

자기세정을 위한 스퍼터링 TiO₂ 박막의 산소 표면처리에 따른 특성

김남훈¹, 박용섭^{2,a}

¹ 조선대학교 전기공학과

² 조선이공대학교 전자과

Effects of Oxygen Surface Treatment on the Properties of TiO₂ Thin Film for Self-cleaning Application

Nam-Hoon Kim¹ and Yong Seob Park^{2,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea

² Department of Electronics, Chosun College of Science and Technology, Gwangju 61453, Korea

(Received April 19, 2016; Revised April 23, 2016; Accepted April 24, 2016)

Abstract: Titanium oxide (TiO₂) thin films were fabricated by unbalanced magnetron (UBM) sputtering. The fabricated TiO₂ films were treated by oxygen plasma under various RF powers. We investigated the characteristics of oxygen plasma treatment on the surface, structural, and physical properties of TiO₂ films prepared at various plasma treatment RF powers. UBM sputtered TiO₂ films exhibited higher contact angle value, smooth surface, and amorphous structure. However, the rms surface roughness TiO₂ films were rough, and the contact angle value was decreased with the increase of the plasma treatment RF power. Also, the hardness value of TiO₂ film as physical properties was slightly increased with the increase of the plasma treatment RF power. In the results, the performance of TiO₂ films for self cleaning critically depended on the with the plasma treatment RF power.

Keywords: TiO₂, Unbalanced magnetron sputtering, Contact angle, Rms surface roughness

1. 서 론

연잎 효과라고 하는 자기세정 기능은 현재 태양전지, 자동차 외장 부품, 전차설로 설비 등 그 응용하는 분야가 많아지고 있다. 자기세정은 접촉각이 150° 이상되며, 물방울 면을 기울일 때 초소수성 코팅막에는 적절한 크기의 요철이 존재하며 낮은 자유에너지 소수성 표면을 가지고 있어야 가능하다 [1,2]. 또한 광촉매

소재의 특성은 빛이 있을 때 유해 유기물질이 분해되어 다른 오염물질 제거할 수 있어 별도로 에너지가 필요 없이 세균을 포함하고 있는 오염원들을 완전한 제거를 할 수 있는 친환경적 소재이다 [3-5]. 특히, TiO₂, ZnO, SiO₂, WO₃ 등의 소재들은 광촉매 역할을 하는 최적의 소재이며, 가시광 또는 자외선 영역의 에너지 밴드갭으로 반도체 특성까지 소유하고 있다.

본 연구에서는 이들 중 초친수 특성과 강력한 산화분해력, 그리고 산과 염기에 대한 화학적인 안정성을 보유하고 있는 가지고 있어 반영구적으로 사용할 수 있는 TiO₂ 광촉매 소재에 대한 특성 연구를 진행하였으며, 특히 TiO₂ 광촉매 소재는 스퍼터링법 (sputtering) [3-5], 화학기상증착법(chemical vapor

a. Corresponding author; yongspark@st.ac.kr

deposition) [6-8], 졸겔(sol-gel) [9] 다양한 방법으로 제조가 가능하지만 본 연구에서는 고효율의 플라즈마 밀도를 유지할 수 있으며, 외부 전자석 코일의 전류값에 따라 전자석 마그네트론 소스의 자기장을 변화시킬 수 있는 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 TiO_2 박막을 증착하였으며, 제작되어진 TiO_2 박막을 산소플라즈마 처리하여 산소플라즈마 처리 조건에 따라 변화되어지는 박막의 표면, 물리적 특성 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

TiO_2 박막은 비대칭 마그네트론 스퍼터링(unbalanced magnetron sputtering) 장치를 사용하여 증착하였으며, TiO_2 타겟은 4인치이며, 유리기판은 $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 크기를 사용하였다. 박막을 증착하기 위해 챔버의 초기 진공도는 2×10^{-5} Torr로 유지하고, 순도 99.99%의 아르곤(Ar)을 스퍼터링 가스로 사용하여 증착 압력을 2×10^{-3} Torr로 설정하였다. 타겟과 기판 사이의 거리는 60 mm로 유지하고 타겟의 전력밀도는 25 W/cm^2 로 고정하고 제작하였다. TiO_2 박막은 상온에서 증착하였으며, 제작되어진 TiO_2 박막의 표면처리는 대기압 플라즈마 장치를 이용하여 산소플라즈마 처리를 하였다. 기판 표면처리 시 표면처리 가스는 아르곤과 산소를 혼합하여 300 mTorr를 주입하고 아르곤과 산소의 유량은 각각 30 sccm 주입하였다. 또한 표면처리 시간은 3분, 상온에서 진행하였다. 이 조건 하에 RF 파워를 변화시켜 산소플라즈마 형성하여 표면처리를 진행하였다. RF 파워는 300 W와 600 W로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 RF 파워에 따라 산소플라즈마 표면 처리되어진 TiO_2 박막의 접촉각 특성을 나타낸다. 스퍼터되어진 TiO_2 박막의 접촉각은 111° 값으로서 초발수 특성을 나타내었다. 그러나 300 W의 RF 파워의 조건에서 산소플라즈마 표면처리를 한 TiO_2 박막의 표면 접촉각은 28° 값을 나타내었고, 600 W의 RF 파워의 조건에서는 20° 값의 접촉각을 나타내었다. 스퍼터 증착되어진 TiO_2 박막의 초발수 특성은 산소플라즈마 표면 처리에 의하여 초친수성으로 변화하였다.

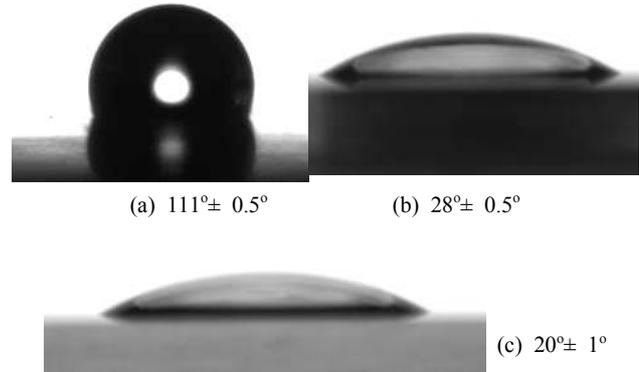


Fig. 1. Contact angle value of TiO_2 films plasma-treated with various RF powers; (a) as-prepared TiO_2 , (b) 300 W, and (c) 600 W.

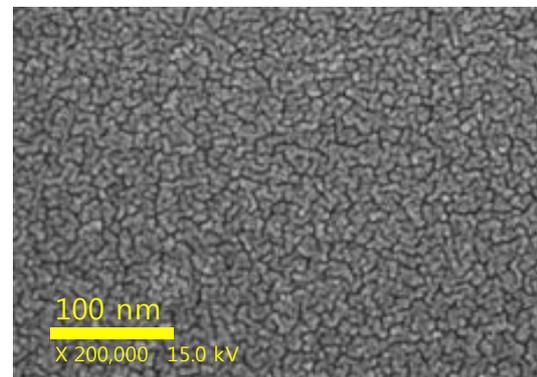


Fig. 2. FESEM surface images of TiO_2 films plasma-treated at the conditions of 600 W RF power.

이러한 결과는 산소플라즈마 내에 산소 이온들이 TiO_2 박막의 표면에서 화학적 반응으로 초친수 특성을 야기한 것으로 판단되어진다.

그림 2는 600 W RF 파워에서 산소 플라즈마 처리되어진 TiO_2 박막의 FESEM 표면이미지를 나타낸다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 스퍼터링되어진 TiO_2 박막의 표면의 경우 박막이 결정성이 없는 비정질 형태이기 때문에 결정성이 없는 부드러운 표면 이미지를 보여주지만 600 W 산소플라즈마 표면 처리되어진 TiO_2 박막의 경우 위의 그림처럼 박막 표면에서는 작은 크기 경계들이 규칙적으로 균일하게 전체 표면에 분포된 것을 확인할 수 있다. 이러한 경계들은 높은 플라즈마 파워에 의해 형성되어지는 열에 의한 영향이라고 판단되어진다.

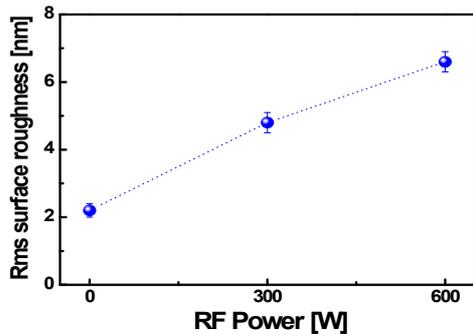


Fig. 3. Rms surface roughness values of TiO₂ films at a function of plasma treatment RF power.

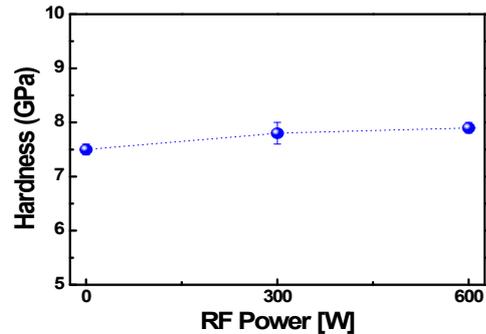


Fig. 5. Rms surface roughness values of TiO₂ films at a function of plasma treatment RF power.

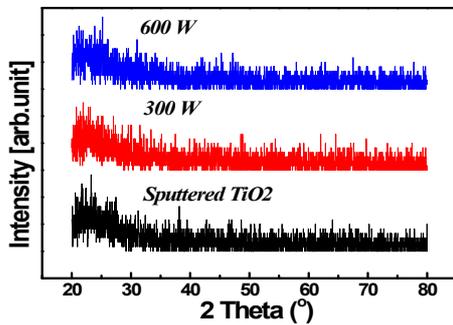


Fig. 4. XRD patterns of TiO₂ thin films plasma-treated at various plasma treatment RF powers.

박막 표면에서는 산소플라즈마에 의한 화학적 반응과 플라즈마 온도에 의해 미세구조가 변화했다고 판단된다.

그림 3은 플라즈마 파워에 따라 표면처리 되어진 TiO₂ 박막들을 AFM에 의해 측정된 표면의 Rms 표면 거칠기 값을 나타낸다. 비대칭 마그네트론 스퍼터링 법으로 증착시킨 TiO₂ 박막의 표면거칠기는 2.2 nm로서 매우 부드러운 표면을 가진다. 그러나 산소플라즈마 처리를 한 TiO₂ 박막의 경우 Rms 표면거칠기 값은 플라즈마 표면처리 RF 파워가 증가함에 따라 증가하였고, 600 W에서 박막의 Rms 표면거칠기 값은 6.6 nm까지 증가하였다. 이러한 결과는 박막의 표면처리 파워가 증가함에 따라 박막 표면에서 플라즈마 내 산소이온들에 의한 박막 표면의 미세구조가 변화되었기 때문이라고 판단되어진다.

그림 4는 산소 플라즈마처리 파워에 따라 표면 처리 되어진 TiO₂ 박막의 XRD 패턴분석 결과를 보여준다. 결과에서 확인할 수 있듯이, 스퍼터링 되어진 TiO₂

박막과 산소플라즈마 처리되어진 TiO₂ 박막에서는 날카로운 주 회절 피크가 보이지 않는다.

아나타제 구조를 갖는 주피크는 약 25°에서 나타나지만 스퍼터링 되어진 TiO₂ 박막과 산소플라즈마 표면 처리되어진 TiO₂ 박막에서는 주 피크가 25°의 주위에서 아나타제 구조를 포함한 피크가 넓게 분포한 것을 확인할 수 있다. 결론적으로 스퍼터링되어진, 그리고 산소플라즈마 처리되어진 TiO₂ 박막은 비정질 구조 특성을 가진다.

그림 5는 플라즈마 파워에 따라 표면 처리되어진 TiO₂ 박막들을 나노인덴터로 측정되어진 경도 특성을 나타낸다. 스퍼터링되어진 TiO₂ 박막의 경도 값은 7.5 GPa를 나타내었으며, 산소플라즈마 표면 처리되어진 TiO₂ 박막의 경도 값은 약간 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 박막의 산소플라즈마 표면처리 파워가 증가함에 따라 박막 표면에서 플라즈마 열에 의한 미세구조가 변화하여 표면에서 구성된 결합에너지를 향상시켰을 것이라 판단되어진다.

4. 결론

본 논문에서는 비대칭 마그네트론 스퍼터링법으로 증착시킨 TiO₂ 박막의 산소플라즈마 처리에 의해 변화되어지는 표면과 구조, 그리고 물리적 특성 변화들을 고찰하였다. 비대칭 스퍼터링 장치로 증착한 TiO₂ 박막은 접촉각이 큰 소수성 특성을 나타내었으며, 표면 거칠기가 약 2 nm, 경도가 7.5 GPa 정도 나타내는 비정질 특성을 가지고 있다. 이 박막을 RF 파워에 따라 산소플라즈마 처리한 결과 RF 파워가 증가함에

따라 TiO₂ 박막은 접촉각은 20°까지 감소하였으며, 표면거칠기는 6.6 nm까지 거칠어졌다. 또한 박막의 물리적 특성인 경도 값은 600 W RF 파워에서 7.9 GPa의 측정값을 나타내는데, 이러한 결과들에서 산소 플라즈마에 처리에 의한 TiO₂ 박막은 주로 표면 특성이 변화하는 것을 확인할 수 있으며, 박막의 특성 변화를 좌우하는 구조적 특성과 물리적 특성은 다소 차이가 없음을 확인하였다.

REFERENCES

- [1] W. R. Hansen and K. Autumn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 385 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0408304102>]
- [2] M. Ma and R. M. Hill, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **11**, 193 (2006).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2006.06.002>]
- [3] J. K. Luo, Y. Q. Fu, H. R. Le, J. A. Williams, S. M. Spearing, and W. I. Milne, *J. Micromech. Microeng.*, **17**, S147 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/17/7/S12>]
- [4] J. C. Damasceno, S. S. Camargo Jr, F. L. Freire Jr, and R. Carius, *Surf. Coat. Technol.*, **133-134**, 247 (2000).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00932-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00932-4)]
- [5] A. R. Krauss, O. Auciello, D. M. Gruen, A. Jayatissa, a. Sumant, J. Tucek, D. C. Mancini, N. Moldovan, A. Erdemir, D. Ersoy, M. N. Gardos, H. G. Busmann, E. M. Meyer, and M. Q. Ding, *Diam. Relat. Mater.*, **10**, 1952 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00385-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00385-5)]
- [6] D. Sheeja, B. K. Tay, S. P. Lau, and X. Shi, *Wear*, **249**, 433 (2001). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00541-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00541-5)]
- [7] A. A. Solov'ev, N. S. Sochugov, K. V. Oskomov, and S. V. Rabotkin, *Plasma Physics Reports*, **35**, 399 (2009).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063780X09050055>]
- [8] N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi, *Appl. Phys. A*, **76**, 983 (2003).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-002-1979-2>]
- [9] M. Schlatter, *Diam. Relat. Mater.*, **11**, 1781 (2002).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635\(02\)00166-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00166-8)]