



반응성 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 MgO 기판위에 증착한 TiO₂ 박막의 구조와 광촉매 특성

이정철, 송풍근*
 부산대학교 재료공학부

Structure and Photo-catalytic Activity of TiO₂ Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering

Jung-Chul Lee, Pung-Keun Song*

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received May 2, 2007 ; accepted June 11, 2007)

Abstract

Titanium dioxide (TiO₂) films were deposited by RF reactive magnetron sputtering on non-alkali glass and single crystal MgO (100) substrate at substrate temperature of 400°C. Micro structures of TiO₂ films were investigated by XRD, FE-SEM, and Pole figure measurements. TiO₂ films deposited on glass substrate showed preferred orientation of anatase (101), whereas TiO₂ films deposited on the MgO single crystal substrate showed hetero-epitaxial anatase (100). TiO₂ film grown on MgO substrate showed higher photocatalytic activity than that of glass substrate.

Keywords : Titanium dioxide, Photocatalyst, Crystallinity, Reactive sputtering

1. 서 론

산화티탄 (TiO₂) 광촉매에 자외선을 조사한 경우, 여기된 전자와 홀이 TiO₂ 표면으로 확산하여 표면에 부착한 유기물을 분해하는 산화분해반응과 TiO₂ 표면이 친수화하는 광여기 친수화 현상이 발생한다고 알려져 있다^{1,2)}. 최근, 이러한 TiO₂ 광촉매 작용의 기초부터 응용에 이르기까지 다양한 연구 및 개발이 활발하게 진행되고 있다³⁾. Titanium alkoxide를 사용하는 습식법을 이용하여 제작한 TiO₂ 박막의 광촉매 특성에 대한 연구보고는 많지만, 건식법을 이용하여 제작한 TiO₂ 박막의 광촉매 특성과 관련한 연구 보고는 상대적으로 많지 않았으나 최근 연구 결과가 주목받고 있다^{4,5)}. 종래의 TiO₂ 광촉매 작용의 연구보고는 고품질의 anatase 단결정을 얻

는 것이 매우 힘들기 때문에, 주로 anatase 다결정, 혹은 rutile 단결정 및 다결정을 이용한 것이 대부분이며 anatase 단결정을 이용한 연구결과는 거의 보고되어 있지 않다. 본 연구에서는 기판과의 부착력이 뛰어나며, 대면적에 균일하고 치밀한 고밀도의 박막합성이 가능한 스퍼터링법을 이용하여 광촉매 TiO₂ 박막을 합성하고, 광촉매 활성을 지배하고 있는 스퍼터 성장조건 및 구조적 요인에 관해서 조사하였다. 또한 반응성 스퍼터링법을 이용하여 유리 기판 또는 MgO 단결정 기판위에 TiO₂ 박막을 형성하고, epitaxial 성장에 의한 결정립 배향이 완전히 제어된 박막형성 과정을 조사했다. 여기서 epitaxial이란 의미는 단결정 기판 원자배열의 영향을 강하게 받으면서 그 위에 결정방위가 거의 완전히 정렬한 결정성의 박막이 성장하는 현상을 의미하며, 기판결정과 그 위에 성장하는 박막이 완전히 같은 결정인 경우를 homo-epitaxy, 다른 경우를

*Corresponding author. E-mail : pksong@pusan.ac.kr

hetero-epitaxy라고 한다. 스퍼터링을 포함한 건식 증착 프로세스는 진공 중에 증착을 행하기 때문에 습식 프로세스와 비교하여 고품질의 epitaxial막이 형성되는 것으로 알려져 있다. 이러한 epitaxial 성장의 기술을 이용하여 TiO_2 의 결정성장 기구를 고찰하기 위하여, 박막성장조건과 박막구조(표면형상, 결정성, 결정립 배향성) 및 광촉매 특성과의 상관관계를 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 행한 상세한 실험조건은 표 1에 나타났다. 금속 Ti 타겟(순도 99.99%, Furuuchi Chemical)을 이용한 반응성 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 TiO_2 박막을 증착했으며, 스퍼터 가스로서는 Ar 가스를, 반응성 가스로서는 O_2 가스를 사용했다. 반응성 스퍼터 공정에서 반응성 가스 도입량의 증가에 따라 증착속도가 급격하게 감소하는 “천이영역”이 존재하는 것이 잘 알려져 있다. 이것은 타겟 표면의 산화에 따른 “gettering” 효과에 의해 스퍼터율이 급격히 감소하기 때문이다. 본 연구에서는 증착속도는 상대적으로 늦지만 높은 재현성과 안정된 공정을 확립하기 위해 타겟 표면이 충분히 산화되는 조건인 O_2 유량 40%에서 증착을 하였다. 기판온도는 400°C 로 고정하였으며, 스퍼터 압력은 1.0 Pa과 3.0 Pa에서 행했다. 유리 기판으로서는 non-alkali인 Corning #7059를 사용했으며, 단결정 기판으로서는 $\text{MgO}(100)$ 를 사용하여 400 nm 두께의 TiO_2 박막을 형성했다. TiO_2 박막의 결정구조 및 표면형상 해석은 X선 회절 (XRD), X선 극도형측정, 원자력간 현미경(AFM) 및 주사전자현미경(FE-SEM)을 사용했다. Acetaldehyde(CH_3CHO)의 광분해 특성은 1.0 mW/cm^2 세기의 black light lamp를 사용하여 파장 352 nm에서 최대강도를 가지는 자외선을 조사한 후, gas chromatograph(GC-8A, Shimadzu)

Table 1. Deposition condition of TiO_2 films

Target	Metal Ti (Purity: 99.99%)
Substrate	Single crystal MgO (100) and non-alkali glass (corning #7059)
Substrates temperature	400°C
Reactive gas	O_2
$[(\text{O}_2)/(\text{O}_2+\text{Ar})]$	40%
Total gas pressure (P_{tot})	1.0 Pa, 3.0 Pa
RF sputtering power	200 W
Film thickness	400 nm
UV illumination	Black light (1 mW/cm^2)

에 의해 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

스퍼터 압력 1.0 Pa, 기판온도 400°C 에서 (a) glass 기판 및 (b) 단결정 $\text{MgO}(100)$ 기판 위에 각각 증착한 TiO_2 박막의 XRD 패턴을 그림 1에 나타냈다. $\text{MgO}(100)$ 기판의 경우, anatase 구조의 hetero-epitaxial 성장이 확인되었으나, glass 기판의 경우, anatase (101)의 우선배향을 확인할 수 있었다.

그림 2는 스퍼터 압력 1.0 Pa 및 기판온도 400°C 에서 glass 기판 위에 증착한 TiO_2 박막, (a) anatase (101)/glass 및 단결정 MgO 기판 위에 증착한 TiO_2 박막인 (b) anatase (100)/ MgO 의 FE-SEM 사진을 나타낸다. glass 기판 위에 증착한 TiO_2 박막은 SEM 사진에 의해서도 다양한 방위를 가진 결정립에 의한 다결정 박막임을 알 수 있는 반면에, MgO 단결정 기판 위에 증착한 TiO_2 박막은 결정립의 이상 성장이 관찰되어진다. 이러한 결과는 단결정 기판과 TiO_2 박막 결정의 결정격자의 부정합(misfit)에 기인한다고 생각된다.

그림 3은 (a) glass 기판 및 (b) MgO 기판위에 스퍼터압 1.0 Pa에서 증착한 두께 400 nm의 TiO_2 박막에 대한 X선 극점도형회절에 의한 극도형 패턴을 나타낸다. MgO 기판의 경우 격자 부정합은 상대적으로 작지만 MgO 단결정과 그 위에 성장하는 TiO_2 박막은 1대1 대응 관계는 아니기 때문에 어느

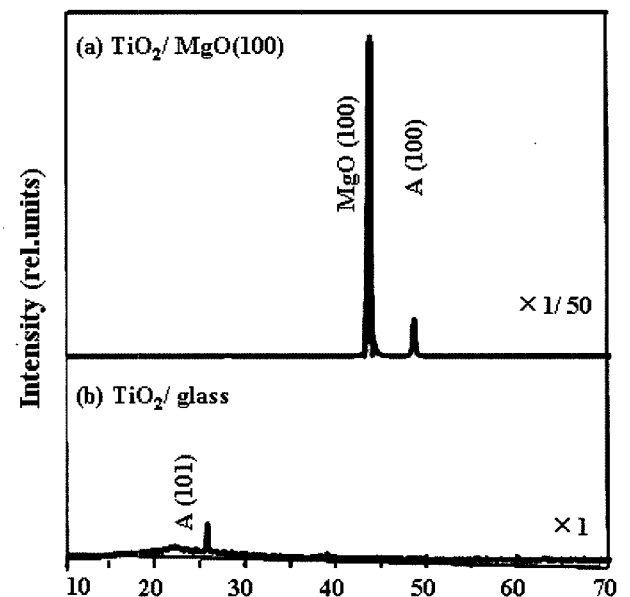


Fig. 1. XRD patterns of the TiO_2 films deposited on (a) MgO single crystal, (b) glass substrate at substrate temperature of 400°C .

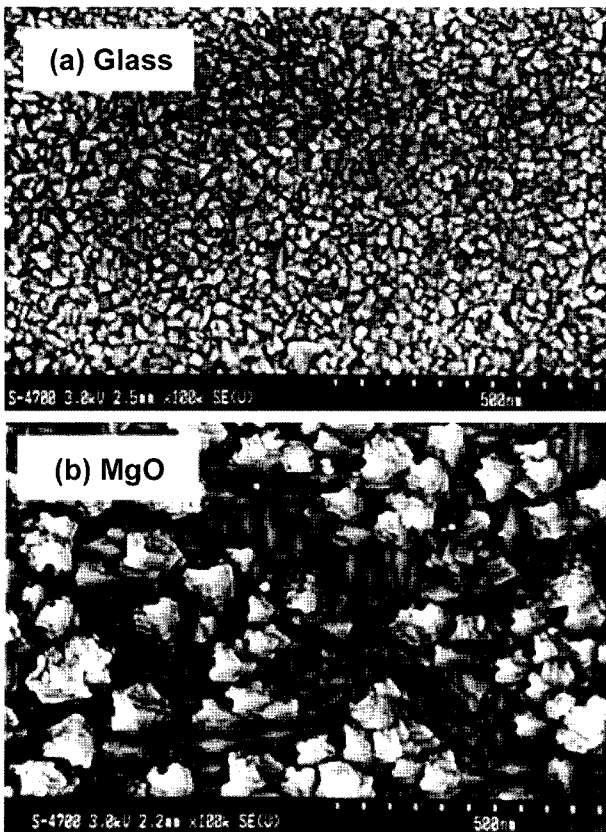
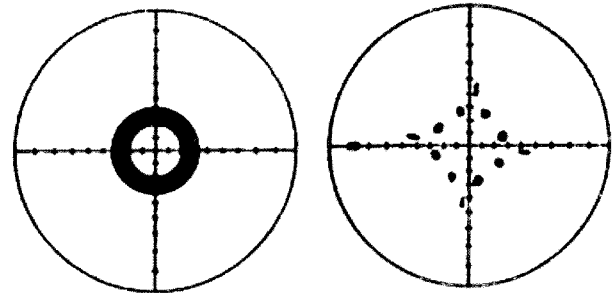


Fig. 2. FE-SEM images of the TiO_2 films deposited on (a) glass, (b) MgO single crystal substrate at substrate temperature of 400°C .

정도의 strain을 가진다. 이러한 MgO 기판을 사용한 경우, X선 극좌표측정의 결과에서는 대칭성이 양호한 8개의 spot이 분명히 관찰되었다. 이러한 8개의 spot이 모두가 등간격으로는 존재하지 않으며, 4회 대칭을 나타내는 4개의 spot이 1조로 되어 위상이 90° 도 어긋나 겹쳐져 있다. MgO(100)위에 anatase(100)이 성장할 경우, MgO는 cubic이며, a축 또는 c축의 구별은 없지만, anatase는 tetragonal이기 때문에 a축과 c축의 길이는 서로 다르다. 그렇기 때문에 a축과 c축 중에 어떤 방향으로 선택적으로 성장하기 위해서는 90° 회전한 위치에도 epitaxial성장이 가능하다. 90° 어긋나서 성장하고 있는 모습은 그림 2의 FE-SEM 사진으로부터도 확인할 수 있다. 결정성장에 크게 영향을 미치는 인자로서는, 그 물질을 구성하고 있는 원자의 결합에너지와 표면 확산의 정도이다. 건식 프로세스인 진공증착법과 스퍼터링법의 경우, 성장조건과 다결정구조를 연관시킨 모델로서 기판온도를 박막재료의 용점으로 규격화한 값을 축으로 취하는 “Zone model”이 널리 응용되어지고 있다⁶⁾. 다양한 원소에 대해서 횡축을 각각의 용점으로 취하고, 종축에 응집에너지와 자기확산을 위한 활성화 에너지를 도식화하면, 거의 직



(a) $\text{TiO}_2(101)/\text{glass}$

(b) $\text{TiO}_2(100)/\text{glass}$

Fig. 3. X-ray pole figure for the TiO_2 films deposited on (a) glass, (b) MgO (100) substrate.

선관계가 성립하는 것이 알려져 있다^{7,8)}. 이렇게 결정성장 기구를 결정하는 요인으로 작용하는 물성치가 그 재료의 용점과 거의 직선관계를 가지기 때문에, 앞에서 언급한 “Zone model”에 있어서 증착시의 기판온도 (결정성장온도)를 용점으로 규격화하는 것은 의미가 있다. 한편, TiO_2 는 $915 \pm 15^\circ\text{C}$ 에서 anatase로부터 rutile로 상전이한다고 알려져 있다. 따라서 이 모델에 있어서 anatase상이 hetero-epitaxial 성장한 경우는 이 전이 온도에서, rutile가 homo-epitaxial 성장한 경우는 rutile의 용점을 이용하여 증착시의 기판온도(K)를 규격화하면 Thornton의 “Zone model”과 잘 일치함을 확인할 수 있을 것이다.

스퍼터압 1.0 Pa 및 기판온도 400°C 에서 glass 기판 위에 증착한 TiO_2 anatase (101)인 A(101)/glass와, MgO 기판위에 성장한 TiO_2 anatase (100)인 A(100)/MgO에 대하여 광여기 친수화 특성을 그림 4에 나타냈다. TiO_2 박막의 친수화 특성의 경우, 기판종류의 상이, 즉 면방위에 의한 초기접촉각 및 한계접촉각의 뚜렷한 변화는 관찰할 수 없었다. 하지만 CH_3CHO 의 분해 광분해 특성은 A(101)/glass보다 A(100)/MgO의 경우 다소 높은 것으로 확인되었다. anatase의 면방위에 있어서 흡의 유효질량을 제1원리에 기초한 밴드계산을 행한 결과에 의하면 anatase $\langle 100 \rangle$ 은 1.48 m_e , anatase $\langle 101 \rangle$ 은 1.90 m_e 로 나타났다. 따라서 그림 4(b)에서 A(101)/glass보다 A(100)/MgO의 CH_3CHO 분해특성이 다소 높은 것은, anatase $\langle 100 \rangle$ 이 anatase $\langle 101 \rangle$ 보다 흡의 유효질량이 작기 때문에 이 방향으로 흡이 움직이기 쉬워서 표면까지 확산하기 용이하기 때문에 산화분해 활성화에 기여하는 래디칼의 생성이 촉진되어졌기 때문이라고 사료된다. 또한, TiO_2 박막의 표면조도 (Ra)도 A(100)이 A(101)보다 크기 때문에 CH_3CHO 의 흡착량이 그만큼 증가하여 활성화점으로 되는 site가 증가했기 때문이라고 사료된다.

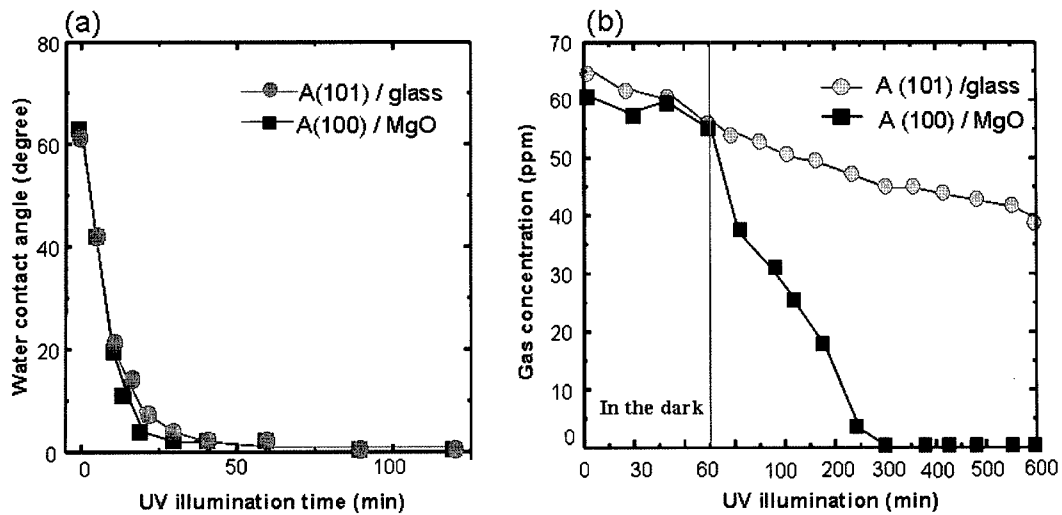


Fig. 4. UV illumination time dependence of the water contact angle of the TiO_2 films deposited on (a) glass, (b) MgO (100) substrate.

4. 결 론

반응성 RF 마그네트론법을 이용하여 유리기판 및 MgO 단결정 기판 위에 TiO_2 박막을 증착하여 광 촉매 특성을 조사하였다. 유리기판의 경우, TiO_2 의 anatase (101)면이 성장하였고, MgO (100) 단결정 기판의 경우, X선 극점도형회절에 의한 극도형 패턴 관찰 결과 TiO_2 박막은 면내의 배향이 완전하게 정렬한 hetero-epitaxial 성장이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. MgO (100) 위에 anatase (100)이 성장한 경우, MgO는 cubic이며, a축 또는 c축의 구별은 없지만, anatase는 a축과 c축의 길이가 서로 다른 tetragonal이기 때문에, a축과 c축 중에 어떤 방향으로 선택적으로 성장하기 위해서는 90° 회전한 위치에도 epitaxial 성장이 가능 했다. 한편 이렇게 90° 어긋나서 성장하고 있는 모습은 FE-SEM 사진으로 부터도 확인할 수 있었다. TiO_2 박막의 친수화 특성의 경우, 기판종류의 상이, 즉 면방위에 의한 초기접촉각 및 한계접촉각의 뚜렷한 변화는 관찰 할 수 없었다. 하지만 CH_3CHO 의 분해 광분해 특성은 A(101)/glass보다 A(100)/MgO의 경우 다소 높은 것으로 확인되었다. 이것은 anatase $\langle 100 \rangle$ 이 anatase $\langle 101 \rangle$ 보다 흡의 유효질량이 작기 때문에 이 방향

으로 흡이 움직이기 쉬워서 표면까지 확산하기 용이하기 때문에 산화분해 활성에 기여하는 래디칼의 생성이 촉진되어졌기 때문이라고 사료되어진다.

후 기

본 연구는 부산대학교 학술연구비(연구정착비)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Fujishima, K. Honda, Nature, 238 (1972) 37.
2. T. Hawaii, T. Sakata, Nature, 286 (1980) 474.
3. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, Nature, 388 (1997) 431.
4. T. Watanabe, A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, K. Hashimoto, Thin Solid Films, 351 (1999) 260.
5. P. K. Song, Y. Irie, S. Ohno, Y. Sato, Y. Shigesato, Jpn. J. Appl. Phys., 43 4A (2004) 442.
6. J. A. Thronton, Ann. Rev. Mater. Sci., 7 (1977) 239.
7. S. Ishigawa, 일본응용물리학회지, 44 (1989) 408.
8. J. H. Neave, B. A. Jpyce, J. Cryst. Growth, 43 (1978) 204.