

플라즈마 에칭공정에 따른 산화물 박막의 광촉매 표면 특성

이창현¹, 서성보¹, 오지용¹, 진익현¹, 손선영², 김화민^{1,a}

¹ 대구가톨릭대학교 전자전기공학과

² 포항공과대학교 미래IT융합연구원

Photocatalyst Surface Properties of the Oxide Thin Films According to the Plasma Etching Process

Chang-Hyun Lee¹, Sung-bo Seo¹, Ji-Yong Oh¹, Ik-Hyeon Jin¹, Sun-Young Sohn², and Hwa-Min Kim^{1,a}

¹ Department of Electronic and Electrical Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

² Future IT Innovation Laboratory, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

(Received January 22, 2015; Revised April 6, 2015; Accepted April 24, 2015)

Abstract: WO₃, SiO₂, and TiO₂ films with hydrophilic property are deposited by rf-magnetron sputtering. Their wettability is strongly depends on the presence or absence of the oxygen plasma etching on the glass substrates. The TiO₂ film of 50 nm-thick on the plasma etched glass shows a water contact angle (WCA) below 5° which means a super-hydrophilic surface. However, WCA values are gradually degraded when the films are exposed under atmosphere, especially WO₃. In order to improve hydrophilic property, the degraded films can be again recovered by UV illumination for 10 sec using UV-light and the TiO₂ film shows a super-hydrophilic surface about 3°.

Keywords: Super-hydrophilic, Water contact angle, Plasma etching, UV illumination, Roughness factor

1. 서론

일반적으로 유리의 표면에는 유기물이 흡착되어 있어 소수성(hydrophobic)을 띄게 되며 이러한 유기물을 세척하기 위해서는 세제(계면활성제)를 사용하여야 한다 [1]. 하지만 최근 유리 표면에 물방울 접촉각(water contact angle)이 5° 이하인 초 친수성(super-hydrophilic)을 갖는 광촉매 물질을 코팅한 후 자외선을 조사하면 광촉매 반응에 의해 표면에 흡착, 오염된 유기물의 분해가 가능하다는 연구가 보고되고 있다 [2,3].

초 친수성에 대한 응용연구 및 광촉매 소재의 코팅 기술이 확립됨에 따라 방오성(오염 방지) 외장제나 자동차 미러 등 다양한 제품들이 상품화되고 있다 [4]. 실제로 일본의 TOTO사의 경우 [5], 산화티탄 광촉매에서 이러한 효과를 발견해 먼지 및 자동차 배기가스로 오염되어 도시 미관을 해치는 차음벽에 적용하여 제품화했으며, 자동차 바디용 스프레이를 개발하여 세제 없이 기존의 물 사용량의 1/10로도 세차가 가능하다.

이와 같은 초 친수 물질로서는 현재 TiO₂가 [6,7] 자외선을 조사하면 강력한 산화력을 발휘하여 유기물을 분해하거나 항균력을 보이는 등의 광촉매 작용을 하여 초친수 특성을 갖는 대표적 물질로 알려져 있다. 일반적으로 플라스틱 등의 수지는 소수성이 있어 표면에 부착된 오염 성분을 물로 제거하는 것이 어려우나 [8] 표면에 TiO₂막을 형성시키면 물에 대한 친화성이 높아져서 용이하게 제거할 수 있을 것으로 기대된다.

a. Corresponding author; hmkim@cu.ac.kr

자동차의 경우, 자동차의 [9] 유리 표면에 TiO_2 를 코팅하면 TiO_2 막의 친수 특성 때문에 이슬 맺힘 현상에 의해 유리면이 흐려지는 것을 억제하게 되며, 따라서 [10] 우천 시에는 자체 정화기능을 가질 수 있게 된다. 또한 TiO_2 친수막은 [11] 얇은 수막으로 덮여있기 때문에 자동차 배기 등의 기름 성분이 부착되기 어렵고 부착되더라도 물에 의해 쉽게 세척될 수 있을 것이다. 기존에는 유리 표면에 TiO_2 막을 형성하여 [12] 광촉매 특성을 형성하기 위해서 스프레이 및 sol-gel 공정을 [13] 이용한 방법을 사용했으나 이러한 방법은 대면적 공정 및 균일한 막 형성이 어렵다는 단점들이 있다. 따라서 본 연구에서는 친수 특성을 가지면서 기존 TiO_2 공정에서 발생하는 문제점을 해결할 수 있으며 균일한 박막 형성이 가능한 대체 물질에 대한 실험으로 고주파 마그네트론 스퍼터링(rf-magnetron sputtering) 방법을 사용하여 유리기판 위에 WO_3 , SiO_2 그리고 TiO_2 와 같이 극성(polarizability)이 큰 산화물 박막을 증착하여 이들의 친수 특성에 관한 분석을 진행하였다. 또한 박막들의 친수성을 향상시키기 위하여 유리기판의 전처리 과정으로 산소 플라즈마 에칭을 실시하였고, 후처리로서는 UV 조사(UV-illumination)를 통해 초친수 표면 형성에 관한 분석을 진행하였다.

2. 실험 방법

증착용 타깃은 순도 99.99%의 TiO_2 , SiO_2 및 WO_3 분말을 사용하여 볼밀(Ball mill)을 이용해 8시간 동안 powder의 교반작업을 실시한 후, 11 ton의 압력으로 5시간 동안 압착하여 2인치 원형 타깃(높이 50 mm)을 제작하였다. 압착된 타깃은 전기로(furnace)를 사용하여 대기 중에서 800°C 의 온도로 1시간 동안 소결해 고형화 과정을 거친 후 스퍼터링(sputtering) 타깃으로 사용하였다.

실험에 사용된 기판은 $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 크기의 소다라임 유리를 사용하였으며, 기판 표면의 이물질 제거를 위해 초음파 세척기를 사용하여 50°C 의 온도에서 중탕으로 아세톤, 메탄올, 증류수 순서로 각각 10분간 세척을 진행하였다. 그 후 N_2 gas로 blowing하면서 기판의 수분 및 먼지를 모두 제거하였다. 세척된 유리기판들은 증착전 친수성 표면을 활성화하기 위해 2×10^{-2} Torr의 산소분위기에서 40 Watt로 30분 동안 표면에칭을 실시하였다.

친수성 박막을 형성하기 위한 스퍼터링 공정조건으

로 2×10^{-3} Torr의 Ar 분위기에서 기판과 타깃간의 거리는 60 mm, 증착 파워는 각각 SiO_2 는 60 W, TiO_2 와 WO_3 는 50 W를 유지하면서 모든 박막에 대해서 200 nm의 두께로 증착하였다.

증착된 박막들의 물에 대한 접촉각(water contact angle, WCA)은 contact angle analyzer(Kruss Co.)와 화학적 성분은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ULVAC-PHi Co.)를 사용하여 분석하였다. 증착된 박막들의 표면 형상(surface morphology)은 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, Jeol Co.)를 사용하여 분석하였으며, 박막의 두께는 α -step(DI Instrument Co.)과 FE-SEM(Jeol Co.)을 사용해 측정하였다. 광학적 특성은 Shimadzu Co.의 ultraviolet-visible (UV-Vis.) spectrophotometer를 사용하여 200 nm와 900 nm의 파장영역에서 광 투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산소 플라즈마에 의해 표면 에칭 유무에 따라 200 nm의 두께로 증착된 WO_3 , SiO_2 , TiO_2 박막들의 물방울 접촉각들을 비교한 것이다. 순수 유리기판의 경우 WCA값은 32.9° 로 확인되었으며, WO_3 , SiO_2 그리고 TiO_2 박막들을 증착한 후 WCA값은 각각 19° , 17.3° 그리고 17.1° 로 감소되었다.

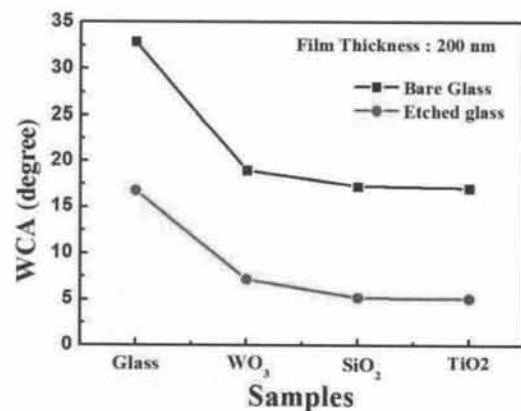


Fig. 1. WCA values of WO_3 , SiO_2 , and TiO_2 films with(red circle) and without(black square) etched glass by O_2 plasma.

특히, 산소 플라즈마에 의해 에칭된 유리기판의 WCA값은 16.8° 를 가지며, WO_3 , SiO_2 , 그리고 TiO_2

박막들을 증착 후 각각 7.2° , 5.2° , 그리고 5.1° 로 거의 초친수 표면을 형성하였다. 이러한 결과는 많은 연구그룹에서 친수 박막을 형성하기 위해 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 이중 또는 다층의 박막을 적층하거나 두 가지 이상의 물질들을 혼합한 결과와 비교해 플라즈마 에칭기법을 이용한 전처리된 기판 위에 형성된 WO_3 , SiO_2 , TiO_2 단일층 만으로도 초친수 박막을 형성할 수 있다는 가능성을 제시한 결과라 할 수 있다 [14,15]. 특히 TiO_2 박막은 표면에칭 유무 및 다른 박막들에 비해 가장 낮은 WCA값을 보여주고 있어 광촉매로 가장 대표적이라 할 수 있다. 이는 TiO_2 가 물리 화학적으로 안정하며 광여기 반응을 일으키는데 필요한 에너지가 387.5 nm (이론적인 값) 정도로 태양광으로부터 충분한 에너지를 받을 수 있기 때문이다. 또한, 고체 표면의 젖음성(wettability)은 고체 표면에 형성된 미세구조, 즉 거칠기와 밀접한 관계가 있다. 그림 2(a)에서 보여주는 바와 같이 물방울 크기보다 작은 거칠기(details)의 크기를 갖는 고체 표면을 고려했을 때, 공기 주머니 없이 거친 표면과 접촉하고 있는 물방울 (즉, homogeneous interface)에 대한 접촉각은 Wenzel 모델에 의해 다음과 같은 식으로 주어진다 [16].

$$\cos\theta = R_f \cos\theta_0 \quad (1)$$

여기서, θ 는 거친 표면에 대한 접촉각, 그리고 θ_0 는 매끄러운 표면에 대한 접촉각이다. 그리고 R_f 는 거칠기 요소(roughness factor)로서 고체-액체 접촉면의 평면의 투영(A_f)에 대한 실제 접촉면(A_{st})의 비율을 나타낸다.

$$R_f = \frac{A_{st}}{A_f} \quad (2)$$

식 (2)에 기초한 다른 여러 θ_0 값들에 대해 거칠기 요소(R_f)에 대한 접촉각 의존성을 그림 2(b)에 나타내었다. 이 모델은 소수성 표면 ($\theta \geq 90^\circ$)에 대해서는 거칠기 요소가 증가할수록 더 점점 더 소수성이 되고, 친수표면($\theta_0 \leq 90^\circ$)은 R_f 가 증가할수록 더 친수성이 되는 것을 예측케 한다.

따라서 Wenzel 모델에 의하면, 플라즈마 에칭된 유리기판 위에 증착된 박막들은 순수 유리기판에 증착된 박막들보다 거칠기 인자(R_f)가 커진 것을 추측할 수 있다.

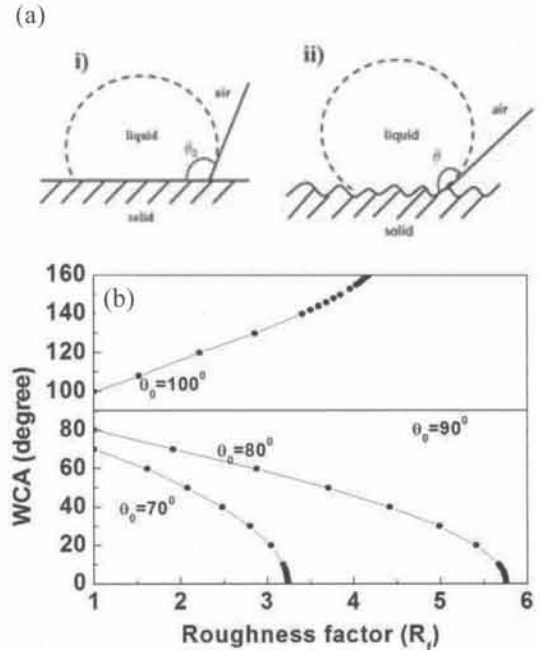


Fig. 2. (a) Schematic of a liquid droplet in contact with (i) a smooth solid surface (contact angle, θ_0) and (ii) a rough solid surface (contact angle, θ). (b) The relation between a water contact angle and a roughness factor with various θ_0 values based on Wenzel's model.

이 결과는 그림 3에 나타난 유리기판과 박막들에 대한 FE-SEM 이미지들을 비교함으로써 확인할 수 있다.

그림 3은 유리기판의 플라즈마 처리 유무에 따른 유리기판과 코팅 층들의 표면에 대한 FE-SEM 이미지들을 나타낸 것이다. 유리기판의 경우, 플라즈마 처리 후 나노 돌기가 형성되어 표면의 거칠기가 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 그림 1에서 보여 주는 바와 같이 순수 유리 표면의 접촉각이 32.9° 에서 플라즈마 처리 후 16.8° 로 크게 감소한 것과 밀접한 관계가 있을 것이다. Wenzel의 모델을 적용하여 유리기판(매끄러운 표면)에 대한 접촉각과 플라즈마 처리된 유리기판(거친 표면)의 접촉각을 이용하여 플라즈마 에칭된 유리기판의 거칠기 인자(R_f)의 값을 계산하면, 1.139이다. 유리 표면의 변형된 구조는 그림 3(b)와 (d)에서 볼 수 있듯이 그 위에 증착된 박막의 표면에도 영향을 주어 비슷한 표면 형상을 갖는 것으로 보여주고 있다.

마찬가지 방법으로 TiO_2 층에 대해서도 표면 에칭되지 않은 TiO_2 박막표면의 접촉각이 $\theta_0 = 19^\circ$ 에서 플라즈

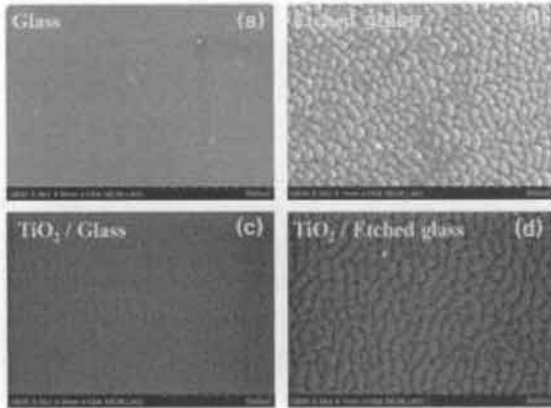


Fig. 3. FE-SEM images of glass and TiO₂ surfaces with and without oxygen plasma etching.

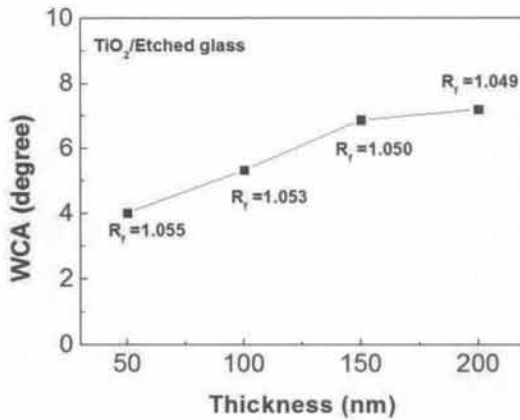


Fig. 4. Changes of WCA as a function of TiO₂ thickness deposited on the etched glass (R_f is roughness factors calculated by Wenzel's model).

마 처리 후 $\theta=7.2^\circ$ 로 크게 감소하였으며 Wenzel의 식에 대입하여 플라즈마 에칭된 유리기판 위에 코팅된 TiO₂ 층의 거칠기 인자는 1.049로 나타났다.

한편 WO₃와 SiO₂에 표면에 대해서도 같은 방법으로 계산한 결과 거칠기 인자는 각각 1.046과 1.042로 계산되었다. 참고로 그림 2에 나타난 WO₃와 TiO₂에 대한 θ_0 는 각각 17.8°와 17.1°이며, θ 값은 각각 5.2°와 5.1°이다 (그림 1 참조). 대부분, 산화물 박막의 거칠기 인자가 유리기판 보다 작게 나타나는데 이는 박막의 증착 두께와 상관관계가 있을 것이라 사료되며, 그림 4는 플라즈마 에칭된 유리기판 위에 증착된 TiO₂ 박막의 두께에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다.

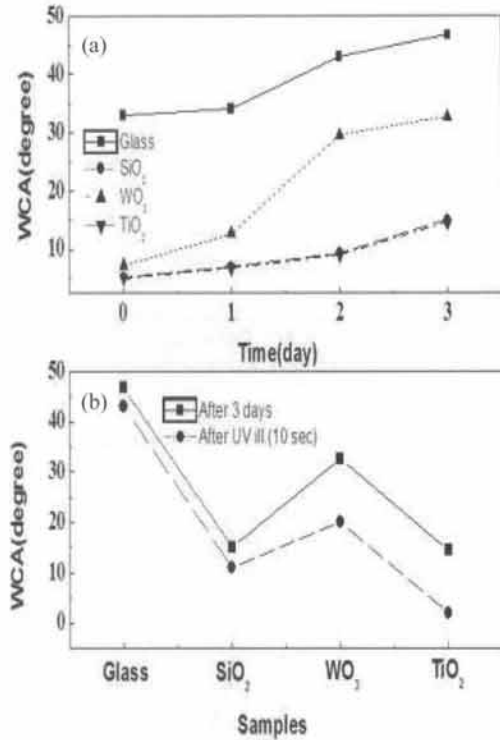


Fig. 5. Various WCA values as a function of (a) the exposure time under atmosphere and (b) UV-illumination of various films deposited on the etched glass.

그림에 나타난 거칠기 인자(R_f)들은 순수 유리기판에 코팅된 TiO₂의 접촉각 19°를 θ_0 로 간주하여, Wenzel의 모델에 적용하여 계산된 것이다. TiO₂층의 두께가 증가할수록 접촉각이 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이는 거칠기 인자의 감소에 의한 것으로서 Wenzel의 모델과 잘 일치하는 것을 알 수 있으며, 특히, TiO₂ 코팅층이 50 nm 이하일 때, 접촉각이 4.03° 이하인 초친수 표면을 얻을 수 있음을 보여준다.

따라서 유리 표면의 거칠기 인자를 유지하기 위해서는 박막 층의 두께가 가능한 얇아야 할 것으로 예측할 수 있다. 그림 5(a)는 플라즈마 에칭된 유리기판과 그 위에 증착된 박막들의 접촉각 변화를 대기 중에 노출된 시간의 함수로 나타낸 것이다. 일반적으로 친수표면은 대기 중의 탄소나 유기물에 의해 쉽게 오염되기 때문에 시간이 흐르면 친수성이 약해 질 수 있는데 이를 퇴화(degradation)로 표현하였다. 유리 표면과 WO₃ 코팅 면에서 퇴화현상이 가장 크게 일어나는 반면, SiO₂와 TiO₂는 대기 중의 수분, 산소, 빛 등 노출에 의해 안정적이었다.

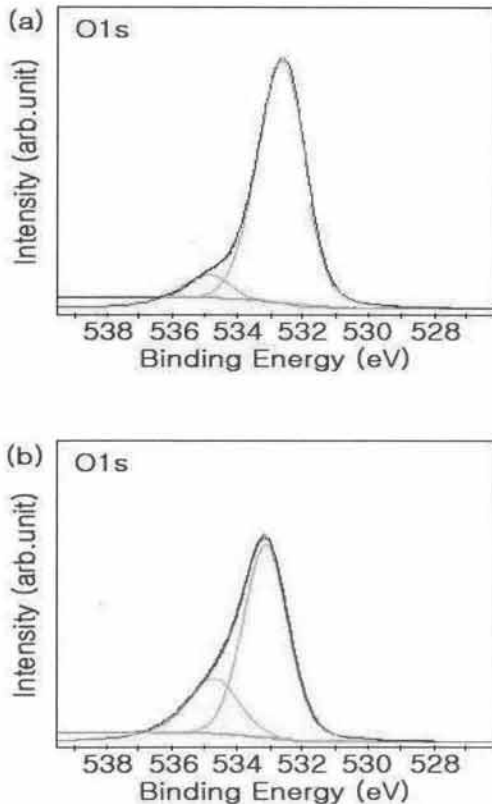


Fig. 6. XPS spectra of O 1s (a) before and (b) after UV-illumination of SiO₂ films coated on the glass substrate.

그림 5(b)는 그림 5(a)에서 3일 동안 대기 중에서 퇴화된 시료들에 대해서 친수성을 회복시키기 위하여 자외선을 조사한 후 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 자외선 조사는 1 KW의 수은 램프를 10초 동안 조사하였다. 친수성 회복은 WO₃와 TiO₂ 박막에서 접촉각 변화가 크게 일어나는데 이와 같이 퇴화된 친수 표면은 UV조사에 의해 다시 회복될 수 있음을 확인하였다. 이는 자외선 조사에 의한 강한 산화력이 유기물을 분해시키기 때문이며, 이는 광촉매 현상으로 잘 알려져 있다 [17,18].

다양한 산화물 박막들 가운데 초친수 특성은 접촉각이 약 3°인 TiO₂ 박막이 가장 뛰어난 반면에 대기 중 노출 및 UV 조사에 의한 테스트 결과 SiO₂ 박막도 비교적 안정적이며 낮은 접촉각을 갖는 것으로 나타났다. 이는 자외선 조사 후 SiO₂ 박막 표면에 성분 변화에 의한 것으로 그림 6에 자외선 조사 (a) 전과 (b) 후에 SiO₂ 박막의 산소(oxygen) 성분에 대한 XPS 스펙트럼을 비교하였다.

측정 결과 533 eV 근처에 주된 피크는 SiO₂에서 나타나는 [17] Si-O 피크이며, 534.8 eV 근처에서 나타나는 이차적인 피크는 O-H기와 관련된 피크로 [20,21] 자외선 조사후에 피크가 크게 증가된 것을 볼 수 있다. 이는 그림 5에서 자외선 조사 후 접촉각이 낮아진 결과와 잘 일치하며 박막 표면에 O-H기가 많이 형성되어 표면에너지를 증가시키기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 일반적으로 O-H기는 물 분자와 결합력이 강하여 표면 에너지를 크게 하는 경향이 있다. 따라서 초친수 박막 표면의 젖음성은 고체 표면에 형성된 미세구조와 물질의 표면에너지에 크게 의존하는 것을 알 수 있다. 반면, 표면에 표면에너지가 낮은 불소성분을 갖는 물질을 코팅할 경우, 그 표면은 소수성을 가질 것으로 예측할 수 있다.

4. 결론

고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 유리기판 위에 WO₃, SiO₂, 그리고 TiO₂와 같은 산화물 박막들의 접촉각이 기판의 전처리 공정에 의해 크게 낮아지는 것이 확인되었다. 플라즈마 에칭된 유리기판 위에 증착된 박막들은 모두 10° 이내의 아주 우수한 친수성을 가지며, 이는 단일층의 박막만으로도 초친수 코팅의 가능성을 보여주었다. 이는 산소 플라즈마 에칭 후 유리 표면에 형성된 미세구조(microstructure)와 밀접한 관계가 있음이 확인되었으며, Wenzel의 모델에 의해 설명되었다. 그러나 이러한 박막들은 대기 중에 노출 시 유기물 오염에 의해서 친수 특성이 퇴화될 수 있으나 10초 동안의 자외선 조사에 의해 친수 특성은 다시 회복될 수 있음이 확인되었다. 특히 TiO₂가 코팅된 유리 표면은 자외선 조사 후 광촉매 현상에 의해 3° 이하의 초친수 표면을 나타내는 것이 확인되었다. 또한 SiO₂가 코팅된 유리표면 역시 자외선 조사 후, 박막 표면에 O-H가 형성되어 표면에너지가 증가된 것을 확인하였으며 향후 초친수 SiO₂ 단일막 재료의 적용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2014년도 산학연협력 기술개발사업 (No. C0179561)와 산업통상자원부 산업원천기술개발사업 (No. 10049416)의 연구 수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

REFERENCES

- [1] M. Langlet, A. Kim, M. Audier, C. Guillard, and J. M. Herrmann, *Thin Solid Films*, **429**, 12 (2003).
- [2] C. Shifu, Z. Wei, Z. SuJuan, and L. Wei, *Chem. Eng., J.* **148**, 263 (2009).
- [3] C. C. Sun and T. C. Shou, *J. Mol. Catal. A.*, **151**, 133 (2000).
- [4] T. G. Maffei, D. Yung, L. Lepennec, M. W. Penny, R. J. Cobley, E. Comini, G. Sberveglieri, and S. P. Wilks, *Surface Science*, **601**, 4953 (2007).
- [5] S. Skathivle, M. V. Shanker, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, and V. Murugesan, *Water Res.*, **38**, 300 (2004).
- [6] D. Ke, H. Liu, T. Peng, X. Liu, and K. Dai, *Mater. Lett.*, **62**, 447 (2008).
- [7] W. J. Xiao, Z. C. Huang, and Z. H. He, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 083101 (2006).
- [8] H. C. Barshilia, D. K. Mohan, N. Selvakumar, and K. S. Rajam, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 033116 (2009).
- [9] G. Li, T. Chen, B. Yan, Y. Ma, Z. Zhang, T. Yu, Z. Shen, H. Chen, and T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 173104 (2008).
- [10] H. C. Barshilia, D. K. Mohan, N. Selvakumar, and K. S. Rajam, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 033116 (2009).
- [11] A. Opitz, M. Scherge, S.I.U. Ahmed, and J. A. Schaefer, *J. Appl. Phys.*, **101**, 064310 (2007).
- [12] D. G. Cahill and T. H. Allen, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 309 (1994).
- [13] M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, and M. Anpo, *J. Phys. Chem., B*, **110**, 25266 (2006).
- [14] M. Nakamura, M. Kobayashi, N. Kuzuya, T. Komatsu, and T. Mochizuka, *Thin Solid Films*, **502**, 121 (2006).
- [15] K. Han and J. H. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **263**, 69 (2012).
- [16] R. N. Wenzel, *Industrial & Engineering Chemistry*, **28**, 988 (1936).
- [17] M. H. Habibi, S. Tangestaninejad, and B. Yadollahi, *Applied Catalyst B: Environmental*, **33**, 57 (2001).
- [18] K. T. Ranjit, E. Joselevich, and I. Willner, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **99**, 185 (1996).
- [19] G. Hollinger, *Appl. Surf. Sci.*, **8**, 318 (1981).
- [20] P. D. Schulzel, S. L. Shaffer, R. L. Hance, and D. L. Utley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1**, 97 (1983).
- [21] D. Ren, X. Cui, J. Shen, Q. Zhang, X. Yang, and Z. Zhang, and L. Ming, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **29**, 131 (2004).