

산소 분압비에 따른 TiO₂ 박막의 특성평가

양현훈, 임정명, 박중윤, 정운조, 박계춘

목포대학교 전기공학과

The properties of TiO₂ thin films by oxygen partial pressure

Hyun-Hun Yang, Jeong-Myung Lim, Joung-Yun Park, Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park
Mokpo National University, Dept. of Electrical Engineering

Abstract

TiO₂ thin films were fabricated by RF 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. 서 론

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 유전을 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 적용

에 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 왔으나, 최근에는 환경 친화적이면서 제작시 인체에 무해한 환경 조건을 갖는 스퍼터링법에 점차적으

로 많은 연구가 진행되고 있다.

본 논문은 스퍼터링 법을 이용하여 보다 성능이 우수한 TiO₂ 박막을 제조 하고자 한 것이다. 글라스와 알루미나 기판에 Ti(순도 99.995[%])의 주피를 타겟으로 사용하였고 산소(99.99[%])와 아르곤(99.99[%])을 주입하여 박막을 제작하였다. 제작된 TiO₂의 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 TiO₂박막을 유리 기판 상에 직류 마그네트론 스퍼터링(VKS35, Korea Varian)법으로 증착 하였다. 사용된 타겟은 Ti(99.995[%], 두께 1/4" THKΦ2") 주피를 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 TiO₂ 박막을 형성하였다.

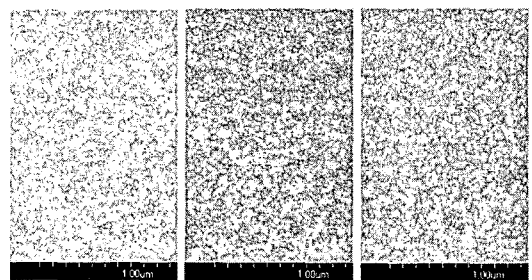
TiO₂ 박막의 성질을 고찰하기 위해 O₂의 분압비 변화는 3.0×10⁻²[Torr], 4.2×10⁻²[Torr] 그리고 5.4×10⁻²[Torr]로 변화를 주었으며, 또한 Ar과 O₂의 분압비 변화는 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30으로 변화시키면서 반복 실험에 의해 그 최적 조건을 도출하였으며, 이를 표 1에 나타냈다.

표 1. 스퍼터링 조건.

Parameter	Value
Initial pressure	3×10 ⁻⁶ [Torr]
DC input power	295W ~ 305 [W]
Gas pressure	1.0×10 ⁻² [Torr] ~4.7×10 ⁻² [Torr]
Oxygen ratio	30[%]~70[%]
Substrate temperature	R.T
Target-substrate spacing	~9 [cm]
Film thickness	5[nm]~400[nm]

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar과 O₂의 분압비를 (a) 40:60, (b) 50:50, 그리고 (c) 60:40으로 변화시켰을 경우의 글라스 위에 형성된 TiO₂ 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.

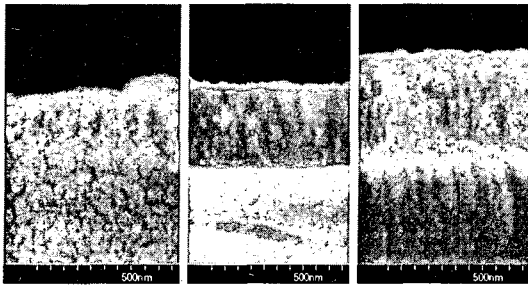


(a) 40:60 (b) 50:50 (c) 60:40

그림 1. 산소분압비에 따른 TiO₂ 박막의 표면형상.

그림 2는 고정된 글라스기판 위에 Ar과 O₂의 분압비를 변화 시켜 그에 따른 두께 변화를 FE-SEM으로 관찰한 결과로 O₂의 함량이 증가함에 따라 증착물이 감소하게 되어 그 두께는 점점 감소하고 있다. 증착 시간이 120[min] 경과한 TiO₂박막의 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 O₂가 Ar에 비하여 성능이 떨어지는 스퍼터 가스임을 의미하며, O₂가 타겟표면에 작용하여 타겟 표면에서 화합물을 형성하게 되고 일반적으로 화합물일수록 스퍼터율이 떨어지므로 그에 따라 박막의 형성속도가 감소하는 것으로 생각된다.



(a) 40:60 (b) 50:50 (c) 60:40

그림 2. 산소분압비에 따른 TiO₂ 박막의 단면형상.

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 없다면 기판 상에 형성되는 TiO₂는 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 TiO₂ 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. 이 분석법은 XPS라 불리기도 하는데 고체 시료 표면에 X선을 조사하면 X선에 의해 여기된 원자로부터 광전자가 방출되고, 이 광전자의 운동 에너지를 측정하면 조사된 X선의 에너지는 일정하기 때문에 원자 내의 전자 결합 에너지, 말하자면 원자핵에 결합되어 있는 내각 전자를 방출하는데 필요한 에너지를 구할 수 있다. 내각 전자의 결합 에너지는 각각 고유의 값을 가지기 때문에, 광전자 스펙트럼을 관찰함으로써 구성 원소의 정성, 정량 분석이 가능하게 된다.

X선 에너지 흡수에 따라 광전자가 발생되는 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 O₂의 성분비를 다음 표 2에 나타냈다.

표 2. ESCA에 의한 TiO₂ 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

TiO₂박막의 밴드 갭은 약 3.0~3.6[eV]로 알려져 있는데, 본 연구에서는 Ar:O₂의 분압비를 변화시키면서 글라스를 고정시킨 경우와 회전시킨 경우에 성장된 TiO₂박막의 광학적 밴드 갭, 투과율, 반사율을 살펴보기 위하여 UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 200~1000[nm]의 파장 범위로 측정하였다. 그림 3은 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.

4. 결론

Ar과 O₂의 분압비를 0:100~70:30로 변화시킨 스퍼터링법으로 제작된 TiO₂ 박막에 대하여 그 구조적, 광학적 분석을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) FE-SEM 측정 결과 두께의 변화는 고정시킨

글라스의 경우 박막 성장 시간이 120[min]일 때 Ar과 O₂의 분압비가 40:60은 160~180[nm], 50:50은 240~260[nm] 그리고 60:40은 360~370[nm]로 나타났다.

(2) 글라스 위에 형성시킨 TiO₂의 박막에서 증착 시간이 30[min]에서 응집 체들이 연결되어 형성되는 커다란 잔류 기공 클러스터를 볼 수 있으며, 시간이 경과하면서부터 클러스터가 배워져 120[min]부터는 표면 입자의 크기가 일정한 형태를 갖는 박막 기판이 됨을 알 수 있었다.

(3) UV/VIS 측정 결과 TiO₂의 특징은 여기전자가 갖는 환원력보다 정공이 갖는 산화력이 강력하다는 점인데, 정공의 에너지 레벨은 수분에서 수소를 발생시키는 기준전위로 약 3.0[eV]인데 비하여 제작한 박막의 경우 3.4[eV]로 나타났으며, 물의 산화전위가 약 1.2[eV], 살균에 널리 사용되는 염소, 오존이 각각 1.36[eV], 2.07[eV]인 것을 감안하면, TiO₂가 대단히 큰 산화력을 가지고 있다.

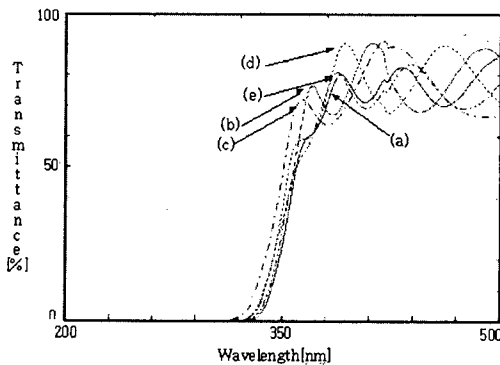


그림 3. 산소분압비에 따른 TiO₂ 박막의 광투과도.
(a)30:70, (b)40:60, (c)50:50, (d)60:40 and (e)70:30

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] Šclafani, 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] Plumb, R. C. and Edwards, J. O., "Color center in UV-irradiated nitrates", J. of Phys. Chem, Vol. 96, p.3245, 1992.
[6] Dibble, A. and Raupp, G. B., "Fluidized-bed photocatalytic oxidation of trichloroethylene in contaminated airstreams", ES & T, Vol. 26, p.492, 1992.
[7] Tanaka, K., Abe, K., Sheng, C. Y., and Hisanaga, T., "Photocatalytic waste water treatment combined with ozone pretreatment", ES & T, Vol.26, p.2534, 1992.