

## 반응성 스퍼터링법에 의한 TiO<sub>2</sub> 박막의 구조적 및 광학적 특성

정운조\*, 양현훈, 박계춘  
 목포대학교 전기공학과

### Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin film fabricated by reactive sputtering

Woon-Jo Jeong\*, Hyeon-Hun Yang, Gye-Choon Park,  
 Department of Electrical Engineering, Mokpo National University

**Abstract :** TiO<sub>2</sub> is a wide band-gap semiconductor (3.4 eV) and can only absorb about 5% of sun light in the ultraviolet light region, which largely limits its practical applications because of the lower utility of sun light and quantum yield. In order to move the absorption edge of TiO<sub>2</sub> films to visible spectrum range, we have made the impurity level within a band-gap of TiO<sub>2</sub> thin film by introduction of oxygen vacancy. Oxygen-defected TiO<sub>2</sub> thin film have prepared by reactive sputtering with the partial pressure of Ar:O<sub>2</sub>=10:90~99.33:0.66 ratio. As a result, we could have the impurity level of about 2.75 eV on condition that oxygen partial pressure is below 7%.

**Key Words :** TiO<sub>2</sub>, Photocatalyst, Visible-light, Sputterin

#### 1. 서 론

티타늄 합금은 다른 금속재료에 비하여 비강도가 높고, 고온의 크립 성질이 우수할 뿐 아니라 산화성 및 염기성 분위기 하의 내식성이 우수한 특성을 가지고 있기 때문에 항공기 구조용, 화학공장용, 해양구조용 및 생체용 재료 등으로 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup>

그중 티타늄 산화물에 대한 연구는 1902년 Schmidt에 의하여 유전율이 측정되어진 1902년부터이고, 순수한 TiO<sub>2</sub>(Titanium dioxide)는 무색 또는 백색으로 높은 유전 상수(80~100)와 낮은 유전 손실(5~10[%])을 가진다.

1940년대는 Berberich와 Bell에 의한 TiO<sub>2</sub> 루틸(Rutile)의 유전율 연구, 1950년대 티타늄 화합물과 혼합물에 대한 연구<sup>2)</sup>를 거쳐 1960년대 TiO<sub>2</sub>의 세 가지 결정 형태인 루틸(Rutile), 아나타제(Anatase), 브루카이트(Brookite)의 구조가 규명되었다.

#### 2. 실험

TiO<sub>2</sub> 박막은 유리 기판 상에 직류 마그네트론 스퍼터링(VKS35, Korea Varian)법으로 증착 하였다. 이때 사용된 기판은 슬라이드 글라스이며, 기판의 표면 세척 정도는 박막의 성장과 부착력에 큰 영향을 끼치기 때문에 완벽한 세척을 하여야 한다. 불완전한 세척은 기판 표면에 뾰족(hillock) 형성이나 막의 부착력 약화, 잔류 기공 클러스터 등의 여러 가지 문제를 발생하게 된다. 본 실험에서는 기판의 표면 불순물을 제거하기 위해 실온

에서 약 10분 동안 질산(HNO<sub>3</sub>)에 담그고 꺼내어 탈 이온수로 세척한 후 수산화나트륨(NaOH)에 1일 정도 담갔다 꺼내 탈 이온증류수로 세척하였으며, 다시 아세톤(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>=58.08)과 에탄올(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=46.07)을 이용하여 표면을 재세척한 후 초음파 세척기로 60[°C] 온도에서 30분 동안 세척하였다. TiO<sub>2</sub> 박막을 증착 시키기 위해 사용된 장치는 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치(KVS-660, 한국진공)이다. 이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기판과 타겟 사이에 셔터를 설치하였다. 또한 박막의 균일도를 향상시키기 위해 기판출터를 약 6.3[r.p.m.]의 속도로 회전시켰으며, 챔버 내부의 압력은 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 일정하게 유지하였다. 이때 인가된 직류 전력은 약 250[W], 스퍼터링 압력은 1.5×10<sup>-2</sup>[Torr]로 하였으며, Ar과 O<sub>2</sub>의 분압비 변화는 각각 10:90부터 99:1까지 다양하게 조건 변화를 주었다.

#### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar : O<sub>2</sub>의 분압비를 (a) 90:10, (b) 93.3:6.6, (c) 96.6:3.3, (d) 98.66:1.33 으로 변화시켰을 경우의 유리 기판 위에 형성된 TiO<sub>2</sub> 박막의 FE-SEM 사진으로, 이때 기판온도는 실온, 가스압력은 1.5×10<sup>-2</sup> Torr 이었다. 전체적으로 박막의 결정성이나 입경은 산소 분압비에 크게 의존하지 않고 거의 비슷하게 나타나고 있으며, 이때 입자의 크기는 약 40[nm] 이하였다.

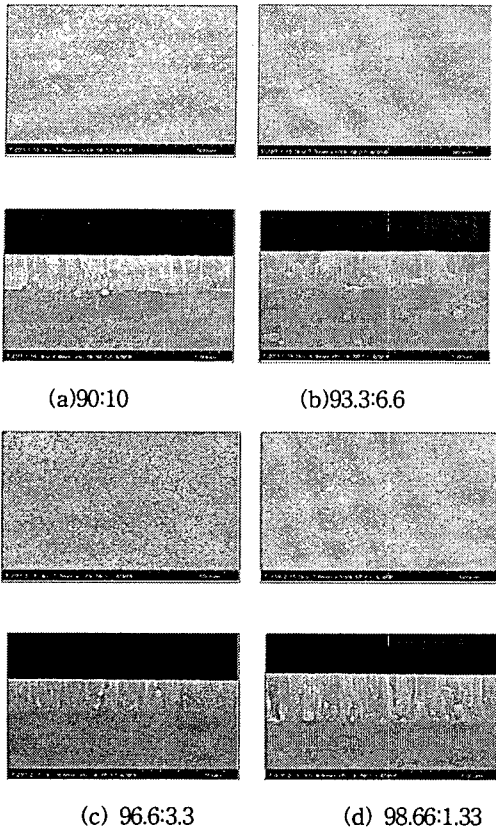


그림 1. Ar:O<sub>2</sub> 비에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면 및 단면 형상.

위의 SEM 사진에서 TiO<sub>2</sub> 박막의 결정성은 그리 뛰어나 보이지 않는데, 이를 좀 더 자세히 살펴보기 위해 XRD 분석을 하였고 그림 2에 나타내었다. 전체적으로 비정질에 가까운 형태를 보이고 있는데, 산소의 함량이 적을수록 특히 산소 함량이 7% 이하에서 그 결정성은 다소 향상되고 있음을 알 수 있다.

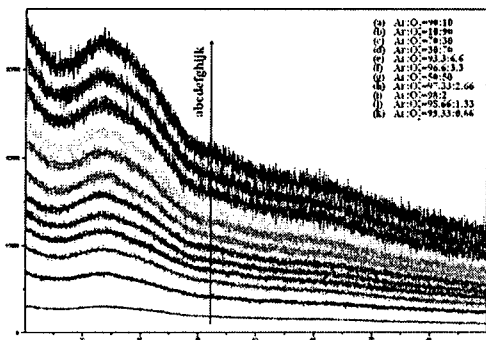
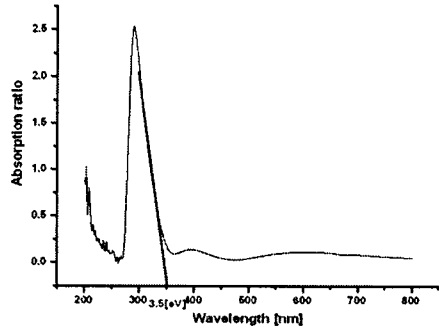


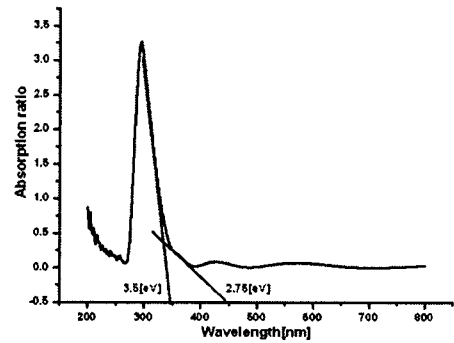
그림 2. Ar:O<sub>2</sub> 비에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 XRD 패턴.

본 연구에서의 목적은 산소가 결핍되어서 TiO<sub>2</sub>의 밴드갭 사이에 불순물 준위를 형성토록 하는 것이므로 이를 살펴보기 위해 UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 흡

수율을 측정하였으며 그림 3에 나타내었다. 외삽법으로 대략적인 광학적 에너지 밴드갭을 구해 보았는데, 산소 분압비가 10% 이상일 때는 모든 샘플에서 약 3.5 eV의 밴드갭이 나타나다가 7% 이하의 산소 분압비에서 산소 공공에 의해 불순물 준위가 관찰되었으며, Ar:O<sub>2</sub>= 99.33:0.66의 분압비에서 약 2.75 eV의 불순물 준위가 나타났다.



(a) Ar:O<sub>2</sub>=90:10



(a) Ar:O<sub>2</sub>=99.33:0.66

그림 3. Ar:O<sub>2</sub> 비에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 흡수도.

#### 4. 결론

산소가 결핍된 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하기 위해 Ti target을 사용하여 Ar과 O<sub>2</sub>의 분압을 10:90부터 99.33:0.66까지 다양하게 변화시키면서 반응성 스퍼터링을 행하였고, 그 구조적 및 광학적 특성 분석 결과 약 7% 이하의 산소 분압비에서 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 경우 2.75 eV 부근에서 불순물 준위가 형성됨을 알 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] 정해덕, 박계춘, "TiO<sub>2</sub>박막 가스감지소자의 특성에 관한 연구" 옥포대학교 논문집 제11집 제1호 (1990)
- [2] Junichi Takahashi, Iwao Yamai and Hajme Saito "Effect of Additive on the sintering and the Electrical conductivity of TiO<sub>2</sub>", phys. Rev. Vol. 91, No.4, pp.793-802, Aug. (1953)