

졸-겔법에 의해 제조된 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 혼합 박막의 광학적 및 구조적 특성

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

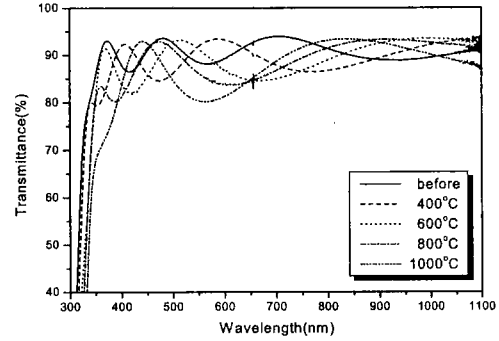
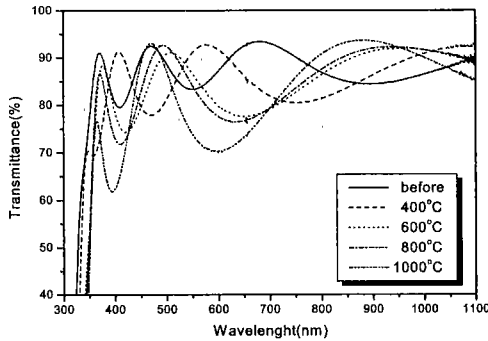
이학준, 안영욱, 김동진, 김의정*, 김석원, 한성홍
 울산대학교 물리학과, *화학공학과
 lusso41@korea.com

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 제조한 후 sol-gel dip-coating법에 의해 코팅한 박막의 광학적, 구조적 특성을 살펴보았다. 먼저 혼합 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol의 제조를 위한 SiO_2 sol은, SiO_2 sol의 출발물질로 tetraethyl orthosilicate (TEOS)와 용매인 isopropanol($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)를 충분히 혼합한 후, sol의 안정화를 위하여 촉매인 0.7N-hydrochloric acid(HCl)의 isopropanol 용액을 적하시켜 제조하였다. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 혼합 sol은 미리 제조한 SiO_2 sol을 titanium tetraisopropoxide(TTIP, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)의 isopropanol 용액에 적하시켜 제조하였다. 박막제작을 위한 기판은 slide glass(25×75 mm), Si-wafer, quartz를 사용하였으며 박막을 제작하기 전에 기판을 증정세제와 알콜, 아세톤 등을 이용하여 초음파 세척하였다. 박막 제작 시 시편의 인상속도는 100 mm/min를 유지하였고, 원하는 두께의 박막을 얻기 위해 4회 coating을 실시하였으며, 매회 코팅 후 100°C에서 30분 동안 건조시켰다. 그리고 5°C/min의 속도로 원하는 온도까지 승온시킨 후 그 온도에서 1시간동안 열처리하였다.

그림 1과 2는 혼합박막의 TiO_2 성분이 각각 75%, 50%인 박막의 열처리 온도에 따른 투과율의 변화를 나타낸 것이고, 표 1은 열처리 온도에 따른 혼합박막의 굴절률 변화를 나타낸 것이다. TiO_2 의 함량과 열처리 온도가 증가할수록 굴절률이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 TiO_2 의 함량과 열처리 온도가 증가할수록 박막의 결정성과 결정크기가 증가하기 때문으로 판단된다. TiO_2 의 결정은 anatase, rutile, brookite의 3가지 형태로 존재한다. 결정형태는 출발물질, 제작방법, 소결온도 등의 제조조건에 의존한다.⁽²⁾ TiO_2 함량이 100%, 75%와 50%인 박막을 400°C~1000°C의 온도에서 열처리한 후 XRD 분석을 실시한 결과를 그림 3, 4와 5에 나타내었다. 그림에서 보이듯이 TiO_2 함량이 50%와 75%인 혼합박막은 각각 1000°C와 800°C에서 anatase 상이 형성하였다. 순수한 TiO_2 박막의 경우에는 400°C에서 anatase 결정이 형성되었으며 1000°C에서 anatase에서 rutile로 상전이가 일어났다. 이상의 결과로부터 SiO_2 를 첨가하면 TiO_2 상전이 되는 온도가 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 SiO_2 가 열역학적으로 불안정한 TiO_2

anatase상의 안정성을 향상시켜주기 때문이다.



T
B

그림 1. TiO₂ 75% 혼합박막의 열처리 온도에 따른 투과율 변화.

그림 2. TiO₂ 50% 혼합박막의 열처리 온도에 따른 투과율 변화.

표 1. TiO₂-SiO₂ 박막의 TiO₂ 함량에 따른 550nm 파장에서의 열처리 온도에 따른 굴절률 변화.

Composition Calcination	50TiO ₂ -50SiO ₂	75TiO ₂ -25SiO ₂	Pure TiO ₂
	Before	1.66	1.76
400°C, 1hr	1.76	1.89	2.05
600°C, 1hr	1.77	1.98	2.15
800°C, 1hr	1.81	2.01	2.18
1000°C, 1hr	1.96	2.23	2.28

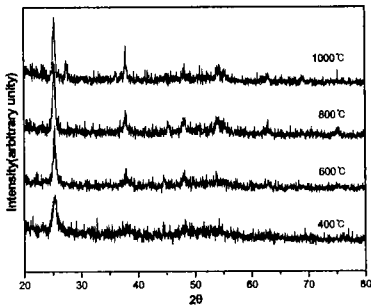


그림 3. TiO₂ 100% 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

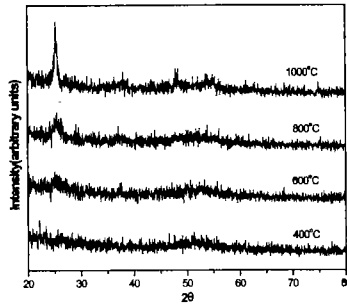


그림 4. TiO₂ 75% 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

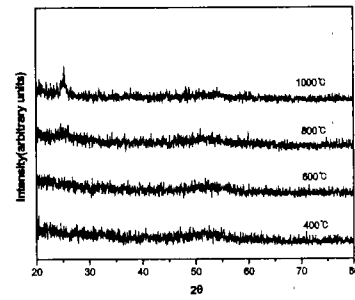


그림 5. TiO₂ 50% 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴.

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2001-1-11100-008-2)지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. Z. Jiwei, Y. Tao, Z. Liangying, Y. Xi, "The optical waveguiding properties of TiO₂-SiO₂ composite films prepared by the sol-gel process", *Ceramics International* 25, 667-670 (1999).
2. E. J. Kim, S. H. Hahn, "Microstructural change of microemulsion-mediated TiO₂ particles during calcination", *Materials Letters* 49, 244-249 (2001).