

여자대학교 연구기반 확충사업에 관한 연구

유-무기 복합물질의 제조 및 특성연구에 관한 연구

Synthesis of Organic-Inorganic Complex and
Reserch of Charicterization

성신여자대학교

과학기술부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “여자대학교 연구기반 확충사업에 관한 연구”과제 (세부과제 “유-무기 복합물질의 제조 및 특성연구에 관한 연구”) 의 보고서로 제출합니다.

2000 . 9 . 18

주관연구기관명 : 성신여자대학교

주관연구책임자 : 정미원

연 구 원 : 오현주
“ : 박정옥
“ : 유은자
“ : 손승현
“ : 염수진
“ : 김지은
“ : 심옥영
“ : 이지영

요 약 문

I. 제 목

유-무기 복합물질의 제조 및 특성연구에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

Nanometer-cluster의 합성 기술은 금속 및 금속 산화물의 입자를 균일한 크기로 제조할 수 있는 기초 연구 분야로서 광학촉매, micro-nano-electronics, 자기기록 매체, 가성체 등의 제조에도 매우 중요하다. 이러한 연구를 수행하려면 정밀화학적 방법으로 형태나 모양 그리고 구조가 균일한 초미립자를 합성하여야 하며 합성된 시료의 초미세구조와 분광학적 특성을 명확히 규명해야 한다.

졸-겔 공정을 통한 응용은 낮은 온도를 유지하면서 겔 상태에서 미세구조의 조성을 상호조절하여 여러 종류의 특별한 형태 (monoliths, films, fibers 그리고 나노 크기의 파우더들)을 만들 수 있다.¹ 낮은 온도에서 미세구조의 조절은 표면적이 넓으면서 다공성 구멍의 크기를 작게 할 수 있어 결정화나 상분리가 일어나기 전에 유리상태 영역까지 넓은 범위에 걸쳐 기술적으로 새로운 광학물질들을 합성 할 수 있다. 그리고 출발물질 부터 균일성이 유지되면서 오염되지 않은 채 공정과정을 거치게 되고 낮은 온도에서 형성되므로 에너지 절약이 가능하며 증발과정에서도 손실을 최대한 줄일 수 있는 장점이 있다. 이들 장점을 이용해 새로운 제품 개발 시 유리, 세라믹, 다공성 필름, 유-무기 복합박막 그리고 코팅처리 및 광전자, 광학 분야까지 포괄적으로 응용이 가능하다.²⁻⁴

처음 상태의 졸의 파라미터와 마지막 박막의 성질, 구조 및 입자크기에는 깊은 관계가 있으며 특별히 금속 알콕사이드의 가수분해 반응성에 있어서 커다란 영향을 준다.⁵ 메카니즘은 출발물질로 금속 알콕사이드를 이

용하여 가수분해-축합반응을 통해 무기 망목구조를 얻는 공정이다. 유-무기 복합박막중 고유전체 물질인 TiO_2 박막은 열선, 반사용재료, 박막센서, 태양광전극, 광학재료등으로 사용되고 있다.⁶⁻⁷ 고유전체 물질은 미래의 ultra-large scale intergration 발전에 필수적으로 TiO_2 는 titanium pentoxide보다 높은 유전 상수를 가지므로 전자장치의 중요한 성분이고 코팅제, 페인트, 염료 그리고 식품 제조업등에 사용된다. TiO_2 박막의 제법으로는 증발(evaporation)이나 이온화된 cluster beam으로 도포하거나 sputtering을 이용하거나 chemical vapour deposition(CVD)기술을 이용하는데 기존의 제법과 달리 졸-겔법으로 제조되는 TiO_2 박막은 열적안정성과 높은 굴절률을 보이는 것으로 알려져있다. 광들뜬 전자와 표면의 구멍이 짧은 용융거리를 유지하고 산화-환원으로부터 짧은 spatical분리가 일어나기 때문에 TiO_2 박막은 높은 산하에서 광촉매역할을 한다. 대부분의 TiO_2 박막은 TiO_2 sol을 기질로 spin coating하여 제조되는데 일반적으로 이 방법은 TiO_2 박막의 다공성의 결과를 나타내어 좋은 입자는 큰 specific surface area를 지니고 짧은 용융거리를 지니며, particle size diameter가 10nm이하로서 양자크기 구속효과를 나타낸다.^{2,8-11}

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 수백에서 수천개의 원자로 이루어진 거대분자를 나노미터 크기로 합성하고 유전상수가 큰 금속산화물 매질내에서 나노-클러스터의 미세구조, 광학적, 물리적 특성등을 연구하였다. 또한 합성된 금속 nanocluster를 광학용 소재로 사용하기 위하여 적절한 두께의 박막을 제조하였고 특히 유전상수가 큰 매질에 nanocluster를 일정한 크기로 균일하게 분포시켰다. 1차년도 연구결과를 토대로 합성한 광학물질을 이용하여 졸-겔 방법으로 유전상수가 큰 복합산화물의 박막과 복합산화물내에 금속 나노-클러스터가 함침된 박막을 제조하였고 이 박막내의 금속 나노미립자의 분광학적 특성을 조사하였다. 합성된 금속 나노 클러스터 표면에 복합산화물을 일정하고 균일한 두께로 coating하였고, 이러한 복합계에 대한 미립자의 분광학적 특성과 응용가능성에 대해 연구하였다. 여러 온도로 열처리 한 후 표면 플라즈몬의 흡수 위치와 너비 변화를 UV-Visible 분광기로 관찰 하였다. 또한 금 나노 미립자의 모양과 크기는 TEM 으로 측정하였고 XRD로 결정 형태를 관찰하였다. Mie이론으로 흡수 스펙트럼을 시뮬레이션 하여 열처리 온도와 TiO_2 및 SiO_2 함량비에 따른 박막의 유전상수 값을 계산하였다.

또한 금 나노입자를 함침시킨 복합 박막 제조시 결과물은 좋으나 초기 비용이 높다는 점을 감안해 순수한 금속 알콕사이드로 출발물질을 사용하여 박막을 제조하였다. titanium(IV) isopropoxide에 킬레이팅 리간드로 acetylacetone과 ethyl acetoacetate 그리고 amine이 치환된 titanium(IV)(triethanolaminate)-isopropoxide를 선택하여 그 양을 변화시키면서 졸-겔 방법으로 변형된 알콕사이드를 합성하였다. 온도와 pH를 조절하여 CHDF로 particle size를, ^1H 과 ^{13}C -NMR로 가수분해속도를 측정하였고, 이 용액으로 silicon wafer기판위에 spin-coating방법으로 TiO_2 박막을 제조하여 TEM과 XRD로 나노미립자의 결정형태와 모양과 크기를 측정하였다. 또한 열처리해 얻은 분말의 제조 역시 전해질, 분산제 등의 효과가 아닌 출발물질의 농도, 온도, 교반속도, 그리고 pH등이 생성되는 입자에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. XRD와 TG/DTA, DLS 그리고 CHDF를 사용하여 물성을 측정하여 나노미립자 크기가 작으면서 균일한 박막을 제조하기위한 최적의 Ligand와 온도 그리고 pH를 알아보았으며 가수분해 속도에 따른 최적의 Ligand를 알아보았다.

IV. 연구개발결과

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 복합 산화물 박막에 함침된 금 나노미립자는 fcc(111)의 단결정 형태로 존재하며 평균 입자 크기는 순수한 SiO_2 박막의 경우 5 nm 정도이지만 TiO_2 조성비가 증가하면 50 nm 정도로 증가한다.

복합 산화물 박막에 함침된 금 나노미립자의 표면 플라즈마 공명 흡수는 단일 흡수 봉우리로 나타난다. 이는 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 박막이 혼합물이 아니고 단일 복합산화물 상태임을 나타내는 것이다. 금 나노미립자의 최대 표면 플라즈마 흡수 파장은 SiO_2 매질의 경우에는 540 nm에서 그리고 TiO_2 매질은 615 nm에서 나타나며 TiO_2 가 증가함에 따라 540 nm에서 615 nm까지 선형적으로 증가하였다. 또한 열처리 온도가 300 °C에서 박막을 열처리한 후 계산한 TiO_2 와 SiO_2 박막에 대한 유전상수 값은 대략 5와 2.5로 얻어졌으며, TiO_2 의 조성비가 증가함에 따라 유전상수 값도 증가한다. 박막에 함침된 비활성 금속의 표면 플라즈마 흡수 결과로부터 이론적으로 시뮬레이션 하면 가시광선 영역에서의 복합산화물 박막의 광유전상수 값을 정확하게 구할 수 있었다.

한편 광학적으로 균일하고 산란과 흡수를 극소화 할 수 있는 평면 광도파를 얻기위해 필요한 소재를 합성하기 위하여, 단결정 silicon

wafer(110) 위에 출발 물질이 저렴한 티타늄 산화물을 코팅한 박막을 제조할 수 있는 최적 조건을 찾는 연구를 수행하였다.

박막의 코팅 방법은 다른 소자 제조 공정에 비해 저렴하면서도 균일한 박막을 생성할 수 있는 졸-겔 법을 활용하였고, 이 중에서도 제조 공정이 빠르고 다층 박막 제조가 용이하며 소량의 원료로도 대면적의 기판을 코팅할 수 있는 스피ن 코팅 법을 이용하였다. 구형의 단분산 입자를 얻을 수 있는 최적의 조건은 Titanium isopropoxide와 Isopropyl alcohol, Propionic acid, Acac 그리고 H₂O를 혼합하여 pH가 2.5인 상태로 격렬하게 교반했을 때 얻을 수 있다. 제조된 TiO₂ 박막 및 분말은 400℃를 기점으로 무정형으로 존재하다가 anatase로 상전이가 되며 700℃ 이상에서는 rutile로 전이함을 알 수 있었다. 제조된 TiO₂ 박막의 막두께는 분사된 양에 비례함을 알 수 있었고, 굴절율은 치환된 TiO₂ 박막이 순수한 TiO₂ 박막보다 더 큰 굴절율을 나타내어 수용액 상에서 화학적으로도 안정하고 광촉매로서 효과가 큰 박막을 만들 수 있는 조건을 찾았으며 유기기가 치환된 박막들의 온도와 상변화에 따라서 굴절률과 막두께가 달라짐을 알 수 있었다. 또한 치환된 유기기에 따라 가수분해와 응축반응으로부터 생성된 sol의 점도가 다름을 알 수 있었고 particle size 역시 젤링 타임에 반비례함을 알 수 있었다.

V. 연구개발결과의 활용계획

졸-겔법은 유리와 세라믹의 제조에 유용한 방법으로 특히 박막 코팅은 광학재료, 센서, 보호재료, 초전도성 필름, 반도체 재료 그리고 태양전지 등에 다양하게 사용되고 있으며 다성분 혼합계의 제조에도 유용한 방법으로 용액상태의 분자수준에서 여러 성분을 혼합할 수 있는 장점이 있다.

유-무기 복합박막중 고유전체 물질인 TiO₂ 및 TiO₂/SiO₂ 박막은 열선, 반사용재료, 박막센서, 태양광전극, 광학재료등으로 사용되고 있다. 고유전체 물질은 미래의 ultra-large scale intergration 발전에 필수적이며 특히 TiO₂는 Titanium pentoxide보다 높은 유전상수를 가지므로 전자장치의 중요한 성분으로 코팅제, 페인트, 염료 그리고 식품 제조업등에 사용된다.¹⁴ TiO₂ 및 TiO₂/SiO₂ 박막을 제조하는 방법으로는 증발(Evaporation)법과 이온화된 cluster beam으로 도포하는 방법 그리고 sputtering을 이용하거나 chemical vapor deposition(CVD)기술을 이용하는 방법이 있는데 이런 기존의 제법과 달리 졸-겔법에 의한 가수분해 및 축합반응을 거쳐 제조되는 TiO₂ 박막은 열적 안정성과 높은 굴절률을 보

이는 것으로 알려져있다. ¹⁵⁻¹⁶ 박막 코팅 방법에는 딥 코팅(Dip coating), 스피닝 코팅(Spin coating), 메니스커스 코팅(Meniscus coating), 스프레이 코팅(Spray coating)등이 있는데 이중 스피닝 코팅은 flypaper 효과 때문에 청정한 공정 라인이 요구되는 반면에 제조 공정이 빠르고, 다층 박막 제조가 용이하며, 소량의 원료로도 대면적의 기판을 코팅할수 있다. ¹⁷⁻¹⁸

TiO₂(rutile)분말은 산화물계의 중요한 성분으로, 빛을 차단시키는 산란효과가 우수하여 백색 안료용 재료 및 자외선 차폐재로서의 활용가치가 높은 재료이다. 그리고 다른 재료에 비해 유전상수와 굴절률이 높고 기름의 흡착 및 착색력이 우수할 뿐만 아니라 강산이나 강염기성에서도 화학적으로 안정하여 빔 스플리터(beam splitter)등에 사용되고 있다. 최근에는 환경문제 대두와 에너지 자원에 대한 관심이 집중되면서 TiO₂(anatase) 광촉매의 특성을 이용하여 태양에너지를 광전기화학적 에너지 변화시키는데 필요한 물을 전기 분해시키는데 사용되는 반도체 전극 그리고 항균성을 이용한 폐수정화 처리시설 등에 이용하는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 졸-겔 법 그리고 수열합성 법 등으로 TiO₂ 원료 분말 입자의 형상, 크기 및 분포등을 조절하는 연구가 발표되고 있다. ¹⁹

S U M M A R Y

The systematic modification of titanium(IV) isopropoxide with acetic acid as a organic additive was done. The structure was changed after hydrolysis -condensation reaction and drying process.

The surface plasmon resonance absorption and the optical nonlinearity were observed in the Au-TiO₂/SiO₂ dielectric matrix. The wavelength of the resonance absorption depend on the dielectric matrix. TiO₂ and SiO₂ films doped Au nanocluster were prepared by sol-gel spin-coating method using titanium(IV) isopropoxide and Tetraethyl orthosilicate (TEOS) with HAuCl₄ · 4H₂O. In this study thin films of percentage of TiO₂-content in Au-TiO₂/SiO₂ had the heating process at variable temperature.

On the other hands, titanium dioxide(TiO₂) thin films were prepared by spin-coating method through sol-gel process using titanium(IV) isopropoxide with acetylacetone, ethyl acetoacetate and triethanolamine.

The particle sizes and structures of these samples have been identified through a TEM and X-ray diffraction patterns.

The morphology of Au nanocluster in the thin film was identified through a high resolution TEM and X-ray, and the dielectric constant of TiO₂/SiO₂ complex oxide was calculated from the experimental results. The Refraction Coefficient and Film Thickness were obtained to analyze the optical properties of the TiO₂ thin films.

C O N T E N T S

1. Introduction
2. The present state of domestic and foreign technical development.
3. The contents and results of research and development execution.
4. The purpose accomplish and contribution of research and development.
5. The application plan of research and development results.
6. Reference

목 차

제 1 장 서론

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1절 기술적 측면

제 2절 경제·산업적 측면

제 3절 전체적 측면

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 졸-겔 방법으로 TiO_2/SiO_2 복합산화물 및 TiO_2 단순산화물

알콕사이드 혼합용액 합성제

제 2절 유-무기 복합 산화물 매질내에 금속을 함침시킨 나노클러스터 제조.

제 3절 Spin-coating으로 균일한 크기로 분포된 적절한 두께의 박막제조

제 4절 박막내의 금속 결정 구조 분석과 확인 및 박막의 광학적 특징 파악.

제 5절 박막내의 금속 결정 구조 분석과 확인 및 복합 산화물 박막의 유전상수 값 계산.

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 6 장 참고문헌

본 문

제 1 장 서론

정밀과학 중에서 nanometer-cluster의 합성 기술은 금속 및 금속 산화물의 입자를 균일한 크기로 제조할 수 있는 기초 연구 분야로서 광학촉매, micro-nano-electronics, 자기기록 매체, 가성체 등의 제조에도 매우 중요하다. 분자사이의 에너지나 전자의 전이와 같은 상호작용을 규명하는 연구는 반응의 경로나 촉매반응의 메커니즘, 상전이 현상을 이해하는데 중요한 정보를 제공한다. 이러한 연구를 수행하려면 정밀화학적 방법으로 형태나 모양 그리고 구조가 균일한 초미립자를 합성하여야 하며 합성된 시료의 초미세구조와 분광학적 특성을 명확히 규명해야 한다.

졸-겔 공정을 통한 응용은 낮은 온도를 유지하면서 겔 상태에서 미세구조의 조성을 상호조절하여 여러 종류의 특별한 형태 (monoliths, films, fibers 그리고 나노 크기의 파우더들)을 만들 수 있다. 낮은 온도에서 미세구조의 조절은 표면적이 넓으면서 다공성 구멍의 크기를 작게 할 수 있어 결정화나 상분리가 일어나기 전에 유리상태 영역까지 넓은 범위에 걸쳐 기술적으로 새로운 광학물질들을 합성 할 수 있다. 준전이 상태를 유지시키면서 다공성 구조가 용액상에서 형성되기 때문에 여과, 단열, 분리 시와 센서 및 비반사 표면까지 균질성을 확보 할 수 있다. 또한 출발물질 부터 균일성이 유지되면서 오염되지 않은 채 공정과정을 거치게 되고 낮은 온도에서 형성되므로 에너지 절약이 가능하며 증발과정에서도 손실을 최대한 줄일 수 있는 장점이 있다. 이들 장점을 이용해 새로운 제품 개발 시 유리, 세라믹, 다공성 필름, 유-무기 복합박막 그리고 코팅처리 및 광전자, 광학 분야까지 포괄적으로 응용이 가능하다.

최근 강유전체 박막은 광학적, 전자기, 촉매등 신소재 개발과 함께 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 금과 같은 금속 나노미립자가 혼입된 강유전체 박막은 높은 광학적 비선형 특성과 빠른 감응 시간 때문에 광학적 소자로서 매우 흥미 있는 연구 결과들이 발표되고 있다. 대부분의 코팅은 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 이중막으로써 여러층의 간섭 필름을 사용해서

다공성을 조절하여 굴절률 값과 균질성 그리고 그랜딩 단계까지 변화를 시키는데 요즈음은 출발물질인 전이금속의 종류를 다양하게 사용하여 여기에 여러 물질을 조합시킨 복합박막을 코팅한 유리를 개발해내고 있다.

한편 산업체와의 연계성을 고려해 적은 비용으로 박막을 제조하기 위해 출발물질로 금속 알콕사이드를 이용하여 가수분해-축합반응을 통해 무기 망목구조를 얻었다. 금속 알콕사이드는 물과 급격히 반응하므로 반응성을 조절해야 하는데 출발물질과 용매의 성질과 양, 가수분해 반응의 조건, 물농도, 촉매, 혼합순서 및 pH 등 여러 가지 물리, 화학적 조건이 변수로 작용하게 되므로 가수분해속도를 지연시키기 위해 용매에 희석시켜 사용하거나 pH를 변화시키거나 킬레이트 물질을 첨가한다. 이렇게 형성된 유-무기 복합박막중 고유전체 물질인 TiO_2 박막은 열선, 반사용재료, 박막센서, 태양광전극, 광학재료등으로 사용되고 있다. 고유전체 물질은 미래의 ultra-large scale intergration 발전에 필수적으로 TiO_2 는 titanium pentoxide보다 높은 유전상수를 가지므로 전자장치의 중요한 성분이고 코팅제, 페인트, 염료 그리고 식품제조업등에 사용된다. TiO_2 박막의 제법으로는 증발(evaporation)이나 이온화된 cluster beam을 도포하거나 sputtering을 이용하거나 chemical vapro deposition(CVD)기술을 이용하는데 기존의 제법과 달리 졸-겔법으로 제조되는 TiO_2 박막은 열적안정성과 높은 굴절률을 보이는 것으로 알려져있다. 광들뜬 전자와 표면의 구멍이 짧은 용융거리를 유지하고 산화-환원으로부터 짧은 spatical분리가 일어나기 때문에 TiO_2 박막은 높은 산하에서 광촉매역할을 한다. 금속미립자의 크기가 전도 전자의 평균자유행로보다 작은 나노 미립자가 되면 거대계인 본체와는 다른 물리화학적 특성을 나타내는데 이를 양자크기구속 효과라 한다. 대부분의 TiO_2 박막은 TiO_2 sol을 기질로 spin coating하여 제조되는데 일반적으로 이 방법은 TiO_2 박막의 다공성의 결과를 나타내어 좋은 입자는 큰 specifia surface area를 지니고 짧은 용융거리를 지니며, particle size diameter가 10nm이하로서 양자크기 구속효과를 나타낸다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1절 기술적 측면

현재 졸-겔법을 이용해서 유-무기 복합 박막을 합성하는 것은 나름대로 많은 연구가 진행되고 있지만 졸-겔법을 이용한 막이나 섬유인출의 경우에는 분말법보다 많은 여러가지 변수로 인하여 초보단계에 머물고 있어 몇몇 일반적인 성분계에 대해서만 연구되고 있다. 그러나 다공성 겔 형태로 만들어진 코팅된 필름 박막의 경우 표면적 증가가 일어나는 특성을 갖게 되는데 이를 토대로 촉매로나 기타 여러가지 기능성 재료에의 응용에 새로운 가능성을 보여줄 수 있다. 졸-겔법으로 형성되는 졸의 특성을 이용하여 기계적인 안정성, 높은 순도, 단순한 장치, comparibility 등이 향상된 유-무기 복합 박막을 제조할 수 있다.

제 2절 경제·산업적 측면

무기계 비선형 물질은 우수한 기계적 특성을 지니며 제조된 결정으로는 광학적인 이용이 가능하지만 비싼 가격과 낮은 비선형 특성치 때문에 한계성을 지니고 있다. 큰 광학 특성치와 빠른 응답속도의 유기계도 고분자와의 조합시 성형의 한계가 있고 또한 poling시 자연적인 분자의 이완으로 비선형 특성치가 zero에 가까워져 실용화 시키기에 문제점이 있다.

아직까지 비선형 광학에 대한 연구가 거의 전무한 상태이고 이에 필요한 고출력 laser 조차도 국내에 몇 대 존재하지 않는다. 최근 비선형 광학에 대한 관심이 고조되어 세미나 등이 시작되고 있는 시기에 이러한 연구는 뒤떨어져 있는 비선형계에 대한 국내 기술수준을 증대시키고 현재 상당히 주목받고 있는 광통신 재료물질의 합성에 대안을 제시하여 줄 수 있을 것이다. 졸-겔법의 공정상의 장점 뿐 아니라 비선형 특성치를 지니

는 유-무기 복합 박막이 줄 수 있는 다양한 응용성 때문에 광공학, 광전자, 레이저, 광통신, 광컴퓨터 분야에서 기술 개발이 치열하다. 최근 발표한 학회에서 plastic 포장재나 잉크젯과 필립 산업 그리고 의약품 산업에서의 새로운 물질 개발은 가격과 기술만 조금 보강한다면 현대 산업사회에 획기적 변화가 올 것이다. 또한 세라믹 산업 뿐 아니라 졸-겔의 기술 응용은 초전도체들의 합성, 광학메모리, 디스크에서의 코팅, 광유리의 코팅과 연계한 건축, 자동차 산업, 그리고 laser 산업과 우주에서의 커다란 레이저 광유리 산업까지 무한한 응용 가능성과 변화를 가져다 줄 것이다.

본 연구에서는 이러한 유기, 무기계의 단점을 극복하기 위해 졸-겔법을 도입해 유기-무기 복합 비선형 물질을 합성한 뒤 매질내 금속을 합침시킨 나노클러스터를 제조하여 분광학적 특성연구를 한 뒤 균질한 두께의 박막을 제조하려 한다. 무기 matrix에 비선형 특성이 큰 유기 물질이 반응하여 결합된다면 rigid한 무기matrix에 의해 자화의 이완도 적어질 것이고 자연적인 degradation도 감소할 것이다. 이때 반응성과 균일성등의 문제가 해결된다면 기계적 강도가 우수하고 비선형 특성이 크며 시간이 경과해도 특성치가 변화하지 않는 우수한 비선형 광학 재료를 얻을 수 있고 실용화가 용이해질 것이다.

제 3절 전체적 측면

졸-겔법에서 사용되는 여러 종류의 변수를 변화 시키면서 최적 조건을 찾아야 하는데 이들 조건이 마지막 박막의 미세 구조와 성질 및 비선형 특성치에 큰 영향을 주기 때문이다. 처음 상태의 졸의 파라미터와 마지막 박막의 성질, 구조 및 입자크기에는 깊은 관계가 있으며 특별히 티타늄 알콕사이드의 가수분해 반응성은 커다란 영향을 준다. 첨가와 치환반응과정 동안 친핵성 리간드 분자의 금속 원자들에 대한 반응성 및 안정성에 미치는 영향을 살펴본다. 가수분해 및 축합 반응과정에서 얻어진, 치환된 티타늄 알콕사이드 졸용액 들에대한 반응 속도를 ^1H spectroscopy로 추적 하면서 비교하고, 졸용액 중의 입자크기를 Dynamic light scattering을 이용하여 측정해 변형된 티타늄 알콕사이드의 가수분해 속도와 입자크기의 상관관계도 알아보려한다. 이렇게 합성한 변형된 티타늄 산화물의 다공성 망상 구조속에 금속 착물을 합성하여 도입시키면 새로운 광학 물질이 합성될 수 있으며 이들 복합 물질들은 최근 각광 받고있는 상전이체, 그리고 광축매로서 뿐 아니라 레이저의 부품소자로, 광컴퓨터의 기억 및

기록소자로 응용할 수 있다.

따라서 이들 유-무기 복합물질들은 액상에서 박막을 만들 수 있는데 균질하고 미세한 박막을 제조할 수 있는 조건을 찾은 뒤 편극화 특성 및 열적인 안정성을 검토하고자 하고 유-무기 박막 제조시 poling이 잘 되는 조건도 찾아야 되는데, 제조된 matrix에 비선형 유기물질이 incorporating되어 있어도 분자들의 극성 상태가 Aligned 되지 않으면 localized된 전자구름이 random 하게 배열되므로 계 전체적으로는 극성을 상실하게 된다. 2차 비선형 광학물질의 경우 필수적으로 자화를 해주는데 고분자 matrix에 비선형 광학 유기물을 반응시키는 경우는 이 계를 T_g 까지 가열하여 분자에 운동성(mobility)을 준 후 고전압을 가해 NLO 염료를 자장의 방향으로 aligned한 후 계의 온도를 강하시키는데 이 때 분자의 운동성이 상실되어 자장 방향으로 orientation 된 채 고정되게 된다.

이를 고분자와 연결시켜보면 고분자계는 자체의 유동성에 의해 자화가 이루어져 버리나 졸-겔 법의 경우는 계의 온도를 상승시키면 겔화가 일어나 완전히 densify 되어버린다. 따라서 상온에서 자장을 걸어준 후 온도를 가해 고정화 시키거나, densify가 일어나지 않은 온도까지 상승시킨 뒤 자장을 걸어 NLO 염료가 degradation 되지 않는 온도에서 NLO 염료를 고정화 시켜 사용한다. 졸-겔 박막 제조시 NLO 염료가 자화되고 그 자화가 완료되지 않으며 비선형 특성치가 감소하지 않는 온도와 자장을 찾아야 한다. 특히 비선형 특성치인 SHG나 $\chi^{(n)}$ (nth order nonlinear susceptibility)를 측정하는데는 10^7 eV 이상을 제공할 수 있는 강력한 laser가 필요하며 YAG-laser를 사용하여 비선형 광학특성을 측정하는데 이때 조건은 자화시간, 온도, 방치시간 등이 된다. 이렇게 자화가 되고 나면 비선형 특성치인 SHG(second harmonic generation), $\chi^{(2)}$ (second-order nonlinear optical susceptibility) 등을 측정된다. 위와 같은 실험을 통하여 기계적 강도도 우수하고 비선형 특성치도 큰 새로운 비선형 광학재료를 합성하여 유-무기 복합 박막을 제조하는데 이런 물질은 광학계산, 광학 이미지 프로세스, 광통신, 광적회로 등에 광범위하게 응용될 것이다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 졸-겔 방법으로 TiO_2/SiO_2 복합산화물 및 TiO_2 단순산화물 알콕사이드 혼합용액 합성

졸-겔 공정을 통한 응용은 낮은 온도를 유지하면서 겔 상태에서 미세구조의 조성을 상호조절하여 여러 종류의 특별한 형태 (monoliths, films, fibers 그리고 나노 크기의 파우더들)을 만들 수 있다. 낮은 온도에서 미세구조의 조절은 표면적이 넓으면서 다공성 구멍의 크기를 작게 할 수 있어 결정화나 상분리가 일어나기 전에 유리상태 영역까지 넓은 범위에 걸쳐 기술적으로 새로운 광학물질들을 합성 할 수 있다. 준전이 상태를 유지시키면서 다공성 구조가 용액상에서 형성되기 때문에 여과, 단열, 분리 시와 센서 및 비반사 표면까지 균질성을 확보 할 수 있다. 또한 출발물질부터 균일성이 유지되면서 오염되지 않은 채 공정과정을 거치게 되고 낮은 온도에서 형성되므로 에너지 절약이 가능하며 증발과정에서도 손실을 최대한 줄일 수 있는 장점이 있다. 이들 장점을 이용해 새로운 제품 개발 시 유리, 세라믹, 다공성 필름, 유-무기 복합박막 그리고 코팅처리 및 광전자, 광학 분야까지 포괄적으로 응용이 가능하다. 방법이 간단하면서도 대량으로 박막을 cracking없이 제조할수 있기 때문에 화학적, 기계적 표면처리, 광학소자, 전자기 소자 그리고 촉매 등을 제조하는데 가장 보편적으로 사용되고 있다.

이에 본 연구에서는 졸-겔 방법에 의한 금속 알콕사이드 용액을 제조하기 위하여 Titanium isopropoxide(TTIP) 와 Tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 용매인 isopropyl alcohol에 녹였다. 안정한 졸 상태를 유지하기 위하여 용매를 금속 알콕사이드 몰비에 18배를 첨가하였다. 용액 자체만으로는 균일한 박막을 만들 수 없었기 때문에 이를 해결하기 위하여 pH를 변화시켜 보았는데 Valeric acid (C_4H_9COOH), 염산 그리고 propionic acid (C_2H_5COOH) 등의 다양한 종류의 산이나 diethylamine ($C_4H_{10}NH$) 그리고 diethanolamine

$((\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH})$ 과 같은 염기를 첨가해서 각각 실험을 해 보았으며, 그 중에서 propionic acid ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$)를 산 촉매로 사용했을 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. Ti-complex는 Si-complex보다 가수분해 속도가 매우 빠르기 때문에 균일한 조성의 복합 산화물 졸-겔 용액을 합성하기가 매우 어렵다. 본 연구에서는 Ti-complex를 먼저 Etac 리간드로 치환하고 Si-complex를 첨가한 결과 안정하고 균일한 졸-겔 용액을 합성할 수 있었다. 순수한 금속 알콕사이드 용액보다는 Etac 리간드로 치환시키고 부분적으로 가수분해 시켰을 때 더욱 안정하고 균일한 졸 상태의 용액을 합성할 수 있었다.

결과적으로 TTIP와 TEOS에 용매로는 Isopropyl alcohol, 유기산으로는 Propionic acid, 리간드로는 Etac를 사용하여 순수한 TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(3:1)$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1:1)$, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1:3)$ 그리고 순수한 SiO_2 의 5가지 용액을 제조하였고 1시간 동안 강하게 교반시킨 뒤 H_2O 를 첨가하여 다시 하루정도 교반시키면서 부분 가수분해 시켰다. 이와 같이 제조한 안정한 졸 상태의 용액은 Etac 리간드로 인하여 맑고 투명한 노란 색을 나타내며 TiO_2 의 함량이 증가할 수록 노란 색은 더욱 진했다. 겔 상태로 변하는 시간 역시 1달 정도로 TiO_2 의 함량이 증가할수록 빨라짐을 알 수 있었다.

한편, 안정한 졸 상태의 TiO_2 용액 합성을 위해 순수한 티타늄 알콕사이드와 알콕사이드에 Etac와 Acac로 치환시켜 사용하거나 amine이 이미 치환된 티타늄 트리에탄올아민 알콕사이드를 사용하여 안정하고 균일한 졸용액을 합성할 수 있었다. 알콕사이드 혼합용액 제조시에는 알콕사이드가 공기중의 수분과도 민감하게 반응하는 것을 방지하기 위하여 공기와의 반응을 차단하기 위해 모두 N_2 gas를 흘려보내면서 실험하였다. 순수한 금속 알콕사이드 용액보다는 Acac, Etac 순으로 리간드로 치환시킨뒤 가수분해 시켰을 때 안정하고 균일한 졸 상태의 용액을 유지할 수 있었다. 이들 용액을 1시간 동안 강하게 교반시킨 뒤 H_2O 를 첨가하여 다시 하루 동안 교반시키면서 부분 가수분해 시킨후 산촉매로 pH를 조절하였을 때 pH가 2에서 3사이일 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

제 2절 유-무기 복합 산화물 매질내에 금속을 합침시킨 나노클러스터 제조.

1. 서론

TiO_2/SiO_2 와 같은 복합산화물을 유리위에 박막으로 coating 하면 유리가 비정질 구조이기 때문에 박막은 단결정을 형성할 수 없으므로 ellipsometric 방법으로는 정확한 유전 상수나 굴절율을 측정할 수 없다. 따라서 여러 조성의 복합산화물을 sol-gel 방법으로 합성하고 금속 nanocluster가 합침된 박막을 제조하여 surface plasmon resonance spectrum으로부터 복합 산화물의 유전 상수값을 이론적으로 측정하고자 한다. 금속 nanocluster/복합산화물 박막은 sol-gel 용액을 유리에 spin coating 이나 dip coating하고 열처리나 광환원 방법으로 제조되는 것이 통상적인 방법이다. 그러나 이러한 방법은 박막을 제조하기가 용이한 장점은 있지만 금속 원자의 환원 반응과 확산 반응에 의해 금속 나노클러스터가 형성되기 때문에 금속 nanocluster의 크기를 조절하기 힘들며 금속 nanocluster의 표면전하 때문에 박막내에 균일하게 분포되지 않는 문제점이 있다. 또한 비선형 광학 특성을 조사하려면 박막내의 금속 nanocluster가 고밀도의 균일한 크기로 분포 되도록 하여야 한다.

2. Au- TiO_2/SiO_2 박막 제작

합성된 겔 용액 1ml에 $HAuCl_4 \cdot 7H_2O$ 0.25g을 첨가한 뒤 잘 녹인 후 $26 \times 26 \times 1.0$ mm 유리 기판에 spin-coating 방법으로 박막을 제조하였다. spin-coating의 조건은 회전속도 3000 rpm에서 10초로 유지시켰다. 이렇게 제작한 박막 내부에서 금 나노미립자를 형성시키기 위하여 $300^\circ C$ 에서 90분간 열처리하였다.

열처리 온도에 따른 변화를 알아보기 위하여 고온에서 견딜 수 있는 silicon wafer를 기판으로 이용했는데, 500, 700 그리고 $900^\circ C$ 에서 각각 90분씩 열처리하였다. 합성된 유전체 박막의 분광학적 특성을 규명하기 위하여 UV-Visible, XRD, TEM 등으로 측정하였다.

3. 시뮬레이션

금속 입자의 흡광도는 띠틈 전이와 표면 플라즈몬 흡수의 기여를 합한 것이고, 금속의 유전상수 $\epsilon(\omega)$ 은 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ 와 같이 복소수 형태로 주워지고 ϵ_m 은 매질의 유전상수이다. 나노 입자의 흡수 스펙트럼은 준 정적 근사(quasi-static approximation)조건에서 Mie 이론에 따라 다음과 같이 계산할 수 있다. 이 이론은 자외선-가시광선 영역에서 입자 직경의 1/10 이하 크기의 입자에 잘 맞는다. 표면 플라즈몬 흡수는 미립자의 크기에 의존하므로 구형 대칭 입자의 흡광도는 식① 과 같다.

$$A = (Nl/2.303)18\pi \cdot V \cdot \epsilon_2 \cdot (\epsilon_m)^{3/2} / \{ \lambda [(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2] \}$$

-----①

(N: 입자수밀도, l: 통과거리, V: 입자부피, λ : 파장, ϵ_m : 매질의 유전상수)

일반적으로 금속의 유전상수는 식②처럼 전도전자 (conduction electrons) 와 속박된 전자(bound electrons)의 기여를 함께 고려해 주어야 한다.

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_1 + i\epsilon_2 \\ &= (n^2 - k^2) + i(2nk) \\ &= [A_1 + B_1] + i[A_2 + B_2] \end{aligned}$$

-----②

(n: 굴절률, k: 흡수계수, A: 전도전자의 값, B: 속박된 전자의 값)

B값이 입자크기에 관계없이 일정한 값을 갖는 것에 비하여 A값은 입자가 벌크상태의 평균 자유행로보다 훨씬 더 작아지는 경우에 입자 크기에 의존한다.

$$A_1 = 1 - \omega_1^2 / (\omega^2 + \omega_0^2)$$

-----③

$$A_2 = \omega_1^2 \omega_0 / \omega (\omega^2 + \omega_0^2)$$

-----④

(ω_0 : 충돌 진동수, ω_1 : 플라즈마 진동수)

$$\omega_1 = (4\pi N e^2 / m^*)^{1/2}$$

-----⑤

$$\omega_0 = 1/\tau$$

-----⑥

(τ : 전자의 relaxation time, N: 전자 밀도, m^* : 전자의 유효 질량)

구형 입자에서 크기가 작아지면 전자 구속에 의해 충돌 진동수 ω_0 는 식 ⑦처럼 입자 크기에 관한 식으로 나타낼 수 있다.

$$\omega_0(R) = \omega_0 + V_F/R \quad \text{-----} \textcircled{7}$$

(V_F : Fermi 전자속도, R : 금속 미립자의 반지름)

본 실험에서 사용한 금속의 물리상수는 Table 1와 같다.

Table 1. The physical constants of Au for absorption spectrum simulation

Parameter	Gold
N : electron density (10^{22}cm^{-3})	5.90
m^* : electron mass (10^{-31}kg)	9.48
ω_1 : plasma frequency (10^{16}sec^{-1})	1.32
V_F : Fermi velocity ($10^8\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)	1.39
τ : relaxation time (10^{-14}sec)	2.76
ω_0 : collision frequency (10^{13}sec^{-1})	3.63

제 3절 Spin-coating으로 균일한 크기로 분포된 적절한 두께의 박막제조.

박막의 코팅 방법은 다른 소자 제조 공정에 비해 저렴하면서도 균일한 박막을 생성할수 있는 졸-겔 법을 활용하였고, 이중에서도 제조 공정이 빠르고 다층 박막 제조가 용이하며 소량의 원료로도 대면적의 기판을 코팅할 수 있는 스피ن 코팅 법을 이용하였다.

박막 코팅 방법에는 딥 코팅(Dip coating), 스피ن 코팅(Spin coating), 메니스커스 코팅(Meniscus coating), 스프레이 코팅(Spray coating)등이 있는데 이중 스피ن 코팅은 flypaper 효과 때문에 청정한 공정 라인이 요구되는 반면에 제조 공정이 빠르고, 다층 박막 제조가 용이하며, 소량의 원료로도 대면적의 기판을 코팅할수 있다. 스피ن 코팅은 flypaper 효과 때문에 청정한 공정 라인이 요구되는 반면에 제조 공정이 빠르고, 다층 박막 제조가 용이하며, 소량의 원료로도 대면적의 기판을 코팅할수 있는 방법으로 이 방법을 이용해 치밀하고 균일하며 얇은 막의 박막을 만들었다.

TiO₂ 박막을 제조하기 위해 26×26×1.0mm 유리 기판을 아세톤으로 초음파 세척을 15분간 행한후, 건조시켜 사용하였다. 혼합 겔용액 1ml를 주사기를 사용해 뽑아낸 후, 스피ن 코터 위의 기판에 용액을 0.4, 0.7, 1 ml씩 각각 분사해 3000 rpm의 속도로 15초간 회전시키면서 박막을 제조한 후 300℃에서 90분간 열처리하였다.

한편 열처리 시켰을때 변화를 알아보기 위하여 고온에서 견딜 수 있는 silicon wafer(110)를 기판으로 사용하였다. Silicon wafer(110)는 박막을 코팅하기 전에 메탄올, 증류수, 아세톤 순으로 초음파 세척을 각각 10분 행한후, 건조하여 사용하였다. 유리 기판과 같은 방법으로 silicon wafer위에 졸용액 1ml를 분사해 박막을 제조한 후 300, 500, 700, 900 그리고 1100℃에서 각각 90분 씩 열처리하였다.

X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Philips X'PERT-MPD)을 사용하여 300℃에서 1100℃까지 200℃ 간격으로 박막을 열처리하여 상 분석을 회절각 2θ의 범위를 20에서 80 °으로 지정한뒤 측정된 결과를 나타내었다. TiO₂ 박막은 300℃에서는 무정형 상태로 존재하다가 500℃부터 서서히 TiO₂ anatase로 바뀌며 온도를 증가시킴에 따라 rutile상으로 전이됨을 알 수 있다.

TiO₂ 박막의 굴절율을 Monochromatic ellipsometer(with heat-treatment)로 측정하고 300에서 1100℃까지 열처리한 박막을 파장 632.8 nm에서 관찰하였다. 또한 Plas Mos SD 2302로 같은 파장인 632.8

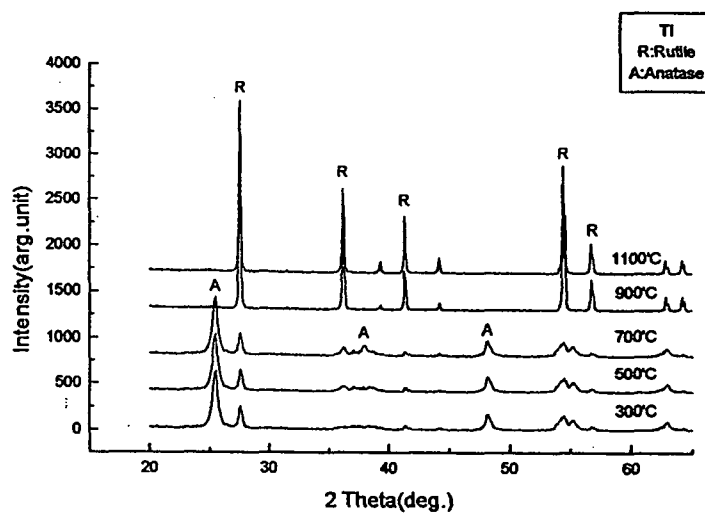


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of titanium dioxide thin films obtained after heat-treatment

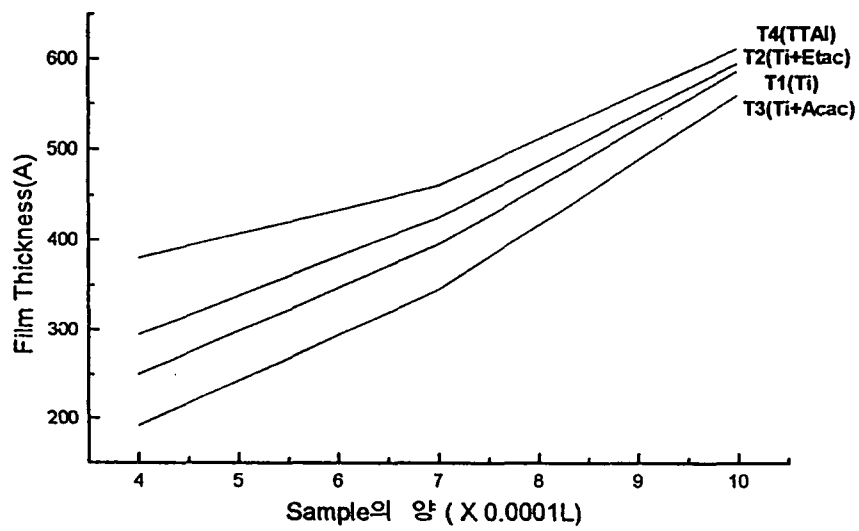


Fig. 2. Film thickness of titanium dioxide thin films.

제 4절 박막내의 결정 구조 분석과 확인 및 박막의 광학적 특징 파악.

X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Philips X'PERT-MPD)을 사용하여 300℃에서 1100℃까지 200℃ 간격으로 박막을 열처리하여 상 분석을 회절각 2θ 의 범위를 20에서 80°으로 지정한뒤 측정된 결과를 나타내었다. TiO_2 박막은 300℃에서는 무정형 상태로 존재하다가 500℃부터 서서히 TiO_2 anatase로 바뀌며 온도를 증가시킴에 따라 rutile상으로 전이됨을 알 수 있다.

TiO_2 박막의 굴절율을 Monochromatic ellipsometer(with heat-treatment)로 측정하고 300에서 1100℃까지 열처리한 박막을 파장 632.8 nm에서 관찰하였다. 또한 Plas Mos SD 2302로 같은 파장인 632.8 nm에서 막두께를 측정하였다. 지지체인 silicon wafer(110)의 굴절률(n)은 3.8370이었고 흡수율(k)은 -0.2430이었다. 막두께가 작을수록 굴절률이 큼을 알 수 있었다.

TiO_2 박막의 막두께를 측정하기 위하여 Spectroscopic ellipsometer를 사용하여 300~1100℃까지 열처리한 박막의 막두께를 측정하였다. 두께는 용액의 점도에 비례하며 가수분해와 축합반응이 진행됨에 따라 점도가 상승한다. Newtonian liquids에서 막두께 h는 다음식으로 나타내어진다.²¹

$$h=0.944(N_{ca})^{1/6}(\eta U/\rho g)^{1/2}$$

위식에서 η 는 점도, U는 기질속도, ρ 는 밀도 그리고 g은 중력가속도이고 N_{ca} 는 capillary number이고 $N_{ca}=\eta U/\sigma$ (σ 는 표면장력)이다. 온도의 변화에 따른 박막 두께는 증가함을 관찰할 수 없었고 또한 sol상태의 용액을 넣어 코팅된 횟수 즉 분사한 양에 비례해서 두께가 증가함을 알 수 있었다. 각각의 코팅마다 20~40 nm가량 증가한 박막이 생성됨을 알 수 있었고 또한 각 용액의 점성도를 Ubbelohde viscometer(Schott Gerate-52510, App.nr..909558)을 이용해 측정된 결과, solvent의 점성도를 η_0 그리고 sol-용액의 점성도를 η 라고 했을 때,

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

이므로 시간에 따른 비로서 계산하면 측정한 평균시간에 따른 점성도의 변화를 알수 있었고 이는 XRD 결과와 함께 이것은 TiO_2 sol입자들이 유동성이 적으며 조밀한 TiO_2 박막을 생산하며 더불어 분산된 상태를 유지한다는 것을 보여준다.

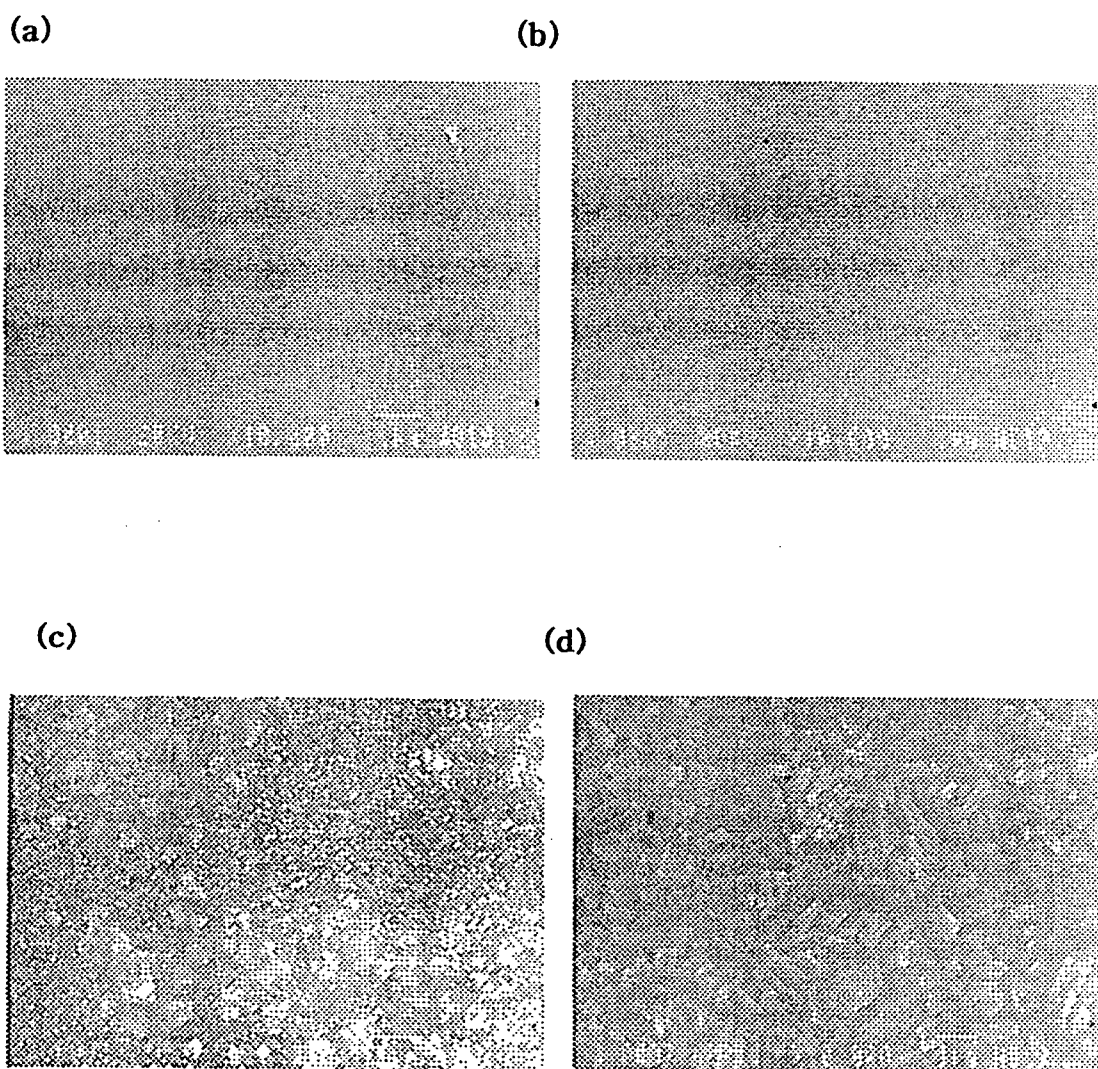


Fig. 3. SEM photographs of titanium dioxide thin films (a) 500°C (b) 700°C (c) 900°C (d) 1100°C.

Table 2. Index of refraction and Film Thickness(\AA) of titanium dioxide thin film depending on composition of samples.

Sample	Temp.($^{\circ}\text{C}$)	Index of refraction	Film Thickness (\AA)	Sample	Temp.($^{\circ}\text{C}$)	Index of refraction	Film Thickness (\AA)
T1 (Ti)	300	2.013	348.2	T2 (Ti+ Etac)	300	2.092	452.1
	500	2.174	436.1		500	2.215	473.1
	700	2.187	468.2		700	2.242	344.4
	900	1.904	834.5		900	1.984	717.5
	1100	1.801	879.5		1100	1.923	816.4
T3 (Ti+ Acac)	300	2.307	486.2	T4 (Ti+ TTAI)	300	2.057	163.9
	500	2.169	497.5		500	2.201	183.8
	700	2.220	486.5		700	2.246	369.5
	900	2.041	653.2		900	2.004	685.5
	1100	1.976	762.3		1100	1.561	1526.2

제 5절 박막내의 금속 결정 구조 분석과 확인 및 복합 산화물 박막의 유전상수 값 계산.

1. Au-TiO₂/SiO₂ 박막의 흡광도 측정

TiO₂/SiO₂의 혼합 졸-겔 용액에서 금속 알콕사이드의 안정성을 높여주기 위하여 acetone, acetic acid, acetoacetate 등 다양한 유기 첨가제가 사용되어 왔다. 광학적 소재로 사용하기 위해서는 졸-겔 용액이 비교적 비극성을 나타내어야 유리기판에 기계적으로 밀착성이 뛰어나고 투명한 박막을 얻을 수 있다. K. G. Severin 등은 valeric acid를 사용하여 TiO₂ 박막을 제조한 결과 밀착성이 뛰어나고 투명한 박막을 얻을 수 있었다고 보고하였다.¹⁷ 본 연구에서는 propionic acid를 사용하여 HAuCl₄ 염이 첨가된 TiO₂/SiO₂ 박막을 제조한 결과 밀착성이 뛰어나고 투명한 복합산화물 박막을 얻을 수 있었다.

HAuCl₄ 염이 첨가된 TiO₂/SiO₂ 박막은 열처리 전에는 Au(III) 이온에 의해 연한 노란색의 투명한 박막이었다. H. Yanagi 등은 150, 300, 450 °C 온도에서 금의 염이 첨가된 4:1, 2:1 그리고 1:1 몰비의 TiO₂/SiO₂ 박막을 제조한 결과 열처리 시간이 증가하면서 흡수 파장의 위치가 장파장으로 이동하며, 표면 플라즈몬 흡수 세기가 증가한다고 보고하였다.¹¹ 이러한 결과는 열처리 온도가 높고 열처리 시간이 증가하면 금이온의 확산이 빠르게 진행되어서 금 입자의 크기가 커지게 되기 때문이다. Ti-complex가 포함되지 않은 순수한 Si-complex 용액에서는 금이온이 완전히 금속상태로 환원되지 않으면 리간드로부터 AuCl₄⁻ 이온으로 ligand-to-metal 전하이동이 일어나기 때문에 314 nm 부근에서 흡수 봉우리가 나타난다. 그러나 완전히 금이온이 금속상태로 환원되면 314 nm 에서의 흡수는 사라지게 되며, 본 연구에서 열처리 시간에 따른 금이온의 환원 현상을 측정한 결과 열처리 시간 90분 정도에서 완전히 금속상태로 환원되었다. 졸-겔 방법으로 제조한 TiO₂/SiO₂ 박막의 경우에 금이온의 확산과 함께 금속 상태로 환원되는 가장 낮은 온도는 대체로 150 °C 정도이다. 그러나 졸-겔 용액에 첨가된 유기 첨가제는 약 300 °C 이상의 온도에서 천천히 분해되는 것으로 나타난다. 따라서 본 연구에서는 300 °C 부터 200 °C 간격으로 900 °C 까지 90분 동안 열처리하여 Au-TiO₂/SiO₂ 박막을 제조하였다.

TiO₂/SiO₂ 박막에 혼입된 금 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수 봉

우리를 Fig. 4 과 Fig. 5에 나타내었다. 표면 플라즈몬 흡수는 주위 매질에도 의존한다. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 복합 산화물이 단지 혼합물일 경우에는 표면 플라즈몬 흡수가 두 파장 위치에서 일어나야 한다. 그러나 본 연구에서는 단일 파장 위치에서 흡수가 일어난다. 따라서 본 연구에서 합성한 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 박막은 균일한 조성의 복합산화물 상태임을 확인 할 수 있었으며 이 졸-겔 방법으로부터 다양한 복합 전이 금속 산화물을 합성할 수 있으리라 여겨진다. 흡수 봉우리의 모양이 비대칭인 것은 500~520 nm 부근에서 금의 d band 와 sp band 사이의 띠간 전이가 일어나서 표면 플라즈몬 흡수 위치가 거의 겹치기 때문에 흡수 봉우리가 Gaussian 형태가 아니라 Lorentzian 형태로 나타나게 된다. 그러나 TiO_2 의 함량이 증가해서 표면 플라즈몬 흡수 위치가 장파장으로 이동하면 대칭적인 Gaussian 형태로 나타나게 된다.

Au- SiO_2 박막은 분홍색으로 540 nm에서 최대 흡수 봉우리가 나타나고 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 조성이 1:3인 박막에서는 563 nm에서, 1:1인 박막에서는 571 nm, 3:1인 경우는 606 nm에서, 그리고 Au- TiO_2 박막은 짙은 푸른색으로 615 nm에서 최대 흡수가 일어난다. 금속 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수는 주위 매질의 유전상수값이 증가하면 장파장으로 이동하게 된다는 많은 연구 결과들이 보고되고 있다.¹⁹ 본 연구에서는 TiO_2 의 유전상수 값이 SiO_2 보다 크기 때문에 TiO_2 함량이 증가하면 표면 플라즈몬 흡수가 540 nm에서 615 nm까지 선형적으로 이동하였다.

열처리 온도에 따른 변화를 관찰하기 위하여 silicon wafer 기판 위에 Au- $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1:1) 박막을 500, 700, 900 $^\circ\text{C}$ 로 90분 동안 열처리 한 후에 흡광도를 측정하였다. 열처리 온도에 따른 표면 플라즈몬 흡수 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 열처리 온도에 따라 500 $^\circ\text{C}$ 에서는 548 nm, 700 $^\circ\text{C}$ 에서는 559 nm, 그리고 900 $^\circ\text{C}$ 에서는 572 nm의 위치에서 표면 플라즈몬 흡수가 일어나며, 열처리 온도가 증가 하면서 흡수 위치는 장파장으로 이동하였다. 열처리 온도가 증가하면서 흡수 봉우리가 장파장으로 이동하는 현상은 결정화가 계속적으로 진행되어 입자의 크기가 커지는 이유도 있지만 유전체 박막의 구조적 변화 때문이다. 졸-겔 방법으로 만들어진 박막은 많은 함량의 유기 리간드가 포함되어 300 $^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 열처리하면 유기 리간드가 분해되기 시작한다. 그러나 450 $^\circ\text{C}$ 정도에서 열처리된 박막의 경우에는 부분적으로 금속 산화물이 -OH기를 포함하는 hydroxide 형태로 존재하기 때문에 박막의 밀도가 작을 뿐만 아니라 작은 유전상수 값을 갖게된다. TiO_2 박막은 초기에 무정형 구조에서 열처리 온도가 증

가하면서 anatase 그리고 유전상수 값이 매우 큰 rutile구조를 갖게 된다. 따라서 열처리 온도가 증가하면 박막의 밀도가 증가하고 유전상수 값은 커지게 되므로 표면 플라즈몬 흡수는 장파장으로 이동하게 된다.

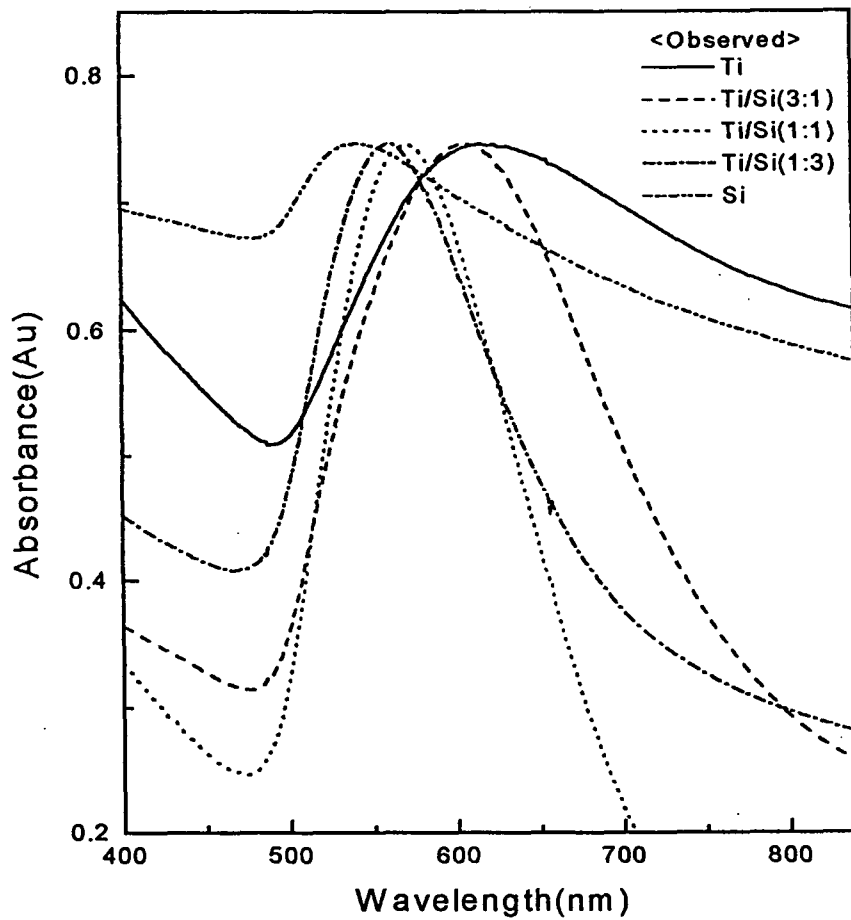


Figure 4. Absorption spectra of Au-doped TiO₂/SiO₂ thin films after heating at 300°C

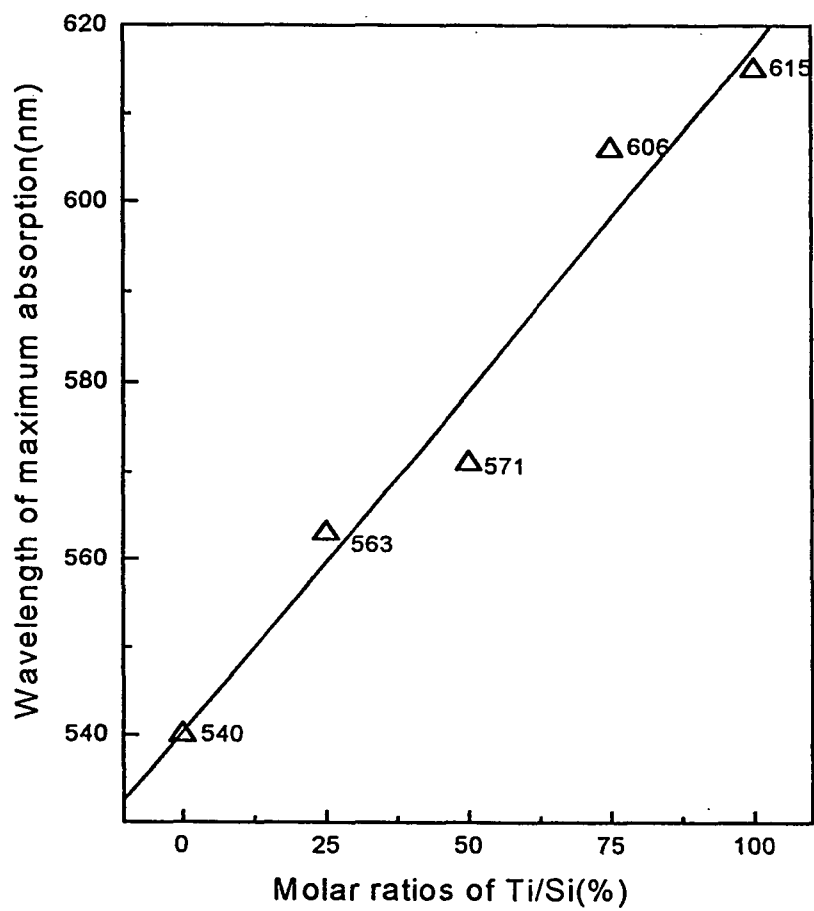


Figure 5. The maximum absorption wavelength of Au-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ thin films with molar ratios of TiO_2 .

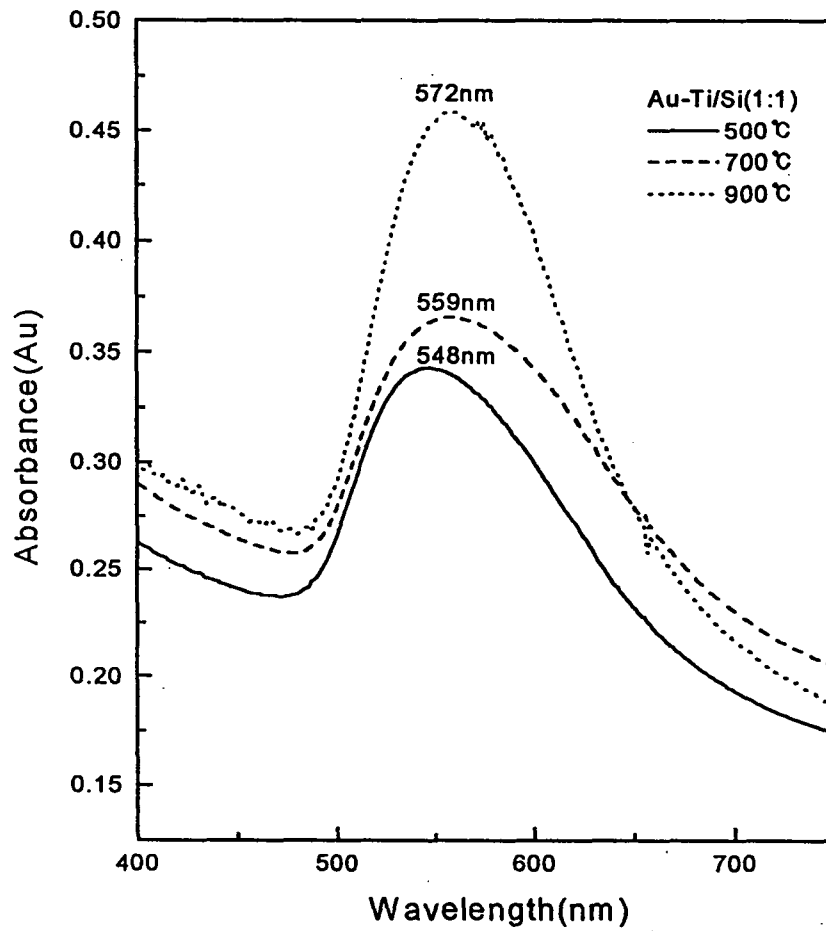


Figure 6. Absorption spectra of Au-doped TiO₂/SiO₂ thin film at various treatment temperature.

2. X-선 회절 분광학에 의한 금 나노미립자 형성의 확인

TiO₂/SiO₂ 매질에서 금 나노미립자의 결정성에 대하여 X-선 회절을 측정한 결과를 Fig. 7와 Fig. 8에 나타내었다. 300℃로 열처리한 박막의 경우에 금 나노미립자의 결정형태는 면심입방구조로 TiO₂와 SiO₂의 함량 비에 관계없이 fcc(111) 구조를 나타내며, SiO₂함량비가 증가할수록 (220) 구조도 일부분 나타난다. 금속이 나노미립자 크기가 되면 미립자 내부의 원자수가 매우 작기 때문에 주위 원자와 최대한의 상호작용을 할 수 있는 구조를 갖게 된다. 거대계에서는 체심입방 구조를 갖는 금속도 나노 크기의 미립자가 되면 면심입방 구조를 나타내며,⁴² 금속은 fcc(111) 결정형태가 가장 보편적으로 나타난다고 알려져 있다. 열처리 온도가 증가하면서 금 미립자의 결정화뿐만 아니라 TiO₂도 부분적으로 결정화가 진행된다. 400℃ 이상에서 열처리하면 TiO₂는 무정형에서 아나타제 구조를 나타내는데, $\theta=20^\circ$ 근처에서 넓으면서 약한 봉우리가 아나타제 구조의 봉우리이다. 또한 열처리 온도가 증가하면서 이 봉우리가 더 뚜렷하게 나타난다.

열처리 온도와 조성을 변화시켜도 TiO₂/SiO₂ 유전체 박막에 혼입된 금의 나노 미립자는 거의 fcc(111) 형태의 단 결정으로 존재함을 확인할 수 있었다.

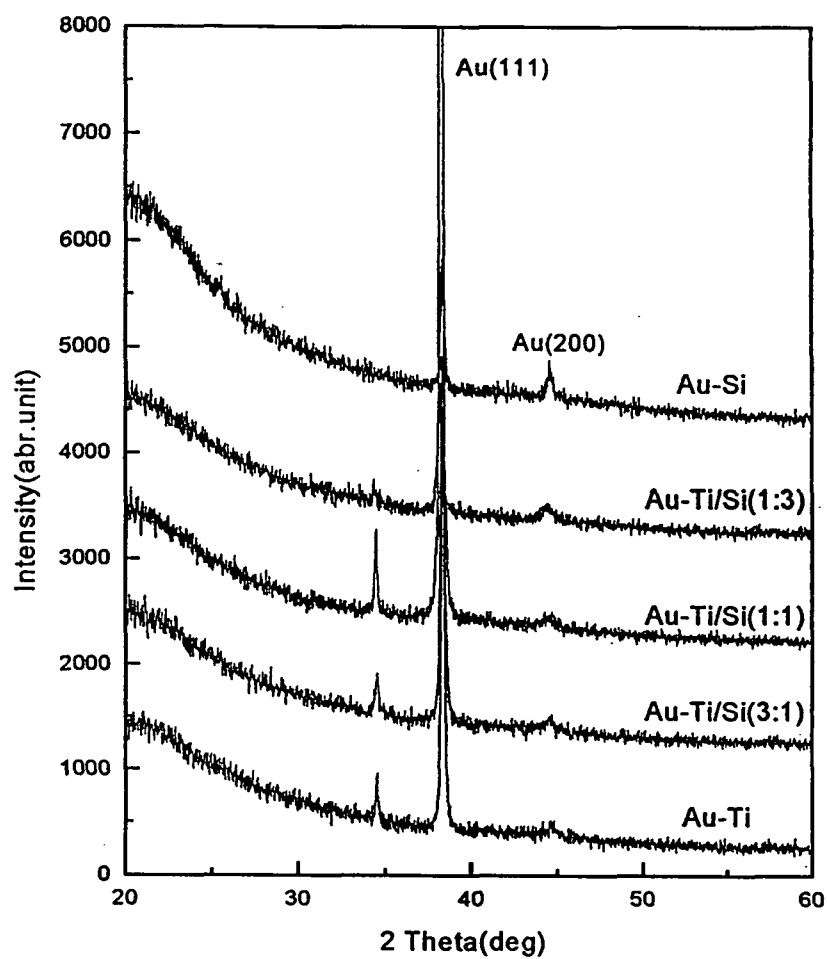


Figure 7. X-ray diffraction of Au-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ thin films.

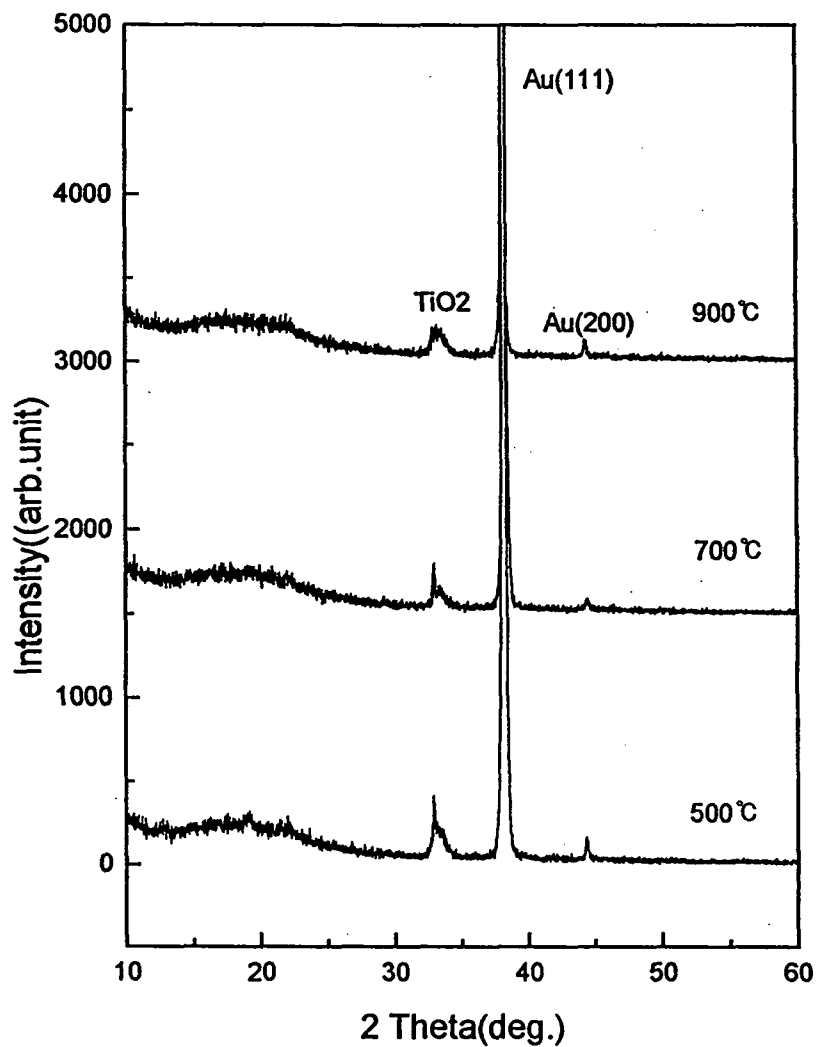


Figure 8. X-ray diffraction of Au-doped TiO₂/SiO₂ (1:1) thin film at various heat-treatment temperature.

3. High resolution TEM 분석

Au-TiO₂/SiO₂ (1:3), Au-TiO₂/SiO₂ (3:1) 그리고 Au-TiO₂ 박막의 입자 크기의 분포를 Fig. 9와 Fig. 10 까지 나타내었다. TiO₂/SiO₂ (1:3)의 매질에서 형성된 금 나노미립자의 크기는 5 nm~50 nm의 분포를 가지며 평균 입자 크기는 21.2nm 정도였고, Fig. 8-9에서 나타낸바와 같이 TiO₂/SiO₂ (3:1)의 매질에서 형성된 금 나노미립자의 크기는 20 nm~100 nm의 분포로 평균입자 크기는 56.6 nm 정도임을 알 수 있었다. 또한, 단일성분인 TiO₂ 매질에서는 50 nm~200 nm의 분포로 평균입자 크기는 105.3 nm 정도임을 알 수 있었다. 결과적으로 TiO₂/SiO₂ (1:3)에서 21.2 nm, TiO₂/SiO₂ (3:1)에서 56.5 nm 그리고 TiO₂에서 105.3 nm로 TiO₂ 함량비가 증가하면 할수록 형성되는 금 나노미립자의 입자 크기가 증가함을 알 수 있었다.

TiO₂의 함량비가 증가함에 따라 금 나노 미립자의 크기가 증가하는 것은 겔화된 금속 알콕사이드의 구조와 밀접한 관계가 있다. Ti-complex는 Si-complex 보다는 가수분해 속도가 매우 빠르기 때문에 다공성의 느슨한 겔 구조를 나타낸다. 반면에 Si-complex는 겔화 속도가 늦으면서 치밀한 겔 구조를 나타낸다. 따라서 TiO₂의 함량이 증가하면 금 이온이 쉽게 확산될 수 있고 금속 나노미립자들도 쉽게 응집될 수 있으므로 금 나노미립자의 미립자의 크기가 증가 하게 된다.

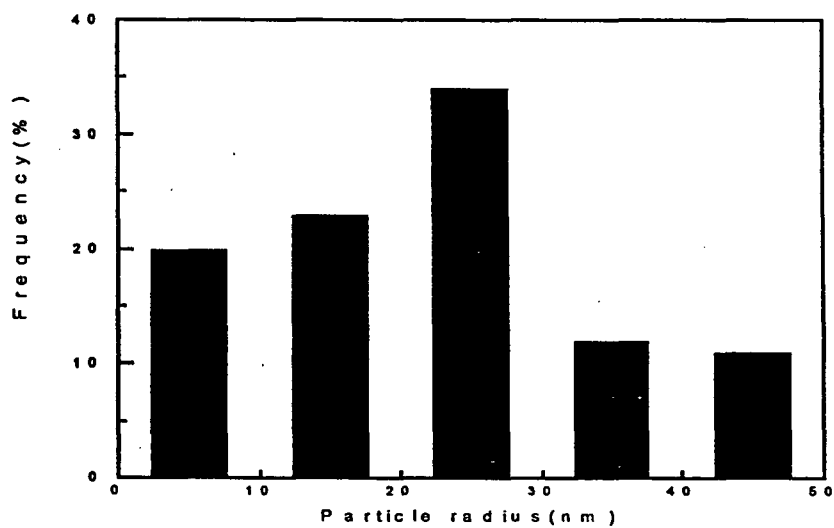


Figure 9. Particle size distribution of Au nanocluster in Au-TiO₂/SiO₂ (1:3) thin film

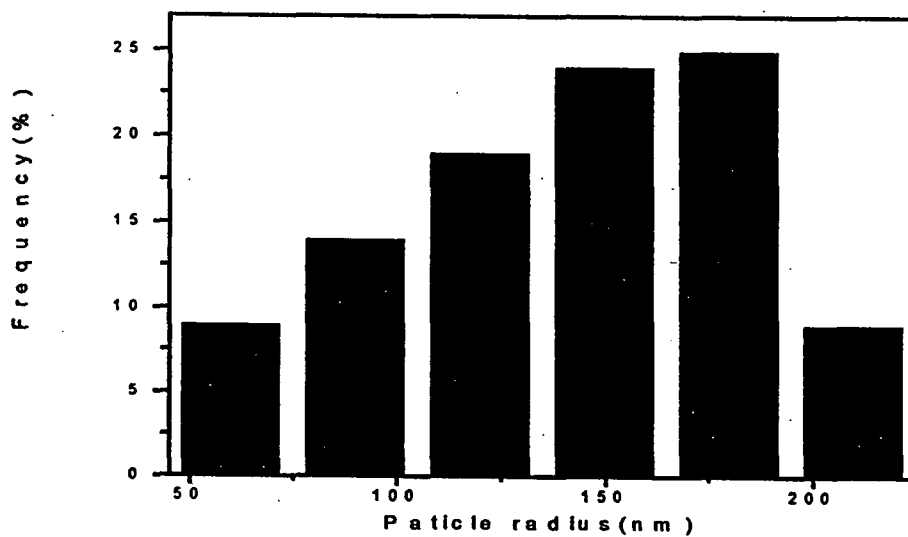


Figure 10. Particle size distribution of Au nanoclusters in Au-TiO₂/SiO₂ (3:1) thin film.

5. 흡수 시뮬레이션

준 정적 근사 조건에서 Mie 이론에 의한 물 흡광도는 $\epsilon_1 + 2\epsilon_2 = 0$ 일 때 최대 흡수가 일어나게 된다. 금의 실수부 유전상수 ϵ_1 은 가시광선 영역에서 음의 값을 갖는다. 따라서 매질의 유전상수 ϵ_2 이 증가하면 최대 흡수 봉우리 위치가 장파장 쪽으로 이동하게 된다. 금 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수 봉우리의 위치와 너비는 주위 매질뿐만 아니라 전도전자의 운동을 좀 더 고전적으로 기술한 평균 자유행로 효과에 의하면 입자 크기에도 의존한다. Fig. 11은 TiO_2 와 SiO_2 의 몰비가 1:1인 유전체 박막에서 금 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수를 Mie 이론에 기초하여 미립자 크기의 함수로 계산한 결과이다. Mie 이론은 미립자가 빛 파장의 1/10 크기가 되면 표면 플라즈몬 흡수 위치가 미립자의 크기에 의존하지 않고 일정하다는 것을 설명해주고 있다.

그러나, 나노미립자의 크기가 작아지면 흡수 봉우리의 너비가 넓어지고 흡수세기도 감소하게 된다. 본 연구에서 열처리 온도가 증가해서 입자 크기가 커지면 흡수세기가 증가하고 흡수 너비는 감소하는 현상을 Fig. 6에서 볼 수 있었다. 금속 나노미립자의 크기가 감소하게 되면 흡수 봉우리의 너비가 넓어지는 것은 전도 띠와 원자가 띠가 점진적으로 불연속 양자화 되기 때문에 넓은 파장 영역에서 흡수 띠를 나타낸다.

유전체 박막의 조성에 따른 금 나노미립자의 표면 플라즈몬 흡수 위치의 변화를 이론적으로 계산하여 Fig. 12에 나타내었다. 유전상수 값이 큰 TiO_2 의 함량이 증가하면서 흡수 위치가 장파장 쪽으로 이동하게 되며, 실험결과와 매우 잘 일치한다. Fig. 13에서부터 Fig. 16까지는 TiO_2 와 SiO_2 의 조성비에 따라서 실험적으로 측정된 표면 플라즈몬 흡수를 이론적으로 계산하여 적용한 결과이다. 금의 경우는 띠간 전이가 500~520 nm 부근에서 일어난다.

SiO_2 박막의 경우에는 표면 플라즈몬 흡수와 띠간 전이가 거의 비슷한 파장 영역에서 일어나 흡수 봉우리가 비대칭인 Lorentzian 형태이지만 TiO_2 의 함량이 증가하면 흡수 위치가 장파장 쪽으로 이동하므로 대칭인 Gaussian 형태로 나타난다. TiO_2 함량이 증가하면서 흡수 봉우리의 너비가 감소한다. 이는 TiO_2 함량이 증가하면 금속 나노미립자의 크기가 증가하기 때문이며, TEM과 XRD의 측정 결과가 입자 크기에 따른 흡수계수를 이론적으로 계산한 Fig. 12의 결과와 잘 일치한다. 실험적으로 측정된 결과보다 이론적으로 계산한 흡수 봉우리가 더 좁은 흡수 띠를 나타낸다. 유전체 박막에 함침된 금 나노미립자는 다양

한 크기 분포를 나타내지만 이론적으로 계산한 결과는 입자의 평균 크기 값으로부터 계산하였기 때문이다. 그러나, 입자크기와 TiO_2/SiO_2 의 상대적 조성에 따라서 표면 플라즈몬 흡수를 이론적으로 계산한 결과는 실험적으로 측정된 결과와 잘 일치한다. 이러한 이론적 계산 결과로부터 TiO_2/SiO_2 의 조성비와 열처리 온도에 따른 혼합 산화물 박막의 유전상수 값을 계산하여 Fig. 17, Table. 3 그리고 Table. 4에 나타내었다.

TiO_2 의 조성비가 증가하면서 유전상수 값도 선형적으로 증가한다. 또한, TiO_2/SiO_2 의 조성비가 1:1인 유전체 박막을 900℃까지 열처리한 결과 열처리 온도가 증가하면서 역시 유전상수 값도 선형적으로 증가하게 된다.

가시광선 영역에서 TiO_2 루타일 구조의 유전상수는 6.7~9.8의 값을 갖는다. 본 연구에서 계산한 순수한 TiO_2 박막의 유전상수 값은 4.87 정도이다. 앞에서 설명한 바와 같이 졸-겔 방법으로 만들어진 TiO_2/SiO_2 의 산화물 박막은 450℃ 정도의 비교적 높은 온도에서도 금속 산화물이 수산기(-OH)를 포함하고 있다. 그러나, 더 높은 온도에서 박막을 열처리하면 완전한 금속 산화물 형태로 존재하며 박막은 더 치밀하고 밀도도 커지게 된다. 본 연구에서는 낮은 온도에서 열처리된 박막은 무정형이었으나 열처리 온도가 증가하면서 아나타제 구조의 결정성이 증가되는 것을 XRD 결과에서 확인하였다. 따라서 열처리 온도가 증가하면서 유전상수 값이 증가하고 흡수 위치는 장파장 쪽으로 이동하는데, 실험결과는 이론적으로 예측한 결과와 잘 일치한다.

금속이 나노미립자가 되면 단일 전자 터널링(single-electron tunneling) 현상이 나타나서 미래의 디지털 소자로 응용할 수 있을 뿐만 아니라 빠른 감응시간을 갖는 비선형 특성 때문에 광소자로 적용될 수 있다. 금 나노미립자가 주위 매질의 유전상수 값에 따라 표면 플라즈몬 흡수 위치가 달라지게 되므로 박막의 조성을 적절히 조절하면 표면 플라즈몬 흡수 위치를 조절할 수 있어서 다양한 파장의 광소자로 사용할 수 있게 된다. 이러한 연구 결과를 토대로 여러 금속 나노미립자가 함침된 다양한 조성의 유전체 박막을 합성하고 2차, 3차 비선형 특성을 측정하면 강 유전체 박막에 함침된 여러 금속 나노미립자의 분광학적 특성을 규명할 수 있으리라 여겨진다.

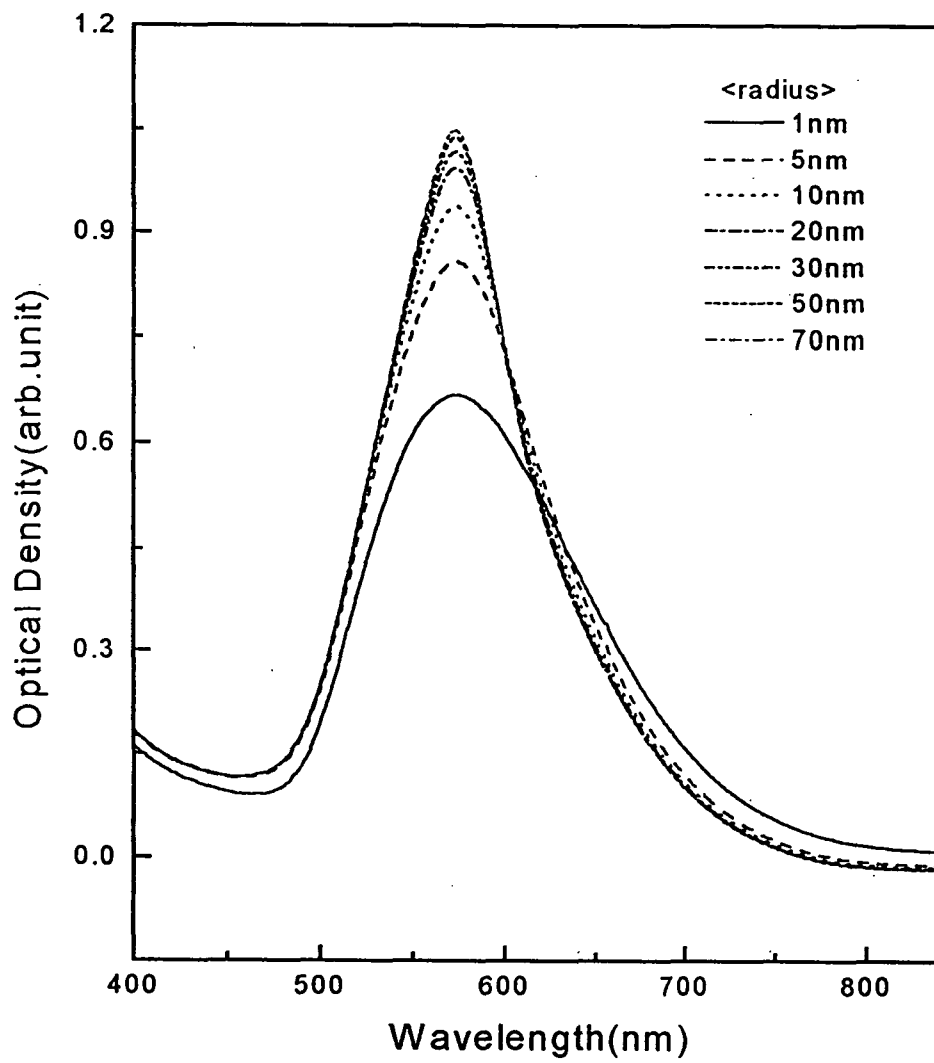


Figure 11. Simulated absorption spectra of Au particles in TiO₂/SiO₂ matrices

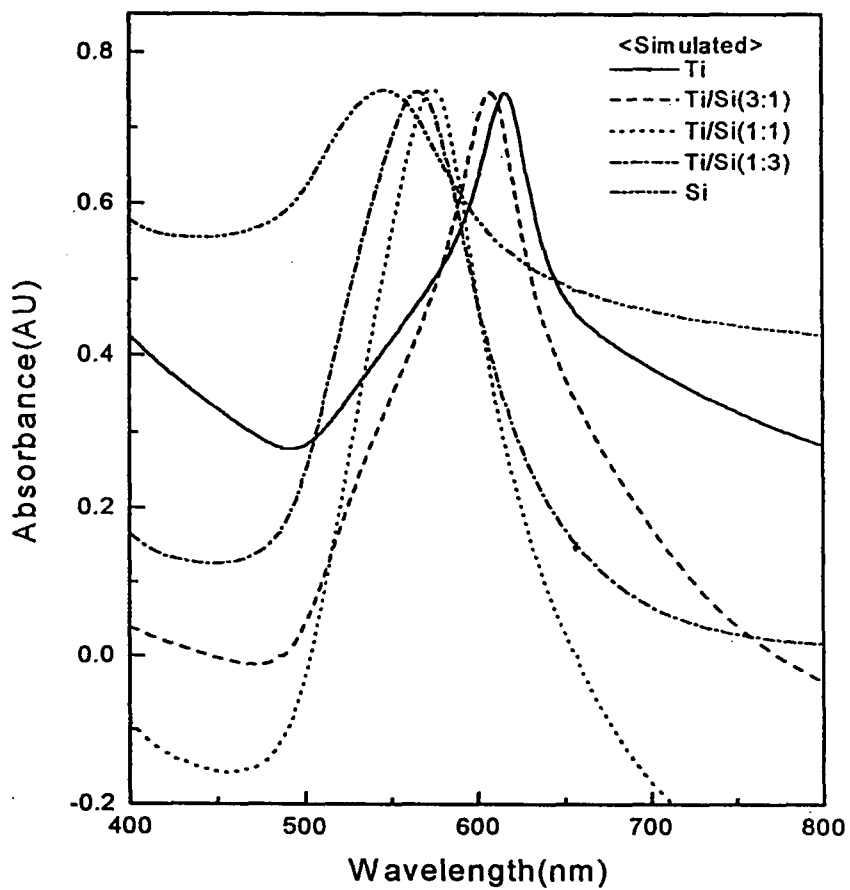


Figure 12. Simulated absorption spectra of Au-doped thin films with various molar ratios

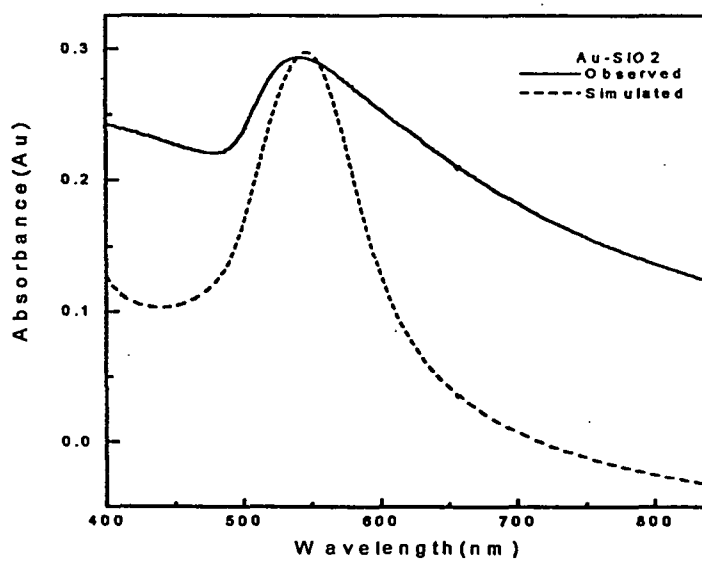
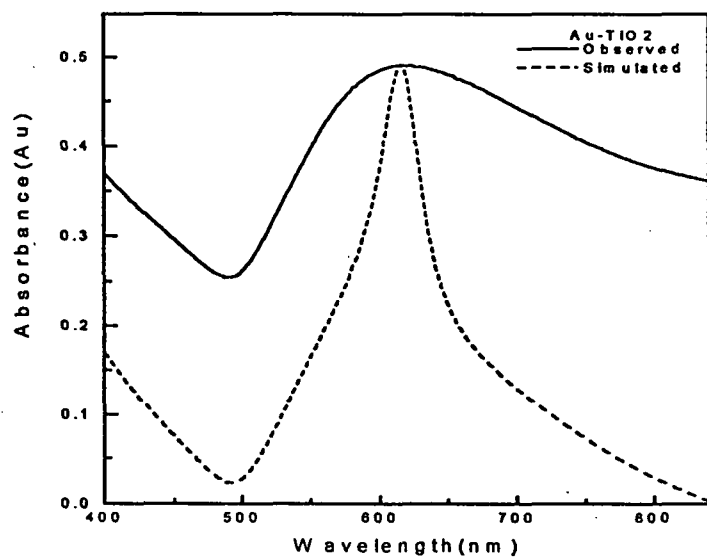


Figure 13. Observed and simulated absorption spectra (a) Au-doped TiO₂ thin film.
(b) Au-doped SiO₂ thin film.

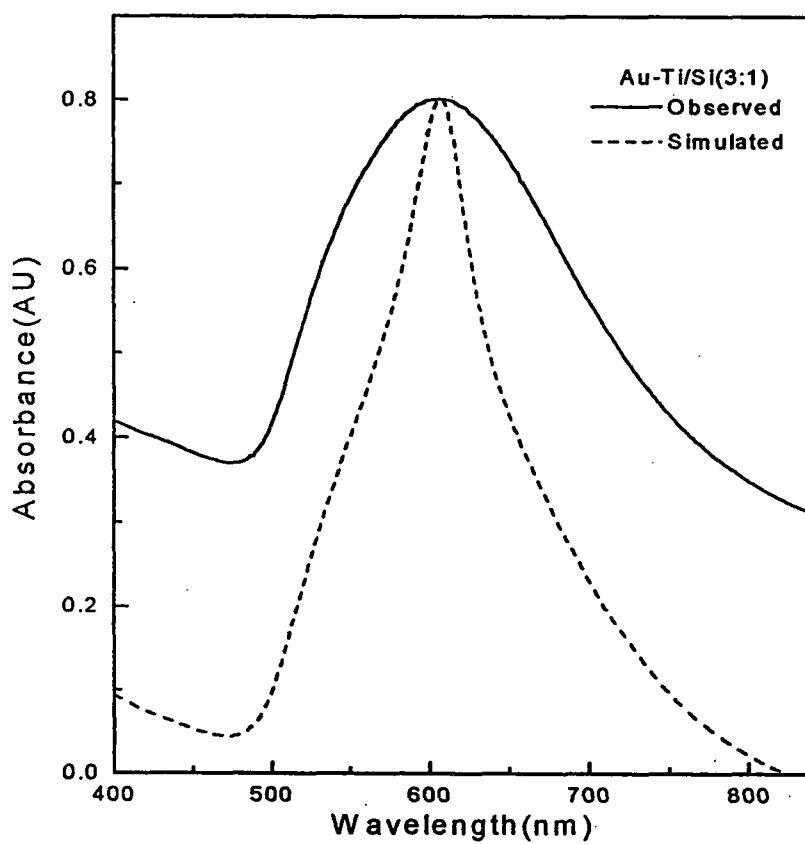


Figure 14. Observed and simulated absorption spectra of Au-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (3:1) thin film.

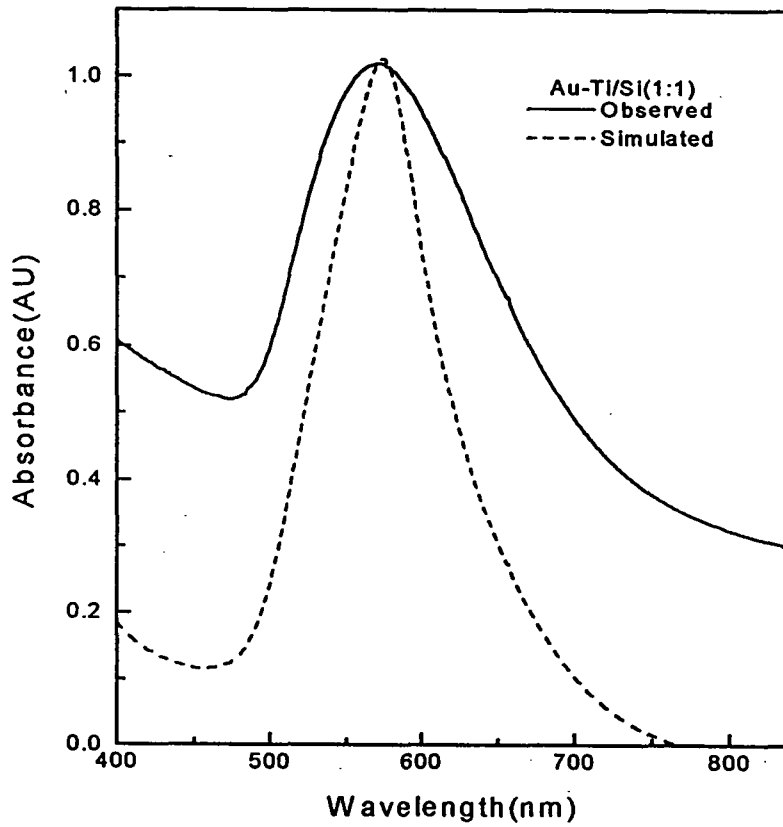


Figure 15. Observed and simulated absorption spectra of Au-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1:1) thin film.

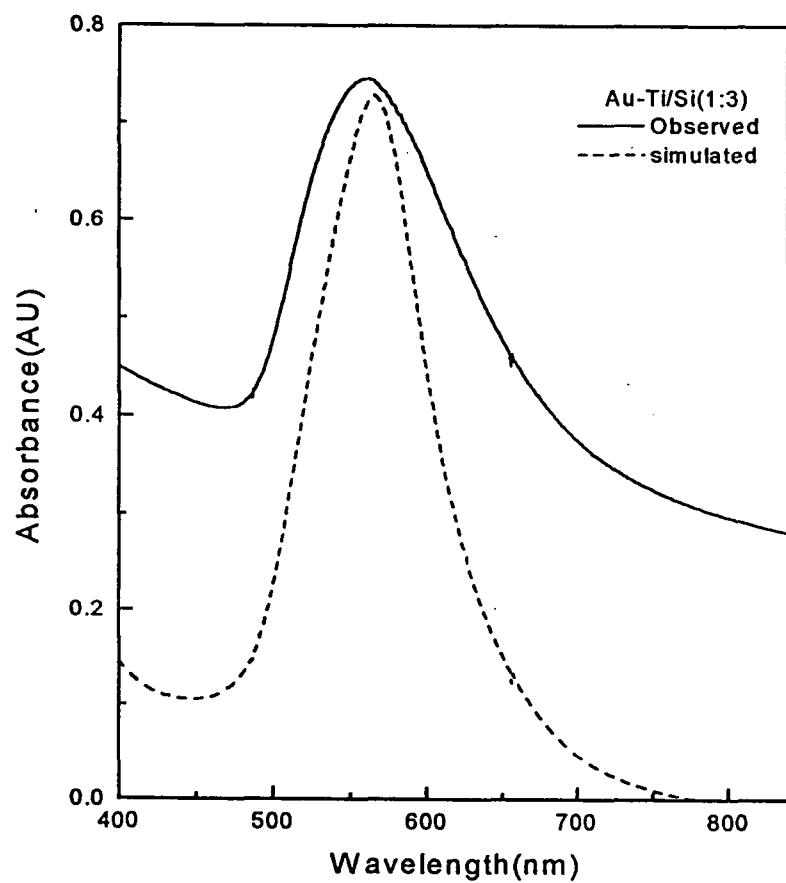


Figure 16. Observed and simulated absorption spectra of Au-doped $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (1:3) thin film.

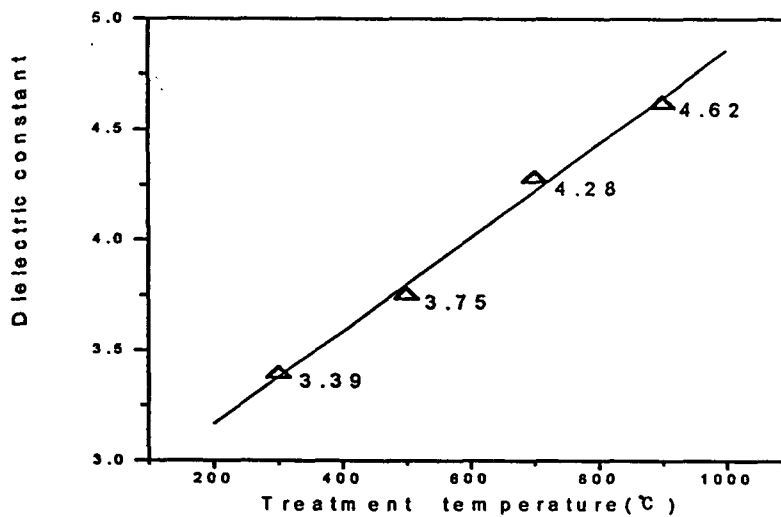
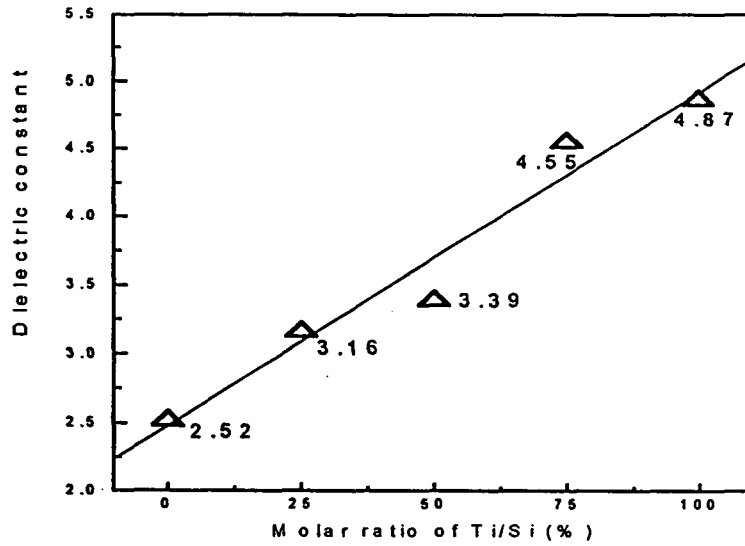


Figure 17. Calculated dielectric constants
 (a) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ thin films with different molar ratio. (b) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2(1:1)$ thin films on different heat-temperature.

Table 3. Absorption characteristics of Au-doped TiO₂/SiO₂ thin films after heating at 300 °C

Molar ratios	absorption maximum(nm)	maximum absorbance	dielectric constant
SiO ₂	540	0.29394	2.52
TiO ₂ /SiO ₂ (1:3)	563	0.74636	3.16
TiO ₂ /SiO ₂ (1:1)	571	1.02030	3.39
TiO ₂ /SiO ₂ (3:1)	606	0.80209	4.55
TiO ₂	615	0.49189	4.87

Table 4. Absorption characteristics of Au-doped TiO₂/SiO₂ (1:1) thin films at various treatment temperature

heating temperature(°C)	absorption maximum(nm)	maximum absorbance	dielectric constant
500	548	0.34521	2.74
700	559	0.36616	3.04
900	572	0.45517	3.43

제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1차년도 목표인 졸-겔법을 이용한 금속 알콕사이드의 제조에서는 Ti 및 Si를 이용해 여러 리간드를 변형시켜 박막을 만들기 위한 최적의 조건인 용액을 합성하였다. 합성한 용액을 NMR로서 구조확인을 하고 이를 뒷받침하는 증거로서 FT-IR과 UV-Visible을 사용하였다. 구조 확인 후 최적의 용액상태를 알아보기 위하여 particle size를 측정하였으며 이를 바탕으로 균일하고 치밀한 상태의 용액을 연구하였다. 이는 80년대부터 이슈화되는 유기금속의 가장 기본적인 바운더리를 받아 이은 것으로 적은 용량으로 다량생산이 가능해 산업적으로 각RHKD받는 졸-겔법을 연구한 것이다.

2차년도에 들어서면서 1차년도에서 합성한 금속 알콕사이드 용액을 기반으로 굴절률이 높아 산업적 활성도가 높고 광학적 활성이 큰 박막을 만들기위한 작업을 실시하였다. 이 박막은 20C 말 90년대 후반에 들어서면서 가장 각광을 받고 있는 초정밀 사업으로 반도체 및 광축매 그리고 대기오염의 주범을 잡아낼수 있는 센서등에 널리 사용되는 기본물질이다. 기존에 사용하는 단일 산화물과는 다른 복합 산화물을 만들기 위해 1차년도에서 합성한 금속 알콕사이드 용액을 사용하였고 이에 금 나노미립자를 함침하여 균일하고 치밀하면서도 활성이 큰 복합산화물 박막을 만들수가 있었다.

2차년도에서 제조한 박막의 높은 균일성과 활성도가 크게 인정되었으나 아직까지는 산업적으로 활성화 되기에는 초기비용인 금의 제조비용이 너무 높아 산업적인 활성도를 고려하여 순수한 단일산화물로서 티타늄 다이알콕사이드로 박막을 합성하였다. 이는 현재 여러분야에 걸쳐 사용되고 있는 주요한 산업의 기본 물질로서 반도체 기억소자 및 태양전지의 전극 핸드폰이나 TV등의 액정, 평면 모니터나 브라운관 그리고 자동차의 에어백등의 센서 파트의 하나로서 담당되어지고 있다. 본 과제 수행 도중 삼성 SDI 태양전지팀에서 제의가 들어와 함께 실험에 참여하여 많은 도움을 주고받아 산학협동의 가능성을 보였으며 POSCO에서 산학협동차원에서 박막의 기본물질이 되고 있는 고가의 Silicon wafer(110)를 보조해줌으로서 본연구의 첨단성을 깨우쳤으며 관련분야 기술발전에 많은 기여를 할것이라는 잠재성을 보여주었다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

졸-겔법은 유리와 세라믹의 제조에 매우 유용한 방법으로 최근에 과학과 공업기술적인 면에서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 특히 졸-겔 박막 코팅은 광학재료, 센서, 보호재료, 초전도성 필름, 반도체 재료 그리고 태양전지등에 다양하게 사용되고 있고 다성분 혼합계의 제조에도 유용한 방법으로 용액상태의 분자수준에서 여러 성분을 혼합할수 있다.

미세 전자공학, 과학, 생체재료분야에서 고순도 산화물 박막의 필요성이 요구되면서 이들 분야에서 졸-겔 법을 응용하려는 연구도 함께 진행되어 왔다. 일반적인 박막 제조 방법에는 스퍼터링(Sputtering), FHD(Flame Hydrolysis Deposition), PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition), 졸-겔 법 등이 있다. 졸-겔 법은 액체상태인 졸(sol)로부터 점도성 고체 상태인 겔(gel)로의 변화를 포함하는 화학적 방법으로 고순도 박막 제조가 가능하며, 짧은 시간 안에 분자 단위 수준의 혼합으로 균일한 박막을 얻을수 있고, 낮은 소성온도에서 박막을 제조할 수 있다. 또한 스퍼터링이나 CVD등과 같은 다른 제조 방법에 비해 저렴하게 박막을 제조할 수 있다는 이점도 있다.

박막 코팅 방법에는 딥 코팅(Dip coating), 스펀 코팅(Spin coating), 메니스커스 코팅(Meniscus coating), 스프레이 코팅(Spray coating)등이 있다. 스펀 코팅은 flypaper 효과 때문에 청정한 공정 라인이 요구되는 반면에 제조 공정이 빠르고, 다층 박막 제조가 용이하며, 소량의 원료로도 대면적의 기판을 코팅할수 있는 방법이다.

처음 상태의 졸의 파라미터와 마지막 박막의 성질, 구조 및 입자크기에는 깊은 관계가 있으며 특별히 금속 알콕사이드의 가수분해 반응성에 있어서 커다란 영향을 준다. 졸-겔 법을 이용하여 산화물 박막을 제조할수 있다는 가능성은 1930년대에 제안되었으며, 출발물질로 금속 알콕사이드를 이용하여 가수분해-축합반응을 통해 무기망목구조를 얻는 공정이다. 출발물질인 금속 알콕사이드는 물과 급격히 반응하므로 반응성을 조절해야 하는데 출발물질과 용매의 성질과 양, 가수분해 반응의 조건, 물농도, 촉매, 혼합순서 및 pH 등 여러 가지 물리 화학적 조건이 변수로 작용하게 되므로 가수분해속도를 지연시키기 위해 용매에 희석시켜 사용하거나 pH를 변화시키거나 킬레이트 물질을 첨가한다. 또한 금속 알콕사이드(metalalkoxide)를 원료로 사용하여 졸-겔 공정을 통해 박막을 제조할 경우, 겔이 겔화(gelation)되는 과정에서 만나게 되는 중요한 문제는 파괴, 균열 형성 및 표면조도의 악화, 잔류 응력, 박막의 불균일, 박막과 기판

계면에서의 반응등을 들 수 있다. 이와 같은 현상은 용매와 유기첨가제의 적절한 활용으로 용액의 점도, 표면장력, 선구물질 (precursor)의 농도 등을 조절하여 극복될 수 있다.

이렇게 형성된 유-무기 복합박막 중 고유전체 물질인 TiO_2 박막은 열선, 반사용재료, 박막센서, 태양광전극, 광학재료등으로 사용되고 있다. 고유전체 물질은 미래의 ultra-large scale intergration 발전에 필수적이다. TiO_2 는 titanium pentoxide보다 높은 유전상수를 가지므로 전자장치의 중요한 성분이고 코팅제, 페인트, 염료 그리고 식품제조업등에 사용된다. 이 TiO_2 박막의 제법으로는 증발(evaporation)이나 이온화된 cluster beam을 도포하거나 sputtering을 이용하거나 chemical vapour deposition(CVD)기술을 이용하는데 기존의 제법과 달리 졸-겔법으로 티타늄 알콕사이드의 가수분해로 제조되는 TiO_2 박막은 열적안정성과 높은 굴절률을 보이는 것으로 알려져있다.

광들뜬 전자와 표면의 구멍이 짧은 용융거리를 유지하고 산화-환원으로 부터 짧은 spatical분리가 일어나기 때문에 TiO_2 박막은 높은 산하에서 광촉매역할을 한다. 금속미립자의 크기가 전도 전자의 평균자유행로보다 작은 나노 미립자가 되면 거대계인 본체와는 다른 물리화학적 특성을 나타내는데 이를 양자크기구속효과라 한다. 대부분의 TiO_2 박막은 TiO_2 sol을 기질로 spin coating하여 제조되는데 일반적으로 이 방법은 TiO_2 박막의 다공성의 결과를 나타내어 좋은 입자는 큰 specific surface area를 지니고 짧은 용융거리를 지니며 particle size diameter가 10nm이하로서 양자크기구속효과를 나타낸다.

졸-겔 방법은 방법이 간단하면서도 대량으로 박막을 cracking없이 제조할 수 있기 때문에 화학적, 기계적 표면처리, 광학소자, 전자기 소자 그리고 촉매 등을 제조하는데 가장 보편적으로 사용되고 있다. 또한 신소재를 저온에서 합성할 수 있고 순수한 재료를 만들 수 있어 생산효율을 높일수 있다는 장점을 가지고 있다.

한편 TiO_2 (rutile) 분말은 산화물계의 중요한 성분으로, 빛을 차단시키는 산란효과가 우수하여 백색 안료용 재료 및 자외선 차폐재로서의 활용 가치가 높은 재료이다. TiO_2 rutile상은 다른 재료에 비해 유전상수와 굴절률이 높고 기름의 흡착 및 착색력이 우수할 뿐만 아니라 강산이나 강염기성 분위기에서도 화학적으로 안정하여 빔 스플리터(beam splitter)등에 사용되고 있으며 최근에는 전세계적으로 환경문제 대두와 에너지 자원에 대한 관심의 집중으로 인하여 TiO_2 (anatase) 광촉매의 특성을 이용하여 태양에너지를 광전기화학적으로 변환시켜 물을 전기분해시키는 반도체 전극 및 항균성을 이용한 폐수정화 처리시설 등에 관한 연구가 활발히 진행

되고 있다.

TiO₂ 분말의 제조에는 전통적으로 황산법(sulfate process)과 염소법(chloride process)이 이용되어져 왔으나, 황산법으로 얻은 TiO₂ 분말은 가수분해 후 얻어진 수산화물을 하소한 후 분쇄 과정에서 불순물의 혼입으로 인한 최종제품의 품질저하 문제를 발생시킬 수 있으며, 염소법은 최종제품의 임도와 순도는 높은 편이지만 반응에 의해 생기는 가스(HCl, Cl₂)에 의한 부식 및 취급물질이 위험하다는 단점을 가지고 있다.

따라서, 언급된 단점을 해결하면서 고순도, 미립자의 TiO₂ 분말제조에 대한 연구가 활발히 진행되었는데, 졸-겔 법, 수열합성법 등으로 TiO₂ 원료분말 입자의 형상, 크기 및 크기분포등을 조절하는 연구가 발표되었다. 이중 금속알콕사이드를 이용한 세라믹 분말의 제조는 출발물질이 고가이고 공기중의 수분과 민감하게 반응하여 급격한 가수분해반응을 일으킨다는 실험상의 난점을 가지고 있지만, 기존의 방법에 비해 고순도의 미립자 분말을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 한편 알콕사이드 가수분해법에 의해 제조된 분말은 다시 응집하는 등의 문제점이 발생하지만, 많은 연구자들이 전해질(electrolytes)의 첨가, 분산제(dispersant)의 첨가 및 초음파 조사에 대한 효과 등에 대한 연구를 통하여 해결방안을 모색하기도 하였다.

1~3차년도에서 연구한 금속알콕사이드와 그 용액으로 합성한 박막을 산업화에 좀더 응용시키기 위한 방법으로 2차년도에 실시한 박막의 금속을 금대신 은이나 구리등 초기 비용이 적은 물질로 바꿈으로 산업화에 기여할수 있기를 바라고 3차년도에 실시한 박막으로 광촉매로서 응용할수 있는 촉매실험을 연구하면 더욱더 많은 발전이 있으리라 생각한다. 또한 1차년도에서 연구한 여러 금속 알콕사이드 용액의 기본 물질을 바꾸어 좀더 초기비용이 적으면서 대량생산할수 있고 고품질의 용액을 합성하고자 추가 연구의 필요성을 느끼며 이들 연구가 완성되면 이미 제의받고 있는 연구에 추가적으로 산업화에 응용 할수 있으리라 본다.

제 6 장 참고문헌

1. S. H. Hyun, C. H. Lee, D. J. Kim and D. J. Seung, "Mechanical Strength and Thermal Conductivity of Pure/Opacified Silica Aerogels," *J. Korean Ceram. Soc.*, **34**(9), 969 (1997)
2. Daehee Lee, Peter C. Stenens, Shou Quan Zeng and Arlon J. Hunt, "Thermal Characterization of Carbon-Opacified Silica Aerogels," *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 285 (1995)
3. J. Kuhn, T. Gleissner, M. C. Arduini-Schuster, S. Korder and J. Fricke, "Intergration of Mineral Powders into SiO₂ Aerogels," *ibide.*, **186**, 291 (1995)
4. J. Wang, J. Kuhn and X. Lu, "Monolithic Silica Aerogel Insulation Doped with TiO₂ Powder and Ceramic Fibers," *ibide.*, **186**, 296 (1995)
5. E. J. A Pope and J. D. Mackenzie, "Sol-Gel Processing of Silica," *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185-198 (1986)
6. L. C. Klein, *Sol-Gel Optics : Processing and Applications*, Kluwer Academic Publisher, 1994, pp.147-158
7. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., 1990, pp.407-425
8. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., 1990, pp.453-509
9. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and D. Stucky, "Generalized Syntheses of Large-Pore Mesoporous Metal Oxides with Semicrystalline Frameworks," *Nature*, **396**(12), 152-155 (1998)
10. T. Nishide, M. Sato and H. Hara, "Crystal Structure and Optical Property of TiO₂ Gels and Films Prepared from Ti-edta Complexes as Titania Precursors," *J. of Mater. Sci.*, **35**(2), 465-469 (2000)
11. H. Norenberg, F. Dinelli and GAD Briggs, "The Surface Structure of TiO₂(001) after High Temperature Annealing Studied by AFM, STM and Optical Microscopy," *Surface Scinece*, **446**(1-2), L83-88 (2000)
12. X. Wang, H. Masumoto, Y. Someno and T. Hirai, "Microstructure and Optical Properties of Amorphous TiO₂-SiO₂ Composite Films Synthesized by Helicon Plasma Sputtering," *Thin Solid Films*, **228**,

- 105-109 (1999)
13. W. Que, Z. Sun, Y. Zhou, Y. L. Lam, Y. C. Chan and C. H. Kam, "Optical and Mechanical Properties of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ /Organically Modified Silane Composite Films Prepared by Sol-Gel Processing," *Thin Solid Films*, **359**, 177-183 (2000)
 14. R. Dannenberg, P. Greene, "Reactive Sputter Deposition of Titania Dioxide," *Thin Solid Films*, **360**, 122-127 (2000)
 15. Y. Takahashi, J. Chisaki., "Titania Coating of Alumina Powders," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**(3), 240-246 (1988)
 16. A. L. Micheli, "Fabrication and Performance Evaluation of a Titania Automotive Exhaust Gas Sensor," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(5), (1984)
 17. 김선재, 정충환, 박순동, 권상철, 박성, " TiCl_4 수용액에서 침전법에 의한 결정상 TiO_2 초미분체 제조," *요업학회지*, **35**(4), 325-332 (1998)
 18. H. Cheung, J. Ma, Z. Zhao and L. Qi, "Hydrothermal Preparation of Uniform Nanosize Rutile and Anatase Particles." *Chem. Mater*, **7**, 663-671 (1995)
 19. T. Fuyuki and H. Matsunami, "Electronic Properties of the Interface between Si and TiO_2 Deposited at Very Low Temperatures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(9), 1288-1291 (1986)
 20. K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii and H. Taoda, "Morphology of Thin Anatase Coatings Prepared from Alkoxide Solutions Containing Organic Polymer, Affecting the Photocatalytic Decomposition of Aqueous Acetic Acid," *J. Mater. Sci.*, **30**, 837-841 (1995)
 21. A. Yasumori, K. Yamazaki, S. Shibata and M. Yamane, "Preparation of TiO_2 Fine Particles Supported on Silica Gel as Photocatalyst," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **10**(8), 702-707 (1994)