

Si(100) 기판 위에 코팅된 TiO₂ 박막의 결정구조와 초친수 특성

김사라 · 조운조* · 박재관* · 이용철

성균관대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원

Crystal Structure and Superhydrophilic Property of TiO₂ Thin Film Coated on Si(100) Wafer

Sarah Kim, Woon-Jo Cho*, Jae-Gwan Park* and Yong-Chul Lee

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, P.O.BOX 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

요 약

TiO₂ 박막의 초친수성 특성을 열처리에 따른 박막의 결정구조 변화와 연관지어 연구하였다. 박막은 Sol-Gel 법을 이용하여 실리콘 (100) 웨이퍼 위에 제조하였다. 1차 소결후, 500°C에서 후열 처리한 시편은 anatase 상을, 1000°C에서 열처리한 시편은 rutile 상을 가지며 그 중간 온도인 750°C에서 열처리한 경우는 anatase와 rutile 상이 혼재 되어 있다. 이 후열 처리한 시편들은 UV를 조사하지 않아도 친수성을 보였고, 특히 750°C에서 열처리한 시편은 5° 이하의 초친수성을 나타내었다. 친수성을 가지는 시편들은 암실처리 중 서서히 퇴화되어 소수성을 띄게되지만, UV를 조사하면 1시간 이내에 급격히 초친수성을 회복하는 우수한 특성을 보였다.

Abstract

We have studied superhydrophilic properties of TiO₂ thin films in relation with those crystal structures due to the heat treatments. Thin films were fabricated on Si (100) wafers using a conventional Sol-Gel method. Following drying and sintering processes, TiO₂ film had an anatase phase with additional heat treatment at 500°C, an rutile phase at 1000°C, and a mixture of anatase and rutile phase at 750°C. All these films got hydrophilic even without any UV illumination. Especially the sample treated at 750°C had a superhydrophilic contact angle of 5°. We suggested that the superhydrophilic films should have a mixture of anatase and rutile phase for the best performance. The hydrophilic TiO₂ films were slowly degraded into the hydrophobic state in the dark room but quickly recovered back with less than 1 hour of UV illumination.

1. 서 론

TiO₂는 다른 반도체에 비하여 상대적으로 작은 재결합속도를 가지고 있으며 빛이 지속적으로 조사되는 한에서 충분한 활성 정공과 전자를 확보하기에 유리한 소재로서 널리 알려져 있다. TiO₂ 박막의 경우는 높은 유전상수, 높은 굴절률, 그리고 높은 광투과율을 가지므로 전자소자용 재료로서 활용이 가능하며, 다양한 방법으로 제조된

TiO₂ 입자는 비독성 및 높은 광활성과 화학적 안정성이라는 장점이 있어 항공타일, 자기 정화형 램프, 또는 화장품재료로서 그 쓰임새가 매우 다양하다.¹⁻³⁾

현재 가장 많이 진행되고 있는 TiO₂ 광촉매 관련 연구는 환경오염에 대한 심각성이 증대되고 있는 시대의 흐름에 발맞추어 청정 에너지인 태양을 이용하여 복합적인 유기 오염 물질들의 분해 효율을 극대화시키는 방향으로 많이 진행되고

있다.⁴⁾

최근에 이르러서는 TiO₂의 산화 분해 기능과 더불어 친수 특성이 발견됨에 따라서 건물이나 자동차의 창유리에 코팅하여 김서림을 방지하고 유기물의 오염을 방지하고자 하는 노력이 진행되고 있다.⁵⁾

TiO₂의 친수 특성의 원인과 메카니즘은 아직까지 거의 밝혀지지 않은 상태이지만 산화 분해용 광촉매로 쓰일 경우와 비슷한 연구가 진행 중이다.

환경 정화용으로 뿐 아니라 친수성 기능을 향상시키기 위하여 염두해 두어야 할 것은 크게 두 가지 인자이다.

첫째는 사용할 수 있는 빛의 파장 범위와 광도이다. 광촉매에 사용되는 빛은 주로 파장이 400 nm 보다 짧은 고 에너지의 자외선인데 태양 광이나 거주 공간의 조명에도 포함되어있는 빛이다. 그러나 전체 광도에 비하여 사용 가능한 자외선의 양은 매우 작으며 태양광의 경우에도 빛이 가장 강한 주간 가용 자외선 광도는 대략 1 mW/cm²로서 전체 태양광의 1% 정도이다. 따라서 광도가 떨어지는 실내에서는 이러한 미약한 가용 자외선의 이용을 극대화할 수 있는 기술이 필요하다.

또한 두 번째로 TiO₂의 광화학 반응은 TiO₂ band-gap energy(3.4 eV)에 해당하는 광에너지 흡수에 의하여 생성되는 electron과 hole과의 반응에 의하여 발생되는데, electron과 hole은 빠른 속도로 재결합하므로 이러한 electron pair의 재결합 속도를 늦추는 것과 doping 등의 방법을 이용하여 band-gap energy를 낮추어 장파장의 광에너지도 활용토록 하는 것이 이 분야의 핵심적인 연구 영역이라 할 수 있다.

본고에서는 Si(100) 기판 위에 코팅된 TiO₂의 친수 특성에 초점을 맞추어 실험하였고 균열이 없는 박막의 제조 조건을 결정하고 후열처리 효과에 따른 접촉각 변화 및 원인에 대하여 해석하였다.

2. 실험 방법

본 실험의 TiO₂ sol을 합성하기 위하여 사용한 금속 alkoxide는 Ti 원료 물질로서 TTIP(titanium-

tert-isopropoxide)를 사용하였으며 ethanol(99.9%)을 용매로 사용하여 희석시켰다.

또한 산성촉매인 HCl(35%)을 이용하여 가수분해하였다. 그리고 박막표면의 균열을 방지하기 위한 건조 조절제로서 DMF(dimethyl formamide)를 첨가하였으며, 탈이온수를 사용하여 상온에서 가수분해하였다.

TTIP는 공기중의 산소 및 수분과의 반응성이 매우 크므로 실험'과정에서 산소 및 수분과 반응하지 않도록 최대한 고려하였다.

또한 spin coating 하기 전에 단결정 Si(100) 기판을 전처리하기 위하여 TCE, methanol, acetone, di-water의 순서로 각각 3분간 초음파 세척하였으며 N₂ gun을 이용하여 건조시켰다.

박막이 코팅된 기판은 건조기안에서 24시간 동안 균일하게 aging 시켰고, 마지막으로 0.6°C/min의 승온 속도로 500°C에서 1시간 동안 소결하였다.

그 후 500°C로 소결된 TiO₂ 시편을 다시 200, 500, 750, 1000°C에서 1시간 동안 재소결하여, 전기로에서 꺼낸 후, 완전히 냉각시킨 상태에서 접촉각의 변화를 암실에 시간에 따라 관찰하였고 BLB UV lamp(365 nm)를 조사하여 박막의 친수성을 발현시킨 후 시간에 따른 접촉각을 측정하였다.

박막의 미세구조 및 표면상태는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; S-4100, Hitachi)으로 관찰하였다.

또한 XRD(X-ray diffractometer; Cu-K α , Rigaku)를 사용하여 회절각 2 θ =10~80°에서 패턴을 얻었다. 작동조건은 scanning step=0.02°, scan speed=10°/min X선 발생원의 전압=40 kV 및 전류=126 mA이었다.

접촉각은 contact angle meter로서 static 방식의 CCD(Nikon zoom lens) 카메라가 내장된 DGD Fast/60(GBX Scientific Instrument, France)를 사용하였으며, windrop++ 프로그램을 이용, 좌우 접촉각을 5회 평균하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 박막 표면 상태

본 연구에서는 출발 용액의 물의 비율을 조정하

Table 1. Surface tension and boiling point of each liquid solvent at 20°C

Materials	Formula	Surface tension (γ)	Boiling point (°C)
DMF	HCON(CH ₃) ₂	35.8	153
Formamide	HCONH ₂	58.2	210
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	22.75	78
Water	H ₂ O	72.8	100

여 sol을 제조하여 코팅 후 박막상태를 SEM을 이용하여 관찰하였다. 특히, sol 내부의 과량의 물에 의한 균열을 방지하기 위해 건조 조절제인 DMF를 첨가하였다. DMF가 포함되지 않을 경우 ethanol과 물이 gel 속의 기공에 액체 상태로 채워지게 되는데 gel이 건조되고 소결될 때 ethanol의 선택적인 증발로 인해 기공 안에 남아 있는 액체의 조성이 변하게 된다. 즉, 물이 과다한 조성으로 바뀌게 되어 남아 있는 액체의 표면 장력이 증가하게 된다. 이러한 표면 장력에 의해 기공 수축이 촉진되고 균열이 발생하게 되는 것이다.

Table 1에 각 물질의 표면 장력과 끓는점을 나타내었는데 물과 formamide가 DMF나 ethanol에 비해 표면 장력이 더 크고 끓는점이 더 높음을 알 수 있다. 따라서 H₂O에 비하여 상대적으로 표면 장력이 작으면서 끓는점이 높은 DMF는 sol의 표면장력을 조절해 줌으로 박막의 균열을 방지해 줄 수 있다.

본 연구에서는 TTIP : Ethanol : DMF : HCl의 몰 비율을 1 : 4 : 2 : 0.05로 고정시키고 물의 양을 1, 2, 4몰로 각각 증가 시켜 500°C에서 1시간 소결 하였으며 박막의 상태를 관찰한 SEM 사진을 Fig. 1에 각각 나타내었다. 물의 과다한 양으로 2 mol (b)의 박막은 균열이 생겼고 4 mol(c)의 경우 TiO₂의 피막 박리 현상이 더욱 심하였다.

따라서 물의 양은 균열이 발생하지 않은 1 mol로 고정하였으며 이 때 DMF의 양은 2 mol로 하였다.

본 실험에서 TiO₂의 코팅 횟수는 한 번으로 고정하였다. Fig. 2는 500°C에서 1시간 소결한 시편의 표면 및 두께의 SEM 사진이다. 측정 결과 TiO₂의 grain size는 약 10~20 nm, 두께는 200 nm 정도였다. Wang의 XPS 분석에 의하면, UV에 의

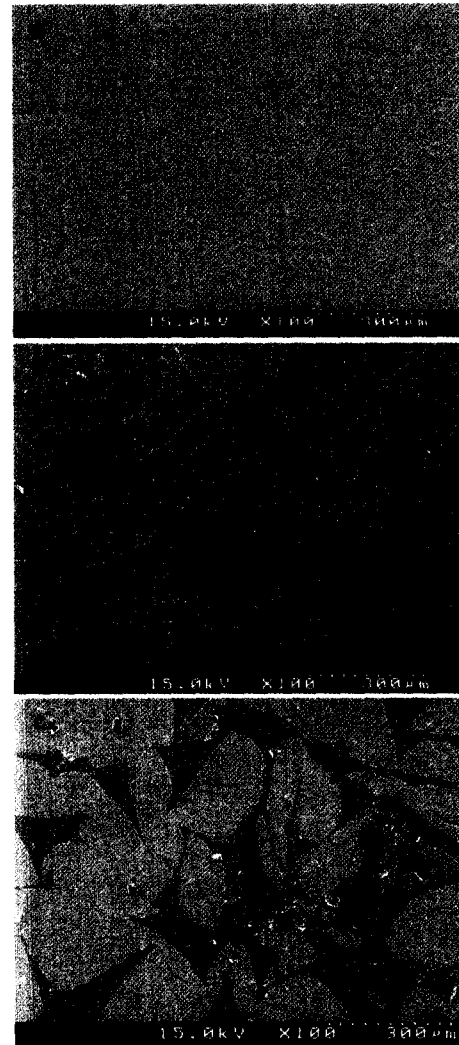


Fig. 1. SEM photographs of TiO₂ thin film sintered at 500°C and prepared by various H₂O mol ratio : (a) 1 mol (b) 2 mol (c) 4 mol.

한 산소 공공이 TiO₂ 단결정의 약 75 Å 이내에서 발생하므로 이상의 두께는 표면 결함을 갖기에 충분하다고 생각된다.⁶⁾

3-2. 열처리 조건에 따른 TiO₂ 박막의 친수성

TiO₂의 친수성은 band gap에 부합하는 광에너지를 가진 빛이 전자와 정공을 생성하면서 광유도된 전자가 친수성을 유발한다고 알려져 있다. 특히 전자가 Ti⁴⁺를 Ti³⁺로 광유도하면서 산소 가교 위치에서 표면결함을 생성하고 공기중의 물과 산

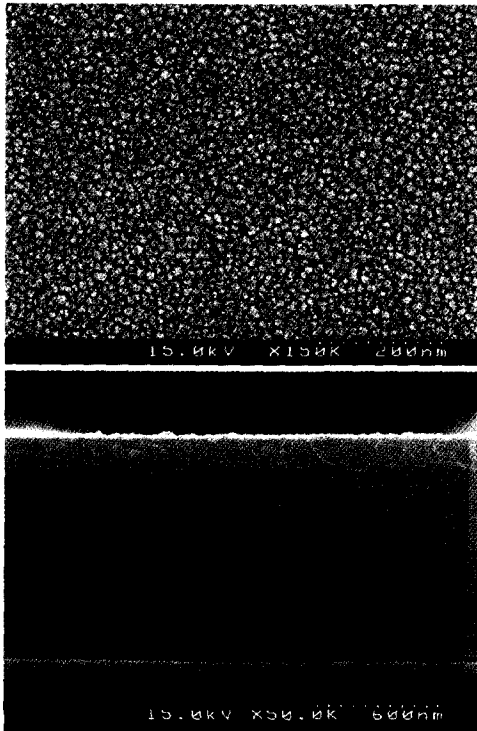


Fig. 2. SEM photographs of surface (a) and thickness (b) of TiO_2 thin film (H_2O mol ratio = 1, sintered at 500°C).

소가 해리된 상태로 경쟁적으로 표면결합에 흡착한다는 가설이 지금까지 가장 유력하다. 표면결합 상태에서는 산소보다는 OH^- 기의 흡착이 더 우호적으로 일어난다. 하지만 OH^- 기에 의해 치환된 표면은 O^{2-} 기에 의해 치환된 표면보다 덜 안정하기 때문에 산소분자는 재치환되어 OH^- 기 보다 더 강하게 결합한다. 이 때문에 암실에서 오랫동안 시편을 저장하게 되면 TiO_2 의 표면은 다시 소수성을 띄게 된다.⁷⁾

TiO_2 단결정과 다결정표면의 물분자 흡착이 defect site에서 더 유리하게 일어난다는 연구보고는 Henderson에 의해 연구되었다.⁸⁾ 또한, TiO_2 의 defect site를 증가시키는 방법에는 UV 조사 뿐 아니라, 고온에서 소결하거나, Ar 이온을 스퍼터링하는 방법 등이 있는데,⁹⁾ 본 실험에서는 500°C 이상의 고온에서 소결할 경우 UV를 조사하지 않은 상태에서도 친수성이 생기는 것을 관찰하였다. 일반적으로 대부분의 TiO_2 의 광촉매 반응은 Degussa

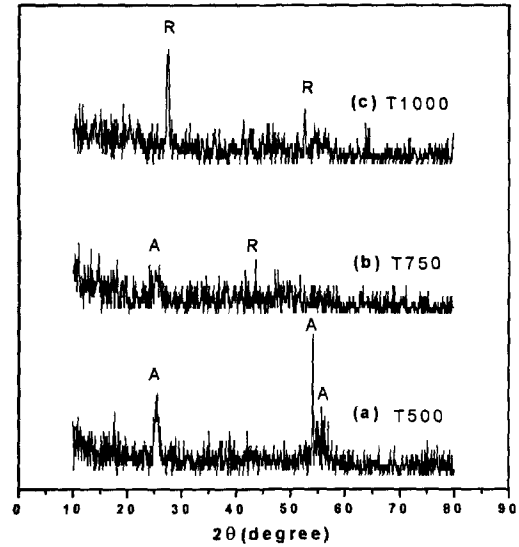


Fig. 3. XRD patterns of TiO_2 thin films sintered at (a) 500°C (b) 750°C (c) 1000°C for 1 h.

P25 또는 anatase 형에서 주로 광분해 효과가 가장 좋은 것으로 연구결과들이 나타나진다.¹⁰⁾

그러나 지금까지 TiO_2 와 관련된 많은 논문들은 산화분해형에 초점을 맞추어 연구가 진행되었으며 TiO_2 의 결정구조와 친수성의 관계에 관한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

우선 500°C 로 소결된 TiO_2 sample을 다시 200, 500, 750, 1000°C 에서 1시간 동안 재소결하여 전기로에서 꺼낸 후, 완전히 냉각시킨 상태에서 접촉각의 변화를 관찰하였다. 또한 XRD를 이용하여 온도에 따른 TiO_2 박막의 상변화를 관찰하였다. Fig. 3은 온도에 따른 상변화를 XRD를 이용하여 분석한 것이다. T500 시편은 주로 anatase형이, T1000 시편은 주로 rutile 형이 우세하였으며 T750 시편은 두 상의 혼합 형태로 나타났다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 소결 이후의 친수성을 관찰한 결과 T750 시편이 열처리 직후 4° 로 가장 좋았으며, T500은 12° 로 관찰되었다. 하지만 200°C 와 1000°C 에서 열처리한 이후 친수성이 거의 나타나지 않았다.

모든 시편은 암실에서 저장하였으며 시간에 따라 점진적으로 소수성을 나타내었다. 그러나 다시 T1000 시편은 3일 동안 UV 처리시 친수성을 회

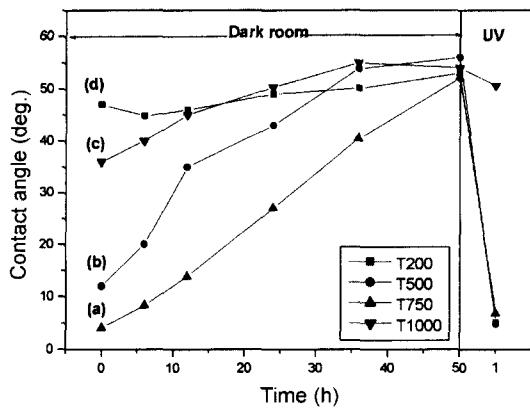


Fig. 4. Change of the water contact angles of TiO₂ samples re-heated at various temperature (a) 750°C (b) 500°C (c) 1000°C (d) 200°C according to the dark room treatment and then UV (365 nm) illumination.

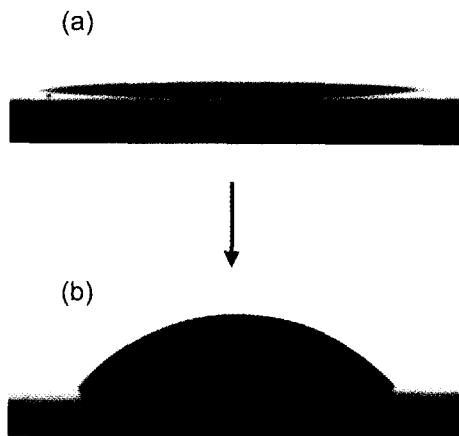


Fig. 5. CCD camera photographs of the water drop on TiO₂ thin film (a) just after the first sintering at 500°C, and (b) after storing in the dark room for 50 hours.

복하였고 다른 시편들은 1시간 이내에 5° 이하의 친수성을 회복하였다.

Linsebigler의 연구결과에 따르면, 500 K 이상의 높은 온도로 열처리할 경우 산소공공이 형성되는 것으로 알려져 있으며,¹¹⁾ 이러한 열처리 결과 Ti³⁺ 결합 부위에서 선택적인 물분자의 흡착이 이루어짐에 의해 친수성이 나타나는데 본 실험에서는 750°C에서 열처리한 것이 가장 좋은 특성을 나타

내었고, rutile의 경우 친수성의 회복속도가 가장 느렸다.

4. 결 론

Sol-Gel법에 의하여 합성된 TiO₂ 졸을 실리콘 기판 위에 스핀 코팅하여 제조된 박막을 500°C에서 1시간 동안 1차 소결한 다음, 후열 처리 효과에 따른 TiO₂ 박막의 친수성을 관찰하였다.

1) TiO₂ 박막의 표면 상태가 크랙이나 박리 현상 없이 균일하게 제조되는 가장 우수한 졸의 조성은 1 TTIP : 4 Ethanol : 1 H₂O : 2 DMF : 0.05 HCl (mol)이었으며 DMF를 이용하여 졸의 표면 장력을 제어하였다.

2) 제조된 TiO₂ 박막은 UV처리 없이도 열처리에 의한 산소공공에 의해 친수성을 나타내었고, anatase 상과 rutile 상이 혼재 되어있을 때 초기 접촉각이 가장 작았을 뿐만 아니라 암실 처리에 의한 퇴화 속도가 가장 느렸다.

3) 친수성이 퇴화된 TiO₂ 박막 중, 초기 접촉각이 15° 이하의 초친수성을 보이는 박막의 경우 약 1시간의 UV처리만으로 급속히 초친수성을 회복하였다.

참고문헌

- 1) Nishide, T., *J. Mater. Sci.*, **35**, 465 (2000).
- 2) Shiga, A., *J. phys. Chem. B.*, **102**, 6049 (1998).
- 3) Fujishima, A. and Tata, N., *J. Photochem. Photobiol. C.*, **1** (2000).
- 4) Ishibashi, K. and Fujishima, A., *J. Photochem. Photobiol. A.*, **134**, 139 (2000).
- 5) Watanabe, T., *Thin Solid Films*, **351**, 260 (1999).
- 6) Wang, R., *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 2188 (1999).
- 7) Wang, R., *Adv. Mater.*, **10**, 135 (1998).
- 8) Henderson, M. A., *Langmuir*, **12**, 5093 (1996).
- 9) Shen, H.-S., *Chem. Mater.*, **5**, 284 (1993).
- 10) Göpel, W., *Surf. Sci.*, **62**, 165 (1977).
- 11) Lu, G. and Linsebigler, A., *J. Phys. Chem.*, **98**, 11733 (1994).