

# Dry Sol-Gel법에 의한 TiO<sub>2</sub> hybrid 박막의 광학특성 및 유전특성에 관한 연구

## Optical and dielectric properties of TiO<sub>2</sub> hybrid thin films by dry sol-gel processing

정재훈\*, 조종래\*, 손세모\*\*, 정수태\*

(Jae-Hoon Jeong\*, Chong-Rae Cho\*, Se-Mo Son\*\*, Su-Tae Chung\*)

### Abstract

The optical and dielectric properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared with mixtures of Epoxy, bis-(4,4'-p-toluenesulfonylacidic isopropylidene)-cyclohexadiol and UVI 6990 in dry sol-gel process were investigated. The absorption peak of the films was showed at 360nm. Photocurrent of the thin films doped with 50 wt% of TiO<sub>2</sub> was higher than that of nondoped thin films. Energy gap was lowered from 3.6 to 3.3 eV with increasing amount of TiO<sub>2</sub>. Relative dielectric constants of samples were 1.5 to 3 and showed a characteristics of lower dielectric materials.

**Key Words** :TiO<sub>2</sub>, epoxy, Sol-Gel, Photocurrent

### 1. 서론

Sol-Gel, CVD법 등을 통해 쉽게 제조할 수 있는 TiO<sub>2</sub> 박막은 광촉매나 태양광 분야에 응용하기 쉬운 장점을 가지고 있다.<sup>[1]</sup> 최근 몇년동안 TiO<sub>2</sub> nanoparticles에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>[2-3]</sup> TiO<sub>2</sub> 반도체 광촉매는 보통 광역 반도체이며 충분한 에너지를 갖는 빛을 가해주면 전자-정공 쌍이 형성된다. 그러나 전자 정공의 life time이 달라 재결합하기 보다는 각각 산화와 환원 반응에 참가한다.

TiO<sub>2</sub> 반도체는 밴드갭(≈3.2eV)이상의 에너지(near UV light)가 조사되면 가전자대의 전자가 전도대로 여기된다. 이때 생긴 전자(electron)와 정공(hole)이 TiO<sub>2</sub> 표면으로 이동하여 재결합되거나 흡착된 물질

(H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>...등)과 산화-환원반응을 일으키게 된다.

그 밖에 유리나 타일에 TiO<sub>2</sub>를 코팅하여 자외선을 조사하면 self-cleaning과 항균, 탈취 기능을 얻는데 적용할 수 있다.

본 실험에서 Dry sol-gel법에 의한 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하기 위해 TiO<sub>2</sub>를 고정화시킬 수 있는 UVR 6100 cycloaliphatic epoxy를 사용하고, 그리고 TiO<sub>2</sub>를 증식시킬 수 있는 BTSPC를 조제하였으며 백색광에 의해 촉매제 역할을 할수 있도록 UVI 6990을 첨가하였다. 이런 과정을 거쳐 TiO<sub>2</sub> nanoparticle의 박막을 가지며 넓은 면적에 균일한 TiO<sub>2</sub>박막을 제조하고 광특성 및 유전특성을 연구하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 박막의 제조 및 측정방법

Dry sol-gel 법에 의한 TiO<sub>2</sub> 박막을 제조하기 위해서 먼저 Bis-(4,4'-p-toluenesulfonylacidic isopropylidene)-cyclohexadiol(BTSPC)를 제조하였다. 그리고 Union Carbide사의 UVR 6100

\* 부경대학교 공과대학 전자공학과  
(608-737 부산시 대연3동 부경대학교,  
TEL: 051-620-6451  
E-mail :jaehoon11@orgio.net )

\*\* 부경대학교 화상정보공학부 인쇄정보공학과

cycloaliphatic Epoxide에 BTSPC를 충분히 혼합한 후 Epoxy의 양을 기준으로 Titanium(IV) isopropoxide 0, 40, 50, 80%의 Sol 시료를 만들고 Union Carbide사의 UVI 6990를 첨가한 후 충분히 혼합하였다. 여기서 Epoxy 0, 40, 50, 80%라는 것은 순수 TiO<sub>2</sub>의 양을 말하는 것이 아니라 epoxy 양에 대한 Titanium(IV) isopropoxide [Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]의 양을 말한다.

TiO<sub>2</sub> Sol 시료를 만들어 박막을 형성하기 위하여 일반적인 스핀 코팅과정을 통해 준비되었다. 막의 형성은 Spin coater를 사용하였고 spin rate는 1500rpm, spin time은 40sec, ITO(indium tin oxide) glass에 뿌린 졸의 부피는 0.3ml로 하였다. 매번 코팅후에 XENON LAMP를 사용해 7분 정도 쬐어 주고 상온에서 하루 정도 건조시켰다.

모든 광촉매 반응과 시료의 제작은 상온에서 이루어졌고, TiO<sub>2</sub>의 첨가시 일어나는 가수분해를 방지하기 위하여 밀폐된 Glover box(75×45×40cm)내에서 이루어졌다. 반응기내의 산소를 제거하기 위해 (Aspirator A-3S)를 이용하였고, TiO<sub>2</sub>의 가수분해를 방지하기 위해 반응기내에 N<sub>2</sub>를 주입하였다. 이런 여러번의 반복을 한 후에 TiO<sub>2</sub> Sol 시료를 만들었다. 만들어진 TiO<sub>2</sub> Sol 시료는 유전율과 UV-Vis를 측정용 위해 ITO glass와 pyrex glass(30×20×1mm)에 각각 Spin coating을 하였다. 이렇게 만들어진 시료의 유전율을 측정하기 위해 진공증착기(ULVAC VPC-260)로 같은 크기의 면적을 가진 3개의 전극(18×3mm)을 만들었다.

TiO<sub>2</sub> 박막의 두께는 Surface Profiler(Tencor, AS-500)로 측정하고, 흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 UV-Visible Spectrophotometer(HITACHI U-2001)사용하였다. 그리고 TiO<sub>2</sub> 박막의 주파수에 따른 유전율과 손실값을 측정하기 위해 LCZ meter(HP4192A)을 사용하였다.

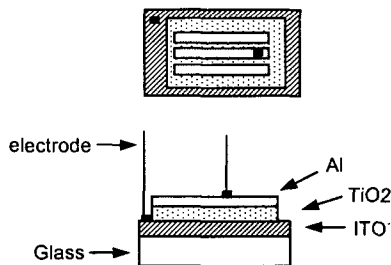
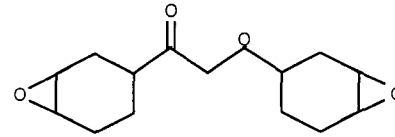
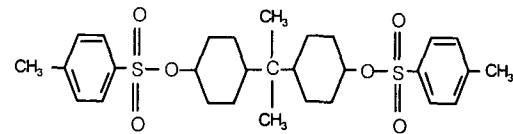


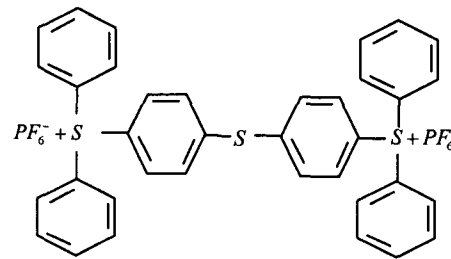
그림 1. 제작된 TiO<sub>2</sub> 박막의 단면도  
Fig 1. Structure of TiO<sub>2</sub> thin films



(a) UVR 6100



(b) BTSPC



(c) UVI 6990

그림 2. (a)UVR 6100 (b)BTSPC (c)UVI 6990의 구조

Fig 2. Structure of (a)UVR 6100 (b)BTSPC (c)UVI 6990

### 3. 결과 및 고찰

모든 박막의 두께를 일정하게 하기 위해 여러번의 실험을 통해 spin rate를 1500rpm, spin time을 40sec로 고정하여 약4 $\mu$ m의 균일한 막을 얻었다. Dry sol-gel법에 의해 만들어진 박막에 XENON LAMP를 사용해 백색광을 조사할 경우 얼마나 많은 nanoparticles의 TiO<sub>2</sub> 분산이 이루어지며 이러한 분산이 UV-Vis Spectrophotometer를 통해 어느 파장 영역에서 흡수가 잘 일어 나는지 알수 있었다. 그림 3는 TiO<sub>2</sub>의 양이 많이 첨가될수록 장파장으로의 이동

이 이루어졌으면 TiO<sub>2</sub>의 흡수피크는 다음과 같이 360nm 파장에서 일어났다.<sup>[4]</sup>

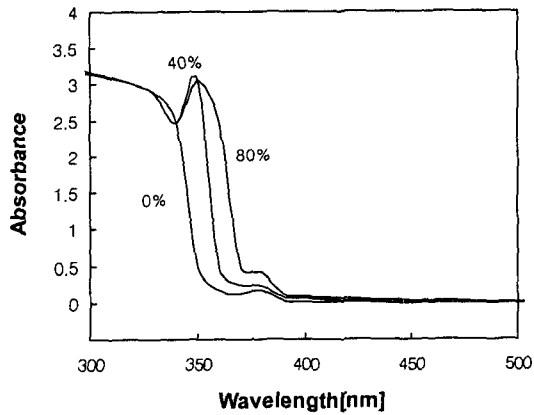


그림 3. TiO<sub>2</sub>양에 따른 박막의 흡수 스펙트럼  
Fig. 3. Absorbance spectrum of thin films vs. amount of TiO<sub>2</sub>

그림 4는 박막의 투과율을 나타낸 것이다. TiO<sub>2</sub>의 양이 많이 첨가 될수록 단파장으로의 투과율이 떨어졌으며 360nm이하의 단파장에서는 거의 투과가 되지 않았다. 결국 가시광선영역에서는 투과율이 좋고 자외선 영역으로 갈수록 투과율이 낮아짐을 알수 있었다.

TiO<sub>2</sub>양에 따른 박막의 에너지 갭을 조사하기 위하여 광학적 이론으로 주어지는  $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{0.5}$  를 사용하였다. 여기서  $\alpha$ 는 앞에서 구한 흡수계수이고,  $h\nu$ 는 입사 광자의 에너지이다. 그림 5에서 TiO<sub>2</sub>의 양에 따라  $E_g$ 의 변화가 있음을 알수 있었다. TiO<sub>2</sub>의 양이 0%일때는 3.5eV의 에너지 갭을 가졌으나 80%일때는 약 3.3eV로 낮아졌다. 앞에서 언급했지만 80%는 순수 TiO<sub>2</sub>양을 말하는게 아니다.

그림 6은 TiO<sub>2</sub> 첨가에 대한 광전류를 측정 한 것이다. TiO<sub>2</sub>가 도핑되지 않은 경우에는 광전류가 작았으나 50%를 도핑한 TiO<sub>2</sub> 박막에서는 광전류의 변화가 큼을 보였다. 이것은 TiO<sub>2</sub>의 첨가에 따라  $E_g$ 가 감소하였기 때문이다.

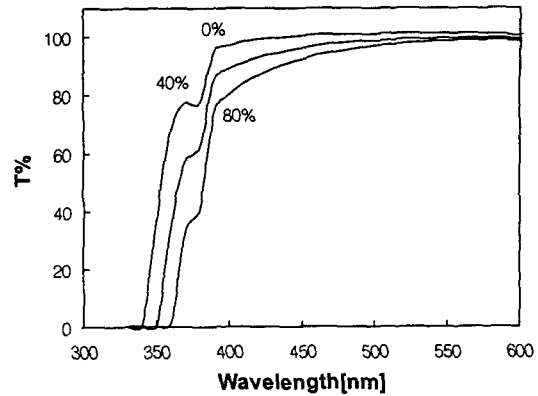


그림 4. TiO<sub>2</sub>양에 따른 박막의 투과율  
Fig. 4. Transmittance of thin films vs. amount of TiO<sub>2</sub>

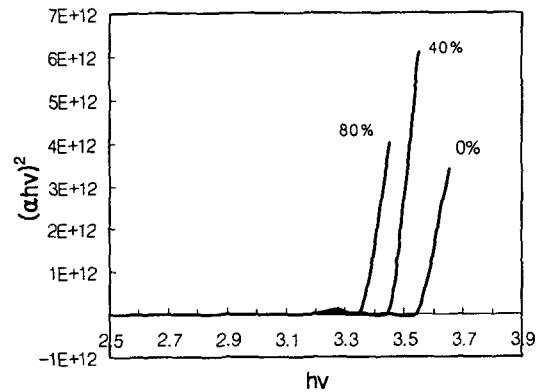


그림 5. TiO<sub>2</sub>양에 따른 박막의  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  곡선.  
Fig. 5.  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$  curve of thin films vs. amount of TiO<sub>2</sub>

그림 7는 TiO<sub>2</sub>양에 따른 주파수별 유전계수를 나타낸 것이다. 전체적인 TiO<sub>2</sub>양을 보더라도 에폭시의 성분이 많아서 저유전체의 성질을 가지고 있었다.

TiO<sub>2</sub> 80%의 경우 1KHz일때 3.3의 유전계수가 나타나고 1MHz일때 2.1의 유전계수가 나타났다. 이로써 TiO<sub>2</sub> 박막이 저유전체의 성질을 가지고 있음을 알수 있었다.

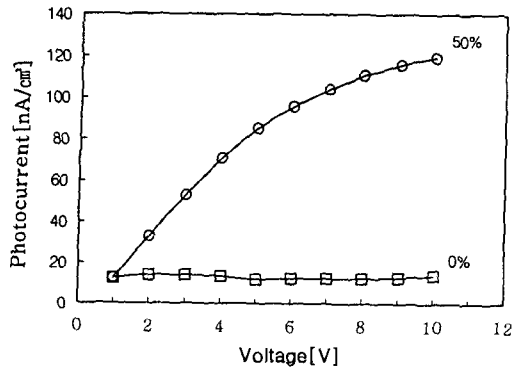


그림 6. TiO<sub>2</sub> 박막의 광전류  
Fig. 6. Photocurrent of TiO<sub>2</sub> thin films

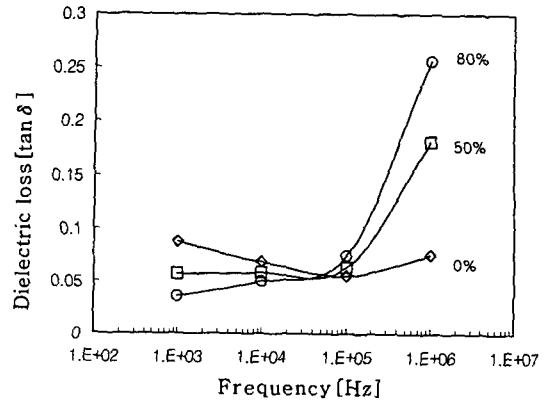


그림 8. TiO<sub>2</sub>양에 따른 주파수별 유전손실값  
Fig. 8. Dielectric loss of the frequency vs. amount of TiO<sub>2</sub>

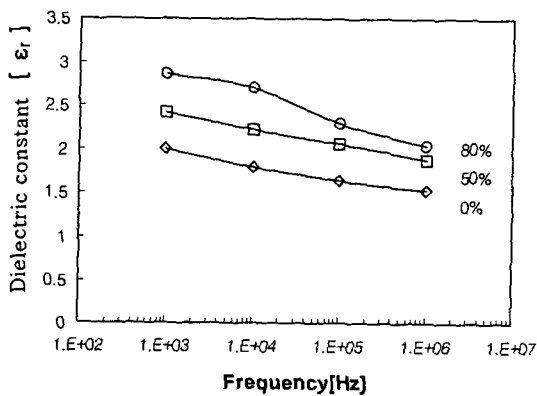


그림 7. TiO<sub>2</sub>양에 따른 주파수별 유전계수  
Fig. 7. Electric coefficient of the frequency vs. amount of TiO<sub>2</sub>

그림 8은 TiO<sub>2</sub>양에 따른 주파수별 유전손실값을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 TiO<sub>2</sub> 80%의 박막이 1MHz에서 높은 유전손실값이 나타나고 100KHz에서는 1KHz보다 낮은 유전손실값이 나타났다.

#### 4.결론

본 연구에서는 Dry sol-gel법으로 TiO<sub>2</sub> hybrid 박막을 제조하여 UV-Vis를 측정한 결과 TiO<sub>2</sub> 양이 증가할수록 흡수가 장파장쪽으로 이동하였으며, 투과율 역시 양의 증가에 따라 낮아지는 경향이 나타

났고 자외선 영역에서는 투과율이 현저히 떨어짐을 보였다. 그리고  $(ah\nu)^2 - h\nu$  곡선에서는 TiO<sub>2</sub>의 첨가량이 80%일때의 에너지 갭이 약 3.3eV를 나타내었다. 마지막으로 TiO<sub>2</sub> 박막의 비유전율은 1.5~3의 저유전체의 성질을 가지고 주파수별 유전손실은 1KHz~100KHz까지 0.03~0.08까지 낮은 손실값인 나타났다. 1MHz 에서의 유전손실값이 큰 이유는 TiO<sub>2</sub>양의 첨가로 인한 것으로 생각된다. TiO<sub>2</sub> 첨가시 photocurrent는 첨가하지 않은 것 보다 변화가 큼을 알수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] Dongshe Zhang, Weibo Wang, Yao Liu, Xurui Xiao, Wei Zhao, Baowen Zhang, Yi Cao, J Photochemistry and Photobiology A:Chemistry 135, 235-240, 2000
- [2] Jing Zhang, Bo-jie Wang, Xin Ju, Tao Liu, Tian-dou Hu, polymer, 42, 3697-3702, 2001
- [3] Zhongsheng Wang, Tanyi Huang, Chunhui Huang, Jie Zheng, Humin Cheng, Shujian Tian, Synthetic Metals, 114, 201-207, 2000
- [4] Pierre Bonhote, Eric Gogniat, Michael Gratzel, Thin Solid Films, 350, 269-275, 1999.