

혼합비에 따른 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 광학 박막의 제작 및 특성

Preparation and Property of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ Optical Thin Films with the Mixture Ratio

이학준, 안영욱, 윤영진*, 김의정*, 한성홍
 울산대학교 수학 및 물리기술학부, *울산대학교 생명화학공학부
 lusso41@mail.ulsan.ac.kr

졸-겔법은 비정질이나 결정질의 산화물 박막을 제작하는 유용한 방법중 하나이다.⁽¹⁾ 또한 졸-겔법은 제작하고자 하는 특성의 시편을 비교적 쉽게 구현할 수 있다는 장점이 있다. TiO_2 와 SiO_2 박막은 비교적 큰 굴절률 차이를 갖고 있어 혼합비에 따라 넓고 완만한 굴절률 분포를 가진다.⁽²⁾ 이것은 박막이 원하는 광학적 특성을 가지게 하여 광학이나 촉매 분야에 응용할 수 있는 가능성이 크다는 것을 의미한다. 그리고 TiO_2 는 세 가지 결정상(anatase, rutile, brookite)을 가지고 있어 각 결정상에 따라 나타내는 특성 또한 다르다. 이에 두 물질을 사용한 혼합 박막이나 다층 박막에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

본 연구에서는 pure TiO_2 졸과 혼합비가 다른 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 졸을 제조하여 침지코팅법을 이용한 박막 제작으로 각 박막의 광학적, 구조적 특성을 살펴보았다. 먼저 졸 용액의 제조는 다음과 같다. 출발 물질로 TTIP와 TEOS를 사용하고, 용매로는 Pr^iOH , 졸 안정화를 위한 촉매로 0.7N-HCl과 Pr^iOH 로 혼합된 용액을 사용하였다. 혼합졸의 제조 비는 TTIP+TEOS: Pr^iOH : 0.7N-HCl용액 = 1: 26.05: 1.4 이며, TTIP와 TEOS의 몰 비를 조절하여 여러 가지의 혼합비로 졸 용액을 제조하였다. 박막 제작은 일정한 두께 유지를 위해 인상속도를 100 mm/min로 고정한 침지코팅법을 이용하였다. 또한 박막의 두께를 증가시키기 위해 반복코팅을 실시하고, 반복코팅 시 계면생성 방지를 위해 100°C에서 30분간 건조 과정을 반복하였다. 기판은, XRD 측정을 위한 Si-wafer와 투과율 측정을 위한 quartz glass를 사용하였다. 그리고 각 박막의 구조적 변화에 따른 특성변화를 조사하기 위해 속도 5°C/min로 승온 시킨 후 원하는 온도에서 1시간 동안 열처리하였다.

그림 1은 혼합비에 따른 굴절률을 온도별로 나타낸 그래프이며, 그림 2는 1000°C에서 열처리한 혼합 박막의 투과율을 나타낸 것이다. 그림 1에서 TiO_2 의 양과 열처리 온도가 증가함에 따라 굴절률이 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이 결과는 그림 2의 투과율을 통해서도 예상 할 수 있다. TiO_2 의 양이 증가할수록 간섭 스펙트럼의 진폭이 증가(극소점들의 투과율이 감소하는 현상)하고 극점들의 파장위치가 장파장쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 혼합 박막의 굴절률 증가에 의한 최소투과율의 감소(반사율 증가)와 광학적 두께의 증가에 의한 것이다. 굴절률 증가는 박막의 결정화와 박막내의 유기물 감소로 조밀해지면서 나타난 효과로 보인다. 또한 pure TiO_2 박막의 투과율이 300~700nm 영역에서 크게 감소하며, 박막상태도 불투명하게 바뀌었다. 이러한 결과는 아나타제에서 루타일 결정상으로 상전이가 일어남으로 인해 발생한 흡수와 박막을 이루는 물질의 2차 입자에 의한 산란으로 사려된다. 그림 3은 800°C에서 열처리한 혼합박막의 FTIR 스펙트럼 결과로 Ti-O와 Si-O 그리고 Ti-O-Si 결합을 나타내는 피크를 보이고 있으며, TiO_2 양이 많아질수록 Ti-O 결합 피크가 증가하고 Si-O 결합 피크는 감소한다. 이는 혼합비에 맞는 박막의 제작이 이루어졌음을 나타내는 대략적인 결과이다. 그림 4는 1000°C에서 열처리한 혼합 박막의 XRD pattern으로 pure TiO_2 박막은 아나타제와 루타일, 75%와 50% TiO_2 박막은 아나

타제 결정으로 성장하였다. 그리고 25% TiO₂는 비정질로 나타났다. 표 1은 XRD 결과의 피크를 사용하여 계산한 아나타제와 루타일의 결정크기로 TiO₂의 함량이 증가할수록 결정크기가 증가했다.

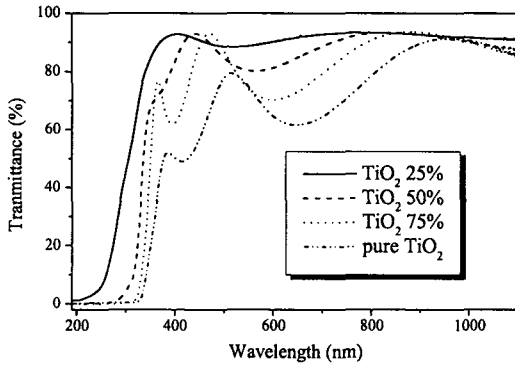


그림 1. 1000°C에서 열처리한 TiO₂-SiO₂ 혼합 박막의 투과율

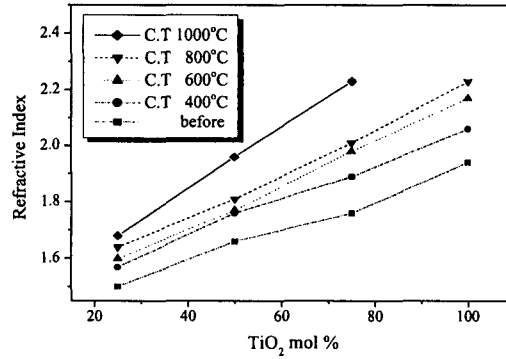


그림 2. TiO₂-SiO₂ 혼합 박막의 굴절률 변화

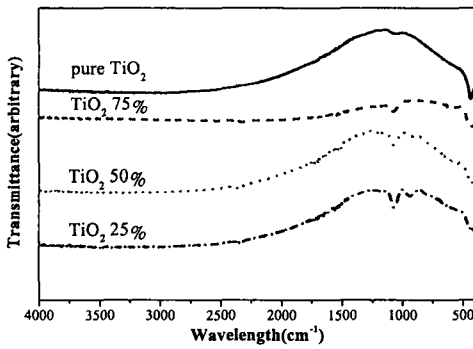


그림 3. 800°C에서 열처리한 혼합 박막의 FTIR 스펙트럼

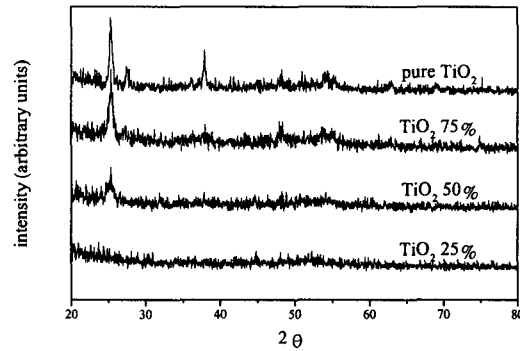


그림 4. 1000°C에서 열처리한 혼합 박막의 XRD pattern

Composition (mol %)	Crystallite Size (nm)	
	anatase	rutile
pure TiO ₂	41	11
TiO ₂ 75%	35	
TiO ₂ 50%	18	

표 1. 1000°C에서 열처리한 TiO₂-SiO₂ 혼합 박막의 결정크기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-00104-0) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. H. Imai et. al, "Alternative modification methods for sol-gel coatings of silica, titania and silica-titania using ultraviolet irradiation and water vapor", Thin Solid Films 351, 91-94 (1999).
2. Wenxiu Que et. al, "Optical and mechanical properties of TiO₂/SiO₂/organically modified silane composite films prepared by sol-gel processing", Thin Solid Films 359, 177-183 (2000).

TD