

반응성 스퍼터링법에 의한 TiO₂ 박막의 구조적 및 광학적 특성

양현훈, 정운조, 박계춘,
목포대학교 전기공학과

Structural and optical properties of TiO₂ thin film fabricated by reactive sputtering

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

Abstract : TiO₂ 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 TiO₂ films to visible spectrum range, we have made the impurity level within a band-gap of TiO₂ thin film by introduction of oxygen vacancy. Oxygen-defected TiO₂ thin film have prepared by reactive sputtering with the partial pressure of Ar:O₂=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 : TiO₂, Photocatalyst, Visible-light, Sputtering

1. 서론

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.¹⁾

그중 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 연구²⁾를 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^{3~5)} 1970년대를 전후로 TiO₂의 반도체 적용에 대한 연구가 발표되었다.^{6~9)}

수년 동안 국내외에서 TiO₂ 광촉매에 관해 많은 연구자들이 연구를 수행하였거나 수행중인데, 거의 대부분이 TiO₂ 분말제조, 또는 Sol-Gel법이나 스프레이법 등과 같은 액상 혹은 기상 박막 성장법을 사용하고 있다. 하지만 이러한 방법에 의해서 제조된 TiO₂는 1) 바인더의 산화, 2) 기

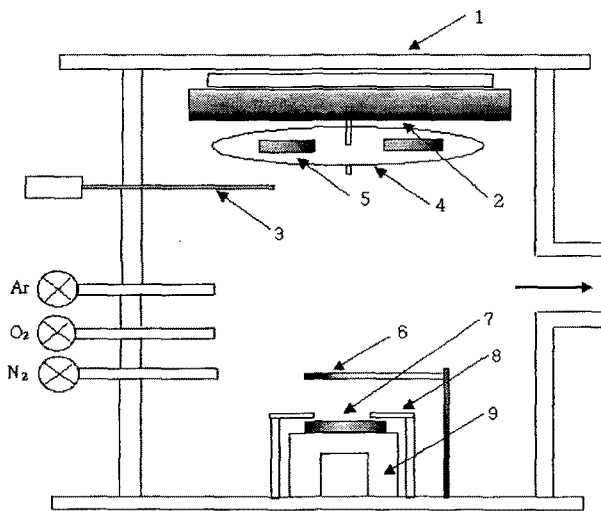
판재료 선택의 한계, 3) 박막의 밀착력·내구성과 같은 기계적 강도의 취약, 4) 코팅층의 낮은 투명도, 5) 낮은 광촉매 효과, 6) 박막두께 컨트롤의 어려움 등의 문제점이 있으며, 또한 지구상에 도달하는 태양광의 3~5%에 불과한 7) 자외선 영역에서만 광촉매 특성이 나타나는 치명적인 약점을 가지고 있으며, 유기티타늄화합물 또는 티타니아 졸 등의 원료에 지지체를 담그거나 코팅한 후 열처리를 통하여 TiO₂막을 얻는 Sol-Gel법은 불순물의 잔존에 의하여 순수한 TiO₂막을 얻을 수 없고, 생성된 TiO₂에 결정결함이 많아 촉매활성을 저하시키는 전자와 정공의 재결합 현상이 많이 발생하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 약점들을 극복할 수 있는 방안으로 TiO₂를 지지체 상에 직접 물리적으로 코팅하는 방법인 Sputtering법이 일본을 중심으로 각광을 받기 시작했는데, Sputtering법은 CVD법이나 Sol-gel법에 비해 코팅층의 불순물이 매우 적고, 지지체와의 우수한 밀착력을 가지며, 실온 근처의 낮은 온도에서 성막이 가능하고, 청정 제조공정이라는 등의 장점을 가지고 있다. 또한 기존 TiO₂ 광촉매의 가장 큰 약점인 자외선 영역에서만 광분해 특성이 나타난다는 점을 극복하기 위해 산소가 결핍된 TiO₂ 박막을 스퍼터링법으로 제조하고, 그 광학적 및 구조적 특성을 분석하였다.¹⁰⁾

2. 실험

TiO₂ 박막은 유리 기판 상에 적류 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 실온에서 약 10분 동안 질산(HNO₃)에 담그고 꺼내어 탈 이온수로 세척한 후 수산화나트륨(NaOH)에 1일 정도 담갔다 꺼내 탈 이온증류수로 세척하였으며, 다시 아세톤(CH₃COCH₃=58.08)과 에탄올(C₂H₅OH=46.07)을 이용하여 표면을 재세척한 후 초음파 세척기로 60[°C] 온도에서 30분 동안 세척하였다.¹¹⁾ TiO₂ 박막을 증착 시키기 위해 사용된 장치는 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치(KVS-660, 한국진공)이며, 그 개략도는 그림 1과 같다. 사용된 타겟은 Ti (99.995%, t1/4, Φ2")를 사용하였으며, 타겟과 기판 사이의 거리는 약 8[cm]로 고정하였다. 기판온도는 실온 근처로 하였으며, 스퍼터링 시 초기 진공도는 약 3.0×10⁻⁶[Torr]였다.



- 1 : Vacuum chamber 6 : Target shutter
- 2 : Heat flow 7 : Target
- 3 : Thermocouple 8 : Target holder
- 4 : Substrate holder 9 : Magnet
- 5 : Substrate

그림 1 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치 개략도

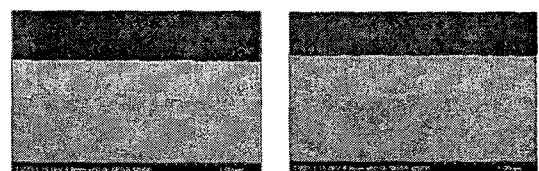
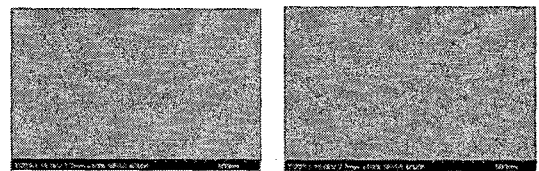
이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기판과 타겟 사이에 셔터를 설치하였다. 또한 박막의 균일도를 향상시키기 위해 기판회전을 약 6.3[r.p.m.]의 속도로 회전시켰으며, 챔버 내부의 압력은 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 일정하게 유지하였다.

이때 인가된 직류 전력은 약 250[W], 스퍼터링 압력은 1.5×10⁻²[Torr]로 하였으며, Ar과 O₂의 분압비 변화는 각각 10:90부터 99:1까지 다양하게 변화시키면서 그 특성 변화를 살펴보고, 이때의 스퍼터링 조건을 표 1에 나타내었다. 표 1. 스퍼터링 조건.

Parameter	Value
Initial pressure	3.0×10 ⁻⁶ [Torr]
DC input power	~250 [W]
Sputtering gas pressure	1.5×10 ⁻² [Torr]
Argon : Oxygen ratio	Ar:O ₂ = 10:90 ~ 99.33:0.66
Substrate temperature	R.T
Target-substrate spacing	~8 [cm]
Film thickness	~500 [nm]

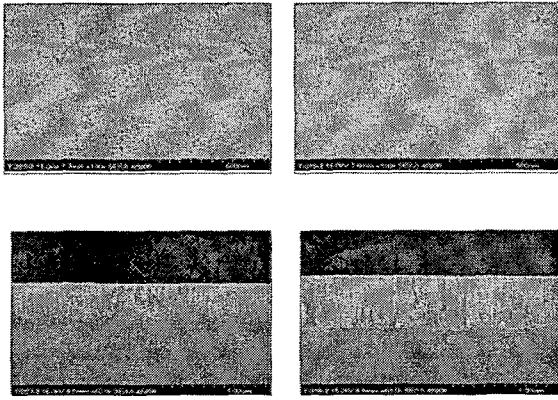
3. 결과 및 고찰

그림 2은 Ar : O₂의 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 TiO₂ 박막의 FE-SEM 사진으로, 이때 기판온도는 실온, 가스압력은 1.5×10⁻² Torr 이었다. 전체적으로 박막의 결정성이나 입경은 산소 분압비에 크게 의존하지 않고 거의 비슷하게 나타나고 있으며, 이때 입자의 크기는 약 40[nm] 이하였다.



(a)90:10

(b)93.3:6.6



(c) 96.6:3.3

(d) 98.66:1.33

그림 2. Ar:O₂ 비에 따른 TiO₂ 박막의 표면 및 단면 형상.

위의 SEM 사진에서 TiO₂ 박막의 결정성은 그리 뛰어나 보이지 않는데, 이를 좀 더 자세히 살펴보기 위해 XRD 분석을 하였고 그림 3에 나타내었다. 전체적으로 비정질에 가까운 형태를 보이고 있는데, 산소의 함량이 적을수록 특히 산소 함량이 7% 이하에서 그 결정성은 다소 향상되고 있음을 알 수 있다.

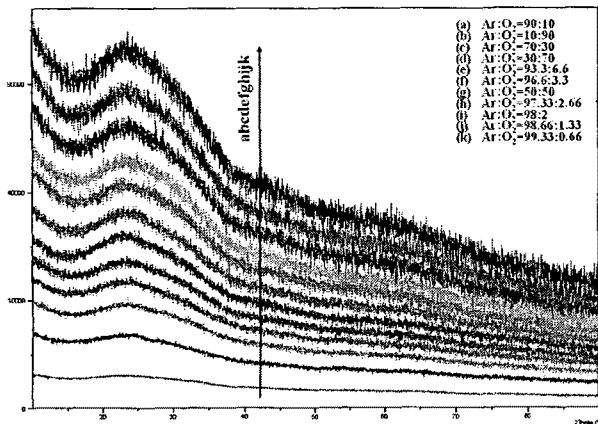
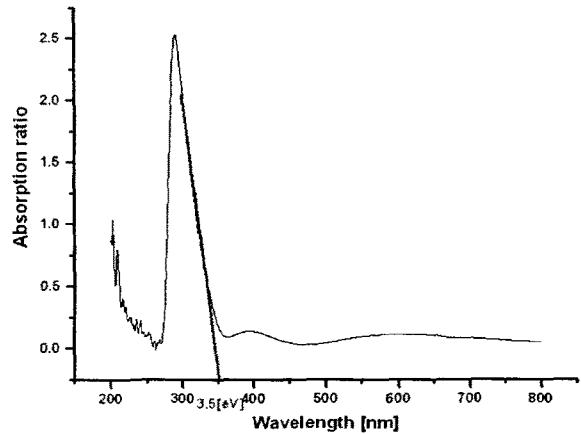
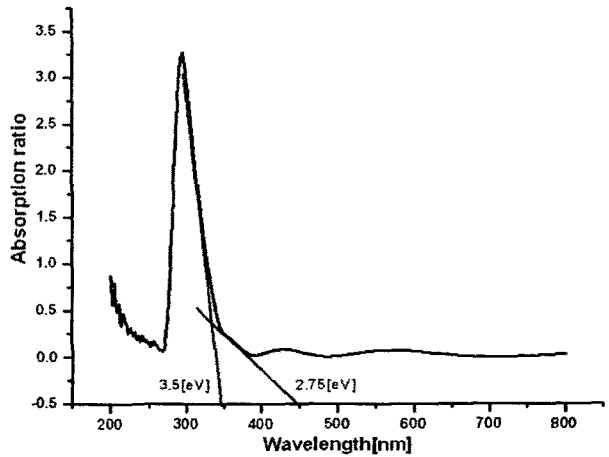


그림 3. Ar:O₂ 비에 따른 TiO₂ 박막의 XRD 패턴.

본 연구에서의 목적은 산소가 결핍되어서 TiO₂의 밴드갭 사이에 불순물 준위를 형성토록 하는 것이므로 이를 살펴보기 위해 UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 흡수율을 측정하였으며 그림 4에 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:O₂= 99.33:0.66의 분압비에서 약 2.75 eV의 불순물 준위가 나타났다.



(a) Ar:O₂=90:10



(a) Ar:O₂=99.33:0.66

그림 4. Ar:O₂ 비에 따른 TiO₂ 박막의 흡수도.

4. 결론

산소가 결핍된 TiO₂ 박막을 제조하기 위해 Ti target을 사용하여 Ar과 O₂의 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 TiO₂ 박막의 경우 2.75 eV 부근에서 불순물 준위가 형성됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] 정해덕, 박계춘, "TiO₂박막 가스감지소자의 특성에 관한 연구" 목포대학교 논문집 제11집 제1호 (1990)
- [2] Junichi Takahashi, Iwao Yamai and Hajme Saito "Effect of Additive on the sintering and the Electrical conductivity of TiO₂", phys. Rev. Vol. 91, No.4, pp.793-802, Aug. (1953)

- [3] H. Hagiwara and A. Yamashita "Characteristics of Titanium Electrolytic Capacitors", Feb. 27, (1963)
- [4] H. P. R. Frederikse "Recent Studies on Rutile (TiO₂)", Journal of Applied physics supplement To Vol. 32, No. 10, October, (1961)
- [5] Lewis E. Hollander, Jr, and Patricia L, Castro "Dielectric Properties of Single-Crystal Nonstoichiometric Rutile (TiO₂)", J. Appl. phys, Vol. 33, No. 12, 342-346, Dec. (1962)
- [6] Georg Hass, Dr. Rer. Techn. Habil "Preparation Properties and optical applications of THIN FILMS OF TITANIUM DIOXIDE", Vaggum Vol. 11, No.4, October, (1952)
- [7] Masayuki Itakura, Nobukazu Niizeki, Hiroo Toyoda and Hiroshi Iwasaki "Hall Effect and Thermoelectric power in Semiconductive TiO₂", J. phys. Rev, Vol.184, No.3 pp.979-988, Aug. (1969)
- [8] N. Szyjlo and R. Poirier "I-V and C-V characteristics of Au/TiO₂ Schottky diodes", J. Appl. phys. 51(6), June, (1980), American Institute of physics.
- [9] Yukio Katsuta, Ryozi Akahane and Kichinosuke Yahagi, "Electrical properties of Rutile (TiO₂) Thin Film", Tapanj, Appl.phys. Vol.10, No.8, 976-986, Aug. (1971)
- [10] M. Kaneko and I. Okura, "Photocatalysis science and technology", Springer-Verlag, p.160, 2002.
- [11] 정운조, "DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 TiO₂ 박막의 산소분압비에 따른 광분해 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 18권, 3호, p.226, 2005.