

직류 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 TiO₂ 박막의 구조적, 광학적 특성 및 광촉매 효과

임정명, 양현훈, 김영준, 박중윤, 정운조, 박계춘
목포대학교 전기공학과

The structural, optical and photocatalytic properties of TiO₂ thin films fabricated by dc magnetron sputtering

J. M. Lim, H. H. Yang, Y. J. Kim, J. Y. Park, W. J. Jeong, and G. C. Park
Mokpo National Univ.

Abstract

TiO₂ thin films were fabricated by DC magnetron sputtering system at by controlling deposition times, ratios of Ar:O₂ partial presser ratio and substrate conditions. And the surface, cross-section morphology, microstructure, and composition ratio of the films were analyzed by FE-SEM, TEM and XPS. Besides, the optical absorption and transmittance of the TiO₂ films were measured by a UV-VIS-NIR Spectrophotometer, and photocatalytic properties were studied by G·C Analyzer & Data Analysis system.

As the result, when TiO₂ thin film was made at deposition time of 120[min] and Ar:O₂ ratio of 60:40, the best structural and optical properties among many thin films could be accepted. The best results of properties were as follows: thickness; 360~370[nm], grain size; 40[nm], gap between two peak binding energy; 5.8 ± 0.05 [eV] ($2p_{3/2}$ peak and $2p_{1/2}$ peak of Ti was show at 458.3 ± 0.05 [eV] and 464.1 ± 0.05 [eV] respectively), binding energy; 530 ± 0.05 [eV], optical energy band gap; 3.4[eV].

Key Words : TiO₂, 스퍼터링, 광촉매, 분압비

1. 서론

티타늄 산화물에 대한 연구는 1902년 Schmidt에 의하여 유전율이 측정되어진 1902년부터이고, 순수한 TiO₂(Titanium dioxide)는 무색 또는 백색으로 높은 유전 상수(80~100)와 낮은 유전 손실(5~10 [%])을 가진다. 1940년대는 Berberich와 Bell에 의한 TiO₂ 루틸(Rutile)의 유전율 연구, 1950년대 티타늄 화합물과 혼합물에 대한 연구를 거쳐 1960년대 TiO₂의 세 가지 결정 형태인 루틸(Rutile), 아나타제(Anatase), 브루카이트(Brookite)의 구조가 규명되었다. 가느다란 정방결합형 프리즘인 아나타제 결합과 납작한 사방정계판 브루카이트 결합을 약 820[°C]이상으로 가열하면 정방 결합형인 루틸이 된다. 유전 상수가 가장 큰 루틸의 연구가 활발히

진행되어 1970년대를 전후로 TiO₂의 반도체 적용에 대한 연구가 발표되었다.

TiO₂박막의 제법으로는 Sol-Gel법, 스프레이법, 화학기상증착(CVD)법, 이온빔 증착법 및 스퍼터링법 등이 있는데 가장 널리 쓰이는 방법은 Sol-Gel법이다. 유기티타늄화합물 또는 티타니아졸 등의 원료에 지지체를 담그거나 코팅한 후 열처리를 통하여 TiO₂막을 얻는 Sol-Gel법은 불순물의 잔존에 의하여 순수한 TiO₂막을 얻을 수 없고, 생성된 TiO₂에 결정결함이 많아 촉매활성을 저하시키는 전자와 정공의 재결합 현상이 많이 발생하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 결점을 보완하기 위해 TiO₂를 박막으로 결정화하여 지지체에 고정하는 기술 중 CVD법에 연구자들의 관심이 집중되어 왔

으나, 최근에는 환경 친화적이면서 제작시 인체에 무해한 환경 조건을 갖는 스퍼터링 법에 점차적으로 많은 연구가 진행되고 있다.

본 논문은 스퍼터링 법을 이용하여 보다 성능이 우수한 TiO_2 박막을 제조 하고자 한 것이다. 글라스와 알루미늄 기판에 Ti(순도 99.995[%])의 주피를 타겟으로 사용하였고 산소(99.99[%])와 아르곤(99.99[%])을 주입하여 박막을 제작하였다. 제작된 TiO_2 의 박막은 방사전자주사현미경(FE-SEM, Field Emission-Scanning Electron Microscopy)과 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy), X-선 광전자방출 스펙트럼(XPS, X-ray photoemission spectrum)을 사용하여 그 물성 변화를 측정하였고, 자외선/가시선 분광 광도계(UV/VIS Spectrophotometer)와 가스 크레마토그래피(G·C-14A Gas Chromatograph)등을 이용하여 광촉매 효과 등을 분석하였다.

2. 실험

본 논문에서는 TiO_2 박막을 유리 기판 상에 직류 마그네트론 스퍼터링(VKS35, Korea Varian)법으로 증착 하였다. 사용된 타겟은 Ti(99.995[%], t1/4", Φ 2")를 사용하였으며, 타겟과 기판 사이의 거리는 약 9[cm]로 고정하였다. 기판온도는 실온 근처로 하였으며, 스퍼터링 시 초기 진공도는 약 3.0×10^{-6} [Torr]이었으며, 기판과 타겟 사이의 거리는 약 9[cm]로 서로 평행하게 설치하였다. 이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기판과 타겟 사이에 셔터를 설치하였고 또한 시판은 고정시킨 경우와 균일한 두께의 박막이 형성될 수 있도록 약 6.3[r.p.m.]의 속도로 회전시켰으며, 챔버 내부의 압력은 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 일정하게 유지하였다. 이때 인가된 직류 전력은 300[W]로서 시간변화를 30[min], 60[min], 90[min], 그리고 120[min]동안 스퍼터링 하여 약 5~400[nm]의 TiO_2 박막을 형성하였다.

TiO_2 박막의 성질을 고찰하기 위해 O_2 의 분압비 변화는 3.0×10^{-2} [Torr], 4.2×10^{-2} [Torr] 그리고 5.4×10^{-2} [Torr]로 변화를 주었으며, 또한 Ar과 O_2 의 분압비 변화는 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30으로 변화시키면서 반복 실험에 의해 그 최적 조건을 도출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar : O_2 의 분압비를 (a) 40:60, (b) 50:50 그리고 (c) 60:40으로 변화시켰을 경우의 글라스 위에 형성된 TiO_2 박막의 FE-SEM 사진으로, 이때 기판온도는 실온, 가스압력은 1.0×10^{-2} Torr 이었다. (c)의 경우가 다른 시료보다 그레인의 크기가 다소 크게 관찰되었으며, 입자의 크기는 약 40[nm] 내외이며 전체적으로 균일한 표면형상을 보이고 있다.

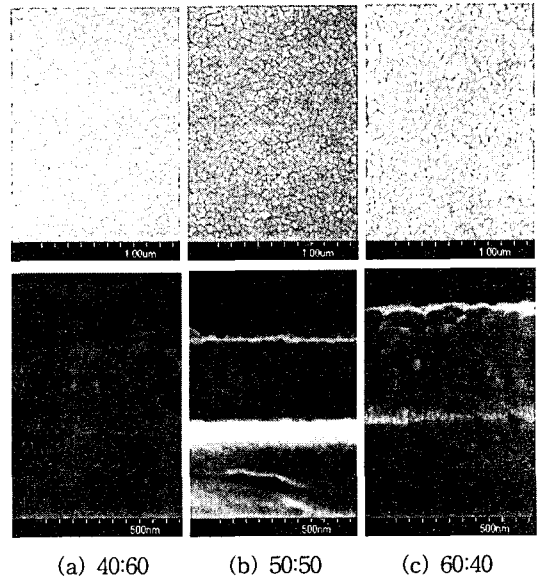


그림 1. 산소분압비에 따른 TiO_2 박막의 표면 및 단면 형상.

또한 O_2 의 함량이 증가함에 따라 증착률이 감소하게 되어 그 두께는 점점 감소하고 있다. 증착 시간이 120[min] 경과한 TiO_2 박막의 두께 변화는 (a)40:60에서는 160~180[nm], (b)50:50의 경우 240~260[nm] 그리고 (c)60:40의 경우는 360~370[nm] 범위에서 측정되었다. 측정 결과로부터 O_2 가 Ar에 비하여 성능이 떨어지는 스퍼터 가스임을 의미하며, O_2 가 타겟표면에 작용하여 타겟표면에서 화합물을 형성하게되고 일반적으로 화합물일수록 스퍼터율이 떨어지므로 그에 따라 박막의 형성속도가 감소하는 것으로 생각된다.

스퍼터링 가스 중의 산소 함량은 박막의 적절한 비화학 양론적 조성을 유지하는데 큰 역할을 하게 된다. 타겟으로부터 스퍼터 되는 물질은 Ti_x 상태로 존재하기 때문에 외부로부터 산소의 도입이 없

다면 기판 상에 형성되는 TiO_2 는 Ti원자의 과잉 또는 산소의 결핍으로 인해 그 전기 전도도가 타겟보다 향상되고 그 성분은 비화학 양론적 조성에서 벗어나게 된다. 그러나 여기에 외부로부터 여분의 산소가 스퍼터링 시스템에 공급되면 기판 상에 형성되는 TiO_2 박막중의 과잉 Ti 원자들은 그 비율이 감소하게 되고 화학 양론적 조성에 보다 가까워지게 될 것이다.

ESCA는 고체 표면의 구성 원소나 그 화학 결합 상태를 분석하는 전자 분광법의 일종이다. X선 에너지 흡수에 따라 광전자가 발생하는 ESCA 장치로부터 각 성분의 결합 에너지에서 나타나는 감도와 정규 면적을 얻었으며, 다음과 같은 정량분석의 식을 사용하여 피크 면적의 관계로부터 각 원소 성분을 구할 수 있다. 정량분석 식에 의해 계산된 Ti와 O_2 의 성분비를 다음 표 1에 나타냈다.

표 1. ESCA에 의한 TiO_2 박막의 조성비 분석.

Sample No.	Substrate Temp.[°C]	Gas Composition Ar:O ₂	Measured Value by ESCA [atom%] Ti:O ₂
O ₂ 35	R.T.	0:100	1:0.987
Ar10O ₂ 25	R.T.	30:70	1:0.938
Ar15O ₂ 20	R.T.	40:60	1:0.889
Ar20O ₂ 20	R.T.	50:50	1:0.939
Ar20O ₂ 15	R.T.	60:40	1:0.974
Ar25O ₂ 10	R.T.	70:30	1:0.902

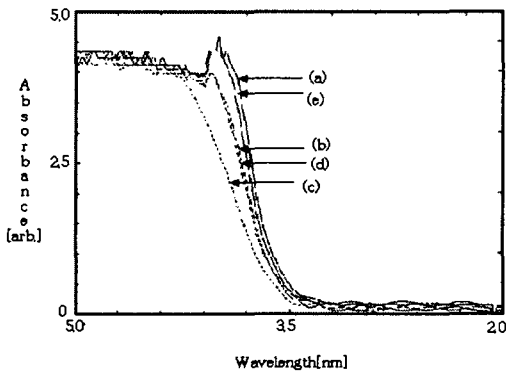


그림 2. 산소분압비에 따른 TiO_2 박막의 광흡수도. (a)30:70, (b)40:60, (c)50:50, (d)60:40 and (e)70:30

TiO_2 박막의 밴드 갭은 약 3.0~3.6[eV]로 알려져 있는데, 본 연구에서는 Ar:O₂의 분압비를 변화시키면서 글라스를 고정시킨 경우와 회전시킨 경우에 성장된 TiO_2 박막의 광학적 밴드 갭, 투과율, 반사율을 살펴보기 위하여 UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 200~1000[nm]의 파장 범위로 측정하였다. 그림 2는 고정된 글라스에 Ar과 O₂ 분압비에 따라 변하는 관계를 나타내며, 그 결과 340[nm]부근의 파장에서 흡수피크가 장파장 쪽으로 (d)60:40, (b)40:60, (e)70:30 그리고 (a)30:70 순으로 나타났으며, 파장이 418.95[nm]에서 피크 변화를 볼 수 있다. 이때 외삽법으로 계산된 에너지 밴드 갭은 약 3.4[eV] 부근이었다.

제작된 TiO_2 박막의 광촉매효과를 그림 3에 나타내었는데, 각 Ar:O₂ 분압비에서 120[min]동안 6.3[r.p.m.]으로 회전시킨 TiO_2 박막의 전화율로 Ar:O₂의 분압비가 40:60인 경우가 뚜렷하게 높은 전화율을 가진 약 11[%]을 나타내고 있다. 분압비가 40:60인 조건에서 형성된 TiO_2 박막의 경우 그레인 사이즈가 가장 작게 나타나고 있는 점 외에는 그 구조적, 광학적 성질이 다른 조성비를 갖는 샘플들 보다 훨씬 열악한데, 오히려 광촉매 특성에서는 뛰어난 전화율을 나타내고 있다. 또한 그림 4는 분압비 40:60인 조건에서 증착시간을 달리하여 두께에 따른 전화율을 측정하였는데, 두께가 얇은 경우에 더 높은 전화율이 나타나고 있다.

이로부터 TiO_2 박막의 광촉매 특성은 뛰어난 결정성이나 광학적 특성들과는 무관하며 오직 그 두께가 얇을수록 또는 비정질에 가까운 상태일수록 광촉매 특성이 우수하다는 결론을 내릴 수 있는데 이는 앞으로 더 많은 실험과 고찰이 필요한 부분이라고 사료된다. 더불어서 가장 분해되기 어렵다는 벤젠의 전화율이 약 11[%]정도까지 나타났다는 점에서 본 연구에서 제작된 TiO_2 박막은 광촉매제로 실제 응용가능성이 높다고 본다.

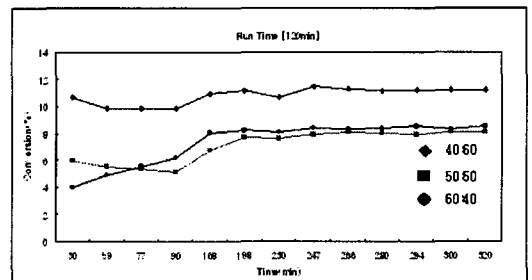
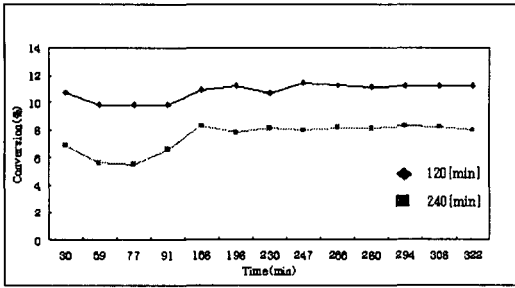
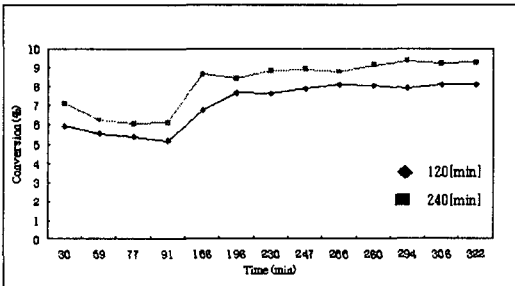


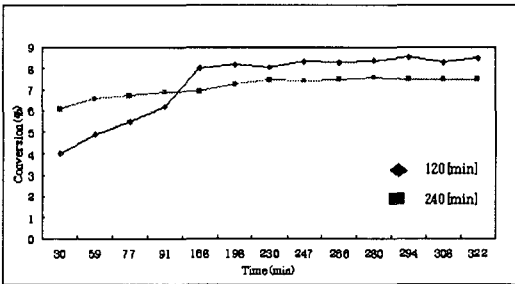
그림 3. TiO_2 박막의 산소분압비에 따른 전화율.



(a) Ar:O₂ = 40:60



(b) Ar:O₂ = 50:50



(c) Ar:O₂ = 60:40

그림 4. TiO₂ 박막의 두께에 따른 전화율 특성.

4. 결론

Ar과 O₂의 분압비를 변화시키면서 스퍼터링법으로 제작된 TiO₂ 박막에 대하여 그 구조적, 광학적 및 광촉매 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 산소분압비가 클수록 그래인의 크기가 다소 크게 관찰되었으며, 입자의 크기는 약 40[nm] 내외이며 전체적으로 균일한 표면형상을 보이고 있다.

- (2) UV/VIS 측정 결과 제작된 TiO₂ 박막의 에너지 밴드갭은 약 3.4[eV] 근처를 나타내었다.
- (3) Ar과 O₂의 분압비를 40:60으로 2시간 성장시킨 광촉매 TiO₂ 박막에 대하여 난분해성 물질인 벤젠을 광분해시킨 결과 약 11[%]의 높은 전화율을 나타내었다.
- (4) TiO₂ 박막의 그래인 사이즈가 작을수록 그리고 두께가 얇을수록 그 광촉매 특성은 우수하게 나타났으며, 이러한 현상은 차후에 나노영역 차원의 분석이 필요하다고 생각된다.

참고 문헌

- [1] V. Tvarozek, et al., "R·F. reactive sputtering of zinc oxide films on silicon and Si-SiO₂-TiN substrates", Sensors and Actuators A., Vol.30, p.23, 1992.
- [2] Suri, R. P. S., Liu, J., Hand, D. W., Crittenden, J. C., Rerran, D. L., and Mullons, M. E., "Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water", Environ. Res., Vol. 65, p.665, 1993.
- [3] D'Oliveira, J. C., Al-Sayyed, G., and Pichat, P., "Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions", ES & T, Vol. 24, p.990, 1990.
- [4] Sclafani, A., Palmisano, L., and Schiavello, M., "Influence of preparation methods of TiO₂ on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion", J. of Phys. Chem, Vol. 94, p.829, 1990.
- [5] Dibble, A. and Raupp, G. B., "Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams", ES & T, Vol. 26, p.492, 1992.