

鄭美苑 教授指導

碩士學位 請求論文

졸-겔 법에 의한 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$)의

합성 및 구조분석

2005

誠信女子大學校 大學院

化學科

金賢貞

졸-겔 법에 의한 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$)의

합성 및 구조분석

鄭美苑 教授指導

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함.

2004년 11월

誠信女子大學校 大學院

化學科

金賢貞

認 准 書

金 賢 貞의 碩 士 學 位 論 文 을 認 准 함

審 查 委 員 _____ 印

審 查 委 員 _____ 印

審 查 委 員 _____ 印

誠 信 女 子 大 學 校 大 學 院

논문 개요

본 연구에서는 졸-겔 법으로 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$)의 분말과 박막을 제조하였다. 아세틸 아세테이트가 치환된 tin(IV) bis (acetylacetonate) dichloride와 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution을 용매로는 ethanol과 2-propanol을 사용하여 졸 용액을 합성하였고 FT-IR Spectroscopy로 반응의 진행 정도를 관찰하였다. 겔 분말들에 대한 열분석은 TG/DTA를 이용해 측정하였으며 FE-SEM을 통해 입자크기와 균일도를 관찰하였다. 얻어진 겔 분말에 대해 열처리 온도를 변화시키면서 FT-IR Spectroscopy, XRD 등을 통해 구조변화를 관찰하였다. XRD 분석 결과 낮은 온도에서는 anatase 상과 rutile 상이 보이다가 900 °C 이상의 온도에서 rutile 상으로 전이 되었으며 또한 tin의 농도가 낮아짐에 따라 anatase 상은 나타나지 않았다.

Silicon wafer에 스펀코팅으로 제조된 박막은 치밀하고 균열이 없는 미세 구조를 보였으며 1100 °C에서는 입자 성장을 관찰할 수 있었다.

목 차

논문 개요

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

I. 서론.....	1
II. 실험.....	5
Part 1. 복합 산화물 합성 및 분석	
1. 시약 및 분석기기.....	5
(1) 시약.....	5
(2) 분석 기기.....	6
2. 실험 방법.....	8
(1) 안정한 졸 상태의 복합 산화물 용액 합성.....	9
(2) $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 분말 제조.....	10
(3) $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 박막 제조.....	11
Part 2. 전도성 고분자 복합 산화물 합성 및 분석	
1. 시약 및 분석기기.....	12
(1) 시약.....	12
(2) 분석기기.....	14
2. 실험 방법.....	15
(1) 전도성 고분자 복합 산화물 용액 합성.....	16
(2) 전도성 고분자 복합 산화물 분말 제조.....	17

III. 결과 및 고찰	18
Part 1. 복합 산화물 합성 및 분석	
1. $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 졸용액 합성.....	18
2. $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 겔 분말의 열적 특성.....	22
3. $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 분말의 구조적 특성.....	26
(1) 적외선 분광 분석기(FT-IR Spectroscopy)를 이용한 구조분석	26
(2) X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성.....	28
4. FE-SEM을 통한 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 분말의 미세구조 관찰	33
5. $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4$) 박막의 구조적 특성.....	38
6. FE-SEM을 통한 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 박막의 미세구조 관찰	41
Part 2. 전도성 고분자 복합 산화물 합성 및 분석	
1. $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT 분말의 구조적 특성.....	45
(1) X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성.....	45
(2) TEM에 의한 분말의 특성.....	51
IV. 결론	53

참고 문헌

ABSTRACT

APPENDICES

LIST OF TABLES

Table. 1 Starting materials for experiments.....	5
Table. 2 Starting materials for experiments.....	13

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Flow chart of experimental procedures.....	8
Fig. 2. Flow chart of experimental procedures.....	15
Fig. 3. FT-IR spectra of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ solutions. (a) starting tin solution (b) starting titanium solution (c) after mixing.....	20
Fig. 4. FT-IR spectra of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ solutions. (a) after mixing 2h (b) after mixing 6h (c) after refluxing 8h	21
Fig. 5. TG/DTA curves of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ gel powder. Calcination is completed at ~ 550 °C giving 5.0 mg weight loss.	23
Fig. 6. TG/DTA curves of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ gel powder. Calcination is completed at ~ 520 °C giving 7.9 mg weight loss.	24
Fig. 7. TG/DTA curves of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ gel powder. Calcination is completed at ~ 533 °C giving 4.2 mg weight loss.	25
Fig. 8. FT-IR spectra of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ gel powder obtained from different heat treatments.....	27
Fig. 9. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ powder after different heat treatments.....	29
Fig. 10. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ powder after different heat treatments.....	30

Fig. 11. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ powder after different heat treatments.....	31
Fig. 12. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ (c) $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ powders calcined at 1100 °C/1h.....	32
Fig. 13. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ powder calcined at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 900 °C (d) 1100 °C/1h.....	34
Fig. 14. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ powder calcined at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 900 °C (d) 1100 °C/1h.....	35
Fig. 15. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ powder calcined at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 900 °C (d) 1100 °C/1h.....	36
Fig. 16. FE-SEM micrographs of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ (c) $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ powders calcined at 1100 °C/1h.....	37
Fig. 17. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ thin films calcined at 900 °C and 1100 °C/1h.....	39
Fig. 18. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ thin films calcined at 900 °C and 1100 °C/1h.....	40
Fig. 19. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ Thin films calcined at 900 °C and 1100 °C/1h. (a) surface (900 °C) (b) surface (1100 °C) (c) cross section (900 °C) (d) cross section (1100°C).....	42
Fig. 20. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ Thin films calcined at (a) 900 °C and (b) 1100 °C/1h.....	43
Fig. 21. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ Thin films calcined at (a) 900 °C and (b) 1100 °C/1h.....	44
Fig. 22. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT powder after different heat treatments.....	46
Fig. 23. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT powder	

after different heat treatments.....	47
Fig. 24. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT powders after calcined at 500 °C/1h.....	48
Fig. 25. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT powders after calcined at 700 °C/1h.....	49
Fig. 26. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT powders after calcined at 900 °C/1h.....	50
Fig. 27. TEM images of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT powder after calcined at (a) 100 °C and (b) 400 °C/1h.....	52

I. 서 론

최근 산업의 발달과 환경에 대한 관심이 고조되면서 인체나 환경에 영향을 주는 유독성 가스나 습도를 검출하기 위한 sensor의 필요성이 증대되어 오고 있다.¹ gas sensor란 기체 중에 함유된 특정 성분의 gas를 적당한 전기적 신호로 감지 정량하는 소자로 SnO₂, ZnO, TiO₂, WO₃, Fe₂O₃ 등을 사용한다. 그중에서도 *Marta Radecka*² 등은 환원성 gas로부터 안정한 성질을 지닌 SnO₂와 높은 온도에서 화학적으로 안정한 TiO₂를 조합하여 생성된 SnTiO₂ 복합 산화물 gas sensor에 대해 연구하였다. 복합 산화물 SnTiO₂ gas sensor는 H₂나 CO와 같은 위험한 gas를 감지하는 화학적 센서로 n-type 금속 산화물의 표면 저항이 변하는 성질을 이용한다. SnO₂는 저기압에서 높은 민감도를 가지기 때문에 다른 금속 산화물보다 뛰어나다. 그러나 일반적으로 온도가 올라감에 따라 열적 안정도가 낮고 민감도 또한 좋지 않으므로 이를 보완할 새로운 물질 연구가 필요하다.

*Zakrzewska*³ 등은 복합 산화물을 세 가지로 분류했는데, 첫째, ZnSnO₃와 Zn₂SnO₄가 형성되면 ZnO-SnO₂ 계와 같은 독특한 화합물질을 형성하는 것, 둘째, TiO₂-SnO₂와 같은 고용액을 형성하는 것, 셋째, TiO₂-WO₃와 같이 새로운 물질도 아니고 고용액도 아닌 물질을 형성하는 것으로 분류하고 이중 TiO₂-SnO₂ 복합 산화물에 대하여 연구하였다. 또한 복합산화물은 높은 온도에서 rutile형 고용액을 형성한다고 보고되었다. 그러나 *Marcela M. Oliveira*² 등은 선구체로 tin tetrachloride와 titanium tetra-isopropoxide를 사용하여 졸-겔 법으로 anatase 구조를 가진 SnTiO₂를 제조하여 그에 대한 특성연구를 한 결과 anatase 형이 rutile 형보다 더 높은 광학 활성을 가진다고 설명하였다. 광촉매로 이 물질을 사용하면 축퇴된 전자의 전하 분리가 증가하기 때문에 광

학 활성을 개선시킨다고 하였다.

Croft와 Fuller⁴⁵등은 $TiCl_4$ 와 $SnCl_4$ 의 혼합 수용액으로부터 공침전법으로 $SnTiO_2$ 미분말을 합성하여 TiO_2 (rutile 구조)와 SnO_2 (rutile 구조) 사이의 고용체 ($SnTiO_2$)구조를 가진다는 것을 보고하였고 합성한 미분말이 저온에서부터 rutile형 고용체 구조를 가지는 이유가 침전이 겔 형 수화물이어서 미세단위의 혼합이 가능하기 때문이라고 설명하였다. 공침전으로 제조된 $SnTiO_2$ 미분말을 700 °C에서 하소된 경우에는 rutile 구조만 나타난다고 보고하였다. 이러한 성질을 가진 복합 산화물에 고분자가 첨가된 유-무기계의 나노 입자로 구성된 hybrid는 특이성을 지녀 광학, 이온, 전자 및 기계 소자로서 응용 가능성이 넓다. 전도성 고분자로는 폴리아닐린, 폴리피롤, PEDOT(Poly(3,4-ethylenedioxy-thiophene)) 등이 사용되고 있으며 무기 망상구조 안에 고분자가 공존하면서 보충 및 상승효과를 가져와 유-무기 복합 재료로의 유용성이 다양하다. 무기 망상 구조안의 동공, 구멍, 터널 및 마이셀 공간 안에 고분자가 닻을 내리므로 크기와 모양이 제한되어 나노 사이즈로 조절된 복합 산화물을 합성할 수 있다.⁶⁻⁸

분말을 제조하는 방법에는 고상법, 액상법등이 있다. 고상법은 고체분말을 혼합하여 원료를 합성하는 방법으로 분쇄기에 의한 혼합 및 분쇄과정에서 각각의 성분 화합물에 대한 최적분쇄 시간이 일정하지 않아 입도분포가 넓어지고, 조성이 불균일하게 되며 분쇄중 입자들이 강한 화학적 결합으로 인해 분쇄가 어려운 응집체를 형성하므로 장시간에 걸친 분쇄과정에서 불순물이 유입되기 쉬운 단점이 있다. 반면 용액을 이용하는 액상법에서는 저온에서의 분말 합성이 가능할 뿐만 아니라 순수하고 균일하며 입도가 작은 분말을 제조할 수 있다. 또한 액상법 중에서 금속 염류를 원료로 사용하는 침전법은 생성 수율이 좋고 제조된 분말의 입도 분포가 좁으며 pH, 농도 및 온도 등의 변수에 따라 입도를 조절할 수 있는 장점이 있으며 졸-겔법, 분무열분해법, 에멀전 석유

증발법 등에 비해 제조 공정이 간단하다.⁹ 졸-겔 법으로 제조된 세라믹 물질들은 기존의 방법으로 제조된 금속성 유리나 결정화 세라믹들과는 달리 낮은 온도에서 기계적으로 또는 화학적으로 안정성이 큰 균일상을 만들 수 있으며 기존의 분말 용융법으로 제조하기 곤란한 조성들도 쉽고 간단하게 제조할 수 있다는 장점이 있다. 출발물질인 금속 알콕사이드는 반응성이 빠르기 때문에 그 속도를 조절해야 하는데 이를 위해서는 출발 물질의 종류, 용매의 성질 및 가수분해 반응의 조건, 물농도, 촉매, 혼합순서, pH 등 여러 가지 물리 화학적 조건이 변수로 작용하게 된다. 겔의 생성속도가 느려지면 입자가 균일하고 미세한 크기를 가지게 되므로 속도가 느려지도록 겔의 생성시간을 늦추는 방법에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁻¹³

박막의 코팅 공정은 기판의 종류, 크기, 모양과 코팅 박막의 특성에 따라 다양한 방법이 사용되고 있다. 근래의 제조방법으로 dip coating, spin coating, spray coating, paint coating 방법 등이 이용되고 있으나 본 연구에서는 spin coating을 이용하였다. 장치가 간단하고 막의 두께를 균일하게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 용액의 점도, 기판의 회전속도를 조절함으로써 막의 두께를 조절할 수 있다. 또한 기공의 크기, 기공의 부피, 표면적과 같은 미세구조를 제어하기가 용이하기 때문에 널리 이용되고 있다.¹⁴ 출발 금속 산화물로는 금속 알콕사이드, 금속 아세틸 아세테이트, 금속 유기산염 등의 금속유기화합물을 이용하고, 용매로서는 일반적으로 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등의 알코올류가 주로 사용된다.

본 연구에서는 출발금속 산화물로 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride 와 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution 등의 시약취급이 용이한 metal acetylacetonate 물질을 사용하였다. 이런 물질들은 ROH, R(OH)₂, (R=CH₃, C₃H₅, C₃H₇), CS₂, CCl₄, C₆H₆ 등에는 잘 용해되지 않는다고 보고되어져,¹⁵ 용해성이 좋은 ethanol과 2-propanol을 용매로 선택하여 합성하였다. 출

발 금속 물질의 농도를 변화시키고 열처리 온도를 변화하여 복합 산화물의 특성을 살펴보았다. 가수분해, 축-중합 반응을 거쳐 겔화된 복합 산화물용액을 건조시켜 얻은 겔분말은 TG/DTA(Thermogravimetry/Differential thermal analysis)를 통해 유기물의 분해 및 결정상의 생성 등 열적 분석을 알아보았다. 반응 중간상과 결정구조를 규명하기 위해 졸용액, 겔분말 그리고 열처리된 분말은 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD(X-ray Diffractometer)등을 이용하여 구조적 변화를 살펴보았다. FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscope) 등으로 제조된 분말 결정의 미세구조와 크기를 관찰하였다. 합성된 용액을 단결정인 silicon wafer에 스피코팅(spin coating)하여 박막을 제조하였고 XRD와 FE-SEM을 이용하여 미립자의 크기 및 분포도 그리고 결정 상태를 살펴보았다.

II. 실험

Part 1. 복합 산화물 합성 및 분석

1. 시약 및 분석기기

(1) 시약

출발물질로 금속 아세틸 아세테이트는 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride와 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution을, 용매로는 ethanol과 2-propanol을 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용한 시약들은 Table 1에 나타내었다.

Table. 1 Starting materials for experiments.

Starting materials	Chemical formular	M.W.	Purity (%)	Source
Tin(IV) bis (acetylacetonate) dichloride	$[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2$ SnCl_2	387.82	98	Aldrich. Chem. Co., Inc.
Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) solution	$[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2$ $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	364.30	75wt% in 2-propanol	Aldrich. Chem. Co., Inc.
Ethyl alcohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	95	Aldrich. Chem. Co., Inc.
2-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	61.10	99.5	Aldrich. Chem. Co., Inc.

(2) 분석기기

* Thermal Analyzer (TG/DTA) 측정 :

분말의 조성변화에 의한 상의 형성과 유기물의 분해과정에 따른 시편의 중량 및 열량변화를 측정하기 위하여 TG/DTA (Thermogravimetry/Differential thermal analysis) SDT 2960을 사용하였다. 시료의 양은 약 10 mg, 승온율은 10 °C/min, 온도구간은 상온으로부터 1100 °C까지 이루어졌으며 공기 중에서 수행하였다.

* FT-IR Spectroscopy 측정 :

분자운동에 따른 화합물의 구조변화와 반응의 중간단계를 알아보기 위해 적외선 분광분석(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nicolet Impact 410)을 수행하였다. KBr과 시료는 각각 100대 1로 혼합하여 디스크형으로 만들어 4000~500 cm^{-1} 범위에서 측정하였다.

* XRD 측정 :

분말 및 박막에 대한 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Philips X'PERT-MPD X-ray Diffractometer)를 사용하였다. 측정조건은 CuK α , 40 kV, 30 mA, 주사범위 $2\theta = 20\sim 80^\circ$, scan step 0.04° 그리고 scan time 0.08 sec로 측정하였다.

* FE-SEM 측정 :

분말과 박막의 입자크기, 분포, 입자형태 등을 알아보기 위해서 주사 전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6700F, JEOL, JAPAN)을 사용하여 분말은 가속전압 10 kV에서 50,000 배율과 130,000 배

율로 측정하였고, 박막은 가속전압 10 kV에서 30,000 배율과 130,000 배율로 측정하였다.

2. 실험 방법

실험에 대한 개략적 과정을 Fig. 1에 도시하였다.

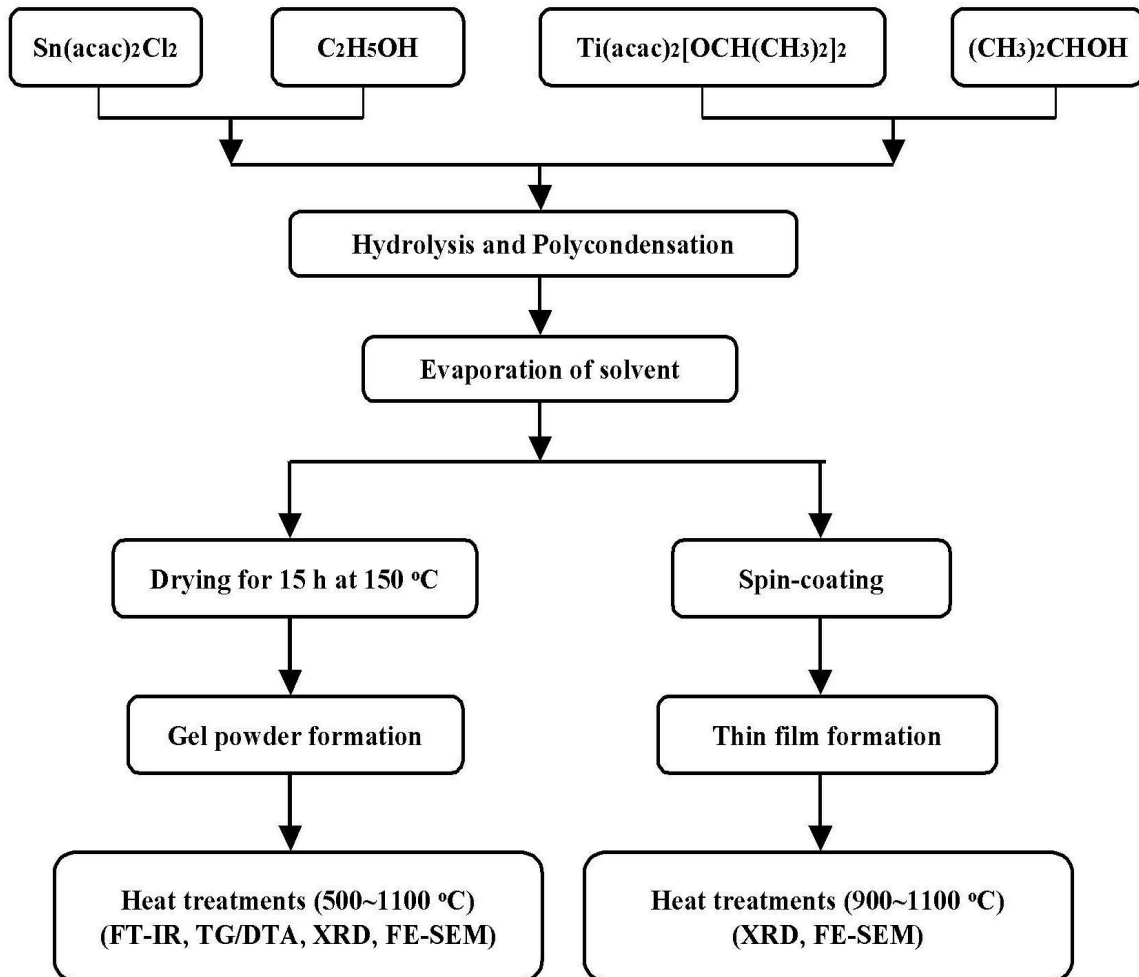


Fig. 1. Flow chart of experimental procedures.

* Acac = Acetylacetonone

(1) 안정한 졸 상태의 복합 산화물 용액 합성

$\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ 용액을 제조하기 위해서 N_2 분위기에서 tin(IV) bis (acetyl-acetate) dichloride 0.3103 g (2 mmol)을 ethanol 100 mL에 녹이고, titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution 15.46 mL(8 mmol)를 2-propanol 100 mL에 녹인 후 실온에서 교반시켰다. titanium 용액과 tin 용액을 혼합하여 24시간 동안 반응시키고, 4시간 동안 80 °C에서 환류한 뒤 실온까지 냉각시켰다. 반응 초기에는 맑은 노란색을 나타내다가 시간이 지남에 따라 진한 노란색 용액을 얻었다. 이에 대한 반응의 진행정도를 FT-IR spectroscopy로 확인하였다.

(2) $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (x=0.2, 0.4, 0.6) 분말 제조

안정한 졸 용액의 용매를 증발시켜 겔로 만든 후, 150 °C vacuum oven에서 15 시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 승온속도 5 °C/min으로 하여 500 °C, 700 °C, 900 °C, 1000 °C 그리고 1100 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 미세구조 분석 및 모양, 크기 등의 특성을 알아보기 위해 TG/DTA, FT-IR Spectroscopy, XRD, FE-SEM 등을 이용하였다.

(3) $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ (x=0.2, 0.4, 0.6) 박막 제조

$10 \times 10 \times 0.1 \text{ mm}^3$ silicon wafer를 끓는 TCE(trichloroethylene), 끓는 아세톤, 끓는 메탄올 순으로 각각 3분 동안 세척하고, 증류수에서 초음파 세척을 3분간 행한 후 끓는 혼합용액($\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 = 5:1:1$)에서 10분간 세척하고 증류수에서 5분 동안 초음파 세척을 한 후 건조하여 사용하였다. 1 mL 주사기를 사용해 코팅 용액을 뽑아낸 후, 스핀 코터 위의 silicon wafer에 0.4 mL를 분사하고 회전 속도를 3000 rpm으로 회전 시간은 1분으로 하여 박막을 제조한 후 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 각각 열처리 하였다. 박막의 균열, 코팅 정도와 입자형태 및 크기 등의 미세구조를 관찰하기 위하여 XRD와 FE-SEM 등을 이용하였다.

Part 2. 전도성 고분자 복합 산화물 합성 및 분석

1. 시약 및 분석기기

(1) 시약

출발물질로 금속 아세틸 아세테이트는 tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride와 titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution을, 용매로는 ethanol과 2-propanol을 정제없이 사용하였다. 전도성 고분자 PEDOT 합성은 단량체로는 EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene)을 산화제로는 iron(III) chloride를 dopant로는 DBSA(dodecylbenzenesulfonic acid)를 정제 없이 사용하였다. dopant란 반도체의 전도 형태를 바꿔주기 위해 p형, n형의 불순물을 확산이나 이온주입을 통해 주입할 때 들어가는 불순물을 말한다. 실험에 사용한 시약들을 Table. 2에 나타내었다.

Table. 2 Starting materials for experiments

Starting materials	Chemical formular	M.W.	Purity (%)	Source
Tin(IV) bis (acetylacetonate) dichloride	$[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_2$ SnCl_2	387.82	98	Aldrich. Chem. Co., Inc.
Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate) solution	$[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}^-)\text{CH}_3]_2$ $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$	364.30	75wt% in 2-propanol	Aldrich. Chem. Co., Inc.
Ethyl alcohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	95	Aldrich. Chem. Co., Inc.
2-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	61.10	99.5	Aldrich. Chem. Co., Inc.
EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$	142.18		Aldrich. Chem. Co., Inc.
DBSA (dodecylbenzenesulfonic acid)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$	326.49	75wt% in 2-propanol	Aldrich. Chem. Co., Inc.
Iron(III) Chloride	FeCl_3	162.21	97	Aldrich. Chem. Co., Inc.

2) 분석기기

* XRD 측정 :

분말에 대한 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray Diffractometer, Philips X'PERT-MPD X-ray Diffractometer)를 사용하였다. 측정조건은 CuK α , 40 kV, 30 mA, 주사범위 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$, scan step 0.04° 그리고 scan time 0.08 sec로 측정하였다.

* TEM 측정 :

분말에 결정상과 원자구조 배열을 확인하기 위하여 투과전자현미경(Transmittance Electron Microscope, Philips CM 12)을 사용하여 120 kV의 가속전압으로 측정하였다.

2. 실험 방법

실험에 대한 개략적 과정을 Fig. 2에 도시하였다.

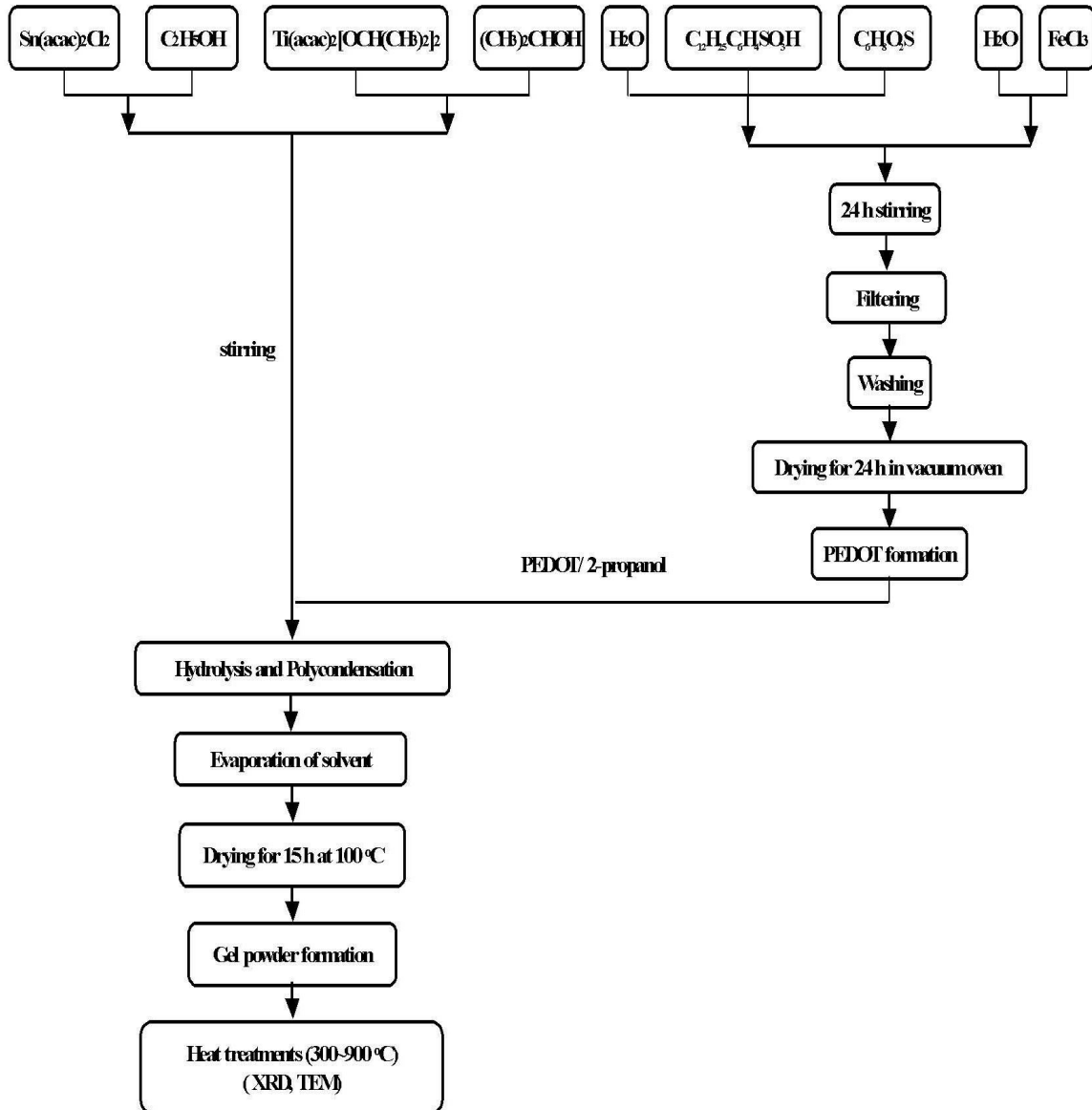


Fig. 2. Flow chart of experimental procedures.

* Acac = Acetylacetone

(1) 전도성 고분자 복합 산화물 용액 합성

전도성 고분자 PEDOT을 제조하기 위하여 DBSA 5.88 g을 H₂O 400 mL에 녹이고 EDOT 5.0 g을 첨가하여 실온에서 교반시켰다. 또 다른 플라스크에는 iron(III) chloride 11.35 g을 H₂O 100 mL에 녹인 후 EDOT이 녹여져 있는 용액에 천천히 적가하였다. 실온에서 24시간 동안 반응시키고 반응초기에는 연한 우유빛을 나타내다가 시간이 지남에 따라 진한 녹색을 나타내었다. filtering을 한 후 methanol과 증류수 500 mL로 세척하고 vacuum oven에서 24시간 동안 건조시켰다. tin(IV) bis(acetylacetonate) dichloride 0.3103 g (2 mmol)을 ethanol 100 mL에 녹이고, titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution 15.46 mL (8 mmol)를 2-propanol 100 mL에 녹였다. 실온에서 각각 24시간 동안 교반시켜 titanium 용액과 tin 용액을 혼합용액을 제조하였다. 앞에서 제조한 PEDOT을 2-propanol에 녹여 titanium과 tin 혼합용액에 첨가한 뒤 24시간 동안 반응시키고, 4시간 동안 80 °C에서 환류한 뒤 실온까지 냉각시켰다. 반응 초기에는 푸른색을 나타내다가 시간이 지남에 따라 검은색을 나타냈다.

(2) 전도성 고분자 복합 산화물 분말 제조

안정한 졸 용액의 용매를 증발시켜 겔로 만든 후, 100 °C vacuum oven에서 24시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조된 겔 분말을 agate mortar를 이용하여 미세하게 분쇄한 후 300 °C, 400 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 열처리 하였다. 분말의 미세구조 분석 및 모양, 크기 등의 특성을 알아보기 위해 XRD와 TEM을 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

Part 1. 복합 산화물 합성 및 분석

1. $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 졸 용액 합성

Fig. 3과 4는 합성된 졸 용액의 반응 진행 정도를 FT-IR 스펙트럼으로 관찰하여 얻어진 그림이다. Fig. 3의 (a)는 혼합하기 전 tin 용액의 스펙트럼을 (b)는 혼합하기 전 titanium 용액의 스펙트럼을 (c)는 반응 초기 혼합용액의 일부를 취하여 얻어진 스펙트럼을 나타낸다. 3460 cm^{-1} 부근에서의 강한 흡수 띠는 O-H 신축 진동피크이며 $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 에서는 C-H 피크가 공통적으로 관찰된다. 그리고 $1200\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 에서의 유기기들의 피크 또한 관찰된다. (a)의 650 cm^{-1} 과 900 cm^{-1} 에서 관찰되는 강한 피크는 Sn-O 결합에 의한 것이며¹⁵ (b)의 530 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} 에서 보이는 피크들은 Ti-O 결합에 의한 것이다. (c)의 반응 초기 혼합물에서는 (a)의 Sn-O 피크와 (b)의 Ti-O 피크가 다같이 감소된다. 1410 cm^{-1} 와 1350 cm^{-1} 에서 볼 수 있는 피크들은 CH_3 의 비대칭과 대칭 굽힘 진동으로 생각된다. Fig. 4의 (a)는 2시간 동안 혼합시킨 후 관찰한 FT-IR 스펙트럼으로 Fig. 3(c)에서 관찰되던 Sn-O기에 의한 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 피크가 크게 감소하였고, 1000 cm^{-1} 근처에 나타나던 Ti-O 피크 또한 줄어들었음을 알 수 있다. 72시간 까지 혼합시켜 보았으나 24시간 동안 혼합한 FT-IR 스펙트럼과 별다른 차이가 없어서 본 실험에서는 24시간 동안 혼합하고 다음 단계로 진행하였다. (b)는 6시간 동안 환류 시킨 후 관찰한 FT-IR 스펙트럼으로 1000 cm^{-1} 부근의 Ti-O 피크가 갈라졌고 800 cm^{-1} 부근의 Ti-O 피크는 거의 사라졌다. $800\text{ cm}^{-1}\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 의 Sn-O 피크는 많이 줄어

들었음을 확인할 수 있었다. (c)는 8시간 동안 환류 시킨 후 관찰한 FT-IR 스펙트럼으로 (b)와 비교하여 800 cm^{-1} 부근의 Sn-O 피크는 거의 소멸되었고, 530 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} 근처의 Ti-O 피크들도 많이 줄었음을 알 수 있었다.^{16,17} 환류시간을 18시간 까지 진행하여 보았으나 (c)와 비교하여 반응이 더 이상 진행되지 않아 다음 단계로 진행했다.

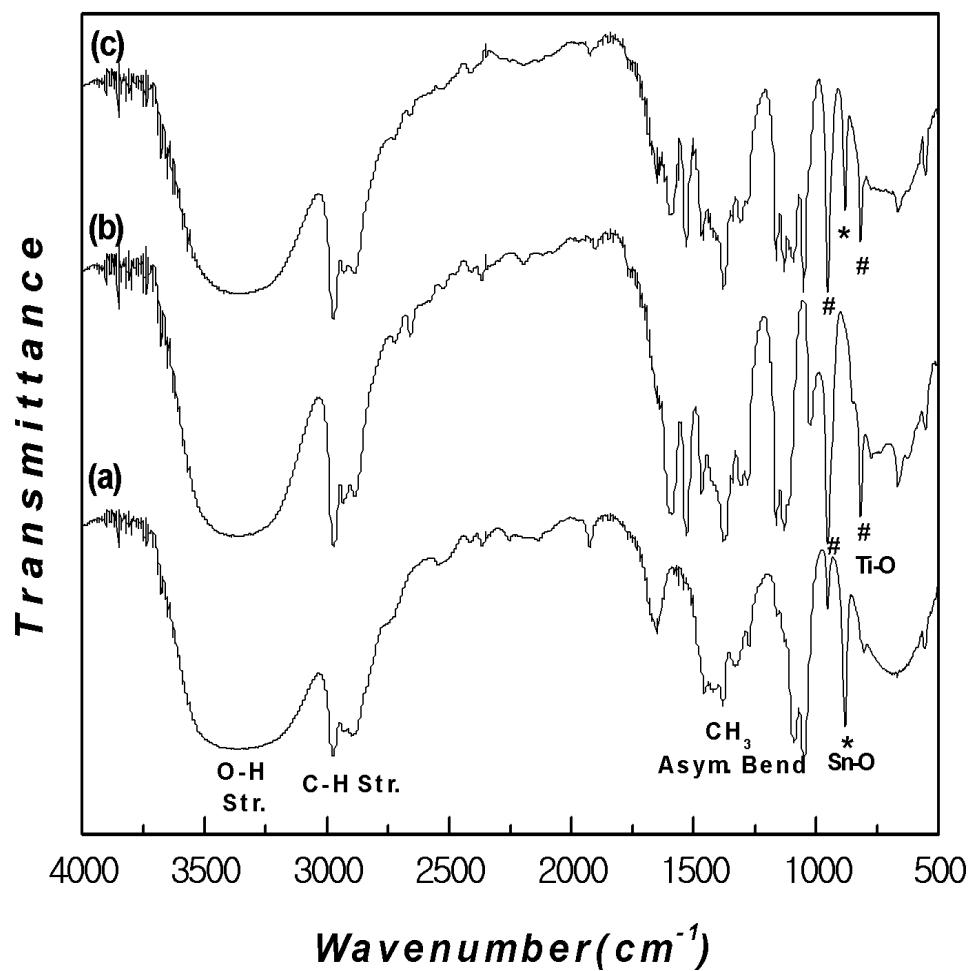


Fig. 3. FT-IR spectra of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ solutions.

(a) starting tin solution (b) starting titanium solution (c) after mixing

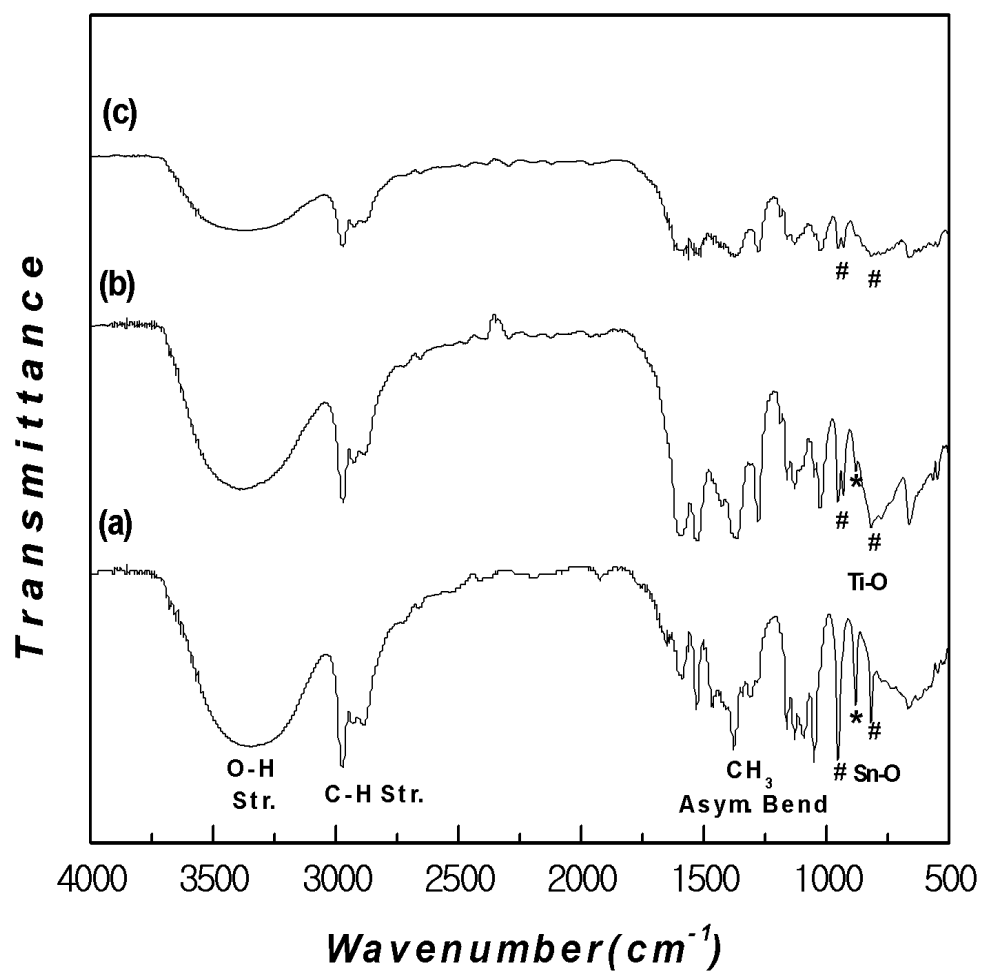


Fig. 4. FT-IR spectra of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ solutions.

(a) after mixing 2h (b) after refluxing 6h (c) after refluxing 8h.

2. $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 겔 분말의 열적 특성

합성된 졸 용액을 증발과정을 거쳐 겔로 만든 후 150 °C vacuum oven에서 15시간 동안 건조시켜 겔 분말을 얻었다. 건조시킨 겔 분말의 상형성과 유기물들의 분해에 따른 시편의 중량 및 시차 열분석 결과를 Fig. 5~7에 나타내었다. 측정된 시료의 양은 약 10~14 mg, 승온율은 10 °C/min, 온도구간은 상온으로부터 1100 °C까지 공기 중에서 수행하였다. Fig. 5는 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 겔 분말의 TG/DTA 분석 결과이다. 전체적으로 약 5 mg의 중량감소를 보이며 200 °C 근처에서 나타나는 약간의 중량감소는 건조 시 겔 내부에 일부 존재하고 있던 용매와 겔에 부착된 물분자의 탈착에 의한 것이며 또한 리간드의 분해에 의한 것으로 판단된다. TG 곡선의 300~550 °C 부근에 나타나는 중량감소 현상은 DTA 곡선에서의 발열피크와 일치한다. 550 °C 이상의 온도에서는 TG 곡선에 거의 변화가 없음을 알 수 있다. Fig. 6은 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 겔 분말의 TG/DTA 분석결과로 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 분말의 TG/DTA 곡선과 유사한 결과를 나타낸다. TG 곡선에서 520 °C 까지 약 7.9 mg의 중량감소를 보인다. 이는 수분의 증발과 유기물의 일부가 연소되면서 나타나는 것으로 해석된다.² Fig. 7은 $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 겔 분말에 대한 TG/DTA 분석 결과로 TG 곡선에서 약 4.2 mg의 중량 감소가 나타남을 알 수 있다. 600 °C 이후에서는 중량변화가 관찰되고 있지 않은데 이것은 분말 속에 잔류하는 불순물의 제거가 완전히 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 520 °C 부근에서 나타나는 발열피크는 XRD 분석결과와 일치한다.

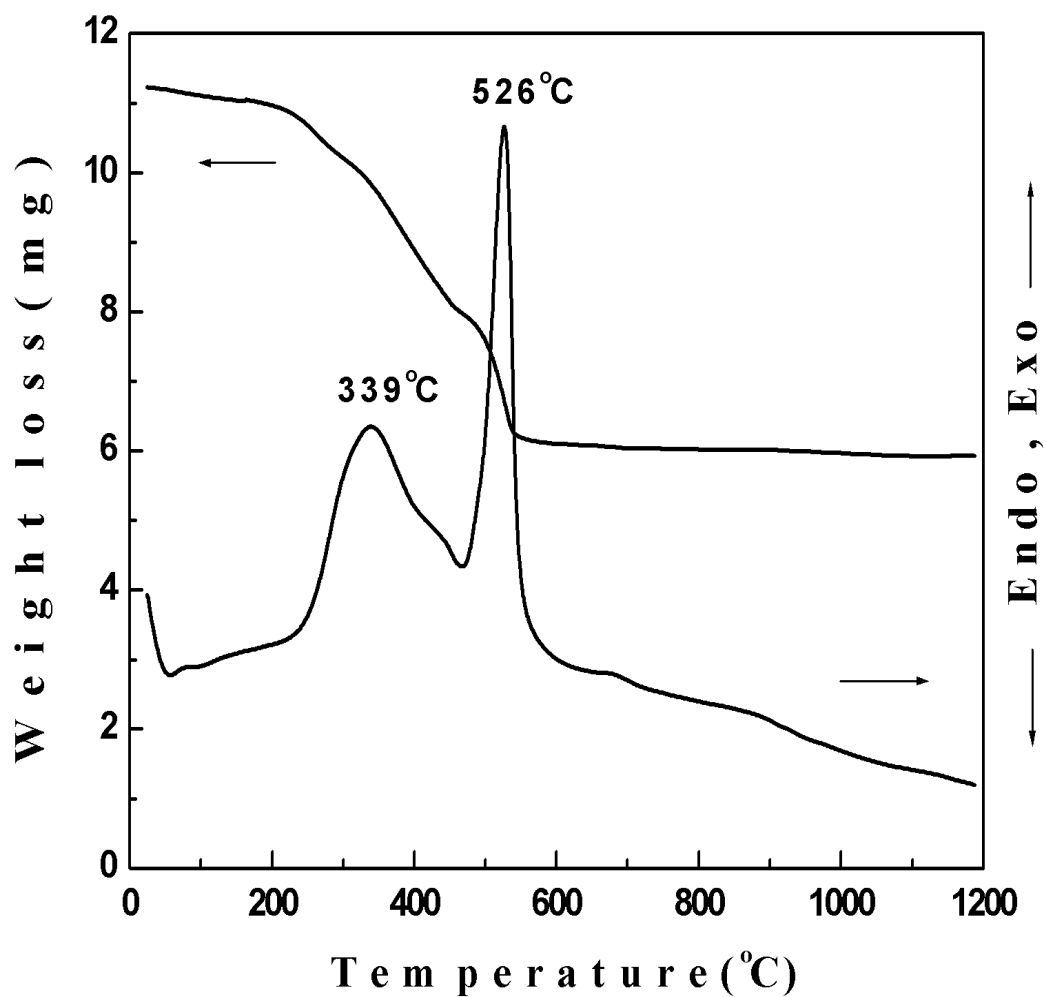


Fig. 5. TG/DTA curves of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ gel powder.

Calcination is completed at $\sim 550^\circ\text{C}$ giving 5.0 mg weight loss

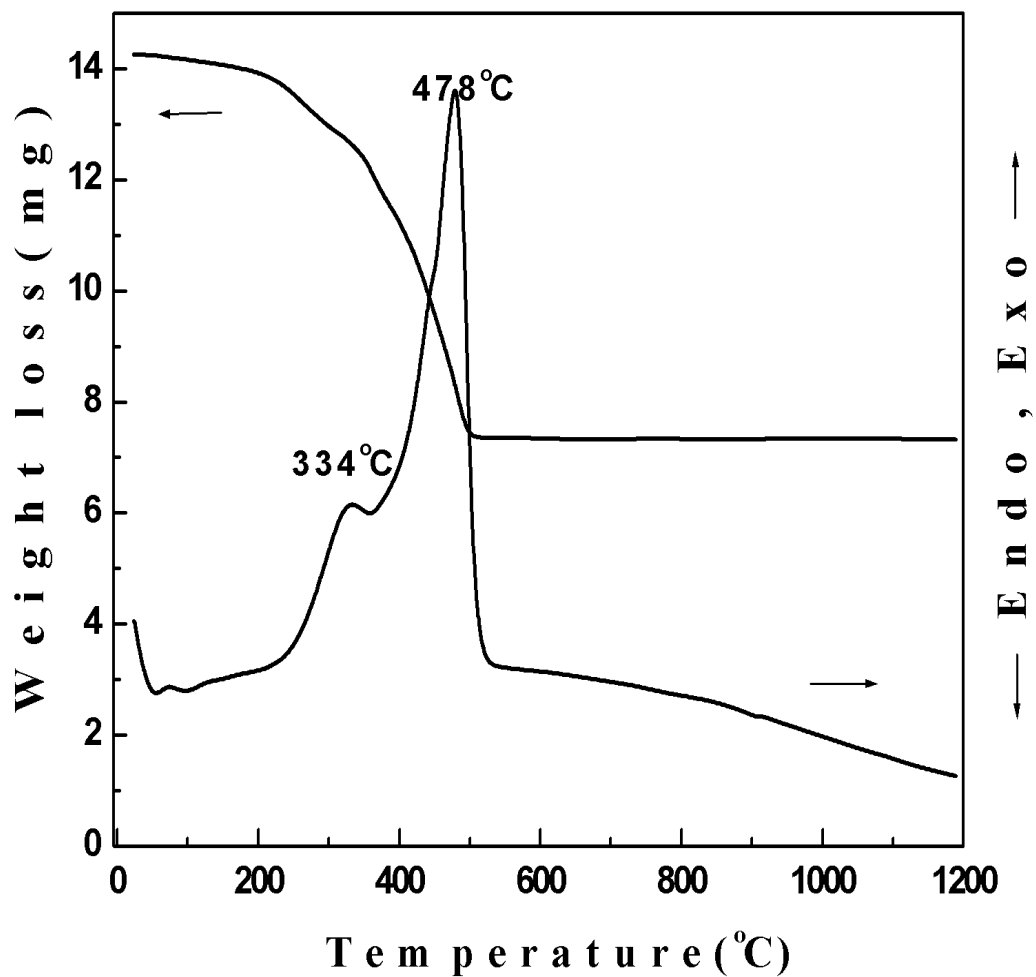


Fig. 6. TG/DTA curves of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ gel powder.

Calcination is completed at ~ 520 °C giving 7.9 mg weight loss.

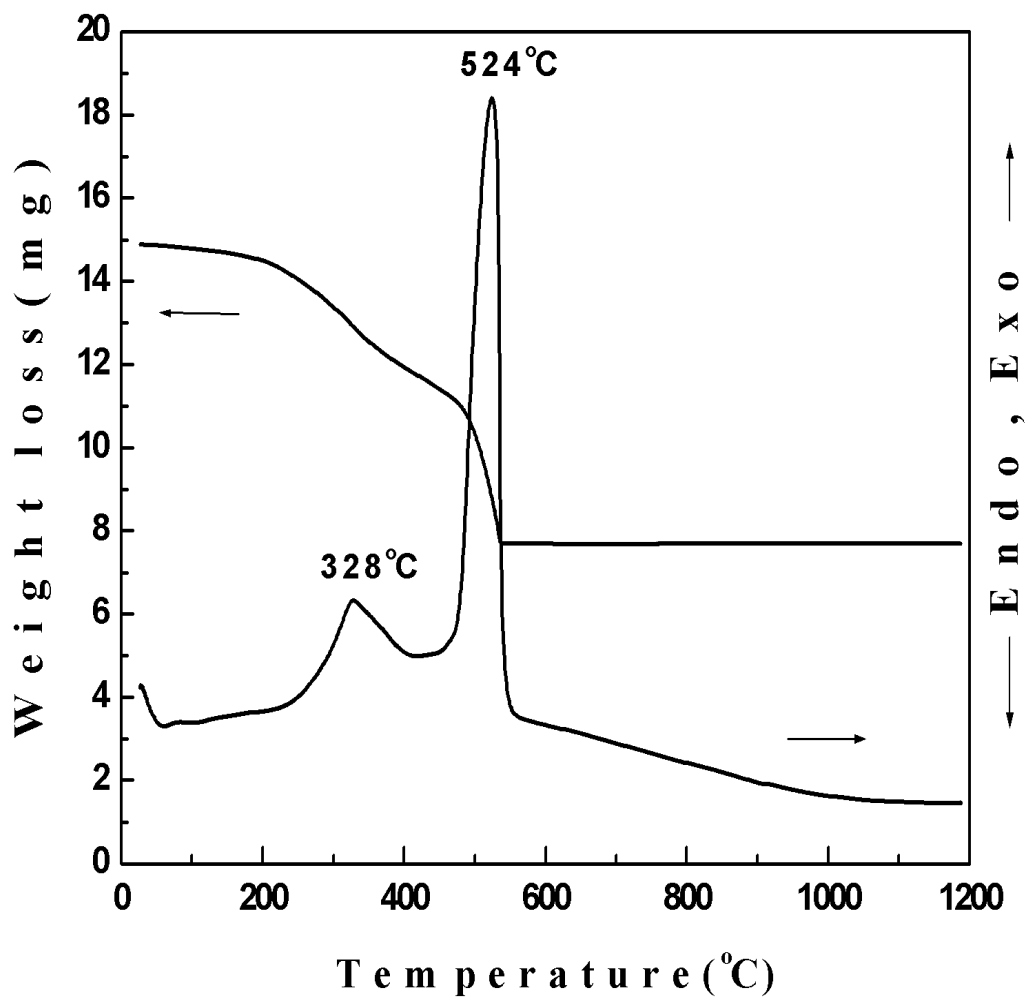


Fig. 7. TG/DTA curves of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ gel powder.

Calcination is completed at $\sim 533^\circ\text{C}$ giving 4.2 mg weight loss.

3. $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 분말의 구조적 특성

(1) 적외선 분광 분석기(FT-IR Spectroscopy)를 이용한 구조분석

$\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 분말의 열처리 온도에 따른 구조적 변화를 알아보기 위해 FT-IR Spectroscopy를 이용하였다. 직접 얻어진 겔 분말과 500 °C에서 1시간 동안 열처리한 분말의 FT-IR 스펙트라를 Fig. 8에 나타내었다. 졸용액에 대한 FT-IR 스펙트라에서 보여 지는 것과 같이 3460 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 O-H 신축진동에 의한 흡수 스펙트럼이며, 2800~3000 cm^{-1} 에 볼 수 있는 2개의 피크는 C-H 신축진동에 의한 것이다. 그리고 1300~1400 cm^{-1} 사이에 보이는 흡수 피크들은 CH_3 굽힘 진동의 결과로 얻어지는 피크들이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 O-H 피크는 소멸되었고, 그 외의 유기기 피크들도 감소 및 소멸현상을 보였다. $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 와 $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 분말의 경우도 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 분말의 경우와 같은 현상을 나타내었다.¹⁷

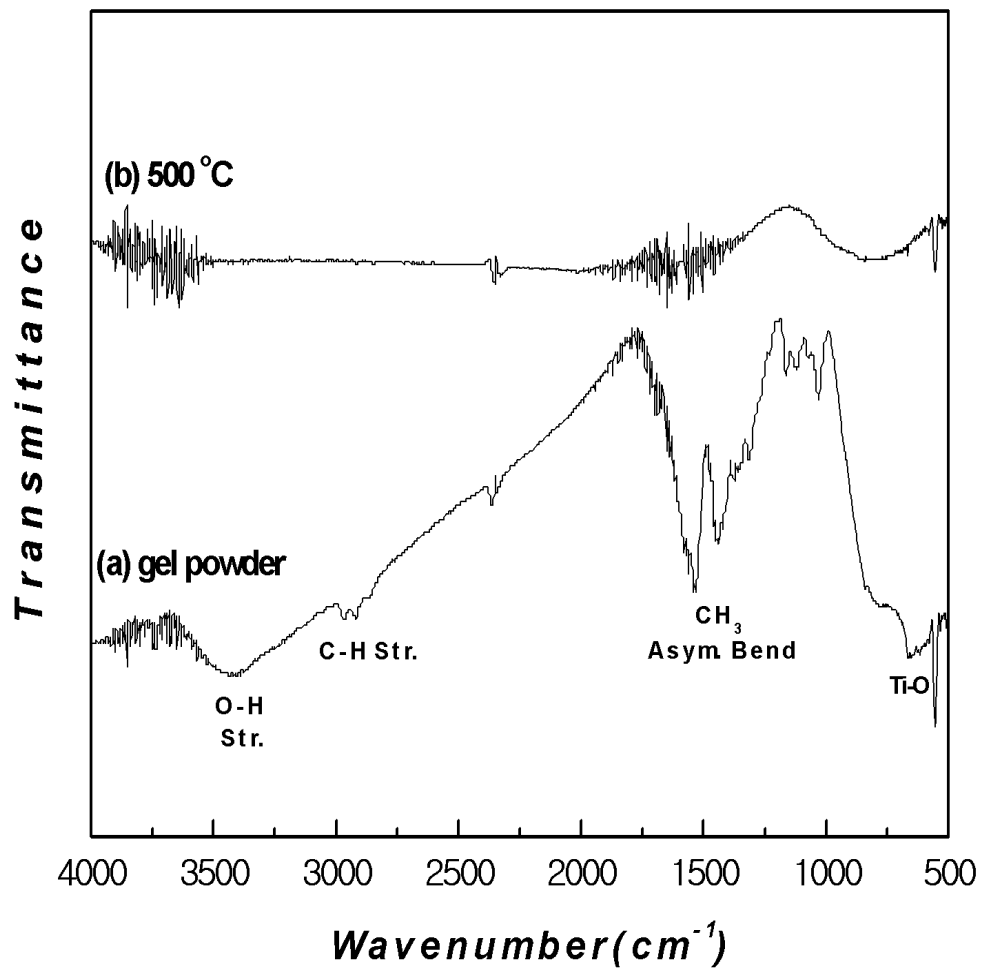


Fig. 8. FT-IR spectra of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ gel powder obtained from different heat treatment.

(2) X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성

$\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$)의 결정구조 분석을 위하여 500~1100 °C까지 1시간 동안 열처리한 분말의 상분석을 Philips 회사의 X'Pert X-선 회절분석기로 측정하였다. CuK α 단일파장과 scan step=0.04°, scan time=0.08 sec 조건으로 $2\theta=20\sim 80^\circ$ 범위에서 측정하여 Fig. 9~12에 나타내었다. Fig. 9는 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 의 X-선 회절 패턴이다. 500 °C에서는 결정화가 매우 약한 것으로 보이며 결정화 정도를 알 수 있는 intensity 또한 작은 값을 나타낸다. 700 °C 이하의 온도에서는 anatase 상과 rutile 상이 공존하지만 900 °C 이상의 온도에서는 anatase 상은 사라지고 rutile 상만 남아있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 의 X-선 회절 패턴으로 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 의 X-선 회절 패턴과 동일하다. Fig. 11은 $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 의 X-선 회절 패턴으로 Fig. 9와 10과는 달리 700 °C에서 anatase 상의 intensity 가 rutile 상보다 큰 것을 알 수 있었다. 또한 900 °C 부터는 rutile 상의 상분리가 나타난 것 같다. Fig. 12에서는 1100 °C에서 열처리한 분말의 X-선 회절 패턴을 보이고 있다. *Lin*¹⁸ 등의 연구결과와 마찬가지로 본 연구에서도 tin의 농도가 낮아짐에 따라 anatase 상이 나타나지 않음을 확인할 수 있다. *Lin* 등은 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.10$)의 고용액을 합성하여 rutile TiO_2 의 Ti를 Sn으로 치환시켰을 때 photoactivity의 변화에 대해 연구하였다. TiO_2 격자 안에 있는 Ti를 Sn으로 치환할수록 photoactivity, cell volume 그리고 lattice parameter가 증가함을 나타냈고 감소시켰을 때 Sn의 양이 적어짐에 따라 anatase 상이 관찰되지 않고 rutile 상만 나타나는 것을 확인하였다.^{3,18,19} Miller indices는 M. Radecka 등의 연구 결과를 참고하였다.^{20,21} 실험 결과를 비교하기 위해 $\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_2$ 의 XRD 회절 패턴을 참고하였고 $\text{Ti}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_2$ 분말의 격자상수는 $a=3.80650 \text{ \AA}$, $c=9.67330 \text{ \AA}$ 으로 body-centered tetragonal 구조를 가진다고 보고되었다.²²

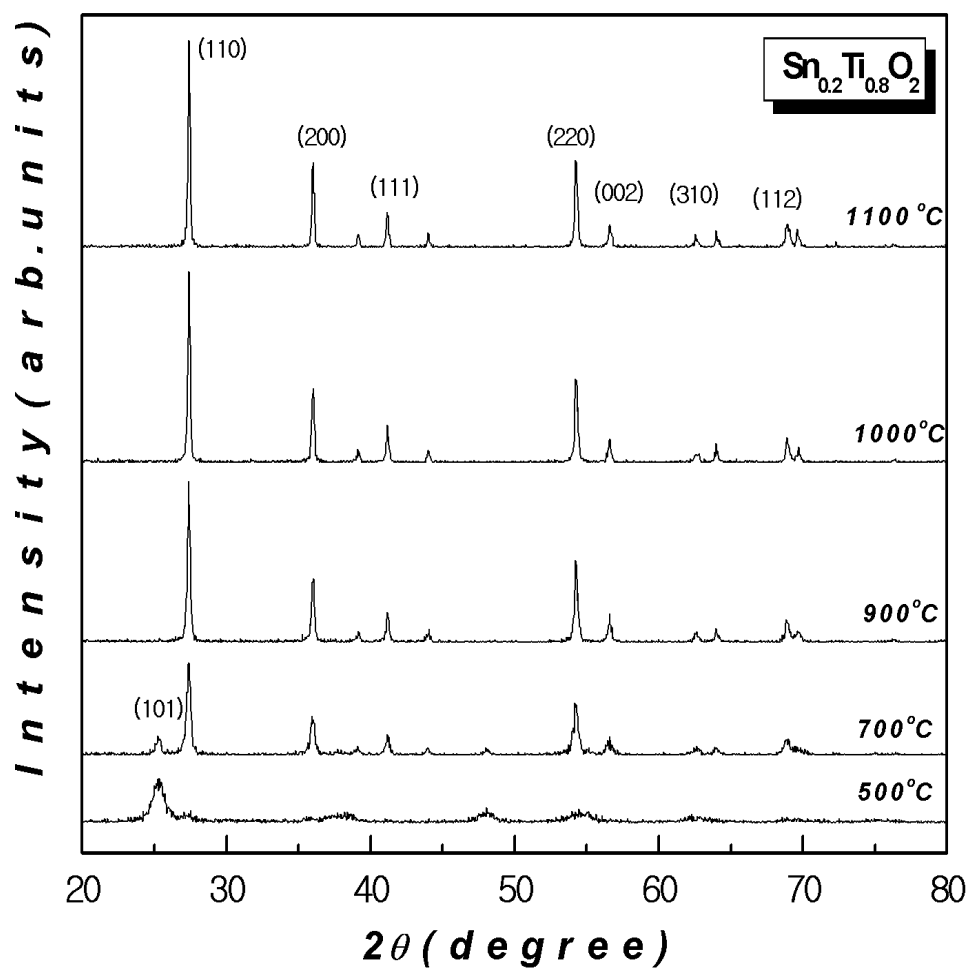


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ powder after different heat treatments. (Miller indices refer to ref. 20, 21)

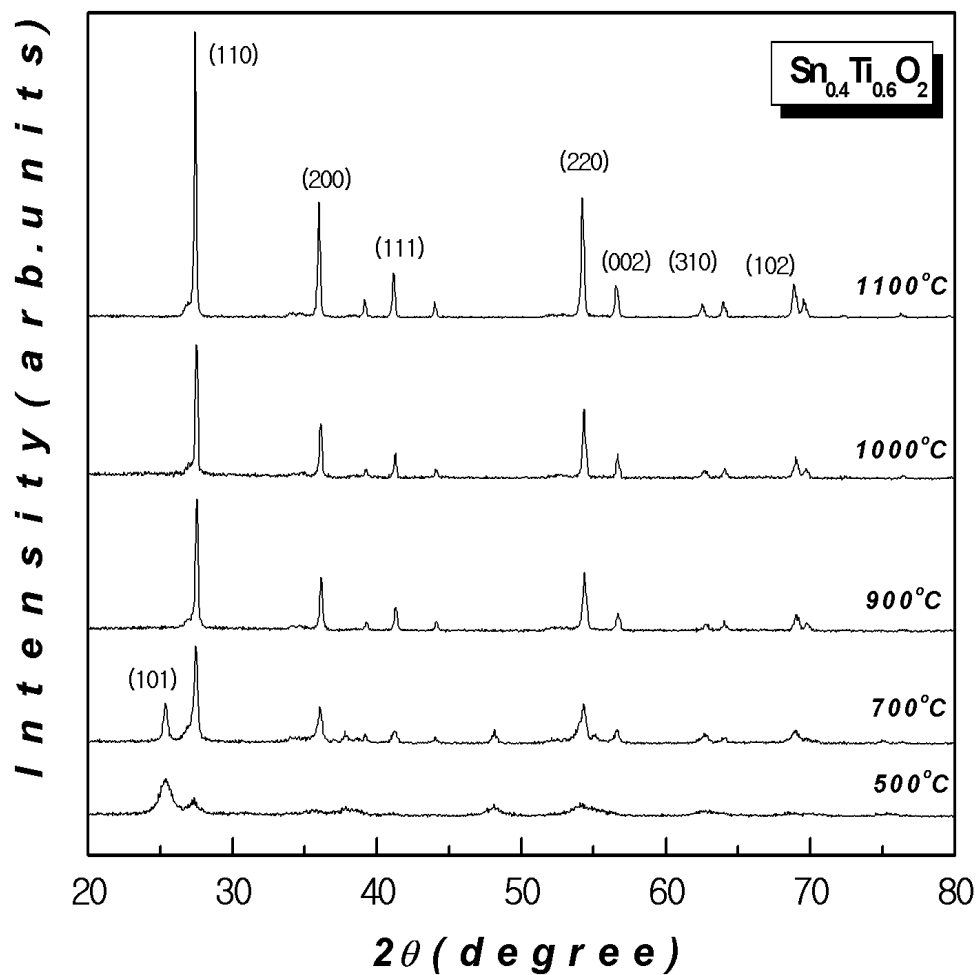


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ powder after different heat treatments. (Miller indices refer to ref. 20, 21)

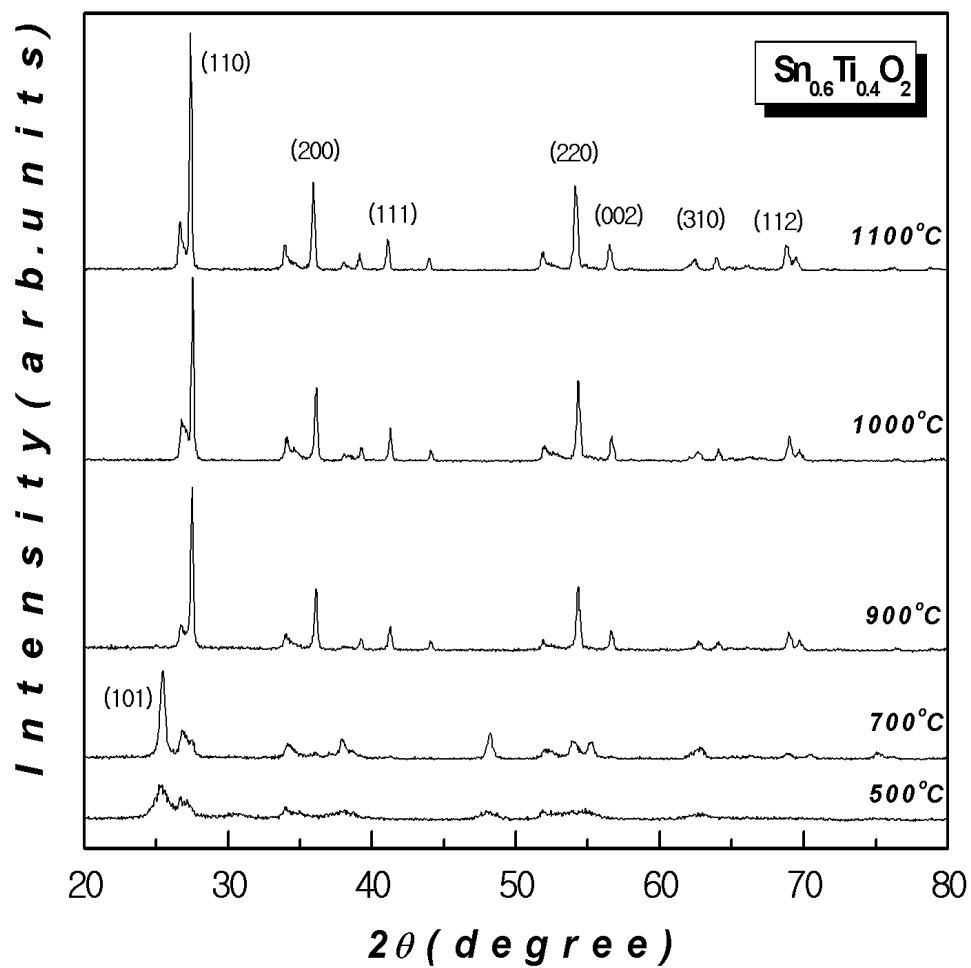


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ powder after different heat treatments. (Miller indices refer to ref. 20, 21)

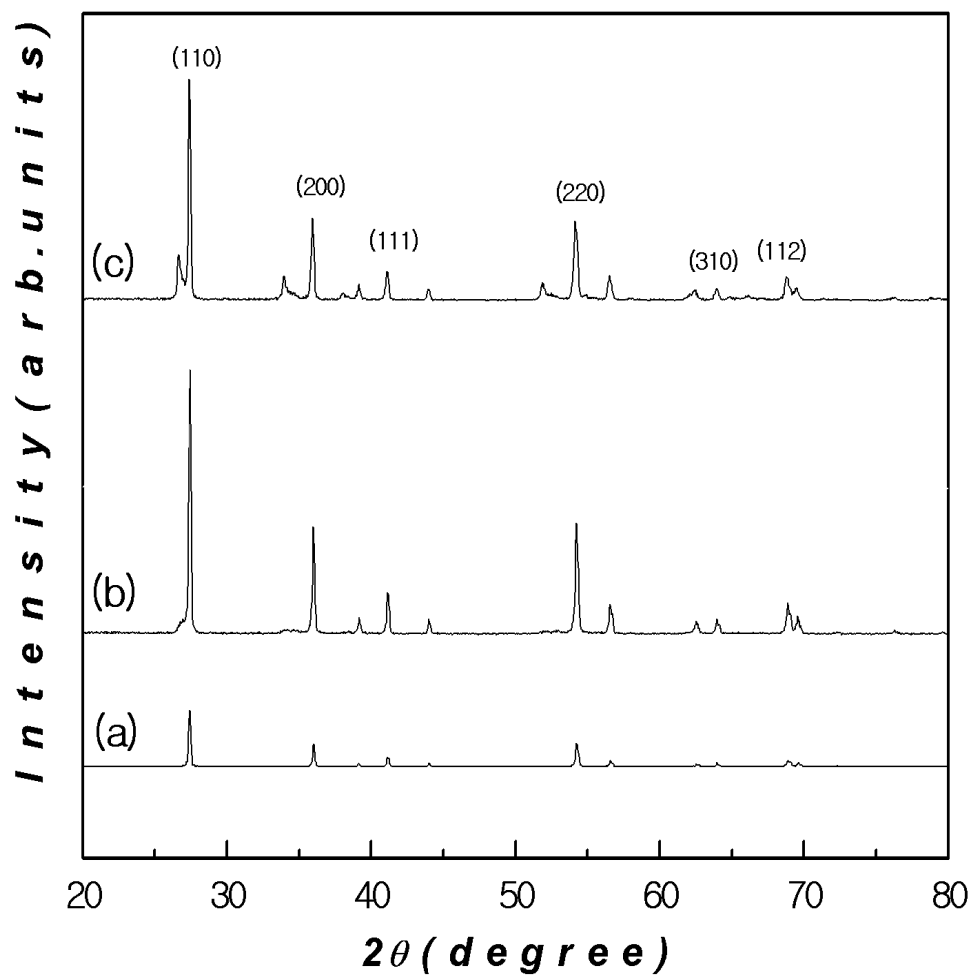


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ (c) $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ powders calcined at 1100 °C/1h. (Miller indices refer to ref. 20, 21)

4. FE-SEM을 통한 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 분말의 미세구조 관찰

분말의 미세구조를 알아보기 위해 FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscope)을 측정하여 Fig. 13~16에 나타내었다. Fig. 13은 분말에 대한 입자크기와 열처리 온도에 따른 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 의 미세구조 변화를 100,000 배율로 관찰한 사진이다. 열처리 온도가 낮을수록 평균 입자크기가 작았고 열처리 온도가 높을수록 입자성장이 일어나 평균 입자 크기가 증가함을 알 수 있었다. Fig. 14와 15는 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 와 $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 의 미세구조를 130,000 배율로 각각 관찰한 사진이다. Fig. 14와 15의 FE-SEM 사진들도 Fig. 13에서 관찰된 결과와 마찬가지로 열처리 온도가 높아짐에 따라 평균 입자 크기가 증가됨을 알 수 있었다. Fig. 16은 1100 °C에서 1시간 동안 열처리한 (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ (c) $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 분말의 미세구조를 130,000 배율로 각각 관찰한 사진으로 평균 입자크기는 (a) 230 nm (b) 250 nm (c) 260 nm 였다. 평균적으로 Ti의 양이 많아질수록 입자 크기가 줄어드는데, 이는 *Kong*^{23,24} 등의 연구결과와 마찬가지로 본 연구에서도 Sn 이온의 크기(0.71 Å)가 Ti 이온의 크기(0.68 Å) 보다 크기 때문인 것으로 여겨진다. *Kong* 등은 SnO_2 와 TiO_2 의 혼합물을 ball milling 법을 이용해 고용액을 제조하여 SnO_2 에 있는 Ti^{4+} 의 안정도가 TiO_2 에 있는 Sn^{4+} 의 안정도보다 크다는 것을 연구하였다.

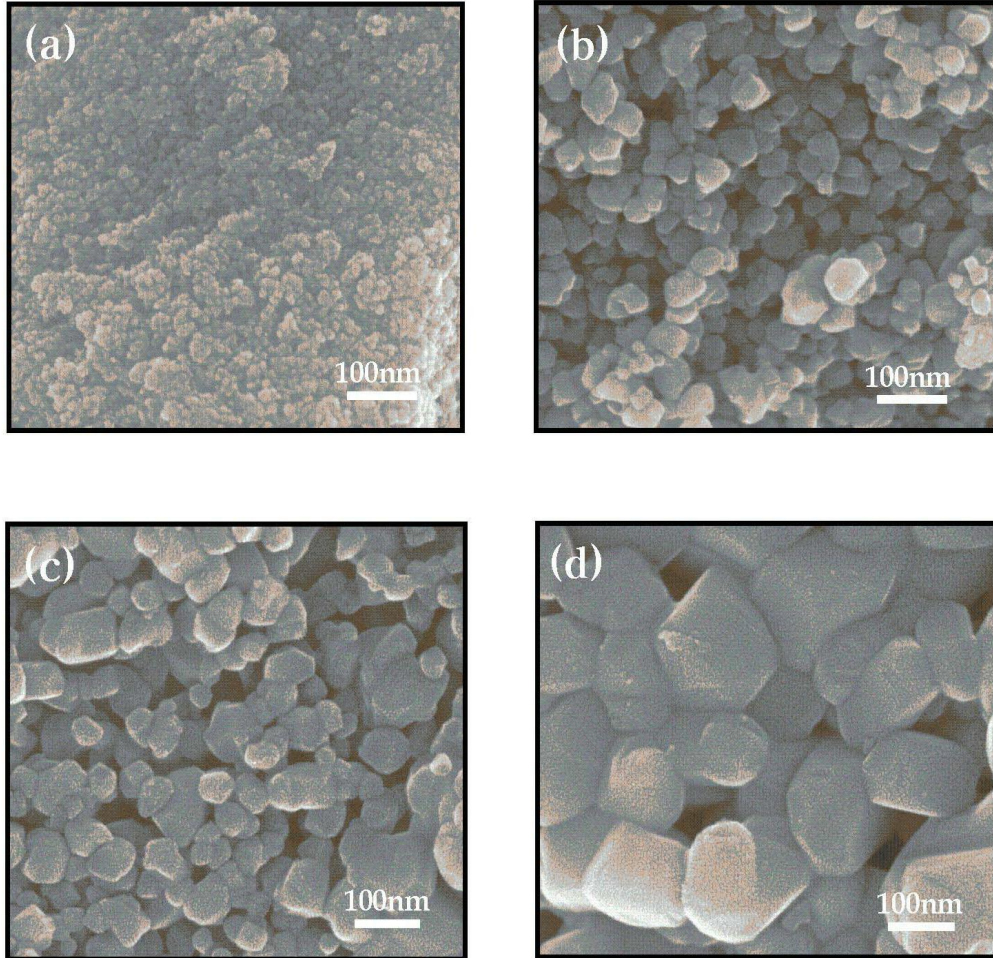


Fig. 13. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ powder calcined at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 900 °C (d) 1100 °C/1h.

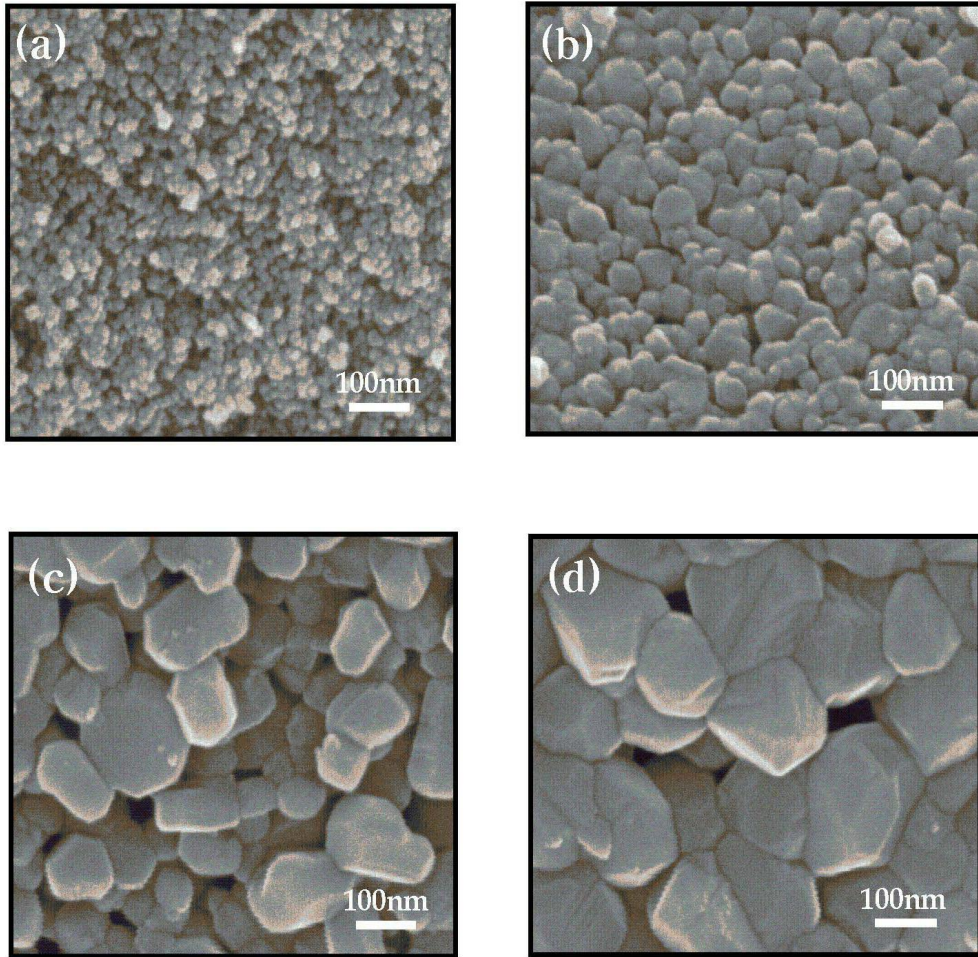


Fig. 14. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ powder calcined at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 900 °C (d) 1100 °C/1h.

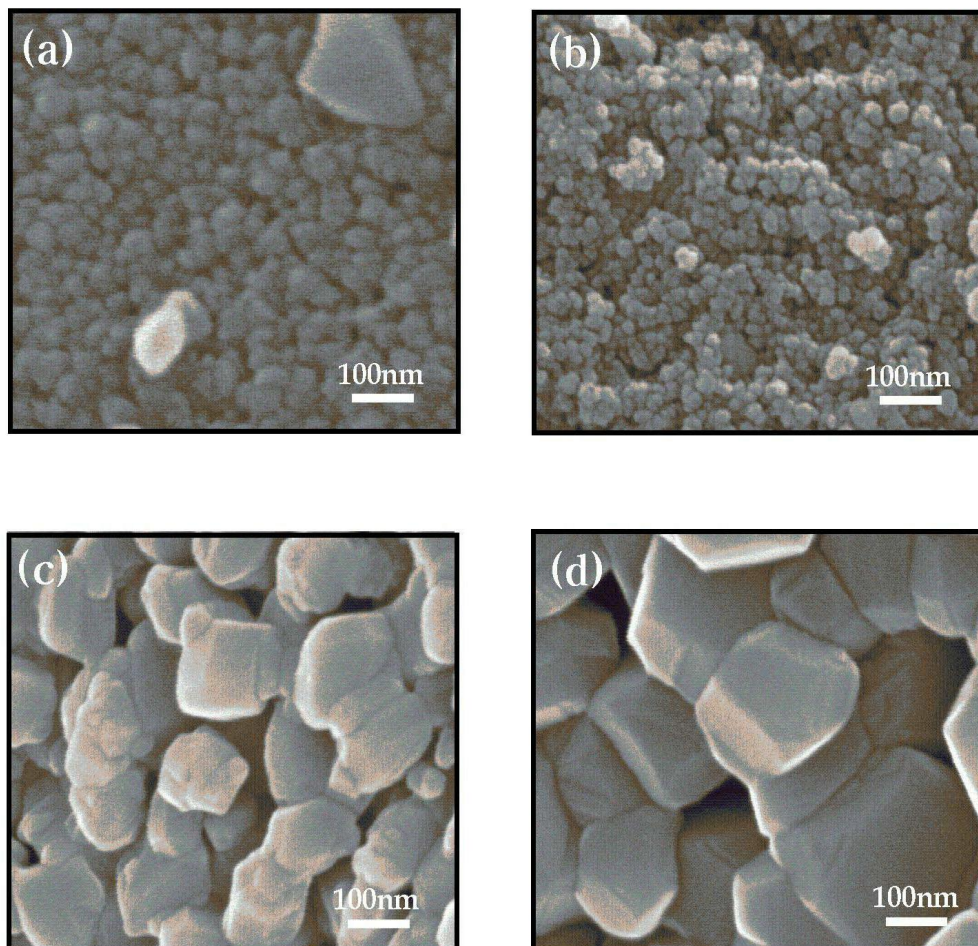


Fig. 15. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ powder calcined at (a) 500 °C (b) 700 °C (c) 900 °C (d) 1100 °C/1h.

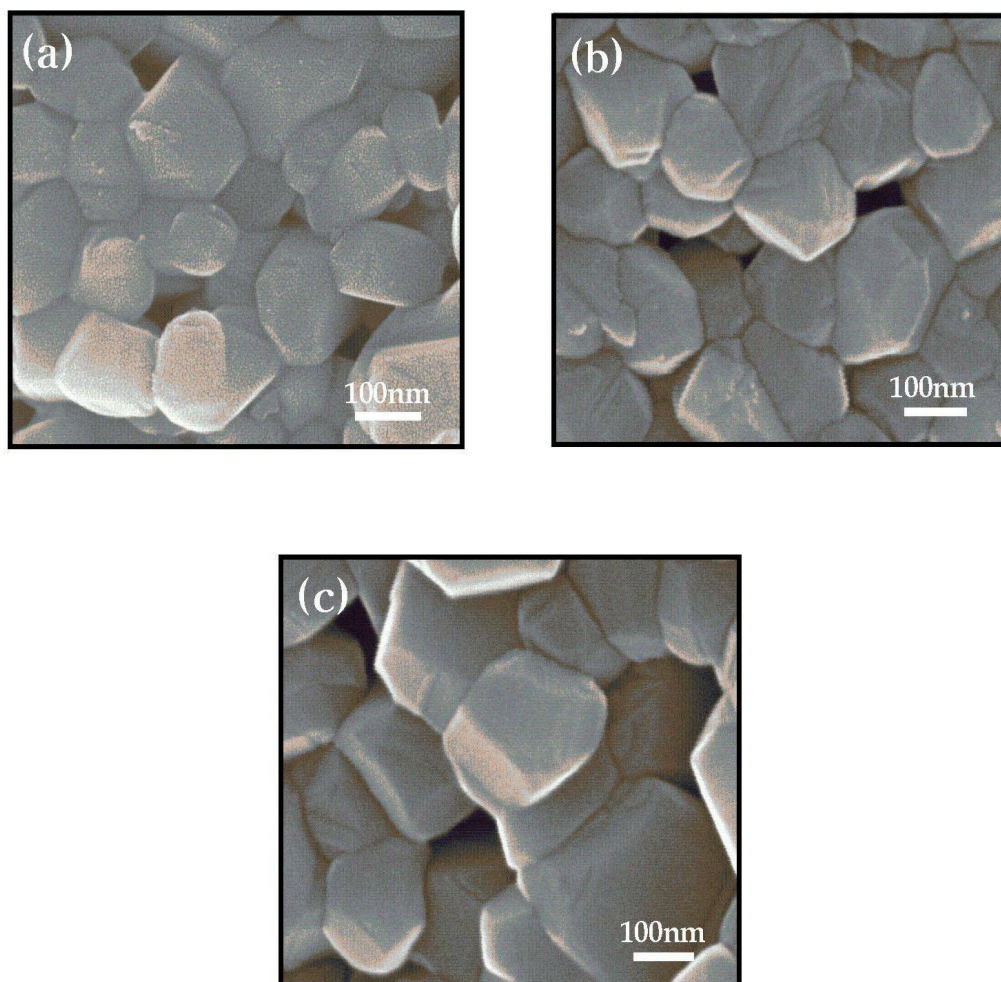


Fig. 16. FE-SEM micrographs of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$
(c) $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ (260 nm) powders calcined at 1100 °C/1h.

*Average particle size was (a) 230 nm (b) 250 nm (c) 260 nm.

5. $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4$) 박막의 구조적 특성

$\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4$) 박막의 결정구조 분석을 위하여 scan step=0.04°, scan time=0.08 sec, $2\theta=20\sim 80^\circ$ 범위에서 CuK α 단일파장으로 X-선 회절분석기를 이용하였다. silicon wafer에 스피ن 코팅하여 900 °C와 1100 °C에서 각각 1시간 동안 열처리한 박막의 구조 분석 결과를 Fig. 17~18에 나타내었다. Fig. 17은 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 박막의 X-선 회절 패턴을 Fig. 18은 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 박막의 X-선 회절 패턴을 나타내었다. 분말의 경우 900 °C에서 열처리 했을 때 rutile 상이 관찰되었으나 박막에서는 1100 °C에서 보이기 시작한다.

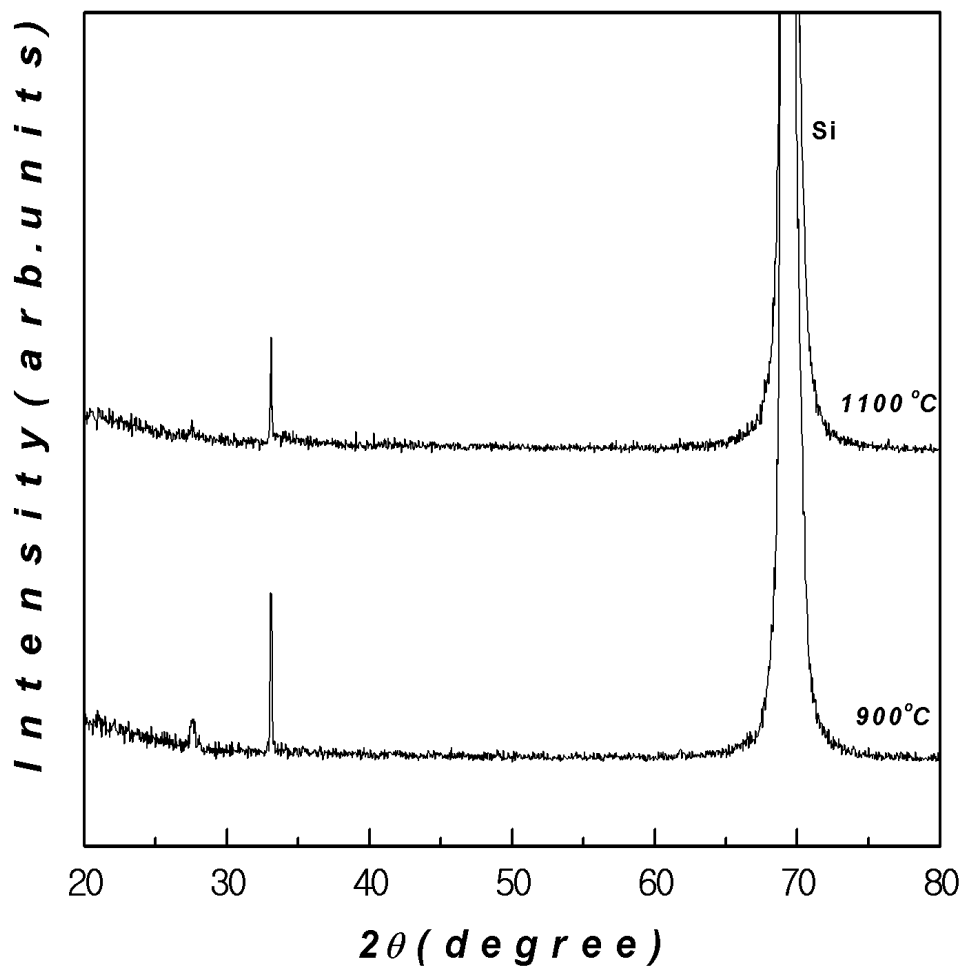


Fig. 17. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ thin films calcined at 900°C and $1100^\circ\text{C}/1\text{h}$.

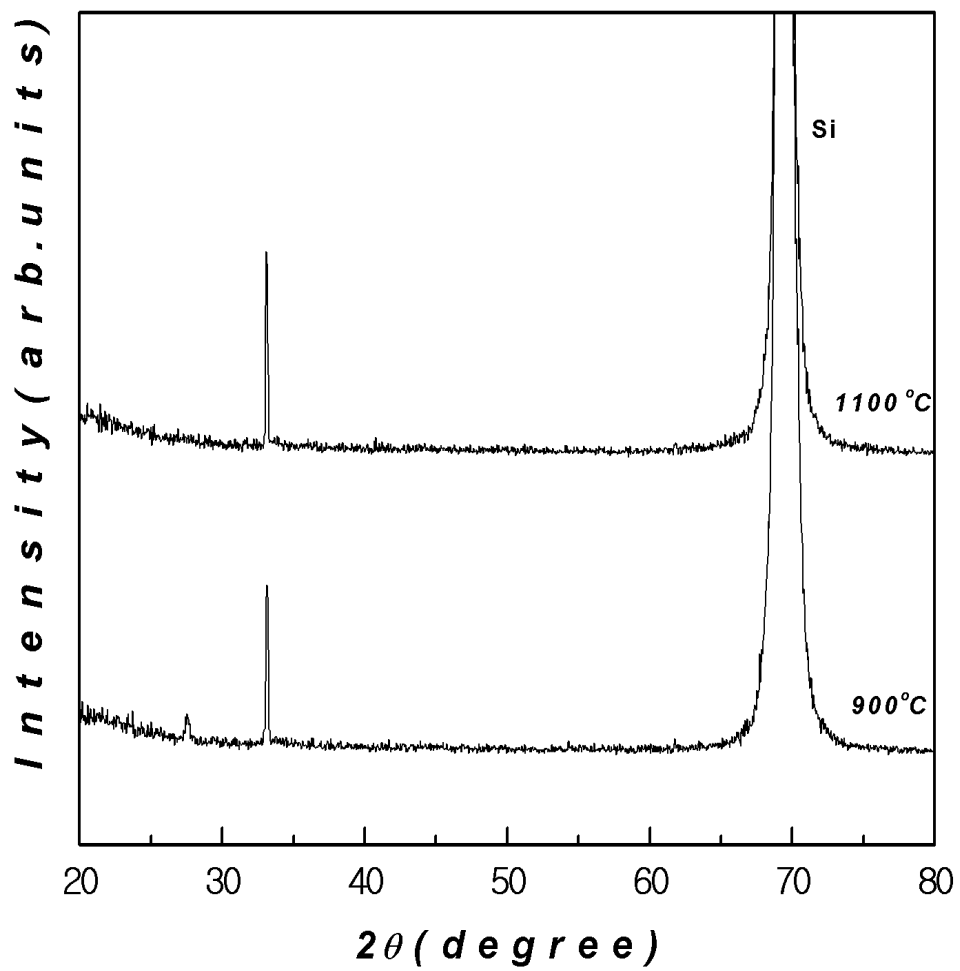


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ thin films calcined at 900 °C and 1100 °C/1h.

6. FE-SEM을 통한 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 박막의 미세구조 관찰

Fig. 19~21은 silicon wafer에 스펀 코팅으로 증착시킨 박막을 900 °C와 1100 °C에서 1시간 동안 열처리 한 후 박막의 입자성장과 미세구조를 알아보기 위하여 FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron Microscope)으로 측정 한 사진이다. Fig. 19의 (a)와 (b)는 열처리 온도에 따른 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 박막 표면의 미세구조 변화를 30,000 배율로 관찰한 사진으로 평균입자 크기는 (a) 68 nm (b) 83 nm였다. (c)와 (d)는 박막 단면의 두께를 50,000 배율로 관찰한 사진으로 (c) 86.2 nm (d) 86.3 nm였다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자성장이 일어났음을 알 수 있었다. Fig. 20~21은 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 와 $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 박막의 미세구조를 130,000 배율로 각각 관찰한 사진이다. 열처리 온도가 1100 °C일 때 $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 와 $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 박막의 평균입자 크기는 각각 133 nm, 138 nm로 큰 차이가 없었다. 그러나 열처리 온도가 900 °C일 때는 결정이 보이지 않았으며 1100 °C에서는 입자 성장이 일어났고 균질성이 양호하였다.

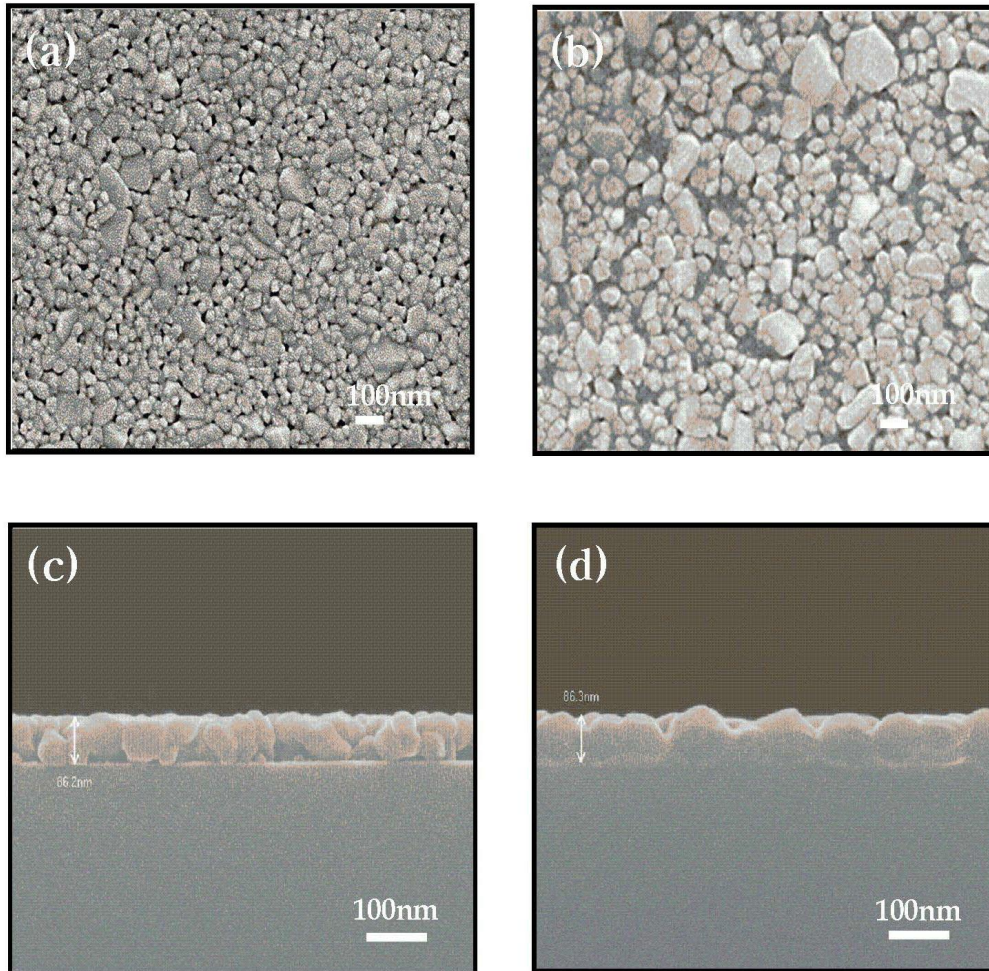


Fig. 19. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ Thin films calcined at 900 °C and 1100 °C/1h.

(a) surface (900 °C)

(b) surface (1100 °C)

(c) cross section (900 °C)

(d) cross section (1100 °C)

*Average particle size was (a) 68 nm (b) 83 nm and thickness was 86.2 nm and (d) 86.3 nm.

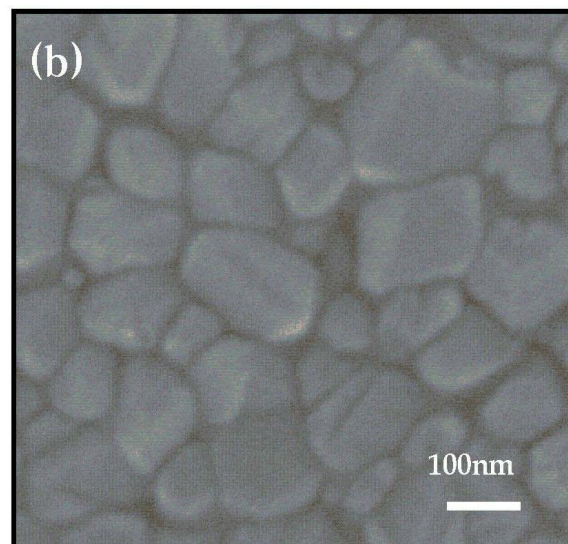
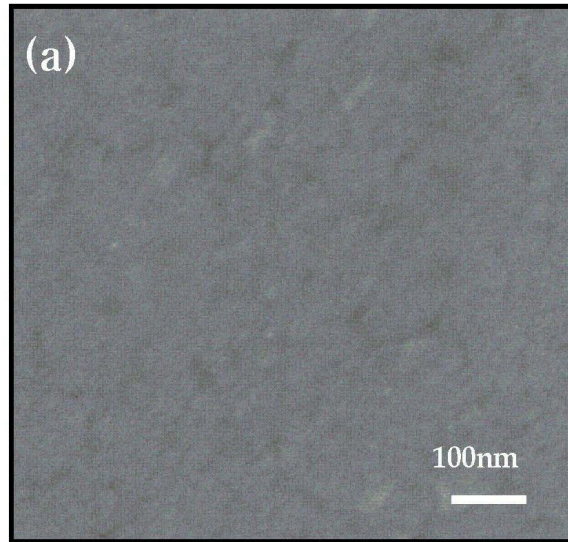


Fig. 20. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ Thin films calcined at (a) 900 °C and (b) 1100 °C/1h.

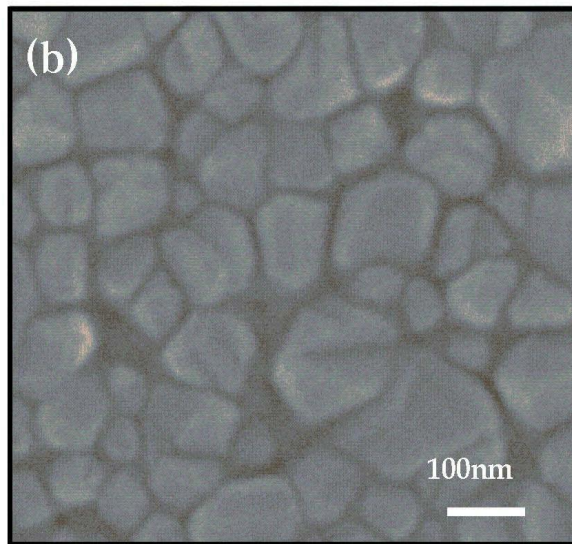
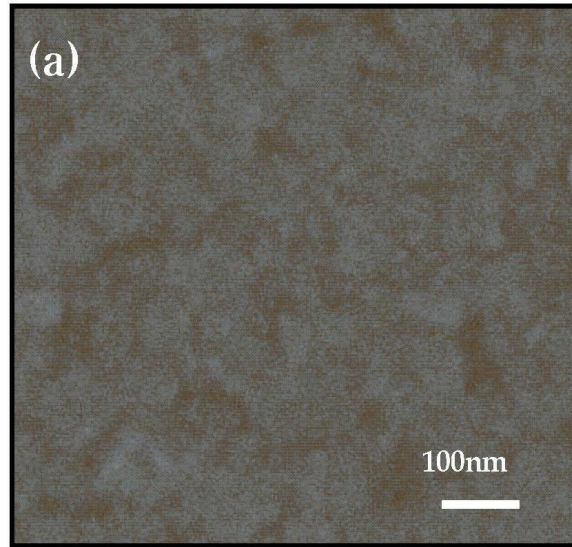


Fig. 21. FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ Thin films calcined at (a) 900 °C and (b) 1100 °C/1h.

Part 2. 전도성 고분자 복합 산화물 합성 및 분석

1. $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT 분말의 구조적 특성

(1) X-선 회절 분광학에 의한 분말의 특성

$\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT의 결정구조 분석을 위하여 100~900 °C까지 1시간 동안 열처리한 분말의 상분석을 Philips 회사의 X' Pert X-선 회절분석기로 측정하였다. CuK α 단일파장과 scan step=0.04°, scan time=0.08 sec 조건으로 2θ =20~80° 범위에서 측정하여 Fig. 22~23에 나타내었다. Fig. 22는 100 °C, 300 °C, 400 °C에서 열처리한 분말의 X-선 회절 패턴이다. 100 °C와 300 °C에서는 결정화가 이루어지지 않았고 400 °C부터 결정화가 시작되는 것을 알 수 있다. Fig. 23은 500 °C, 700 °C, 900 °C에서 열처리한 분말의 X-선 회절 패턴으로 열처리 온도가 올라감에 따라 회절피크들이 뚜렷이 나타나기 시작하여 900 °C 온도에서 주로 rutile 상이 존재하나 약간의 anatase 상이 관찰된다.

Fig. 24~26은 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 와 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT 분말의 X-선 회절 패턴을 비교한 것으로 PEDOT이 들어가지 않은 분말의 피크들이 상대적으로 더 뚜렷하였으며 Fig. 26의 900 °C에서 관찰한 PEDOT이 들어간 (b)에서는 주로 rutile 상이 관찰되나 anatase 상의 흔적이 이 온도에서는 아직도 존재한다.

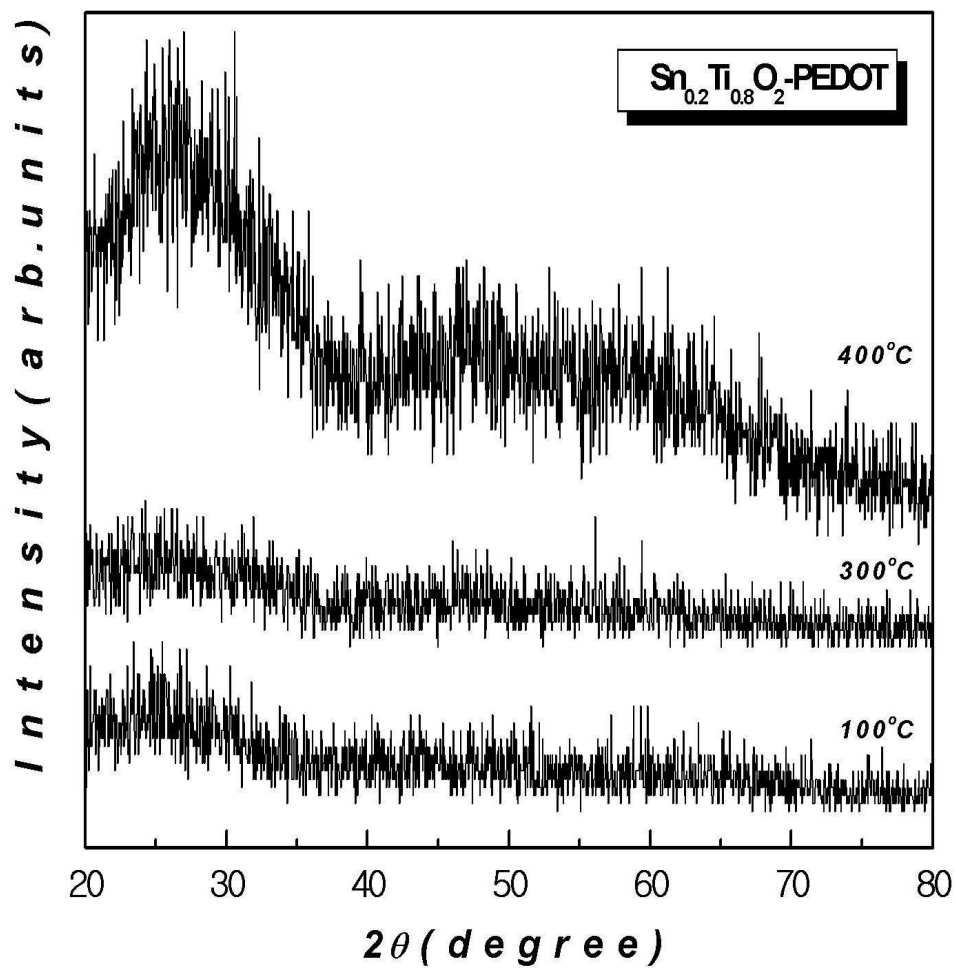


Fig. 22. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2\text{-PEDOT}$ powder after different heat treatments.

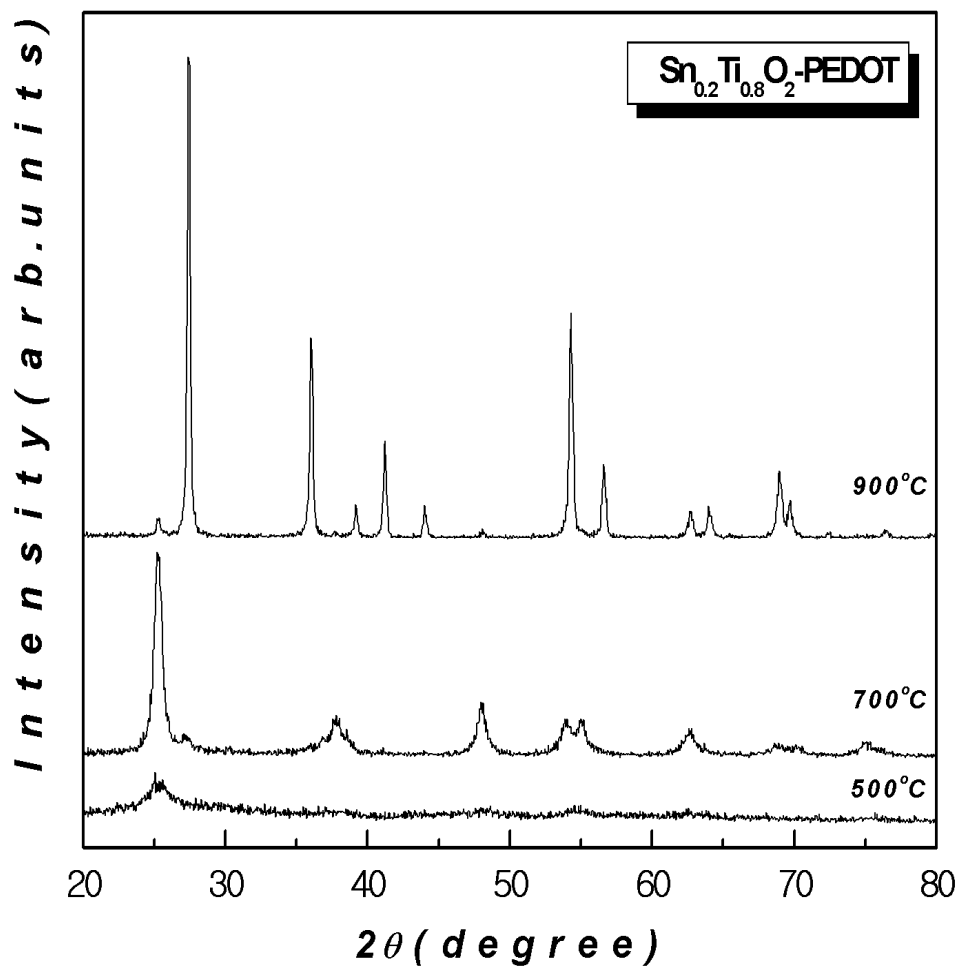


Fig. 23. X-ray diffraction patterns of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2\text{-PEDOT}$ powder after different heat treatments.

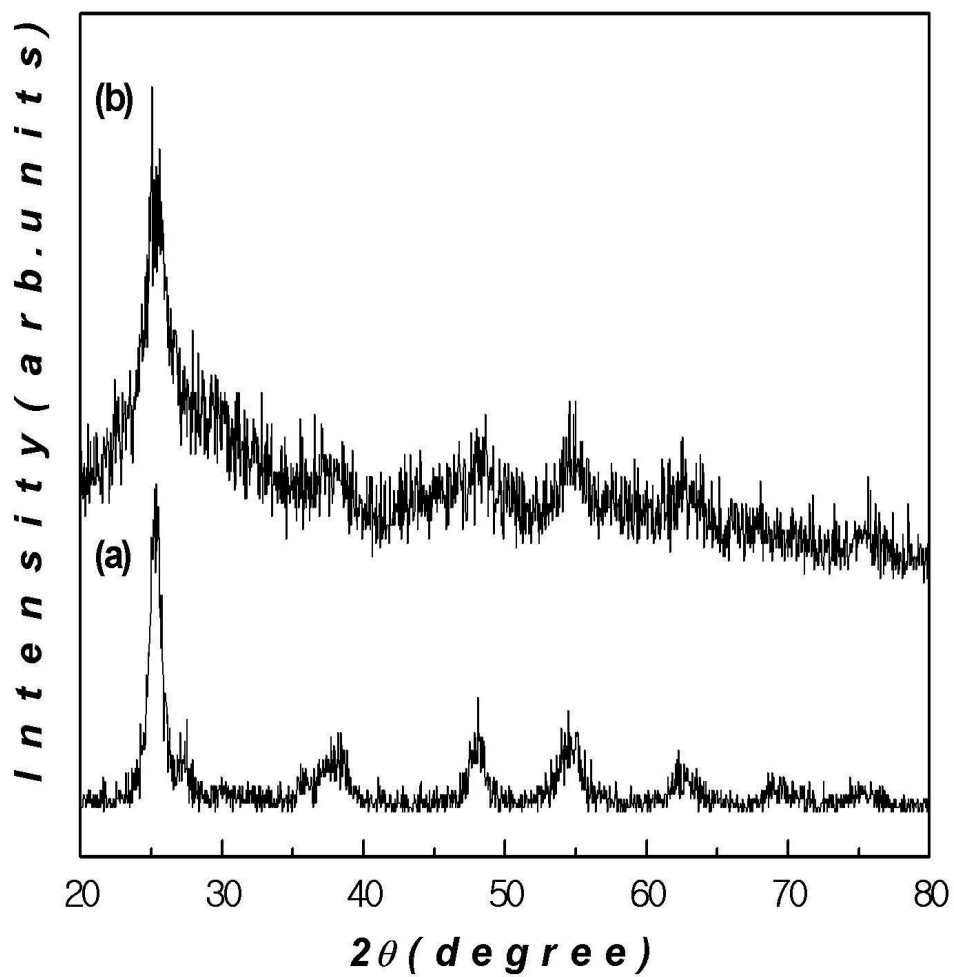


Fig. 24. X-ray diffraction patterns of (a) Sn_{0.2}Ti_{0.8}O₂ (b) Sn_{0.2}Ti_{0.8}O₂-PEDOT powders after calcined at 500 °C/1h.

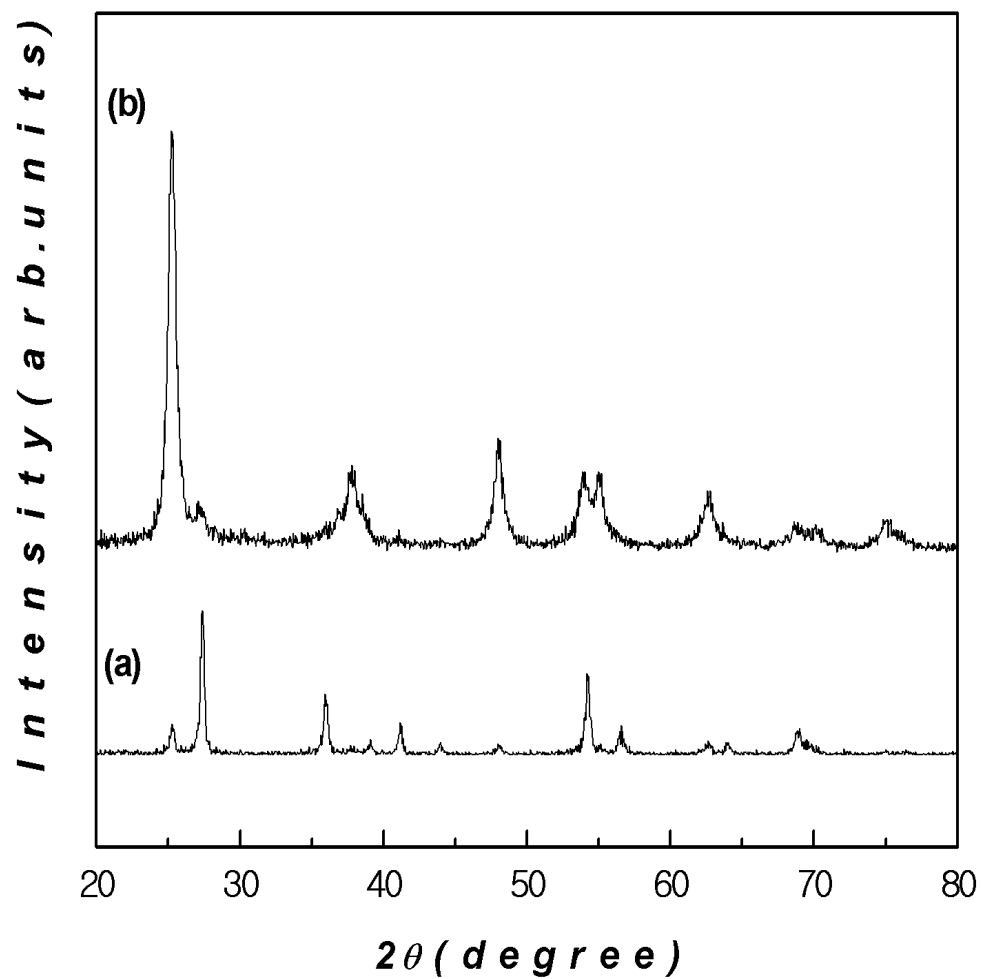


Fig. 25. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT powders after calcined at 700 °C/1h.

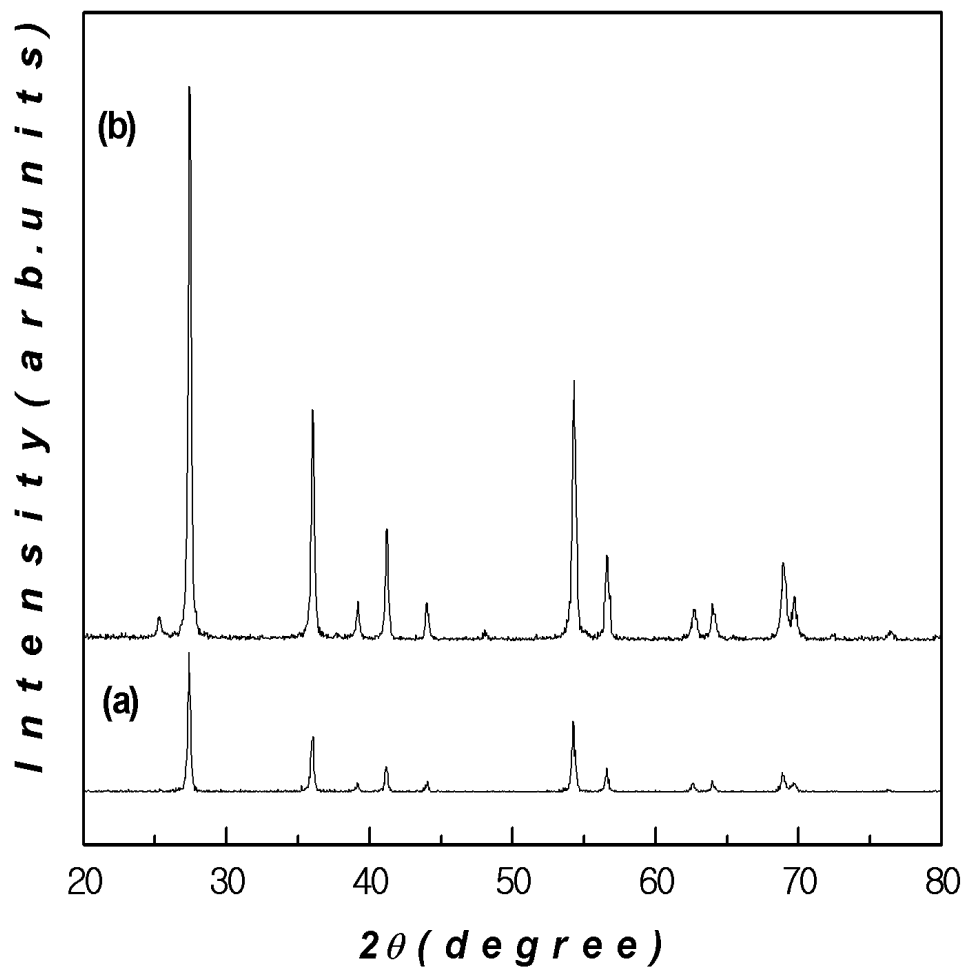


Fig. 26. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ (b) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT powders after calcined at 900 °C/1h.

(2) TEM에 의한 분말의 특성

Fig. 27은 Philips 회사의 CM12 TEM(transmission electron microscopy) 분석기로 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT 분말을 40,000 배율로 측정된 사진이다. (a)는 100 °C에서 (b)는 400 °C에서 1시간 동안 열처리한 후 측정된 사진으로 (a) 152 nm (b) 188 nm의 입자 크기를 가지며 괴상형의 모양을 나타낸다.^{25,26}

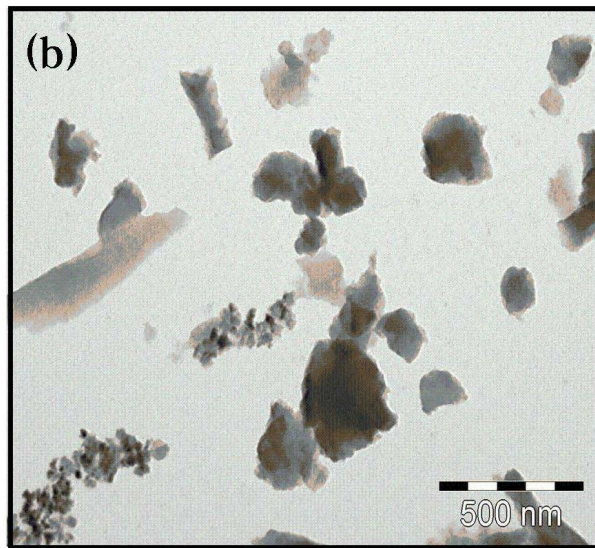
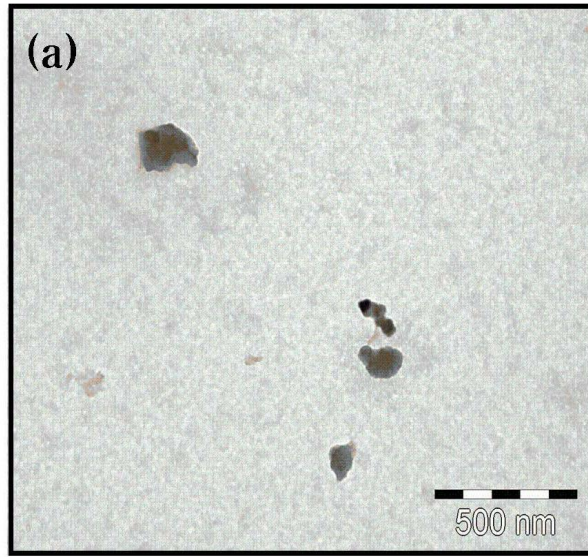


Fig. 27. TEM images of (a) $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ -PEDOT powder after calcined at (a) $100\text{ }^\circ\text{C}$ and (b) $400\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$.

IV. 결 론

졸-겔법을 이용하여 rutile 구조를 갖는 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 분말과 박막을 제조하기 위한 최적 조건을 찾고 그 구조의 변화를 분석하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ethanol과 2-propanol을 용매로 사용하고 N_2 분위기에서 안정한 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 졸 용액을 합성하였다.
2. TG/DTA의 분석 결과 $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ 겔 분말은 약 5.0 mg, $\text{Sn}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_2$ 겔 분말은 약 7.9 mg, $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 겔 분말은 약 4.2 mg의 중량 감소가 나타났다.
3. X-선 회절 실험 결과 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 분말의 경우 700 °C 이하의 온도에서는 anatase 상과 rutile 상이 존재하지만 900 °C 이상의 온도에서는 rutile 상만 나타났다. $\text{Sn}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ 분말은 900 °C부터 상분리가 나타나는 것을 확인하였다. 박막의 경우는 1100 °C 이상의 온도에서 rutile 상이 나타나기 시작했다.
4. FE-SEM의 분석 결과 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자성장이 일어나 평균입자 크기가 증가하고 입자간 연결도와 균질성이 양호하였다. 열처리된 $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) 분말의 미세구조를 관찰한 결과, Ti의 농도가 증가함에 따라 평균 입자 크기가 더 작게 관찰되었다. 이는 Sn 이온의 크기가 Ti 이온의 크기보다 크기 때문으로 보여졌다. 그리고 분말상태에서의 평균 입자 크기가 박막의 경우보다 약 100~150 nm 정도 크게 관찰되었다.

참고 문헌

1. 김태원, 최우성, 정승우, *J. Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers.*, **11** [6] 453-457 (1998).
2. Marcela M. Oliveira, Danielle C. Schnitzler and Aldo J. G. Zarbin, *J. Chem. Mater.*, **15** 1903-1909 (2003).
3. K. Zakrzewska, *Thin Solid films.*, **391** 229-238 (2001).
4. 이종훈, 박순자, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [9] 740-746 (1993).
5. G. Croft and M. J Fuller, *Br.Ceram. Soc. Trans.*, **78** [3] 52-26(1979).
6. C. Giacvazzo, H. L.Monaco, D. Viterbo, F.Scordari, G. Grill, G. Zanotti and M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford Science. Pub. (1994).
7. Shuichi Maeda and Steven P. Armes, *Chem. Mater.*, **7** 171-178 (1995).
8. Hesheng Xia and Qi Wang, *Chem. Mater.*, **14** 2158-2165 (2002).
9. 송기창, 김종휘, 성재석, *J. Hwahak Konghak.*, **35** [4] 457-462 (1997).
10. M. Henry, C. Sanchez and J. Livege, *J. Non-Cryst. Solids.*, **89** 206-216 (1987).
11. J. Lambard, C. Sanchez and C. Gerardin, *J. Sol-Gel. Sci and Tech.*, **5** 101-114 (1995).
12. T. Michael and H. Charles, *J. Non-cryst. Solids.*, **1** 48-50 (1987).
13. T. N. M. Bernards and M. J. Van Bommel, *J. Non-cryst. Solids.*, **147** 13-17 (1992).
14. Ree, Y. K, Cha, J. Chang T and Ree, M, *Langmuir.*, **16** [5] 2351-2355 (2000).

15. Youichi Shimizu and Tomohiko Murata, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [10] 2702-2704 (1997).
16. 정완영, 박정은, 강봉휘, 이덕동, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [9] 721-729 (1991).
17. Marco Alvisi and Luciana Mirengi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [1] 48-54 (2001).
18. Jun Lin, Jimmy C. Yu, D. Lo, and S. K. Lam, *J. Catal.*, **183** 368-372 (1999).
19. M. Radecka, P. Pasierb, K. Zakrzewska and M. Rekas, *Solid State Ionics.*, **119** 43-48 (1999).
20. M. Radecka, K. Zakrzewska and M. Rekas, *Sensors and Actuators B.*, **47** 194-204 (1998).
21. M. Radecka, J. Przewoznik and K. Zakrzewska, *Thin Solid Films.*, **391** 247-254 (2001).
22. H. Yamane, B. C. Yong and T. Hirai., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** 1473 (1992).
23. L. B. Kong, J. Ma, and H. Huang, *J. Alloys. Compounds.*, **336** 315-319 (2002).
24. J. R. Sambrano, L.A. Vasconcellos, J. B. L. Martins, M. R. C. Santos, E. Longo and A. Beltran, *J. Molecular. Structure.*, **629** 307-314 (2003)
25. Danielle C. Schnitzler, Michelle S. Meruvia, Ivo A. Hummelgen, and Aldo J. G. Zarbin, *Chem. Mater.*, **15** 4658-4665 (2003).
26. D. G. Rickerby and M. C. Horrillo, *NanoStructured Materials.*, **10** 357-363 (1998).

Abstract

Synthesis and Characterization of $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) by Sol-Gel Process

Hyunjung Kim

Department of Chemistry

Graduate school of

Sungshin Women's University

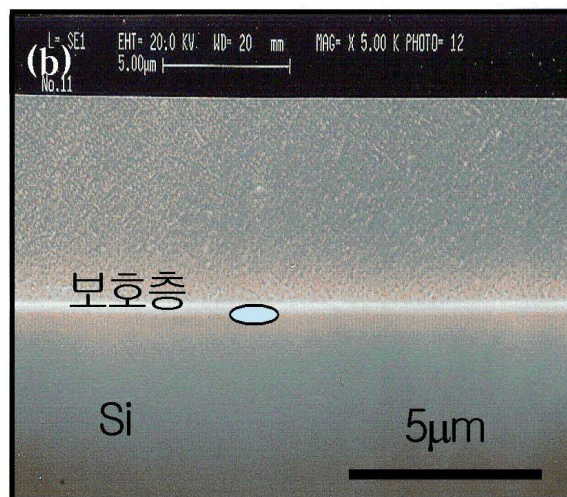
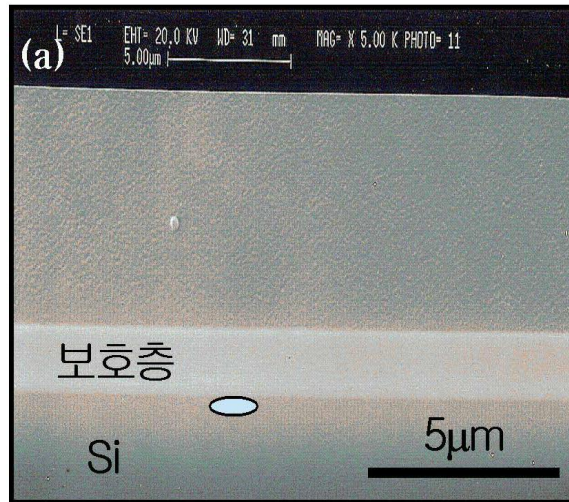
The powders and thin films of $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) were synthesized by sol-gel process. Tin(IV) bis (acetylacetonate) dichloride and titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate) solution were dissolved in ethanol and 2-propanol at room temperature. The progress of reactions were monitored by FT-IR Spectroscopy.

The obtained $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) gel powders were annealed in air with different heat treatments. The structural changes were investigated by FT-IR and XRD. The thermal analysis, particle size, structure of $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) gel powders were studied by TG/DTA, FE-SEM. The average particle size was increased as heat treatments were increasing.

The films of $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.4, 0.6$) made through the spin coating method on silicon wafer were calcined with different heat treatments. The

coated layer became dense but was not homogeneous. The phase separation was observed by TEM.

Appendices



* FE-SEM micrographs of $\text{Sn}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2$ Thin films calcined at (a) 900 °C and (b) 1100 °C/1h.

FIB를 이용하여 단면샘플을 만든 후 SEM으로 관찰한 사진으로 Au 보호층 밑에 두께 200~500 nm 정도의 TiO_2 산화물이 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다. 성분분석 결과 Au는 보호층에서 도입된 것이며 Si, Ti, O 성분이 관찰되었다. 그러나 Sn은 SEM 분해능에서는 관찰되지 않았다.