# 새로운 방식에 의해 제작된 $TiO_2$ 박막의 나노입자크기(Ⅳ)

## Nanoparticle Size of $TiO_2$ Thin-Films Fabricated by Novel Method(Ⅳ)

문정오*, 정재훈*, 김강언*, 문병기***, 손세모**, 정수태*
(Jeong-Oh Moon*, Jae-Hoon Jeong*, Kang-Eun Kim*, Byung-Kee Moon***, Se-Mo Son**, Su-Tae Chung*)

**Abstract**

Nanoparticle size of Titanium dioxide thin films was prepared by novel method. Particle size and surface structure of $TiO_2$ thin films were investigated by atomic force microscopy(AFM), scanning electron microscopy(SEM). All thin films process were prepared at room temperature. Particle size was reduced from 100 to 30nm with increasing amount of $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ observed by AFM images. All thin films were irradiated for 5 minutes by white light. Increasing the annealing temperature, particles size was increased. In the $TiO_2$(40%) thin films was annealed at 300℃ for 30minutes, the particle size was about 10nm.

**Key Words** : Titanium dioxide, Nanoparticle, AFM, SEM

### 1. 서 론[1]

최근, 광촉매나 solar cell 분야에 응용하기 쉬운 장점을 가지고 있는 $TiO_2$(Titanium dioxide)에 많은 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 또한 $TiO_2$를 이용하는 광촉매 반응에 관한 연구는 산화티탄 전극을 이용한 물의 광분해 반응이 발견된 뒤부터 수많은 연구가 되고 있다[4]. $TiO_2$ 반도체의 광촉매는 충분한 에너지를 갖는 빛을 가해주면 전자와 정공이 $TiO_2$ 표면으로 이동하여 재결합되거나 흡착된 물질($H_2O$, $O_2$ ...등)과 산화-환원반응을 일으키게 된다. 그러나 전자 정공의 lift-time이 달라 재결합하기 보다는 각각 산화와 환원 반응에 참가한다. 또한 $TiO_2$ 입자의 hole 산화력이 크기 때문에 유기물을 산화하는 능력이 뛰어나 환경정화에 적용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[5].

한편, 우리연구소에서 광 산증식제를 합성하여 광에 의해 산이 발생하도록 하고 광산이 $Ti(OR)_4$의 -R을 탈리시키도록 설계하여 $TiO_2$ thin film을 제작한 바 있다[6-7]. 본 연구에서는 제3의 물질을 합성하여 광에 의해 제작된 $TiO_2$ 박막을 열처리를 함으로써 $TiO_2$ 입자의 크기 및 표면구조를 AFM (Atomic Force Microscope) 과 SEM(Scanning Electron Microscope)을 통해 관찰하였으며 다층 박막의 열처리 온도에 따른 광학특성을 조사하였다.

* : 부경대학교 공과대학 전자공학과
(부산광역시 남구 대연3동 599-1
Tel: 051-620-6451
E-mail: chungst@mail.pknu.ac.kr )
** : 부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과
***: 부경대학교 자연과학대학 물리학과

### 2. 실 험

#### 2.1 박막의 제조 및 측정방법

새로운 방식에 의한 $TiO_2$ 박막을 제조하기 위해 먼저 산증식제인 Bis- (4,4'-p-toluensulfonylacidic isoproplylidene)- cyclohexadiol(BTSPC)를 합성하였다[6-7]. 그리고 광촉매제 역할을 하는 UVI 6990(Union Carbidetk)와Titanium(Ⅳ)isopropoxide

$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$(Aldrich)를 사용하였다. 용매제로는 Toluene 또는 Epoxy(UVR 6100)를 사용하였다. 적합한 용매제를 선택하여 시료의 일정한 양을 충분히 혼합한 후 white light를 적당한 시간으로 조사함으로써 $TiO_2$ 입자를 형성하여 박막을 만들었다. 여기서 $TiO_2$ 0, 10, 20, 30, 40, 50%라고 하는 것은 순수 $TiO_2$의 양이 아니라 용매에 대한 Titanium(Ⅳ) isopropoxide의 wt%를 말하는 것이다.

모든 광촉매 반응과 시료의 제작은 상온에서 이루어졌고, $TiO_2$의 첨가시 일어나는 가수분해를 방지하기 위해 밀폐된 Glover box(75×45×40㎤)내에서 이루어졌다. 반응기내의 산소를 제거하기 위해 Aspirator(A-3S)를 이용하였고 $TiO_2$의 가수분해를 방지하기 위해 반응기내에 $N_2$ gas를 주입하였다. 이렇게 $TiO_2$ sol 시료를 만들어 박막을 형성하기 위해 일반적인 spin coater을 사용하였으며 spin rate는 2000rpm, spin time 40sec이다. 그리고 ITO(indium thin oxide)glass 와 pyrex glass(30×20×1㎜)에 뿌린 졸의 부피는 약 0.5ml이다. 매번 코팅 후 XENON LAMP을 사용해 4~7분 정도 white light을 쬐어 주고 상온에서 보관하였다. 진공증착기(ULVAC, VPC-260)로 같은 크기의 면적을 가진 3개의 전극(18×3㎜)을 만들었다. 박막의 흡수스펙트럼을 측정하기 위해 UV-VIS Spectrophotometer (HITACHI, U-2001)을 사용하였다. 그리고 표면 형상 및 입자의 크기를 확인하기 위해 AFM(Digital instruments, MMAFM)과 SEM(HITACHI, S-2400)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

모든 박막의 두께를 일정하게 하기 위해 여러번의 실험을 통해 박막의 두께를 약 2500Å로 고정화하여 균일한 박막을 얻었다. 박막에 XENON LAMP을 사용해 백색광을 주사할 경우 얼마나 많은 nanoparticle의 $TiO_2$ 입자가 형성되며 입자의 크기는 얼마인지를 확인하였다. 그림 1는 상온에서 제작된 $TiO_2$ sol을 박막화하여 AFM을 통해 표면형상을 관찰한 것이다. 그림1(a)~(d)는 $TiO_2$의 농도를 20~50%로 변화를 준 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 농도의 증가가 높을수록 입자의 크기가 작아짐을 확인하였다. 대략적인 입자의 크기는 (a)20%일 때 약100nm이고 (d)50%일 때는 30nm정도로 작아짐을 확인 할 수 있었다. 이 같은 현상은 white light에 의해 광개시제의 촉매역활로 산이 발생함으로써 $Ti(OR)_n$의 사슬을 끊어지게 한다. 따라서 $TiO_2$의 입자를 더 작게함으로 생각된다.

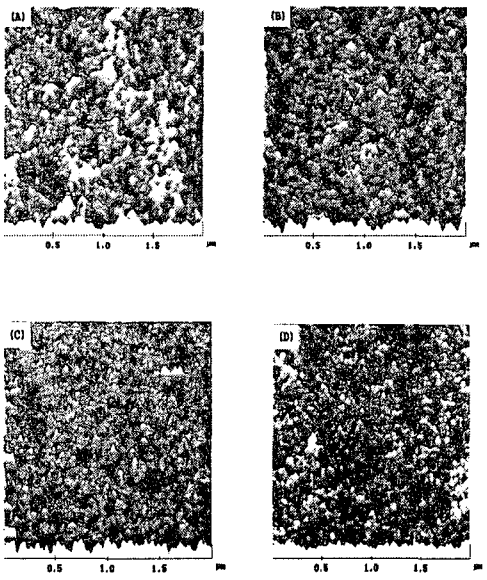



Fig. 1. AFM image of Thin fillms vs. amount of $TiO_2$ (A)20% (B)30% (C)40% (D)50%

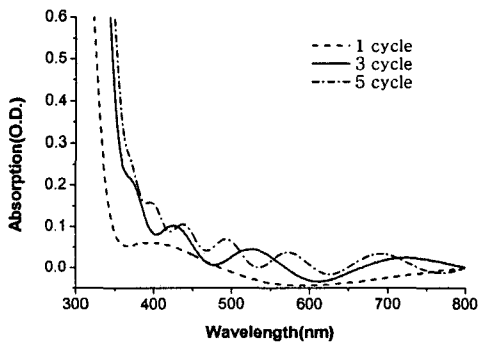
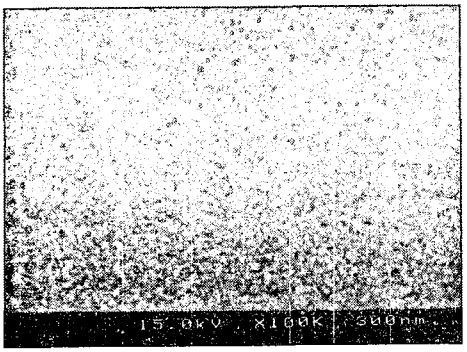


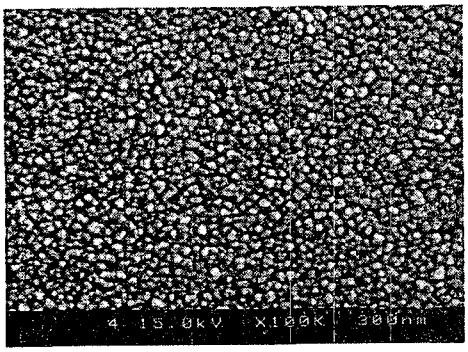

Fig. 2. Absorption spectrum of thin films vs. annealed-cycle

그림 2는 상온에서 제작된 $TiO_2$ 박막을 열처리 횟수에 따라 흡수스펙트럼을 측정하였다. $TiO_2$ 의 양은 30%, 열처리 온도는 300℃로 고정하며 열처리 시간은 1시간으로 하였다. 그 결과 열처리 횟수를 증가할 때마다 가시광선영역에서의 떨림이 심하였다. 박막의 두께가 두꺼울수록 흡수의 변화가

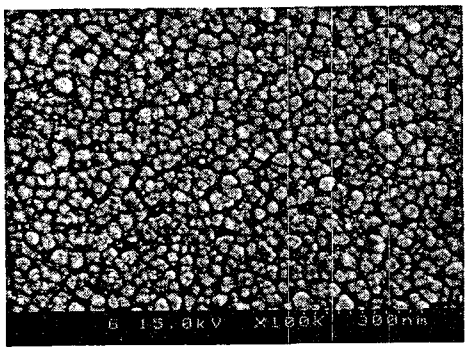
얇을 때 보다 심하게 일어났다. 그리고 1회 박막의 열처리 후 두께는 170nm이며 유전율을 측정하기 위해서는 약 1㎛이상의 두께를 가져야 한다.



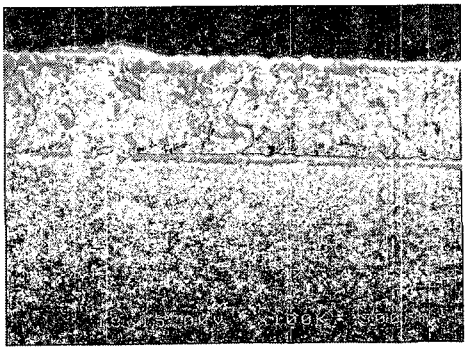

(a) room temperature




(b) 300℃



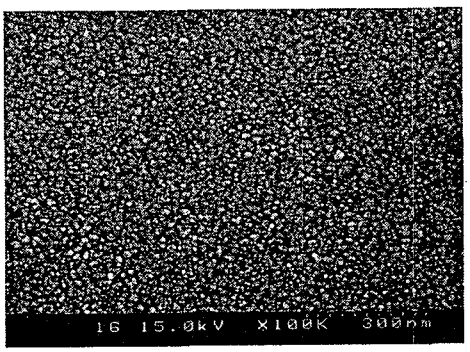

(c) 500℃



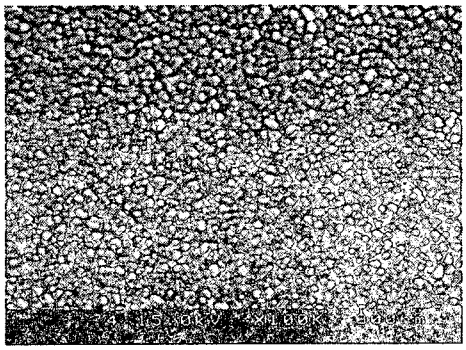
(d) 500℃ cross-section

**Fig. 3.** SEM micrographs of $TiO_2$ thin films (a)room temperature (b)300℃ (c)500℃ (d)500℃ cross-section

그림 3은 온도별로 열처리한 박막의 표면을 SEM을 통해 관찰하였다. 그림 3(a)~(b)는 $TiO_2$에 양을 50%로 일정하게 하고 온도를 (a)상온, (b)300℃, (c)500℃로 열처리한 것이다. 그리고 각 온도별로 열처리 시간을 30min.으로 하였다. 상온에서의 제작한 박막의 입자의 크기는 약 10nm 정도이고 300℃에서 열처리한 입자는 30nm 그리고 500℃에서 열처리한 입자의 크기는 60nm정도였다. 열처리 온도가 높을수록 $TiO_2$ 입자 및 크기가 균일하게 커짐을 알 수 있다. 하지만 (c)500℃에서는 입자와 입자사이의 기공이 넓음을 알 수 있었다. 그림(d)는 500℃로 열처리한 $TiO_2$박막의 단면도를 관찰한 것인데 박막의 두께는 약 270nm이고 입자의 크기는 약 60nm정도로 균일한 입자가 관찰되었다.




(a) 40%



(b) 50%

Fig. 4. SEM micrographs of thin films vs. amount of $TiO_2$ (a)40% (b)50%

그림 4는 열처리 온도를 일정하게 하고 농도에 대한 $TiO_2$ 입자의 크기 및 표면을 SEM을 통해 관찰하였다. 그림 4(a), (b)는 농도가 각각 40, 50% 이며 열처리 온도는 300℃, 30min. 정도로 하여 박막의 표면을 관찰한 것이다. 그림 4(a) 40%의 경우에는 입자의 크기가 20nm정도이고 50%의 경우 40nm의 입자크기를 보였다. 열처리 온도를 조절할 때 보다 고정된 온도에서 농도를 조절함으로써 $TiO_2$ 입자의 크기를 균일하게 할 수 있었다.

## 4. 결 론

기존 방식과는 달리 제3의 합성물인 산증식제(BTSPC)와 광개시제 및 $Ti(OR)_4$를 적절히 혼합하여 $TiO_2$ 입자를 가지는 박막을 형성하였다. 이렇게 상온에서 형성된 박막의 표면구조를 AFM을 통해 관찰한 결과 입자의 크기가 농도에 따라 100nm에서 30nm정도로 작아짐을 확인하였다. 또한 열처리 온도에 따라 표면구조를 관찰한 결과 상온에서 제작한 입자의 크기가 약 30nm정도이고 500℃ 열처리한 입자는 70nm정도이며 입자사이의 기공이 많았다. 그리고 농도에 따라 입자의 크기를 확인 한 결과 $TiO_2$ 40%를 300℃에서 1시간 열처리 한 경우의 입자 크기가 20nm정도이면 균일한 입자의 크기를 가지고 있었다. 따라서 열처리온도를 조절할 때 보다 농도를 조절함으로써 쉽게 $TiO_2$ 입자의 크기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 균일한 입자를 가질 수 있었다.

## 참고 문헌


[1] Jiaguo Yu, Xiujian Zhao, Qingnan Zhao, J. Materials Sci. Lett. 19, 1015-1017, 2000

[2] Dongshe Zhang, Weibo Wang, Yao Liu, Xurui Xiao, Wei Zhao, Baowen Zhang, Yi Cao, J. Photochemisty and Photobiology A:Chemistry 135, 235-240, 2000

[3] Jing Zhang, Bo-jie Wang, Xin Ju, Tao Liu, Tian-dou Hu, polymer, 42, 3697-3702, 2001

[4] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C:Photochem. Rev. 1, 1, 2000

[5] Jimmy C. Yu, Jiaguo Yu, Jincai Zhao, Appl. Catalysis B: Environmental , 36, 31-43, 2002

[6] 정재훈, 조종래, 손세모, 정수태, "Dry sol-gel, 법에 의한 $TiO_2$ hybrid 박막의 광학특성 및 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집 vol. 2, No. 1, 315-318, 2001

[7] 정재훈, 조종래, 문정오, 양종헌, 문병기, 손세모, 정수태, "$TiO_2$ 나노합성물에서 Dye의 광열화 특성", 한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집, vol. 14, No. 1, 517-520, 2001