

마그네트론 스퍼터링을 이용한 TiO_2 표면 형상 제어 연구

강혜주, 김기출*

목원대학교 지능정보융합학과

*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Study on the TiO_2 Surface Morphology Control Using Magnetron Sputtering

¹Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

요약

차세대 저장 장치인 마이크로 배터리 및 박막형 전지 개발을 위한 연구들이 진행되고 있다. 리튬이온전지의 음극재로 사용 가능한 TiO_2 의 이론적 전기용량은 상용 음극재인 흑연과 비슷한 335 mAh/g이며, 4% 미만의 낮은 부피팽창률과 높은 밀착력과 낮은 전압 범위를 갖는다는 특징이 있다. 이러한 TiO_2 를 마그네트론 스퍼터링 공정을 이용하여 정밀한 공정 제어를 통해 고품질의 균일한 2D TiO_2 박막과 3D like TiO_2 나노구조를 성장시켰다. 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 통해 표면 형상을 확인하였고, Raman Spectroscopy를 통하여 결정학적 분석을 진행하였다. 표면 형상이 다른 2D TiO_2 박막과 3D like TiO_2 를 성장시켜 리튬이온전지의 음극재로 적용한다면, 비교적 큰 비표면적에 의한 용량의 증가와 낮은 부피팽창으로 인한 장수명 특성을 보여줄 수 있을 것으로 기대된다.

1. 서론

전자 기기들의 발전이 가속화되면서 전원으로 사용되는 배터리의 경량화, 소형화 및 휴대성이 요구되고 있다. 따라서 소형화, 집적화, 고전력 밀도 특징을 갖는 소형 에너지 저장 장치인 마이크로 배터리 및 박막형 전지 개발을 위한 연구들이 진행되고 있다. 이산화 티타늄(titanium dioxide, TiO_2)은 합성 온도에 따라 anatase, rutile, brookite 등의 여러 결정상을 갖는 물질로 광촉매, 가스센서를 비롯한 리튬이온전지 등 여러 산업 분야에 적용되고 있는 물질이다[1, 2]. TiO_2 는 무독성 물질로 인체에 무해하며 낮은 단가 및 손쉽게 합성 가능하다. 또한, 이론적 전기용량은 상용 음극재인 흑연(graphite)과 비슷한 335 mAh/g이며, 4% 미만의 낮은 부피팽창률과 1.5–1.9 V vs. Li^+/Li 의 낮은 전압 범위를 가지고 있어 리튬이온전지의 전극으로 적용하기 위한 연구가 이뤄지고 있는 소재이다[3]. 밀착력(adhesion)이 높다는 특징을 갖는 TiO_2 는 박막 공정에 적용하기에 적합하며 다른 물질과의 반응성 또한 우수해 복합 증착하기에도 유리한 물질이므로 박막형 전지 소재로 선택하였다.

차세대 배터리의 박막형 전극 개발을 위한 방법으로는 크게 화학 기상 증착법과 물리적 증착법으로 구분할 수 있다. 화학 기상 증착법은 열 화학적 기상 증착, 원자층 증착법 등이 있으며, 물리

적 증착법에는 증발 증착과 폴스레이저 증착, 스퍼터링 방법 등이 있다[4–6]. 특히 스퍼터링 공정은 우수한 박막 품질, 높은 내구성, 다양한 재료 적용 가능성, 정밀한 공정 제어 등이 가능하여 고품질의 균일한 박막을 형성 및 대면적 증착이 가능하다는 장점이 있다[5].

본 연구에서는 차세대 박막형 전지 음극재로 적용하기 위해 고품질의 대면적으로 증착 가능한 스퍼터링 공정을 이용하여 TiO_2 를 표면 형상 제어된 2D TiO_2 박막과 3D like TiO_2 를 성장시키는 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

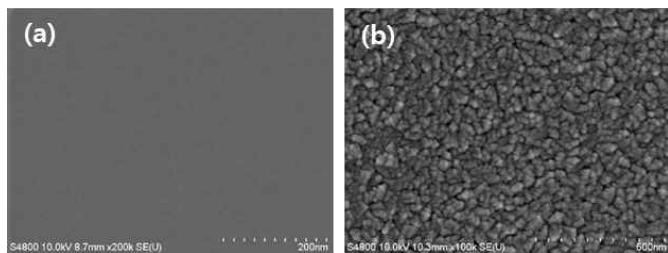
마그네트론 스퍼터링 공정을 이용하여 표면 형상이 다른 TiO_2 를 증착하였다. Ti target(순도 99.995%, 지름 3인치, Kurt K. Lesker)를 사용하였고, SiO_2/Si wafer를 기판으로 사용하였다. SiO_2/Si 기판은 아세톤, 에탄올, 탈이온수에서 초음파 세척한 뒤, 질소 가스 gun으로 건조하였다. 스퍼터링 공정은 터보 분자 펌프(turbo molecular pump)를 이용하여 5.0×10^{-7} Torr 이하의 초기 진공도를 유지하였다. 증착을 위해 고순도 아르곤 가스(Ar, 순도 99.999%)와 고순도 산소 가스(O_2 , 순도 99.999%)를 질량 유량 제어기(mass flow controller)를 이용하여 조절하였다.

표면 형상이 다르게 증착될 수 있도록 공정 압력, 파워, 증착

온도 등을 조절하여 TiO_2 를 증착하였고, 증착된 TiO_2 의 표면 형상을 확인하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)으로 분석 및 Raman spectroscopy 분석을 통해 결정학적 특성을 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

스퍼터링 공정을 통해 증착한 TiO_2 나노 구조물의 표면 형상을 FE-SEM을 통해 분석한 결과를 [그림 1]에 나타내었고, 분석 결과 표면이 매끈한 형태의 TiO_2 박막과 TiO_2 나노입자가 증착된 3D like 형태의 TiO_2 가 증착되었음을 확인했다. 이들의 결정상을 확인하기 위해 Raman 분석을 하여 [그림 2]에 나타내었다. 분석 결과, anatase 결정상에 해당하는 151, 398, 517, 640 cm^{-1} 영역에서의 Raman peak이 관찰되어 증착된 TiO_2 가 anatase 결정상의 갖는 것을 확인하였다[7].



[그림 1] Sputtering 공정으로 증착된 (a) 2D TiO_2 박막 (b) 3D like TiO_2 의 FE-SEM 이미지

[그림 2] 2D, 3D like 형태로 증착된 TiO_2 박막의 Raman 분석 결과

4. 결론

본 연구에서는 고품질의 대면적으로 증착 가능한 스퍼터링 공정을 이용해 4% 이하의 부피팽창과 낮은 전압 범위를 갖는 TiO_2

를 증착하여 리튬이온전지에 적용하기 위한 연구를 진행하였다. 증착한 TiO_2 박막의 표면 형상과 Raman 분석을 통해 anatase상을 갖는 표면이 매끈한 고품질의 TiO_2 박막과 나노구조물이 증착된 3D like TiO_2 가 성장된 것을 확인하였다. 이들을 리튬이온전지의 음극재로 적용한다면, 비교적 큰 비표면적으로 인한 배터리 특성이 좋을 것으로 기대되며, 낮은 부피팽창으로 배터리가 갖는 문제점 중 하나인 열화로 인한 수명 감소를 완화 및 보완하여 장수명 특성을 보여줄 수 있을 것이라 기대한다.

참고문헌

- [1] Rob G. H. Lammertink et al., "Controlled formation of anatase and rutile TiO_2 thin films by reactive magnetron sputtering", *AIP Advances*, Vol. 5, Issue 9, 097168, September, 2015.
- [2] Avanish K. Srivastava et al., "Multiphase TiO_2 nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health", *RSC Advances*, Vol. 7, pp.44199–44224, June, 2017.
- [3] Jingbo Chen et al., "Titanium dioxide-based anode materials for lithium-ion batteries: structure and synthesis", *RSC Advances*, Vol. 12, pp. 33641–33652, November, 2022.
- [4] Chaoyang Li, Qiang Zhang et al., "Pure Anatase Phase Titanium Dioxide Films Prepared by Mist Chemical Vapor Deposition", *Nanomaterials*, Vol.8, Issue. 10, pp.827, October, 2018.
- [5] Svava Daviðsdóttir et al., "Investigation of DC magnetron-sputtered TiO_2 coatings: Effect of coating thickness, structure, and morphology on photocatalytic activity", *Applied Surface Science*, Vol. 313, Issue.15, pp. 677–686, September, 2014.
- [6] Hyesung Kim, Patrik Schmuki et al., "DC sputter deposition TiO_2 layers on FTO: towards a maximum photoelectrochemical response of photoanodes", *Journal of Mater Sci*, Vol. 57, pp.12960–12970, June, 2022.
- [7] A. E. Maftei, A. Buzatu et al., "Micro-Raman-A Tool for the Heavy Mineral Analysis of Gold Placer-Tpe Deposits(Pianu Valley, Romania)", *Minerals*, Vol. 10, p.988, November, 2020.