

친수성을 가지는 친환경 창호소재용 TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr 다층박막

## TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr Multilayer Thin Films With Using Environment Material For Hydrophilic

박선호                      이기선                      문창준<sup>†</sup>  
Park,Sun-Ho              Lee,Kee-Sun,              Moon,Chang-Jun

공주대학교 신소재공학부  
(주)이엔드디<sup>†</sup>

### ABSTRACT

광촉매능을 갖는 TiO<sub>2</sub>는 국내외적으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 빛의 조사로 발생하는 다양한 물리 화학적 촉매특성이 환경정화뿐만 아니라 빛 에너지 흡수차단 기능도 갖고 있어 최근 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 친수성을 가지는 친환경 창호소재용 및 초친수성을 가지는 자동차의 사이드미러 개발을 위해 유리표면에 이중밴드갭을 갖는 복합구조 TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr 박막을 스퍼터링법으로 증착하여 중간층인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 역할을 고찰하였다. Cr, 결정질 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판의 경우 Anatase상과 Rutile상이 공존하는 미세조직이 관찰 되었으며 비정질 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판의 경우는 균일한 결정질 anatase-TiO<sub>2</sub>상이 나타났다.

*Keyword* : 친수성, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RF-sputtering

### 1. 서론

광촉매능을 갖는 TiO<sub>2</sub>는 국내외적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 빛의 조사로 발생하는 TiO<sub>2</sub>의 다양한 물리 화학적 촉매특성이 환경정화 뿐만 아니라 빛 에너지 흡수차단 기능도 갖고 있어 최근 주목을 받고 있다. 응용분야로 초친수성 유리제품, 살균기능의 의료용 부품소재, 필터, 고효율 수소생산 및 태양전지 등에 활용성이 커서 친환경에너지 소재로 각광을 받고 있다.[1]

본 연구에서는 친수성을 가지는 친환경 창호소재 및 초친수성 자동차의 사이드 미러 개발을 위해 유리표면에 TiO<sub>2</sub>를 다층박막으로 증착하였다. 특히, 이중밴드갭을 갖는 복합구조 TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr 박막을 스퍼터링법으로 증착하여 중간층인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 역할을 고찰하였다.

### 2. 이론적 배경

TiO<sub>2</sub>는 내구성, 내마모성이 우수하며 rutile, anatase, brookite 등 3개의 결정구조를 가지고 있으며 광촉매 활성이 우수한 TiO<sub>2</sub>는 anatase-TiO<sub>2</sub>(3.2eV)상이다. 자외선이 조사될 때 공기 중에서 TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 물 분자에 강한 산화-환원반응을 유도하게 되며, 활성산소(O<sub>2</sub>)와 ·OH 라디칼을 생성하여 TiO<sub>2</sub> 표면에 생성한다. 표면에서 생성된 활성산소(O<sub>2</sub>)와 ·OH 라디칼은 유기물을 분해하는 자정기능과 물과의 접촉각이 약 5°이하로 유지되는 친수특성을 갖는 것으로 보고되고 있다.[2]

이중접합 광촉매는 전하의 분리효과를 증가시키고, 광에 의해 여기되는 에너지의 범위를 넓혀주는 작용을 한다. Fig.1은 CdS-TiO<sub>2</sub> 이중접합 광촉매의 광여기 과정을 보여주고 있다.

표면에 입사된 광 에너지는  $\text{TiO}_2(3.2\text{eV})$ 부분을 활성화시키기에 작고,  $\text{CdS}(2.5\text{eV})$ 의 전자를 충분히 여기시킬 수 있는 높은 에너지이다.  $\text{CdS}$ 의 가전자대에서 전도대로 여기된 전자는  $\text{TiO}_2$ 의 전도대로 이동하고,  $\text{CdS}$ 의 가전자대에서 생성된 정공은  $\text{CdS}$ 에 남게 된다.[3]  $\text{CdS}$ 에서  $\text{TiO}_2$ 로 전자이동은 전하의 분리 효과를 증가시켜 광촉매 반응 효율을 향상시킨다. 이미  $\text{CdS-TiO}_2$ 를 이용하여 methylviologen의 환원 실험에서 양자 수율이 거의 1에 다다른 결과가 보고되었다[4]

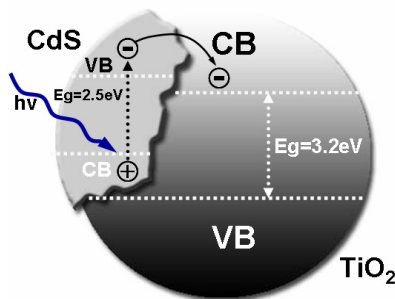


Fig. 1. Heterojunction photocatalysis reaction mechanism.

### 3. 실험방법

본 연구에서는  $\text{Ti}(99.99\%)$ ,  $\text{Cr}(99.99\%)$  4" 타겟을 이용하여 RF-Magnetron sputtering에 의해  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  다층박막을 제조하였다. 기판은 Cr이 코팅된 유리( $\text{Cr}/\text{Glass}$ )를 사용하였다. 산소의 압력비( $R(\%) = \text{O}_2 / (\text{O}_2 + \text{Ar})$ )는 30%로 정하였다. Sputtering power는  $\text{TiO}_2$  박막 제조 시 300W,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  박막 제조 시 80W로 각각 고정하였다. 기판의 온도는  $\text{TiO}_2$  박막은 573K,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  박막은 473K로 고정하였다. 제조된  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  다층박막의 결정구조는 박막형 X선 회절기(XRD)를 사용하여 분석하였고, 박막의 미세구조는 AFM(Atomic Force Microscope)과 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 분석하였다. 화학구조는 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 분석하였다. 친수성평가는 접촉각 측정기(Topcon-UVR 2)를 사용하여 실온에서 평가하였으며, 이때 조사되는 UV는 파장이 365nm이었다. 친수성 유지특성은 일정시간

UV 조사 후 암실에 유지한 시간에 따라 접촉각을 측정함으로써 평가하였다.

### 4. 결과 및 검토

Fig. 2는  $\text{TiO}_2/\text{Cr}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{amo}, 10\% \text{O}_2)/\text{Cr}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{crystalline})/\text{Cr}$ 의 서로 다른 중간층을 가지는 박막의 결정구조 분석결과이다. 최외각층인  $\text{TiO}_2$  박막의 결정상은 중간층의 종류에 영향을 받는 것을 관찰하였다.

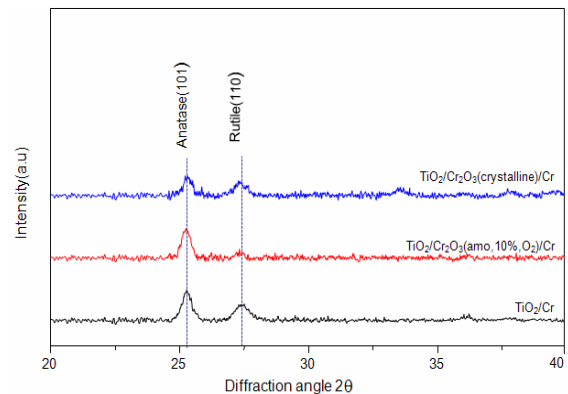


Fig.2 XRD results of multi-layered thin films

Fig. 3은  $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$  다층박막의 표면미세구조를 FE-SEM으로 관찰하였다. Cr, 결정질  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  기판의 경우 Anatase 상과 Rutile 상이 공존하는 미세조직이 관찰되었으며 비정질  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  기판의 경우는 균일한 결정질 anatase- $\text{TiO}_2$  상이 나타났다.

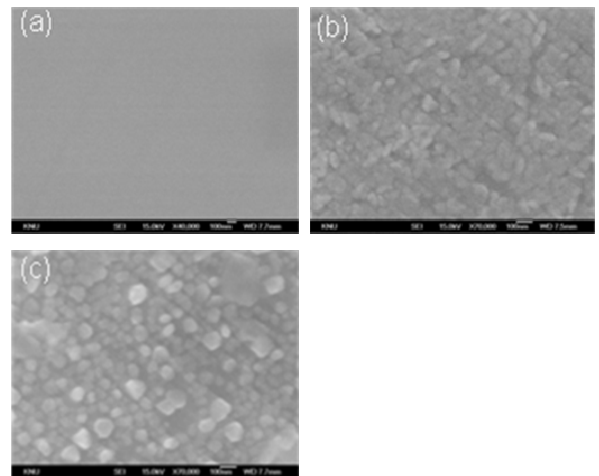


Fig. 3. Microstructures of  $\text{TiO}_2$  thin films deposited on different substrate ; (a) $\text{TiO}_2/\text{Cr}$ , (b) $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{amo}, 10\% \text{O}_2)/\text{Cr}$ , (c) $\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{crystalline})/\text{Cr}$

Fig. 4 는 Cr, 결정질 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 비정질 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막 위에 TiO<sub>2</sub> 를 코팅한 다층구조 TiO<sub>2</sub> 박막의 UV 조사시간에 따른 친수성과 암실에서의 유지시간 평가이다. TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(결정질)/Cr 박막은 UV 조사 1 시간만에 10°이하의 초친수성을 나타내었다. 이중 밴드갭을 갖는 TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(비정질)/Cr 박막은 40 시간까지 친수성을 유지하는 결과를 나타냈다.

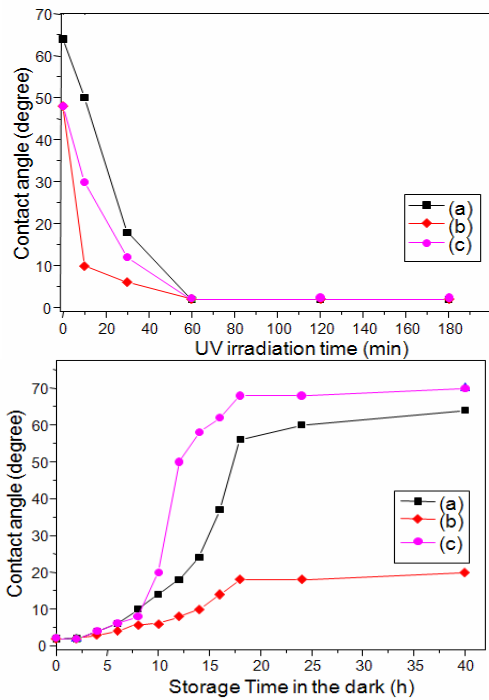


Fig. 4. Contact angle changes of multi-layered thin films depending on UV-irradiation times and Storage Time in the dark :

- (a)TiO<sub>2</sub>/Cr, (b)TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(amo,10%O<sub>2</sub>)/Cr,
- (c)TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(crystalline)/Cr

5. 결론

본 연구에서는 서로 다른 중간층을 가지는 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하고, 그 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중간층인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정성 변화에 따라 TiO<sub>2</sub> 박막의 결정성과 상(phase)이 변하는 것을 관찰하였다.
2. 중간층이 서로 다른 TiO<sub>2</sub> 다층박막을 UV 조사 시간과 UV 제거 후 암실 유지 시간에 따른 접촉각 변화를 평가한 결과 TiO<sub>2</sub>/Cr, TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(비정질)/Cr, TiO<sub>2</sub>/

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(결정질)/Cr 박막은 UV 조사 1 시간만에 10°이하의 초친수성을 나타내었다. TiO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(비정질)박막은 40 시간까지 접촉각이 20°를 유지하는 우수한 친수유지 특성을 나타냈다.

감사의 글

이 논문은 2009 년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받은 대학중점연구소 지원사업(2009-0093825)및 교육과학기술부와 한국산업기술평가특별사업의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임

참고문헌

- (1) Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto, Toshiya Watanabe., "TiO<sub>2</sub> photocatalysis", Fundamental and Application, 1999, pp. 127~129
- (2) Takeuchi K, Murasawa S, Ibusuki T. In: Shimura S, editor., "Hikarishokubai no sekai (Japanese)a", Kogyochosakai, Japan, 1998, Chapter 1
- (3) Amy L. Linsebigler, Guangquan. Lu, John T. Yates, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", Chem. Rev., 95(3), 1995 p.p 735-758
- (4) K.R. Gopidas, Prashant V. Kamat, "Photophysical behavior of ultrasmall CdSe semiconductor particles in a perfluorosulfonate membrane", Mater. Lett., Vol. 9, 1990 ,p.p 372-378