

## Preparation of TiO<sub>2</sub> thin films by coating-pyrolysis process of Ti-naphthenate

Jin Young Kim<sup>†</sup>, Hyun Tae Kim, Woo-Seok Chang, Seungwon Kim<sup>†</sup> and Sang Won Choi

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

(Received May 4, 2001)

**Abstract** TiO<sub>2</sub> thin films were prepared by coating and subsequent pyrolysis processes using Titanium-naphthenate as a raw material. TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> thin films were measured by UV/Vis spectrophotometer, x-ray diffractometer and scanning electron microscope. TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> thin films exhibited the anatase phase and the thread-like surface morphology.

**Key words** TiO<sub>2</sub> thin film, Spin coating, Transmittance, Refractive index

## Ti-naphthenate의 코팅-열분해에 의한 TiO<sub>2</sub> 박막의 제조

김진영<sup>†</sup>, 김현태, 장우석, 김승원<sup>†</sup>, 최상원

여수대학교 화학공학과, 여수, 550-749

(2001년 5월 4일 접수)

**요약** TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하였다. 제조한 박막의 특성을 UV/Vis, XRD 및 SEM 등으로 박막의 투과율, 굴절률, 결정상 및 표면 형상을 분석하였다. Slide glass 위에 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막은 투과율은 70~90%이며 420 nm에서의 굴절률은 2.6이었다. TiO<sub>2</sub> 박막은 anatase 상을 나타내었고 실태래 형상의 주름을 가진 표면을 나타내었다.

### 1. 서론

TiO<sub>2</sub>는 산 및 알칼리 수용액에서 안정한 특성으로 인하여 광촉매 재료로써 관심의 대상이 되고 있다. TiO<sub>2</sub>는 광촉매 재료이외에도 유전성을 응용한 세라믹 축전지, 반도체를 응용한 센서나 반도체 전극, 광굴곡성을 응용한 인조보석 등의 여러 분야에 응용되고 있다[1]. TiO<sub>2</sub> 분말은 백색의 미립자로 안료로 많이 사용되고 있으며, TiO<sub>2</sub> 박막은 투명한 특성을 가지고 있어 기초 소자의 원료로 이용되고 있다. TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>의 치밀성을 이용하여 온도보상용 세라믹 축전지와 다공성을 이용한 습도센서, 배기가스용 산소센서, 광촉매를 이용한 정화시스템 등에 이용되고

있다[1].

TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하였다. 코팅-열분해법은 간단한 코팅기와 열처리를 위한 전기로등 간단한 장비로 박막의 제조가 가능하며 제조단가가 저렴하고 기판의 모양에 관계없이 제조가 가능한 장점이 있다. 출발물질로 사용한 Ti-naphthenate는 sol-gel법에 이용되는 Ti-isopropoxide에 비해 매우 안정한 화합물로써 장시간 공기중에서 보관이 가능한 특징이 있다. Ti-naphthenate의 코팅-열분해법으로 slide glass 위에 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막의 특성을 UV/Vis, XRD 및 SEM 등으로 박막의 투과율, 결정상, 표면 형상을 평가하였다.

### 2. 실험

TiO<sub>2</sub> 박막 제조를 위한 기판인 slide glass는 3차 증류

<sup>†</sup>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<sub>2</sub>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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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 열분석을 하였으며 이의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 출발물질은 약 150°C에서 열분해가 시작되어 450°C에서 완결되었으며, 이는 Ti-naphthenate의 유기물이 450°C에서 거의 완전히 TiO<sub>2</sub>로 변화됨을 의미하며 이를 바탕으로 코팅한 박막의 최종 열처리를

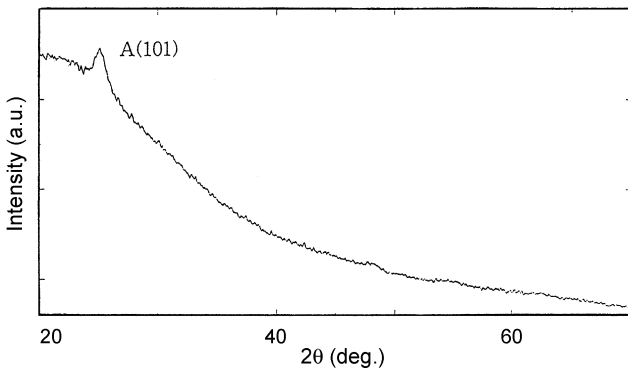


Fig. 1. TGA curve of Ti-naphthenate.

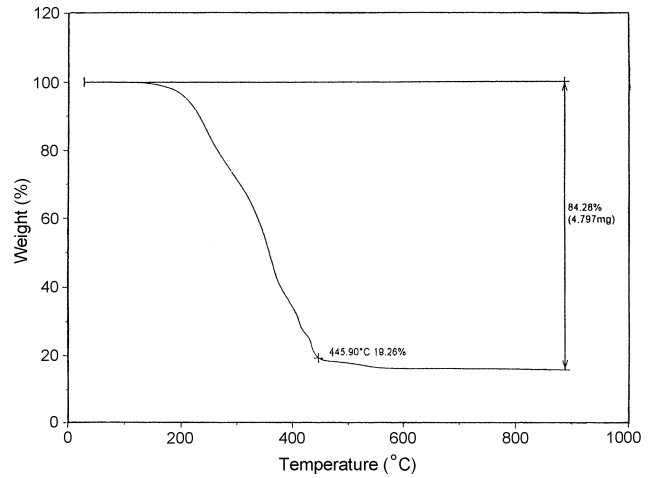


Fig. 2. Dependence of the transmittance for TiO<sub>2</sub> thin film on the wavelength.

450°C에서 실시하였다.

코팅과 열처리를 반복한 후 450°C에서 최종 열처리한 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과율을 UV/Vis 분광광도계로 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 박막이 거의 투명한 상태를 나타내는 것을 의미하며 sol-gel법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 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( $\eta$ )을 아래에 나타낸 Manificier 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  $\mu\text{m}$ 를 이용하여 계산하였다. 여기서  $\lambda_1$ 과  $\lambda_2$ 는 서로 인접한 최대 혹은 최소 투과 피크에서 낮은 파장과 높은 파장을 나타낸다. Slide glass 위에 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막의 파장에 따른 굴절률 변화를 Fig. 3에 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 박막의 굴절률은 2.8~1.7를 나타내었으며 파장이 증가함에 따라 굴절률은 감소하는 경향을 나타내었다. 420 nm에서 굴절률이 2.6으로써 sol-gel법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 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-

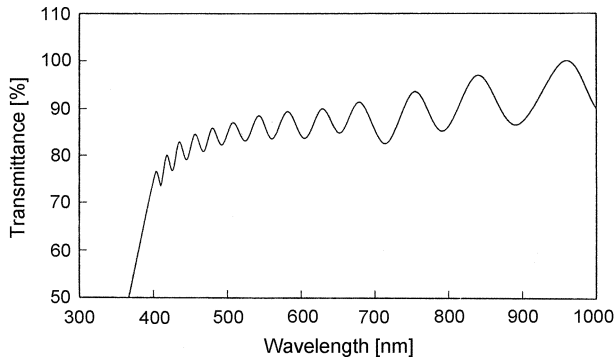


Fig. 3. Dependence of the refractive index for TiO<sub>2</sub> thin film on the wavelength.

propoxide를 이용한 sol-gel법으로 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막과 Novel이 보고한 결과[9]와 유사한 경향을 나타내었다.

Slide glass 기판 위에 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막의 XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. TiO<sub>2</sub>의 anatase (101) 피크를 제외한 TiO<sub>2</sub>의 다른 피크는 나타나지 않았으며 이는 slide glass 위에 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막이 TiO<sub>2</sub>의 anatase 결정상을 이루고 있음을 의미한다. 일반적으로 TiO<sub>2</sub>는 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 TiO<sub>2</sub> 박막의 광촉매 반응에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.

Fig. 5(a)는 slide glass 위에 제조한 TiO<sub>2</sub> 박막의 표면을 SEM으로 측정된 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

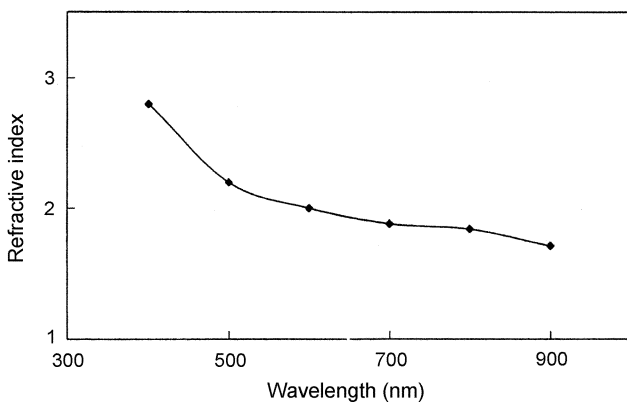
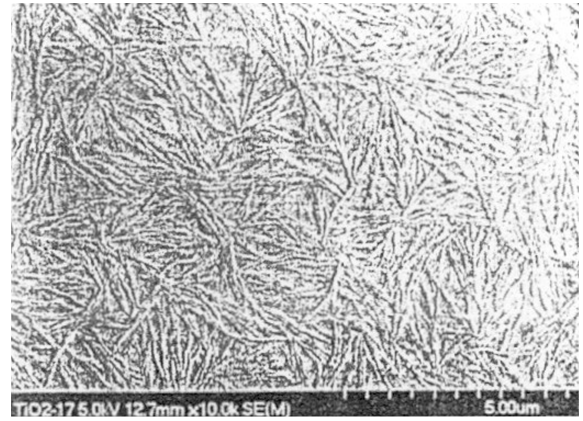


Fig. 4. XRD pattern of TiO<sub>2</sub> thin film coated on the slide glass.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM surface morphology (a) and cross-section (b) of TiO<sub>2</sub> thin film on the slide glass.

며 표면은 입자로 구성되어졌으나, 본 연구에서 제조한 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하였다. 출발물질인 Ti-naphthenate의 열분해 결과 450°C에서 TiO<sub>2</sub>로 열분해됨으로써 코팅한 박막을 450°C에서 열처리하였다. Slide glass 위의 TiO<sub>2</sub> 박막의 투과율은 70~90 %였고, 420 nm에서 굴절률은 2.6이었으며 파장이 증가함에 따라 박막의 굴절률이 감소하였다. TiO<sub>2</sub> 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.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] Jung-Hyen Park., New ceramics (Bando Publisher, Seoul, 1990), 61.
- [ 2 ] S.D. Kim, K.S. Cho and S.J. Kim, Preparation of TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> films using a sol derived from Ti(O-i-Pr)<sub>4</sub>-diethanolamine-H<sub>2</sub>O-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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by sol-gel techniques, Hwahak Konghak 34 (1996) 356.
- [11] Byung-Hie Kim, Sungmun ei chemistry dictionary, (Education sugyan, Seoul, 1993).

K C I