

스핀코팅으로 금속물질을 도핑한 TiO₂박막의 광학적 특성

황규석·김재민*·정주현*

남부대학교 의료광학과, 건양대학교 안경광학과*

(2006년 11월 3일 받음, 2006년 12월 12일 수정본 받음)

Ti-나프텐산염과 금속을 출발원료로 사용하고, 스핀코팅-열분해법을 이용하여 실리카 유리위에 박막을 제조하였다. 도포된 박막은 500℃ 5기에서 10min동안 열처리하였다. 이를 5회 코팅한 박막은 마지막으로 공기에서 600℃ 서 30min으로 하였다. 박막의 특성을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석, 전자현미경, UV스펙트럼을 이용하여 분석하였다. 밴드갭에서 가장 큰 장파장 쪽으로 이동은 Fe을 도핑한 TiO₂ 박막이었다.

주제어 : 스핀코팅, 밴드갭, 나프테네이트, TiO₂

I. 서 론

이산화티타늄(TiO₂)은 가시광선과 근자외선 영역에서 높은 투과율과 굴절률을 가지며, 화학적 안정성이 뛰어난 무기물 중의 하나이며, 이를 박막의 형태로 만들어 이용할 경우에는 더욱 다양한 분야에 응용이 가능한 물질이다^[1-2]. 특히 TiO₂는 유리나 타일 등에 코팅하여 자외선을 조사하면 자기정화, 항균, 탈취 등의 기능을 얻는데 사용할 수 있다^[3-4]. 또한 태양광의 자외선이 약 5% 정도인 것을 감안하면, 특별한 UV 장치 없이도 쉽게 광촉매 특성을 적용할 수 있는 이점이 있다. TiO₂는 밴드 갭 이상(약 3.2eV)의 에너지를 갖는 광이 조사되면 가전대에 있던 전자는 전도대로 이동하면서 전자(electron)와 정공(hole)이 생긴다. 이때 생긴 전자와 정공이 TiO₂ 표면으로 이동하여 재결합하거나 또는 전자는 H⁺와 결합하여 H를 생성하며 이 H가 다른 것과 결합함으

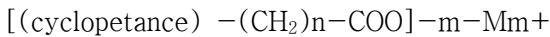
로서 환원 생성물이 얻어지고, 정공은 O⁻, O₂⁻, O₃⁻, O, OH 등을 개입시켜 표면에 흡착된 물질과 산화반응을 일으키게 된다.

또한 TiO₂는 산소분압에 따라 전기저항이 변하는 반도체적 성질을 이용하여, 산소, 수소, 일산화탄소 및 수증기 등의 가스 검출기로도 응용이 가능하다^[5-7]. 이들 소자로의 응용에 있어서, 나노 결정을 박막의 표면에 분포 시킨다면, 표면적의 증가에 따라 효율성의 향상을 기대 할 수 있을 것이다. 따라서, 유리 기판에 투과율이 높고 나노 결정이 분포하는 TiO₂ 박막을 제조하게 되면, 다양한 광촉매 분야에 응용이 가능할 것이다.

TiO₂ 박막의 제조법으로는 화학 기상 증착법(Chemical vapor deposition)^[8], pulsed laser deposition, 이온 스퍼터링(Ion sputtering), 열산화법(Thermal oxidation)과 졸-겔법(Sol-gel method) 등이 널리 연구되어져 왔다. 이들 여러 가지 방법들 중에서, 졸-겔법은 대부분 출발원료로 금속 알콕사

이드(Metal alkoxide)용액을 이용하여 TiO₂ 박막을 제조하는 방법으로서 많은 연구가 수행되었지만, 알콕사이드가 공기 중에서 불안정하여 취급이 어렵고, 코팅용액의 제조시에 가수분해(Hydrolysis), 중합반응(Polymerization) 및 축합반응(Condensation)등의 복잡한 화학적 반응을 일으키므로 졸에 첨가하는 용매나 촉매 등의 선택에 신중을 기해야만 한다. 이에 비하여, 금속 나프테네이트(Metal naphthenate)는 톨루엔과의 단순한 혼합만으로 코팅용액을 얻을 수 있고, 공기 중에서 매우 안전하여 취급이 용이한 장점을 가지고 있다.

일반적으로 금속나프테네이트는 시클로-헥산(ciclohexanes)과 메틸렌(methylene) 체인으로 이루어져 있는데, 카르복실레이트(carboxylates)와 금속은 다음과 같은 구조로 되어 있으며, 상온에서 공기 중 또는 높은 습도를 가진 환경에서도 매우 안정한 특성을 가지고 있다.



한편, 아직까지 나노 결정이 표면에 분포하는 투명한 금속을 도핑한 TiO₂ 박막을 나프테네이트를 출발물질로 사용하여 유리기판 위에 제조하여 보고한 연구는 없었다. 따라서 본 연구에서는 소다-라임-실리카 유리(soda-lime-silica glass, SG) 기판위에 나프테네이트를 출발원료로 사용하고 Chemical Solution Deposition(CSD)법을 이용하여 나노 결정질 Metal-doped TiO₂ 광촉매 박막을 제조하여 그 표면 특성과 투과율을 분석하였다.

II. 실험방법

실험은 Ti, Ni와 V-naphthenates(니혼 화학산업사일본)를 사용하여 제조하였다. 균일한 코팅층을 제조하기 위하여 톨루엔을 용매로 사용하여 용액의 점도와 농도를 변화시켰으며, 이때 농도는 4wt%(concentration: 4 wt% metal/100ml 코팅용액)였다. 금속의 농도는 mol%으로 10을 도핑하였다. 각 샘플은 T100, T90N10와 T90V10로서

보여주게 된다.(F = iron, N = nickel, and V = vanadium)

기판으로는 비정질 실리카 유리(25×25mm²)를 사용하였으며, 코팅에 앞서서 기판을 2차 증류수로 세척한 후, H₂O₂ 용액에 5분간 침적하였으며, 아세톤을 이용하여 행구어 코팅용 기판으로 사용하였다.

세척된 실리카 기판 위에 코팅 용액을 0.1mL 떨어뜨린 후, 기판을 회전하여 박막을 도포하였다. 이때 스핀 코팅기(WS-200-4NPP/RV, LAURELL Co., Ltd., U.S.A)를 사용하고 기판을 1500rpm으로 공기 분위기에서 10 sec동안 회전하여 전구막을 제조하였다. 도포된 박막은 자체 제작한 실리카 튜브가 내장된 3KW 관상 전기로를 이용하여 탈수 공기를 흘려 보내며(100~ 50mL/min) 500℃ 서 10min 동안 전열 처리하여 박막에 포함된 유기물을 휘발시켰다. 박막의 두께를 증가시키기 위하여 스핀 코팅과 전열 처리를 5회 반복하여 두꺼운 박막을 기판 위에 형성하였다. 전열 처리된 박막은 관상로를 이용하여 최종 열처리를 행하였으며, 이때 열처리 온도를 600℃로 유지하면서 30min으로 하였다. 금속 열처리를 위하여 미리 예열된 전기로에 시편을 직접 넣는 방법을 택했으며, 열처리 후에는 급랭을 실시하였다.

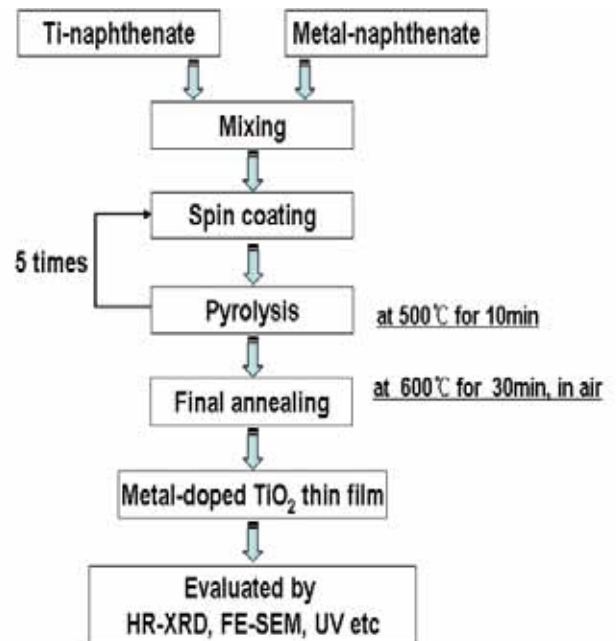


Fig. 1. Flow diagram for experimental procedure of thin films

박막의 결정구조, 결정화도 및 배향성은 X-선 회절분석기(HR-XRD, X'pert-PRO, Philips, Netherlands) θ - 2θ 스캔을 이용하여 $20^\circ \sim 70^\circ$ 의 2θ 범위에서 분석을 행하였고, CuK α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 선을 광원으로 사용하였다. FE-SEM(S-4700, Hitachi Co., Ltd., Japan)으로 박막의 표면 미세구조를 관찰하고, Cross Section으로 박막의 두께를 측정한 결과 약 $0.45 \sim 70 \mu\text{m}$ 정도였다. 박막의 투과율은 UV-Visible-NIR 분광광도계(CARY 500 Scan, VARIAN Co., Australia)를 이용하여 측정하였으며, 자외선($200 \sim 380 \text{ nm}$), 가시광선($380 \sim 780 \text{ nm}$), 적외선($780 \sim 900 \text{ nm}$) 영역으로 나누어 투과율을 측정하였다. 기판으로 사용한 실리카 유리를 reference 시료로 사용하여 투과율을 자동보정한 후, 박막의 투과율을 얻었고, 투과율 곡선으로부터 박막의 흡수 계수를 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2에서는 SG기판에 600°C 코팅한 금속도핑 TiO₂ 박막의 X선 회절 피크 변화를 나타내었다. TiO₂ 박막은 아나타제상($2\theta = 25^\circ \sim 38^\circ$)이 존재하였다. 아나타제는 TiO₂ 결정구조 중 하나이며, 이는 준안정상으로서 열처리 과정에 의해서 rutile로 전이하게 되는데, 그 전이온도는 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 정도로 일정하

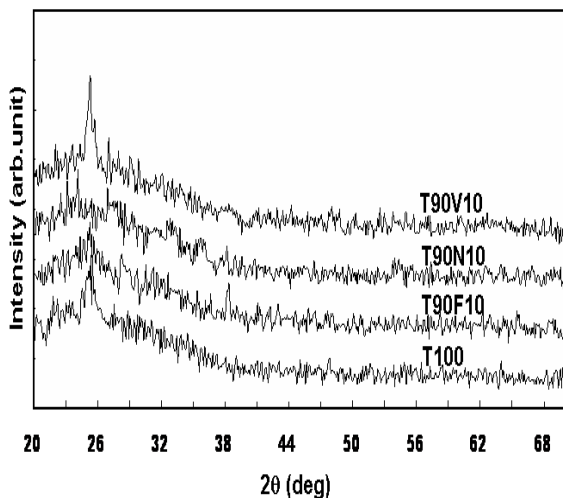


Fig. 2. XRD spectra of metal-doped TiO₂ thin films after annealing at 600°C .

지 않은 것으로 알려져 있다. 아나타제 TiO₂의 최고의 피크는 철과 니켈을 도핑한 TiO₂ 박막의 아나타제 결정화가 바나듐을 도핑한 박막에 비해 상대적으로 감소하였다. 금속(Fe, Ni, V)oxide을 함유한 샘플들은 최고피크를 대해 거의 확인되지 않았다.

XRD 결과로부터 금속을 도핑한 TiO₂ 구조에서 TiO₂의 결정구조가 이루어졌기 때문에 산소공극의 제이상구조가 없다고 가정할 수 있다.

Fig. 3은 T100, T90N10와 T90V10의 박막의 표면 미세구조를 FE-SEM을 이용하여 나타냈다. 특히 본 실험에서 제조한 모든 박막에 있어서 입자들이 눈에 띄는 응집현상은 나타내지 않았으며, 모든 박막의 표면은 나노 크기로 미세하게 발달한 입자들로 이루어져 있었다. 일반적으로 화학적 용액법을 이용하여 박막을 제조할 경우에 최종 열처리된 박막의 표면에서 기공이나 결함이 쉽게 관찰되는 경향이 있다. 이는 박막의 제조시 사용된 코팅 용액의 내부에 포함된 휘발물질, 즉 알코올, 수분 및 촉매 등의 급격한 휘발에 의해 발생하는 것으로 화학적 용액법의 단점 중 하나로 여겨져 왔다. 그러나 본 실험에서 제조한 박막의 표면은 Ni을 도핑한 TiO₂ 박막을 제외한 모든 박막의 표면은 균질하고 크랙이 없는 상태를 나타내었다.

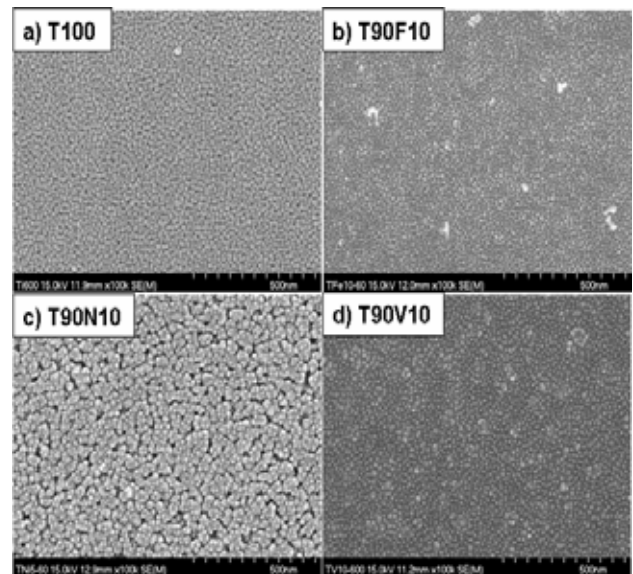


Fig. 3. FE-SEM images of metal-doped TiO₂ thin films after annealing at 600°C .

Fig. 4는 600℃ 서 열처리 한 금속 도핑 TiO₂박막으로 투과율은 UV-Visible-NIR 분광광도계 (CARY 500 Scan, VARIAN Co., Australia)를 이용하여 측정하였으며, 자외선(200-380nm), 가시광선(380-780nm), 적외선(780-900nm) 영역으로 나누어 투과율을 측정하였다. 박막의 투과율은 가시광선 영역에서 약 80%이상으로 높은 값을 나타냈으며, 분명한 흡수대가 관찰되었다. Fig. 4에서 나타내게 되는 것처럼 박막의 높은 투과율은 미세한 입자에 따른 빛의 산란의 감소에 따라 박막의 투과율이 높아진 것으로 생각할 수 있다. 그리고 Yu등에 따르면 졸-겔법으로 제조하여 520℃ 서 열처리한 V-doped TiO₂ 박막에 있어서 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라서 박막의 흡수단이 장파장 쪽으로 이동하는 것 (red shift)을 보고하였고, 이는 박막의 코팅 횟수가 증가함에 따라서 박막의 열처리 횟수도 동시에 증가하게 되며, 이에 따라 박막에 생성된 결정이 성장한 결과라고 보고한 바 있다. 본 연구에서도 결정의 성장에 따른 장파장쪽으로 흡수단의 이동을 관찰 할 수 있었다.

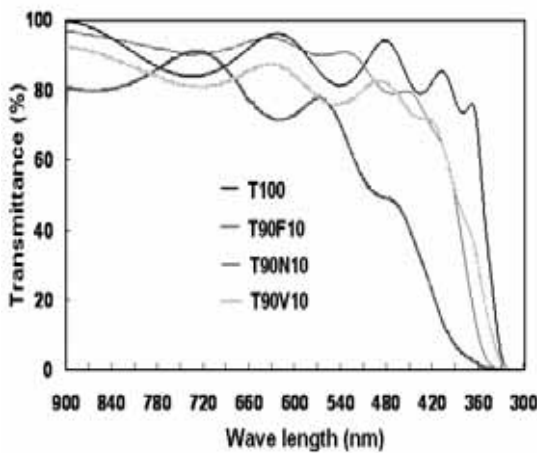


Fig. 4. Transmittance in the visible wavelength range of metal-doped TiO₂ thin films after annealing at 600℃

이처럼 금속의 첨가에 따라 광흡수 스펙트럼이 이동하는 것은 Yoon 등이 보고한 바와 같이 아나타제상 TiO₂(E_g: 3.2eV) 격자내에 치환된 금속에 의해 redox potential이 TiO₂의 전도띠(conduction band, CB) 아래 존재하여 순수한 TiO₂의 E_g 보다 낮은 에

너지로도 전자가 여기될 수 있으며, 또한 첨가원소와 TiO₂의 CB 사이의 전하이동을 통하여 가시광선의 흡수를 유발하는 charge-transfer transition이 발생하는 것으로 설명될 수 있다. 일반적으로 광촉매의 능력은 광흡수 능력과 함께 빛에 의해 여기된 전자-정공 쌍의 재결합이 최소화되어야 그 활성이 높아진다고 할 수 있다.

박막의 흡수율은 다음과 같이 α로 정의된다.

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 I는 투과된 빛의 강도, I₀는 입사된 빛의 강도이며, t는 금속을 도핑한 TiO₂ 박막의 두께이다. 이 식에서 투과율은 I/I₀로 정의되므로, 식 (1)을 이용하여 광흡수 계수 α값을 얻을 수 있다. 직접 천이형 반도체의 경우에 α와 에너지 밴드 갭(E_g)은 다음과 같은 관계를 가지고 있다.

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 h는 Plank's상수, ν는 입사된 광자의 진동수이다. 식(1)와 (2)을 이용하여 α²대 hν의 값을 계산하고 이를 Fig 5.에 나타냈다. 금속을 도핑한 TiO₂ 박막에 있어서 hν에 대한 α의 직선적인 관계는 이 박막이 직접 천이형 반도체라는 것을 의미하며, α²이 0인 점에서의 광자에너지가 박막의 E_g 값

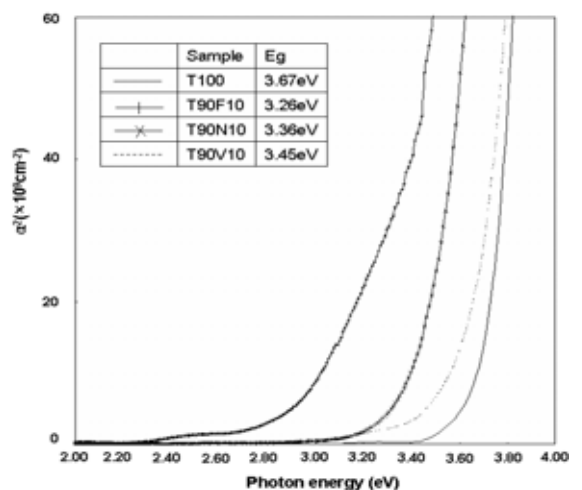


Figure 5. Square of the absorption coefficient as a function of the photon energy for the metal-doped TiO₂ thin films after annealing at 600℃

이므로, 본 연구에서는 E_g 값을 외삽법을 이용하여 계산하였다. 계산된 박막의 광학적 밴드갭 E_g 는 T90F10, 90N10와 T90V10는 3.67eV, 3.26eV, 3.36eV와 3.45eV이다. 순수한 TiO₂와 금속 도핑한 TiO₂박막들사이의 광학적 밴드갭에너지는 분명한 장파장쪽으로 이동하는 것(red shift)을 나타낸다. 또한 광학적 밴드갭 에너지의 가장 큰 장파장 이동은 Fe을 도핑한 TiO₂박막에서 얻었다.

IV. 결론

Ti-naphthenates에 금속(Fe-, i-, V-naphthenates)을 도핑하여 CSD법으로 실리카 기판위에 코팅한 박막들의 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) XRD를 이용하여 박막의 결정화도를 분석한 결과, 철과 니켈을 도핑한 TiO₂박막의 아나타제 결정화보다 비나뭇을 포함하고 있는 박막에 비해 상대적으로 감소하였다.
- 2) FE-SEM을 이용하여 박막의 표면미세구조를 관찰한 결과, 모든 박막에 있어서 입자들이 눈에 띄는 응집현상은 나타내지 않았으며, 모든 박막의 표면은 나노 크기로 미세하게 발달한 입자들로 이루어져 있었다.
- 3) UV광도계를 이용하여 박막의 투과율을 측정한 결과, 순수한 TiO₂와 금속 도핑한 TiO₂박막들 사이의 광학적 밴드갭에너지는 분명한 장파장 쪽으로 이동하는 것(red shift)을 나타낸다.

참고문헌

- [1] C. C. Ting, and S. Y. Chen, "Changes in Venous Hemodynamics after Superficial Vein Surgery for Mixed Superficial and Deep Venous Insufficiency", *J. Mater. Res.*, 16(6):1712-1719(2001).
- [2] A. H. C. Chan, J. F. Porter, J. P. Barford, and C. K. Chen, "Effect of microstructural texture on the creep behavior", *J. Mater. Res.*, 17(7):1758-1765(2002).
- [3] G. H. Li, L. Yang, Y. X. Jin, and L. D. Zhang, "Relationship between morphological and genetic differentiation in rice", *Thin Solid Films*, 368:163-167(2000).
- [4] F. Gracia, J. P. Holgado, F. Yubero, A. R. González-Elipe, "First stages of growth of cerium oxide deposited on alumina and reduced titania surfaces", *Surf. & Coat. Tech.*, pp.552-557(1992).
- [5] H. Kim, N. Hara, and K. Sugimoto, "Ruthenium oxide thin film electrodes prepared by electrostatic spray deposition and their charge storage mechanism", *J. Electrochem. Soc.*, 146(3):955-960(1999).
- [6] N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, and J. M. Herrmann, "Survey of the year 2003 commercial optical biosensor", *Langmuir* 10:643-652(1994).
- [7] F. C. Gennari, and D. M. Pasquevich, "Electron Crystallography Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials", *J. Mater. Sci.*, 33:1571-1578(1998).
- [8] H. W. Ryu, J. S. Park, K. J. Hong, K. S. Hwang, B. A. Kang, and J. S. Oh, "Preparation of Titanium Oxide Layer on Silica Glass Substrate with Titanium Naphthenate Precursor", *Surf. & Coat. Tech.*, 173:19-23 (2003).

Optical properties of metal doped TiO₂ thin films prepared by spin coating–pyrolysis process

Kyu–Seong Hwang · Jai–Min Kim* · Ju–Hyun Jung*

Department of Biomedical Photonics, Nambu University, Korea

Department of Ophthalmic Optics, Konyang University, Korea*

(Received November 3, 2006; Revised manuscript received December 12, 2006)

Metal–doped TiO₂ thin films were prepared on soda–lime–silica glass substrates by using a spin coating–pyrolysis process. As–deposited films were pre-fired at 500°C or 10 min in air. Five–coated films were finally annealed at 600°C for 30 min in air. High resolution X–ray diffraction, field emission scanning electron microscope and UV spectrophotometer were used to analyze film's property. The largest red shift in optical energy gap is obtained in the Fe–doped TiO₂ film.

Key Words : spin coating, energy gap, naphthenate, TiO₂