Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 36, No. 11, pp. 1211~1216 1999.

Reactive Magnetron Sputtering법으로 제조된 TiO_2의 친수성/소수성 변환 특성

이영철 · 박용환 · 안재환 · 고경현
아주대학교 재료공학과, 경기도 수원시 442-749
(1999년 6월 30일)

Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of TiO_2 Films by Reactive Magnetron Sputtering

Young Cheol Lee, Yong Hwan Park, Jae Hwan Ahn and Kyoung Hyun Ko
Department of Material Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea
(Recrived June 30, 1999)

초 록

Reactive magnetron sputtering법으로 glass 기판 위에 TiO_2 박막을 증착하여 박막의 친수성을 연구 고찰하였다. Reactive gas로서 Ar과 O_2를 사용하였으며, Ar에 대한 O_2비를 달리하여 증착한 후 500°C의 온도에서 12시간등안 열처리하여 anatase와 rutile의 결정상을 갖는 막을 제조하였다 막의 친수성은 물방울을 막 위에 떨어뜨려 접촉각을 측정하는 방법으로 평가하였다. 열처리후의 결정상을 갖는 막은 물방울이 넓게 퍼져나가 접촉각이 거의 0°인 초친수성을 띄었으며, 또한 초친성을 띄는 시편들은 ultrasonic(60 Hz, 28 kHz, 40 kHz)에 의한 sonication과 빛을 차단하여 방치하여 두는 암실처리의 과정에 의해 접촉각이 증가하여 소수성(hydrophobic)을 띄었다 Anatase의 경우는 암실처리과정에 의해서는 접촉각의 변화가 없었으나 rutile은 암실처리후 계속하여 소수성의 변환이 진행되었다. 소수성의 시편들은 UV 빛 조사에 의해 다시 친수성으로의 가역적 변화를 나타내었다 따라서 Ti^{-3}/Ti^{+4}의 비가 표면의 친수/소수성을 결정하는 근원이 되며 따라서 결정구조가 다른 동소체의 경우에는 표면 원자 구조의 상이성에 의하여 친수/소수성 및 이들 간의 가역과정 특성이 차이가 날 수 있다.

ABSTRACT

TiO_2 thin films were prepared by reactive magnetron sputtering on glass substrate and subjected into investigation about their hydrophilic properties. Varing Ar/O_2 ratio and post annealing at 500°C for 12 h, anatase and rutile phases of TiO_2 films were obtained. Hydrophilic properties were evaluated by determination of contact angle of water droplet on TiO_2 surface. On as-annealed TiO_2 films, water droplet spreaded widely with ~0°contact angle. Sonication(60 Hz, 28 kHz, 40 kHz) and following dark room treatments turned these hydrophilic TiO_2 films into hydrophobic state. All of hydrophobic films were converted reversibly into their original state after UV illumination. Hydrophobic states of anatase films were saturated after sonication and remain same during dark room treatment. But, it was found that the conversion into hydrophobic state of rutile films progressed further after sonication. Therefore it was concluded that Ti^{-3}/Ti^{+4} ratio is the key to determine hydrophilicity of TiO_2 surface so that different surface structure of polymorphs could lead to unique characteristics.

Key words : TiO_2, Super Hydrophilic, Rutile, Anatase, Sonication, Dark room

1. 서 론

TiO_2는 대표적인 유전체로 많이 연구되었지만 최근에는 그 자외선에 의한 반도체적인 특성과 특이한 표면 성질 및 강한 산화력과 화학적 불활성을 지니고 있으면서도 무해하다는 장점을 이용하여 페놀과 같은 유기물을 반영구적으로 분해할 수 있는 환경 정화 기술로의 응용이 많이 연구되고 있다.[1-9] 최근에는 TiO_2 가 UV 빛에 노출되면 표면의 *charge transfer* 가 일어나서 표면의 특정 물질에 대한 우수한 친화성(amphiphilic)을 띄는 것으로 보고[10-12]되었다. 이런 TiO_2의 친화성에는 친수성 및 친유성이 존재하며, 친수성을 갖는 TiO_2는 anti-fogging이나 self-cleaning 등의 특성을 이용한 여러 분야로의 응용이 가능하다.

TiO_2의 동질이상인 anatase와 rutile 중에서 광촉매 특성은 anatase가 더욱 우수한 것으로 알려져 있지만, 그

이유에 대해서 연구자들마다 서로 상이한 보고를 하고 있으며, 동질이상에 따른 친수성의 차이에 대한 결과나 원인에 대한 연구는 거의 보고된 바 없다. TiO_2 친수성에 대해서 Fujishima[10-12]등은 표면의 Ti^{4+}가 UV 빛 조사에 의해 Ti^{3+}로 전환되는 photo-reduction process에 의해 나타나기 때문에, 표면의 Ti ion이 Ti^{4+}와 Ti^{3+}중 어떤 형태로 존재하느냐에 따라 소수성과 친수성의 특성을 좌우하게 된다고 보고하고 있다 또한 그들은 ultrasonic 처리로써 TiO_2 박막의 친수성/소수성의 전환을 살펴보았는데, ultrasonic 처리는 OH 라디칼을 생성시키며, 흡착되어 있는 물분자를 탈착하게 되는데 탈착된 물분자 대신 O_2가 Ti^{3+}를 Ti^{4+}로 산화시키기 때문에 친수성에서 소수성의 변환을 하게 된다고 보고하고 있다.

TiO_2 박막의 응용을 여러 분야로 넓히기 위해서는 TiO_2의 여러 가지 제조 방법에 따른 친수성과 소수성의 특성을 파악하는 것이 필요할 것이다. 따라서 TiO_2의 친수성 특성은 Ti^{3+}와 같은 결함에 의해서 발생한다는 보고를 토대로, 본 연구에서는 TiO_2 박막을 제조하는 Sol-gel, MOCVD, evaporator 등의 제조 방법보다 박막의 비정량도에 의해서 전자적인 점결함이 더욱 많이 생성될 수 있는 reactive sputtering법을 선택하여 anatase와 rutile의 두 상을 제조하고 ultrasonic과 dark room 등의 후처리에 따른 친수성/소수성 특성의 가역적인 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. TiO_2 박막 제조

TiO_2 박막은 magetron sputteing을 이용하여 제조하였으며, power는 DC 300W~350W로 하였고 reactive gas로서 Ar과 O_2를 사용하였다. 타아겟은 Ti metal (99.97%)을 사용하여 glass 기판 위에 증착하였으며 anatase와 rutile 상의 장치는 이미 보고한 바와 같다.[14] 고진공으로 processing chamber를 4.0×10^{-6} Torr까지 mechanical pump와 turbo molecular pump를 이용하여 뽑아주었으며 증착전에 target에 형성되어있는 산화물층을 제거하기 위해서 Ar 분위기에서 300W의 power로 30분 동안 presputter를 실시하였다. 증착시의 진공은 20 mTorr를 유지하였다. 증착이 끝난 시편은 결정화를 위해 500°C의 온도에서 12시간동안 열처리를 하였다 결정화 분석을 위하여 XRD(McScience M18XHF-SRA)를 이용하였다.

2.2. 친수성/소수성 변환 및 측정

TiO_2 박막의 친수성은 물방울(water droplet)을 박막의 표면에 떨어뜨려 물방울이 TiO_2 박막의 표면과 이루는 접촉각을 측정하는 방법으로 측정하였다 친수성 평가는 열처리 후 결정상의 시편들을 대상으로 하였으며, 열처리후에 아무런 처리를 하지 않은 시편을 시작으로 이를 초음파세척기(ultrasonic cleaner)에 의한 sonication 처리와 빛을 차단한 채 공기 중에 방치해두는 암실처리를 실시하여 각 과정에 따른 접촉각의 변화를 살펴보았다. sonication은 초음파세척기를 주파수별(60 Hz, 28 kHz, 40 kHz)로 각각 실험하였다. 또한 이러한 모든 과정을 거친 후의 소수성을 띄는 시편에 UV 빛을 조사시켜 접촉각의 변화를 살펴보았으며, 이 때 사용된 UV의 광원은 10W power의 254 nm 단파장의 UV를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 박막의 결정화

Fig. 1은 앞에서 언급한 실험방법으로 제조한 TiO_2 박막의 XRD분석 결과이다. power 및 reactive gas의 비를 달리해서 제조한 모든 박막은 as-deposition 상태에서는 비정질의 패턴을 나타내고 있으나, 이를 500°C에서 12 hr동안 공기 중에서 열처리를 한 후에는 이미 보고한 바와 같이 증착조건에 따라서 각각 rutile과 anatase로 결정화 되었다.[14] 또한 이 시편들을 α-step으로 두께를 측

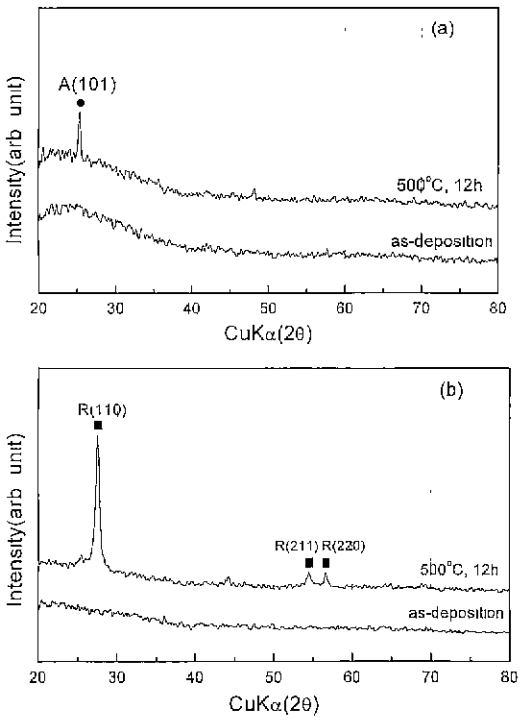

Fig. 1. XRD patterns of as-deposited TiO_2 thin film and post-annealed (a) anatase phase and (b) rutile phase.

정한 결과 rutile과 anatase 박막은 각각 1.4 μm와 0.5 μm이었다.

3.2. 친수성/소수성 변환 특성

(1) sonication의 효과

Fig. 2는 물과의 접촉각이 거의 0°인 친수성을 지닌 anatase와 rutile시편을 DI water에 넣고 sonication 한 후의 접촉각의 변화를 나타낸 것이다 증착 후 열처리를 거친 시편은 처음에 친수성을 띄어 접촉각이 거의 0°을 나타내지만 sonication 과정을 거친 후에는 anatase나 rutile 모두 접촉각이 증가하다가 10분 이상이 경과하면 포화되는 것을 알 수 있었다. 그런데 anatase시편은 sonication 주파수(Hz)에 관계없이 거의 같은 접촉각에서 포화되는 반면에 rutile시편은 sonication의 주파수가 증가함에 따라 포화되는 값이 증가함을 알 수 있었다.

TiO_2의 표면은 내부와 비교할 때 Ti과 산소이온 각각의 원자 배위수가 달라질 것이다. 즉, 내부에서는 Ti의 배위수가 6이고, 산소의 경우는 3이지만, 표면에서는 배위수가 Ti, 산소에서 각각 5, 2이다. 특히, 산소 공공은 배위수가 2인 산소 자리에서 더욱 쉽게 발생할 것이며, 이로 인해서 Ti^{4+}에서 Ti^{3+}로의 전이가 일어날 것이다.[10] (Fig. 4) 더구나 reactive법에 의한 증착시는 산소의 혼합

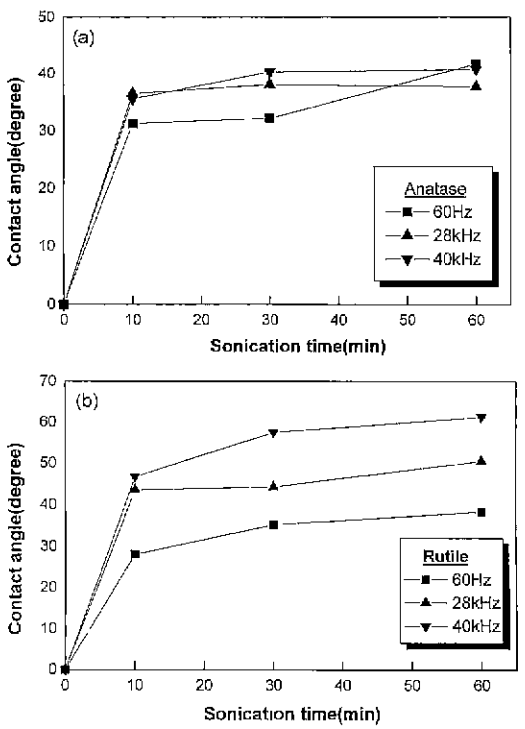

Fig. 2. The change of contact angle with sonication, using (a) anatase film and (b) rutile film.

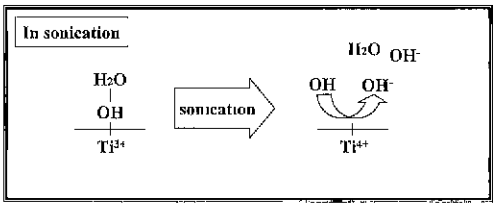

Fig. 3. The schematic diagram of electron-hole exchange induced by sonication.

서 모두 친수성을 나타내는 이유는 TiO_2 박막의 표면에 다량으로 존재하는 Ti^{3+} 자리에서 OH^-가 흡착하여 표면의 특성을 물분자의 흡착이 용이하게 변화시키기 때문인 것으로 생각된다. sonication 처리 후에 TiO_2 박막의 표면과 물과의 접촉각이 증가하는 원인은 sonication과정에서 첫째, TiO_2표면에 흡착되어있는 오염 물질과 OH^-를 제거하고, 둘째, sonication에 의해 생성된 OH radical이 표면에서 charge transfer를 일으켜서 Ti^{3+}가 Ti^{4+}로 산화되기 때문이다. Ti^{3+}가 Ti^{4+}로 산화되면 [Ti^{3+}–OH^-] 형태의 흡착이 감소하여서 TiO_2 박막 표면이 소수성으로 변화하게 되는 것으로 추정된다.(Fig. 3)

(2) 암실처리 효과

Fujishima[12] 등은 앞에서 언급한 결함의 자리인 Ti^{4+}는 UV 빛을 조사시키게 되면 Ti^{3+}로 변화되어 친수성을 띄게 되며,(photoreducing process) 친수성을 나타내는 TiO_2 박막을 장시간 동안 암실처리를 하더라도 친수성에서 소수성으로의 변화는 거의 없지만, sonication 처리 후 암실처리를 하면, TiO_2 박막과 물과의 접촉각의 증가가 뚜렷해진다고 보고하고 있다. 따라서, 이에 본 연구에서는 sonication후의 소수성을 나타내는 시편을 암실에

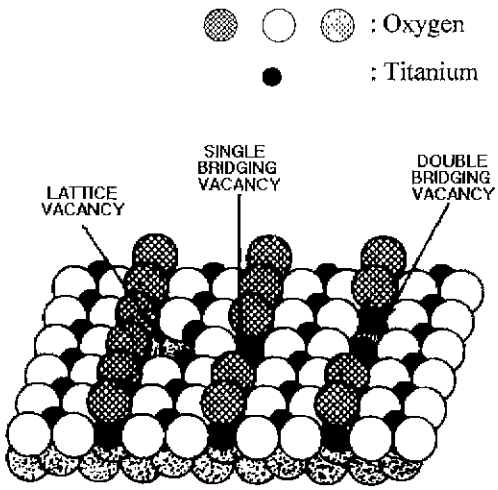

Fig. 4. Defect sites of TiO_2 surface (ref.13).

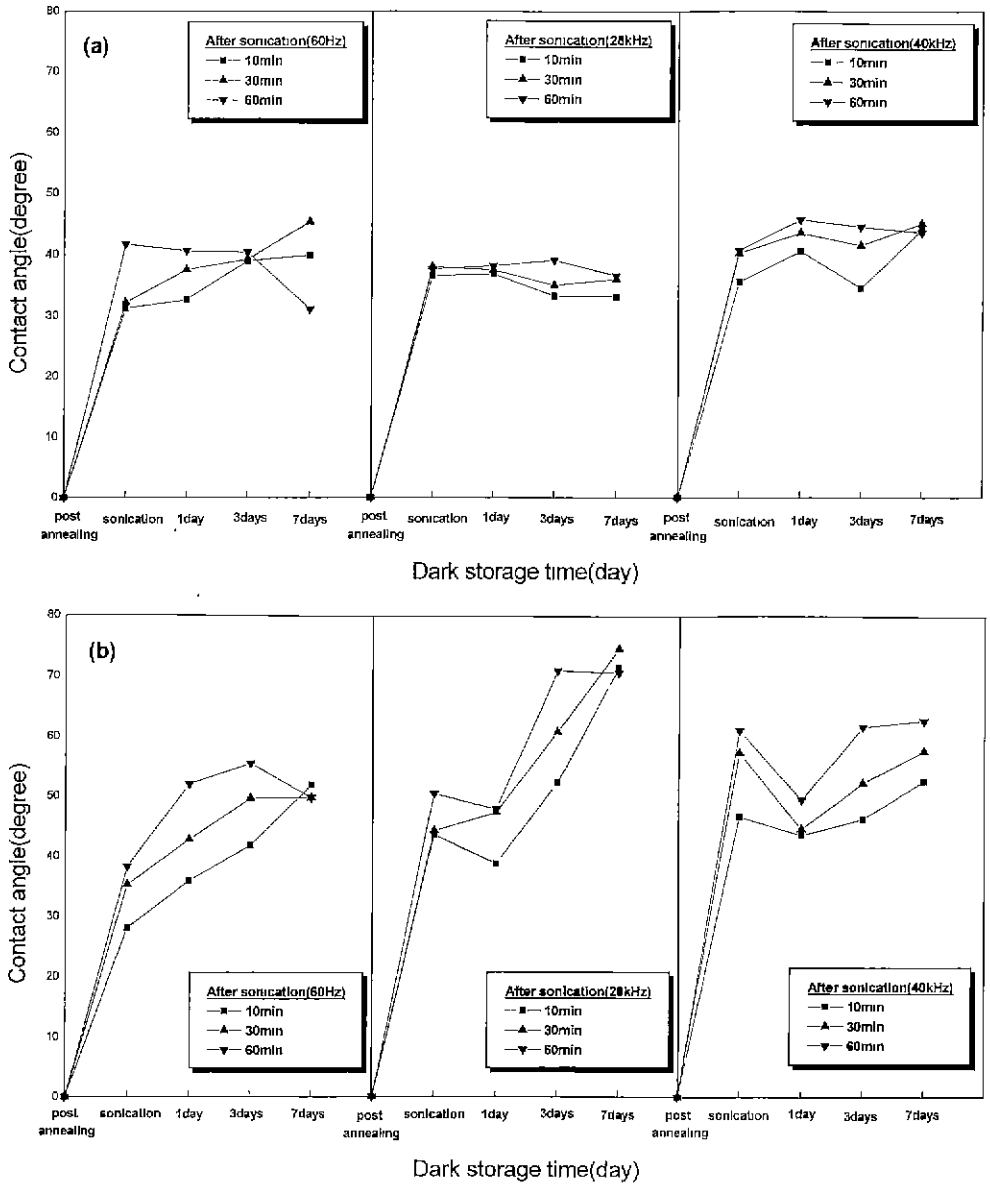

Fig. 5. The change of contact angles after storage in dark room (a) anatase film and (b) rutile film.

넣어두고 방치시간에 따른 접촉각의 변화를 관찰하였다 (Fig. 5) anatase시편은 7일 까지의 암실처리 후에도 sonication시 포화되었던 접촉각에서 더 이상의 큰 변화는 나타나지 않았다. 그러나, rutile시편은 암실처리 시간에 비례하여 sonication시 포화되었던 값으로부터 계속적으로 접촉각이 증가하는 경향을 보였다. sonication에서는 OH radical에 의한 electron-hole exchange가 일어나지만 암실 방치시 O_2 가 O_2^-로 환원되는 형태로 electron-hole exchange가 일어나며 이러한 과정에 의하여 접촉각의 변화가 일어날 수 있다는 보고가 있다.[12] 하지만 이러한 해석은 암실 처리에 대한 anatase와 rutile 간의 특성의 차이점을 설명해주기는 어렵다고 생각된다 따라서 두 상의 친수/소수성 변화 특성의 차이는 다음과 같은 두 가지의 가정으로 설명될 수 있을 것이다. 첫째, anatase 표면에서의 초기 OH흡착도($[OH^-]_i^A$)가 rutile 표면에서의 초기 OH^-흡착도($[OH^-]_i^R$)보다 크고, 둘째, anatase 표면에서의 평형 OH^- 흡착도 ($[OH^-]_{eq}^A$)가 rutile 표면에서의 평형 OH^- 흡착도($[OH^-]_{eq}^R$)보다 크다는 것이

다. 이러한 경우에는 anatase에서는 sonication에 의해 이미 $[OH^-]$이 평형흡착도에 도달하여 암실처리를 하여도 더 이상의 $[OH^-]$의 변화가 일어나지 않으므로 접촉각 변화가 일어나지 않는 반면, rutile시편은 sonication에 의해서는 평형 흡착도로 도달하지 못하므로 암실처리에 의해 평형 흡착도로 도달하게 되어 접촉각의 변화가 일어나는 것으로 판단되어진다. 이를 Fig. 6에 모식도로 나타내었다.

(3) UV 조사의 효과

위에서 언급한 바와 같이 TiO_2의 표면은 UV 빛 조사에 의해 결함의 자리가 환원되어 친수성을 띠게된다. 따라서 일련의 실험에 의해 소수성(Ti^{4+})으로 변환된 시편에 UV 빛을 조사시킨다면 열처리 직후의 표면 상태인 친수성으로의 가역적 복귀가 가능할 것이다. Fig. 7.은 sonication에 의해 소수성으로 변환된 anatase와 rutile시편에 시간별로 UV를 조사시켜 접촉각의 변화를 관찰한 결과인데 anatase와 rutile에서 모두 접촉각이 0°로 가는 친수성 회귀의 특성을 볼 수 있었으며 Fig. 8.에 sonication으로 소수성에 된 TiO_2 박막과 UV 빛을 조사시킨 후 친수성에 된 박막에 물을 떨어뜨려 접촉성을 평가한 그림을 나타내었다.

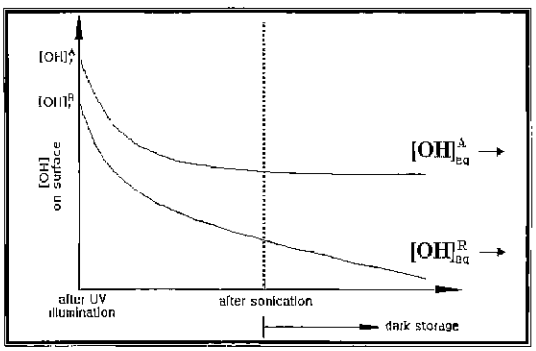

Fig. 6. The schematic diagram on the degree of OH^- adsorption.

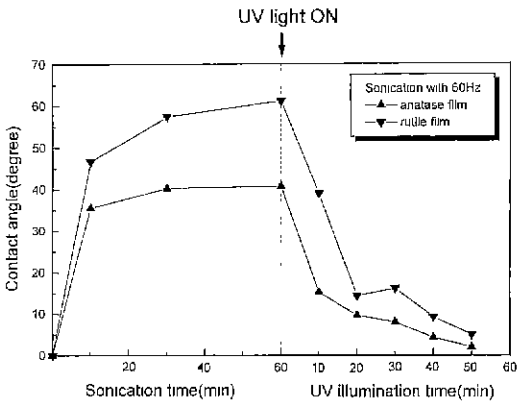

Fig. 7. The change of contact angle after UV light illumination

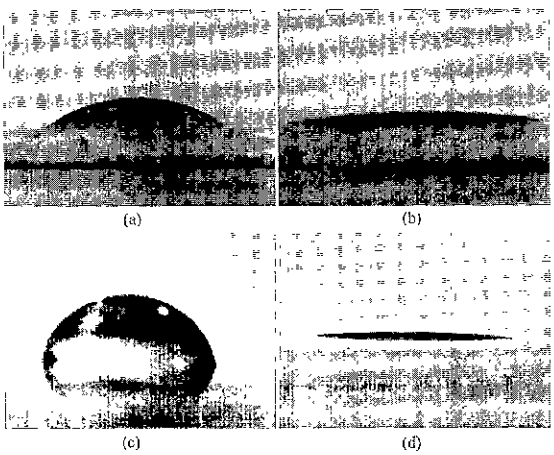

Fig. 8. Picture of hydrophobic state and hydrophilic state of anatase film by (a) sonication (28 kHz for 60 min) and dark room (for 7 days), (b) UV light illuminated film(a) for 60 min ; and rutile film by (c) sonication (28 kHz for 60 min) and dark room (for 7 days). (d) UV light illuminated film (c) for 60 min.

4. 결 론

reactive sputtering법으로 제조된 비정량적 TiO_2 박막은 고유하게 전자적 점결함을 다량 함유함으로서 친수성을 가지고 있으나 sonication과 암실처리에 의해 소수성으로 변화하였고 UV 빛 조사에 의해 소수성에서 친수성으로의 가역적 변환을 확인할 수가 있었다. sonication은 표면의 흡착물질(이온이나 분자)들을 제거하고 OH radical을 생성하여 표면의 Ti에서 electron-hole exchange를 가능케 하며, 암실처리 시에는 빛에 의한 photo-reducing process를 억제하고 표면에서의 평형 OH^-흡착도에 도달하게 하는 작용을 한다. 그리고 소수성으로 변화된 TiO_2 박막은 UV 빛 조사에 의해 Ti^{4+}가 Ti^{3+}로 변환되어 친수성을 띄게 되는 것으로 생각된다.

친수성/소수성의 변환 특성이 rutile의 경우가 anatase보다 상당히 민감한 것을 알 수 있었는데 이는 첫째, anatase 표면에서의 초기 및 평형 OH^-흡착도가 rutile 표면에서의 초기 및 평형OH^-흡착도보다 크다는 가정으로 설명될 수 있었다. 결론적으로 $Ti^{+3}\leftrightarrow Ti^{+4}$로의 변환은 TiO_2 박막이 친수성↔소수성을 띄게 하는 원인이며 결정구조가 다를 경우 표면의 Ti^{3+}/Ti^{4+}비와 OH^-의 흡착성질 등의 차이에 의하여 표면의 친수/소수특성이 차이가 날 수 있게 된다고 생각된다.

REFERENCES

1. J. C. Kennedy III and A. K. Datye, "Photothermal Heterogeous Oxidation of Ethanol Over Pt/TiO_2," *J. Catalysis*, **179**, 375-389 (1998).
2. M. A. Fox and M. T. Dulay, "Heterogeous Photocatalysis," *Chem. Rev.* **93**, 341-357 (1993).
3. M. R. Hoffmann, Scot T. Martin, W Choi and D. W. Bahmann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **95**, 69-96 (1995).
4. E. M. Shin, R Senthurchelvan, J. Munoz, S. Basak and K. Rajeshwar, "Photolytic and Photocatalytic Destruction of Formaldehyde in Aqueous Media," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(5), 1562-1560 (1996).
5. A. V. Vorontsov, E. N. Savinov, G. B. Baranik, V. N. Troitsky and V.N. Parmon, "Quantitative Studies on the Heterogeous gas-phase Photooxidation of CO and Simple VOCs by Air over TiO_2," *Catalysis Today*, **39**, 207-218 (1997).
6. C. H Hung and B. I. Marinas, "Role of Water in the Photocatalytic Degradation of Trichloroethylene Vapor on TiO_2 Films," *Environ Sci. Technol.*, **31**, 1440-1445 (1997).
7. C. Dominguez, J. Garcia, M.A. Perdraz, A. Torres and M.A. Galan, "Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutants in Water," *Catalysis Today*, **40**, 85-101 (1998).
8. T. Wang, H Wang, P. Xu, X. Zhao, Y. Liu and S. Chao, "The Effect of Properties of Semiconductor Oxide Thin Films on Photocatalytic Decomposition of Dyeing Waste Water," *Thin Solid Films*, **334**, 103-108 (1998).
9. H. Wang and T. Wang, P. Xu, "Effects of Substrate Temperature on the Microstructure and Photocatalytic Reactivity of TiO_2 Films," *J Mater. Sci :Mater. in Electro.*, **9**, 327-330 (1998).
10. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Photogenaration of Highly Amphipfilic TiO_2 Surfaces," *Adv. Mater.*, **10**(2), 135-138 (1998).
11. R. Wang, K. Hashimoto, A Fujishima, M. Cjikuni, E. Kojima A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe, "Light-induced Amphiphilic Surfaces," *Nature*, **388**, 431-432 (1997)
12. N. Sakai, R. Wang, A Fujishima, T. Watanabe and K. Hashimoto, "Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO_2 Surfaces," *Langmuir*, **14** 5918-5920 (1998).
13. A. L. Linsebigler, G. Lu and J. T Yates Jr., "Photocatalysis on TiO_2 Surfaces. Principles. Mechanisms and Selected Results," *Chem. Rev.*, **95**, 735-758 (1995).
14. 이필홍, 고경현, 안재환 이순일, "반응성 스퍼터링된 산화 티타늄 박막의 결정화 특성," 한국재료학회지, **6**(8), 852-857 (1996).