

Preparation of TiO₂ thin films by coating-pyrolysis process of Ti-naphthenate

Jin Young Kim[†], Hyun Tae Kim, Woo-Seok Chang, Seungwon Kim[†] and Sang Won Choi

Department of Chemical Engineering, Yosu University, Yosu 550-749, Korea

(Received May 4, 2001)

Abstract TiO₂ thin films were prepared by coating and subsequent pyrolysis processes using Titanium-naphthenate as a raw material. TiO₂ thin films were made by spin-coating technique on the glass substrates, and heat treated at 450°C. The transmittance, refractive index, crystallinity and surface morphology of the TiO₂ thin films were measured by UV/Vis spectrophotometer, x-ray diffractometer and scanning electron microscope. TiO₂ thin films on the slide glass showed the transmittance of 70~90 % and refractive index of 2.6 at 420 nm. The results of XRD and SEM showed that the TiO₂ thin films exhibited the anatase phase and the thread-like surface morphology.

Key words TiO₂ thin film, Spin coating, Transmittance, Refractive index

Ti-naphthenate의 코팅-열분해에 의한 TiO₂ 박막의 제조

김진영[†], 김현태, 장우석, 김승원[†], 최상원

여수대학교 화학공학과, 여수, 550-749

(2001년 5월 4일 접수)

요약 TiO₂ 박막을 금속유기화합물인 Titanium-naphthenate의 코팅-열분해법으로 제조하였다. 출발물질은 Ti-naphthenate를 toluene에 희석한 용액을 사용하였으며 기판은 slide glass를 사용하였다. Titanium-naphthenate 용액을 spin-coating법으로 기판에 코팅하고 450°C에서 열처리하여 TiO₂ 박막을 제조하였다. 제조한 박막의 특성을 UV/Vis, XRD 및 SEM 등으로 박막의 투과율, 굴절률, 결정상 및 표면 형상을 분석하였다. Slide glass 위에 제조한 TiO₂ 박막은 투과율은 70~90%이며 420 nm에서의 굴절율은 2.6이었다. TiO₂ 박막은 anatase 상을 나타내었고 실트래 형상의 주름을 가진 표면을 나타내었다.

1. 서론

TiO₂는 산 및 알칼리 수용액에서 안정한 특성으로 인하여 광촉매 재료로서 관심의 대상이 되고 있다. TiO₂는 광촉매 재료이외에도 유전성을 응용한 세라믹 축전지, 반도체를 응용한 센서나 반도체 전극, 광굴곡성을 응용한 인조보석 등의 여러 분야에 응용되고 있다[1]. TiO₂ 분말은 백색의 미립자로 안료로 많이 사용되고 있으며, TiO₂ 박막은 투명한 특성을 가지고 있어 기초 소자의 원료로 이용되고 있다. TiO₂ 박막은 300~400 nm의 자외선 영역에서 광촉매 특성을 나타내어 광촉매 재료로 사용되며[2], 전기전도도가 낮아 거의 절연체에 가깝지만 근자외선을 조사할 경우 반도체성의 특성을 나타내기도 한다[3]. 최근에는 TiO₂의 치밀성을 이용하여 온도보상용 세라믹 축전지와 다공성을 이용한 습도센서, 배기가스용 산소센서, 광촉매를 이용한 정화시스템 등에 이용되고

있다[1].

TiO₂ 박막은 Ti-isopropoxide를 이용한 MOCVD[5], sol-gel 법[2, 4] 등 여러 가지 방법으로 제조된 결과가 발표된 바 있다. 본 연구에서는 금속유기화합물인 Ti-naphthenate를 기판에 코팅한 후 열처리하는 코팅 열분해법(coating-pyrolysis process)으로 TiO₂ 박막을 제조하였다. 코팅-열분해법은 간단한 코팅기와 열처리를 위한 전기로등 간단한 장비로 박막의 제조가 가능하여 제조단가가 저렴하고 기판의 모양에 관계없이 제조가 가능한 장점이 있다. 출발물질로 사용한 Ti-naphthenate는 sol-gel법에 이용되는 Ti-isopropoxide에 비해 매우 안정한 화합물로서 장시간 공기중에서 보관이 가능한 특징이 있다. Ti-naphthenate의 코팅-열분해법으로 slide glass 위에 제조한 TiO₂ 박막의 특성을 UV/Vis, XRD 및 SEM 등으로 박막의 투과율, 결정상, 표면 형상을 평가하였다.

2. 실험

TiO₂ 박막 제조를 위한 기판인 slide glass는 3차 증류

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-659-3291

Fax: +82-61-653-3659

E-mail: skim1@yosu.ac.kr, kiy1010@yosu.ac.kr

수(deionized water), 세제 희석 용액(ultra clean solution), 증류수 및 acetone의 순으로 초음파 세척하여 사용하였다. 세척한 기판은 90~100°C에서 30분간 건조 후 450°C에서 30분 동안 열처리하여 사용하였다. 출발물질인 Titanium-naphthenate는 코팅하기에 적당한 점도를 가지도록 toluene으로 희석한 후 코팅 용액으로 사용하였다. 이때 사용한 코팅 용액에서 TiO_2 의 농도는 약 0.31 mmol/g이었다. 코팅 용액을 기판에 떨어뜨린 후 2000 rpm, 10초 동안 기판을 spin-coating하는 방법으로 박막을 코팅하였다. 코팅한 박막은 450°C에서 열처리하였으며 코팅과 열처리를 반복하여 일정한 두께가 되도록 하였다. 코팅과 열처리를 반복한 박막은 450°C에서 1시간 동안 공기 분위기에서 최종 열처리하였다.

출발물질인 Ti-naphthenate의 열분해과정은 상온에서 900°C까지 10°C/min의 승온 속도로 TGA(Thermogravimetric analyzer, Dupont TA2010)로 측정하였다. 제조한 TiO_2 박막의 굴절률은 UV/Vis 분광광도계(UV/Vis Spectrophotometer, Sinco S-2100)로 측정하였으며, 박막의 결정상은 XRD(X-ray diffractometer, Rigaku DMAX 2400)로 측정하였다. 또한 TiO_2 박막의 표면과 단면은 SEM(Scanning electron microscope, Hitachi S-4700)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

코팅한 박막의 열처리 온도를 결정하기 위하여 Ti-naphthenate의 열분해 과정을 TGA로 측정하였다. Toluene에 희석된 Ti-naphthenate의 코팅 용액을 110°C에서 24시간 건조시킨 후 질소분위기에서 900°C까지 10°C/min의 속도로 승온시키면서 열분해를 하였으며 이의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 출발물질은 약 150°C에서 열분해가 시작되어 450°C에서 완결되었으며, 이는 Ti-naphthenate의 유기물이 450°C에서 거의 완전히 TiO_2 로 변화됨을 의미하며 이를 바탕으로 코팅한 박막의 최종 열처리를

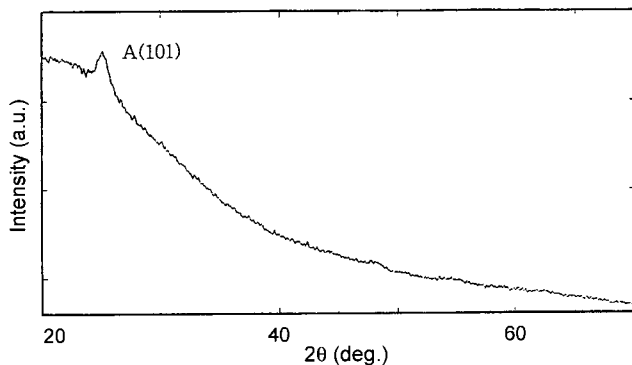


Fig. 1. TGA curve of Ti-naphthenate.

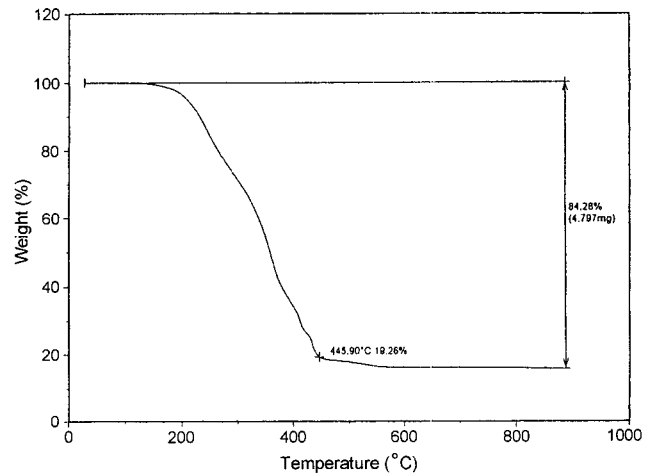


Fig. 2. Dependence of the transmittance for TiO_2 thin film on the wavelength.

450°C에서 실시하였다.

코팅과 열처리를 반복한 후 450°C에서 최종 열처리한 TiO_2 박막의 투과율을 UV/Vis 분광광도계로 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. TiO_2 박막은 많은 수의 최대 혹은 최소 투과 피크를 나타내었는데 이는 코팅과 열처리가 반복됨으로써 박막 층이 형성됨을 의미한다. 또한 300~900 nm 영역에서 빛이 박막을 투과함에 따라 빛의 흡수 및 반사가 달라져 투과율이 박막의 두께에 따라 다소 다르게 나타나 제조된 박막의 투과율은 거의 70~90%를 나타내었다. 이는 코팅-열분해법으로 제조한 TiO_2 박막이 거의 투명한 상태를 나타내는 것을 의미하며 sol-gel법으로 제조한 TiO_2 박막[2]의 결과와 거의 일치한다. 박막의 투과율이 크기 때문에 광촉매 반응에 대한 효율이 높을 것으로 추정되며 광촉매 반응에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.

투과율의 최대 혹은 최소값을 이용하여 박막의 굴절률(η)을 아래에 나타낸 Manifacier 식으로 계산하였다 [4, 5].

$$\eta = (\lambda_2 \times \lambda_1) / (2t \times (\lambda_2 - \lambda_1))$$

이때 t 는 박막의 두께를 나타내며 SEM으로 측정된 박막의 두께 0.2 μm 를 이용하여 계산하였다. 여기서 λ_1 과 λ_2 는 서로 인접한 최대 혹은 최소 투과 피크에서 낮은 파장과 높은 파장을 나타낸다. Slide glass 위에 제조한 TiO_2 박막의 파장에 따른 굴절률 변화를 Fig. 3에 나타내었다. TiO_2 박막의 굴절률은 2.8~1.7를 나타내었으며 파장이 증가함에 따라 굴절률은 감소하는 경향을 나타내었다. 420 nm에서 굴절률이 2.6으로써 sol-gel법으로 제조한 TiO_2 박막[4] 보다 다소 낮은 값을 나타내었으나 anatase 상의 굴절률 2.5와 비슷한 값을 나타내었다[7]. 굴절률의 감소 현상은 Takahashi 등[4]이 보고한 Ti-iso-

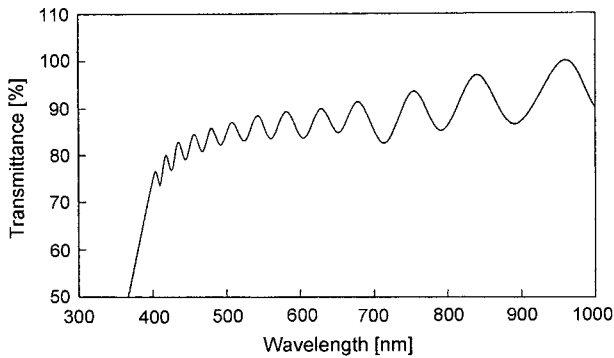


Fig. 3. Dependence of the refractive index for TiO₂ thin film on the wavelength.

propoxide를 이용한 sol-gel법으로 제조한 TiO₂ 박막과 Novel이 보고한 결과[9]와 유사한 경향을 나타내었다.

Slide glass 기판 위에 제조한 TiO₂ 박막의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. TiO₂의 anatase (101) 피크를 제외한 TiO₂의 다른 피크는 나타나지 않았으며 이는 slide glass 위에 제조한 TiO₂ 박막이 TiO₂의 anatase 결정상을 이루고 있음을 의미한다. 일반적으로 TiO₂는 600°C 이하에서 anatase 상을 나타내며 600°C 이상에서는 rutile 상을 나타내는 것으로 알려져 있다[9, 11]. Quartz glass나 다른 기판을 사용하여 제조 온도 및 사용 기판에 따른 상의 변화와 제조한 TiO₂ 박막의 광촉매 반응에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.

Fig. 5(a)는 slide glass 위에 제조한 TiO₂ 박막의 표면을 SEM으로 측정한 것으로 박막의 표면은 평평하나 실타래 모양을 하고 있다. 박막의 단면은 치밀한 구조를 가지며 균열이나 박리 현상은 나타나지 않음을 Fig. 5(b)에 나타낸 박막의 단면 SEM으로 알 수 있다. 금속유기 화합물을 이용하여 제조한 박막의 경우 유기물의 열분해로 인하여 표면에 기공이 생기는 것이 일반적이다. Sol-gel법[6, 9] 등으로 제조한 경우 smooth한 표면을 가지

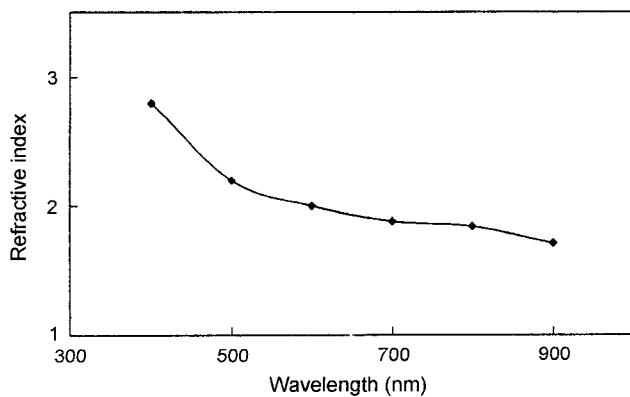
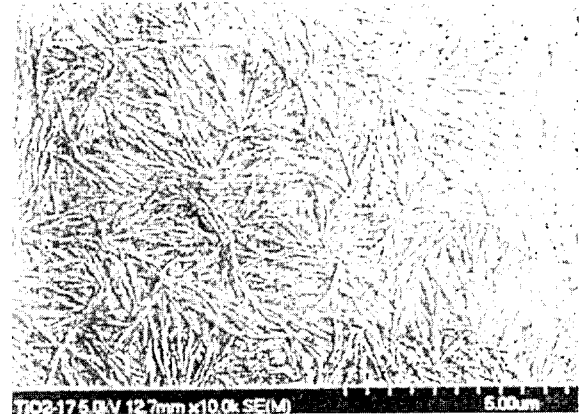
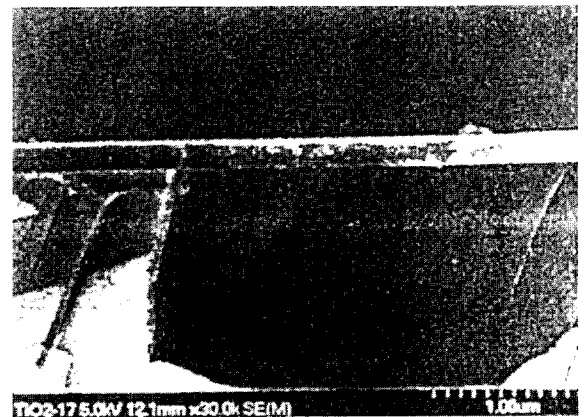


Fig. 4. XRD pattern of TiO₂ thin film coated on the slide glass.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM surface morphology (a) and cross-section (b) of TiO₂ thin film on the slide glass.

며 표면은 입자로 구성되어졌으나, 본 연구에서 제조한 TiO₂ 박막은 이와는 다소 다른 표면 형상을 나타내고 있다. 이는 광촉매 반응에 있어서 광촉매의 양자 수득률 [11]에 영향을 주게되므로 광촉매의 효율에 영향을 주리라 사료되며 표면 형상에 따른 광촉매 반응의 효율에 대한 지속적인 연구는 진행 중에 있다.

4. 결 론

Ti-naphthenate를 이용하여 slide glass 기판 위에 코팅-열분해법으로 TiO₂ 박막을 제조하였다. 출발물질인 Ti-naphthenate의 열분해 결과 450°C에서 TiO₂로 열분해됨으로써 코팅한 박막을 450°C에서 열처리하였다. Slide glass 위의 TiO₂ 박막의 투과율은 70~90 %였고, 420 nm에서 굴절률은 2.6이었으며 파장이 증가함에 따라 박막의 굴절률이 감소하였다. TiO₂ 박막은 anatase 결정상을 나타내었으며 표면은 평평하나 실타래 모양의 형상을 나타내었다.

감사의 글

XRD 및 SEM 측정에 도움을 주신 기초과학지원연구원(광주분소)의 오석균 선생 및 김미양 선생에게 감사드립니다. 본 연구는 과학기술부 · 한국과학재단 지정 여수대학교 설비자동화 및 정보시스템 연구개발센터의 지원에 의한 것입니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] Jung-Hyen Park., New ceramics (Bando Publisher, Seoul, 1990), 61.
- [2] S.D. Kim, K.S. Cho and S.J. Kim, Preparation of TiO₂ sol using aqueous system and characteristics of its thin film, J. Kor. Crystal Growth 10 (2000) 271.
- [3] T. Koji, M. Sadao and I. Takashi, World of photocatalyst (Daeyoung Publisher, seoul, 2000) 17.
- [4] Y. Takahashi and Y. Matsuoka, Dop-coating of TiO₂ films using a sol derived from Ti(O-i-Pr)₄-diethanolamine-H₂O-i-PrOH system, J. Mater. Sci. 22 (1987) 2259.
- [5] R. Swanepoel, Determination of the Thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E, Sci. Instrum 16 (1983) 1214.
- [6] K.S. Hwang and B.H. Kim, A Study on the characteristics of TiO₂ thin films by sol-gel Process, J. Kor. Ceram. Soc. 32 (1995) 281.
- [7] Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press (INC.-1980) B-137.
- [8] H.J. Novel, Fujishima, Preparation of transparent TiO₂ thin film photocatalyst and its photocatalytic activity, J. Electrochem. Soc. 125 (1978) 983.
- [9] H.Y. Lee, Y.H. Park and K.H. Ko, Photocatalytic characteristics of TiO₂ films by LPMOCVD, J. Kor. Ceram. Soc. 36 (1999) 1303.
- [10] H.Y. Ha and M.A. Anderson, Photodegradation of organic pollutants in water using metal-supported TiO₂ catalysts prepared by sol-gel techniques, Hwahak Konghak 34 (1996) 356.
- [11] Byung-Hie Kim, Sungmun ei chemistry dictionary, (Education sugyan, Seoul, 1993).