

RF스퍼터 공정압력의 변화에 따른 TiO₂박막의 특성

진영삼, 김경환, 최명규, 최형욱
경원대학교 전기공학과

The Characteristics of TiO₂ thin films on Working pressure of RF sputter

Young-Sam Jin, Kyung-Hwan Kim, Kyu-Myung Choi, Wook-Hyung Choi
Department of Electrical Engineering, Kyungwon University

Abstract : TiO₂ thin films were deposited on si wafer and glass substrates by rf magnetron sputtering. The films were coated under argon atmosphere at different working pressures: 3mTorr, 5mTorr, 7mTorr, 10mTorr. The films were annealed at 550℃ for 5h after deposition. Film structures were analyzed with XRD, As the increase of working pressure, TiO₂ films have been good crystallinity. At 3mTorr and 5mTorr, the films were observed in rutile phase and anatase phase.

Key Words : TiO₂, Working pressure, RF sputtering

1. 서론

최근에는 TiO₂의 광촉매 특성이 악취제거, 항균, 수처리, 오염방지, 대기정화화 같은 환경분야에서 주목받고 있으며^[1], 빛에너지 이용한 청정·대체 에너지의 제조와 환경유해 물질의 제거를 위해 광촉매에 관한 연구가 전 세계적으로 활발하게 이루어지고 있다. 특히, TiO₂는 광촉매 재료 중 무독성, 저렴한 가격, 우수한 광화학적 안정성, 높은 산화·환원력, 효과적인 전하분리 및 상업적 적용성을 갖기 때문에 유망한 광촉매 소재로 각광받고 있다.^[2]

광촉매 연구는 1972년 동경대학의 Fujishima와 Honda는 Pt를 음극으로 TiO₂를 양극으로 한 다음, 제논 램프(Xenon Lamp)를 비추면 물이 분해돼 수소와 산소가 생성되는 현상을 최초로 발견했다. 이 성과는 1972년 영국의 세계적 과학 잡지 'Nature'에 발표되고 곧 전 세계의 과학자로부터 주목을 받았다.^[3]

광촉매 재료의 선택에 있어 중요한 것은 바로 반도체의 band gap 에너지이다. 반도체 내에서 전자와 정공을 여기시키기 위해서는 반도체의 band gap보다 큰 에너지를 갖는 빛을 쬐어 주어야 하는데, 이때 band gap이 너무 크면 그만큼 큰 에너지를 갖는 빛이 필요하게 되므로 실제 응용적인 측면에서 볼 때 바람직하지 않다. 광촉매 재료로 사용하기 위해서는 가시광선 영역이 가장 좋다고 할 수 있지만 실제로 TiO₂가 가장 많이 쓰이고 있다. 그 이유는 가격이 저렴하고 광활성이 가장 우수하고 화학적으로 안정하기 때문이다.

TiO₂는 Anatase, Rutile, Brookite와 같은 3가지 결정형을 가진다. Rutile은 가장 안정한 상이며, 나머지는 준안정성이다. Anatase의 밴드갭은 3.23eV이며 Rutile은 3.02eV이다. 일반적으로 광활성 반응은 Anatase가 더 우수하다. 그 이유는 Rutile 표면에서 빠른 재결합 반응이 일어나고 표면에 흡착된 반응물들의 농도와 표면위의 hydroxyl 양이

Anatase보다 Rutile이 더 적기 때문이다.

TiO₂ 박막의 제조 방법으로는 Sol-Gel, RF 스퍼터링, DC 스퍼터링, MOCVD등의 여러 방법이 사용되고 있으며, 최근에는 환경 친화적이며 제작 시 인체에 무해한 환경조건을 갖는 스퍼터링 법에 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 RF 스퍼터링장비를 이용하여 TiO₂ 박막을 제조하고 TiO₂ 박막의 결정구조를 분석하였다.

2. 실험

본 실험에서는 RF Magnetron Sputter장비를 사용하여 anatase구조의 TiO₂박막을 제작하였다. RF Magnetron Sputter장비의 기판과 타겟 사이의 거리는 7cm로 유지하고 MFC controller를 이용하여 반응가스 Ar의 양을 sccm단위로 조절하였다.

TiO₂ 타겟(2인치, 원형)을 사용하였으며, Ar가스를 Chamber 내에 주입하여 플라즈마를 형성시키고, Target 표면의 불순물을 제거하기 위하여 15분간 pre-sputtering을 행하였다. RF Power와 Ar가스는 각각 120W와 15sccm로 고정하고 공정압력과 기판온도를 달리하여 TiO₂박막을 증착하였다. 기판온도는 Room Temperature, 300℃, 600℃분위기에서 증착하였고, 공정압력은 3mTorr, 5mTorr, 7mTorr, 10mTorr 분위기에서 실험하였다. 증착된 TiO₂ 박막은 Anatase 결정성장을 위해 550℃에서 5시간동안 열처리를 하였다.

제작된 TiO₂박막의 구조 및 결정성을 분석하기 위해서 XRD(Rigaku)를 이용하였다. X-Ray 회절분석은 CuKα 타겟으로 40kV 20mA로 측정하였다. 또한 SEM(HITACHI, S-4700)으로 증착된 TiO₂ 박막의 표면 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

그림1은 RF Power는 120W로 고정하여 단결정 Si

wafer에 증착한 후 열처리 공정을 통해 제작된 TiO₂의 XRD 패턴을 나타내었다. 기판온도는 각각 Room temperature와 300℃, 600℃로 달리하여 측정하였다.

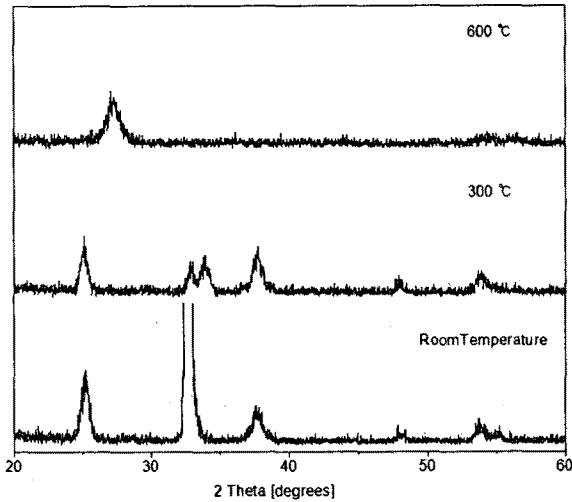


그림1. 기판온도에 따른 TiO₂ 박막의 XRD 패턴

기판온도가 RT일 때는 증착률이 현저하게 떨어져 기판으로 사용된 Si의 회절 peak의 강도가 증가 하였으며, 기판온도가 600℃이상일때는 기판의 온도가 박막의 결정 성장에 영향을 미쳐 rutile (110) 면이 성장하였다. Anatase 결정구조의 TiO₂ 박막을 제작하기 위해서는 증착과정에서 박막의 결정구조에 영향을 미치지 않기 위해서 기판온도는 300℃로 고정하여 실험을 진행하였다.

그림2는 RF Power 120W, 기판온도 300℃에서 다양한 공정압력 분위기에서 유리기판에 2시간 동안 증착한 TiO₂의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

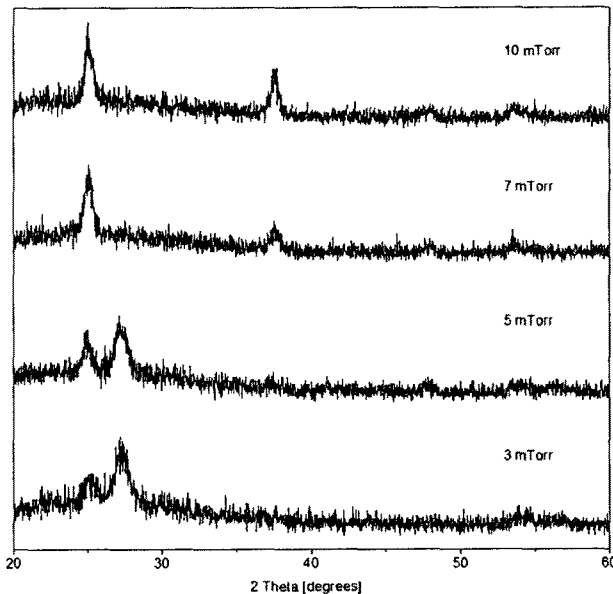


그림2. 공정압력에 따른 TiO₂ 박막의 XRD 패턴

XRD 분석결과를 보면 10mTorr에서 anatase상의 결정성이 가장 양호한 것을 볼 수 있으며, 3mTorr, 5mTorr에서는 (101)면의 회절 peak의 강도가 줄어들며 (110)면이 성장한 것을 볼 수 있다. 이것은 anatase상과 rutile 상이 함께 성장한 것을 볼 수 있다.

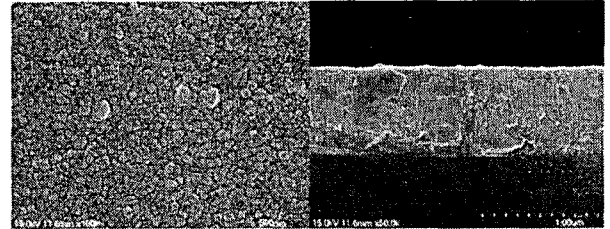


그림3. 10mTorr로 제작된 TiO₂ 박막의 SEM 사진

그림3은 10mTorr에서 증착한 TiO₂박막의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 입자크기는 50nm정도이며, 두께는 약 600nm로 증착되었다.

박막 증착 시 공정압력은 박막의 증착률에 크게 영향을 미칠 뿐만 아니라 박막의 결정성장에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 공정압력이 높을수록 기체 분자의 밀도가 비례하여 높아지고 전자-분자의 충돌 확률이 높아져 플라즈마가 쉽게 형성되며 박막의 증착을 개선에 나쁜 영향을 주게 되지만, 결정 성장에 있어서는 공정압력이 높을수록 증착 후 열처리에 따른 결정 성장을 개선에 많은 도움을 주는 것으로 보여진다.

4. 결론

본 연구에서는 RF Sputtering법으로 증착한 TiO₂박막의 결정성과 표면 미세조직등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

기판온도를 달리하여 실험한 결과 Room Temperature에서는 증착률이 떨어졌으며, 기판온도가 높을시에는 열처리 공정 후 rutile상으로 상전이가 이루어 졌다.

TiO₂ 박막은 Sputtering의 공정압력이 증가할수록 Anatase 결정성이 증가하였다. 또한 TiO₂ 박막의 결정성장은 단결정 Si wafer를 기판으로 사용한 실험이 더 우수하였다. 이는 박막의 결정성장이 기판의 결정구조에 영향을 받는 것으로 보여진다.

감사의 글

본 연구는 에너지 인력양성사업과 경원대의 지원에 의해 연구되었음.

참고 문헌

- [1] Meng Ni, Michael K.H. Leung, Dennis Y.C. Leunga and K. Sumathya, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11, 401-422(2007)
- [2] B. A. Roe and A. T. Lemley, J. Environ. Sci., 32, 261 (1997)
- [3] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 37, 238 (1972)