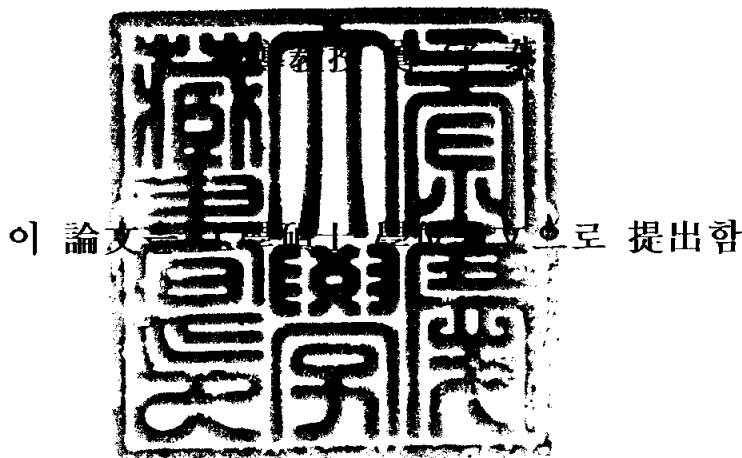


700  
16F 4  
46  
22

工學碩士學位論文

광조사법으로 만든  $TiO_2$  박막의  
나노입자 형성과 광촉매  
효능에 대한 연구



2003年 2月

釜慶大學校 大學院

電子工學科

鄭 載 勳

# 鄭載勳의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月 26 日

主審 工學博士 柳 志 久



委員 理學博士 文 炳 琪



委員 工學博士 鄭 守 泰



# 목 차

## Abstract

I. 서 론 .....	1
II. 연구 배경 .....	3
2.1 TiO <sub>2</sub> 의 결정구조 .....	3
2.2 광촉매의 이론과 원리 .....	5
2.3 광조사 반응 메카니즘 .....	8
III. 실험 및 측정 .....	10
3.1 광조사법에 의한 TiO <sub>2</sub> 합성 .....	10
3.1.1 TiO <sub>2</sub> 졸 합성 .....	10
3.1.2 TiO <sub>2</sub> 박막 제조 .....	13
3.2 시료의 특성분석 .....	15
IV. 결과 및 고찰 .....	17
4.1 TiO <sub>2</sub> 졸의 특성 분석 .....	17
4.1.1 TiO <sub>2</sub> 입자 .....	17
4.1.2 광학특성 .....	22
4.1.3 TiO <sub>2</sub> 졸의 열처리 .....	27
4.2 TiO <sub>2</sub> 박막의 특성 분석 .....	28
4.2.1 박막의 두께 .....	28
4.2.2 박막의 표면형상 .....	30
4.2.3 광학특성 .....	32
4.2.4 박막의 열처리 .....	35
4.3 TiO <sub>2</sub> 박막의 광열화 특성 .....	38
V. 결 론 .....	43
참고문헌 .....	45
감사의 글 .....	

**Study on Nanoparticles Formation and Photocatalytic  
Efficiency of TiO<sub>2</sub> Thin Film Fabricated  
by Photo-Induced Method**

**Jae-Hoon Jeong**

*Department of Electronic Engineering, Graduate School,  
Pukyong National University*

**Abstract**

This paper is about nanoparticle formation and photocatalytic efficiency of TiO<sub>2</sub> thin film fabricated without water and annealing by photo-induced method. TiO<sub>2</sub> sol was prepared with titanium tetraisopropoxide(Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>))<sub>4</sub>, acid-multiplication(BTSPC), photo-initiator(UVI 6990), and cycloaliphatic epoxide(or dry toluene) as solvent. Organic acid was formed in acid-multiplication and photo-initiator by white light. The crystalline, optical properties and nano structure of TiO<sub>2</sub> thin films were observed by XRD, UV/Vis, TEM and SEM. In case of the analyzing difficulty of nanoparticles in thin films, they were analyzed in sol.

From these experiments, the following results are as obtained ;

1. Spherically shaped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were showed in sol by TEM. Networked  $\text{TiO}_2$  particles were formed in especially 40 wt% of titanium tetraisopropoxide solution.  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were obtained from the  $\text{TiO}_2$  sol by speed centrifuge with water and ethylacetic acid. Electron diffraction ring patterns and crystallographic spacing of  $\text{TiO}_2$  nanoparticle were observed by TEM. As a result, crystallographic spacing was observed about 3.6Å by high-resolution TEM micrographs.
2. The absorption peaks of the thin films and the sol were observed at 360 nm by UV/Vis. The absorption wavelengths of the thin film were a little shifted to the red-wavelength region with increasing amount of titanium tetraisopropoxide. Transmittance of  $\text{TiO}_2$  thin films was over 90 % in visible-ray regions.
3. Thin films fabricated in the room temperature were observed amorphous  $\text{TiO}_2$  by XRD. But the sol annealed at 100°C for 2 hours was anatase  $\text{TiO}_2$  with the particle size of 3.7 nm. Thin films with 40 wt% of titanium tetraisopropoxide were annealed at 300°C for 30 minutes, and had a particle size of 20 nm. Thin films were crack-free, and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were observed uniform particle by SEM.
4. Squarylium dye was doped with a ratio about 1/300 of the solvent in  $\text{TiO}_2$  thin films. Absorbance peak of squarylium dye was reduced after 5 sec and squarylium dye completely disappeared after 30 sec by white light. As a result, particles of  $\text{TiO}_2$  in thin film were very fine, and photocatalytic efficiency was excelled by anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

# I. 서론

과학기술의 발달로 인해 나노미터의 입자에서 물리적, 화학적, 생물학적으로 독특한 성질이 발견됨으로써 나노기술(Nanotechnology)에 대한 관심이 많아지고 있다. 특히 재료측면에서 나노화합물을 이용한 새로운 발광소자, 미세한 결정립을 갖는 자성재료, 표면적의 극대화를 이용한 다공성의 광촉매재료 등으로 구분할 수 있다[1].

다공성의 광촉매 나노물질은 표면에서만 촉매반응이 일어나는 경우에는 물질의 표면적의 증가에 의해서 촉매활성을 높일 수 있다. 그러므로 입자가 작은 나노물질을 사용하면 표면적이 더 커지기 때문에 양자크기 효과에 의해 촉매의 전기적, 광학적 상태가 바뀌어 촉매활성이 더욱 증가된다[2]. 광촉매 재료로 잘 알려진  $TiO_2$  입자는 에너지 갭이 약 3.2 eV이다.  $TiO_2$ 에 광을 조사하면 전자 및 정공이 여기하고 정공에 의해서  $TiO_2$ 에 흡착된 유기물을 산화한다. 대기중의 VOC(Volatile Organic Compounds)가 오존감소 및 온실가스 등의 역할을 한다는 측면에서  $TiO_2$ 가 대기중의 VOC를 제거하고 환경문제를 해결할 수 있는 물질로 대두되고 있다[3]. 또 유리나 타일수지에  $TiO_2$  입자를 코팅한 후 자외선을 조사하면  $TiO_2$  입자가 흡착된 먼지나 유기물질을 분해하므로 self-cleaning과 향균, 탈취 기능을 가진다[4,5].

반도체의 성질을 나타내는  $TiO_2$  광촉매는 액상 졸-겔(Sol-Gel)법[6,7], 화학증착(CVD)법[8], 스퍼터링(Sputtering)법[9]등 여러 가지 방법으로 합성되어 왔으나, 간단한 장치와 낮은 생산비용, 높은 생산성 등의 이점으로 졸-겔법이 많이 사용되고 있다. 졸-겔 공정에서 나노입자의 박막형성은 금속산화물을 출발물질로하여 물, 산 또는 알칼리 그리고 그 외의 첨가물을 혼합하여 spin coating 또는 dip coating을 여러 번 반복하여 졸상의

박막을 형성하고, 저온에서 건조하여 유기물을 제거한 후 비정질 박막을 고온에서 열처리함으로써 결정성 박막을 얻는다[10-13]. 이러한 졸-겔 공정으로 만든  $\text{TiO}_2$  입자의 흡수피크는 350 ~ 380 nm(3.2 ~ 3.5 eV)의 범위에서 나타나며, 열처리로 인하여 투과율이 70 %이하로 떨어진다[14]. 또한  $\text{TiO}_2$  결정상을 얻기 위해서 고온의 열처리가 필요하고 500°C 이상에서 anatase상과 900°C 이상에서 rutile의 결정상이 나타난다. 광촉매 효능은 anatase상이 rutile상보다 우수하고 입자가 미세할수록 좋다고 알려져 있다[12,15]. 그러나 졸-겔법은 물과의 급격한 반응으로 입자가 크게 형성되고 불균일한 산화물이 형성되며 반복되는 건조과정으로 인하여 박막이 갈라지는 문제점이 발생한다. 따라서 이러한 문제점을 보완하기 위해서 물을 사용하지 않고 박막을 제작하여야 하며 상온에서 박막을 빠르게 경화시켜  $\text{TiO}_2$  박막을 얻는 것이 좋다.

본 연구에서는 입자가 미세하고 anatase상을 갖는  $\text{TiO}_2$  박막을 얻기 위해서 광경화제인 cycloaliphatic epoxide나 비극성용매인 dry toluene, titanium alkoxide를 사용하였고, 광(자외선)에 의해 유기산을 발생시키는 산중식제와 광개시제를 혼합하였다. 이러한 혼합물에 광을 조사하여 발생된 유기산에 의해서 titanium alkoxide가 분해되어  $\text{TiO}_2$ 를 생성하는 것이 본 실험의 반응 메카니즘이다[16-19].

광조사법으로 만든  $\text{TiO}_2$  박막의 결정상태는 XRD, 광학특성은 UV/Vis, PL로 측정하였고 구조분석은 TEM과 SEM을 이용하였다. 박막에서 입자 특성의 분석이 곤란한 경우에는 졸에서 그 특성을 분석하였다. 그 결과 anatase 결정상을 갖는 나노크기의  $\text{TiO}_2$  박막을 얻었으며, 색소가 첨가된 박막에서 광촉매 현상이 매우 빠르게 나타남을 확인하였다.

## II. 연구 배경

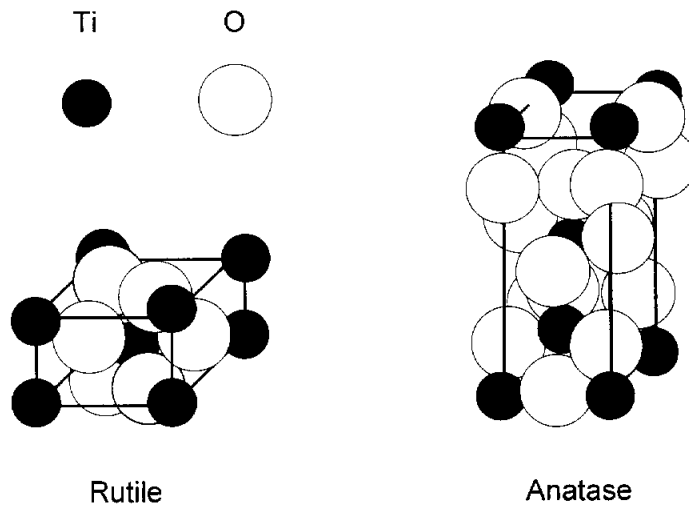
### 2.1 TiO<sub>2</sub>의 결정구조

TiO<sub>2</sub> 반도체는 rutile(tetragonal), anatase(tetragonal) 그리고 brookite (orthorhombic)의 결정구조를 가지고 있다. 일반적으로 rutile과 anatase가 광촉매로써 사용되어지며 anatase가 광촉매 활성으로 더 좋은 것으로 알려져 있다[15]. TiO<sub>2</sub>의 격자구조를 살펴보면 각 Ti<sup>4+</sup> 이온은 여섯 개의 O<sup>2-</sup> 이온으로 둘러 싸여 있으며, anatase 구조에서 Ti-Ti사이의 거리는 3.79Å와 3.04Å이며 Ti-O사이의 거리는 1.934Å 와 1.980Å으로 4개의 O<sup>2-</sup> 이온이 나머지 두 개보다 가깝게 결합되어 있다. 한 개의 TiO<sub>6</sub> octahedron은 이웃하는 8개의 octahedron을 가지며 네 개의 octahedron은 모서리에서, 네 개는 꼭지점에서 결합한다. Rutile의 경우 Ti-Ti간의 거리는 3.57Å과 2.96Å 이며 Ti-O간의 거리는 1.949Å 와 1.980Å이다. Rutile 구조의 경우 각 TiO<sub>6</sub> octahedron은 이웃하는 10개의 octahedron을 가지며 두 개는 모서리에서 8개는 꼭지점에서 결합된다. 이러한 격자구조의 차이로 인해 두 결정의 band structure나 밀도 등이 달라지며 그 차이는 Table 2-1에 나타냈으며[20], 결정구조는 Fig. 2-1에 나타내었다.



**Table 2-1** Properties of rutile and anatase phase of TiO<sub>2</sub>.

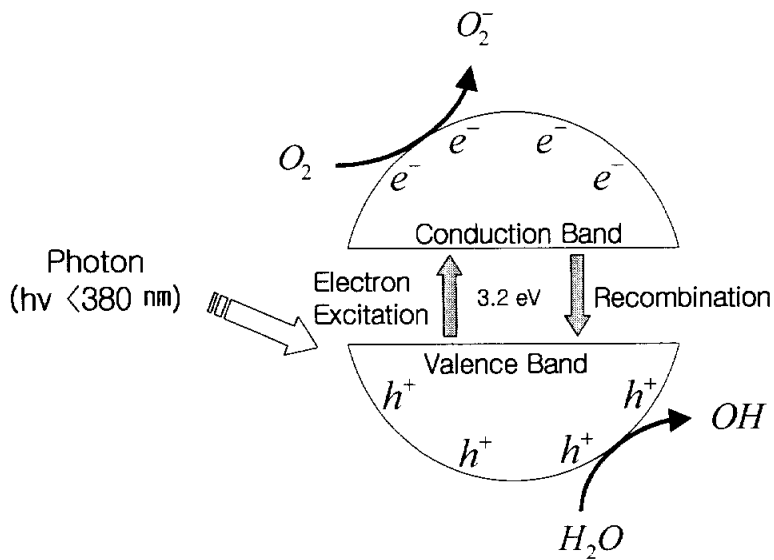
Property of matter	Rutile	Anatase
Crystal structure	tetragonal	tetragonal
Lattice constant a	4.593 Å	3.776 Å
Lattice constant c	2.598 Å	9.486 Å
Specific gravity	4.2	3.9
Dielectric constant	114	31
Melting point	1858°C	approximately 700°C under form anatase to rutile
Band gap	3.0 eV	3.2 eV



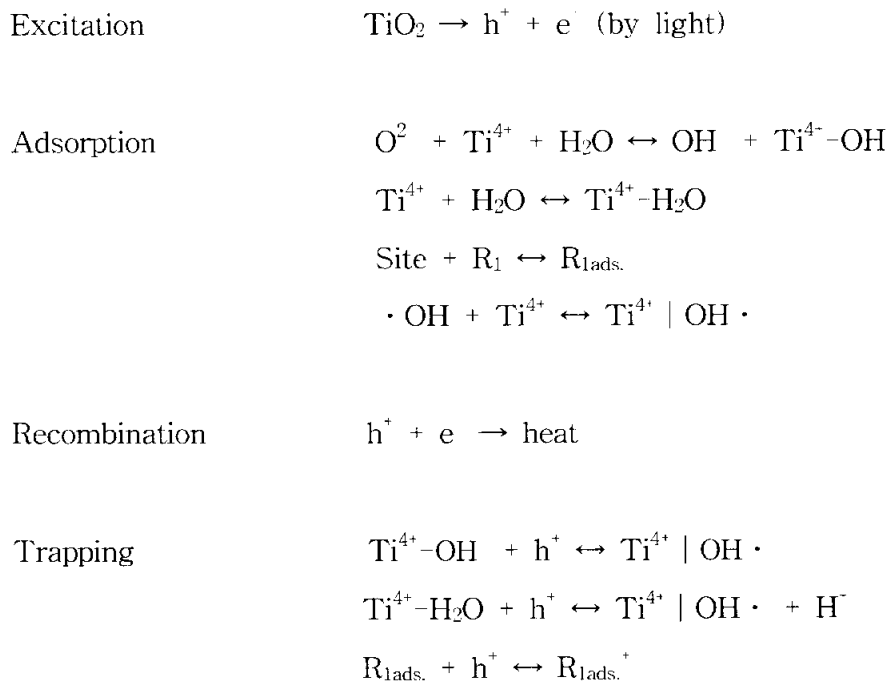
**Fig. 2-1** Crystal structure of rutile and anatase.

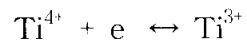
## 2.2 광촉매의 이론과 원리

광촉매 재료로 사용하고 wide band gap 반도체 물질에는  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$  등이 있으며 이들 중에서  $\text{TiO}_2$ 가 가장 각광을 받고 있다 [21,22]. 그 이유는  $\text{TiO}_2$ 의 활성도가 높고 가격이 저렴하고 인체에 무해한 물질이며 화학적 안정성을 지니고 있기 때문이다. 하지만 밴드갭이 비교적 크기 때문에 에너지가 큰 자외선 영역의 빛에 의해서만 가능하다. 그러나 태양광에는 자외선의 세기가 상대적으로 약하므로 활용하는데 단점이 있다.  $\text{TiO}_2$  표면에 밴드갭 이상의 에너지를 가지는 파장 380 nm이하의 자외선을 조사하면  $\text{TiO}_2$  표면에 가전자대의 전자가 전도대로 전이가 일어나게 되고, 가전자대에서 정공이 생성된다. 이렇게 생성된 전자와 정공은  $\text{TiO}_2$  표면으로 확산하여 이동하게 된다.  $\text{TiO}_2$  표면에 흡착된 물이나 OH와 정공이 반응하여 OH 라디칼을 생성하며, 흡착된 산소는 전자와 반응하여  $\text{O}_2^{\cdot -}$  라디칼을 생성한다. 이렇게 생성된 OH,  $\text{O}_2^{\cdot -}$  라디칼은  $\text{TiO}_2$  표면에 흡착된 물과 반응하여 더 많은 OH 라디칼을 생성하고,  $\text{TiO}_2$  표면에 붙어 있는 유기물질 등을 분해하게 되는데 이를 광촉매 반응 (photocatalytic reaction)이라고 한다. 여기서  $\text{H}_2\text{O}$ 와의 산화반응은 hydroxyl radical(OH)을,  $\text{O}_2$ 와의 환원반응에서 superoxide ( $\text{O}_2^{\cdot -}$ )가 생성되어 이것들이 반응 활성종으로서  $\text{TiO}_2$ 에 흡착된 유기물과 반응을 한다 [20-23]. 그 과정은 Fig. 2-2에 나타내었으며  $\text{TiO}_2$ 에 의한 광촉매 산화반응의 모식도를 Fig 2-2 아래에 나타내었다.



**Fig. 2-2** Schematic diagram for the photocatalytic reaction.



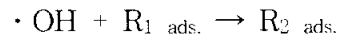


### Hydroxyl Attack

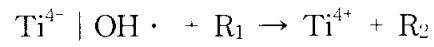
case I



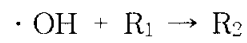
case II



case III



case IV



## 2.3 광조사 반응 메카니즘

본 연구에서는 출발물질인 titanium tetraisopropoxide(TIP)로부터  $\text{TiO}_2$  입자나  $\text{TiO}_2$  박막을 제작하는 과정에서 물에 의한 수화반응이나 열에 의한 반응을 거치지 않고, 상온에서 빛을 조사하여 생성된 유기산(organic acid)에 의해 TIP를 분해하여  $\text{TiO}_2$ 를 합성하는 광조사법의 반응(photo-induced reaction)을 이용하였다. 이 광조사법에 의한 반응은 물을 함유하지 않는 용매인 dry toluene이나 cycloaliphatic epoxide(UVI 6100)에 광개시제(UVI 6990), 산증식제(BTSPC), 출발물질(TIP)를 잘 혼합한 다음 빛을 조사하여 진행하였다. 광촉매로 사용되는 광개시제가 빛을 받아 proton( $\text{H}^+$ )이 생성되고 생성된 proton이 산증식제를 공격하여 유기산을 생성하였다[16-19]. 산증식제는 proton과 유기산에 의해 새로운 유기산이 기하급수적으로 생성하며 이 때 생성된 유기산에 의해 TIP를 분해하여  $\text{TiO}_2$  입자를 형성한다. 본 연구에 사용한 광조사 반응의 대략적인 메카니즘은 Fig. 2-3에 나타내었다. 이때 경화성이 좋은 cycloaliphatic epoxide를 바인더로 사용하면 산에 의해 경화가 진행되므로 빠른 시간 내에 상온에서  $\text{TiO}_2$  나노 입자의 박막을 형성시킬 수 있다.

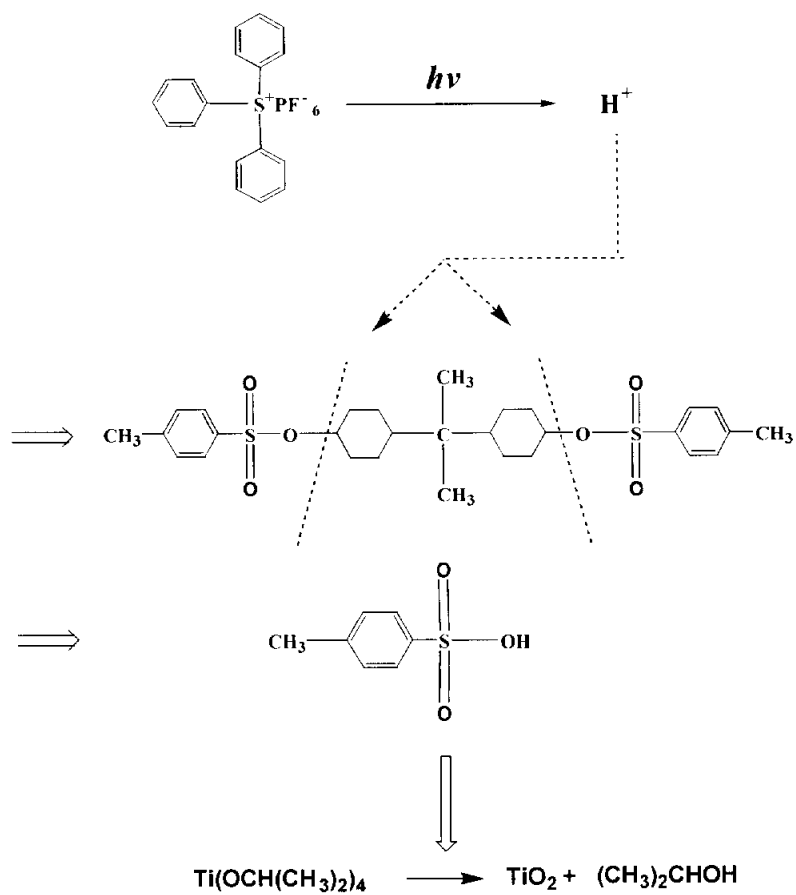


Fig. 2-3 Mechanism of photo induced reaction.

### Ⅲ. 실험 및 측정

#### 3.1 광조사법에 의한 $\text{TiO}_2$ 합성

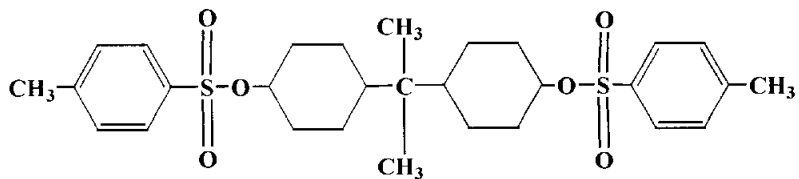
##### 3.1.1 $\text{TiO}_2$ 졸 합성

광조사법으로  $\text{TiO}_2$  나노입자를 합성하기 위하여 유기산을 증식시킬 수 있는 산증식제 bis-(4, 4' - p -toluenesulfonylacidic - isopropylidene)-cyclohexadiol(BTSPC)를 합성하였다. 용매로는 toluene(Junsei)을 사용하였다. Fig. 3-1에 광조사 반응에 사용된 산증식제(BTSPC), cycloaliphatic epoxide(Union Carbide, 6100) 그리고 광개시제(Union Carbide, UVI 6990)의 구조식을 나타내었다.

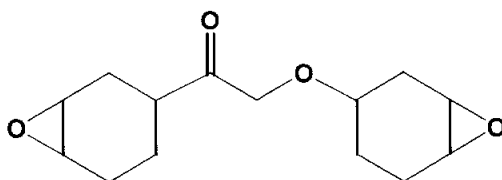
20 ml vial병에 용매 1 g, 산증식제 0.03 g을 칭량하여 충분히 혼합하였다. 이렇게 충분히 혼합된 용매를 기준으로 titanium tetraisopropoxide(Aldrich,  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ )를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ~ 1 g을 각각 칭량하여 첨가하였다. 이때 titanium tetraisopropoxide(TIP)가 0.1 g일 경우 여기서 10 wt% 또는 TIP-10 wt%으로 표기한다. 여기서 10 wt%는 용매에 대한 TIP의 양이며 순수  $\text{TiO}_2$ 를 말하는 것이 아니다. 그리고 광개시제를 암실에서 0.03 g을 첨가한다. TIP 첨가할 때 TIP의 가수분해를 방지하기 위해 자체 제작한 glove box(75×45×40 cm)를 사용하였다. Aspirator를 사용하여 glove box안에 있는 수분을 제거하고  $\text{N}_2$  가스를 주입하였다. 이렇게 혼합한 용액에 xenon lamp( LPS251SR)로 빛을 조사하여 반응시켰다. 빛을 조사하면 광개시제, 산증식제가 반응하여 proton과 유기산을 발생하고 proton과 유기산에 의해 TIP를 분해하여  $\text{TiO}_2$ 를 생성한다. 이와 같이 광개시제와 산증식제를 이용한 광조사반응에서는 물을 사용하지 않

고 상온에서  $\text{TiO}_2$  졸을 쉽게 만들 수 있다. 광조사법으로 제작된  $\text{TiO}_2$  졸은 TEM, XRD, 광흡수스펙트럼, 형광스펙트럼, PLE스펙트럼 측정을 통하여 그 물리적 특성을 조사하였다.

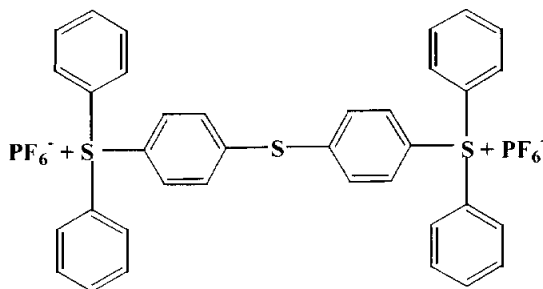




(a)



(b)



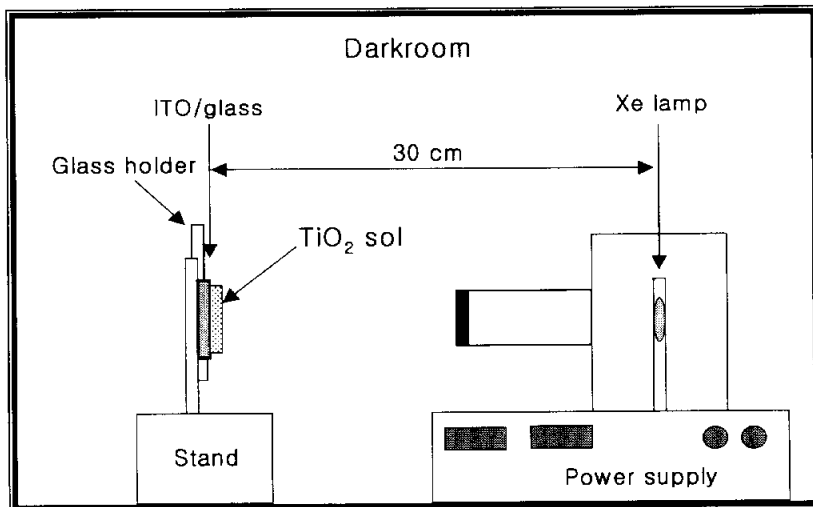
(c)

**Fig. 3-1** Structure of (a) Acid multiplier (BTSPC), (b) Cycloaliphatic epoxide (UVR 6100), (c) Photo-initiator (UVI 6990).

### 3.1.2 TiO<sub>2</sub> 박막 제조

TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하기 위하여 출발물질인 TIP, 광개시제, 산중식제, 용매 등을 TiO<sub>2</sub> 졸 제작 방법과 같은 방법으로 혼합하였다. 용매는 dry toluene 과 cycloaliphatic epoxide을 각각 사용하였다. 용매의 무게에 대한 출발물질 TIP의 무게의 비가 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5일 때 각각 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%라 하였다. 혼합한 용액을 유리기판에 spin coating하여 박막을 만들고 빛을 조사하면 광조사반응에 의해 TIP에서 TiO<sub>2</sub>가 생성된다. 이와 같이 광조사반응을 이용하여 상온에서 TiO<sub>2</sub> composite 박막을 제작하였다. 특히 cycloaliphatic epoxide를 용매로 사용한 박막에 빛을 조사하면 광조사반응이 일어남과 동시에 epoxide가 경화하여 기계적 강도가 큰 TiO<sub>2</sub> 박막이 만들어졌다.

혼합한 용액을 유리기판에 spin coating하여 박막을 만들었다. spin rate는 1500~2500 rpm, spin time은 40 sec로 하였으며, 여러 번의 실험결과 균일한 막의 두께를 유지하기 위해 spin rate는 2000 rpm으로 고정하였으며 한번 coating할 때 뿌린 졸의 부피는 0.3 ml로 하였다. TiO<sub>2</sub> 박막의 두께는 spin rate 와 coating 횟수로 조절하였으며, 용매가 epoxide인 경우 spin rate가 2000 rpm, 뿌린 졸의 양이 3 ml일 때 약 3200Å, toluene의 경우 2200Å 정도의 두께를 얻을 수 있었다. 광학특성 및 구조분석을 위해 ITO glass(25×25 mm<sup>2</sup>), pyrex glass(25×25 mm<sup>2</sup>)를 기판으로 하였다. spin coating 후에 xenon lamp의 백색광(white light)을 조사하여 광조사 반응을 하였다. 이때 광원의 세기는 30 mW/cm<sup>2</sup>이고 광원과 시료와의 거리는 30 cm이다. 박막의 두께에 따라 백색광을 3-5분 정도 쬐어 주었다. Fig. 3-2는 박막에 백색광을 조사하는 장치도이다. 출발물질 TIP가 함유된 혼합용액으로 만든 박막에 빛을 조사하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 만들었다.



**Fig. 3-2** photo-inducing system for thin film.

### 3.2 시료의 특성분석

Spin coating 방법으로 제작한 박막의 두께는 surface profiler(Tencor, AS-500)으로 측정하였고, 또한 막상의 결정상태, 표면형상 및 입자의 크기 등은 XRD(Philips, X'Pert MPD), AFM(Digital Instruments, MMAFM)과 SEM(HITACHI, S 2400)으로 관찰하였다. UV-Visible spectrophotometer (HITACHI, U-2001)로 박막과 졸시료의 흡수와 투과율을 조사하였으며, 형광스펙트럼(Photoluminescence; PL), 광여기 스펙트럼(PLE)은 형광광도계(Perkin-Elmer, LS-50B)로 측정하였다. 형광스펙트럼을 측정할 때 여기광에 의한 잡음을 제거하기 위해 delay time을 0.01 ms로 하여 측정하였다.

광조사법으로 toluene 용액에서 제작한  $\text{TiO}_2$  입자의 물리적 상태를 TEM(JEOL, JEM-2010), XRD, UV-Visible spectrophotometer, 형광광도계 등으로 측정하였다. Fig. 3-3는 전체적인 광조사법에 의한  $\text{TiO}_2$  입자를 생성하는 과정과 측정하는 과정을 개략적으로 나타낸 것이다. TEM 측정용 시료의 제작은 광조사법으로 합성한 졸 시료를 제작한 후 원심분리기에 넣어 8000 rpm, 3분간 원심분리한 후 맨 아래층에서 5 ml를 채취한 후 무수 알콜로 100배 희석하였다. 이와 같이 한 이유는 비중이 유기용매에 비하여 상대적으로 큰  $\text{TiO}_2$  입자가 아래층에 분리되기 때문이다.

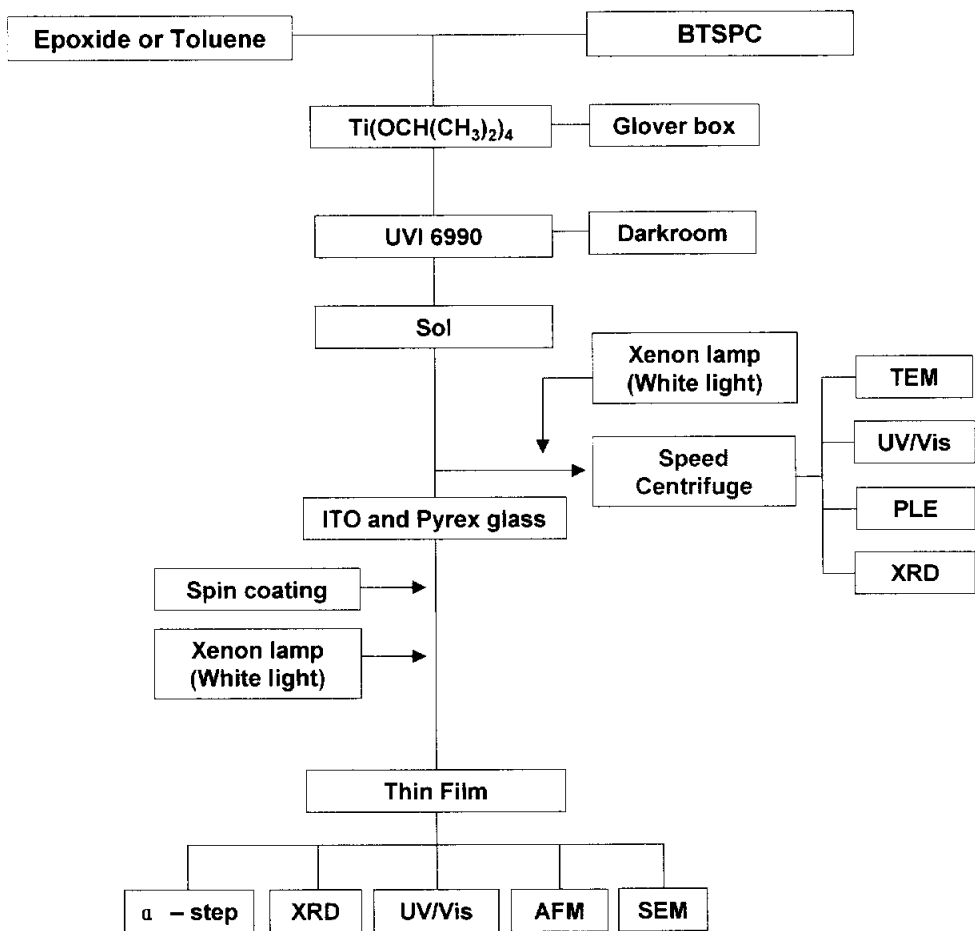


Fig. 3-3 Flowchart and research of the  $\text{TiO}_2$  formation by photo-induced reaction.

## IV. 결과 및 고찰

### 4.1 TiO<sub>2</sub> 졸의 특성 분석

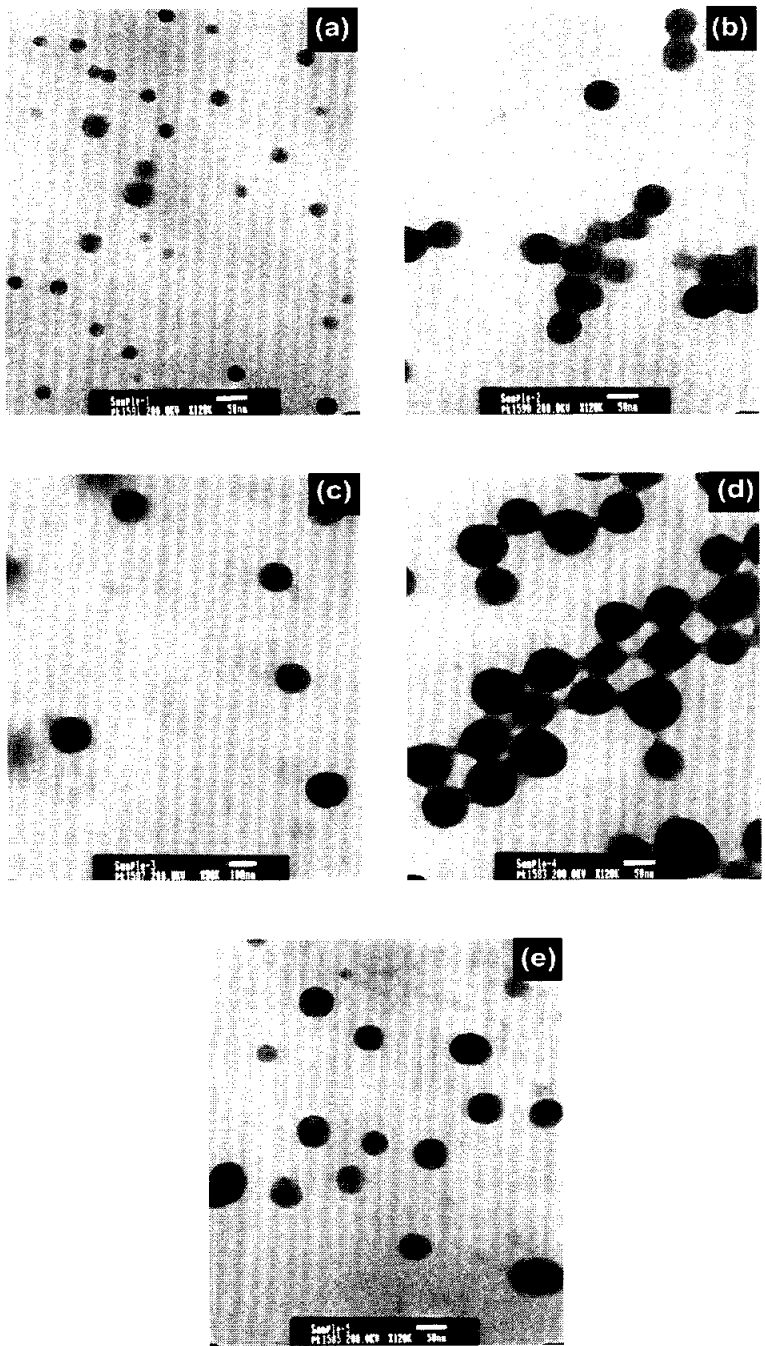
#### 4.1.1 TiO<sub>2</sub> 입자

Fig. 4-1은 광조사법으로 형성된 TiO<sub>2</sub> 졸을 TEM 사진으로 확인하였다. 물을 사용하지 않고 저온에서 형성된 TiO<sub>2</sub> 졸을 원심분리 후 알콜로 희석하여 전처리 하였다[24,25]. Fig. 4-1은 TiO<sub>2</sub>의 농도가 10, 20, 40, 50 wt%인 시료에 대하여 120K 배로 측정된 결과의 사진이며, 30 wt% 입자는 60K 배로 측정된 사진이다. Fig. 4-1에서 나타난 입자들은 모두 구형[26]이었고 EDX로 Ti와 O의 존재를 확인하였으나 TEM 측정에서 전자회절무늬가 나타나지 않는 비정질(amorphous)상태임을 알 수 있었다. 또한 상기 용액들을 상온에서 진공으로 건조하여 얻은 분말을 XRD로 측정된 결과도 비정질상태로 나타났다. 선행 연구 결과에 의하면 비정질의 TiO<sub>2</sub>를 80℃이상의 온도에서 가열하면 anatase의 결정상으로 된다고 보고되고 있다[27]. 본 연구의 결과도 상온에서 광조사 반응으로 TiO<sub>2</sub>를 합성한 결과 비정질의 TiO<sub>2</sub>가 합성된 것으로 판단되며, 80℃의 열처리로 결정상으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4-1(a)는 10 wt%의 결과이며 TiO<sub>2</sub> 입자 크기가 10 nm ~ 50 nm의 분포이었다. 입자평균 크기는 24 nm이었으며 입자가 구형으로 나타났다. TiO<sub>2</sub> 용액의 농도에 따른 입자의 크기와 크기의 분산은 Table 4-1에 나타내었다. TiO<sub>2</sub>의 농도가 커질수록 입자의 평균적인 크기가 증가하였으며 농도가 30 wt%일 때 입자의 평균크기가 약 140 nm 정도이었다. TiO<sub>2</sub>의 농도가 40 wt%일 때는 크기가 73 nm, 50 wt%일 때는 49 nm로 TiO<sub>2</sub>의 농도가 30 wt%보다 높

을 때는 생성된  $\text{TiO}_2$  입자의 크기가 작아졌다. 입자크기에 대한 분산(표준편차)의 상대적인 비는 농도가 30 wt%, 40 wt%일 때가 가장 작았으며 용액에서  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 40 wt%인  $\text{TiO}_2$  입자(Fig. 4-1(d))는 서로 연결된 모양으로 나타났다. 이것은 생성된  $\text{TiO}_2$  입자가 차례로 연결되어 network가 형성된 것으로 사료된다. 특히 network형성에 대하여 농도를 변화시키면서 수회 반복 실험을 한 결과 농도가 40 wt%인 시료에서 network가 안정되게 관측되었다. 즉 dry toluene에 대한 TIP의 무게비가 40 wt%인 용액에서 광조사 반응으로 생성된  $\text{TiO}_2$  입자들이 분리된 구형 입자로 존재하는 것이 아니라 서로 연결된 비정질 상태의 구형입자로 나타난 것으로 사료된다.  $\text{TiO}_2$  network 현상에 대한 선행 보고에 의하면 결정상의 anatase나 rutile 상에서 나타나는 것으로 보고되고 있으나 본 연구에서는 비정질 상태에서도 network가 형성되고 있음을 확인할 수 있었다[28].

**Table 4-1** Particle size and distribution in  $\text{TiO}_2$  sol.

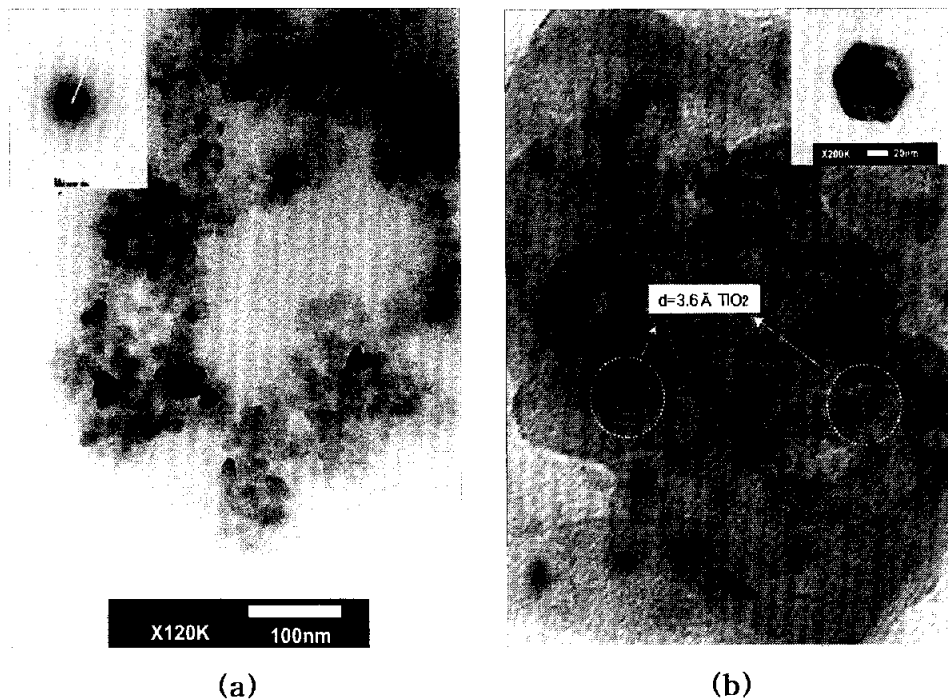
Sample	입자의 크기 (nm)	표준편차 (nm)	표준편차/크기 (%)
10 wt%	24	8	33
20 wt%	53	8	16
30 wt%	130	15	12
40 wt%	73	9	13
50 wt%	49	11	21



**Fig. 4-1** TEM photographs of TiO<sub>2</sub> sols. (a)10 wt%, (b)20 wt%, (c)30 wt%, (d)40 wt%, (e)50 wt%.



광조사법으로 제작한  $\text{TiO}_2$  졸에서  $\text{TiO}_2$  입자를 분리하였다. Fig. 4-2는 상온에서 합성한  $\text{TiO}_2$  졸에 물과 초산에틸을 잘 혼합한 후 분별깔대기에 담아 24시간 방치한 다음 물층만을 분리하여 TEM으로 측정하였다. Fig 4-2(a)에서 보는 바와 같이 입자의 크기는 약 20~40 nm정도이며 여러 크기의 입자들이 서로 뭉쳐져 있음을 알 수 있다. Fig 4-2(a)의 왼쪽 상단 부분의 사진은  $\text{TiO}_2$  입자의 electron diffraction ring patterns이며 그 결과 입자의 결정성을 가지고 있음을 알 수 있었다. Fig. 4-2(b)는  $\text{TiO}_2$  입자의 격자간격을 high-resolution TEM image로 확인하였다. 오른쪽 상단부분에 있는 입자를 확대하여  $\text{TiO}_2$ 입자의 격자간격을 확인하였다. 그 결과 약 3.6Å의 격자간격을 가지고 있었다[29].



**Fig. 4-2** TEM photograph of (a)TiO<sub>2</sub> nanocrystal formed by light and electron diffraction ring patterns of TiO<sub>2</sub> nanoparticle (b)Crystallographic spacing of high-resolution TEM.

#### 4.1.2 광학특성

Fig. 4-3는 광조사법으로 제작된  $\text{TiO}_2$  졸의 농도에 따른 흡수스펙트럼을 나타내었다.  $\text{TiO}_2$  졸의 농도별 흡수스펙트럼을 측정하기 위해서 광조사법으로 합성한 용액 속에 남아 있는 잔존물질을 원심분리하여 제거하고 용액의 아래부분만 취하여 dry toluene으로 같은 비율로 희석하여 측정하였다.  $\text{TiO}_2$  졸의 흡수스펙트럼에는 용매인 toluene, 출발물질인 TIP등에 의한 흡수스펙트럼과  $\text{TiO}_2$ 의 흡수스펙트럼이 섞여서 나타날 수 있다. toluene의 흡수스펙트럼과 toluene과 TIP를 혼합한 용액의 흡수스펙트럼을 각각 측정하여 비교한 결과 이 두 용액의 흡수스펙트럼은  $\text{TiO}_2$  졸의 흡수스펙트럼보다 파장이 짧은 자외선 영역에서 포화(saturation)되었다. 이러한 방법으로  $\text{TiO}_2$  졸의 흡수스펙트럼 측정에서 출발물질이나 반응에서 생겨난 잔존물질의 영향을 제거하였다. 측정한  $\text{TiO}_2$  용액의 흡수스펙트럼으로부터  $\text{TiO}_2$ 가 생성되었음을 확인하였으며 다른 연구자들의 결과와 비교하였다[30]. 그림과 같이 350 nm(3.5 eV)에서 흡수가 급격하게 증가하였으며  $\text{TiO}_2$ 의 농도에 따라 흡수의 세기는 크게 차이가 없었으나  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 높을 때 흡수단의 파장이 짧아졌다.

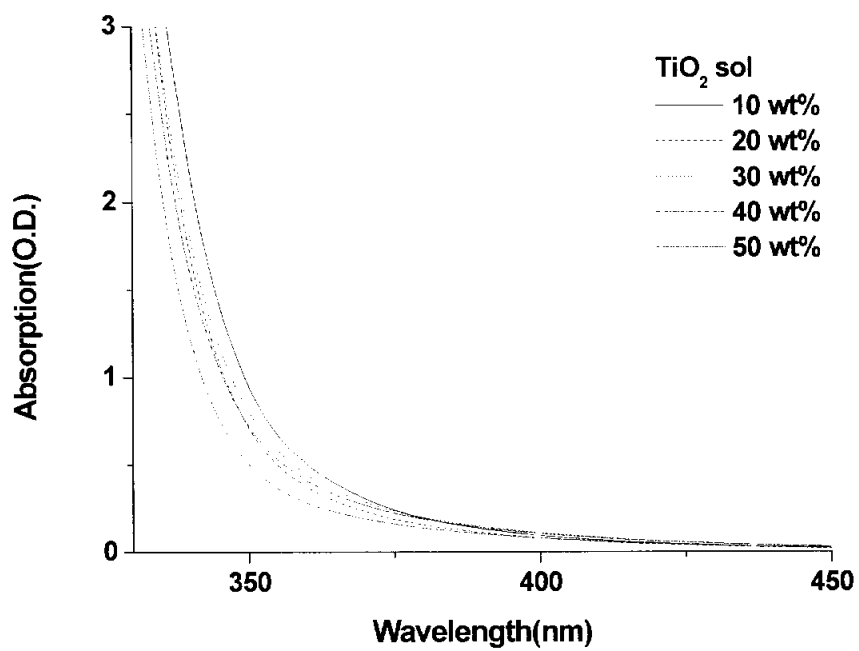


Fig. 4-3 Absorption spectra of TiO<sub>2</sub> sols.

TiO<sub>2</sub> 졸의 PL 스펙트럼과 PLE 스펙트럼은 Fig. 4-4와 같다. 용매인 dry toluene의 형광스펙트럼과 출발물질인 dry toluene에 TIP를 20 wt% 혼합한 용액의 형광스펙트럼을 각각 측정하여 비교하였다. TiO<sub>2</sub> 졸의 형광스펙트럼은 용매와 출발물질의 형광스펙트럼과 달랐다. 측정한 형광스펙트럼을 규격화하여 Fig. 4-4(a)과 같이 나타내었다. 여기광의 파장은 280 nm, 여기광을 조사하고 0.01 ms에 측정하였다. 형광의 세기가 최대인 파장이 375 nm ~ 395 nm 이고 TiO<sub>2</sub>의 농도가 커질수록 최대세기의 파장이 짧아지는 것을 볼 수 있다. TiO<sub>2</sub> 졸의 PLE 스펙트럼은 Fig. 4-4(b)와 같다. 410 nm에서 monitor하였으며 여기광을 조사하고 0.01 ms 후에 측정하였다. 흡수스펙트럼, 형광스펙트럼과 마찬가지로 TiO<sub>2</sub> 농도가 높을수록 PLE 스펙트럼도 짧은 파장영역으로 이동하는 것을 볼 수 있다.

흡수스펙트럼, 형광스펙트럼, PLE 스펙트럼을 동시에 그리면 Fig. 4-5과 같다. PLE 스펙트럼은 광흡수가 급격히 증가하는 부분에서 나타나며 PL 스펙트럼은 광흡수가 증가하는 파장보다 긴 파장영역에서 나타난다. TiO<sub>2</sub>는 넓은 밴드갭을 가지는 반도체로 알려져 있으며 TiO<sub>2</sub> 졸의 분광스펙트럼도 반도체의 스펙트럼과 비슷하여야 한다. 일반적인 반도체에서의 밴드갭에서 광흡수가 급격히 증가하여, 밴드갭 이상의 에너지에서는 광흡수가 포화되고, PLE 스펙트럼도 같은 경향을 보인다. 그러나 측정한 TiO<sub>2</sub> 졸의 PLE 스펙트럼은 일반적인 반도체와 다른 성질을 가진 것을 볼 수 있다[31]. TiO<sub>2</sub> 입자는 비정질이며 크기가 20 nm ~ 130 nm인 입자이므로 덩어리(bulk)상의 반도체가 나타내는 분광학적 성질과 다를 것이라고 추측한다.

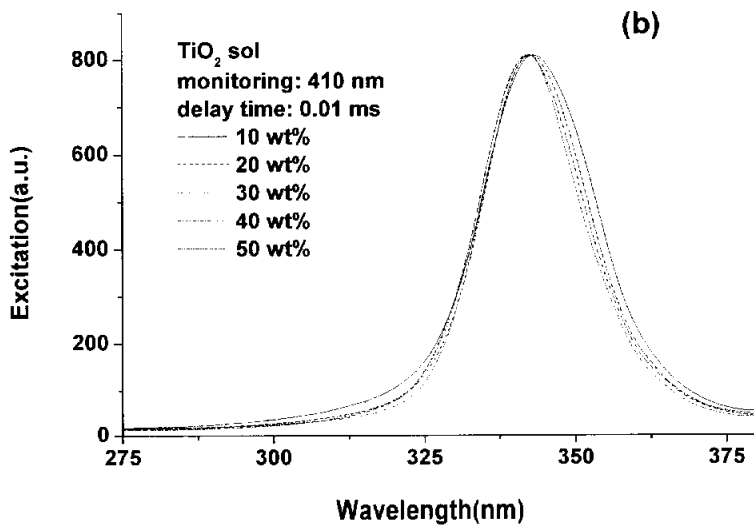
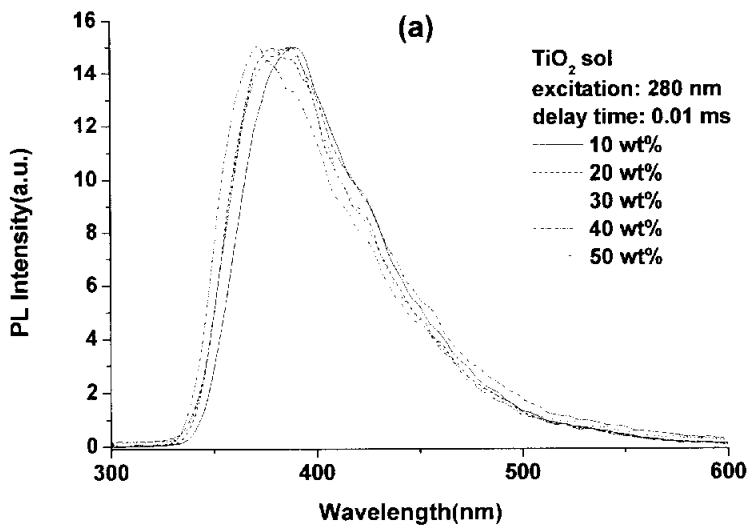
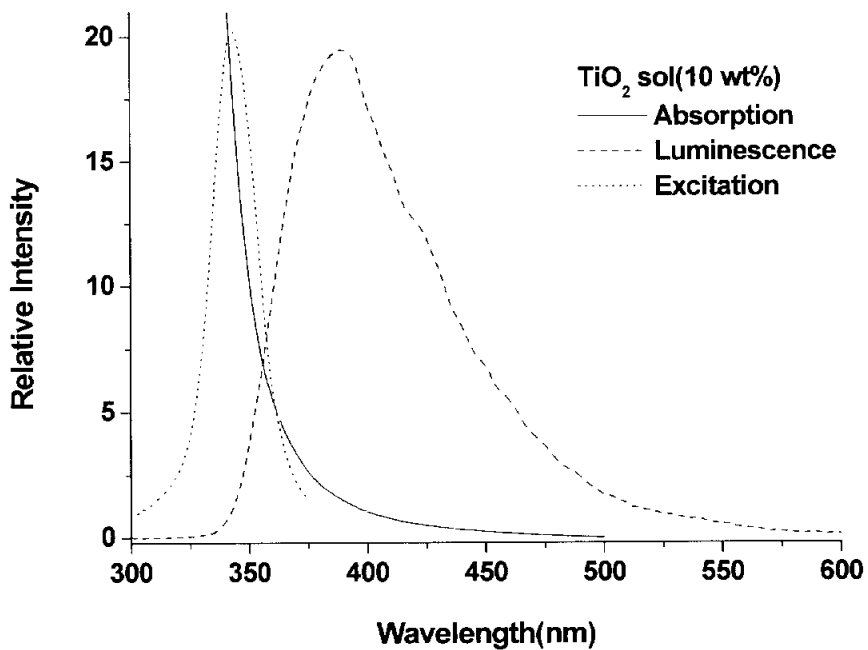


Fig. 4-4 (a)PL and (b)PLE spectra of TiO<sub>2</sub> sol.



**Fig. 4-5** Absorption, PL and PLE spectra of TiO<sub>2</sub> sol.

### 4.1.3 TiO<sub>2</sub> 졸의 열처리

상온에서 광조사법으로 합성한 TiO<sub>2</sub> 50 wt%의 졸을 reflux tube에 넣고 100 °C에서 2시간 동안 열처리하였다. 열처리한 졸을 원심분리하고, 진공에서 건조하여 분말로 만들었다. 열처리한 TiO<sub>2</sub> 분말의 XRD 측정결과는 Fig. 4-6과 같다. Anatase의 XRD pattern과 잘 일치하는 anatase 상이다. 주 피크인 2θ=25.34°의 반치폭 β를 구하고 Scherrer 공식[32]을 이용하여 계산한 결정립의 평균 크기가 3.7 nm이다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

β: 피크의 반치폭

θ: 피크의 위치

λ: X-선의 파장

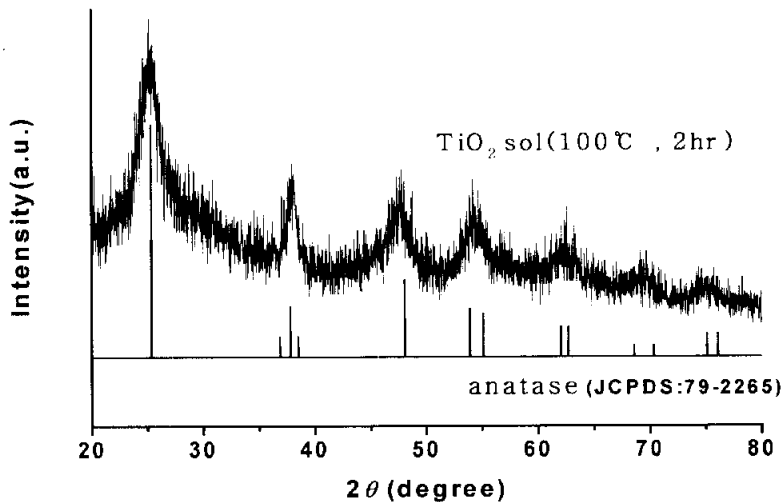


Fig. 4-6 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> sol at 100 °C for 2hr.



## 4.2 TiO<sub>2</sub> 박막의 특성 분석

### 4.2.1 박막의 두께

용매에 출발물질인 TIP, 광개시제, 산증식제를 혼합한 용액을 기판위에 spin coating하고 백색광을 조사하여 TiO<sub>2</sub> 박막을 제작하였다. 용매는 dry toluene과 cycloaliphatic epoxide를 각각 사용하였다. 제작한 박막의 두께는 spin rate와 용매에 따라 달랐으며 Fig. 4-7과 같다. Spin coating 한 박막에 백색광을 조사하여 광조사 반응을 진행하고 나서 박막의 두께를 surface profiler로 측정하였다. 한 번 coating할 때 뿌린 용액의 양은 0.3 ml, spin time은 40초로 하였다. spin rate가 1000 rpm일 때 cycloaliphatic epoxide를 용매로 한 박막의 두께는 약 5000 Å, 용매가 toluene인 박막의 두께는 3000 Å이었다. 용매가 cycloaliphatic epoxide인 박막은 접도가 높아서 toluene 용매로 제작한 박막보다 더 두꺼웠다. 본 연구에 사용한 박막은 spin rate를 2000 rpm으로 고정하여 제작하였으며 필요에 따라서 여러 번 coating하여 두께가 큰 박막을 제작하였다. 일반적인 spin coating 법으로 제작한 박막의 두께는 다음의 식과 같다.

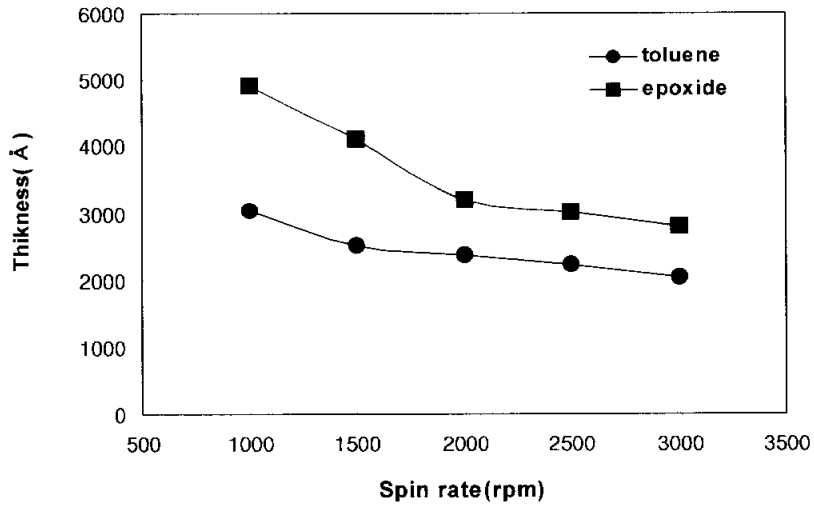


Fig. 4-7 Change of TiO<sub>2</sub> film thickness with spin rate and solvent.

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 \frac{t}{3\eta}}}$$

$h_0$  : 초기두께

$t$  : 시간

$\omega$  : 각속도

$\eta$  : 액체의 점도

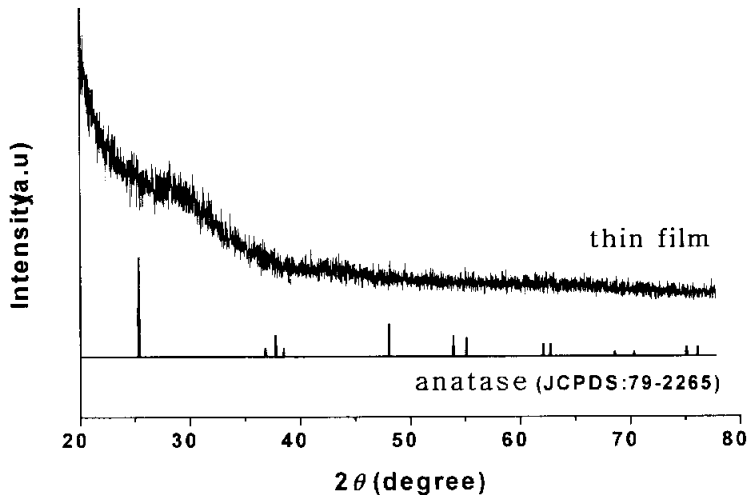
$\rho$  : 액체의 밀도

$h(t)$  : 시간의 함수에 의한 막 두께

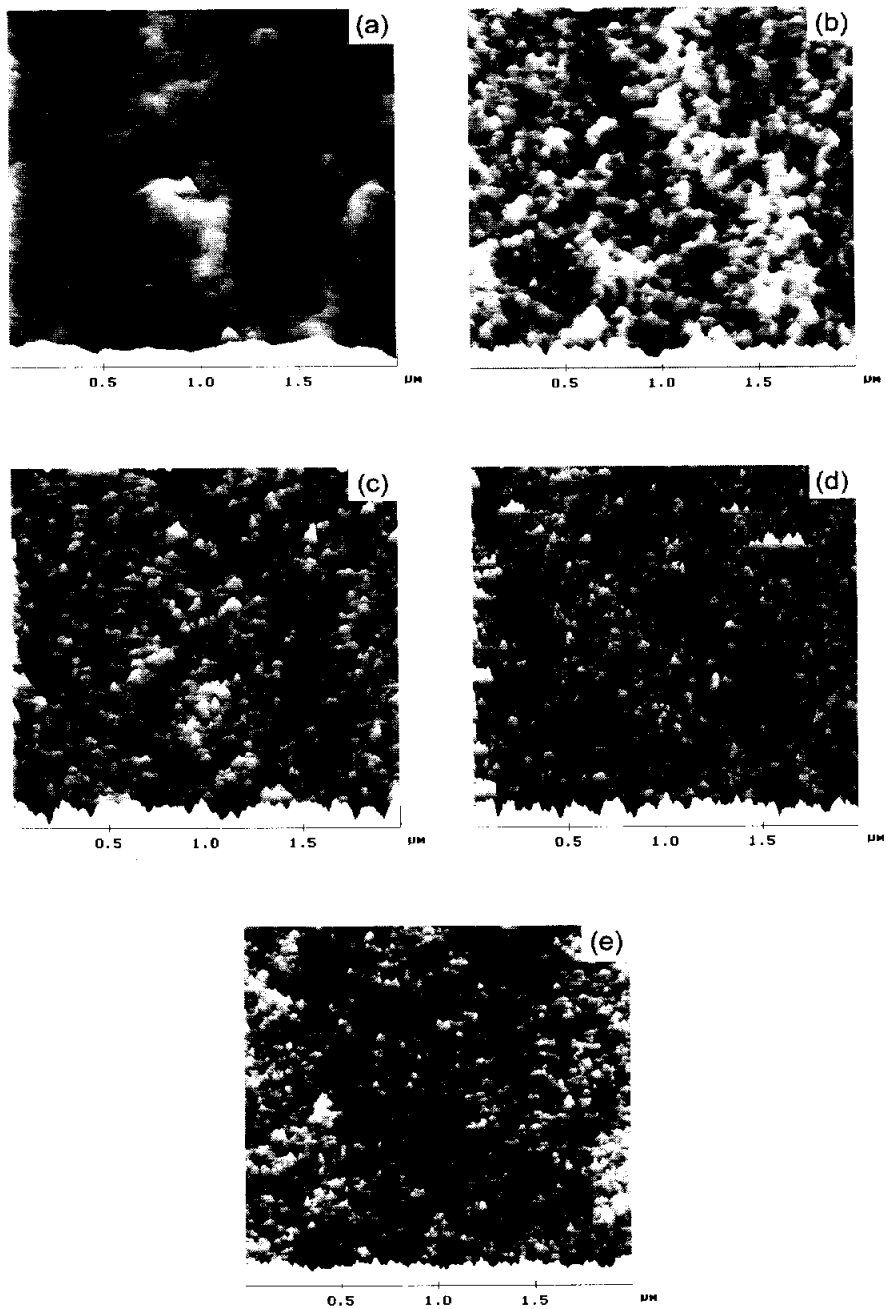
#### 4.2.2 박막의 표면형상

Fig. 4-8은 상온에서 광조사법을 통해 제작된 박막의 XRD pattern이다. Dry toluene을 용매로 하여 제작한 박막이며  $\text{TiO}_2$ 가 30 wt% 첨가하였다. 두께가 얇은 박막의 XRD pattern을 측정하기 위하여 낮은 각으로 X-ray를 입사하여 측정하였다. Fig. 4-8과 같이 비정질상태와 같은 결과가 나왔다. 앞에서 본  $\text{TiO}_2$  졸과 마찬가지로 상온에서 광조사법으로 제작한  $\text{TiO}_2$  박막도 비정질 상태임을 알 수 있었다[33].

광조사법으로 제작한  $\text{TiO}_2$  박막을 AFM으로 관찰한 표면형상(morphology)은 Fig. 4-9와 같다[34]. Dry toluene을 용매로 하여 spin coating한 박막이며  $\text{TiO}_2$  양이 차례로 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%이다. 그림에서와 같이  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 낮을수록 표면에 나타난 입자의 크기가 작았으며,  $\text{TiO}_2$  10 wt%일 때는 입자의 크기가 약 100 nm,  $\text{TiO}_2$  50 wt% 일 때는 약 30 nm 이다.



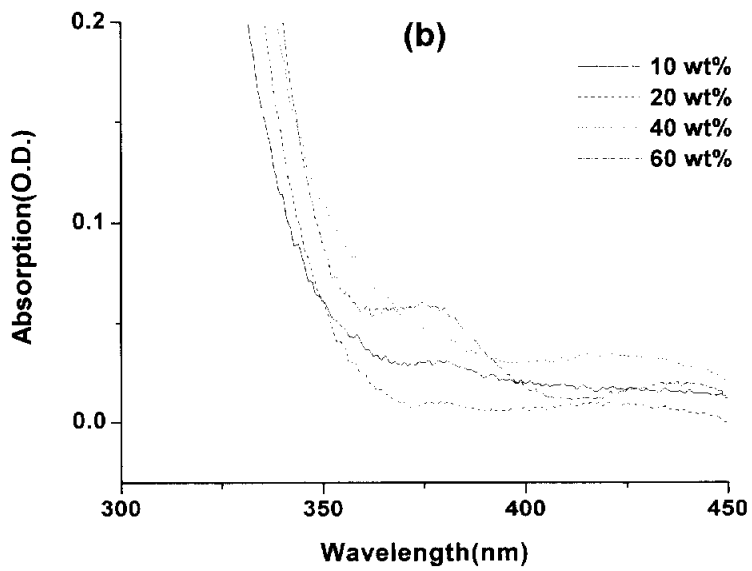
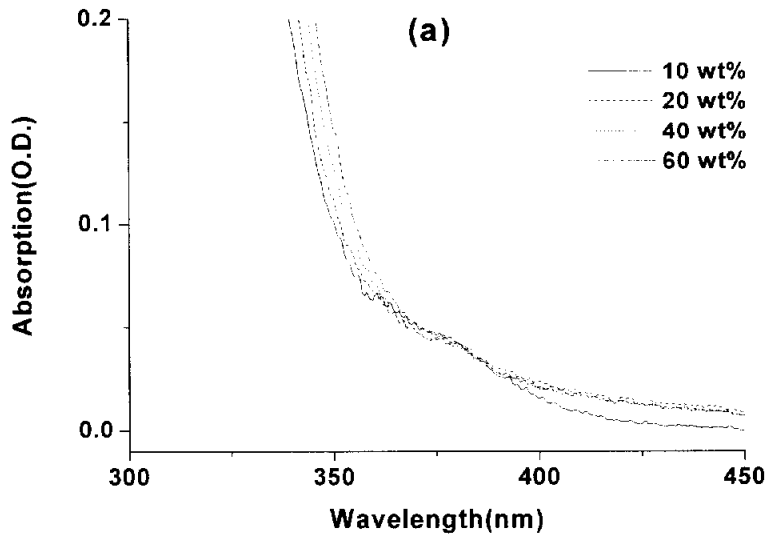
**Fig. 4-8** XRD pattern of  $\text{TiO}_2$  thin films by Photo-induced method at room temperature.



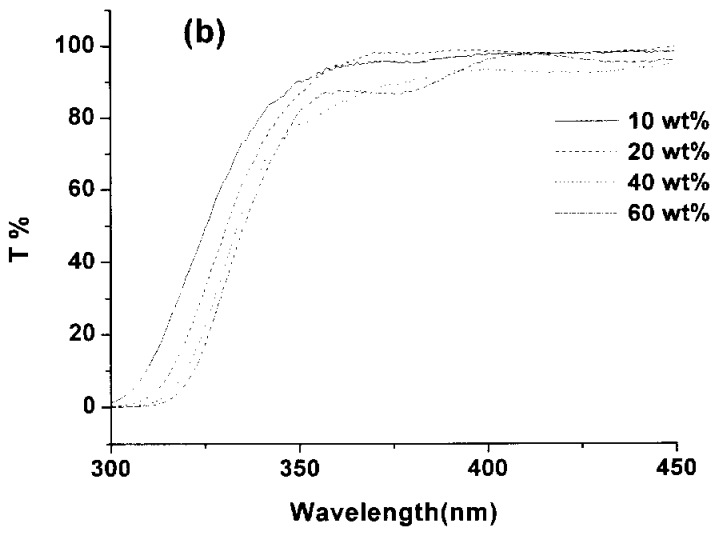
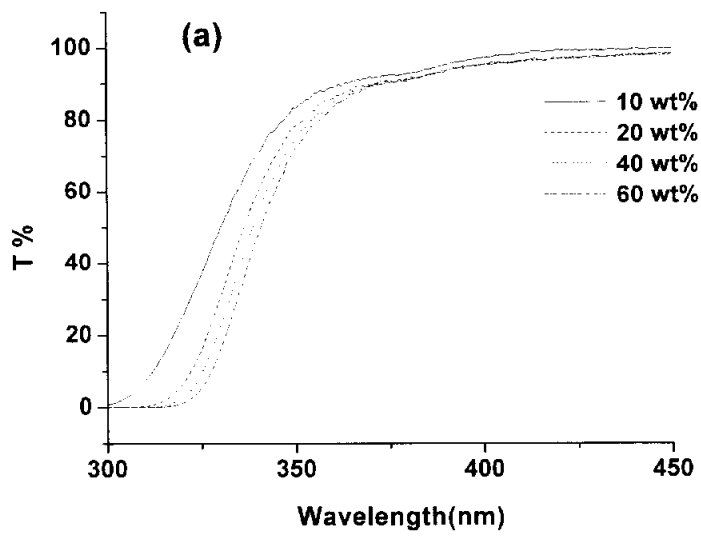
**Fig. 4-9** AFM images of thin films vs. amount of TiO<sub>2</sub> (a)10 wt%, (b)20 wt%, (c)30 wt%, (d)40 wt%, (e)50 wt%.

### 4.2.3 광학특성

상온에서 광조사법으로 제작한  $\text{TiO}_2$  박막의 광흡수스펙트럼은 Fig. 4-10와 같다. Fig. 4-10(a)는 cycloaliphatic epoxide를 용매로 하여 제작한 박막이며 Fig. 4-10(b)는 toluene을 용매로 하여 제작한 박막이다. 그림에서와 같이 첨가된  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 클수록 흡수파장이 장파장 쪽으로 이동하였으며 360 nm 근처에서 흡수밴드가 나타났다. 400 nm이상의 파장에서 나타난 흡수곡선의 떨림은 장파장에서 반복적으로 나타났으며 두께가 얇은 박막의 흡수측정에서 나타나는 간섭현상의 결과이다. Fig. 4-11은 광조사법으로 제작된  $\text{TiO}_2$  박막의 광투과스펙트럼이다.  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 클수록 짧은 파장영역에서 투과율이 급격하게 감소하였으며 350 nm보다 짧은 파장에서는 거의 투과되지 않았다. 두 종류의 박막의 광투과스펙트럼 결과에서 360 nm 근처에서 광투과가 감소하는 것을 볼 수 있다[35].



**Fig. 4-10** Absorption spectra of  $\text{TiO}_2$  thin films (a)cycloaliphatic epoxide film, (b)toluene film.



**Fig. 4-11** Transmittance spectra of TiO<sub>2</sub> Thin films (a)cycloaliphatic epoxide film, (b)toluene film.

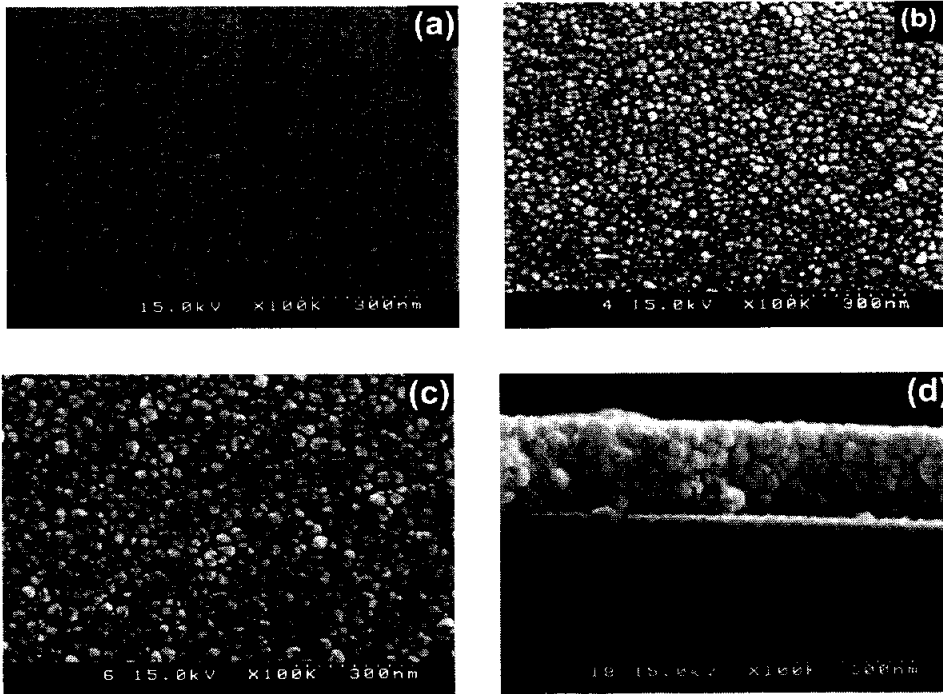
#### 4.2.4 박막의 열처리

앞의 결과와 같이 상온에서 광조사법으로 제작한  $\text{TiO}_2$  박막은 비정질 상태이다. Toluene을 용매로하여 제작한  $\text{TiO}_2$  박막을  $300^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ 에서 각각 30분간 열처리하여 박막에서  $\text{TiO}_2$ 의 상태 변화를 확인하였다. 열처리온도가  $300^\circ\text{C}$  이상인 박막의 XRD 측정결과  $\text{TiO}_2$  입자가 anatase상을 형성하는 것을 확인하였다.

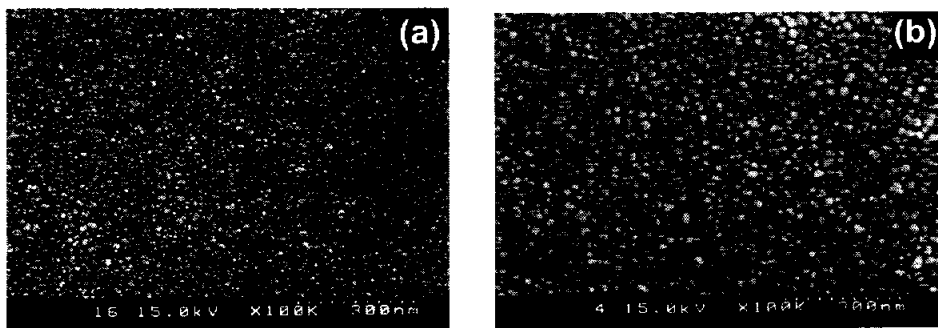
Fig. 4-12은  $\text{TiO}_2$  50 wt% 박막의 열처리 온도에 따른 SEM 사진이다. Fig. 4-12(a)는 광조사법으로 제작한 박막이며  $\text{TiO}_2$  입자의 크기가 약 10 nm 정도이다. Fig. 4-12(b)는  $300^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리한 박막의 SEM 사진이며 입자의 크기가 30 nm, Fig. 4-12(c)는  $500^\circ\text{C}$ , 30분간 열처리한 박막이며 입자의 크기가 60 nm이다[36]. Fig. 4-12(d)는 Fig. 4-12(c)의 단면이며 크기가 균일한  $\text{TiO}_2$  입자가 두께 270 nm의 박막을 형성하고 있다. Fig. 4-12에서와 같이 나노크기의 입자로 이루어진 박막을 열처리하면 입자들이 aggregate하여 커지고 입자들 사이의 빈자리가 생겨남을 알 수 있다.

Fig. 4-13은  $\text{TiO}_2$ 의 농도가 각각 40 wt%, 50 wt%인 박막을  $300^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 열처리하여 만든 시료의 SEM 사진이다.  $\text{TiO}_2$  40 wt%의 박막은 입자의 크기가 20 nm,  $\text{TiO}_2$  50 wt%의 박막은 입자의 크기가 40 nm이다. 광조사법으로  $\text{TiO}_2$  박막을 제작하면, 동일한 열처리 조건에서  $\text{TiO}_2$ 의 농도를 조절하여 입자의 크기를 균일하게 조절할 수 있었다.





**Fig. 4-12** SEM micrographs of TiO<sub>2</sub> thin films (a)room temperature, (b)300°C, (c)500°C, (d)500°C cross-section.



**Fig. 4-13** SEM micrographs of thin films vs. amount of TiO<sub>2</sub> annealed at 300°C (a) 40 wt%, (b) 50 wt%.

Fig. 4-14은 광조사법으로 상온에서 제작된  $\text{TiO}_2$  박막을 열처리 횟수를 달리하여 측정한 흡수스펙트럼이다.  $\text{TiO}_2$  30 wt%인 박막을 사용하였으며  $300^\circ\text{C}$ , 1시간 동안 열처리하였다. 1회 열처리한 박막은 340 nm에서 흡수가 포화되었으며 3회, 5회 열처리한 박막은 각각 360 nm, 370 nm에서 흡수가 포화되었다. 또한 열처리 횟수가 증가함에 따라 가시광선영역에서 광흡수스펙트럼의 떨림이 증가하였으며 이는 열처리과정이 반복되면서 박막이 얇아져서 나타나는 현상이다.

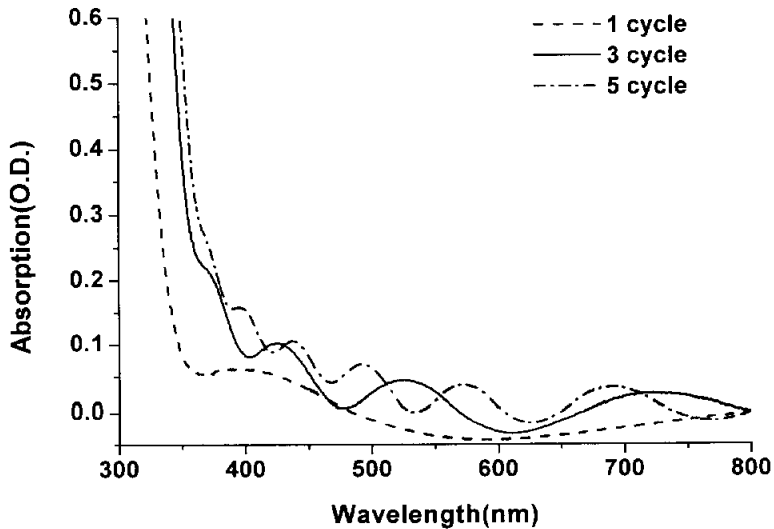


Fig. 4-14 Absorption spectra of thin films vs. annealed-cycle.

### 4.3 TiO<sub>2</sub> 박막의 광열화 특성

광조사법에 의해 제작된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 광촉매에 의한 광열화 특성을 조사하기 위해 toluene과 cycloaliphatic epoxide에 용해되는 squarylium dye(색소)를 합성하였다. Fig. 4-15은 squarylium 색소의 구조를 나타낸 것이다. 산증식제 0.03 g과 cycloaliphatic epoxide 1 g을 vial 병에 넣어 충분히 혼합을 한 후 N<sub>2</sub> 분위기의 glove box에서 TIP를 넣고 혼합하였다. 암실에서 광개시제 0.03 g 넣은 후 약 30분 정도 혼합한다. 이때 반응기내에 N<sub>2</sub> gas를 주입하며 앞에서 합성한 squarylium 색소를 첨가하였다. squarylium 색소의 첨가량은 용매에 대해 약 1/300로써 소량을 넣는다. 충분히 혼합된 졸을 spin coating을 한 후 xenon lamp의 백색광을 박막에 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60초 동안 각각 조사한다. TiO<sub>2</sub> 박막에 빛을 조사하면 TiO<sub>2</sub> 입자의 광촉매 현상에 의해 squarylium 색소의 광흡수스펙트럼을 측정하여 TiO<sub>2</sub>의 광열화 특성을 조사하였다.

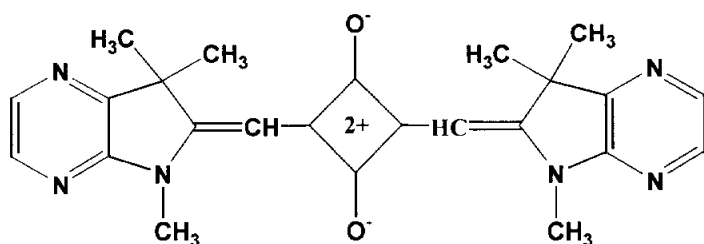
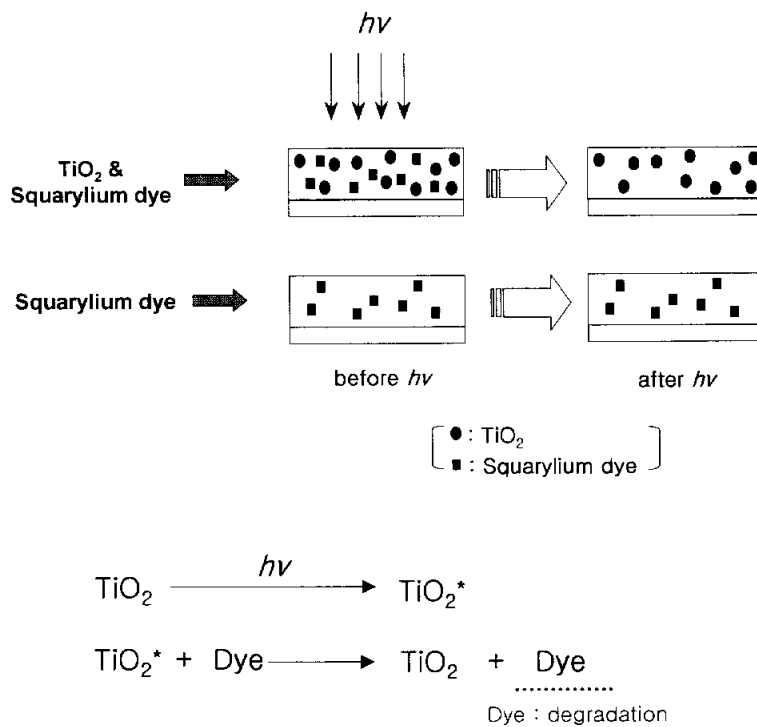


Fig. 4-15 Structure of squarylium dye.

상온에서 광조사법으로 제작한  $\text{TiO}_2$  박막에서  $\text{TiO}_2$ 의 광열화 현상을 알아보기 위해  $\text{TiO}_2$ 와 squarylium 색소가 도핑된 박막에 자외선을 조사하고 squarylium 색소에 의한 흡수스펙트럼의 변화를 관찰하였다[37-39]. Fig. 4-16는 squarylium 색소와  $\text{TiO}_2$  입자가 함께 첨가된 박막에서  $\text{TiO}_2$  입자에 의한 광열화 메커니즘을 도식적으로 나타낸 것이다.

Fig. 4-17은 0.33 wt%의 squarylium 색소와 30 wt%의  $\text{TiO}_2$  입자가 첨가된 박막에서 광열화 현상이 나타나는 것을 측정한 것이다. Fig. 4-17(b)는 squarylium 색소만 첨가된 박막에 자외선을 조사하고 측정한 흡수스펙트럼이며 squarylium 색소에 의한 흡수피크가 635 nm 근처에 나타난다. Fig. 4-17(a)는 squarylium 색소와  $\text{TiO}_2$ 가 같이 첨가된 박막에 자외선을 조사하고 측정한 흡수스펙트럼이다. Fig. 4-17(b)에서 나타난 squarylium 색소에 의한 흡수피크가 사라졌다. 즉 박막에 자외선을 조사하면  $\text{TiO}_2$  입자의 광열화 현상에 의해 색소가 분해되었다.

Fig. 4-18은  $\text{TiO}_2$  입자에 의한 광열화 현상을 박막에 자외선을 조사한 시간에 따라 측정한 것이다. Squarylium 색소 0.33 wt% 와  $\text{TiO}_2$  30 wt%가 같이 첨가된 박막을 7개 만들고 Fig. 4-18과 같이 각각의 박막에 자외선을 5초~60초 동안 조사하고 흡수스펙트럼을 측정하였다[40]. 자외선을 5초 동안 조사한 박막에서 색소에 의한 흡수(635 nm)가 가장 컸으며 자외선을 조사한 시간이 증가할수록 색소에 의한 흡수가 급격히 감소하였다. 30초 이상 자외선을 조사한 박막의 흡수스펙트럼은 색소가 첨가되지 않은  $\text{TiO}_2$  박막의 흡수스펙트럼과 동일하였다. 즉 자외선을 30초 이상 박막에 조사하면 박막에 첨가된 색소가 모두 분해되어 더 이상 존재하지 않는다[41].



**Fig. 4-16** Photodegradation mechanism by TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

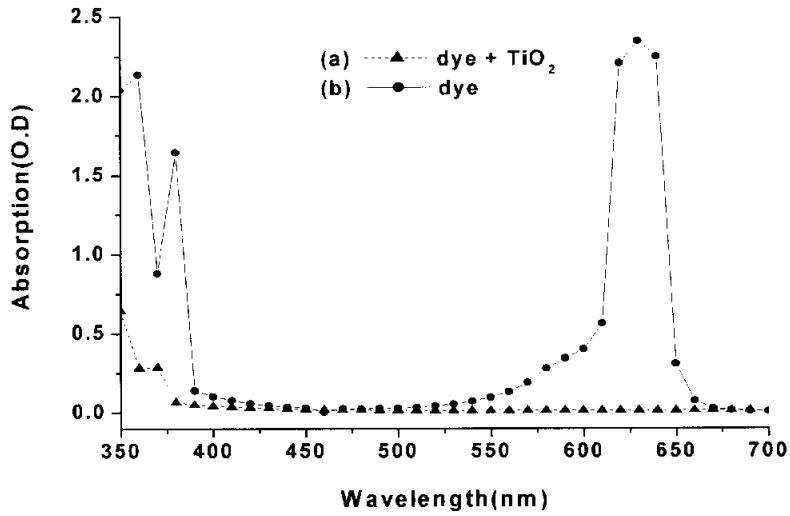


Fig. 4-17 Comparative absorption spectra of dye-coated TiO<sub>2</sub> and squarylium dye.

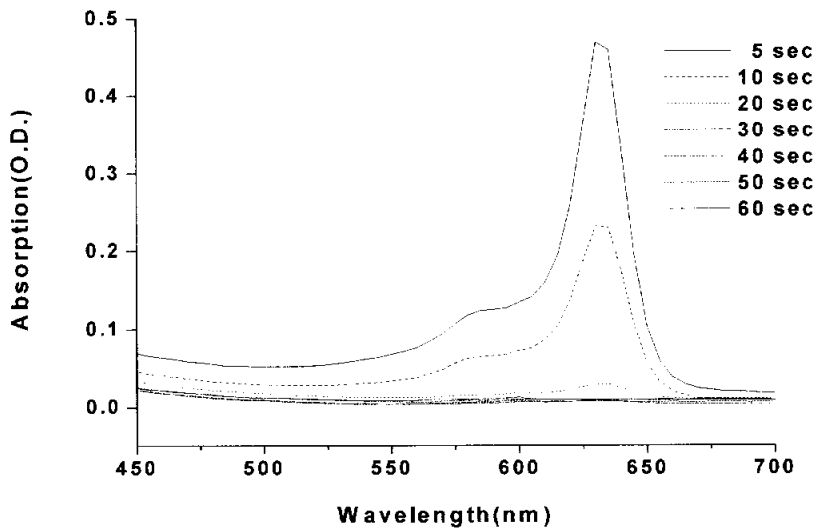


Fig. 4-18 Absorption spectra of dye-coated TiO<sub>2</sub> thin films vs. time of irradiation.

Fig. 4-19에서는 박막에 자외선을 조사한 시간에 따라 색소의 광열화가 일어나는 것을 나타내었다. TiO<sub>2</sub> 30 wt%와 squarylium 색소를 각각 0.6 wt%, 0.9 wt% 첨가한 박막을 사용하였다. 색소가 0.6 wt% 첨가한 박막은 자외선을 30초 조사하여 색소에 의한 흡수가 거의 없으며 색소가 0.9 wt% 첨가한 박막은 자외선을 40초 조사하여 색소에 의한 흡수가 거의 나타나지 않았다. 즉, 첨가한 색소의 양이 많으면 색소가 오래 남아 있으나 두 시료 모두 다 자외선을 조사한 시간이 20초 이상이면 광열화 현상에 의해 색소가 분해되고 색소에 의한 흡수가 급격히 감소하였다.

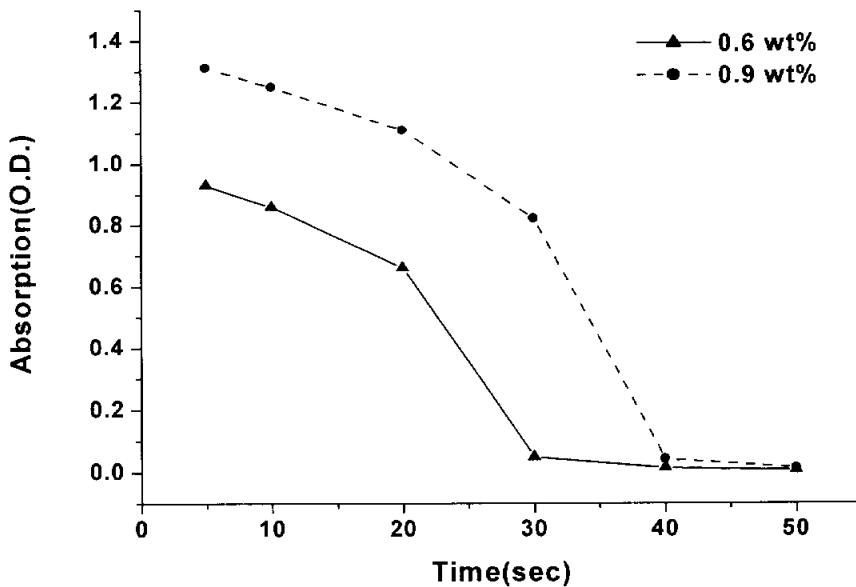


Fig. 4-19 Absorption spectra of dye-coated TiO<sub>2</sub> thin films with different amount of dye vs. time of irradiation.

## V. 결 론

본 논문에서는 물과 열을 사용하지 않고 dry toluene 및 epoxide를 용매로 하고 산중식제와 광개시제를 첨가하여 광(자외선)만으로 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 박막을 만들었다. 광조사법에 의해 만들어진 TiO<sub>2</sub> 박막의 결정상태는 XRD, 광학특성은 UV/Vis 그리고 구조분석은 TEM과 SEM을 이용하였다. 박막에서 입자특성의 분석이 곤란한 경우에는 졸에서 그 특성을 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 광조사법으로 제작한 TiO<sub>2</sub> 졸에서 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 구형임을 확인하였고, TiO<sub>2</sub> 40 wt% 졸에서 TiO<sub>2</sub> 입자가 network로 형성되었음을 TEM으로 확인하였다. 그리고 TEM 전처리시 물과 초산에틸를 사용하여 TiO<sub>2</sub> 입자를 원심분리하여 측정된 결과 electron diffraction ring patterns에서 결정성을 확인하였고 high-resolution TEM image로 격자간격을 확인한 결과 3.6Å의 크기를 갖는 anatase임을 알았다.
2. UV/Vis로부터 TiO<sub>2</sub> 졸 및 박막의 흡수피크는 360 nm(Eg=3.4 eV)임을 확인하였다. 그리고 TiO<sub>2</sub> 박막에서 농도가 증가함에 따라 흡수단의 파장이 장파장 쪽으로 조금 이동하였으며 가시광선 영역에서 90%이상의 투과율을 가졌다.
3. 상온에서 광조사법으로 제작된 박막은 XRD 분석결과 결정상이 비정질로 나타났다. 그러나 졸 용액을 100°C에서 2시간 열처리한 경우에는 anatase상이 나타났고 입자의 크기가 3.7 nm였다. 그리고 TiO<sub>2</sub> 40 wt%로 제작된 박막을 300°C의 온도에서 30분 열처리한 경우에는 입자의 크기가 20 nm였으며, 입자와 입자사이의 기공이 적고 균일한 분포를 가지고 있음을 SEM을 통해 확인하였다.



4. 색소(Squarylium dye)를 용매에 대해 1/300로 도핑한  $\text{TiO}_2$  박막에 자외선을 조사한 결과 조사시간이 5초에서 색소의 흡수 피크(635 nm)가 감소하였고 30초 이후부터는 거의 사라졌다. 이것으로부터 본 실험의  $\text{TiO}_2$  박막의 입자가 매우 미세하고 anatase상의  $\text{TiO}_2$ 가 생성됨으로 인하여 광촉매 효능이 매우 큼을 확인하였다.

## 참고문헌

- [1] Y. B. Pan, "Application of Nanoelectromaterials", Bulletin of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 14, No. 9, p. 5, 2001.
- [2] D. F. Ollis and H Al-Ekabi, "Photocatalytic purification and treatment of water and air", Trace Metals in the Enviroment 3, p. 39, 1993.
- [3] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, K. Hashimoto and A. Fujishma, "Photocatalytic bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> thin films: view of the active oxygen species responsible for the effect", J. Photochem. and Photobio. A: Chemistry, Vol. 106, p. 51, 1997.
- [4] K. Ishibashi, Y. Nosaka, K. Hashimoto and A. Fujishima, "Time-dependent behavior of active oxygen species formed on photoirradiated TiO<sub>2</sub> films in air", J. Phys. Chem. B, Vol. 102, No. 12, p. 2117, 1998.
- [5] J. Yu and X. Zhao, "Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO<sub>2</sub> thin films", Mater. Res. Bull., Vol. 35, p. 1293, 2000.
- [6] K. Kato and K. I Niihara, "Role of polyethylene glycol in evolution of nanostructure in TiO<sub>2</sub> coatings", Thin Solid Films Vol. 298, p. 76, 1997.
- [7] U. Selvaraj, A. V. Prasadarao, A. Komarneni and R. Roy, "Sol-gel processing of oriented SrTiO<sub>3</sub> thin films", Materials Letters, Vol. 23, p. 123, 1995.

- [8] K. H. Wang, Y. H. Hsieh, P. W. Chao and C. Y. Cgong, "The photocatalytic degradation of trichloroethane by chemical vapor deposition method prepared titanium dioxide catalyst", *J. Hazard. Mater.* B95, p. 161, 2002.
- [9] T. Sasaki, N. Koshizaki, S. Terauchi, H. Umehara, Y. Matsumoto and M. Koinuma, "Preparation of Pt/TiO<sub>2</sub> nanocomposite films using co-sputtering method", *Nanostruc. Mater.*, Vol. 8, No. 8, p. 1077, 1997.
- [10] X. Bokhimi, A. Morales and O. Novaro, "Effect of copper precursor on the stabilization of titania phases and the optical properties of Cu/TiO<sub>2</sub> prepared with the sol-gel technique", *Chem. Mater.*, Vol. 9, No. 11, p. 2616, 1997.
- [11] H. Kominami, M. Kohno and Y. Kera, "Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media", *J. Mater. Chem.*, Vol. 10, p. 1151, 2000.
- [12] J. Ovenston and K. Yanagisawa, "Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination", *Chem. Mater.*, Vol. 11, No. 10, p. 2770, 1999.
- [13] D. H. You, D. H. Kang, N. H Lee, J. S Kim and D. C Lee, "A study on the fabrication and the electrical properties of TiO<sub>2</sub> thin films by sol-gel method", *J. Korean Institute of Electical and Electronic Material Eng.*, Vol. 7, No. 4, p. 325, 1994.
- [14] J. C. Yu, J. Yu, and J. Zhao, "Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO<sub>2</sub> thin films by sulfuric acid

- treatment", Appl. catal. B: Environmental, Vol. 36, p. 31, 2002.
- [15] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho and J. Zhao, "Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films", J. Photochem. Photobio. A: Chem., Vol. 6012, p. 1, 2002.
- [16] 정재훈, 조종래, 손세모, 정수태, "Dry sol-gel법에 의한 TiO<sub>2</sub> hybrid 박막의 광학특성 및 유전특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회 2001하계학술대회 논문집, Vol. 2, No. 1, p. 315, 2001.
- [17] J. H. Jeong, C. R. Cho, J. O. Moon, J. H. Yang, B. K. Moon, S. M. Son and S. T. Chung, "Photodegradation of dye caused by characteristics of TiO<sub>2</sub> nanocomposite", 한국화상학회 제16회 학술 발표회 및 2001년도 한일 화상재료 및 기술 공동 심포지움, p. 95, 2001.
- [18] 정재훈, 조종래, 문정오, 양종현, 문병기, 손세모, 정수태, "TiO<sub>2</sub> 나노 합성물에서 dye의 광열화 특성", 한국전기전자재료학회 2001년도 추계학술대회 논문집, Vol. 14, No. 1, p. 517, 2001.
- [19] 정재훈, 문정오, 문병기, 손세모, 정수태, "광화학 합성에 의한 TiO<sub>2</sub> 나노입자 형성(Ⅲ)", 전기전자재료학회 2002하계학술대회 논문집 Vol. 3, No. 2, p. 756, 2002.
- [20] 김범준, "Study on the thin film properties and the photocatalytic efficiency of anatase TiO<sub>2</sub> fabricated by CVD & Spin coating Method", 석사학위논문, 고려대학교, 재료공학과 일반대학원, 2000.
- [21] J. Yu, X. Zhao and Q. Zhao, "Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by sol gel method", Thin Solid Films, Vol. 379, p. 7, 2000.

- [22] A. Fujishima, T. N. Rao and D. A. Tryk, "Titanium dioxide photocatalysis", J. photochem. photobio. C: Photochem. Rev. Vol. 1 p. 1, 2000.
- [23] P. M. Kumar, S. Badrinarayanan and M. Sastry, "Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states", Thin Solid Films, Vol. 358, p. 122, 2000.
- [24] C. Wang, Z. X. Deng, G. Zhang, S. Fan and Y. Li, "Synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in alcohols", Powder Technology, Vol. 125, p. 39, 2002.
- [25] Y. D. Wang, C.L. Ma, X. D. Sun and H. D. Li, "Neutral templating route to mesoporous structured TiO<sub>2</sub>", Mater. Lett., Vol. 54, p. 359, 2002.
- [26] H. Kozuka, Y. Takahashi, G. Zhao and T. Yoko, "Preparation and photoelectrochemical properties of porous thin films composed of submicron TiO<sub>2</sub> particles", Thin Solid Films, Vol. 358, p. 172, 2000.
- [27] Y. Djaoued, S. Badilescu and P. V. Ashrit, "Low temperature sol-gel preparation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films", J. Sol-Gel Sci. and Tech., Vol. 24, p. 247, 2002.
- [28] R. A. Caruso, M. Antonietti, M. giersig, H. P. Hentze, and J. Jia, "Modification of TiO<sub>2</sub> network structures using a polymer gel coating technique", Chem. Mater., Vol. 13, No. 3, p. 1114, 2001.
- [29] P. Francisco, R. Mastelaro, A. P. Nascente, and O. Florentino, "Activity and characterization by XPS, HR-TEM, Raman

- Spectroscopy, and BET Surface Area of CuO/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Catalysts", J. Phys. Chem. B, Vol. 105, No. 43, p. 10515, 2001.
- [30] T. Matsumoto, Y. Murakami, and Y. Takasu, "Size control of titanium oxide sheets by regulating catalysis in a catalytic sol-gel process and their UV absorption properties", J. Phys. Chem. B, Vol. 104, No. 9, p. 1916, 2000.
- [31] B. Zou, L. Xiao, and T. Li, "Absorption red shift in TiO<sub>2</sub> ultrafine particles with surfacial dipole layer", Appl. Phys. Lett, Vol. 59, No. 15, p. 1826, 1991.
- [32] H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials", p 491, Wiley, New York, 1962.
- [33] J. Yu X Zhao and Q Zhao, "Effect of film thickness on the grain size and photocatalytic activity of the sol-gel derived nanometer TiO<sub>2</sub> thin films", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 19, p. 1015, 2000.
- [34] M. Zaharescu and M. Crisan, "Atomic force microscopy study of TiO<sub>2</sub> films obtained by the sol-gel method", J. Sol-Gel Sci. Tech., Vol. 13, p. 769, 1998.
- [35] J. Yu and X Zhao, "Effect of surface treatment on the photocatalytic activity and hydrophilic property of the sol-gel derived TiO<sub>2</sub> thin films", Mater. Res. Bull., Vol. 36, p. 97, 2001
- [36] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto and A. Fujishima, "An efficient TiO<sub>2</sub> thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation", J. Photochem. Photobio. A: Chem., Vol. 98, p. 79, 1996.

- [37] P. M. Jayaweera, A. R. Kumarasinghe and K. Tennakone, "Nano-porous TiO<sub>2</sub> photovoltaic cells sensitized with metallochromic triphenylmethane dyes: [n-TiO<sub>2</sub>/triphenylmethane dye/p I /I<sub>3</sub> (or CuI)]", J. Photochem. Photobio. A: Chem., Vol. 126, p. 111, 1999.
- [38] W. Zhao, J. R. Chen, B. W. Zhang and Y. Cao, "Interaction of squarylium cyanine with nanoparticle TiO<sub>2</sub> for photoelectric conversion", dyes and pigments, Vol. 39, No. 4, p. 281, 1998.
- [39] W. Zhao, Y. J. Hou, X. S. Wang, B. W. Zhang, Y. Cao, R. Yang, W. B. Wang and X. R. Xiao, "Study on squarylium cyanine dyes for photoelectric conversion", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 58, p. 173, 1999.
- [40] B. Zhang, W. Zhao, Y. Cao, X. Wang, Z. Zhang, X. Jiang and S. Xu, "Photoluminescence and electroluminescence of squarylium cyanine dyes", Synthetic Metals, Vol. 91, p. 237, 1997.
- [41] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda and K.G.U. Wijayantha, "The photostability of dye-sensitized solid state photovoltaic cells: factors determining the stability of the pigment in a nanoporous n-TiO<sub>2</sub>/cyanidin/p-CuI cell", Semicond. Sci. Technol., Vol. 12, p. 128, 1997.

## 감사의 글

본 논문이 이루어지도록 가르쳐 주시고 격려해 주신 모든 분들께 감사의 마음을 전하고자 합니다.

논문이 완성되기까지 작은 것 하나하나 자상하게 가르쳐 주신 정수태 지도교수님과 바쁘신 와중에서도 본 논문의 검토와 지도를 해 주셨던 류지구 교수님, 실험에서부터 여러분야에 많은 조언과 가르침을 주신 물리학과 문병기 교수님, 인쇄공학과 손세모 교수님께도 감사의 말씀 전하고 항상 건강하시기를 기원합니다. 그리고 전자재료연구실에 인연을 만들어 주신 건축공학과 임영빈 교수님께도 감사드립니다.

석사과정동안 저에게 많은 도움을 주신 선, 후배들에게 지면을 통해 감사의 글을 전하고자 합니다. 먼저 맏형이신 최상수 선생님, 항상 느긋한 종래 선배, 유학생활하고 있는 준호, “2호관 사람들”의 전자공학과 대학원 동기들, 그리고 부족함이 많았던 선배에게 아낌없는 성원을 보내주었던 후배들 키다리 기호, 성실한 대영, 자칭 카리스마 병준, 그리고 장학생들인 학부생(동학, 성학, 혜진, 효건, 혜정, 혜경, 현삼, 정미), 용당으로 가서 하루하루 열심히 실험하는 정이, 올해 석사과정에 입학한 경환, 명환, 예진이등 인쇄공학과 후배들 또한, 멀리서 많은 조언을 주신 이백기 국장님, 창근, 부근, 재운, 정호 선배님께 감사드립니다. 그리고 인생에서 가장 중요한 나의 친구들!! 멀리서 유학중인 종규, 프로그래머 영문, 한자도사 희준, 언제나 나에게 따뜻한 마음과 힘을 실어주면서 나의 부족함을 일깨워 주었던 나의 반쪽 상진이에게도 고맙다는 말을 전합니다.

끝으로 전자관련 회사에서 열심히 일하시는 큰형, 둘째형, 형수님 그리고 항상 아들이 하는 일에 변함없는 따뜻한 사랑과 든든한 후원자이신 어머니께 이 지면을 통해 사랑한다는 말과 감사하다는 말씀을 전해드립니다. 어머니 고맙습니다!!

2003년 1월 정 재 훈 올림