

DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 TiO₂박막의 산소분압비에 따른 광분해 특성에 관한 연구

A Study on Photocatalytic Degradation Properties by Oxygen Partial Pressure for TiO₂ Thin Films Fabricated by DC Magnetron Sputtering

정운조^{1,a}, 박종윤¹, 박계춘¹
(W. J. Jeong^{1,a}, J. Y. Park¹, and G. C. Park¹)

Abstract

This paper describes the photocatalytic degradation properties by oxygen partial pressure for TiO₂ thin films fabricated by dc magnetron reactive sputtering. And the structural, chemical, optical and photocatalytic properties were investigated at various analysis system. When TiO₂ thin film was made at deposition time of 120 min and Ar:O₂ ratio of 60:40, the best properties were obtained. That results were as follows: thickness; 360~370 nm, grain size; 40 nm, optical energy band gap; 3.4 eV and Benzene conversion in the photocatalytic degradation; 11 %.

Key Words : TiO₂, 스퍼터링, 광촉매, 분압비

1. 서 론

티타늄 산화물에 대한 연구는 Schmidt에 의하여 유전율이 측정되어진 1902년 부터이고, 순수한 TiO₂(Titanium dioxide)는 무색 또는 백색으로 높은 유전 상수(80~100)와 낮은 유전 손실(5~10%)을 가진다[1]. 또한 TiO₂(Titanium dioxide) 등의 광촉매 반응을 이용한 수중의 유해 물질 분해에 관한 연구가 1970년대 후반까지 추진되었는데 종래의 미생물을 사용한 활성오니법에서 처리가 어려웠던 유기 염소 화합물이나 계면활성제, 농약, 다이옥신 등 지금까지 100종 이상의 물질을 분해할 수 있는 성질이 확인되었다[2]. 이러한 방법은 pH나 온도 등의 미세한 제어에 의해 간단하게 처리할 수 있는 이점이 있다.

TiO₂박막의 제법으로는 Sol-Gel법[3,4], 스프레이법[5], 화학기상증착(CVD)법[6,7], 이온빔 증착법[8] 및 스퍼터링법[9] 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 많은 연구가 진행되고 있다[10-13].

본 논문은 스퍼터링법을 이용하여 제조한 TiO₂ 박막의 화학적결합 상태와 그에 따른 산화력특성 및 광분해 전화를 향상을 연구하였다. 글라스와 알루미늄 기판에 Ti(순도 99.995%)의 주피를 타겟으로 사용하였고 산소(99.99%)와 아르곤(99.99%)을 주입하여 박막을 제작하였다. 제작된 TiO₂의 박막

1. 목포대학교 전기공학과
(전남 무안군 청계면 도립리 61)
a. Corresponding Author : jwjhnl@empal.com
접수일자 : 2004. 9. 1
1차 심사 : 2004. 9. 23
심사완료 : 2005. 1. 12

은 방사전자주사현미경(FE SEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy)과 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscopy), X-선 광전자방출 스펙트럼(XPS, X ray photo emission spectrum)을 사용하여 박막 성장과정에서 인접한 입자들간의 응집형성과 그 물성 변화를 측정하였고, 자외선/가시선 분광 광도계(UV/VIS Spectrophotometer)와 가스 크로마토그래피(G·C - 14A Gas Chromatorgraph)등을 이용하여 TiO₂ 박막의 산화력 특성과 광분해에 의한 벤젠의 전환율(conversion) 향상 등을 분석하였다.

2. 실험

TiO₂ 박막은 유리 기판 상에 직류 마그네트론 스퍼터링(VKS35, Korea Varian)법으로 증착 하였다. 이때 사용된 기판은 슬라이드 글라스(3×1 inch Superior Co. W. Germany)와 알루미늄(100×100×0.635T)이며, 불완전한 세척시 발생할 수 있는 기판표면에 뿔뿔(hillock) 형성이나 막의 부착력 약화, 잔류 기공 클러스터등의 문제를 막기위해, 실온에서 약 10분 동안 질산(HNO₃)에 담그고 꺼내어 탈 이온수로 세척한 후 수산화나트륨(NaOH)에 1일 정도 담갔다가 꺼내 탈 이온증류수로 세척하였으며, 다시 아세톤(CH₃COCH₃=58.08)과 에탄올(C₂H₅OH=46.07)을 이용하여 표면을 세척한 후 초음파 세척기로 60 ℃ 온도에서 30분 동안 세척하였다. 세척 완료 후 대류 오븐에서 충분히 건조시킨 후 기판홀더에 장착하여 직류 마그네트론 스퍼터링 장비를 사용하여 TiO₂박막을 만들었다.

사용된 타겟은 Ti(99.995 %, t1/4 ", ϕ2 ")을 사용하였으며, 타겟과 기판 사이의 거리는 약 9 cm로 고정하였다. 기판온도는 실온 근처로 하였으며, 스퍼터링 시 초기 진공도는 약 3.0×10⁻⁶ Torr였다.

표 1. 스퍼터링 조건.

Table 1. Sputtering condition.

Parameter	Value
Initial pressure	3×10 ⁻⁶ Torr
DC input power	295 W~305 W
Sputtering gas pressure	3.1×10 ⁻² Torr ~4.7×10 ⁻² Torr
Argon : Oxygen ratio	Ar:O ₂ - 30:70 ~ 70:30
Substrate temperature	R.T
Target substrate spacing	~9 cm
Film thickness	5 nm~400 nm

이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기판과 타겟 사이에 서터를 설치하였다. 또한 박막의 균일도를 향상시키기 위해 기판 홀더를 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 W로서 시간변화를 30 min, 60 min, 90 min, 그리고 120 min동안 스퍼터링 하여 약 5~400 nm 두께의 TiO₂ 박막을 형성하였다.

스퍼터링 압력은 3.0×10⁻² Torr, 4.2×10⁻² Torr 그리고 5.4×10⁻² Torr로 하였으며, Ar과 O₂의 분압비 변화는 각각 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30으로 변화시키면서 반복 실험에 의해 그 최적 조건을 도출하였고, 이를 표 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar:O₂의 분압비를 (a) 40:60, (b) 50:50 그리고 (c) 60:40으로 변화시켰을 경우의 유리기판 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 내외로 전체적으로 균일한 표면형상을 보이고 있다.

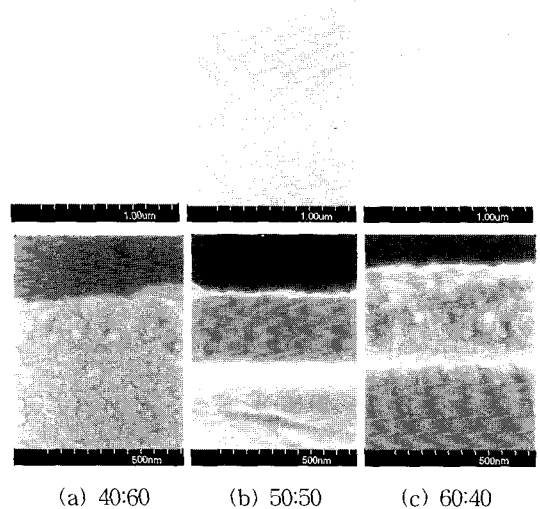


그림 1. 산소분압비에 따른 TiO₂ 박막의 표면 및 단면 형상.

Fig. 1. Surface and cross section morphology of TiO₂ thin film by oxygen partial ratio.

또한 O₂의 함량이 증가함에 따라 증착률이 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 타겟표면에서 화합물을 형성하게되고 일반적으로 화합물일수록 스퍼터율이 떨어지므로 그에 따라 박막의 형성속도가 감소하는 것으로 생각된다.

스퍼터링 가스 중의 산소 함량은 박막의 적절한 화학 양론적 조성을 유지하는데 큰 역할을 하게 된다. 타겟으로부터 스퍼터 되는 물질은 Ti_x 상태로 존재하기 때문에 외부로부터 충분한 산소의 도입이 없다면 기판 상에 형성되는 TiO₂는 Ti원자의 과잉 또는 산소의 결핍으로 인해 그 성분은 화학 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.

스퍼터링 가스 중의 산소 함량이 TiO₂ 박막의 조성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) 분석을 행하였으며, 이때 스퍼터링 압력은 약 1.0×10⁻² Torr, 직류 전력은 약 300 W, 기판 온도는 실온으로 하였다. ESCA 분석결과로부터 Ti와 O₂의 성분비를 계산하여 표 2에 나타냈는데, 대체적으로 스퍼터링 가스 중의 산소함량이 많을수록 화학양

표 2. ESCA에 의한 TiO₂ 박막의 조성비 분석.

Table 2. Composition ratio of TiO₂ thin film by ESCA.

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	1:0.929
Ar20O ₂ 15	R.T.	60:40	1:0.914
Ar25O ₂ 10	R.T.	70:30	1:0.902

론적 조성에 근접하는 경향을 나타내었다. 이는 스퍼터된 Ti 입자가 기판까지 도달하는 과정에서 산소분압이 높을 수록 O₂와 충돌하는 확률이 높아져 기판에 도달하는 Ti의 수량이 줄어들고, Ti 입자가 기판까지 도달했다더라도 그 운동에너지가 감소된 상태이므로 정착되기 전에 O₂와 결합될 확률이 높기 때문이라 생각된다.

TiO₂ 박막의 밴드 갭은 약 3.0~3.6 eV로 알려져 있는데, 본 연구에서는 Ar:O₂의 분압비를 변화시키면서 TiO₂ 박막의 흡수도를 살펴보기 위하여 UV/VIS Spectrophotometer를 사용하여 측정하였으며 그 결과를 그림 2에 나타냈다. 그림에서 흡수 피크는 (d)60:40, (b)40:60, (e)70:30 그리고 (a)30:70

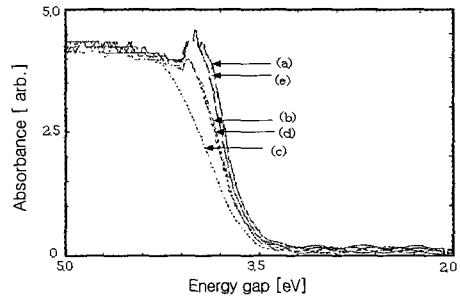


그림 2. Ar:O₂ 비에 따른 TiO₂ 박막의 광흡수도 (a) 30:70, (b)40:60, (c)50:50, (d)60:40, (e)70:30.

Fig. 2. Optical absorbance of TiO₂ thin film by ar:O₂ ratio (a)30:70, (b)40:60, (c)50:50, (d)60:40, (e)70:30.

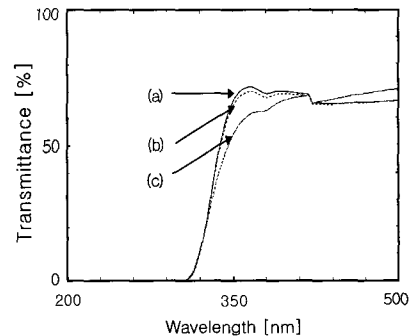
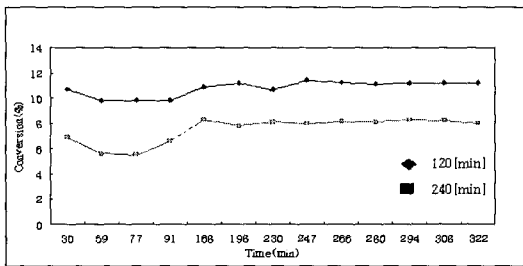


그림 3. Ar:O₂ 비에 따른 TiO₂ 박막의 광투과도 (a)40:60, (b)50:50, (c)60:40.

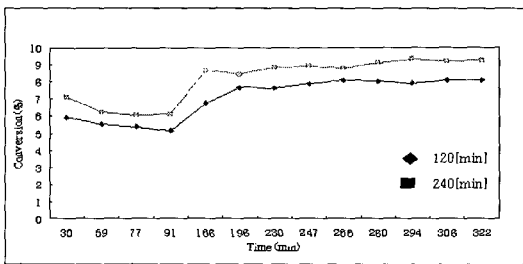
Fig. 3. Optical transmittance of TiO₂ thin film by Ar:O₂ ratio (a)40:60, (b)50:50, (c)60:40.

순으로 장파장 쪽으로 천이하고 있으며, 이때 외삽법으로 계산된 에너지 밴드 갭은 약 3.4 eV 부근이었다.

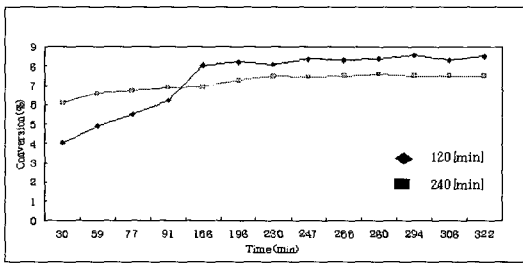
또한 그림 3은 Ar:O₂의 분압비에 따른 광투과도를 나타내고 있는데, 산소 분압이 높을수록 광 투과율은 증가하고 기초 흡수 단은 단파장 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 그림 1에서 산소 분압이 높을수록 박막의 두께가 얇아지는 경향을 보이는데, 광 투과율의 증감은 이러한 박막 두께에 주된 원인이 있다고 생각된다. 또한 박막 두께의 증가에 따라 광 투과율이 감소하는 것은 두께가 증가할수록 광 흡수량의 증가로 박막 표면에서의 산란과 반사의 증가에 그 원인이 있다고 생각된다.



(a) Ar:O₂ = 40:60



(b) Ar:O₂ = 50:50



(c) Ar:O₂ = 60:40

그림 4. TiO₂ 박막 두께에 따른 전하율 특성.

Fig. 4. The conversion of TiO₂ by film thickness.

그림 4는 동일한 스퍼터 조건에서 6.3 rpm으로 회전하는 알루미늄 기판 위에 형성된 TiO₂ 박막의 광분해 특성을 살펴보기 위해, 여러 VOC(Volatile Organic Compounds) 중에서도 가장 난분해성 물질로 알려져 있는 벤젠의 UV 조사시 전하율을 나타내었다. 이때 전하율은 그림 4(a)에서 Ar과 O₂의 분압비가 40:60의 경우에 4시간 증착 시킨 TiO₂ 박막에서는 8 %이었으나, 오히려 2시간 증착 시킨 경우가 11 %로 현저하게 높게 나타났다. 그리고 그림 4(b)와 (c)는 Ar과 O₂의 분압비가 각각 50:50, 60:40에서 증착한 TiO₂ 박막의 광촉매 반응에 대한 결과를 나타낸 그림으로서 전하율은 7 %에서 9 % 범위로 나타났으며, 전체적으로 전하율의 스퍼터 시간에 대한 의존성은 나타나지 않았다.

일반적으로 광촉매 활성은 표면적의 크기에 영향을 많이 받는다고 알려져 있다. 특히 자외선을 받아 전자와 정공을 생성하고, 오염물을 흡착하고 분해하는 반응이 모두 표면에서 일어나는 광촉매의 경우에는 표면적의 영향이 크다고 할 수 있다. 그림 1의 SEM 표면사진에서 입자의 크기를 비교해 볼 때 Ar:O₂의 분압비가 40:60인 경우가 가장 작은 입자 크기를 나타내는데, 이 경우가 가장 넓은 표면적을 나타낼 것을 알 수 있으며 광촉매 반응이 가장 활발할 것을 예측할 수 있다. 그림 4의 광분해 특성에서도 Ar:O₂의 분압비가 40:60인 경우가 가장 높은 전하율을 나타내고 있으며, 스퍼터링 시간이나 막의 두께 등은 광촉매 반응에 그다지 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

스퍼터링법으로 제작된 TiO₂ 박막에 대하여 Ar과 O₂의 분압비를 변화시키면서 구조적, 광학적 특성과 광분해 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) SEM 분석을 통해 산소분압비가 클수록 그래인의 크기가 다소 작게 관찰되었으며, 입자의 크기는 약 40 nm 내외이며 전체적으로 균일한 표면형상을 보이고 있다.
- (2) TiO₂ 박막의 흡수도 측정을 통해 에너지 밴드 갭은 약 3.4 eV로 나타났으며, 광투과도는 산소 분압이 높을수록 증가되고 있다.
- (3) 300 W의 직류 전력, 1.0×10⁻² Torr의 스퍼터링 압력으로 120 min 동안 6.3 r.p.m.으로 회전시

켜 제조된 TiO₂ 박막의 광분해에 의한 벤젠의 전화율은 Ar:O₂의 분압비가 40:60인 경우에 약 11 %로 가장 높게 나타나고 있다.

감사의 글

이 논문은 목포대학교 기성회 지원 및 광주전남 테크노파크 지원에 의한 것임.

참고 문헌

- [1] W. Schmidt, "Bestimmung der dielektricitatskonstanten von krystallen mit elektrischen wellen", *Ann. Physik*, Vol. 9, p. 919, 1902.
- [2] M. Kaneko and I. Okura, "Photocatalysis science and technology", Springer-Verlag, p. 160, 2002.
- [3] A. Brajsa, K. Szaniawska, R. J. Barczynski, L. Murawski, B. Koscielska, A. Vomvas, and K. Pomoni, "The photoconductivity of sol.gel derived TiO₂ films", *Optical Materials*, Vol. 26, Iss. 2, p. 151, 2004.
- [4] 유도현, 강대하, 이능현, 김진수, 이덕출, "Sol-gel 법에 의한 TiO₂ 박막의 제작과 전기적 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 7권, 4호, p. 325, 1994.
- [5] M. E. Rincon, A. Jimenez, A. Orihuela, and G. Martinez, "Thermal treatment effects in the photovoltaic conversion of spray-painted TiO₂ coatings sensitized by chemically deposited CdSe thin films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 70, Iss. 2, p. 163, 2001.
- [6] B. H. Kim, J. Y. Lee, Y. H. Choa, M. Higuchi, and N. Mizutani, "Preparation of TiO₂ thin film by liquid sprayed mist CVD method", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 107, Iss. 3, p. 289, 2004.
- [7] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire, and J. Joseph, "Deposition of SiO₂ and TiO₂ thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating", *전기전자재료학회지*, 11권, 12호, p. 77, 1998.
- [8] D. Bhattacharyya, N. K. Sahoo, S. Thakur, and N. C. Das, "Spectroscopic ellipsometry of TiO₂ layers prepared by ion-assisted electron-beam evaporation", *Thin Solid Films*, Vol. 360, Iss. 1-2, p. 96, 2000.
- [9] H. Tomaszewski, H. Poelman, D. Depla, D. Poelman, R. De Gryse, L. Fiermans, M. Reyniers, G. Heynderickx, and G. B. Marin, "TiO₂ films prepared by DC magnetron sputtering from ceramic targets", *Vacuum*, Vol. 68, Iss. 1, p. 31, 2002.
- [10] S. Takedaa, S. Suzukia, H. Odakaa, and Hideo Hosono, "Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 392, Iss. 2, p. 338, 2001.
- [11] M. D. Stamate, "On the non-linear I-V characteristics of dc magnetron sputtered TiO₂ thin films", *Applied Surface Science*, Vol. 205, Iss. 1-4, p. 353, 2003.
- [12] K. Okimura, T. Nakamura, and A. Shibata. "Mass spectrometry and absorption spectroscopy for oxidation of titanium target in rf magnetron sputtering", *Vacuum*, Vol. 59, Iss. 2-3, p. 600, 2000.
- [13] 정재훈, 문정오, 문병기, 손세모, 정수태, "광화학 반응에 의한 TiO₂ 나노입자 형성 및 광학 특성", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 2호, p. 125, 2003.