

졸-겔법으로 제작한 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 박막의 광학적, 구조적 및 광분해 특성

Optical, Structural and Photocatalytic Activity Properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Thin Films by a Sol-Gel Method

김동진, 오승훈*, 한성홍, 김의정*
울산대학교 물리학과, *화학공학과
thin5@hanmail.net

TiO_2 와 SiO_2 는 일반적으로 가시광 영역에서부터 근적외선까지의 넓은 파장영역의 광학박막을 제작하기 위한 물질로서 사용되어져 오고 있다. 이 두 물질은 비교적 큰 굴절률 차이를 지니고 있어 이들을 이용한 다층박막 또는 혼합박막에 대한 연구가 이루어져왔다. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 혼합박막을 제작하기 위해 e-beam evaporation, CVD, flame hydrolysis, sol-gel 등 다양한 방법이 연구되고 있다. 특히 sol-gel법은 혼합물질의 조성이 용이하고 최종 물질의 광학적 특성이 우수하다. 또한 박막의 제작이 저온에서 이루어질 수 있으며, 대면적 코팅이 가능하고, 복잡한 장치가 필요하지 않아서 경제적이다.⁽¹⁾

본 연구에서는 TiO_2 sol과 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 혼합 sol을 조성하여 sol-gel dip-coating법에 의해 박막을 제작하고 각 박막의 광학적, 구조적, 화학적 특성을 알아보려고 하였다. 먼저 TiO_2 sol을 제작하기 위하여 출발물질로 TTIP(titanium tetraisopropoxide, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)를 사용하였고, 용매로는 isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)를 충분히 mixing 한 후, sol의 안정화를 위하여 촉매인 2N-Hydrochloric Acid(HCl)와 isopropanol로 mixing 한 용액을 적하시켜 준비하였다. 또한 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 혼합 sol을 제작하기 위하여 tetraethyl orthosilicate(TEOS) 에탄올 용액에 3% 염산수용액을 적하시켜 가수분해시킨 후, titanium tetrabutoxide(TTB) 에탄올 용액을 혼합하여 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 의 혼합비가 각각 1:1, 1:5 인 sol을 합성하였다. 박막제작에 사용한 기판은 슬라이드 글라스(25×75 mm)를 사용하였으며 박막을 제작하기 전에 증성세제와 알콜, 아세톤 등을 이용하여 초음파 세척하였다. 박막 제작 시 시편의 인상속도는 100 mm/min를 유지하였고, 박막의 두께를 증가시키기 위해 4회 coating을 실시하였으며, 100°C에서 30분 동안 건조과정을 반복하였다. 그리고 최종적으로 5°C/min의 속도로 500°C까지 승온 시킨 후 1시간동안 열처리하였다.

그림 1과 2, 표 1은 pure TiO_2 sol과 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 혼합 sol의 투과율과 굴절률을 열처리 전과 후로 나누어서 나타낸 것이다. 열처리 후 박막의 투과율이 감소하는 것은 박막의 결정화로 인한 산란으로 판단된다. 굴절률은 pure TiO_2 의 경우 보다 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 의 경우가 낮은 굴절률을 나타내었고 열처리 후 굴절률의 증가 폭 또한 pure TiO_2 가 크게 나타났다. TiO_2 의 결정형태는 anatase, rutile, brookite의 3가지 상태로 존재한다. 각 결정형태는 출발물질, 제작방법, 소결온도 등에 따라 다르다.⁽²⁾ 그림 3은 pure TiO_2 박막을 600~1100°C까지 열처리한 후 X-ray 회절분석을 통하여 각 온도에 따른 TiO_2 박막의 결정형태를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 900°C까지는 anatase 결정형태를 나타내다가 1000°C에서 rutile로의 상전이가 일어남을 확인할 수 있었다. 그림 4는 각 박막의 광분해 특성을 나타낸 것으로 비교적 분해가 용이한 개미산을 이용하였으며 시간에 따른 농도변화를 측정된 것이다. 그림에서 보듯이 TiO_2 의 함량이

높을수록 광분해 효율이 우수한 것으로 나타났다.

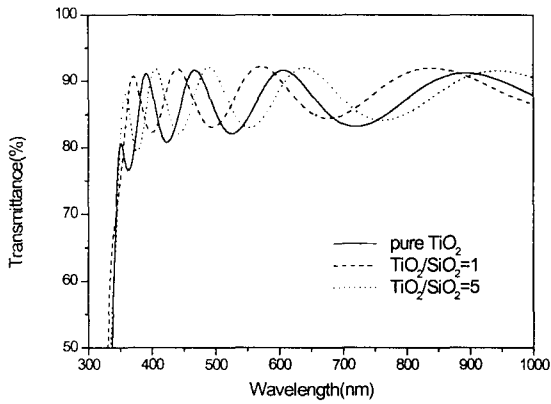


그림 1. TiO₂-SiO₂ 혼합박막의 열처리 전 투과율 특성.

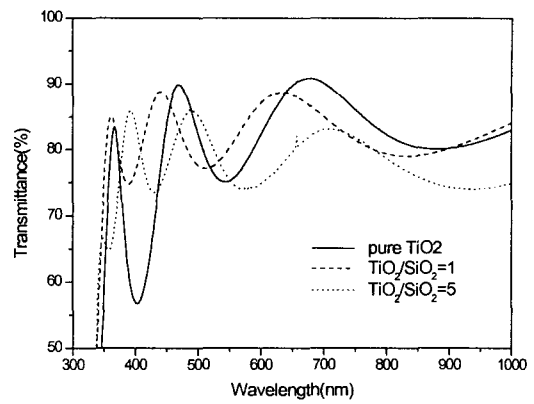


그림 2. TiO₂-SiO₂ 혼합박막의 열처리 후 투과율 특성.

표 1. TiO₂-SiO₂ 박막의 TiO₂ 함량에 따른 550nm 파장에서 굴절률 변화.

Composition Calcination	Pure TiO ₂	TiO ₂ /SiO ₂ = 1	TiO ₂ /SiO ₂ = 5
	Before	1.81	1.79
After	1.99	1.89	1.91

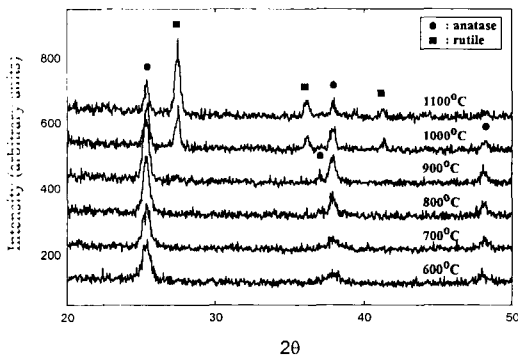


그림 3. TiO₂ 박막의 열처리 온도에 따른 X-ray 회절 분석.

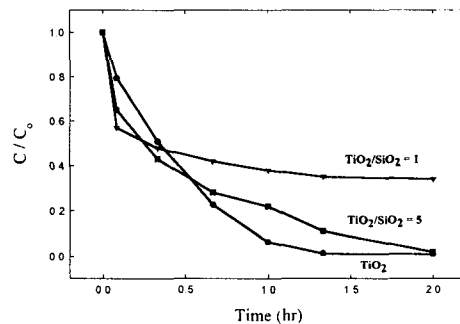


그림 4. TiO₂ 함량에 따른 TiO₂-SiO₂ 혼합박막의 광분해 특성.

참고문헌

1. Zhai Jiwei, Yang Tao, Zhang Liangying, Yao Xi, "The optical waveguiding properties of TiO₂-SiO₂ composite films prepared by the sol-gel process", *Ceramics International* 25, 667-670 (1999).
2. Fui Jung Kim, Sung Hong Hahn, "Microstructural Change of Microemulsion-Mediated TiO₂ Particles During Calcination", (인쇄중), *Materials Letters* (2000).