

잉크젯 프린팅을 이용한 자외선 차단용 TiO₂ 박막제조
Preparation of UV blocking TiO₂ Thin Films by Inkjet Printing Method

윤초룡*, 오효진, 이남희, Guo Yupeng, 김선재
세종대학교 나노공학과

초 록 : 자외선 차단용 TiO₂ 박막을 제조하기 위해 수열합성법 중 외부로부터 N₂ 가스를 인가하는 방법으로 200 bar의 압력을 유지하여 브룩카이트상의 TiO₂ 졸을 합성하였다. 제조된 TiO₂ 졸을 잉크젯 프린터로 FTO glass에 프린팅하여 TiO₂ 박막을 제조하였고, 합성된 졸과 박막의 특성평가를 실시하였다. 합성된 졸의 크기는 30nm 이하로 비교적 균질하였으며 잉크젯 프린팅 후에도 입자 형상 및 크기의 변화는 나타나지 않았다. 또한, 코팅 횟수가 증가함에 따라 자외선 영역에서의 흡수도가 증가함을 알 수 있었다.

이용하여 동결건조 한 후 전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4700, Japan)과 X-선 회절 분석(Siemens-D50050D, Germany)을 실시하였다. 또한 제조된 박막의 표면 형상 및 roughness 측정을 위해 AFM(atomic force microscopy; XE-100, PSIA, Korea)를 이용하여 특성평가를 하였고, TiO₂ 코팅막의 자외선 흡수도 평가를 위해 250 ~ 650 nm의 파장영역을 가지는 광원이 장착된 UV-Vis spectrometer(Sinco, S-3100, Japan)로 광흡수도를 측정하였다.

1. 서 론

잉크젯 프린팅은 잉크 입자를 용지위에 분사시켜 인쇄하는 비충격식 방법으로 1960년대 최초의 잉크젯이 개발된 이후 piezoelectric 기술의 발달과 함께 지난 50여년간 비약적인 발전을 이룩하였다. 이러한 잉크젯 기술은 주로 OA(Office Automation)용 컬러프린터로 사용되어 왔으나 최근에는 IT, NT 및 BT 분야의 마이크로 패터닝 공정 또는 3차원 성형 등의 공정에의 응용이 활발히 연구되고 있다. 잉크의 종류에 따라 다양한 응용분야를 가지는 잉크젯 기술은 공정의 간소화, 저가화, 대량생산화 등의 장점을 가지고 있으며 평판디스플레이분야나 반도체 패키징분야, 각종 필터 및 박막제조분야 등에 응용될 수 있다. 특히 잉크젯 프린팅을 이용한 박막 코팅기술은 100 nm 이하의 균질하고 투명한 코팅층을 형성할 수 있고, 반복적인 코팅 공정을 통해 두께 조절이 용이한 장점이 있다[1].

이에 본 연구에서는 잉크젯 프린팅 기술을 이용하여 광감응형 태양전지용 전극 재료의 자외선 차단막 형성 및 입자코팅층의 전자이동을 원활히 하기 위한 TiO₂ 졸을 이용한 투명 코팅층을 형성하고, 재료학적 특성 평가를 실시하고자 한다.

2. 본 론

2.1 실험방법

잉크젯 프린팅 용 잉크 제조를 위해 수열합성법을 이용하여 20nm 이하의 입자크기를 갖는 TiO₂ 졸을 제조하였다. 먼저 0.1 M TiOCl₂ 수용액에 10 % 암모니아수를 첨가하여 pH가 7이 될 때까지 천천히 침적시킨 후 1시간 동안 교반하여 TiO(OH)₂ 수산화물을 제조하였다. 제조된 침전체의 Cl⁻ 이온 제거를 위해 증류수와 진공여과기를 이용하여 세척한 후 Ti 수산화물을 1 M의 과산화수소에 녹여 노란색의 Ti 전구체 용액을 제조하였다. 제조된 전구체 용액을 STS 316 재질의 autoclave 반응기에 넣은 후 120 °C에서 10시간 동안 시효처리 하였다. 이 때 Ti의 핵생성 속도를 및 결정상 제어를 위해 N₂ 가스를 이용하여 autoclave 내의 압력을 200 bar로 유지하였다. 제조된 TiO₂ 졸은 micro piezo head(Epson, USA)가 장착된 4색 인쇄 방식의 Life Jet 200(Yetek, Korea) 잉크젯 프린터를 이용하여 코팅하였다. 이때 코팅층의 두께를 제어하기 위해 프린팅 횟수를 10, 30회로 증가시켰다.

제조된 졸의 특성평가를 위해 TiO₂ 졸을 액체 질소를

2.2 실험결과

수열합성법으로 제조한 TiO₂ 졸의 XRD 측정결과를 그림 1에 나타내었다. 외부 압력을 인가하지 않는 일반적인 수열합성공정에서 밀폐된 오토클레이브 내부의 증기압은 10 bar 정도에 지나지 않아 아나타제상의 TiO₂ 졸이 형성되는 것으로 알려져 있다. 그러나 오토클레이브의 반응압력이 증가하거나 용액 중에 Na 이온이 과다하게 존재할 경우 화학적 반응에 의한 산소 또는 수소 기체의 발생으로 반응압력이 30 bar 이상으로 증가하게 되면 브룩카이트상의 미세한 TiO₂ 졸이 형성됨을 보고하였다[2]. 그림 1에서 보는 바와 같이 N₂ 가스를 이용하여 반응압력을 200 bar로 유지하여 120°C의 온도에서 10시간 수열합성한 분말의 X-선 회절 시험 결과 30° 부근의 브룩카이트 특성 피크가 형성됨을 확인하였다. 아나타제상 TiO₂와 브룩카이트상 TiO₂의 피크가 대부분의 회절각도에서 유사한 특성을 보이나 그림 1에서 보는 바와 같이 30.74°에서 나타난 특성 피크는 아나타제상에서는 관찰되지 않는다. 따라서 합성된 TiO₂ 졸은 브룩카이트 상으로 변환되어 성장하고 있음을 확인할 수 있다.

그림 2는 잉크젯 프린터를 이용하여 박막 형성을 위한 FTO glass의 표면 및 단면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 FTO glass 표면에는 100 ~ 1 μm 크기를 갖는 다각형의 입자들이 조밀한 구조를 이루고 있음을 알 수 있고 단면 관찰결과도 1 μm 두께의 비교적 균일한 코팅층이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

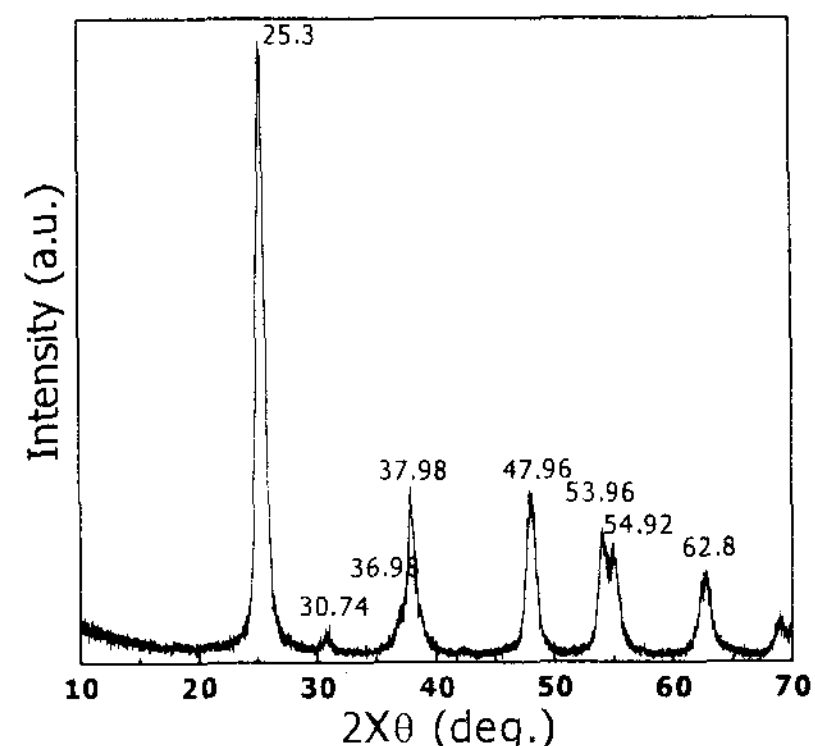


그림 1. 수열합성법으로 제조된 TiO₂ 졸의 X-선 회절 시험 결과

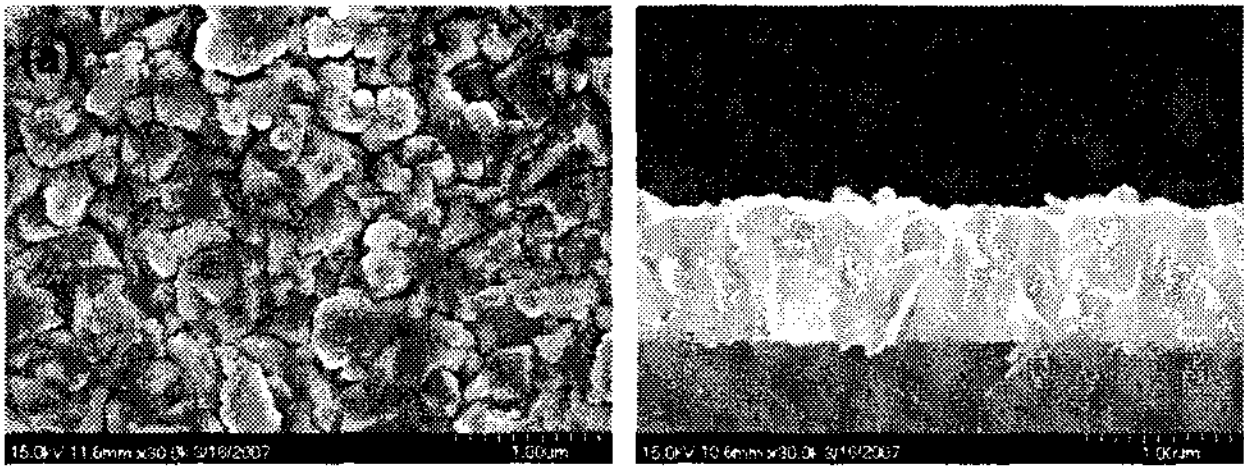


그림 2. FTO glass의 표면(a)과 단면(b)의 전자현미경 관찰 결과

그림 3은 FTO glass 위에 잉크젯 프린터를 이용하여 브룩카이트상 TiO₂ 졸을 직접 코팅한 후 관찰한 전자현미경 관찰결과이다. FTO glass의 표면 관찰결과 다각형의 입자들의 배열에 따른 표면 roughness가 비교적 큰 편이었음에도 불구하고 코팅횟수가 10회에서 20회로 증가함에 따라 표면 roughness도 균일하게 형성됨을 확인할 수 있다. 이러한 균일한 코팅 층은 불균일한 코팅층에 비해 빛에 의한 굴절을 최소화 하고 특히 투명 박막 형성시 무지개 빛의 산란현상을 막아 광효율을 극대화 할 수 있는 장점이 있다. 실제 20회 코팅 후에도 맑고 투명한 코팅층이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 특히 잉크젯 프린팅의 장점 중 하나인 추가적인 열처리 또는 고정화 공정이 없음에도 불구하고 졸의 입자형상을 그대로 간직한 코팅 표면이 형성되고 있음을 확인할 수 있다.

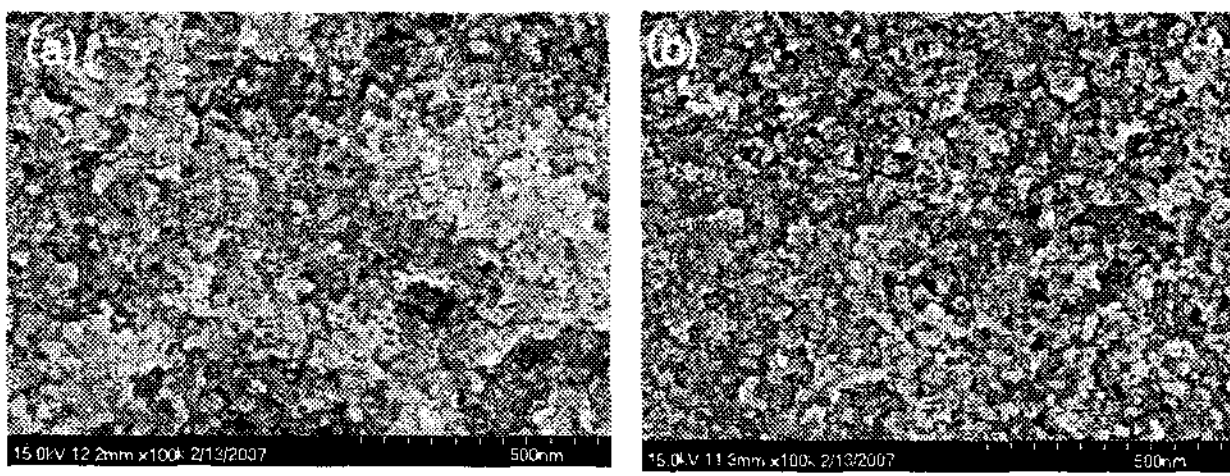


그림 3. 잉크젯 프린팅한 TiO₂ 박막의 SEM 관찰결과:(a) 10회 (b) 20회 프린팅.

코팅층의 표면 roughness를 측정하기 위해 실시한 그림 4의 AFM 결과에서도 코팅 횟수가 증가함에 따라 막의 두께가 각각 140, 200 nm로 증가하였고 또한 표면의 roughness도 감소되고 있음을 알 수 있다.

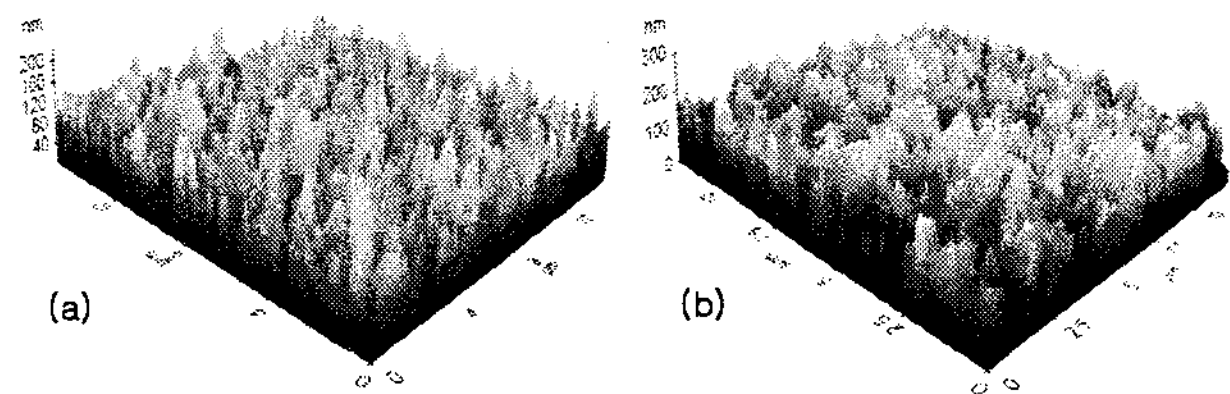


그림 4. TiO₂ 졸을 이용하여 잉크젯 프린팅한 TiO₂ 박막의 AFM 관찰결과 : (a) 10회 (b) 20회 프린팅

잉크젯 프린팅한 TiO₂ 박막의 프린팅 횟수에 따른 자외선 차단 특성을 평가하기 위한 UV-Vis absorption 결과를 그림 5에 나타내었다. TiO₂를 이용한 염료감응형 태양전지에 있어서 TiO₂의 광화학적 산화반응에 의한 염료의 분해는 전지의 수명 및 효율을 감소시키는 문제점이 있다. 따라서 태양에너지 중 가시광은 최대한 투과시키고 염료 흡착제 및 전자 전달에 사용되는 분말상 TiO₂의 자외선과의

결합을 억제하기 위해서는 자외선을 차단시킬수 있는 무기질의 막이 필요하다. 그림에서 보는 바와 같이 FTO glass는 자외선 흡수도가 거의 없는 데 반해 코팅 횟수가 증가할수록 자외선 흡수도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 코팅막이 증가함에 따라 흡수영역이 red-shift되는 것으로 나타나고 있으나, 코팅층의 두께 변화에 따른 흡수량의 변화를 나타내는 것으로 TiO₂ 졸의 고유한 물리적 상수인 밴드갭 에너지의 변화를 나타내는 것은 아니다.

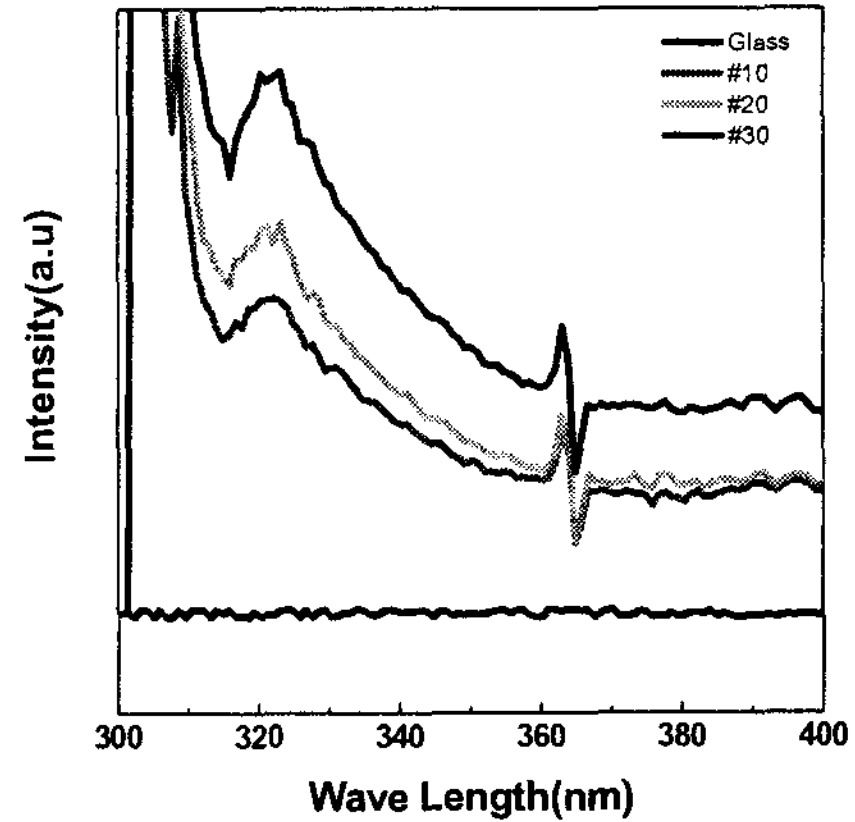


그림 5. TiO₂ 졸을 이용하여 잉크젯 프린팅한 TiO₂ 박막의 UV-Vis spectrometer 측정 결과

3. 결 론

TiO₂ 박막을 제조하기 위하여 수열합성법을 이용하여 TiOCl₂를 출발물질로 하는 TiO₂ 졸을 합성하였고 제조된 TiO₂ 졸을 FTO glass에 잉크젯 프린팅을 이용하여 비교적 간단한 공정으로 치밀한 TiO₂ 박막을 제조할 수 있었다. 제조된 TiO₂ 입자 크기는 20 ~ 30 nm 이었고, 결정상은 브룩카이트상이었다. 잉크젯 프린팅을 이용하여 제조된 TiO₂ 박막의 프린팅 횟수를 10, 20회로 증가시켰을 때 막의 두께도 140, 200 nm로 증가하였으며 UV-Vis spectrometer 측정결과, UV 영역에서 광활성을 나타내는 것을 알 수 있었으며 코팅 횟수가 증가할수록 광흡수도가 증가하였다.

감 사 의 글

본 연구는 과학기술부의 21C 프론티어 연구과제 사업의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- [1] 문형대, "잉크젯프린팅 기술의 소개 및 최근 동향", 한국화학공학회지, 23권 5호, 529, 2005.
- [2] 김선재, 이남희, 이강, 최창주, "Brookite TiO₂ 코팅용 졸의 제조 및 광촉매 효과" 한국재료학회지, 42권 7호, 461, 2005.