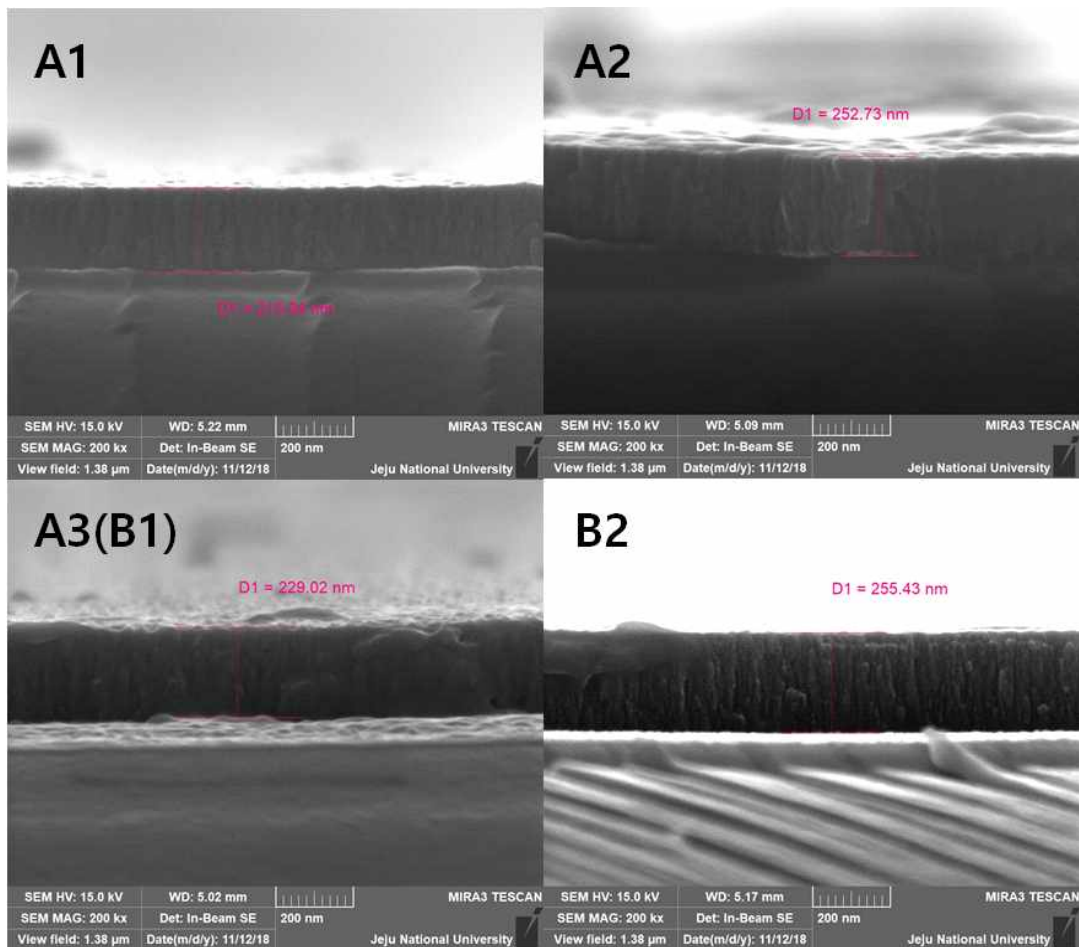


Fig. 13 Cross-sectional SEM images of A1, A2, A3(B1) and B2.

Table. 3 Results of Charge carrier concentration and Sheet resistance by Hall effect measurement.

Sample	Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Sheet resistance ( $\Omega/$ )
A1	$1.0 \times 10^{17}$	44194
A2	$5.5 \times 10^{17}$	7236
A3	$6.7 \times 10^{17}$	535

\* Magnetic field = 2000 G



## V. 결론

본 연구에서는 방전 전류와 반응성 가스 유량을 변화시키며 정 전류 모드 반응성 DC 스퍼터링 방법으로 다양한 조성비의  $TiO_x$  박막을 성장시켰다. 박막 성장 과정에서 플라즈마 방전 변수의 변화를 통해 타겟 표면 산화의 영향을 조사하였다. 또한 반응성 가스 유량 변화 조건에서 타겟의 금속-산화 모드 전이를 확인하였다. X선 회절 및 라만 분광 스펙트럼을 이용하여  $TiO_x$  박막의 결정 특성을 분석하였으며, X선 광전자 분광법을 통해 박막 성장 조건 조절에 따른 화학적 결합 특성의 변화를 확인하였다. 그리고 Hall 효과 측정을 통해 박막의 전하 운반자 농도 및 시트 저항을 분석하였다.

1. 박막의 성장 조건에 따른 플라즈마 방전 전압과 타겟 임피던스의 변화는 박막 성장 과정에서 타겟 표면의 산화 정도를 나타내며, 특히 타겟 임피던스는 플라즈마를 구성하는  $Ti^*$  및  $TiO^*$  성분의 변화와 선형적 연관성을 보여준다. 방전 전류 변화를 통해 타겟의 산화 정도를 제어하여 성장한 A 시리즈 박막과, 반응성 가스 유량 조절에 의한 성장한 B 시리즈 박막의 특성을 각각 분석하고 비교하였다. 다시 말해, 타겟 모드의 변화에 의한 플라즈마 상태의 변화와 반응성 가스 변화가 결과적으로  $TiO_x$  박막 형성에 주는 영향을 확인하였다.

2. 금속 모드 또는 전이 영역 타겟 상태에서 형성된 박막은 비정질 티타늄 산화물을 포함한  $TiO$  입방체 결정 구조로 형성되며, 산화 모드 타겟 상태에서는 비정질  $TiO_2$  박막이 형성되었다. 또한, 방전 전류의 증가 및 산소 가스 유량의 감소(타겟 임피던스 감소)는 박막의 결정 크기를 증가시키고, 결정성을 향상시키는 효과를 보인다.  $TiO_x$  박막의 결합 구조 분석을 통해 금속 모드 또는 전이 영역 타겟 상태에서 성장한 박막은 금속  $Ti$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  및  $TiO_2$  결합의 다중 혼합 상을 나타내며, 산화 모드 타겟 상태에서 형성된 박막은  $TiO_2$  결합 구조만을 나타냈다. 이러한 결과를 통해 DC 스퍼터링 방식을 이용한  $TiO_x$  ( $x < 2$ ) 박막의 형성은 낮은 타겟 임피던스

를 갖는 타겟 상태에서 이루어지며, 완전 산화된 타겟 상태에서는  $\text{TiO}_2$  박막이 형성됨을 확인하였다.

3. 타겟 임피던스와 형성된 티타늄 산화물 박막의  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ 와  $\text{Ti}^{4+}$  결합 구성 비율이 선형적 연관성을 갖는 것을 확인하였다. 낮은 타겟 임피던스 성장 조건에서 형성된 박막은 상대적으로 낮은 원자가 상태 티타늄의 결합 성분이 증가하고  $\text{Ti}^{4+}$ 의 결합 성분은 감소한다. 반면, 높은 타겟 임피던스 조건에서는  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  결합 성분이 감소하고  $\text{Ti}^{4+}$  결합 성분은 증가함을 확인하였다. 따라서  $\text{TiO}_x$  박막의 산소 함량은 타겟 임피던스의 적절한 제어를 통해 조절 가능함을 알 수 있다.

4. 표면의 산화정도가 동일한 타겟 모드 상태에서 Ti, TiO,  $\text{TiO}_2$  형성에 대한 플라즈마 방전 전류 변화 및 반응성 가스 유량 변화의 영향을 정량적으로 비교한 결과, 관계식  $\Delta(\%_{\text{TiO}_2}/\%_{\text{Ti}+\text{TiO}})/\Delta Z$ 로부터 각각  $0.1065 \Omega^{-1}$ 와  $0.4182 \Omega^{-1}$ 의 차이를 보였다. 즉,  $\text{TiO}_2$ 는 Ti와 TiO가 산소와의 결합을 통해 형성됨을 유추할 수 있으며, 반응성 스퍼터링 방식에서 플라즈마 방전 전류 조절은 티타늄 산화물 박막 조성비를 보다 정밀하게 제어할 수 있음을 확인하였다.

5.  $\text{TiO}_x$  박막의 전기적 특성 분석을 통해 박막이 p형 반도체 물질의 특성을 나타내며, 박막의 구성 성분 비율에 따라 전하 운반자 농도와 시트 저항의 조절이 가능한 반도체 물질임을 보여준다.

따라서 본 연구에서는 반응성 DC 스퍼터링 방법을 이용한 다양한 조성비의  $\text{TiO}_x$  박막 형성 과정에서 박막 성장 조건과 결과적으로 형성되는  $\text{TiO}_x$  박막의 산소 함량 변화 및 물리적 특성 사이의 관계를 확인하였다.

## 참고문헌

- [1] K. Naeem and F. Ouyang, *Physica B*, **405**, 221 (2010).
- [2] C. M. Teh and A. R. Mohamed, *J. Alloys Compd.* **509**, 1648 (2011).
- [3] L. Forro, O. Chauvet, D. Emin and L. Zuppiroli, *J. Appl. Phys.* **75**, 633 (1994).
- [4] T. Cassagneau, J. H. Fendler, S. A. Johnson and T. E. Mallouk, *Adv. Mater.* **12**, 1363 (2000).
- [5] C. Sarra-Bournet, C. Charles and R. Boswell, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 3939 (2011).
- [6] E. M. Assim, *J. Alloys Compd.* **465**, 1 (2008).
- [7] D. Mardare and G. I. Rusu, *Mater. Lett.* **56**, 210 (2002).
- [8] A. Kitada, G. Hasegawa, Y. Kobayashi, K. Kanamori, K. Nakanishi and H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10894 (2012).
- [9] N. Ghenzi, M. J. Rozenberg, R. Llopis, P. Levy, L. E. Hueso and P. Stoliar, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 123509 (2015).
- [10] B. S. Jeong, D. P. Norton and J. D. Budai, *Solid-State Electron.* **47**, 2275 (2003).
- [11] W. C. Peng, Y. H. Chen, J. Y. Chen, J. L. Heb and D. S. Wu, *Mater. Sci. Semicond. Process.* **61**, 85 (2017).
- [12] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, and H. Hosono, *Thin Solid Films* **392**, 339 (2001).
- [13] M. Zhang, G. Lin, C. Dong, and L. Wen, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 7252 (2007).
- [14] O. A. Fouad, A. K. Rumaiz and S. I. Shah, *Thin Solid Films* **517**, 5689 (2009).
- [15] R. Behrisch, *Sputtering by Particle bombardment*, Springer-Verlag, Berlin. (1981).
- [16] M. Konuma, *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag, Berlin, (1992).
- [17] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing 2nd edition*, Wiley-international, New York, (2004).
- [18] CORE & INTEGRATION TECHNOLOGY, <http://www.core-int.co.kr/m33.php> (accessed. June. 2. 2019).
- [19] S. Groudeva-Zotova, R. Kaltoven and T. Sebald, *Surf. Coat. Technol.* **127**, 144 (2000).
- [20] M. Sucheá, S. Christoulakis, N. Katsarakis, T. Kitspoulos and G. Kiriakidis,

- Thin Solid Films **515**, 6562 (2007).
- [21] M. bender, J. Trube and J. Stollenwerk, Appl. Phys. A. **69**, 397 (1999).
- [22] D. Delpe and R. De Gryse, Surf. Coat. Technol. **183**, 190 (2004).
- [23] Reactive Sputtering, <http://reactive-sputtering.info/node/99> (accessed June. 2. 2019).
- [24] S. Berg, H. O. Blom, T. Larsson and C. Nender, J. Vac. Sci. Technol., A **5**, 202 (1987).
- [25] E. Kusano and A. Kinbara, J. Appl. Phys. **87**, 2015 (2000).
- [26] R. Villarroel, R. Espinoza-González, J. Lisoni and G. González-Moraga, Vacuum **154**, 52 (2018).
- [27] P. Scherrer, Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen, (1918).
- [28] R. Kupke, F. Henrich, H. V. Löhneysen and M. M. Kappes, Science **301**, 334 (2003).
- [29] S. Nagaoka, Chemical Education **84**, 801 (2007).
- [30] 박형호, 양준규, 최선규, 세라미스트 **10**, 74 (2007).
- [31] J. S. Kim, H. Jee, Y. H. Yu and H. W. Seo, Thin Solid Films **672**, 14 (2019).
- [32] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom and C. J. Powell, NIST Standard Reference Database (2012).
- [33] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 171 (1978).
- [34] D. Delpe, J. Appl. Phys. **101**, 013301 (2007).
- [35] V. Vancoppenolle, P. Y. Jouan, M. Wautelet, J. P. Dauchot and M. Hecq, J. Vac. Sci. Technol., A **17**, 3317 (1999).
- [36] S. Ruan and C. A. Schuh, Acta Mater. **57**, 3810 (2009).
- [37] J. G. Shapter, M. H. Brooker, W. M. Skinner, Int. J. Miner. Process. **60**, 199 (2000).
- [38] F. C. Hawthorne, Spectroscopic methods in mineralogy and geology, Reviews in Mineralogy, Vol. 18, Mineralogical Society of America, Washington, D.C. (1988).
- [39] S. V. Ovsyannikov, X. Wu, V. V. Shchennikov, A. E. Karkin, N. Dubrovinskaya, G. Garbarino and L. Dubrovinsky, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 375402 (2010).

## 감사의 글

대학원 진학을 결심한 순간부터 석사과정을 마무리하기까지 저에게 큰 힘이 되어 주시고, 언제나 아낌없이 도움의 손길을 내밀어 주신 모든 분들께 이 감사의 글을 전합니다.

먼저 학부생 시절부터 이 글을 적는 순간까지, 많이 부족한 저에게 누구보다 신경 써 주시고, 아낌없는 격려와 가르침을 주신 서혜원 교수님께 진심으로 감사드립니다. 4년간의 시간동안 교수님의 가르침을 통해 한 명의 연구자로 한 발짝 나아갈 수 있었습니다. 교수님께서 해주시던 말씀처럼, 연구에 있어서 누구에게도 부끄럽지 않을 양심적인 연구자로 거듭나겠습니다. 바쁜 시간 중에도 부족한 점이 많은 논문을 심사해주시고, 격려해주신 유영훈 교수님, 이상철 교수님께 감사드립니다. 그리고 제주대학교에 첫 발을 내딛은 순간부터 지금까지 많은 가르침 주신 현남규 교수님, 고정대 교수님, 김두철 교수님, 김용주 교수님, 우종관 교수님께도 깊이 감사드립니다.

대학원 진학에 대해 고민할 때, 흔들리지 않게 붙잡아 주고, 항상 자신감을 불어 넣어준 선이누나, 공부할 때 마다 물어볼 거 있다며 시도 때도 없이 찾아다니면서 귀찮게 해도 항상 군말 없이 도와준 실인이형, 학과 사무실에서 항상 반겨주시고, 정말 많은 도움을 주셨던 강유순 조교선생님과 양미나 조교선생님께 감사드립니다. 그리고 공동실험실습관 분석 장비를 사용할 때마다 좋은 결과 나오길 바라시며 측정을 도와주시던 구정은 선생님과 오상민 선생님, 매번 XPS 측정과 결과 분석 방법까지 친절하게 가르쳐 주신 부산대학교 공동실험실습관 김혜경 선생님께 감사드립니다.

가장 오랜 시간동안 함께 연구하고 연구실에서 지내며 도와준 혁이, 실험 할 때마다 옆에서 누구보다 적극적으로 서포트 해준 지원이, 가장 늦게 들어왔지만 항상 활력소가 되어주는 승재까지 우리 반도체 광전자 실험실 식구들에게 함께해서 석사과

정 2년 동안 대학원 생활 정말 즐거웠고, 행복했다고 전하고 싶습니다. 그리고 학부생 시절부터 지금까지 항상 반겨주고, 함께해준 물리학과 선배님들과 동기, 후배들 모두 고맙고 감사드립니다.

일하느라 바쁠 텐데 쉬는 시간마다 논문 검토 해준 상민이, 뜬금없이 연락하고 찾아가도 문 열고 반겨주는 승철이, 제인이, 매번 고생한다, 힘내라 응원해주던 승훈이, 현우. 저 돌아아가 이젠 대학원을 간다고 신기해하던 그때가 벌써 2년이 지났다. 덕분에 도움도 많이 받고, 고맙다.

마지막으로, 매번 바쁘다는 핑계로 연락도 자주 못한 아들에게 한마디 불평 없이 항상 뒤에서 묵묵히 응원해 주시고, 버팀목이 되어주신 아버지, 어머니 그리고 힘들 때마다 내 이야기 들어주고, 자기 일처럼 걱정하고 도와주려 힘써주던 하나뿐인 누나. 지금까지 철부지 아들 때문에 그동안 걱정 많았을 우리 가족 모두에게 감사와 사랑의 말을 전하면서 이 논문을 바치고 싶습니다.