

자체중합형 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 이용한 기능성 막의 제조

글 _ 박원규, 김수룡*, 김태현**
 배재대학교, *한국세라믹기술원, **(주) 디오

1. 서론

최근 들어 환경오염과 유가급등에 따라 친환경 재료 (eco-friendly material)와 신재생 에너지재료(renewable energy material)에 이용될 수 있는 산화물에 관한 연구들이 많이 이루어지고 있다. 이러한 산화물 재료중 하나인 산화티탄(TiO₂)은 공업재료로서 이미 우리 생활에 있어 빠져서는 안될 중요한 재료로, 이전부터 전자부품 적 층집캐패시터(MLCC; multi-layer Chip Capacitor) 주원료인 강유전체 재료 BaTiO₃ 합성 출발 원료로 사용되어 왔으며, 이외에도 페인트 도료 및 종이에서의 백색 충전제(filler), 화장품에서는 자외선 차단 재료등으로 흔하게 사용되어왔다¹⁾. 이후 80년대 들어와서 나노분말형 산화티탄(TiO₂)에서 광촉매효과로 불리는 Honda-후지시마 효과(Honda-Hujishima Effect)가 발견되면서, 이를 이용한 휘발성 유기 화합물(VOC ; Volatile Organic Compound) 분해하는 내오염특성과 초친수특성에 따른 자정효과(self-cleaning effect)와 방폭효과(anti-fogging effect)를 나타내는 등 실용성 있는 광촉매(photocatalyst)재료로 다시금 주목받으면서 그 특성 및 응용에 관한 연구들이 광범위하게 이루어지게 되었다²⁾. 또한 90년대 초반 그라첼(Gratzel)³⁾ 등이 산화티탄(TiO₂) 나노분말을 염료감응형 태양전지(DSSC ; Dye Sensitized Solar Cell) 양극(anode) 재료로 사용하여 10%가 넘는 에너지 변환 효율을 가진 염료감응형 태양전지를 제조 발표하면서 다시 한번 산화티탄(TiO₂) 나노분말은 신재생에너지 관련 재료로서 주

목받으면서 그 합성에 관한 연구가 최근까지 활발하게 이루어지고 있다. 근래 들어와서는 투명전도성 산화물 재료(TCO; Transparent Conductive Oxide)^{4,6)}, LED(Light Emitting Diode)⁷⁾와 능동형유기발광재료(AMOLED; Active Matrix Organic Light Emittted Diode)⁸⁾의 광출력을 높여주는 새로운 기능들이 연구되어지고 있다.

이와같이 다양한 기능을 지닌 산화티탄(TiO₂)은 용도에 따라서 (1) 나노분말 형태(nano powder type), (2) 나노 졸 형태 (nano sol type), (3) 막의 형태(film type)로 이용되며, 출발원료로는 염화물(TiCl₄)⁹⁾, 황화물(TiOSO₄)^{10,11)}, 티타늄알콕사이드(Ti(OR)₄)¹²⁾, 여기서 -OR은 알킬기를 말한다.)를 포함한 유기금속원료 등이 일반적으로 사용되고 있다. 이들중 유기금속원료의 하나인 티타늄 알콕사이드 원료(Ti(OR)₄)는 가수분해용 물과 반응 후 생성되어지는 부 생성물이 알콜로서 인체에 무독하며 비교적 작업이 용이하다는 점에서, 고순도 나노분말 및 막 제조의 전구체(precursor) 용액제조 및 나노졸 합성에 선호적으로 이용되어 왔다. 이와 같은 산화티탄(TiO₂) 나노졸의 합성 방법은 1975년 미국의 Yoldas가 처음으로 알루미늄 알콕사이드(Al(OR)₃, 여기서 -OR은 알킬기를 말한다.)원료를 이용하여 과상(bulk) 투광성 알루미늄 세라믹을 제조한 연구를 시작으로 이루어져왔으며, 산화지르코니아(ZrO₂) 및 산화티탄(TiO₂) 등의 다른 산화물에도 일부 적용되어왔다¹³⁾. 특히 산화티탄 나노졸 제조에 관한 기본적 연구는 Matsoukas's group¹⁴⁾에 의해 이루어졌으며 (Fig. 1), 필자 등도 일부 산화티탄

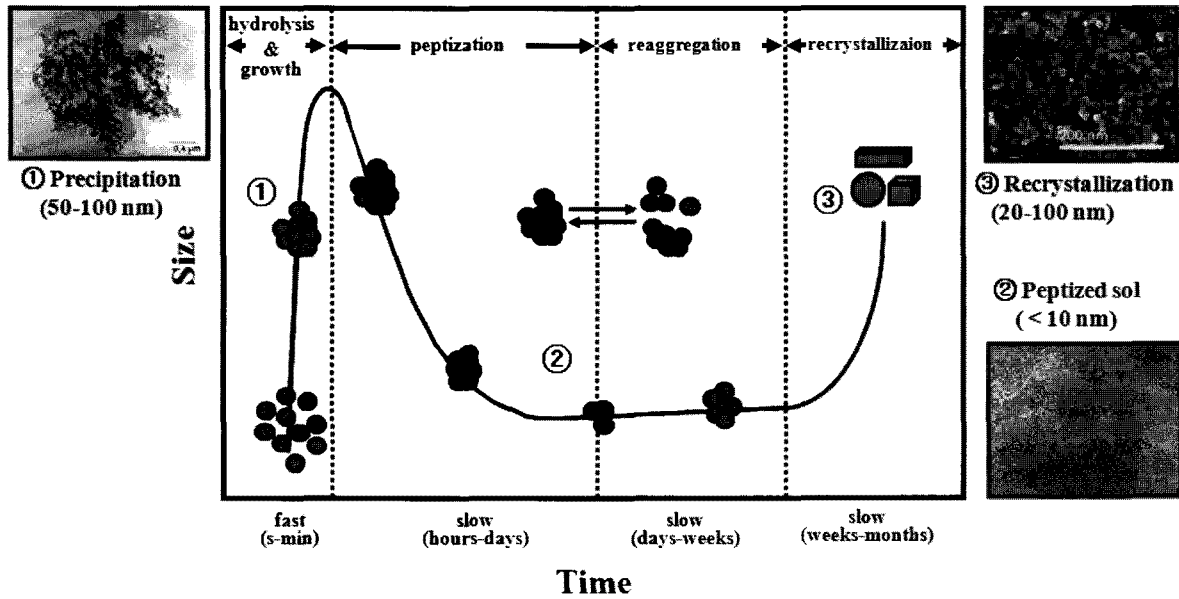


Fig. 1. Modified schematic depiction of the growth and peptization of TiO₂ colloids. Size and time are not drawn to scale.

(TiO₂) 나노졸 합성 조건에 대하여 발표하였다¹⁵⁾. 이러한 제조공정은 일반 졸겔공정에서처럼 정량적으로 계산된 소량의 가수분해용 물을 사용하여 침전 없이 전구체 졸을 제조하는 것이 아니라, 물(H₂O)을 과량으로 사용하며 이로 인해 침전되어진 수산화물(precipitated titanium hydroxide; Fig. 1의 ①사진)을 산적정(acid peptization)에 의해 과포화 용액이 만들어 짐과 동시에 용해도 차이에 의한 재용해 석출과정을 거쳐 수 nm에서 수십 nm 크기의 나노 산화물(TiO₂)이 현탁되어진 전구체(precursor) 졸(Fig. 1의 ②)이 만들어 진다. 이 전구체졸을 장기간 숙성시키거나 오토클레이브(autoclave)를 이용 수열처리하게 되면 재결정화(recrystallization)가 일어나고 이를 건조하게 되면 Fig. 1의 ③과 같이 20-100nm 크기의 균일하며 결정화도가 높은 아나타제형(Anatase type) 산화티탄(TiO₂) 나노분말이 얻어지며 이는 앞서 서술하였듯이 그라첼 등에 의해 염료감응형 태양전지 양극제조에 이용되고 있다³⁾.

그러나 상기조건으로 제조된 산화 티탄(TiO₂) 나노 졸에 함유되어있는 산화티탄(TiO₂)의 농도는 매우 낮아 그 응용에 제약이 있으며, 특히 이전 연구에서 제조되어진 산화티탄(TiO₂) 나노졸 경우에는 산화물 농도가 5wt% 이하로 막 형성시 유리 기판과의 부착성이 떨어지는 단점

이 있다. 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 10wt% 이상의 고농도로 제조하기 위해서는 출발 사용 원료 선택 및 공정 개선이 필요하며, 이에 필요한 조건에 대해서는 하기에 서술할 연구 결과를 참조하였으면 한다.

한편 산화티탄(TiO₂) 막 두께에 따라 (1) 100 nm 이하 박막(thin film), (2) 100 nm 부터 수 μm까지의 중간두께 막 (intermediate thickness film), (3) 수 μm 이상의 후막(thick film)이 응용분야에 따라 필요하게 된다. 따라서 본고에서는 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 합성, 이 전구체 나노졸을 이용하여, 산화티탄(TiO₂) 박막부터 후막까지 제조하는 과정과 그 물성에 대한 그동안의 연구 결과 및 응용 방법에 대하여 서술하는 것으로 한다.

2. 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 이용한 기능성 막들의 제조

2.1. 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노졸의 제조

본고에서 후술할 기능성 막 제조에 사용되는 자체중합형 산화티탄(TiO₂) 나노졸의 몇 가지 조성예를 Table 1에 나타낸다. 최종 산화티탄(TiO₂) 농도는 14wt%로 조정하였으며, 출발 원료로는 티타늄 에톡사이드(Titanium

Table 1. Solution Composition of 14 wt % TiO₂ Sol

Ti(C ₂ H ₅ OH) ₄ (mL)	H ₂ O (mL)	HNO ₃ (mL)	ReactionTime(H)	Viscosity(cps)	pH
25	33.7	1.0	20	62.4	1.51
"	"	1.5	18	611.9	1.2
"	"	1.5	20	12	1.33
"	"	2.0	15	76.8	1.07
"	"	2.0	20	7.2	1.10

Ethoxide; Ti(OC₂H₅)₄)를 사용하였다. 출발원료로서 에틸기(ethyl group)이외에 이소프로필기(iso-propyl group)

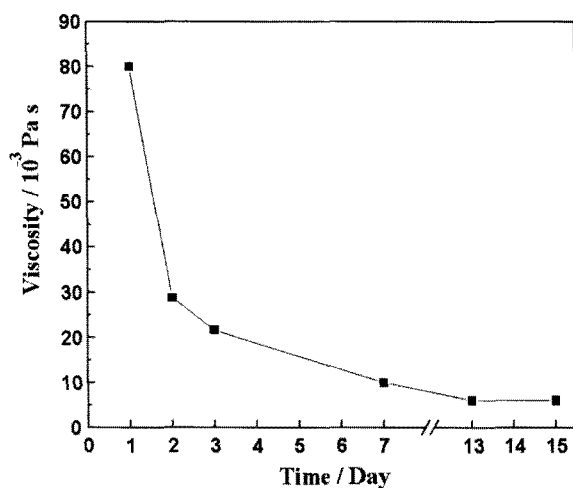


Fig. 2. Typical viscosity change of TiO₂ sol against aging time after reaction.

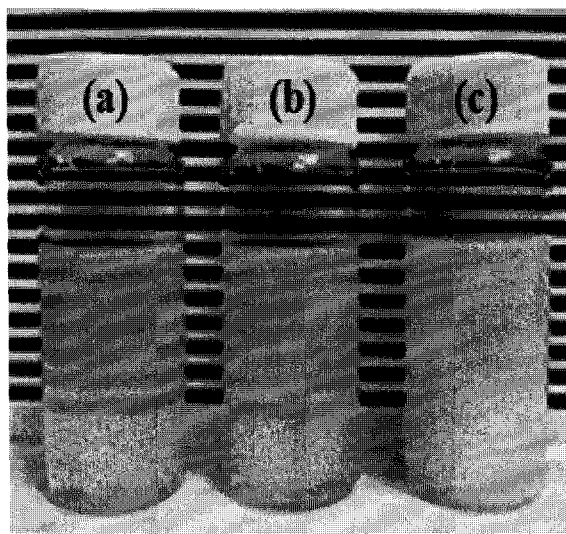


Fig. 3. As-prepared undiluted solution (14wt %) From left side to right side, (a) 1.0mL, (b) 1.5mL, (c) 2.0 mL HNO₃, respectively. (Reaction time for 20 h at 50°C).

또는 부틸기(buthyl group)를 가진 티타늄 알콕사이드를 사용할 수 있으나, 가수 분해 반응 후 생성되어지는 알콜(이소프로판올, 부탄올)의 유전을 차이에 따라 졸 점성이 매우 높아져서 고농도 산화티탄 나노 졸을 얻을 수가 없다. 용매로는 물(H₂O)을 사용하며 침전수화물의 해교 및 산적정을 위해서 질산(HNO₃)를 1.0 - 2.0 mL 첨가하였다. 반응 온도는 50°C이었으며 반응 시간은 15 - 20 시간이었다. 반응시간이 너무 짧으면 해교가 안 이루어지고 점도도 높아지게 되며, 반응시간이 길어지면 겔화가 진행되어 전구체 졸로서 사용할 수가 없었다. Fig. 2는 반응 제조 후 산화티탄 나노졸의 점도를 나타낸 것으로 시간에 따라 해교가 진행되면서 점도가 낮아지는 것을 알 수 있으며, Fig. 3은 제조된 산화티탄 나노졸의 외관 사진으로 모두 반투명한 나노졸이 얻어졌음을 알 수 있다. Fig. 4는 이렇게 제조된 산화티탄 나노졸의 입경에 따른 중량누적곡선을 나타낸 것으로 10 nm 이하의 나노졸이 만들어졌음을 보여주고 있다.

본고에서는 이처럼 만들어진 자체중합형 고농도 산화

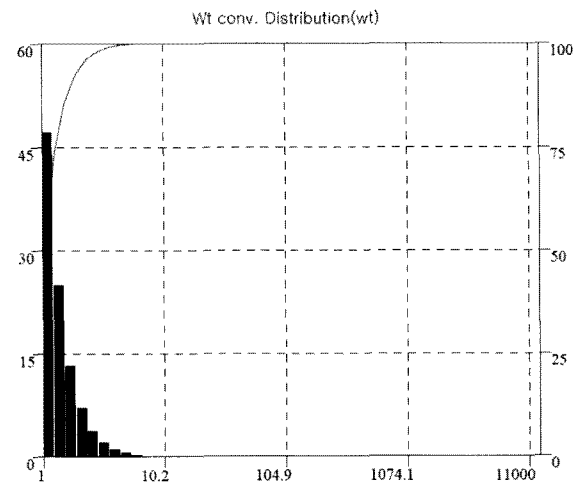


Fig. 4. Particle size distribution in the 14 wt% TiO₂ sol.

Table 2. Diluted Solution Composition for Thin Film Coating

TiO ₂ 14mass% sol (mL)	H ₂ O (mL)	EtOH(mL)	MeOH(mL)	Precipitation	
				7 days	20 days
(a)	5	12.5	37.5	0	YES
(b)	5	7.5	42.5	0	YES
(c)	5	0	50	0	YES
(d)	5	0	0	50	NO

티탄(TiO₂) 나노졸을 이용하여 (1) 고굴절률 및 장시간 초친수성을 유지하는 순수한 TiO₂ 박막(thin film), (2) PVP(polyvinylpyrrolidone)을 이용한 100nm 이상의 중간 두께를 가지는 고굴절률 나노하이브리드(nano-hybrid) TiO₂ 막 및 이를 열처리한 순수 TiO₂ 막, (3) 산화티탄 나노졸을 이용한 TiO₂ 페이스트(paste) 및 후막제와 이를 이용한 플라스틱 염료감응형 태양전지(Plastic Dye Sensitized Solar Cell)의 제조, 그리고 마지막으로 (4) 자외선 차단 특성을 지닌 유기 하이브리드 막(hybrid film) 제조에 관하여 서술 하는 것으로 한다.

2.2. 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 이용한 초친수성 및 고굴절 TiO₂ 박막(thin film)제조와 그 특성

기존에 잘 알려진바와 같이 순수한 TiO₂는 고굴절률 (anatase type의 경우 n=2.5)을 지니고 있어, Fig. 5에 나

타낸 바와 같이 blue OLED 광출력을 높일 수 있는 micro cavity 형성재료로서 그 박막에 대한 연구가 근래에 많이 이루어지고 있다⁸⁾. 또한 결정화된 TiO₂ 막은 광축매 특성중 하나인 초친수성을 지니고 있으나, 이를 일반적인 졸겔공정으로 제조할 경우에는 결정화를 위해 450 °C 이상의 고온 처리가 필요하며 결정화가 이루어졌다하더라도 자외선을 쬐일 수 없는 야간 암실상태(darkness state)에서 그 유지 시간이 짧다는 단점이 있다. 하지만 본 연구에서 제조된 자체중합형 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 이용할 경우라면, 전구체 졸 상태에서 이미 자체로 막을 형성할 수 있는 수 nm 이하의 아나타제(anatase type) 나노 결정상이 존재하기 때문에 상온 또는 저온에서도 고굴절률 박막 형성이 가능하고, 또한 열처리 공정 후 그 미세 구조가 십수 nm 크기의 표면 조도를 지니므로 암실상태 (darkness state)에서도 장기 초친수성 특성을 나타내는 TiO₂ 박막 형성이 가능하다. 이의 제조방법 및 광학적 특

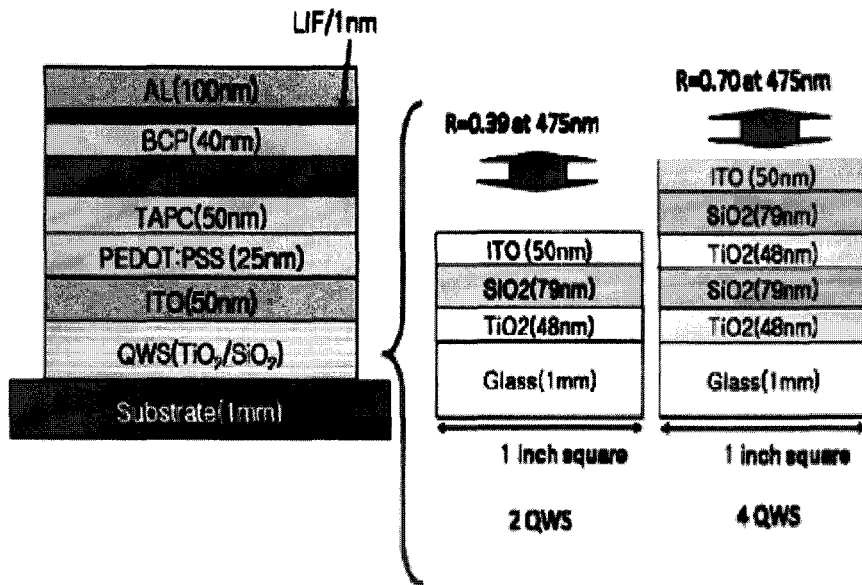


Fig. 5. Design of microcavities for blue OLED⁸⁾.



성 그리고 초친수성등에 대하여 아래 서술하는 것으로 한다.

먼저 앞 절 Table 1에 나타난 14wt% 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노줄 자체를 이용하여 막 제조를 시도하였으나, 고농도에 따른 막 두께가 두꺼워지면서 용매(물/에탄올 혼합용매)증발에 따른 모세관력 및 건조 시 생기는 기관과의 수축응력에 의해 건조 및 열처리 과정에서 겔 막에 균열이 발생하였다. 따라서 공간섭에 따른 색조 발생 없이 박막을 형성할 수 있게 물/에탄올, 메탄올로 희석한 코팅용 줄을 따로 제조하였으며 그 조성을 Table 2에 나타낸다. 표에서 알 수 있듯이 메탄올로 희석한 조성(TiO₂ 14 mass % Sol/MeOH = 5/50 (mL))을 제외하고 에탄올로 희석된 조성은 20일 이후에는 모두 침전하였으며, 이는 희석 용매의 유전율과 밀접한 관계를 나타내고 있다. 이에 대한 자세한 사항은 지면관계상 필자의 참고 문헌⁶⁾을 참조하길 바라며, 여기서는 박막 제조과정을 간단하게 설명하는 것으로 한다. 메탄올로 희석한 코팅 용액을 이용 세정된 유리 기판위에 딥 코팅(dip coating) 방법으로 TiO₂ 박막을 형성시켰다. 코팅 후 각각 100°C, 200 °C, 300°C와 400°C에서 10분간 건조·열처리하여 전자현미경관찰, XRD 분석, 광학적특성분석, 초친수성 특성 그리고 AFM(atomic force microscopy)을 통해 표면 관찰을 행하였다. 이하 결과에 대해 서술 한다¹⁷⁾.

Fig. 6은 열처리된 박막 시료 단면의 주사전자현미경 관찰 사진을 나타낸다. 사진에서 알 수 있듯이 100°C-400°C 건조 및 열처리 후 두께는 56에서 62 nm로서 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 일반 졸겔공정과 달리 축중합과정을 거쳐 비정질 상태에서부터 결정상으로 진이 되어가는 과정을 거치는 것이 아니라, 이미 형성된 아나타제형 나노 결정들이 건조과정 및 소결과정에서 비교적 큰 결정성장 없이 그대로 유지하고 있음을 나타내고 있으며, 단지 건조·열처리 공정에서 용매로 사용되어진 물 및 유기용매(이 경우에는 에탄올과 메탄올)의 증발만이 일어나고 있음을 보여주고 있다. 나노줄내 결정상을 확인하기 위해서 각 온도에서 건조 및 열처리한 TiO₂ 박막의 XRD 결과를 Fig. 7에 나타낸다. 좌측의 희석하지 않고 줄 자체를 건조·분쇄한 시료 분말과 균열이 발생

하지만 일부러 두껍게 코팅 건조시킨 막의 XRD 회절분 석데이터에서는 25도 부근에서 비교적 뚜렷한 아나타제 형 TiO₂ 주 피크가 관찰되고 있으나, 희석 용액으로 코팅 건조 및 열처리한 TiO₂ 박막의 경우에는 열처리 온도와 무관하게 25도 부근에서 할로우(halo)가 관찰되는 것으로 보아 제조된 박막의 일부는 비정질로 볼 수 있을 정도의 미세한 나노 입자들이 존재하고 있음을 시사하고 있으며 이는 후술한 AFM 관찰에서도 확인되고 있다.

Fig. 8에는 열처리 후 박막의 광학적 특성을 나타낸다. 그림의 (a)는 자외-가시광분광스펙트럼을 나타내며, (b)는 반사율, 그리고 (c)는 엘립소미터(ellipsometer)로 측정된 굴절률을 나타내고 있다. 코팅되어진 박막은 외관상 투명하며 380-780 nm 의 가시광 영역에서 약 66% 투과율을 나타내고 있다. 이는 그림 (b)에서 알 수 있듯이 가시 광 영역에서 반사율이 최소 16% 이상이기 때문이다. 이러한 반사율 값은, 열처리 온도가 높아짐에 따라 약간 증가하는 경향을 보이는데 이는 소량의 비정질 부분이 결정으로 상전이하면서 결정성장이 일어나는 것으로 보여진다. 이러한 정도의 반사율 및 투과율은 자동차 전면디스플레이인 HDP(Head Up Display)용으로 응용이 가능할 것으로 보인다. 한편 파장에 따른 굴절률은 380nm 이하 U.V. 범위에서는 열처리 온도가 증가하면서 일정하게 증가하며, 가시광 영역에서는 200°C 열처리한 시료의 경우가 400 nm에서 2.26, 700 nm에서 2.13으로 최대값을 나타내는데 이는 열처리에 의해 나노결정 표면 수산기(OH)기 중합반응이 일어나면서 막 치밀화가 일어나는 것으로 보여진다. 열처리 온도가 더 높아지면 잔류유기물 연소와 함께 약간의 결정립 성장이 일어나면서 나노 기공이 형성되어 막의 굴절률이 다시 약간 감소하는 것으로 보여진다. 최종적으로 400°C 열처리된 TiO₂ 박막의 경우, 나노기공 형성에 따라 아나타제 단결정 2.5에는 못 미치는 400 nm에서 2.22, 700nm에서 2.01을 나타내는데 이 값은 앞서 서술 하였듯이 blue OLED용 microcavity용 박막 재료로의 이용하기에 충분한 값으로 그 응용이 기대된다. Fig. 9은 제조한 TiO₂ 박막의 초친수성 특성을 나타낸 것이다. 열처리 온도에 관계없이 60분 이후에는 모두 10도(degree) 미만의 초친수성을 나타내고 있

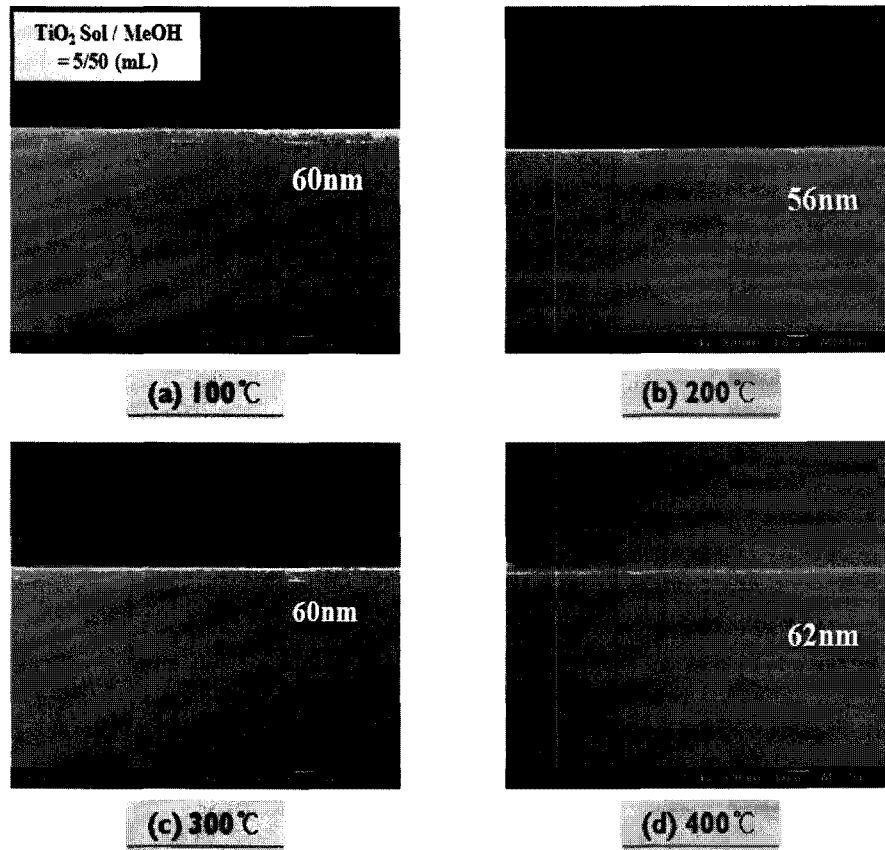


Fig. 6. SEM photographs of the heat-treated coating films.

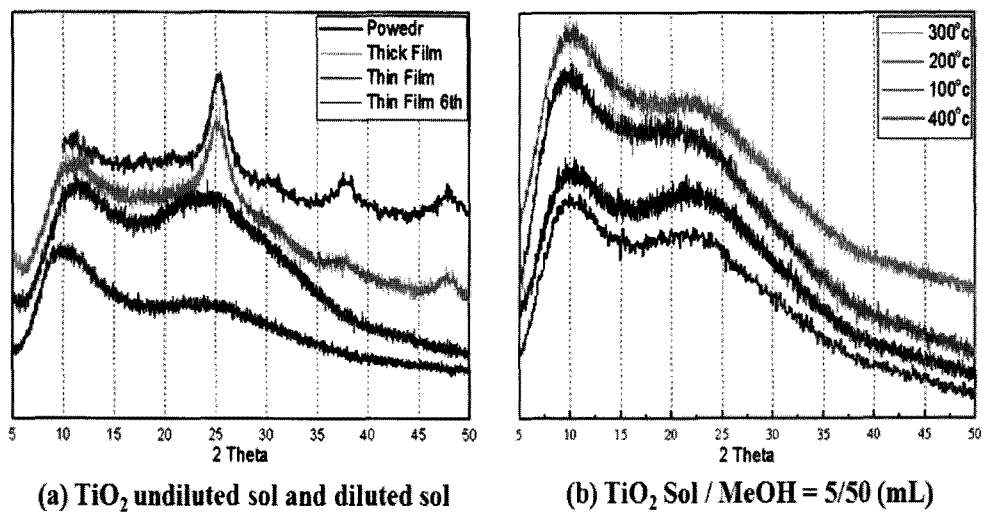


Fig. 7. XRD results of the dried powder and heat-treated coating films.

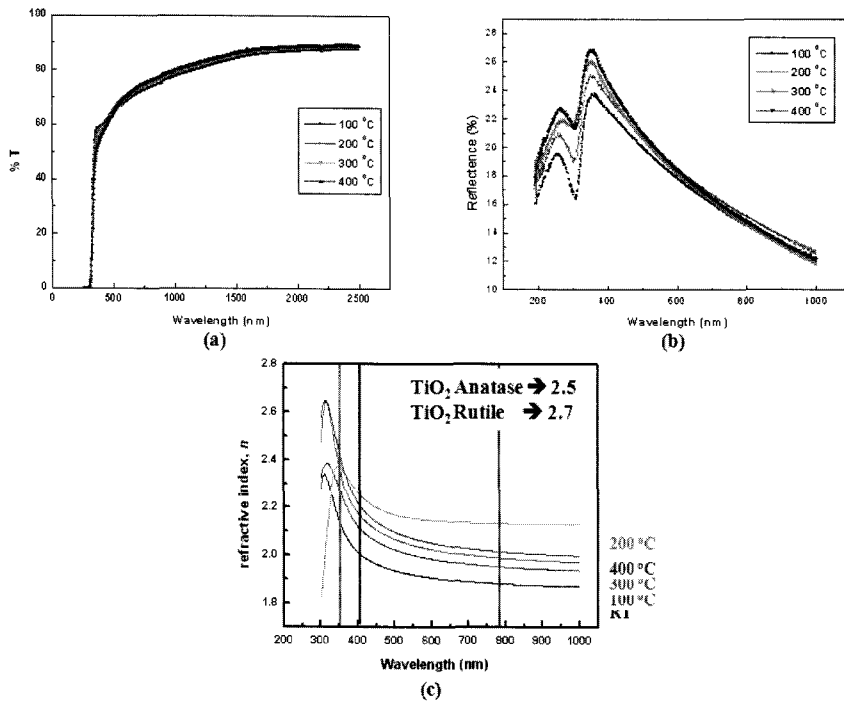


Fig. 8. Optical properties of the heat-treated coating films using a diluted TiO₂ sol.

다. Fig. 9의 (a). 초친수성 박막의 경우, 실용화에 있어 중요한 요인 중 하나는 U.V. 조사 후, 암상태(darkness state)에서 지속적인 초친수성 특성을 가져야 하는 것이다. 따라서, 암상태에서 시간 지속성을 측정한 것이 Fig. 9의 (b)이며 결과에서 알 수 있듯이 200°C 이상 열처리한 시료는 13일간 암상태에서 보존한 후에도 약 10도 미만의 초친수성을 나타내고 있으며, 이는 실용화에 충분한 성능이다. 이와같이 장시간 암상태에서 초친수 지속성을 가질 수 있는 것은 400°C 열처리한 시료 AFM 관찰 사진(Ra=10.8 nm, 추정입경 15-25nm)에서 알 수 있듯이 미세구조와 밀접한 관계를 가지는 것으로 보여진다. 열처리 온도가 높아지면서 잔류 유기물 증발 및 연소 그리고 입성장에 따른 좀 더 큰 나노 기공의 생성으로 메소포아(mesopore) 구조가 만들어지면서 더 넓은 표면적을 가지기 때문으로 보여지고 있다 (Fig. 10). 이처럼 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 이용하여 제조한 고굴절률 및 초친수성 특성을 지니는 TiO₂ 박막은 OLED를 비롯한 광촉매 응용분야에서 널리 사용될 수 있을 것으로 보여진다.

2.3. PVP(Polyvinylpyrrolidone)와 TiO₂ 나노졸을 이용한 100nm 두께 이상의 고굴절 TiO₂ 막 제조 및 광학적 특성

전절에도 서술 하였듯이 고굴절 TiO₂ 박막은 blue OLED의 광출력(light out-coupling)을 향상시키는 micror-cavity 형성 기본 재료로 그 응용이 기대되고 있다⁸⁾. 또한 TiO₂ 나노분말은 일반 LED 에폭시봉지제 충전제(filler)로서 마찬가지로 광추출효율(light extraction efficiency)을 증진시키는 재료로도 사용이 검토되고 있다⁷⁾. 한편 최근에는 차세대 조명기구로 조명용 OLED에 관한 연구가 이루어지고 있는데, 이의 출력향상에도 TiO₂ 사용이 검토되고 있다. 이 경우에는 앞절에서처럼 박막, 나노분말형태가 아니라 굴절률 n=1.7 이상의 수백 nm의 중간두께의 TiO₂ 막이 요구되어진다. 이러한 두께의 TiO₂ 막은 축중합반응을 기본으로 한 졸겔공정으로는 심수회에 걸쳐 코팅 열처리를 반복하지 않으면 1회 코팅만으로 100nm 이상 막을 만들 수 없으며, 따라서 두께를 올리기 위해서는 코팅 열처리 반복 횟수를 늘려야만 한다. 이러한 단점을 극복하기 위해 유기물과 하이브리드

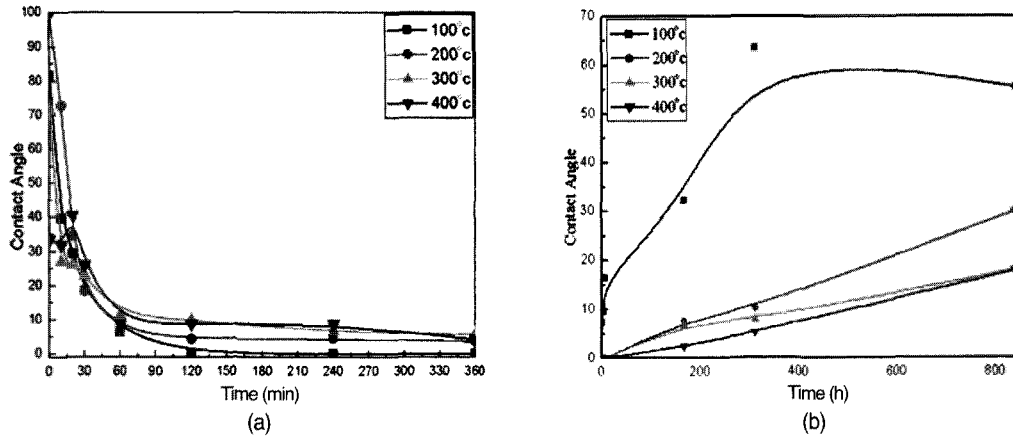


Fig. 9. Time-dependent contact angle changes of coating films heat-treated at several temperatures (a) after U.V. irradiation and (b) in the darkness.

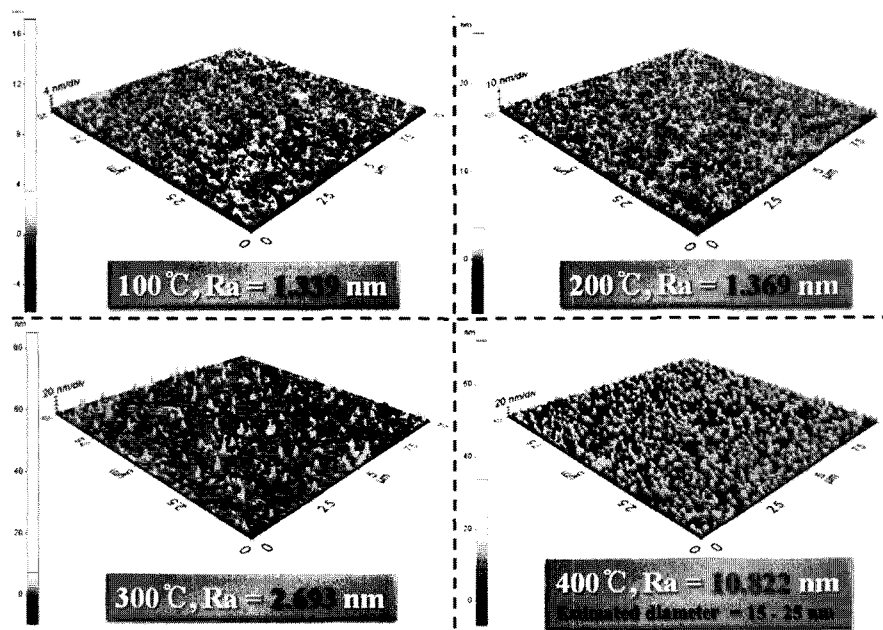


Fig. 10. AFM photos of coating films heat-treated at several temperatures.

(hybrid) 시키거나 이를 다시 열처리하여 1회 또는 수회 코팅으로 100nm 이상의 순수 TiO₂ 막 또는 하이브리드 막을 제조하는 다음과 같은 방법들이 제안되고 있으며, 여기에 사용되어지는 유기물은 PVP (polyvinylpyrrolidone)^{18,19}, Pluronic F 127 (tri-block copolymer ; PEO106-PPO70-PEO106)²⁰, PMMA (poly methyl methacrylate)^{21,22} 등이 있다. 그러나 이러한 연구들도 TiO₂ source로서 티타늄알콕사이드(titanium alkoxide)를 사용하기 때문에 결

정화를 위해서 공정상 500°C 이상의 고온 열처리가 필요하다는 문제점이 있다. 필자는 최근 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노졸과 PVP (polyvinylpyrrolidone)를 이용하여 상온 건조한 TiO₂-PVP nano hybrid 막과 이를 450°C 이하 저온에서 열처리한 소위 PVP-assisted TiO₂ 막을 제조하여 그 특성에 관하여 발표하였다²³. 이하 그 결과에 대하여 서술 하는 것으로 한다.

Table 3은 TiO₂-PVP nano hybrid 막과 PVP-assisted

Table 3. Composition for TiO₂ Nano Hybrid or PVP-assisted TiO₂ Film

MeOH/mL	H ₂ O/mL	TiO ₂ 11mass% Sol/mL	PVP/g	Acetyl Acetate/mL
50	-	37	-	-
40	5	7.5	3.0	-
40	5	15	3.0	0.5
40	5	20	1.5	0.5
40	5	15	1.0	0.5

TiO₂ 막 제조를 위한 조성을 나타낸 것이다. 자체중합형 산화티탄(TiO₂) 나노졸 농도 11wt%의 것을 사용하였으며, 용매로는 메탄올을, TiO₂ 나노졸과 PVP와의 불혼화를 막기 위한 화학수식제(chemical modifier)로서 아세틸 아세테이트(acetyl acetate)를 사용하였다. 이 코팅졸을 딥코터(dip coater)를 이용하여 유리기관위에 코팅한 후, 건조 및 열처리한 시료들에 대하여 광학적 측정을 행하였다. Fig. 11은 순수한 TiO₂ 박막과 400°C와 500°C에서 열처리한 PVP-assisted film 시료의 주사전자현미경사진과 XRD 데이터를 일예로 나타낸 것이다. 결정상은 모두 아나타제(anatase)이었으며, 사진에서 알 수 있듯이 첨가되는 PVP양에 따라 1회 딥코팅(dip coating)과 500°C 이하의 비교적 저온에서 아나타제 결정상을 가지는 100nm 이상의 막이 용이하게 얻어짐을 알 수 있다. Fig. 12는 이러한 막의 자외-가시광 분광특성을 나타낸 것이다. 앞 절에서도 설명하였듯이 60 nm 두께의 순수 TiO₂ 박막의 경우에는 반사율이 높아 가시광 평균 투과율이 약 66% 정도이나, 400°C와 500°C에서 열처리된 PVP-assisted TiO₂ 경우에는 투과율 80% 이상을 나타내고 있다. 한편 Fig. 13에는 첨가한 PVP양 및 TiO₂ 나노졸 양에 따라 제조하여 상온 건조시킨 PVP-TiO₂ nano hybrid 막의 굴절률과 엘립소미터상에서 추정 계산된 두께변화를 나타내고 있다. 예상되는 결과이지만 첨가하는 유기화합물 PVP양이 증가하면서 막 두께는 870nm까지 증가하지만, 굴절률은 1.8232에서 1.7497로 감소하고 있으며, 같은 양의 PVP를 첨가한 경우에는, TiO₂ 나노졸 양이 증가하면서 막두께와 굴절률이 동시에 증가함을 알 수 있다.

Fig. 14는 MeOH/H₂O/TiO₂ nano sol/ PVP/AcAc=40mL/5mL/ 20mL/ 1.5 g/ 0.5mL 조성 코팅졸을 딥코팅 1회 시행한 열처리 전후 시료(그림중의 (a), (b)와 3회, 5회

코팅건조 열처리를 반복한 시료(그림중의 (c), (d)의 주사전자현미경 사진과 굴절률을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 딥코팅 횟수 1회에 상온 건조한 시료(여기서는 열처리하지 않았을 경우 PVP-TiO₂ nano hybrid로 칭한다.) 두께는 270 nm, 굴절률은 1.8117이었으며 열처리 후 시료(여기서 열처리를 할 경우는 PVP-assisted TiO₂ film라고 한다.)의 두께변화는 크지 않으나 굴절률이 1.7153으로 감소하다가, 3회 반복코팅열처리 시료에서는 1.7497로 다시 높아지고 있다(Fig. 14). 이러한 굴절률변화는 Fig. 15의 (a-1), (b-1)에서 부분 확대한 사진 (a-2)와 (b-2)에서 보여지듯이 열처리에 의해 열분해되는 PVP 부분이 기공으로 남게 되어 열처리 후에 굴절률이 낮아지고 있음을 알 수 있다. 반복 코팅시에 다시 굴절률이 높아지는 것은 코팅졸에 의해 이러한 기공이 메워지기 때문이다. 한편 본고에 나타내지는 않았지만 PVP를 이용하여 얻어진 막 최대 두께는 열처리 후에 약 2μm의 것이 얻어진 시료도 있다. 이처럼 PVP를 이용하면 일반적인 졸겔 공정에서는 용이하게 얻어지기 힘든 100nm 이상의 두께를 지니는 고굴절 TiO₂ 나노하이브리드 막 또는 이를 열처리한 순수한 TiO₂ 막을 쉽게 제조할 수 있으며 향후 이에 대한 응용이 기대되어진다.

2.4. 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 이용한 TiO₂ 페이스트(paste) 및 후막제조와 이를 이용한 플라스틱 염료감응형 태양전지(Plastic Dye Sensitized Solar Cell)¹⁶⁾

플라스틱 염료감응형 태양전지(Plastic Dye Sensitized Solar Cell)에 관한 대표적인 연구는 일본의 Miyasaka group에 의해 이루어져왔으며, 자세한 내용에 대해서는 이들의 참고논문 및 특허를 참조하길 바란다²⁴⁾. 그들은 유기 바인더 대신에 콜로이드 TiO₂ 나노졸을 이용하였으

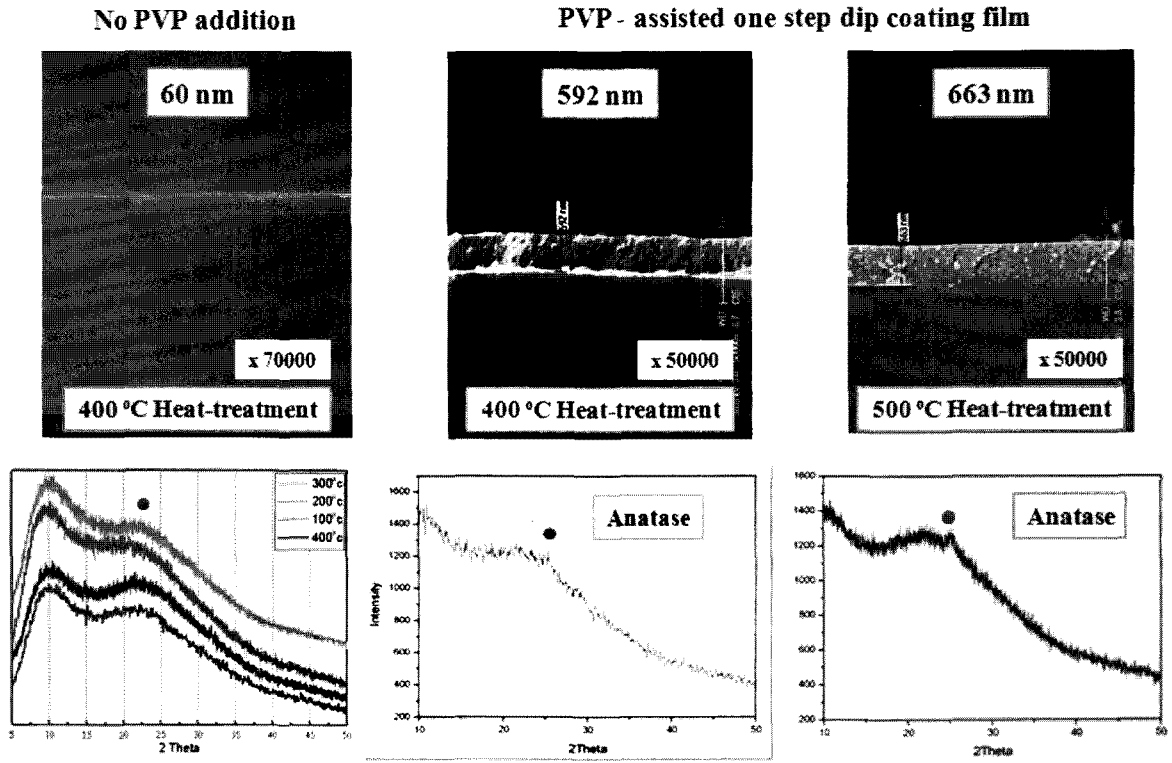


Fig. 11. SEM & XRD patterns of pure TiO₂ thin and PVP-assisted TiO₂ films.

며, 25wt% 증류수(HCl을 첨가하여 pH=2로 조정된 수용액)와 75wt% 에탄올을 혼합용매에 27-80nm 크기 TiO₂ 나노결정을 20wt% 분산시킨 산화티탄(TiO₂) 콜로이드 졸을 무기결합제로서 사용하여 TiO₂ 페이스트(paste)를 제조하여, 이를 실크스크린 또는 롤(role)코팅함으로써 10 μ m 정도의 후막 TiO₂ 양극을 형성시켜 플라스틱 염료 감응형 태양전지 셀을 구성시키고 있다. 필자 등은 이들과 다르게 2.1절에서 서술한 Yoldas 방법으로 고농도 TiO₂ 나노졸을 제조하여 이를 플라스틱 염료감응형 태양전지 셀 제조 및 특성평가를 행하였다. 먼저 Fig. 16에 셀 제조 과정을 설명한다. Fig. 16의 (a)는 앞서 설명한 고농도 TiO₂ 나노졸을 나타낸 것으로 이와 함께 미세한 TiO₂ 나노분말(Daegussa P-25 powder ; 평균입경 17 nm)과 광산란제로 사용할 TiO₂ 분말(Nanochemical Co., Korea; 평균입경 300 nm) 그리고 이소프로판올(isopropanol)과 같은 유기용매를 사용하여 그림 (b)와 같이 롤 코팅용 TiO₂ 페이스트(paste)를 혼합 제조한 후, 이를

도전성 ITO(Indium-Tin Oxide) 코팅된 PEN 기판위에 롤 코팅(그림 (c)), 120 $^{\circ}$ C, 15분간 건조하여 DSSC 양극용 TiO₂ 후막을 형성시켰다(그림 (d)). 이어서 SOLANIX사의 염료 R-535-bis-TBA를 침적(그림 (e)) 건조시킨 후, 대향전극과 결합 후 전해질 용액을 넣고 밀봉하여 시연용 full plastic DSSC를 제조하였다(그림 (f)). 변환효율 측정용 셀의 경우는 0.25 cm²의 오픈셀로 측정하였다. Fig. 17에는 TiO₂ 페이스트를 이용하여 제조한 후막의 두께 프로파일(profile)과 이의 에너지 변환효율을 나타낸 것으로 조성에 따라 균열이 있고 없는 5-8 μ m 두께의 막을 얻을 수 있었으며, 실험에서 얻어진 최대 에너지 변환효율은 2.58%(Fig. 17(b))로 기존 Miyasaka 그룹이 발표한 최대 7%에는 많이 못 미치지만 자체중합형 고농도 TiO₂ 나노졸이 플라스틱 DSSC 후막용 페이스트 제조 바인더로서 사용될 수 있는 가능성을 열어주었다는데 그 의의를 두고 있다. 현재는 이를 이용하여 폴리에틸렌(PEG)와 같은 유기바인더를 사용하지 않는 glass 기판용

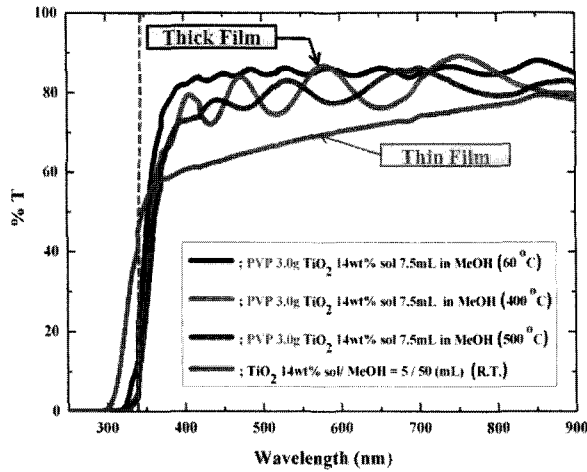


Fig. 12. U.V. & Visible Spectra of TiO₂ thin and thick films.

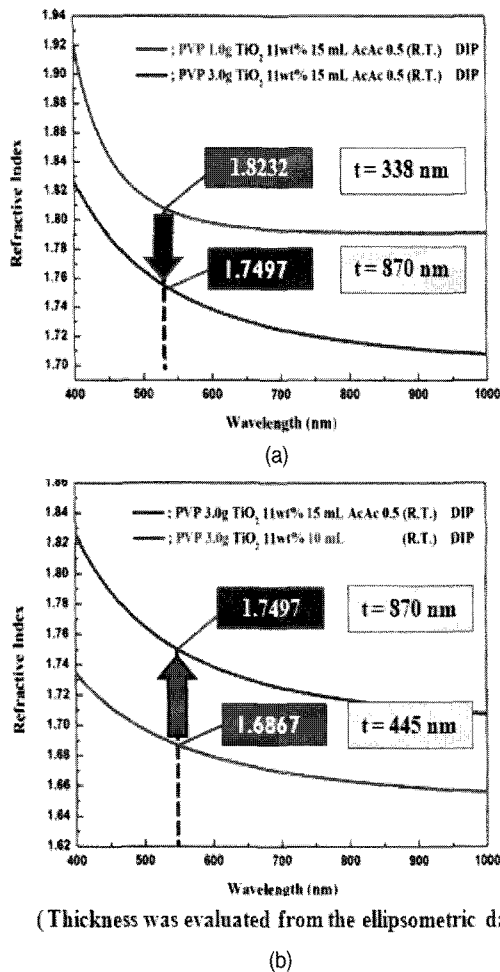


Fig. 13. Refractive Indices of PVP -TiO₂ nano hybrid film (1st dip coating, R.T.) (a) PVP contents change, (b) TiO₂ nano sol content change.

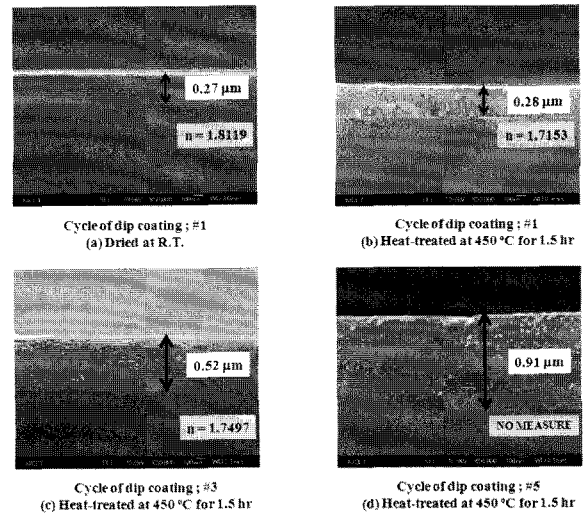


Fig. 14. PVP contents =1.5g, (a) PVP-TiO₂ nano hybrid, (b), (c) and (d) PVP-assisted TiO₂ film after heat-treatment and cycle of dip coating is one time, three times and five times, respectively.

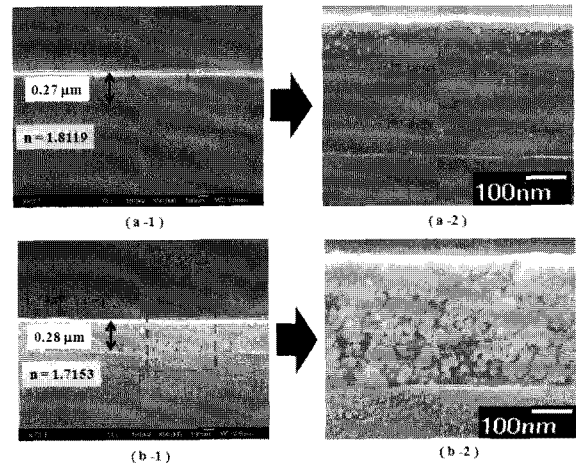


Fig. 15. PVP contents =1.5 g, (a-1), (a-2) PVP-TiO₂ nano hybrid, and (b-1), (b-2) PVP-assisted TiO₂ film after heat-treatment and cycle of dip coating is one time.

DSSC에 관한 연구도 진행중이다

2.5. 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 이용한 자외선 차단 및 초친수성 특성을 지닌 하이브리드막의 제조²⁵⁾

아나타제 TiO₂ 결정형의 에너지 밴드갭은 3.2 eV로서 와이드갭(wide gap) 반도체이며 가시광 영역에서는 투명

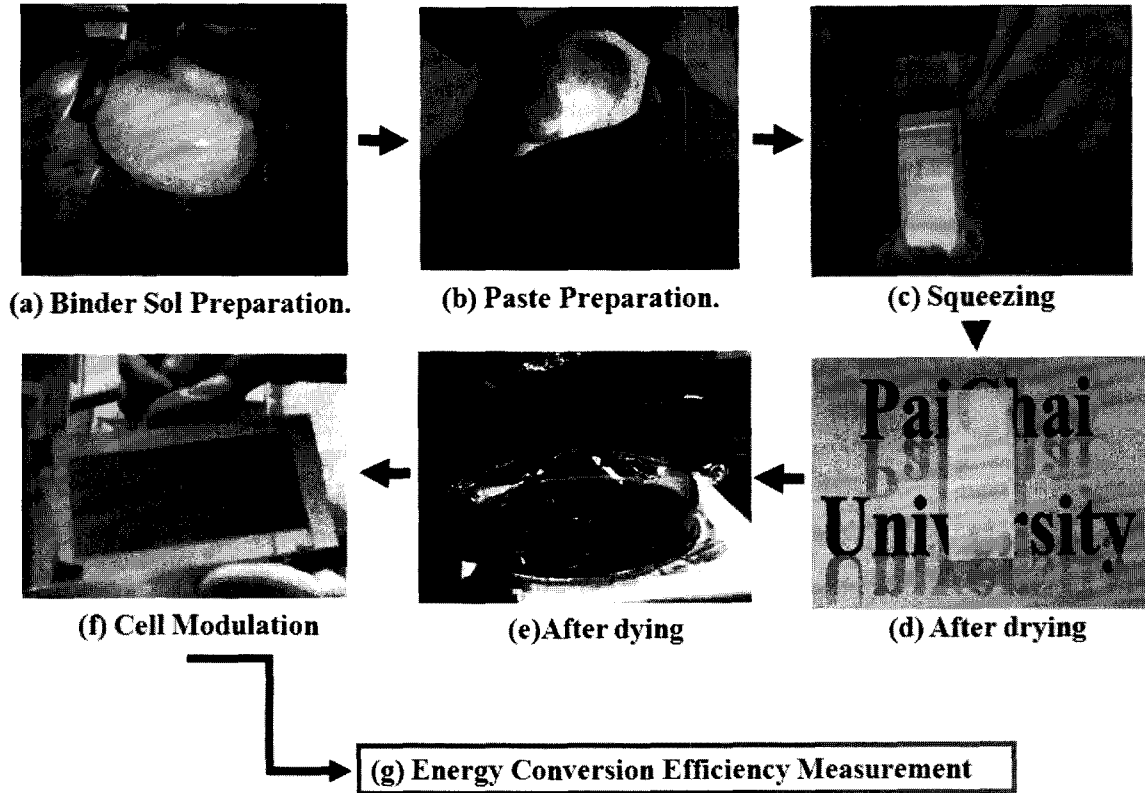


Fig. 16. Flow chart for the preparation of a full plastic DSSC.

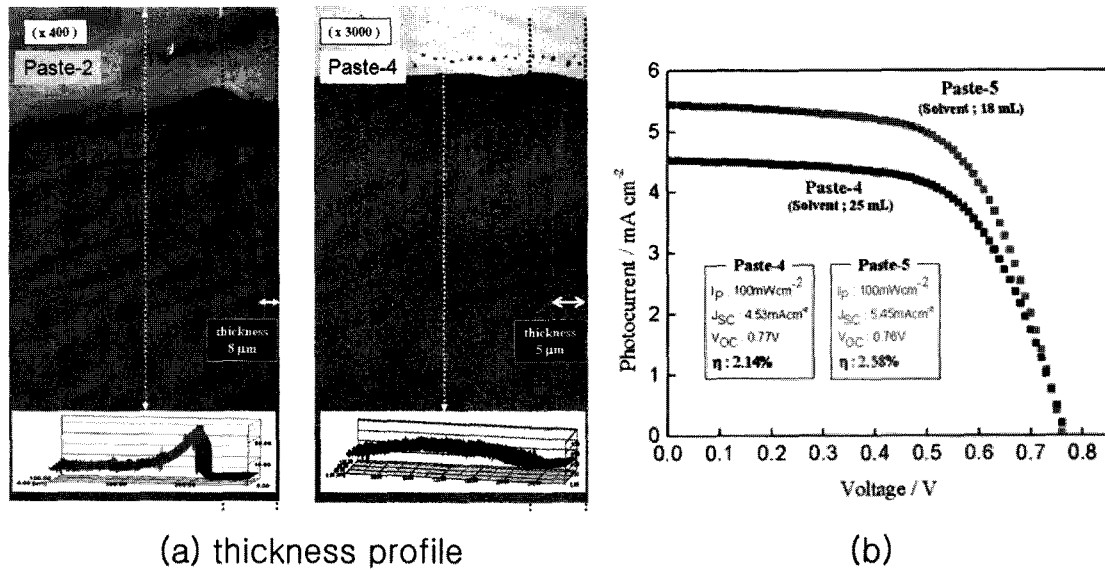
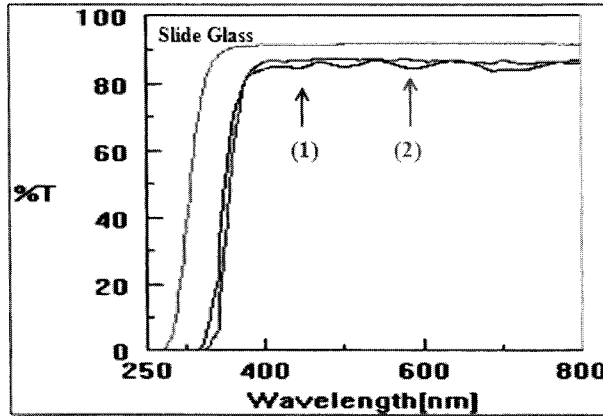
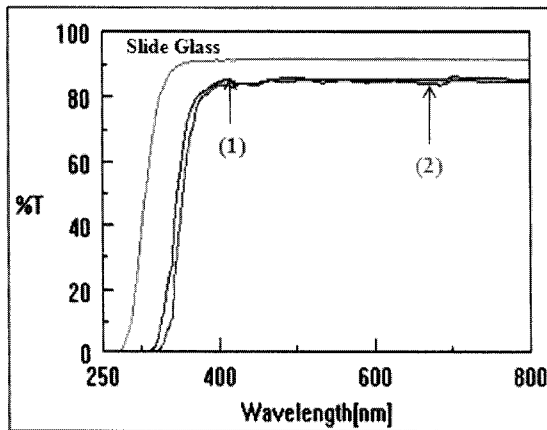


Fig. 17. Examples of (a) thickness profile and (b) energy conversion efficiency measurement.



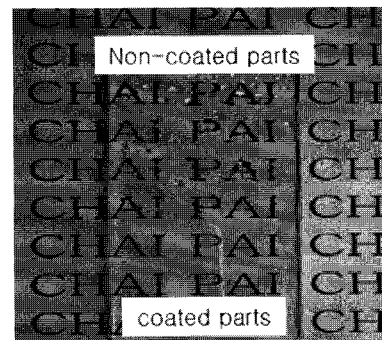
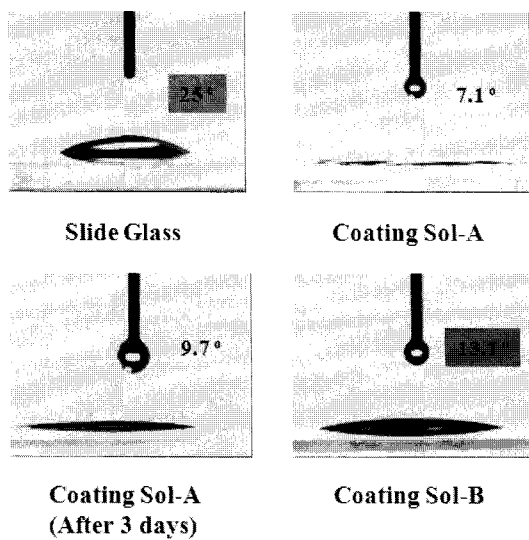
	1 st Coating	2 nd Coating
Visible Transparency	86%	87%
340nm	21.371 %T	6.652 %T
Thickness	0.74 μm	1.59 μm
Pencil Hardness	5H	5H
Contact Angle	No Measurement	9.7°
Appearance	◎	◎

Fig. 18. Properties of TiO₂-SiO₂-silane hybrid coating film. (Coating sol-A).



	1 st Coating	2 nd Coating
Visible Transparency	86%	85%
340nm	28.657 %T	11.999 %T
Thickness	0.76 μm	1.53 μm
Pencil Hardness	5H	5H
Contact Angle	13°	13.1°
Appearance	◎	◎

Fig. 19. Properties of TiO₂-SiO₂-silane hybrid coating film. (Coating sol-B).



Coating Sol-A

Fig. 20. Super-hydrophilic properties of hybrid film on PC substrate using coating sol A and B.

하고, 그 흡수단은 400 nm에 해당되며 따라서 자외선 차단재료로 화장품등에 널리 이용되어왔다. 또한 2.2.절에서 서술 하였듯이 광촉매 특성인 초친수특성을가지는 재료이기도 하다. 따라서 이를 조합하여 플라스틱 또는 비닐과 같은 재료의 자외선 차단 및 초친수특성을 부여하는 코팅 재료에의 그 응용이 기대된다. 필자 등은 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노졸과 유기실란(silane compound)과의 유무기하이브리드화를 통하여 고분자폴리머 코팅용 자외선차단 및 초친수특성을 지닌 하이브리드형 코팅졸 개발을 시도하였다. 그 결과를 Fig. 18, 19, 20에 나타낸다. 유무기 하이브리드화에는 TiO₂ 나노졸과 Si계 실란화합물인 에폭시실란(3-glycidoxy propyl trimethoxy silane)과 TEOS(tetra-ethoxy ortho silicate)를 이용하였다. Fig. 18, 19에 나타난 것과 같이 혼합 순서에 따라 그 특성은 조금씩 달라지고 있는데, 막 두께는 2회 코팅으로서 1.53-1.59 μ m이었으며, 연필 경도는 5H 정도로 340nm 자외선에서 차단율은 최대 약 94%를 나타내고 있다. 또한 Fig. 20에 오른쪽에 보여지는 것처럼 PC(poly carbonate)기판위에 코팅하여 측정한 초친수 특성도 10도 미만으로 그 실용성은 충분한 것으로 나타났다.

3. 맺음말

지금까지 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 나노졸을 이용한 기능성을 가지는 100 nm 이하의 순수 TiO₂ 박막, PVP와 같은 유기고분자를 이용한 100 nm 이상의 TiO₂ 막, TiO₂ 나노분말과의 혼합에 의한 수 μ m 이상의 TiO₂ 후막 그리고 마지막으로 TiO₂-SiO₂계 유무기 하이브리드 코팅막까지 다양한 막 제조에 관하여 서술하였다. 이처럼 자체중합형 고농도 산화티탄(TiO₂) 졸은 TiO₂ 자체가 지니는 고유한 특성 예를 들면 유리 망목형성 중간 산화물(glass network intermediate)로서 나노화에 따라 SiO₂와 같이 유리망목형성특성을 지니기 때문에 기본 모재(mother matrix)로서 사용할 수 있고, 또한 TiO₂ 나노 결정상이 졸내에 이미 형성되어있기 때문에 TiO₂가 지닌 고유한 기능성(고굴절률 및 광촉매 특성, 자외선 차단특성)을 발휘할 수 있다. 현재 본 연구실에서는 이를 이용한

TiO₂-Nb₂O₅, TiO₂-ZnO, TiO₂-PbO 등과 같은 다른 기능을 가지는 복합산화물계 박막뿐만 아니라 유기바인더가 필요없는 유리기판용 태양전지 개발도 진행중이다.

감사의 글

본고에 있어서 연구 결과의 일부는 한국 에너지 기술평가원의 지원 과제 (과제번호2008S-PT0432-20-0133)에 의해서 이루어졌음을 밝혀 두는 바입니다. 또한 주사전 자원미경 및 초친수특성 데이터는 한국세라믹기술원 장비를 이용하여 얻어졌으며 이에 깊은 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

1. 清野学, “酸化チタン-物性と応用技術” 技報堂出版, (1991).
2. K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44** 8269 (2005).
3. (1) B. O Regan, M.Grätzel, *Nature*, **353** 737-739 (1991).
(2) M. Grätzel et al., *Eur. Pat. Appl EP*, 0333641, (1998)
Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 2664194, (1998).
(3) M. Grätzel, *Chem. Lett.*, **34** 8-13 (2005).
4. T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, S. Konuma, T. Shimada, and T. Hasegawa, “Transparent Conducting Properties of Anatase Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂ Polycrystalline Films on Glass Substrate”, *Thin Solid Films*, **516** 5750-5753 (2008).
5. N. Yamada, T. Hitosugi, J. Kasai, N. L. H. Hoang, S. Nakao, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, “Transparent Conducting Nb-doped Anatase TiO₂ (TNO) Thin Films Sputtered from Various Oxide Targets”, *Thin Solid Films*, **518** 3101-3104 (2010).
6. T. Hitosugi, N. Yamada, N. L. H. Hoang, J. Kasai, S. Nakao, T. Shimada, and T. Hasegawa, “Fabrication of TiO₂-based Transparent Conducting Oxide on Glass and Polyimide Substrates”, *Thin Solid Films*, **517** 3106-3109 (2009).



7. Frank W. Mont, J. K. Kim, Martin F. Schubert, E. Fred Schubert, and Richard W. Sieger, "High-refractive-index TiO₂-nanoparticle-loaded Encapsulants for Light-emitting Diodes", *J. Appl. Phys.*, **103** 083120 (2008).
8. S. H. Cho, Y. W. Song, J. G. Lee, Y. C. Kim, J. H. Lee, J. Ha, J. S. Oh, S. Y. Lee, S. Y. Lee, K. H. Hwang, D. S. Zang, and Y. H. Lee, "Weak-microcavity Organic Light-emitting Diodes with Improved Light Out-coupling", *OPTICS EXPRESS*, **16** [17] 12632-639 (2008).
9. H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, M. Obara, and M. Suzuki, *Thin Solid Films*, **263** [1] 47-53 (1995).
10. B. R. Sankapal, M. Ch. Lux-Stein, and A. Ennaoui, *Applied Surface Science*, **239** 1695-170 (2005).
11. L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang, *Materials Research Bulletin*, **41** 1596-1603 (2006).
12. T. Yoko, L. Hu, H. Kozuka, S. Sakka, *Thin Solid Films*, **283** 188-95 (1996).
13. (1) B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Bulletins*, **54** 289-290 (1975), (2) B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.*, **10** 1856-60 (1975), (3) B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.*, **21** 1080-1086 (1986), (4) B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.*, **21** 1087-1092 (1986).
14. D. Vorkapic, T. Matsoukas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** 2815-2820 (1998).
15. H. D. Song, W. S. Kim, and W. K. Park, 12th Korean Glass Symposium Proceeding, Dec. 6, Seoul, Korea, 37-52 (2002).
16. M. IWSAKI, C. w. LEE, T. h. KIM, W. K. PARK, "Fabrication of a Plastic Dye-sensitized Solar Cell by Using the High Concentration TiO₂ Sol Through a Sol-gel Process", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116** [1] 153-157 (2008).
17. W. K. Park, J. H. Song, S. R. Kim, T. H. KIM, and M. Iwasaki, "Fabrication of a Pure TiO₂ Thin Film using a Self-polymeric Titania Nano-sol and Its Properties", *Nanosci. Tech.*, To be published. (2011).
18. H. Kozuka, S. Takenaka, H. Tokita, M. Okubayashi, "PVP-assisted Sol-gel Deposition of Single Layer Ferroelectric Thin Film over Submicron or Micron in Thickness", *Eur. Ceram. Soc.*, **24** 1585-588 (2004).
19. M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, and G. Jin, "Preparation, Structure and Properties of TiO₂-PVP Hybrid Films", *Materials Science Engineering*, **B77** 55-59 (2000).
20. W. Chen, Y. Geng, X. D. Sun, Q. Cai, H. D. Li, and D. Weng, "Achievement of Thick Mesoporous TiO₂ Crystalline Films by One-step Dip-coating Approach", *Microporous and Mesoporous Materials*, **111** 219-27 (2008).
21. L. H. Lee and W. C. Chen, "High-refractive-index Thin Films Prepared from Trialkoxysilane-capped Poly(methylmethacrylate)-Titania Materials", *Chem. Mater.*, **13** 1137-1142 (2001).
22. A. H. Yuwono, J. Xue, and J. Wang, "Titania-PMMA Nanohybrids of Enhanced Nanocrystallinity", *J. Electroceram.*, **16** 431-439 (2006).
23. J.-Y. Kim, W.-K. Park, T.-H. Kim, and S.-R. Kim "Fabrication of a PVP(Polyvinylpyrrolidone) -assisted TiO₂ Film with a High Refractive Index and Its Properties.", 한국세라믹학회 춘계발표회 (2011).
24. (1) T. Miyasaka, M. Ikegami, and Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, **154** A455-A461 (2007). (2) T. Miyasaka, Y. Kijitori, *J. Electrochem. Soc.*, **151** A 1767-1771 (2004). (3) Miyasaka et al. Japan Patent No. 2006-76855 (written in Japanese). (4) T. Miyasaka et al. Japan Patent No. 2006-172722 (written in Japanese).
25. W.-K. Park, S.-O. Jung, and T.-H. Kim, "Fabrication of a U.V. & I.R. Shielding Film Using a SiO₂ Hybrid Sol and Its Property", 2010 춘계재료학회 (2010. 5.12-13)

●● 박원규



- 1983년 한양대학교 무기재료공학과 학사
- 1985년 한양대학교 대학원 석사
- 1994년 동경공업대학 무기재료공학과 공학 박사
- 1995년-현재 배재대학교 정보전자소재공학과 교수

●● 김수룡



- 한양대학교 요업공학과 (학사)
- 서울대학교 무기재료공학과 (석사, 박사)
- 현재 한국세라믹기술원 수석연구원

●● 김태현



- 1985년 한양대학교 무기재료공학과 학사
- 1987년 한양대학교 무기재료공학과 석사
- 1993년 한양대학교 무기재료공학과 박사
- 2000년-현재 (주) 디오 대표이사