

## 졸-겔 침지코팅법으로 제조된 TiO<sub>2</sub> 박막의 구조적 · 광학적 특성

김동진 · 이학준 · 한성홍<sup>†</sup>

울산대학교 수학과 물리기술학부

Ⓣ 680-749 울산시 남구 무거 2동 산 29번지

김의정

울산대학교 청정기술화학공학부

Ⓣ 680-749 울산광역시 남구 무거2동 산29번지

(2001년 12월 10일 받음, 2002년 4월 9일 수정본 받음)

축매로 사용한 HCl의 농도를 달리하여 TiO<sub>2</sub> 졸(T1-0.7N, T2-2.0N)을 제조하고, 졸-겔 침지코팅법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하였으며, 각 박막의 열처리 온도에 따른 박막의 구조적 및 광학적 특성을 측정 · 분석하였다. X-선 회절분석 결과 T1 박막의 경우, 400~800°C의 열처리 온도에서는 아나타제 결정상을 나타내었고, 1000°C에서는 루타일 결정상을 나타내었다. T2 박막의 경우, 루타일 결정상이 보다 낮은 열처리 온도인 800°C에서 나타났다. 그리고 박막의 결정성은 T2 박막이 T1 박막보다 우수하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 결정 크기는 증가하였으며, T2 박막의 경우 아나타제 결정의 크기는 T1 박막보다 크며 루타일 결정의 크기는 작은 것으로 측정되었다. 박막의 표면 상태는 루타일 결정상을 지닌 박막이 아나타제 결정상을 지닌 박막보다 치밀하게 형성되어졌고, 이러한 현상은 T2 박막에서 보다 뚜렷하게 나타났다. 1000°C에서 열처리한 박막은 300~700 nm의 파장영역에서 결정상 전이에 의한 밴드갭 에너지의 변화와 박막의 조성변화로 인한 흡수의 발생, 그리고 입자의 크기 증가에 의한 산란효과로 투과율의 감소를 초래하였다. 제조된 박막의 굴절률은 열처리 온도가 증가할수록 증가하였으며, 두께와 porosity는 감소하였다. 또한 T2 박막의 굴절률은 T1 박막보다 높았고, porosity는 낮았다.

주제어 : sol-gel method, TiO<sub>2</sub> film, dip coating, calcination temperature, crystal structure.

### I. 서 론

가시광선에서 근자외선 영역의 스펙트럼에서 높은 투과율과 굴절률을 가지는 물질인 TiO<sub>2</sub>는 화학적 안정성이 뛰어나 광학박막에서 코팅 재료로 광범위하게 사용되어져 왔다.<sup>[1,2]</sup> TiO<sub>2</sub> 박막의 광학적 이용에 대한 연구는 다양하게 이루어져 왔으며, 광필터,<sup>[3]</sup> 가스센서,<sup>[4]</sup> 세라믹막,<sup>[5]</sup> 광도파로,<sup>[6]</sup> 광촉매<sup>[7]</sup> 등으로의 응용이 시도되었다. TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하는 방법으로는 전자총을 이용한 진공증착(e-beam evaporation),<sup>[8]</sup> 스퍼터링(sputtering),<sup>[9]</sup> 화학기상증착(CVD),<sup>[10]</sup> 졸-겔법(sol-gel method)<sup>[11]</sup> 등이 있다. 그 중 졸-겔법은 박막의 조성비 조절이 용이하고 공정과정을 상온에서 실시할 수 있으며, 대면적 코팅이 가능하고, 복잡한 장치가 필요치 않아 경제적인 장점을 지니고 있어 산화막을 제작하는데 유용한 기술 중에 하나로 주목받고 있다.<sup>[12,13]</sup> 특히, 졸-겔법은 유리를 포함한 다양한 종류의 기판에 얇고 투명한 다층 산화물 박막을 제작하는데 있어서 매우 용이한 방법이며, 다양한 분야에 적용되어져 왔다.<sup>[14]</sup>

TiO<sub>2</sub> 박막의 결정상은 아나타제(anatase), 루타일(rutile), 브루카이트(brookite)의 세 가지 형태로 존재하며, 그 중 가장 안정한 상태가 루타일이다. 이러한 TiO<sub>2</sub> 박막의 결정상은 열처리 과정에 의해서 비정질상태로부터 아나타제 결정상으로, 아나타제 결정상으로부터 루타일 결정상으로 상전이가 일어날

수 있다. 또한 이러한 현상은 졸 제조시 사용한 출발물질과 용매, 축매 등에 따라 다르게 나타난다.<sup>[11,11]</sup>

최근 졸-겔법에 의한 TiO<sub>2</sub> 박막의 다양한 제작조건에 따른 물성 연구에 대한 관심이 모아지고 있다. Ohya<sup>[15]</sup> 등은 졸-겔 침지코팅법에 의해 제작한 TiO<sub>2</sub> 박막의 출발물질의 함량과 열처리 조건에 따른 결정화 특성과 미세구조 개선에 대해 연구하였다. 그리고 Negishi와 Takeuchi<sup>[16]</sup>는 첨가제로 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol)을 사용하여 TiO<sub>2</sub> 코팅용액을 제조하고, 제작한 박막의 열처리 온도에 따른 결정성, 구조형태, 비표면적 등에 관하여 연구하였다. 또한 Nishide<sup>[17]</sup> 등은 축매제로 질산(HNO<sub>3</sub>)을 사용하여 졸-겔 공정에 의해 TiO<sub>2</sub> 코팅용액과 박막을 제작하고, 열처리 온도가 증가함에 따라 아나타제 결정상에서 루타일 결정상으로의 전이가 일어나며, 박막의 굴절률은 선형적으로 증가한다고 보고하였다. 이와 같이 졸-겔법에 의해 제작된 TiO<sub>2</sub> 박막은 졸 제조과정, 후처리 방법 등 제작 공정 조건에 따라 다양한 특성을 나타낸다.

본 논문에서는 졸-겔법에 의해 TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하고, 졸 제조시 사용한 축매의 농도와 후처리 과정인 열처리 온도가 이들 박막의 구조적, 광학적 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 먼저, 티타늄 알콕사이드를 출발물질로 하여 축매로 사용한 염산의 농도를 달리하여 T1과 T2의 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조하였고, TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하기 위해 침지코팅법을 사용하였으며, 박막의 결정화를 위해 열처리 과정을 거쳤다. 제작된 박막의 구조적 특성은 XRD 측정을 통해 열처리 온도와 축매의 함량

<sup>†</sup>E-mail: shhahn@mail.ulsan.ac.kr

에 따른 결정상을 확인하였고, 각 박막의 결정크기를 계산하였으며, SEM을 이용하여 표면상태를 관찰하였다. 그리고 UV-VIS 분광광도계를 이용하여 박막의 투과율 특성을 측정하였고, 각 박막의 굴절률과 porosity를 계산하였다.

## II. 실험 및 분석

졸-겔 침지코팅법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하기 위해서는 최적의 TiO<sub>2</sub> 졸을 제작하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조하기 위해 출발물질로는 titanium tetraisopropoxide(TTIP, Junsei Chemical Inc.)를 사용하였으며, 용매로는 isopropanol alcohol을 사용하였다. 그리고 hydrochloric acid(HCl)을 촉매로 사용하였고, 촉매의 농도에 따른 박막의 특성을 조사하기 위해 HCl의 농도를 0.7N와 2.0N로 달리하여 합성한 TiO<sub>2</sub> 졸 T1과 T2를 제조하였다. 제조한 졸의 혼합물비는 TTIP:isopropanol:HCl sol'sl = 1:26.5:1.5이었으며, 점도와 pH는 T1의 경우, 각각 1.8cP와 5.3이었고, T2의 경우, 각각 2.2cP와 3.3이었다.

졸-겔 침지코팅법에서 박막의 두께를 결정하는 가장 중요한 요소는 시편의 인상속도이다. 본 연구에서는 시편의 인상속도를 100 mm/min으로 일정하게 유지하여 일정한 두께를 가진 TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하였다. 그리고 고온에서 열처리한 박막의 특성을 조사하기 위해 기판으로는 quartz glass(50×20 mm)를 사용하였고, 코팅 전에 알코올과 아세톤, 3차 증류수 등으로 세척하였다. 박막의 두께를 증가시키기 위해 3회 반복 코팅을 실시하였으며, 계면생성 방지를 위해 100°C에서 30분 동안 건조과정을 반복하였다. 건조가 끝난 열처리전의 박막 두께는 약 400nm였다. 그리고 열처리 온도에 따른 TiO<sub>2</sub> 박막의 특성을 조사하기 위하여 같은 두께로 제작된 박막을 5°C/min의 승온속도로 승온 시킨 후 400~1000°C의 범위에서 1시간동안 열처리하였다. 이 때 열처리에 의한 두께 감소는 온도가 높을수록 더 크게 나타나고, 박막 T1과 박막 T2의 경우 같은 열처리 온도에서 거의 같은 두께 감소를 보였다. 감소된 박막의 두께는 320~350nm 정도였다.

박막의 결정상은 X-선 회절분석(Philips PW3710, CuKα)을 이용하였고, 측정된 회절 패턴으로부터 Scherrer equation을 이용하여 TiO<sub>2</sub> 박막의 결정 크기를 계산하였다.<sup>[18]</sup> Scherrer equation은 다음과 같다.

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

여기서,  $L$ 은 TiO<sub>2</sub> 박막의 결정 크기이고,  $k$ 는 상수(=0.94),  $\lambda$ 는 X-선의 파장(CuKα = 1.5406 Å),  $\beta$ 는 실제 반치폭,  $\theta$ 는 peak 중심의 회절 각도이다. 그리고 불균일한 변형력에 의한 영향은 무시하였으며, XRD 장비의 기계적 선폭은 제외되었다. 박막의 표면 상태와 미세 입자 크기는 주사전자현미경(Hitachi S-4200)을 이용하여 분석하였으며, 수직방향의 투과율은 UV/VIS 분광광도계(HP 8453)를 사용하여 파장 300~1000 nm 영역에서 측정하였다. 박막의 굴절률은 포락선 방법을 이용하여 계산하였다. 박막이 균질하다고 가정하고 측정한 투과율 그래

프로부터 극대값과 극소값을 Cauchy 분산식으로 곡선 맞춤하여 각 극값을 연결한 후, 투과율 그래프를 둘러싸는 포락선을 구하여 파장에 대한 굴절률  $n(\lambda)$ 을 계산하였다.<sup>[19]</sup>

$$n(\lambda) = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n(\lambda)_0^2 n(\lambda)_s^2}} \quad (2)$$

$$S = \frac{1}{2} (n(\lambda)_0^2 + n(\lambda)_s^2) + 2n_0 n_s \frac{T(\lambda)_{\max} - T(\lambda)_{\min}}{T(\lambda)_{\max} \times T(\lambda)_{\min}} \quad (3)$$

여기서  $n_0$ 는 공기의 굴절률,  $n_s$ 는 박막의 굴절률,  $T_{\max}$ 는 최대값을 잇는 포락선,  $T_{\min}$ 는 최소값을 잇는 포락선이다. 마지막으로 박막의 porosity는 다음 식을 사용하여 계산하였다.<sup>[20]</sup>

$$Porosity = \left( 1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right) \times 100(\%) \quad (4)$$

여기서  $n_d$ 는 pore-free한 박막의 굴절률( $n_d = 2.52$ <sup>[21]</sup>)이며,  $n$ 은 porous한 박막의 굴절률이다.

## III. 결과 및 논의

### 3.1. 구조적 특성

그림 1과 그림 2는 대기 분위기의 furnace를 사용하여 400~1000°C의 온도에서 1시간 동안 열처리한 T1 박막과 T2 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림에서 2θ가 20~35°인 영역의 넓은 회절패턴은 수정 유리의 X-선 연속특성곡선을 나타낸다. 그림 1에서 보는 바와 같이 400°C에서 열처리한 T1 박막의 경우, XRD 분석 결과 아나타제 결정상을 보였으며, 800°C로 열처리 온도를 증가시킨 결과 아나타제 결정상의 피크가 증가하는 것으로 보아 T1 박막의 결정성이 개선되었음을 알 수 있다. 그리고 1000°C에서 열처리한 경우, 아나타제 결정상의 피크는 감소하였으며 루타일 결정상의 피크가 나타났다. 이러한 현상은 1000°C의 열처리 온도에서 T1 박막은 아나타제에서 루타일 결정상으로 상전이가 일어남을 확인시켜주는 것이며, 1000°C 이상으로 열처리하였을 경우 아나타제 결정상 피크는 거의 사라졌다. 그림 2에 나타낸 T2 박막의 경

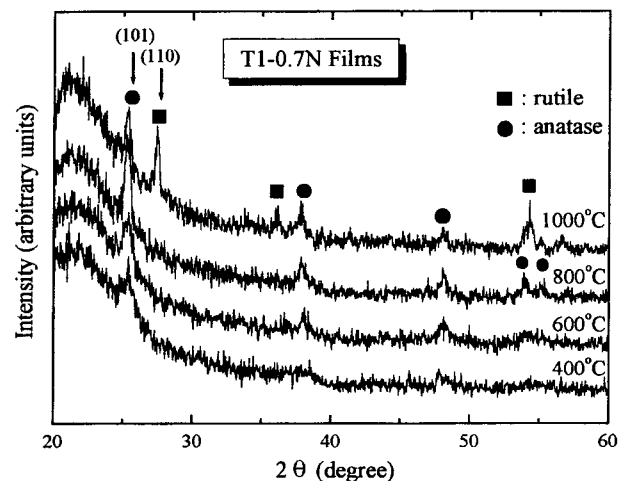


그림 1. 각 온도에서 1시간 동안 열처리한 T1 박막의 XRD 패턴.

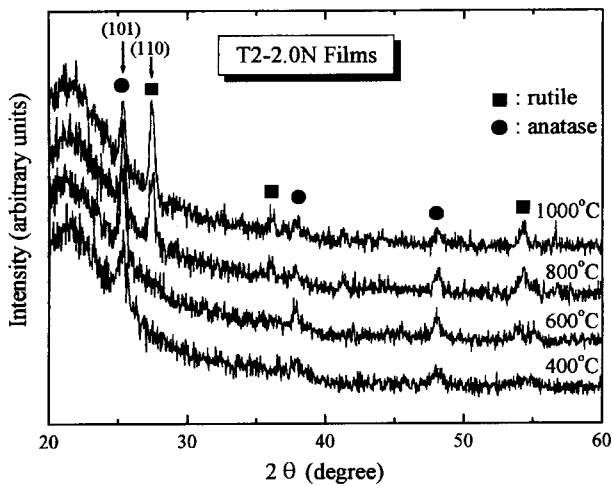


그림 2. 각 온도에서 1시간 동안 열처리한 T2 박막의 XRD 패턴.

우, 400°C와 600°C에서 열처리한 TiO<sub>2</sub> 박막의 XRD 분석 결과 아나타제 결정상을 나타내었으며, T1 박막의 경우와 비교하여 볼 때 결정성이 우수함을 알 수 있다. 열처리 온도를 800°C로 증가시킨 결과 아나타제 결정성이 더욱 개선되었고 동시에 루타일 결정상이 나타났다. 그리고 1000°C의 열처리 온도에서는 아나타제 결정상은 감소하고 루타일 결정상이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 T1 박막의 경우와 비교해 볼 때 보다 낮은 온도에서 루타일 결정상이 형성됨을 알 수 있는 것으로 T2 박막을 제작하기 위한 T2 졸의 제조 시 사용한 염산 촉매의 농도가 증가하면서 촉매에 의한 결정상 전이가 촉진되어 발생한 결과라고 판단된다. 이와 같이 TiO<sub>2</sub> 박막의 결정상 전이 온도는 사용한 촉매의 농도에 의존하는 것을 알 수 있다.

표 1은 T1과 T2 박막의 열처리 온도에 따른 결정 크기를 XRD 결과에서 아나타제(101) 결정상의 주피크( $2\theta = 25.3^\circ$ )와 루타일(110) 결정상의 주피크( $2\theta = 27.4^\circ$ )를 사용하여 계산한 것으로, 열처리 온도가 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 박막의 결정 크기는 계속적으로 증가하였다. T1 박막의 경우, 열처리 온도가 400°C에서 1000°C로 증가함에 따라 TiO<sub>2</sub> 박막의 아나타제 결정 크기는 10 nm에서 34 nm로 3.4배 정도 증가하였으며, 1000°C에서의 루타일 결정 크기는 42 nm이었다. T2 박막의 경우, 열처리 온도가 증가함에 따라 아나타제 결정 크기는 21 nm에서 39 nm로 약 1.9배 증가하였으며, 800°C와 1000°C에서의 루타일 결정 크기는 30 nm와 37 nm이었다. T1 박막의 경우와 비교하여 볼 때 아나타제 결정의 크기는 큰 것으로 나

타났고, 루타일 결정의 크기는 작은 것으로 나타났다. 그리고 1000°C에서의 루타일 함량은 T1의 경우가 T2의 경우보다 많았다.

그림 3은 각 온도에서 열처리한 T1 박막과 T2 박막의 표면을 전자주사현미경(SEM)을 사용하여 측정된 것으로 제작된 박막이 균일하게 형성되었음을 확인할 수 있다. 그림 3의 (a)와 (e)는 T1 박막과 T2 박막을 400°C로 열처리 한 것으로 2차 입자를 구별하기 어려우나 T2 박막에서 보다 확실한 입자의 뭉침이 보인다. 그림 3의 (b)와 (f)에서, 600°C로 열처리한 T1 박막과 T2 박막은 각각 20~30 nm, 30~40 nm 크기의 2차 입자로 구성되어 있다. T1 박막은 T2 박막에 비하여 2차 입자의 뭉침 정도가 적은 것을 확인할 수 있다. 열처리 온도를 800°C로 증가시켜 T1 박막과 T2 박막을 열처리하였을 경우(그림 3의 (c), (g)), 두 박막 모두 2차 입자의 뭉쳐진 상태가 뚜렷하게 관찰되었다. 그리고 T1 박막은 40~60 nm 크기의 2차 입자로 구성되어 있으며 T2 박막은 70~120 nm 크기의 2차 입자들로 구성되어 있다. 또한 T2 박막이 T1 박막보다 매우 조밀하고 균일함을 확인할 수 있고, 뭉쳐진 입자들의 형태가 구형이 아님을 볼 수 있다. 그림 3의 (d)와 (h)에서, T1 박막의 경우 2차 입자의 크기가 80~150 nm 정도이며 박막의 조밀도는 더욱 개선되었다. T2 박막의 경우 2차 입자를 관찰하기 어렵고, 박막의 대부분이 하나의 덩어리로 뭉쳐진 것처럼 보인다. 이 같은 현상은 높은 열처리 온도에 의해서 각 박막이 소결 되어 표면 상태가 변화한 것으로 생각된다. 그리고 열처리 후 박막의 표면 상태는 촉매로 사용한 염산의 농도에 따라서 차이를 나타냄을 알 수 있다.

### 3.2. 광학적 특성

그림 4와 5는 각 온도에서 1시간 동안 열처리한 TiO<sub>2</sub> 박막을 UV-VIS 분광광도계를 이용하여 300~1000 nm 영역의 파장영역에서 투과율을 측정된 것이다. 모든 박막의 투과율 곡선에서 박막의 간섭에 의한 효과를 볼 수 있으며, 간섭효과에 의한 그래프의 진폭은 열처리 온도가 증가할수록 증가함을 확인할 수 있다. 이것으로 열처리 온도가 높아짐에 따라 박막의 굴절률은 증가하고 두께는 감소함을 알 수 있다. 1000°C의 열처리에 의해서 제작된 루타일 TiO<sub>2</sub> 박막의 흡수단은 400~800°C의 열처리에 의해 제작된 아나타제 TiO<sub>2</sub> 박막의 흡수단보다 긴 파장영역에서 나타남을 볼 수 있다. 이러한 현상은 아나타제 결정상에서 루타일 결정상으로 상전이가 일어나면서 TiO<sub>2</sub> 박막의 밴드갭 에너지가 변한 것으로 판단된다. 그림 4의 T1박막에서 주목할만한 것은 1000°C에 의해 열처리 된 박막의

표 1. 열처리 온도에 따른 각 박막의 결정 크기

Calcination Temp. (°C)	T1 (0.7N)			T2 (2.0N)		
	Anatase size (nm)	Rutile size (nm)	Rutile percent (%)	Anatase size (nm)	Rutile size (nm)	Rutile percent (%)
400	10			21		
600	14			26		
800	23			38	30	25
1000	34	42	79	39	37	71

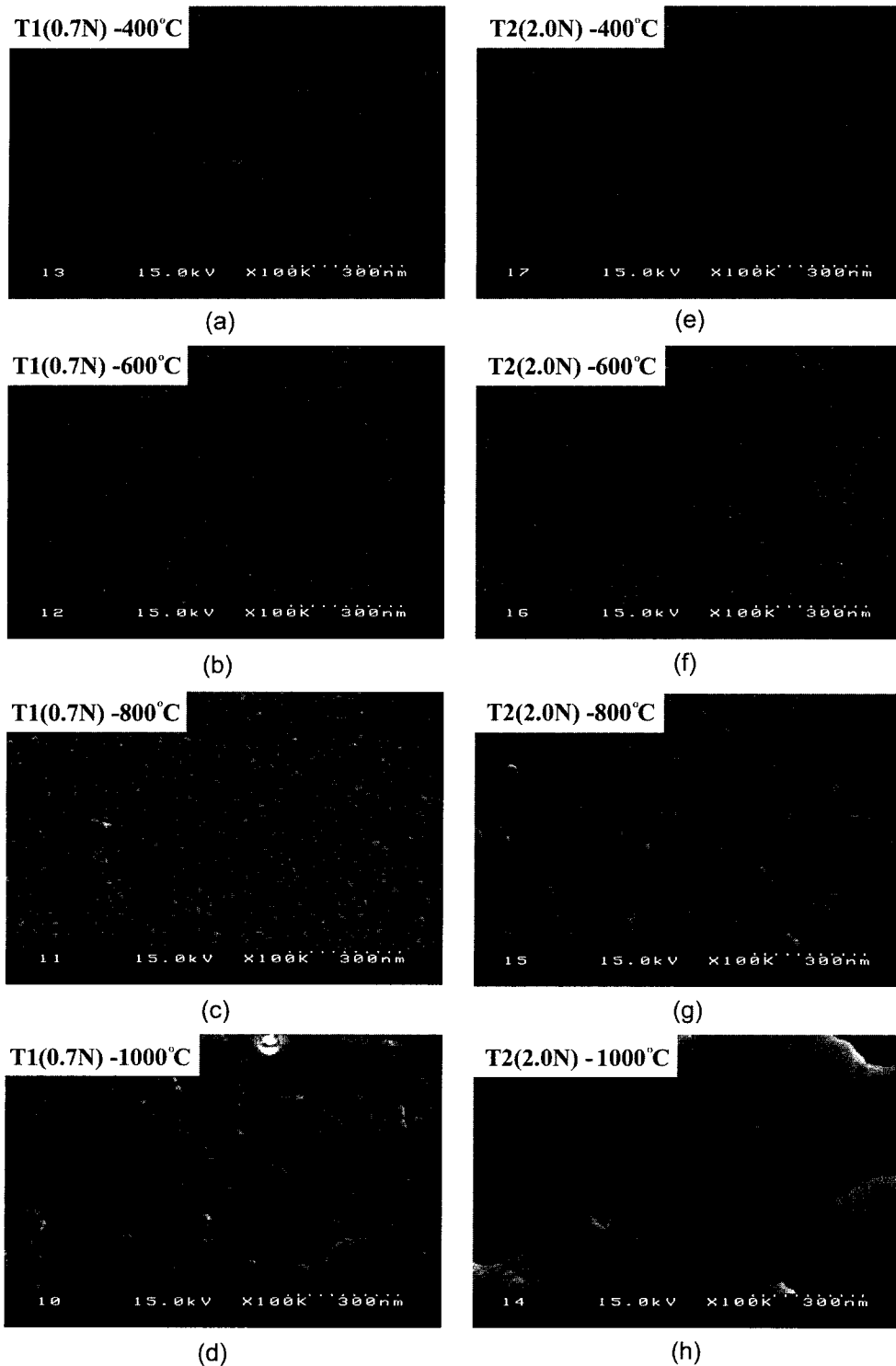


그림 3. 각 온도에서 1시간 동안 열처리한 T1, T2 박막의 SEM 사진: (a) T1-400°C; (b) T1-600°C; (c) T1-800°C; (d) T1-1000°C; (e) T2-400°C; (f) T2-600°C; (g) T2-800°C; (h) T2-1000°C.

투과율이 300~700 nm의 파장영역에서 급격히 감소하는 것을 볼 수 있고, 박막의 상태는 반투명한 상태로 변화하였다. 이러한 결과는 아나타제에서 루타일 상으로 전이됨에 따라 박막 내에서의 흡수가 발생한 것으로 판단되며, 고온의 열처리 온도에 의해 유기물이 열분해 됨으로써 TiO<sub>2</sub> 박막 구조의 비양론화 형

성에 의해 기인한 결과로 추정된다. 또한 박막내의 입자 크기 증가에 의한 산란 효과 역시 주된 원인으로 판단된다. 그림 5의 T2 박막의 경우 이러한 현상은 보다 낮은 온도인 800°C에 서부터 나타나게 되는데 이는 사용한 촉매제인 염산의 농도가 높음으로 인해서 박막의 상전이와 표면 상태에 미치는 영향이

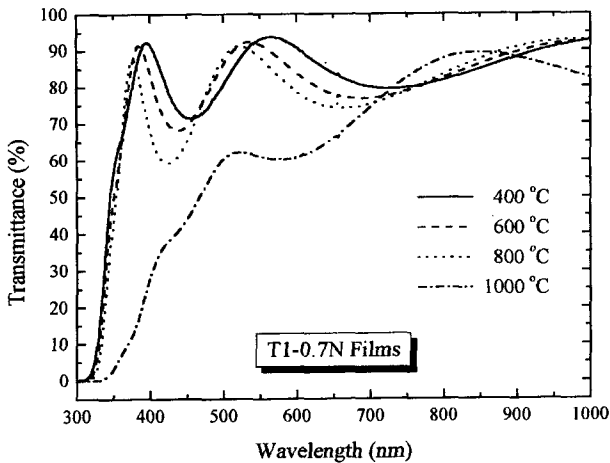


그림 4. 열처리 온도에 따른 T1 박막의 투과율 특성.

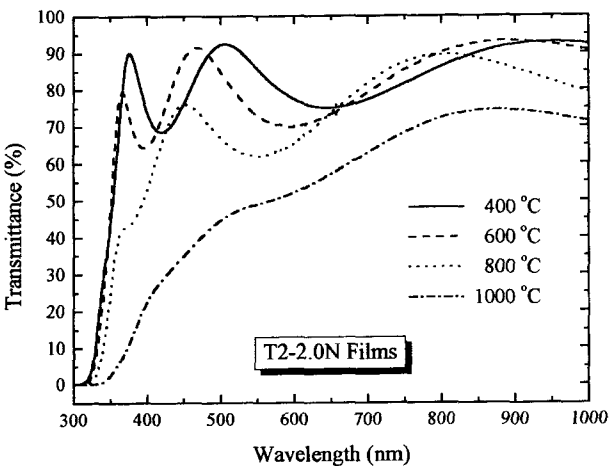


그림 5. 열처리 온도에 따른 T2 박막의 투과율 특성.

보다 낮은 열처리 온도에서 일어남을 알 수 있다. TiO<sub>2</sub> 박막의 굴절률은 앞에서 측정된 투과율 스펙트럼 결과를 토대로 포락선 방법을 이용하여 400~800°C의 온도에서 열처리된 각 박막에 대하여 계산하였다. 또한 계산된 굴절률 값을 이용하여 박막의 porosity를 계산하였으며, 표 2에 그 결과를 각각 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 T1 박막은 2.00~2.16으로, T2 박막은 2.06~2.25로 굴절률이 증가함을 볼 수 있고, porosity는 T1 박막과 T2 박막이 각각 44에서 31%로, 39에서 24%로 감소함을 확인할 수 있었다. 이것은 열처리 동안 박막내의 기공이 사라지고 조밀도가 개선된 것으로 판단된다. 1000°C의 열처리 온도에서는 아나타제 결정상에 비하여 상대적으로 높은 굴절률을 가진 루타일 결정상으로 전

표 2. 열처리 온도에 따른 각 박막의 굴절률과 porosity

Calcination Temp. (°C)	Refractive Index		Porosity(%)	
	T1 (0.7N)	T2 (2.0N)	T1 (0.7N)	T2 (2.0N)
400	2.00	2.06	44	39
600	2.05	2.18	40	30
800	2.16	2.25	31	24

이됨에 따라 박막의 굴절률은 더욱 증가할 것으로 예상된다. T1 박막보다 T2 박막이 굴절률도 높고 porosity도 적은 것을 알 수 있는데 이는 앞의 SEM 측정결과로부터 예상된 결과였으며 촉매제의 농도가 증가할수록 박막의 굴절률이 증가하고 보다 조밀한 박막을 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

#### IV. 결 론

본 논문에서는 졸-겔 TiO<sub>2</sub> 박막의 제작과 이들 박막의 열처리 온도에 따른 구조적·광학적 특성을 연구하기 위해 촉매인 염산의 농도를 0.7N(T1)과 2.0N(T2)로 한 TiO<sub>2</sub> 졸을 제조하고, 졸-겔 침지코팅법으로 TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하였다. 출발 물질로 티타니아 알콕사이드를 사용하여 제작된 TiO<sub>2</sub> 박막들은 제작조건에 따라 다양한 물리적 특성을 나타내었다. 제작된 각 박막을 400~800°C의 온도에서 1시간 동안 열처리한 후 XRD 분석을 실시한 결과 T1 박막은 800°C 이하에서 아나타제 결정상을 나타내었으며, 1000°C 이상에서는 루타일 결정상을 나타내었다. 반면, T2 박막은 아나타제 결정상이 열처리 온도가 600°C이하 일 때 나타났고, 루타일 결정상은 800°C 이상 일 때 나타났다. 이와 같이 촉매인 염산의 농도에 따라 결정상의 전이 온도가 달라짐을 확인할 수 있었다. 박막의 결정 크기는 T1 박막의 경우, 아나타제 결정상의 결정 크기가 열처리 온도가 400~1000°C로 증가함에 따라 10 nm에서 34 nm로 3.4배 증가하였으며, 루타일 결정상의 결정 크기는 42 nm로 나타났다. T2 박막의 경우, 아나타제 결정상의 결정 크기는 21 nm에서 39 nm로 약 1.9배 증가하였고, 루타일 결정상의 결정 크기는 30 nm와 37 nm로 나타났다. 아나타제 결정상의 결정 크기는 T1 박막보다 T2 박막이 크게 나타났으며, 루타일 결정상의 결정크기는 T1 박막이 T2 박막보다 크게 나타났다. 일차입자가 뭉쳐져서 형성된 이차입자는 600°C에서 T1 박막이 20~30 nm, T2 박막이 30~40 nm이었으며, 1000°C에서는 약 5배정도 증가하였다. 더욱이 이차입자는 일그러진 모양을 띄고 박막은 더욱 조밀하였으며, T1 박막보다 T2 박막이 더욱 뚜렷한 입자의 뭉침을 보였다. 1000°C에서 열처리한 T1, T2 박막의 투과율은 박막의 결정상과 조성이 변화함으로써 발생한 흡수와 박막내의 결정 크기 증가에 의한 산란 효과로 인해 300~700 nm 파장영역에서 급격히 감소하였다. 열처리 온도가 400°C에서 800°C로 증가함에 따라 박막의 굴절률은 T1 박막의 경우 2.00에서 2.16으로, T2 박막의 경우 2.06에서 2.25로 증가하였다. 그리고 박막의 porosity는 박막의 수축과 치밀화로 인해 44%에서 31%로, 39%에서 24%로 각각 감소하였다. 본 연구결과로부터, 티타니아 알콕사이드를 사용하여 졸-겔 침지코팅법으로 제작한 TiO<sub>2</sub> 박막의 구조적, 광학적 특성은 열처리 온도와 밀접한 관계가 있으며, 사용한 촉매제의 농도에 따라 다양한 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2001년 울산대학교의 연구비에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

- [1] H. Bach and D. Krause, *Thin Films on Glass* (Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1997), Chapter 4.
- [2] H. Hiroshi and K. Takao, "Structure of TiO<sub>2</sub> sol-gel coatings," in *Sol-Gel Optics II*, John D. Mackenzie, Ed., Proc. SPIE, vol. 1758, pp. 67-76, 1992.
- [3] H. Köstlin, G. Frank, G. Hebbinghaus, H. Auding, and K. Denissen, "Optical filter on linear halogen-lamps prepared by dip-coating," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 218, pp. 347-353, 1997.
- [4] M. Ferroni, M. C. Carotta, V. Guidi, G. Martinelli, F. Ronconi, M. Sacerdoti, and E. Traversa, "Preparation and characterization of nanosized titania sensing film," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 77, pp. 163-166, 2001.
- [5] Y. Yan, S. R. Chaudhuri, and A. Sarkar, "Synthesis, characterizations, and optical properties of stacked porous thin films derived from sol-gel process," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 4, pp. 1061-1065, 1996.
- [6] C. Coutier, M. Audier, J. Fick, R. Rimet, and M. Langlet, "Aerosol-gel preparation of optically active layers in the system Er/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>," *Thin Solid Films*, vol. 372, pp. 177-189, 2000.
- [7] A. Fujishima, Tata N. Rao, and D. A. Tryk, "TiO<sub>2</sub> photocatalysts and diamond electrodes," *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 28, pp. 4683-4690, 2000.
- [8] Y. L. Wang and K. Y. Zhang, "Study of the growth morphology of TiO<sub>2</sub> thin films by AFM and TEM," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 140, pp. 155-160, 2001.
- [9] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, and H. Hosono, "Photocatalytic TiO<sub>2</sub> thin film deposited onto by DC magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 392, pp. 338-344, 2001.
- [10] H. Y. Ha, S. W. Nam, T. H. Lim, I. H. Oh, and S. A. Hong, "Properties of TiO<sub>2</sub> membranes prepared by CVD of titanium tetraisopropoxide," *J. Memb. Sci.*, vol. 111, pp. 81-92, 1996.
- [11] L. Hu, T. Yoko, H. Kozuka, and S. Sakka, "Effect of solvent on properties of sol-gel-derived TiO<sub>2</sub> coating films," *Thin Solid Films*, vol. 219, pp. 18-23, 1992.
- [12] C. J. Brinker, G. L. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashlet, "Fundamentals of sol-gel dip coating," *Thin Solid Films*, vol. 201, pp. 97-108, 1991.
- [13] 정재완, 이승걸, 오범환, 이일항, "제작조건에 따른 졸-겔 복합 실리카 박막의 광학적 성질 변화," 한국광학회지, 제11권 4호, pp. 255-260, 2000.
- [14] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, Chr. Trapalis, and G. Kordas, "Optical properties of very thin (<100 nm) sol-gel TiO<sub>2</sub> films," *Thin Solid Films*, vol. 323, pp. 188-193, 1998.
- [15] Y. Ohya, J. Mishina, T. Matsuda, T. Ban, and Y. Takahashi, "Crystallization and microstructure development of sol-gel-derived titanium dioxide thin films with single and multiple layers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 10, pp. 2601-2606, 1999.
- [16] N. Negishi and K. Takeuchi, "Structural changes of transparent TiO<sub>2</sub> thin films with heat treatment," *Mater. Lett.*, vol. 38, pp. 150-153, 1999.
- [17] T. Nishide, M. Sato, and H. Hara, "Crystal structure and optical properties of TiO<sub>2</sub> gels and films prepared from Tiedta complexes as titania precursors," *J. Mater. Sci.*, vol. 35, pp. 465-469, 2000.
- [18] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-wesley, Notre Dam, USA, 1978), Chapter 9.
- [19] J. C. Manifacier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, "A simple method for the determination of the optical constants n, k and thickness of a weakly absorbing thin film," *J. Phys. E*, vol. 9, pp. 1002-1004, 1976.
- [20] B. E. Yoldas and P. W. Partlow, "Formation of broad band antireflective coatings on fused silica for high power laser applications," *Thin Solid Films*, vol. 129, pp. 1-14, 1985.
- [21] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* (Wiley, New York, USA, 1976).

## Structural and optical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by Sol-Gel dip coating method

Dong Jin Kim, Hag Joon Lee, and Sung Hong Hahn<sup>†</sup>

*School of Mathematics and Applied Physics, University of Ulsan, Ulsan 680-749, KOREA*

<sup>†</sup>*E-mail: shhahn@mail.ulsan.ac.kr*

Eui Jung Kim

*School of Chemical Engineering and Clean Technology, University of Ulsan, Ulsan 680-749, KOREA*

(Received December 10, 2001 ; revised manuscript received April 9, 2002)

The TiO<sub>2</sub> coating solutions were synthesized with different concentrations (T1-0.7N, T2-2.0N) of hydrochloric acid used as catalyst, and TiO<sub>2</sub> thin films were prepared by sol-gel dip coating. Their structural and optical properties were examined as a function of calcination temperature. XRD results showed that T1 thin films calcined at 400~800°C had the anatase phase, while those calcined at 1000°C had the rutile phase. T2 thin films calcined at 400°C and 600°C had the anatase phase, with the rutile phase for calcination at 800°C. Crystallinity of T2 thin films was superior to that of T1 thin films. The crystallite size of TiO<sub>2</sub> thin films increased with increasing calcination temperature, and the crystallite size of anatase phase in T2 thin films was larger than that in T1 thin films, but the crystallite size of rutile phase in T2 thin films was smaller. The surface morphology of the films showed that the films were formed more densely in the rutile phase than in the anatase phase, this phenomenon appeared conspicuously in T2 thin films. The transmittance of the samples with thin films on quartz glass calcined at 1000°C was significantly reduced at wavelength range about 300~700 nm due to the increased absorption originating from the change of crystallite phase and composition of the films and the scattering effect originating from increasing crystallite size. The refractive index of TiO<sub>2</sub> thin films increased, and hence the film thickness as well as the porosity of TiO<sub>2</sub> thin films decreased with increasing calcination temperature. Furthermore, the refractive index of T2 thin films was higher than T1 thin films, and porosity of T2 films was lower.

*Classification codes* : OM.010, OM.020.