

## 전기화학을 이용한 $TiO_2$ 박막의 제조

공필구 · 이종국\* ·곽효섭\*\* · 박순자 · 김 환

서울대학교 무기재료공학과

\*조선대학교 재료공학과

\*\*대불대학교 화학공학과

### Preparation of $TiO_2$ Thin Film by Electrochemical Method

Pil-Gu Gong, \*Jong-Kook Lee, Heo-Seop Kwak, Soon-Ja Park and Hwan Kim

Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

\*Department of Materials Engineering, Chosun University

\*\*Department of Chemical Engineering, Dae-Bul University

**초 록** 전기화학법 중 음극환원법을 이용하여 0.005M  $TiCl_4$  수용액으로부터 수화물 형태의  $TiO_2$  박막을 제조하였다.  $TiCl_4$  수용액에 첨가제로 에탄올을 50vol% 첨가하여 균일한 박막을 얻을 수가 있었으며, 전류밀도와 시간에 따라서 박막의 두께와 미세구조가 변화하였다. 성장속도가 큰 조건에서 얻은 박막은 균질성의 감소로 인하여 건조과정이나 열처리 중 다량의 균열이 발생하였다. 일정한 전류밀도에서 반응시간의 증가에 따라 박막의 두께가 직선적으로 증가하였으며, 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 3분 동안 반응시켜 약 0.7 $\mu$ m 두께의 우수한  $TiO_2$  박막을 얻을 수 있었다. 이러한 박막은 800 $^{\circ}$ C에서 한 시간 열처리 한 결과, rutile 단일상으로 결정화되었다.

**Abstract** Homogeneous  $TiO_2$  thin films on the Pt substrate were prepared by using an electrochemical reduction method (cathode reduction) from the mixed solution of 0.005M  $TiCl_4$  aqueous solution and ethanol. The thickness and microstructures of thin films were dependent on the current density and electrolysis time. Many cracks were formed on the process of drying and calcination in films with high deposition rate. The thickness of thin film with fixed current density was linearly increased with electrolysis time. Homogeneous thin  $TiO_2$  film with thickness of 0.7 $\mu$ m was obtained under the condition of 10mA/cm<sup>2</sup> current density and 3 min electrolysis time, and this film was shown the rutile monophase after a calcination at 800 $^{\circ}$ C for 1h.

### 1. 서 론

$TiO_2$  박막 세라믹스는 다양한 전자기적 성질 (반도성 및 고 유전상수 등)과 광학특성(가시 및 적외선 영역에서의 고굴절성 및 투과성), 그리고 화학적 안정성을 이용하여 산소센서, 태양전지용 전도막, 광학 박막소자, 박막 캐패시터 내에서의 층상 유전체, electrochromic window, 반사 방지용 코팅막, 부식 방지용 박막 등 광범위한 분야에 응용되고 있으며, 이에 따라 박막제조 공정이나 이에 연관된 미세구조, 물성 등에 관하여 활발히 연구되고 있는 물질 중의 하나이다<sup>1~4)</sup>. 현재 사용되거나 연

구되고 있는  $TiO_2$  박막 제조방법으로는 화학기상 증착법, 스퍼터링법, 솔-젤법 등이 있으며, 각각의 방법에 따라 박막의 미세구조 및 특성이 달라지게 된다<sup>5~8)</sup>.

최근에 연구되고 있는 전기화학법에 의한 박막제조 방법은 무기염 수용액으로부터 직접 기판에 박막의 전구체를 얻는 방법으로서, 다른 방법들에 비해 장치가 간단하며, 반응시간이 짧고 제조가격이 낮은 잇점이 있기 때문에 몇몇 계에서 이러한 방법을 이용하여 박막 및 표면코팅을 시도한 연구가 보고되었다<sup>9~11)</sup>.

본 연구에서는 전기화학법을 이용하여 전류, 전압, 반응시간 등의 전기화학적 변수를

제어하여  $TiO_2$  박막을 제조하였으며, 박막의 미세구조 및 수용액 중에서의 전기화학적인 반응기구에 대해서 고찰하고자 하였다.

## 2. 이론 및 배경

### 전기화학반응법

전기화학반응법에 의한 산화물 박막제조는 박막의 전구체를 무기염 수용액으로부터, 음극의 산화, 환원 반응에 의해서 얻는 방법으로<sup>9)</sup>, 수용액 속에서 산화물이나 수화물의 형태로 박막이 형성된다. 수화물로 박막이 얻어지는 경우 건조와 열처리 등의 추가공정이 필요하지만, 이 방법은 다른 방법에 비하여 반응장치가 간단할 뿐 만 아니라 수용액 속에서 넓은 기판 위에 막을 입힐 수 있으며, 제조가 격이 싸고 반응시간이 짧다는 잇점이 있다. 아울러 막의 두께와 미세구조가 간단한 전기화학변수들에 의해서 조절할 수 있다는 잇점도 있다<sup>9~11)</sup>. 현재는 막의 생성기구에 대한 해석과 보다 균질하고 깨끗한 박막을 얻기 위한 연구가 진행되고 있다.

전기화학반응법은 박막을 양극에 코팅시키는 양극산화법(anodic oxidation method)과 음극에 코팅시키는 음극환원법(cathodic reduction method)으로 나눌 수 있는데, 양극산화법에 의한 세라믹스 박막의 제조는 전기화학반응에 의해 금속이온 혹은 금속이온착물을 양극 표면에 산화, 석출하는 방법으로서, 금속의 산화상태가 안정하도록 용액의 pH를 일정하게 조정하면서 전류를 흘려주게 되면 금속이온 혹은 금속이온착물이 높은 산화상태에 도달하게 되고, 높은 산화상태에 도달한 금속이온이 수화되어 기판에 수화물 또는 산화물로 코팅되어 박막을 얻는 방법이다<sup>9, 12~14)</sup>.

음극환원법에 의한 세라믹스의 박막제조는 수용액 중에 존재하는 이온 또는 분자들이 환원되면서  $OH^-$  이온을 발생시키고, 이  $OH^-$  이온이 금속이온과 반응하여 수화물 또는 산화물 형태로 음극표면에 형성되면서 박막을 제조하는 방법이다<sup>10, 11)</sup>.

전기화학반응법에는 전류를 흘려주는 방식에 따라 정전류법(galvanostat)과 정전압법(potentiostat)의 두 가지 방식이 있는데<sup>9~14)</sup>, 정전류법은 전류를 반응 동안 일정하게 유지

하는 방법이며, 정전압법은 반응 중 반응전극에 걸어주는 전압을 일정하게 유지하는 방법으로 표준전극이 필요하다. 일반적으로 표준전극은 NHE(normal hydrogen electrode)나 SCE(saturated calomel electrode)를 사용한다. 정전류법은 반응속도를 일정하게 유지한다는 장점이 있으며, 정전압법은 반응전극에 일정한 전압을 걸어주어서 원하는 반응만 일어나게 할 수 있다는 장점이 있다. 정전류법의 경우 반응시간 동안 일정한 전류를 흘려주므로, 반응전극에 이온들이 수화물로 코팅되면 코팅된 막으로 인하여 저항이 지속적으로 증가하고, 이로 인하여 양극과 음극의 두 기관간에 전압(cell voltage)이 지속적으로 증가하는 경향이 있다<sup>9~11)</sup>.

### 전기화학반응법에 의한 박막의 제조

전기화학적인 방법에 의한 막의 제조는 단일성분 산화물 박막의 제조에 처음으로 시도되었는데, Switzer 등<sup>9)</sup>은 양극산화법에 의해서 백금, 티타늄, 스테인레스강, n형 실리콘 기판 위에 전도체인 탈릭옥사이드 막을 얻은 바 있다. 이들은 정전류법을 통해서 흘려주는 전류의 크기에 따라서 입혀지는 막의 미세구조가 바뀌는 현상을 관찰하였다. 또한 Dennis 등<sup>15)</sup>은 축전능력을 가진 Ni, Cu, Fe 등의 산화물전도체 박막을 1 $\mu$ m 정도까지 백금전극위에 제조한 바 있다. Gal-Or 등<sup>16)</sup>은 재료의 내열성과 내식성을 증가시키기 위한 방법의 일환으로 graphite전극과 Ti 전극에 음극환원법을 이용하여  $ZrO_2$ 를 코팅한 바 있는데, 이들은 지르코늄 질산염 및 백금 전극과 정전류법을 이용하여 박막을 제조하였다. 이들은 반응과정 동안 용액의 pH, 셀전위와 반응시간과의 관계를 고찰하였는데, 비전도성 막의 경우 반응초기에는 매우 치밀한 수화물의 박막층이 형성되지만 박막두께가 증가하면서 박막의 치밀성이 감소되어 박막의 상층과 하층사이에 미세구조가 변한다는 사실을 확인하였다.

Chaim 등<sup>11)</sup>은 금속전도성 기판을 사용하지 않고 반도체의 세라믹 기판을 사용하여 크롬 질화물 수용액으로부터  $Cr(OH)_3$  수화물 형태의 박막을 제조하였으며, 이를 열처리하여  $Cr_2O_3$  표면경질박막을 얻은 바 있다. 이들은 균일한 박막을 얻기 위해서 첨가제로 에탄올을 첨가하였는데, 수용액 속에서 에탄올이 어

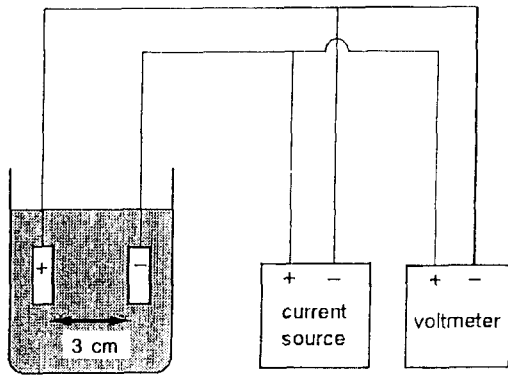


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical apparatus for the synthesis of TiO<sub>2</sub> thin films by cathode reduction method.

떠한 역할을 하는지에 대해서 명확하게 밝히지는 못했지만 에탄올의 첨가비율에 따라서 코팅층의 균일도와 코팅량이 변한다는 실험결과를 발표하였다.

전기화학반응법으로 이성분계 이상의 산화물 박막을 제조하는 경우에는 단일상보다 매우 복잡한 양상과 공정인자를 갖는데, 대표적인 예로서는 음극환원법으로 제조된 La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 박막을 들 수 있다<sup>16)</sup>. 이 경우, 코팅된 박막의 조성은 La(OH)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>(CrO<sub>4</sub>)·nH<sub>2</sub>O였으며, pH 7이전에 음극제면에서 LaOH<sub>2</sub><sup>+</sup>가 코팅된 다음, 그 후에 Ca와 Cr이온이 코팅층을 침투하여 La(OH)<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>(CrO<sub>4</sub>)nH<sub>2</sub>O 박막을 형성하였다. 대체적으로 복합산화물 박막의 경우 수용액에서 aMOH·bM'NO<sub>3</sub>·cH<sub>2</sub>O 등의 형태로 박막이 일어나며, 열처리 과정을 거쳐 두께가 1-3μm 정도인 MM'O<sub>3</sub> 형태의 박막이 제조된다. 그러나 결정화되는 열처리 온도는 다른 방법으로 제조된 분말에 비하여 상당히 낮은 온도에서 결정화가 이루어진다고 보고되었다.

전기화학적 방법에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 제조법은 양극산화법 형태의 수열 전기화학법(hydrothermal-electrochemical method)과 음극환원법을 들 수 있는데<sup>17~20)</sup>, 전자의 경우 양극으로 사용하는 Ti 기판을 수용액 속에서 전기화학반응으로 산화시켜 Ti<sup>4+</sup> 이온으로 만든 다음, Ba 수용액과 반응시켜 수용액 상에서 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 직접 제조하는 방법이다<sup>17,19)</sup>. 이에 반해 음극환원법으로 제조된 BaTiO<sub>3</sub> 박막의

경우 수용액 속에 Ba<sup>2+</sup> 이온과 Ti<sup>4+</sup> 이온을 모두 용해시켜서 BaTiO<sub>3</sub> 박막의 전구체를 얻는 방법으로, 전도체이면 기관으로 모두 가능하며 제조방법이 간단하고 상온에서 직접 막의 전구체를 얻을 수 있다는 장점이 있다<sup>19,20)</sup>. Matsumoto 등<sup>20)</sup>은 내산화성이 강한 stainless steel를 기관으로 사용하여 음극환원법으로 BaTiO<sub>3</sub> 박막을 제조하였는데, 음극에서 생성된 OH<sup>-</sup> 이온이 Ti 이온과 반응하여 Ti(OH)<sub>4</sub> 박막을 형성한 후, Ba 이온의 침투하여 박막의 전구체가 합성되는 것으로 보고한 바 있다. 전기화학반응법으로 삼성분계 이상의 복합산화물 박막을 얻는 경우에는 수용액에서의 양이온의 비, 적절한 반응전위, 수용액의 초기 pH 그리고 수용액의 초기 온도 등이 최종적인 박막의 조성을 조절하기 위해서 중요한 변수들이며, 이외에도 기관의 선택도 중요한 요인으로 고찰된 바 있다<sup>16~20)</sup>.

### 3. 실험 방법

#### 전기화학 반응 장치

본 실험에서는 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하기 위하여 전기화학반응법 중에서 정전류법을 사용하였으며, 음극에서 H<sub>2</sub>O 및 다른 분자들의 환원을 이용하여 박막을 제조하는 음극환원법을 사용하였다. Fig. 1에 본 실험에서 사용한 전기화학반응장치를 개략적으로 나타내었다. 양극과 음극(반응전극)의 전극 재료로 1cm의 Pt 기판을 각각 사용하였다. 기관 사이의 거리는 3cm로 고정하였으며, 반응용기로는 100cc 크기의 유리 비이커를 사용하였다. 음극에 일정한 전류를 흘려주기 위하여 current source(YEW TYPE 2553 DC Voltage Current Standards)를 사용하였으며, 기관 사이의 전압(cell voltage)과 음극에 걸리는 반응전위를 측정하기 위해서 SCE(saturated calomel electrode)를 음극 주변에 설치하였다. 각각의 전위를 측정하기 위해서 전위계(Keithly 617 programable electrometer)를 설치하였으며, 반응중의 pH 변화를 측정하기 위해서 pH/Ion meter를 설치하였다.

#### 용액 및 기관의 준비.

Ti가 포함된 수용액의 출발원료로는 TiCl<sub>4</sub>(Junsei Chemical Co., Ltd.; chemical pure)를 사용하였다. TiCl<sub>4</sub>는 물에 용해 시킬 경우

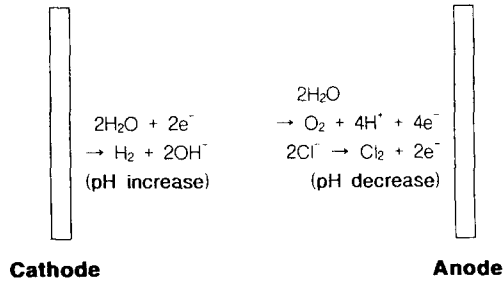


Fig. 2. Schematic diagram of the electrochemical reactions on the cathode and anode in  $\text{TiCl}_4$  solution.

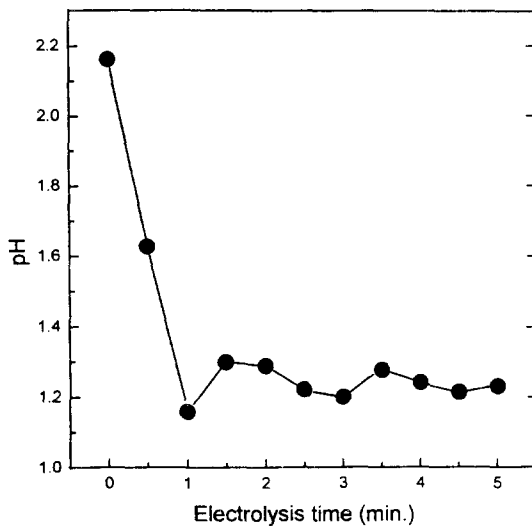


Fig. 3. pH change during the electrochemical synthesis of  $\text{TiO}_2$  films on the mixed solution of 0.005M  $\text{TiCl}_4$  and ethanol.

심한 발열반응이 일어나므로 얼음을 채운 용기에 비이커를 담아서 서서히 물과 반응시켜 2.5mol농도의 수용액을 제조한 다음, 실제 실험에 사용할 때는 이 수용액을 희석하여 사용하였다.

$\text{TiCl}_4$ 용액의 농도는 예비실험을 통하여  $\text{TiO}_2$  박막 제조시 최적조건으로 얻어진 0.005M로 고정하였으며, 여기에 ethanol을 50vol% 첨가하여 최종적인 출발 용액으로 사용하였다.  $\text{TiCl}_4$  용액에 에탄올을 첨가한 것은 앞에서 언급하였듯이, 음극환원법으로  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 박막을 제조한 실험에서 에탄올이 박막과 기판과의 접착성 및 박막의 형성속도를 증가시킨다는 이전의 보고에 근거하였다<sup>11)</sup>.

사용한 용액은 전체량을 50cc로 고정하였

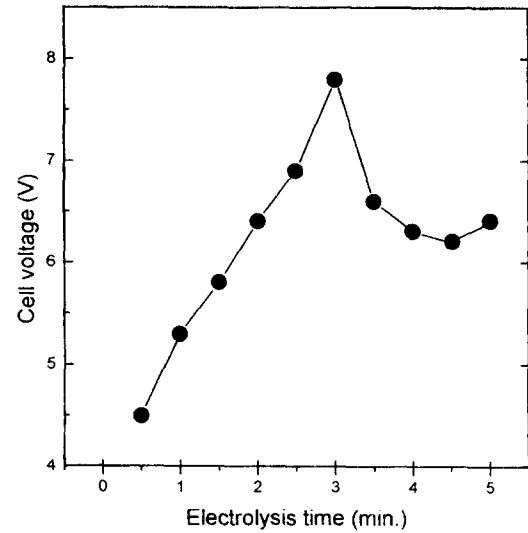


Fig. 4. Cell voltage change during the electrochemical synthesis of  $\text{TiO}_2$  films on the mixed solution of 0.005M  $\text{TiCl}_4$  and ethanol. Current density was fixed with 10mA/cm<sup>2</sup> during electrolysis.

으며, 기판은 Pt기판을 사용하였다. 기판은 1cm<sup>2</sup>의 정사각형 크기로 절단한 후 기판의 표면상태를 일정하게 유지하기 위해서 3 $\mu\text{m}$ 까지 연마하였으며, 실험 전에 초음파세척기를 사용하여 에탄올로 세척한 후, 다시 증류수로 세척하여 사용하였다.

#### 박막의 제조 및 분석

음극환원법을 이용하여 음극에 5-50mA/cm<sup>2</sup>까지의 직류전류를 흘려주었으며, 전기화학반응시간은 1분에서 최대 10분까지로 하였다. 얻어진 막을 상온에서 건조한 다음 주사전자현미경으로 건조된 막의 미세구조 및 두께를 관찰하였으며, 결정화를 위해 공기중에서 500-800 $^{\circ}\text{C}$ 로 각각 1시간 동안 열처리하였다. 열처리 후 XRD 분석으로 박막의 결정화 및 상을 확인하였으며, 주사전자현미경으로 결정화된 박막의 미세구조를 관찰하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### $\text{TiO}_2$ 박막형성 및 반응기구

음극환원법으로 단일성분계의 산화물 박막 또는 수화물 형태의 박막을 제조할 경우에 박막생성 기구는 음극에서의  $\text{OH}^-$ 기 생성되는 과정과 이  $\text{OH}^-$ 기가 양이온과 반응하여 생성된 수화물 또는 산화물이 금속기판에 코팅되는 과정으로 나눌 수 있다<sup>9)</sup>.

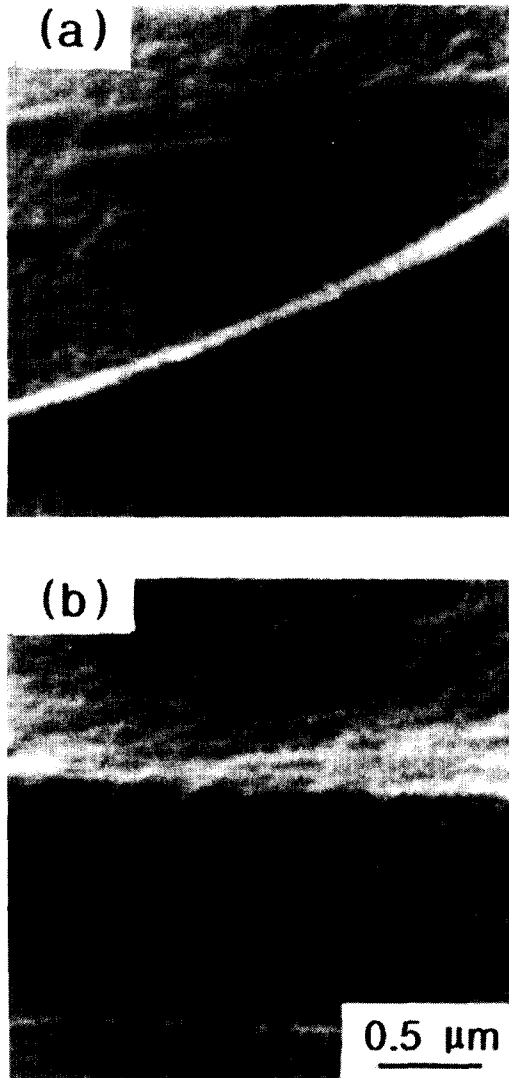
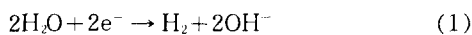
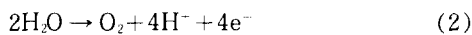


Fig. 5. SEM micrographs of TiO<sub>2</sub> thin films grown on the Pt substrate by electrochemical synthesis under the condition of 10mA/cm<sup>2</sup> current density for (a) 3 min. and (b) 6min. electrolysis time. Thin films were calcined at 800°C for 1h.

수용액 속에서 전기화학반응에 의해 음극에서 OH<sup>-</sup>가 생성되는 반응식은



양극에서의 반응은



로 표현된다.

Fig. 2에 음극과 양극에서 일어나는 반응의 개략도를 나타내었다. 이 그림에서 보듯이, 전

기화학반응에 의해 음극계면에서는 OH<sup>-</sup>이온의 생성으로 국부적인 pH가 증가하게 되고, 반면에 양극계면에서는 H<sup>+</sup>이온의 생성으로 인하여 국부적인 pH가 감소하게 된다.

Fig. 3에는 전류밀도를 10mA/cm<sup>2</sup>로 하였을 때 반응시간에 따른 수용액의 pH 변화를 나타내었다. 본 실험에서 측정된 pH는 양극과 음극의 중간에서 측정된 값으로 용액의 교반이 없는 상태이기 때문에 음극과 양극 근처의 pH 값과는 다소 차이가 있을 것으로 예상된다. 즉, Fig. 2에 나타난 반응식 처럼 음극과 양극 주변에서는 전기화학반응에 의해 음극 주위에서는 pH가 증가하고 양극 주위에서는 pH가 감소하게 된다. 이러한 경향은 용액 내에서 교반이 없기 때문에 국부적으로는 뚜렷하게 나타날 것으로 추측된다. 그러나 음극과 양극의 중간에서 측정된 용액의 pH는 Fig. 3과 같이 pH가 초기에 급격히 감소하다가 1분이 경과된 이후에는 포화되는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 음극에서 생성된 OH<sup>-</sup>이온이 용액속의 Ti<sup>4+</sup>이온과 결합하여 수화물 또는 산화물을 만드는 반응에 소모되어 pH의 증가에 대한 기여도가 작은 반면에, 양극에서 생성되는 수소이온은 전부가 용액의 pH 감소에 대한 기여하기 때문일 것으로 판단된다<sup>21)</sup>. 따라서 Fig. 3에 나타난 pH값의 변화는 음극에서 생성된 OH<sup>-</sup>이온 중 Ti수화물 형성에 관여하지 않은 일부 OH<sup>-</sup>이온과 양극에서 생성된 다량의 H<sup>+</sup>이온에 의해 일어나게 되므로 용액 중간 부분에서의 pH는 감소하게 되는 것으로 생각된다.

한편 pH는 반응 시작 후 1분이 경과되면서 포화되는 경향을 보였는데 이러한 이유는 다소 불분명하다. 아마도 양극에서 생성되는 H<sup>+</sup>이온의 양은 반응시간에 따라 일정하게 생성될 것으로 예측되지만 pH의 크기는 H<sup>+</sup>이온의 로그 스케일에 의존하므로 시간에 따른 pH의 변화가 포화되는 경향을 갖을 것으로 추측된다<sup>10)</sup>.

Fig. 4에는 전류밀도를 10mA/cm<sup>2</sup>로 하였을 때 반응시간에 따른 기관사이의 전압변화를 나타내었다. 10mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 조건 하에서 초기 4.5V 이상의 셀전위차가 발생하였으며, 시간이 증가할 수록 직선적으로 비례하여 셀전위차가 증가하였다. 그러나 반응시작 후 약

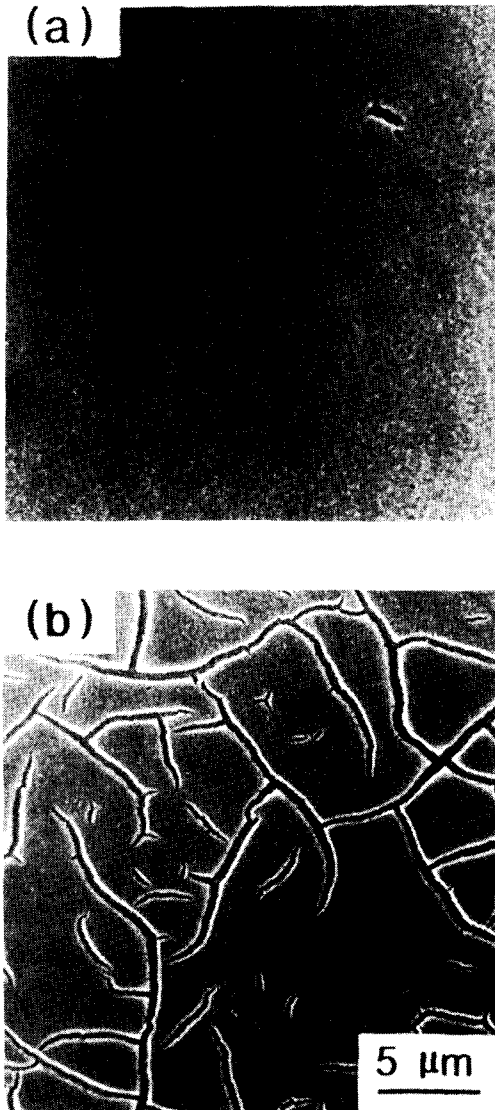


Fig. 6. SEM micrographs of  $\text{TiO}_2$  thin films grown on the Pt substrate by electrochemical synthesis under the condition of 1.5 min. electrolysis time, and (a)  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  current density and (b)  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  current density. Thin films were calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 1h.

3분 후에 셀 전위차가 약 8V의 최대값을 나타낸 후 다시 감소하였는데, 이러한 현상은 기관에 붙어있던 박막이 부분적으로 떨어지면서 전류가 그 부위로 흘러 감소되기 때문에 일어난 것으로 판단된다<sup>10,11,20</sup>. 일반적으로 단일성분계 비전도성막이 입혀지면 기관 사이의 전압은 증가하게 되는데<sup>11</sup>, 이러한 전위차는 수용액의 저항, 기관의 저항 그리고 박막이

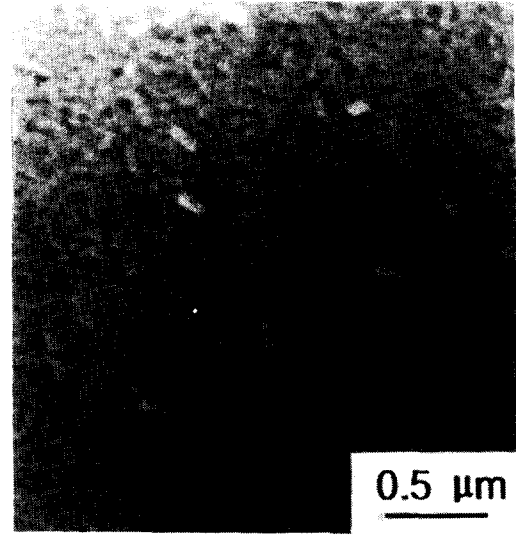


Fig. 7. SEM micrographs on the surface of the  $\text{TiO}_2$  thin films after the calcination at  $800^\circ\text{C}$  for 1h. The condition of electrochemical synthesis is  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  current density and 3 min. electrolysis time.

생성되면서 나타나는 저항 등이 직렬로 연결되어 강하하는 전압과 같게 된다. 따라서 반응 도중의 기관 저항과 수용액의 저항이 일정하다고 가정할 경우, 기관 사이에 일어나는 전위차의 직선적인 증가는 막의 두께의 증가로 인한 전압강하와 같다고 할 수 있다. 본 실험에서 얻어진 박막의 비저항이 일정하다고 가정할 경우, 박막의 저항은 두께에 비례할 것이므로 반응시간에 따른 셀 전위차의 증가 경향을 고려할 때 박막의 두께가 반응시간에 따라 직선적으로 증가하는 것으로 보인다.

#### 박막의 미세구조 및 상

수용액에서 박막을 꺼낸 이후 수분 이후에 박막이 건조되었으며, 이는 용매에 포함된 에탄올이 쉽게 증발되기 때문인 것으로 판단되었다.  $1\mu\text{m}$  이하의 두께를 갖는 얇은 박막의 경우에는 비교적 빠른 속도로 건조 되었고, 건조과정에서 균열이 발생하지 않았으나  $2\mu\text{m}$  두께 이상으로 입혀진 박막의 경우에는 건조과정 중 수축으로 인한 균열이 부분적으로 관찰되었다.

Fig. 5는 공기중  $800^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한  $\text{TiO}_2$ 막의 SEM 사진으로 (a)는  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 3분 동안 흘려주어 얻은 박막의 사진이고 (b)는 6분 동안 흘려주어 얻은 박

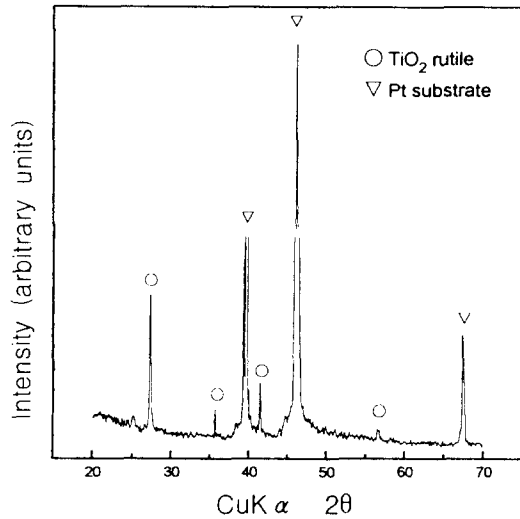


Fig. 8. X-ray diffraction patterns on the surface of TiO<sub>2</sub> thin films after the calcination at 800°C for 1h. The condition of electrochemical synthesis is 10mA/cm<sup>2</sup> current density and 3 min. electrolysis time.

막의 사진이다. 사진에서 보듯이 정전류법에서 3분 동안 전류를 흘려주어 얻은 박막의 두께는 약 0.7 $\mu$ m이었으며, 6분 동안 전류를 흘려주어 제조한 박막의 두께는 1.5 $\mu$ m이었다. 이러한 사실은 막의 두께가 전기화학반응이 일어난 시간에 비례하는 것을 의미하는 것으로, 이는 Fig. 4의 결과로부터 예측된바 있다.

Fig. 6은 전류밀도의 증가에 따른 미세구조를 보여주는 사진으로 전류밀도를 10mA/cm<sup>2</sup>로부터 20mA/cm<sup>2</sup>로 증가시킬 경우 열처리 후 결정화된 TiO<sub>2</sub> 박막 내에 많은 균열이 생성되어 있음을 보여주고 있다. 이러한 현상은 전류밀도를 크게 하였을 경우 급격한 물의 전기분해 반응이 일어남에 따라 박막의 성장속도가 빠르게 진행되기 때문에 치밀한 박막 층이 형성되지 못하고 밀도가 낮아지면서도 두꺼운 박막층이 형성되기 때문이며, 결정을 위한 열처리 중 부분적인 치밀화에 의해 박막내부에 균열이 생성되는 것으로 보인다. 또한 급격한 물의 전기분해 반응은 음극에서의 수소기체 생성을 촉진시키게 되므로 박막의 내부에 많은 기공을 내포할 것으로 보이며, 결과적으로 이러한 기공도 열처리시 Fig. 6(b)과 같은 균열의 생성에 기여하게 된다<sup>10,11,29</sup>.

Fig. 7은 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 3분동안 Pt 기판에 입혀진 박막을 800°C에서 열처리

한 후, 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진으로 박막은 약 50nm 정도의 입자로 구성된 치밀한 미세구조를 나타내었다. 건조과정이나 열처리 후에도 막의 형상에는 변화가 없었으며, XRD을 이용하여 상분석한 결과, Fig. 8와 같이 rutile 단일 상의 박막이 형성되었다.

## 5. 결 론

전기화학법 중 음극환원법을 이용하여 0.005M TiCl<sub>4</sub>수용액으로부터 수화물 형태의 TiO<sub>2</sub>박막을 제조하였다. TiCl<sub>4</sub>수용액에 첨가제로 에탄올을 50vol% 첨가하여 균일한 박막을 얻을 수가 있었으며, 전류밀도와 전기화학반응 시간에 따라서 박막의 두께와 미세구조가 변화하였다. 전류밀도가 증가할 수록 짧은 시간에 두꺼운 박막의 제조가 가능하였으나, 박막의 성장속도가 증가함에 따라 박막의 균질성은 감소하였으며, 이러한 시편에서는 건조과정이나 열처리 중 다량의 균열이 발생하였다. 일정한 전류밀도에서 반응시간의 증가에 따라 박막의 두께가 직선적으로 증가하였으나 박막이 두꺼워짐에 따라 부분적인 박막의 이탈로 인하여 균질성은 감소하였다. 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 3분 동안 반응시켜 얻은 박막을 800°C에서 한 시간 열처리 한 결과, 약 0.7 $\mu$ m두께의 우수한 TiO<sub>2</sub>박막을 얻을 수 있었으며 이러한 박막의 상은 rutile상이었다.

## 감사의 글

이 연구는 1994년도 교육부 (국제협력과제) 학술 연구 조성비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. K.H. Guenther, Appl. Optics, **23**(20), 3612 (1984)
2. K. Fukushima and I. Yamada, J. Appl. Phys., **65**(2) 619 (1983)
3. M.H. Francombe, Thin Solid Films, **13**, 413 (1972)
4. B.E. Yaldas and T.W. O'Keefe, Appl. Optics, **18**(18), 3133 (1979)
5. K.A. Vorotilov, E.V. Orlova and V.I. Petrovsky, Thin Solid Films, **207**, 180 (1992)

6. Y.J. Kim and L.F. Francis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76(3)**, 737 (1993)
7. K.L. Siefert and G.L. Griffin, *J. Electrochem. Soc.*, **137(3)**, 814 (1990)
8. L. Meng and M.P. Santos, *Thin Solid Films*, **226**, 22 (1993)
9. J.A. Switzer, *Am. Ceram. Bull.*, **66(10)**, 1521 (1987)
10. L. Gal-Or, I. Siberman, and R. Chaim, *J. Electrochem. Soc.*, **138(7)**, 1942 (1991)
11. R. Chaim, S.A. Rockman, and L. Gal-or, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77(3)**, 3202 (1994)
12. Y. Matsumoto, T. Sasaki, and J. Hombo, *Inorg. Chem.*, **31**, 738 (1992)
13. K. Kajiyoshi, K. Tomono, Y. Hamaji, T. Kasanami and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78(6)**, 1521 (1995)
14. P. Bendale, S. Venigalla, J.R. Ambrose, E. D. Vernic and J.H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76(10)**, 2619 (1993)
15. D. Tench and L.F. Warren, *J. Electrochem. Soc.*, **130(4)**, 869 (1983)
16. T. Sasaki, Y. Matsumoto, J. Hombo, *J. Solid State Chem.*, **90**, 61 (1991)
17. K. Kajiyoshi, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73(8)**, 2561 (1990)
18. S.E. Yoo, M. Hayashi, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73(8)**, 2561 (1990)
19. Y. Matsumoto, H. Adachi, and J. Hombo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76(3)**, 769 (1993)
20. Y. Matsumoto, H. Adachi, and J. Hombo, *Mat. Res. Bull.*, **27**, 1319 (1992)
21. Y. Zhou, R.J. Phillips, and J.A. Switzer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78(4)**, 981 (1995)