

Sol-Gel법에 의한 TiO₂ 박막의 제작과 전기적 특성에 관한 연구

논문
7-4-8

A Study on the Fabrication and the Electrical Properties of TiO₂ Thin Films by Sol-Gel Method

유도현*, 강대하**, 이능현***, 김진수#, 이덕출*
(Do-Hyun You, Dae-Ha Kang, Neung-Heon Lee, Jin-Soo Kim, Duck-Chool Lee)

Abstract

In this paper, TiO₂ thin films were fabricated by Sol-Gel method and their electrical conductivity and humidity sensing properties have been investigated. The structure of Sol can be changed by controlling for hydrolysis condition. The uniform surface of thin films was confirmed by SEM. The electrical conductivity of thin films decreased with increasing heat treatment temperature. The humidity sensing properties of thin films were good in high humidity and low frequency regions.

Key Words(중요용어) : TiO₂ Thin Films(TiO₂ 박막), Sol-Gel Method(졸겔법), Electrical Conductivity (전기전도도), Humidity Sensing Properties(습도감지 특성).

1. 서론

Sol-Gel법은 산화물 전구체(precursor)상태인 Sol상태로 부터 가수분해, 중축합반응을 거쳐 최종적으로 Gel 산화물을 합성하는 방법이며 기존의 세라믹스 합성법에 비해 보다 낮은 온도에서 다결정 세라믹스를 합성할 수 있고 고순도의 균질한 화합물을 용이하게 얻을 수 있는 특징이 있다.¹⁾

최근 전자부품이 소형, 경량화되는 추세에 따라 전자 세라믹스분야에서도 박막화가 대두되고 있는 가운데 Sol-Gel법은 dipping, spinning 및 spray법 등을 이용하여 박막의 제작이 가능하며 CVD, PVD, sputtering법등과 같은 박막제작에 비하여 장비가 복잡하지 않으면서 제작방법이 간단한 이점을 가지고 있다.²⁾

소재면에서 볼때 TiO₂물질은 물리적, 화학적으로 안정하고 굴절율, 착색을 및 반사율등이 우수한 재료로서 세라믹스 콘덴서, 압전소자, 습도센서와 가스센서분야등에 있어서 중요한 위치를 점하고 있어서 연구자들에게 많은 관심을 가지게 하였다.³⁾

본 연구에서는 Sol-Gel법에 의해 TiO₂ Sol을 합

성한 후 dipping법으로 박막을 제작하고 박막의 전기전도 특성 및 습도센서소재로의 개발을 위해 습도감지특성에 주목하였고 경시변화로 인해 생성된 Gel powder의 물성에 대해서도 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시편제작

3원도상에서 투명 Sol 영역내에 있는 Ti(O-i-C₃H₇)₄:H₂O:C₂H₅OH 비율이 1:1:8인 점을 선택하여 Sol을 제작한다. 먼저 1/2×8.00mole C₂H₅OH와 8.26mole% HCl 수용액을 혼합하여 분액깔대기속에 넣은 후 다른 비이커에 1/2×8.00mole C₂H₅OH를 평량하여 둔다. N₂ 가스가 주입되고 있는 실온의 glove box내에서 1.00mole Ti(O-i-C₃H₇)₄용액을 평량하여 미리 평량하여 둔 1/2×8.00mole C₂H₅OH와 혼합한다. glove box내에서 혼합한 용액을 분액깔대기안에 들어있는 8.26mole% HCl수용액과 1/2×8.00mole C₂H₅OH 혼합용액에 천천히 혼합하고 혼합이 끝난 후에도 잘 섞이게 교반기를 더 돌려주어 조성비가 H₂O(Ti(O-i-C₃H₇)₄)=1인 TiO₂ Sol을 제작한다. 이렇게 하여 제작된 Sol을 이용하여 dipping-withdrawing을 반복함으로써 TiO₂박막을 제작하였으며 매회 dipping이 끝난 후에도 건조, 열처리과정을 거쳐 박막을 제작하였다.

2-2. 측정

* : 인하대학교 전기공학과
** : 부산공업대학 전기과
*** : 경원대학교 전자공학과
: 한국교원대학교 기술교육과

2-2-1. TG-DTA 특성곡선 및 X-선 회절분석

온도변화에 따른 TiO₂ Gel powder의 질량변화와 상태변화를 관찰하기 위해 TG-DTA를 측정하였다.

TG-DTA측정에 사용된 powder는 H₂O/Ti(O-i-C₃H₇)₄=1인 조건으로 제작된 Sol을 분쇄하고 24시간동안 건조시켜 제작하였으며 5[°C]/[min]의 승온속도로 가열하면서 측정하였다.

X선 회절분석에 사용된 powder는 TG-DTA측정에 사용했던 powder와 같은 조건으로 제작된 것으로서 powder를 각각 50[°C], 300[°C], 400[°C], 500[°C], 600[°C], 700[°C], 800[°C] 온도에서 열처리한 다음 측정을 행하였다.

2-2-2. 동점도 측정

동점도를 측정하기 위해 日本 蕪木化學器械工業株式會社 개량형 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였다.

2-2-3. 전기전도특성

제작된 박막의 전기전도도를 측정하기 위해서 Ultra High Resistance Meter(Advantest R8340A)와 항온조(Yamato DF42)를 사용하였다. 측정 조건으로는 1[V]의 전압을 인가하였으며 측정시편은 Ti금속기판을 전극으로 하고 금속기판위에 H₂O/Ti(O-i-C₃H₇)₄=1인 조건으로 제작된 Sol을 이용하여 박막을 제작한 후 박막을 각각 500[°C], 600[°C], 700[°C]로 열처리하고 열처리한 박막위에 지름 6[mm]인 Au증착막을 대향전극으로 제작하였다.

2-2-4. 습도감지특성

습도감지특성을 측정하기 위해 항온항습조(Heraeus Vötsch HC7005)와 LF Impedance Analyzer (Hewlett Packard 4192A)를 사용하였으며 측정시편은 H₂O/Ti(O-i-C₃H₇)₄=1인 조건에서 제작된 박막을 500[°C]에서 열처리한 후 빗모양의 전극을 제작하여 상대습도가 30-90[%] 범위내에서 온도를 25[°C]로 하고 주파수를 500[Hz], 1[kHz], 5[kHz]로 하여 그 때의 정전용량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Sol-Gel법에 의해 glass기판위에 박막을 제작한 후 SEM관찰에 의한 박막의 표면상태를 사진 1에 나타내었다. 그림에서 TiO₂ 박막의 표면은 균일한 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

Ti(O-i-C₃H₇)₄, C₂H₅OH, H₂O를 각각 일정한 조성비로 혼합시켜 제작된 Sol 및 Gel영역을 그림 1

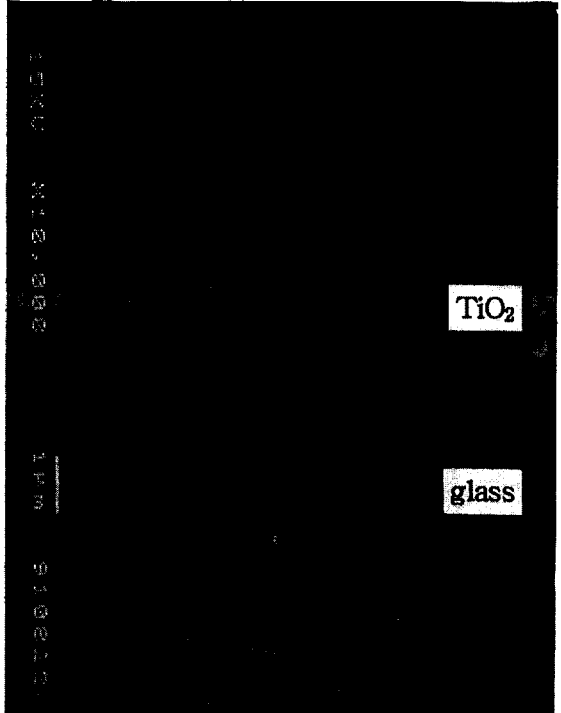


사진 1 박막표면의 전자주사현미경 사진.

Photo. 1 Scanning electron microscope on surface of thin films.

에 나타내었다.

그림 1로 부터 알 수 있는 바와 같이 조성비를 변화시키에 따라서 특정 영역에서 Sol 및 Gel이 생성됨을 알았다. 일정비율로 혼합된 Sol에는 투명 Sol과 현탁 Sol이 있는데 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 투명 Sol이 생성되고 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 많은 경우에는 현탁 Sol이 생성된다. 이와 같은 Sol의 생성은 TiO₂입자의 응집 또는 콜로이드분산에 의해 발생한다고 생각되어진다.⁴⁾

시간이 경과함에 따라서 각각의 조성비에 대한 동점도의 변화를 그림 2에 나타낸다. 그림 1에서 C₃H₇OH양을 무시한 Ti(O-i-C₃H₇)₄에 대한 H₂O의 비를 $\gamma = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$ 라 하면 Ti(O-i-C₃H₇)₄:H₂O:C₂H₅OH의 비가 1:1:8 (이하 $\gamma=1$)인 Sol, 1:2:17 ($\gamma=2$)인 Sol 및 1:7:12 ($\gamma=7$)인 Sol은 각자 서로 다른 동점도 변화과정을 갖는다. $\gamma=1$, $\gamma=2$ 인 점에서는 $\gamma=7$ 인 점도에 비해 낮은 점도상태를 유지하다가 어떤 시점에서 점도가 급격히 증가하여 투명 또는 약간 현탁한 Gel상태를 거쳐 최종적으로는 크랙이 무수히 있는 건조 Gel이 된다. 이

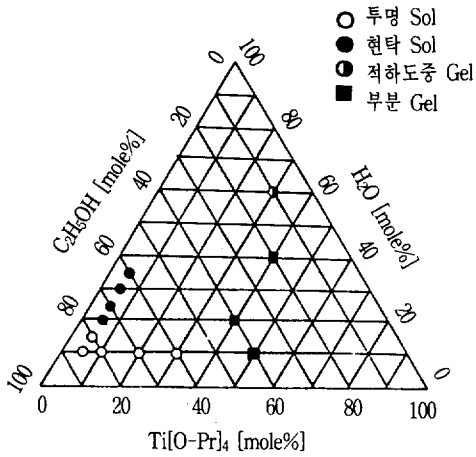


그림 1. $Ti(O-i-C_3H_7)_4-H_2O-C_2H_5OH$ 계의 Sol-Gel 영역도.
 Fig. 1. Sol-Gel region diagram in $Ti(O-i-C_3H_7)_4-H_2O-C_2H_5OH$ system.

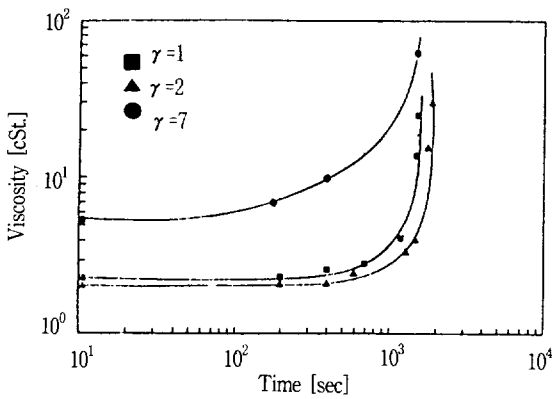


그림 2. Sol의 시간에 따른 동점도 변화 곡선.
 Fig. 2. Viscosity variation curves of Sol with time.

현상은 직쇄상 Sol구조가 시간이 경과함에 따라 망목상 Gel 구조로 되는 것이라 볼 수 있다. 또한 $\gamma = 7$ 인 점에서는 점도의 급격한 변화없이 장시간에 걸쳐 Sol상태로 존재한 후 최종적으로는 망목상이 아닌 괴상 Gel이 된다.

TiO_2 Gel powder의 TG-DTA특성곡선을 그림 3에 나타내었다. DTA특성곡선은 $100[^\circ C]$ 부근에서 흡열현상이 확인되었는데 이는 C_2H_5OH, H_2O 와 같은 용매의 증발에 의한 것이라 보여지며 $270[^\circ C]$ 부근의 peak는 C_2H_5OH 의 연소에 의한 발열현상에 의해 나타나는 것이며 $370[^\circ C]$ 부근의 발열현상은 R기의 산화연소에 의한 것이라고 생각되어 진다.

TGA특성곡선은 DTA peak와 거의 같은 온도

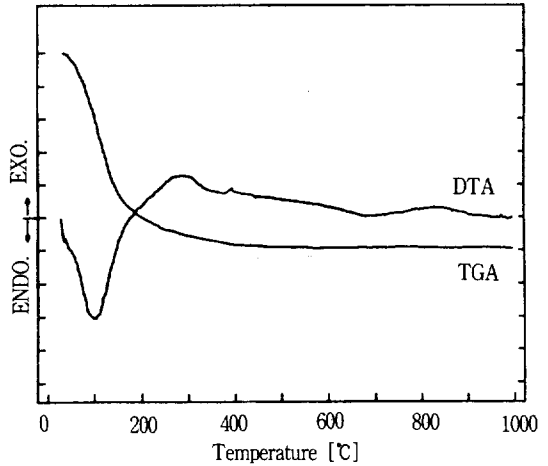


그림 3. Gel powder의 TG-DTA특성 곡선.
 Fig. 3. TG-DTA curves of Gel powders.

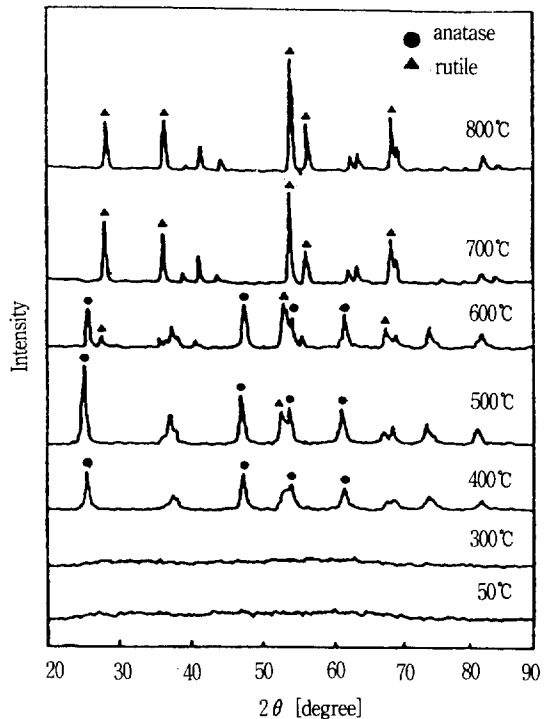


그림 4. Gel powder의 X선 회절 형태.
 Fig. 4. XRD patterns of Gel powders.

에서 중량감소가 확인되었는데 중량감소의 원인으로는 C_2H_5OH 의 발열에 의한 것이 가장 크며, R기의 산화연소 peak가 나타난 온도이상에서는 중량

감소가 거의 확인되지 않았다.⁴⁾

그림 4는 Gel powder의 결정구조를 측정하기 위해 X선회절분석을 한 것으로서 열처리온도가 50 [°C]에서 300[°C]까지는 amorphous상으로 존재하다가 400[°C]부터 anatase상이 확인되면서 결정화하기 시작하여 500[°C]에서는 전부 amorphous상에서 anatase상으로 상전이하였으며 일부 rutile상이 보이기 시작하면서 상전이하하여 700[°C] 이상부터는 전부 rutile상으로 존재하고 있음을 알 수 있다.⁵⁾

또한 열처리온도가 높게 됨에 따라 입자가 결정화되기 시작하며 이로 인해서 peak는 예리하게 되고 강도는 강하게 되는 것을 알 수 있다.⁶⁾

그림 5는 열처리온도변화에 따른 시편의 전기전도도-온도특성을 나타내었다. 일반적으로 전기전도도는

$$\alpha = \frac{I \cdot d}{V \cdot S}$$

여기서 α : 전기전도도, I : 측정전류
 V : 인가전압 d : 박막의 두께
 S : 전극의 면적

인 관계⁷⁾에 의해 구할 수 있다. 그림 5의 결과로부터 온도가 증가할수록 전기전도도는 증가하고 있음을 알 수 있으며 이는 TiO가 n형 반도체로서 온도증가에 대하여 저항이 거의 직선적으로 감소하는 것으로 추정된다. 또한 열처리온도가 증가함에 따라 전기전도도는 감소하고 있는데 이러한 현상을 첫째로 열처리를 함으로써 OH기, R기 등과 같은 잔류유기물의 제거로 인한 불순물 영향의 감소로 인한 것이며 둘째로 고온 열처리에 의한 격자결합의 감소로 인하여 전도전자가 감소하기 때문이라 사료된다.⁸⁾

주파수변화에 따른 시편의 정전용량-습도특성을 그림 6에 나타내었다. 습도감지특성이 확인되는 부근부터 정전용량의 증가가 확인되었는데 그 원인으로서는 시편표면상에 흡착된 수분이 해리되어 H⁺, OH⁻로 되는데 OH⁻는 금속이온위에, H⁺는 산소이온위에 각각 화학결합하여 수산표면기를 형성한다. 이때 흡착된 수분의 양이 증가할수록 해리되는 H⁺, OH⁻ 양이 증가함으로써 정전용량은 증가하고 있다. 또한 각각의 상대습도에서 볼때 주파수가 고주파영역으로 갈수록 정전용량은 감소하고 있음을 알 수 있는데 이는 시편표면상에 물분자가 흡착되어 수소결합을 이루고 또한 수소결합으로 인해 재배열을 이루어 분극을 일으킨다. 이때 물의 분극을 완화시키는데는 어느 정도 시간이 소요되는데 주파수가 낮은 경우에는 분극이 전계의 변화 방향에 따라 재배열되기 때문에 유전율의 상승으

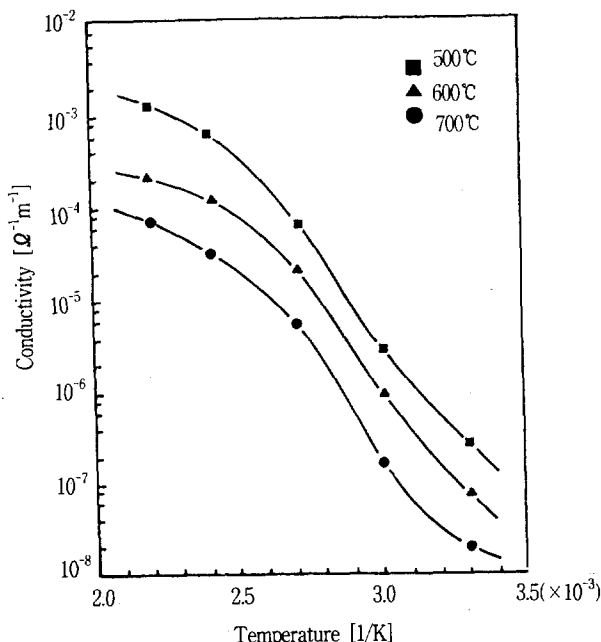


그림 5. 전기전도도-온도특성의 열처리온도 의존성.

Fig. 5. Dependence of heat treatment temperature on conductivity-temperature.

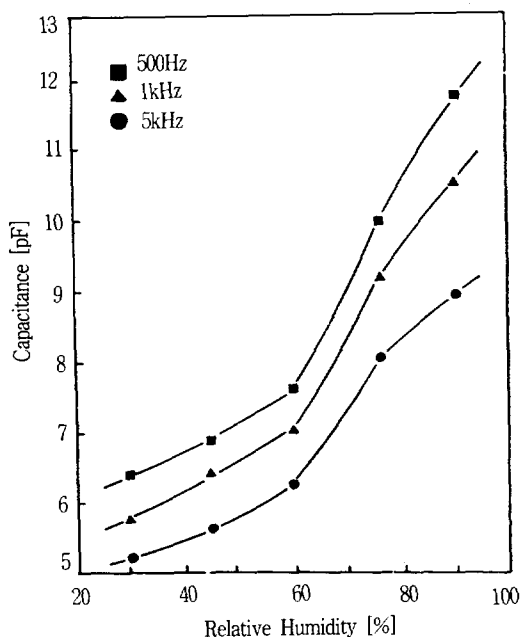


그림 6. 정전용량-상대습도특성의 주파수 의존성.
 Fig. 6. Dependence of frequency on capacitance-relative humidity.

로 인하여 정전용량이 증가하지만 주파수가 높아짐에 따라 분극이 전기변화방향을 따라가지 못하기 때문에 유전율 감소로 인하여 정전용량이 감소하는 것이다.⁹⁾

4. 결 론

본 연구에서는 Sol-Gel법에 의해 금속 alkoxide인 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 를 이용하여 Gel powder를 합성한 후 powder의 물성에 대해 측정하고 박막을 제작하여 박막의 전기전도특성 및 습도감지특성에 대해 측정한 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. Sol 상태는 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 투명 Sol이 생성되고 많은 경우에는 현탁 Sol이 생성된다.
2. TiO_2 Gel powder의 DTA특성곡선은 100[$^{\circ}C$] 부근에서 용매의 증발로 인한 흡열현상, 270[$^{\circ}C$] 부근에서는 용매의 연소로 인한 발열현상, 370[$^{\circ}C$]부근에서는 R기의 산화연소에 의한 발열현상이 확인되었다. 또한 TGA특성곡선은 DTA peak와 거의 같은 온도에서 중량감소가 확인되었다.
3. Gel powder의 결정구조는 열처리온도가 50[$^{\circ}C$]에서 300[$^{\circ}C$]까지 amorphous상으로 존재하다가 400[$^{\circ}C$]부터 anatase상으로 전이하여 500[$^{\circ}C$]에서는 전부 anatase상을 나타냈으며 일부 rutile상이 보이기 시작하여 700[$^{\circ}C$] 이상부터는 전부 rutile상으로 존재하고 있음을 알 수 있다.
4. 전기전도도는 온도가 증가할수록, 열처리온도가 감소할수록 증가하였다.
5. 습도감지특성에 대해서는 고습도 영역과 저주파 영역으로 갈수록 감습특성이 향상되었다.

※ 본 연구는 1993년도 인하대학교 교내 연구비 지원으로 수행되었으며 Sol-Gel법 기술은 일본 Akita대학에서 익혀온 기술로서 본 연구실에도 장치를 개량, 제작하도록 협조하여 준 吉村 교수님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 作花 濟夫: "ゾル-ゲル法の科學", アグネ承風社, pp.4-27(1988).
2. 尾崎 義治: "粒子から進化するセラミックス", 日本の科學と技術, 日本科學技術振興團, pp.43-51(1984).
3. M.Sakamoto: "我的生活と TiO_2 ", セラミックス, Vol.21, No.4, pp.312-324(1986).
4. N.Yoshimura, S. Sato, M. Itoi and H.Taguchi: "Electrical Properties of TiO_2 Thin Film Prepared by Sol-Gel Method", T.IEE Japan, Vol. 111-A, No.2, pp.117-122(1991).
5. S.H.Hyun and Y.M.Choi: "Characteristics of Aluina-Supported TiO_2 Composite Ultrafiltration Membranes Prepared by the Sol-Gel Method", Journal of Korean Ceramic Society, Vol.29, No.2, pp.107-118(1992).
6. H.Ishizawa, O.Sakurai, N.Mizutani and M.Kato: "Preparation and Formation Mechanism of TiO_2 Fine Particles by Spray Pyrolysis of Metal Alkoxide", Yogyo-Kyokai-Shi, Vol.93, No.7(1985).
7. 小林 春洋, 細川 直吉: "薄膜技術入門", 総合電子出版社, pp.150-152(1992).
8. H.Yangida and M.Takada: "Electric Material for Ceramics", Gihodo Co., pp.81-91(1983).
9. 鳳誠三郎外: "誘電體現象論", 電氣學會, pp.120-121(1983).