

Sol-Gel 법에 의한 TiO_2 박막의 제조 및 물성에 관한 연구

A study on the fabrication and the properties of TiO_2 thin films by Sol-Gel Method

유 도현*0 김 진수**** 강 대하*** 김 용혁** 이 덕출*

D. H. You*0 J. S. Kim**** D. H. Kang*** Y. H. Kim** D. C. Lee*

*인하대 전기공학과 **경원전문대 전기과 ***부산공업대 전기과 ****교원대 기술교육과

*Dept. of Electrical Eng. Inha Univ. **Dept. of Electrical Eng. Kyungwon Industrial Col.
Dept. of Electrical Eng. Pusan Industrial Col. *Dept. of Technical Education, Korea
National Univ. of Education

ABSTRACT

In this study, TiO_2 thin films are fabricated by Sol-Gel method and dielectric, electric and humidity sensing properties have been investigated.

The structure of Sol can be changed by controlling for hydrolysis reaction condition. The uniformity of the surface on TiO_2 thin films is confirmed by SEM.

The permittivity of TiO_2 thin films increases according to heat treatment temperature, whereas the conductivity of TiO_2 thin films decreases according to heat treatment temperature.

As the results of measuring humidity sensing properties of TiO_2 thin films fabricated as humidity sensor, it is confirmed to have good humidity sensing properties in high humidity and low frequency.

1. 서 론

세라믹스의 일종으로서 금속 alkoxide중의 TiO_2 는 물리적, 화학적으로 안정하고 굴절율과 착색율, 반사율등이 큰 우수한 세라믹스재료로서 사용되고 있다. 이와같은 금속 alkoxide는 가수

분해에 의해 미립 또는 입자정도에서 균일한 세라믹스의 합성이 가능하다. 최근 금속 alkoxide를 이용한 세라믹스 합성법인 Sol-Gel법은 콜로이드 또는 전구체(前驅體)로서 Sol을 제조한 후 건조, 열처리과정을 거쳐 세라믹스분말을 합성하는 방법이다. 그래서 원료상태가 Sol 또는 Gel상태로 되기 때문에 성형, 가공에 있어서 자유도가 증가하고 고상반응법에서는 실현할 수 없었던 세라믹스를 제조할 수 있다. Sol-Gel법을 이용한 dipping법에 의해 용이하게 세라믹스 박막을 생성할 수 있고, 1회의 dipping에서 얻어지는 TiO_2 박막의 두께는 비교적 두껍기 때문에 dipping횟수가 늘어남에 따라 막두께를 증가시킬 수 있는 이점이 있다.

본 연구에서는 Sol-Gel법에 의해 TiO_2 박막을 제조한 후 박막에 대한 유전적 특성과 전기적 특성에 대해 검토하였고 습도센서로의 응용을 위해 습도감지특성에 대해서도 측정하였다.

2. 시 편의 제조

실험에서 사용한 시약은 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ (이하 TIPT), C_2H_5OH , H_2O , HCl 을 사용하였으며 시편의 제조방법은 다음과 같다. 3원도의 비율에 따라 전자천평을 사용하여 평량한 에탄올과 8.26mol% HCl 수용액을 혼합한 후 HCl 수용액과 에탄올이 혼합된 용액을 분액여두속에 넣는다. 또 다른 에

탄올을 평량한 후 N₂ 가스가 주입되고 있는 실온의 glove box내에서 에탄올만 들어있는 비이커안에 TIPT용액을 혼합한 다음 분액여두안에 있는 HCl수용액과 에탄올을 천천히 혼합하고 혼합이 끝난 후에도 교반기를 더 돌려주어 잘 섞이게 한다. 이상 Sol 합성에 이르는 제조공정도를 그림 1에 나타냈다.

이렇게 하여 만든 Sol을 알루미늄, Ti금속기판 위에 박막을 제조하는 방법으로써 dipping법을 채택하였다. dipping-withdrawing을 거듭한 후 건조하여 TiO₂ Gel막을 제조한 후 열처리 하여 TiO₂ 박막을 제조하였다.

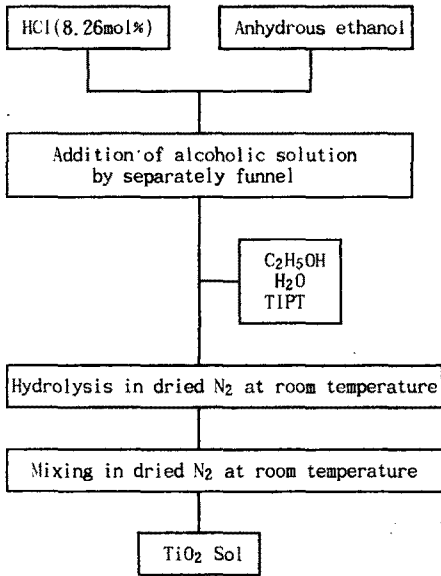


그림 1. TiO₂ Sol 제조과정의 흐름도
Fig. 1. Flow chart of TiO₂ Sol process

3. 측정 방법

본 연구는 유전적 특성으로서 박막의 비유전율을 측정하였다. 유전율의 온도의존성을 측정하기 위해서 LF Impedance Analyzer (Hewlett Packard 4192A)와 항온조 (Yamato DF42)를 사용하여 측정하였고 전기적 특성을 측정하기 위하여 Resistance Meter (Advantest R8340A)와 항온조를 사용하였다.

비유전율과 도전을 측정시료는 그림 2에 표시한 것처럼 Ti금속기판을 전극으로 하였고 대향전극(對向電極)은 Au증착막으로 했다. 측정시료는 $\gamma=1$ 인 조건에서 제조된 박막을 사용하였다.

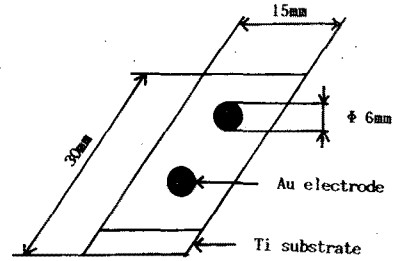


그림 2. 비유전율과 도전을 측정의 전극형태
Fig. 2. Electrode shape for permittivity and conductivity measurement

또한 습도감지특성을 측정하기 위해 항온항습조 (Heraeus Vötsch HC7005)와 LF Impedance Analyzer (Hewlett Packard 4192A)를 사용하였으며 습도센서의 전극형태는 그림 3에 표시한 것과 같은 형태로서 알루미늄기판위에 $\gamma=1$ 인 조건에서 제조된 박막을 사용하였다.

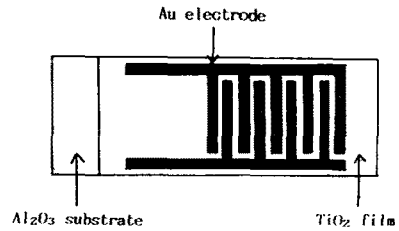


그림 3. 습도센서의 전극형태
Fig. 3. Electrode shape of humidity sensor

4. 결과 및 고찰

Sol-Gel법에 의해 glass 기판위에 박막을 제조하였으며 그 박막의 유무와 표면상태를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 TiO₂ 박막은 SEM관찰에 의해 박막의 표면은 대단히 균일한 구조를 가지고 있음을 알았다.

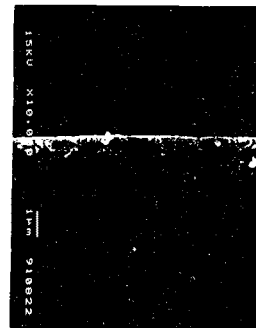


그림 4. TiO₂ 박막표면의 전자주사현미경 사진
Fig. 4. Scanning electron microscope of surface on TiO₂ thin film

TIPT, C₂H₅OH, H₂O를 반응시킨 경우의 Sol 및 Gel상태를 표시한 3원도 (三元圖)를 그림 5에 나타내었다.

3원도로 부터 알 수 있는 바와 같이 특정 영역에 있어서 Sol 및 Gel이 생성됨을 알았다. 그림 5에서와 같이 일정비율로 혼합된 Sol에는 투명 Sol과 현탁 Sol이 있다. 가수분해에 필요로 하는 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 투명 Sol이 생성되고 가수분해에 필요한 물의 양이 많은 경우에는 현탁 Sol이 생성된다. 이 Sol은 TiO₂입자의 응집 또는 콜로이드 분산에 의해 발생한다고 생각되어 진다.

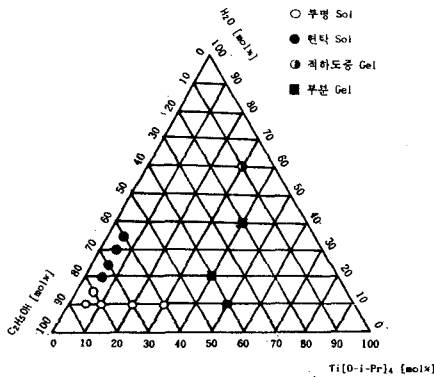


그림 5. TIPT-H₂O-C₂H₅OH계에서 Sol-Gel 영역을 표시한 3원도
Fig. 5. Diagram for Sol-Gel region in TIPT-H₂O-C₂H₅OH system

시간과 H₂O/TIPT(γ)비에 따른 동점도(動粘度)의 변화에 대해 알아보면, TIPT:H₂O:C₂H₅OH의 비가 3원도상에서 알 수 있듯이 1:1:8(이하 $\gamma=1$)인 Sol과 1:2:17(이하 $\gamma=2$)인 Sol 그리고 1:7:12(이하 $\gamma=7$)의 Sol은 각각 서로 다른 건조과정을 갖는다. 여기서 시간에 따른 동점도(動粘度)의 변화를 그림 6에 나타냈다. $\gamma=1$, $\gamma=2$ 인 점에서는 점도가 어떤 시점에서 급격히 증가하여 투명 또는 약간 현탁한 Gel로 되고 최종적으로는 crack이 무수히 있는 건조 Gel로 된다. 또한 $\gamma=7$ 인 점에서는 점도의 급격한 변화없이 장시간에 걸쳐 Sol상태로 존재하고 최종적으로는 괴상(塊狀) Gel이 된다.

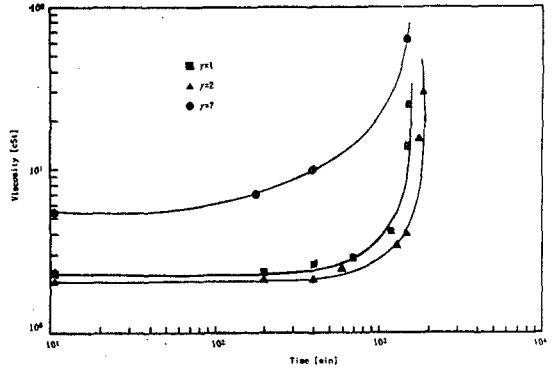


그림 6. TiO₂ Sol의 시간에 따른 동점도변화
Fig. 6. Changes in viscosity of TiO₂ Sol with increasing time

그림 7은 시편을 500°C, 600°C, 700°C로 열처리하였을때, $\gamma=1$ 인 TiO₂ film의 비유전율에 대한 온도의존성을 측정하였다. 온도가 올라갈수록 정전용량이 증가함과 동시에 비유전율이 증가함을 알 수 있다. 또한 열처리온도가 증가함에 따라서 시편의 밀도가 증가하고 그로 인해 비유전율이 증가함을 나타내고 있다.

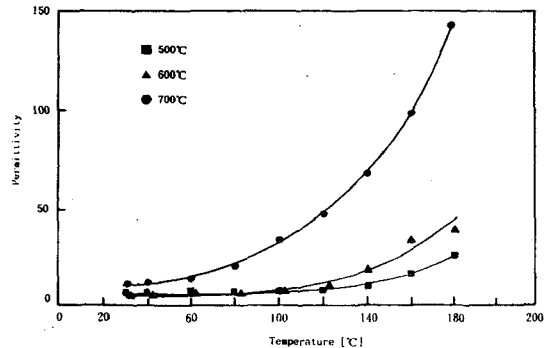


그림 7. TiO₂ film의 비유전율에 대한 온도의존성 ($\gamma=1$)
Fig. 7. Temperature dependence of permittivity on TiO₂ film ($\gamma=1$)

그림 8은 열처리온도가 증가함에 따라서 박막의 도전율이 감소하는데 그 원인으로는 첫째로 열처리에 의한 OH기, R기등과 같은 잔류유기물의 제거로 인해 불순물의 전도가 감소하고, 둘째로 고온열처리에 의한 격자결함의 감소로 인해 전도전자가 감소한다고 생각되어 진다.

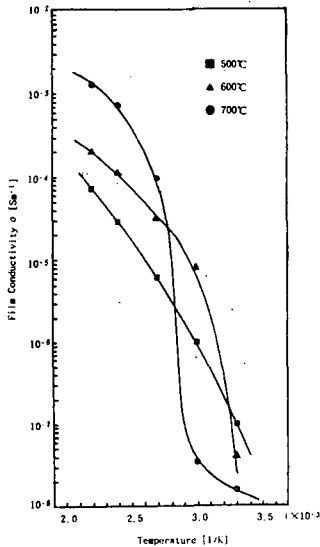


그림 8. TiO₂ film의 도전율에 대한 온도의존성 ($\gamma=1$)
 Fig. 8. Temperature dependence of conductivity on TiO₂ film ($\gamma=1$)

그림 9는 $\gamma=1$ 인 조건에서 제조된 박막의 습도 감지특성에 대해 측정된 것으로서 습도감지특성이 확인되는 부근부터 정전용량의 증가가 확인되었는데 이는 센서표면상에 흡착된 H₂O, OH⁻ 등의 쌍극자모멘트에 의한 것이라고 생각되어진다. 또한, 상대습도에 따라서 주파수변화에 대한 정전용량의 변화는 고주파로 갈수록 정전용량은 감소하고 있는데 이는 물의 분극도가 감소하기 때문이라고 추측된다.

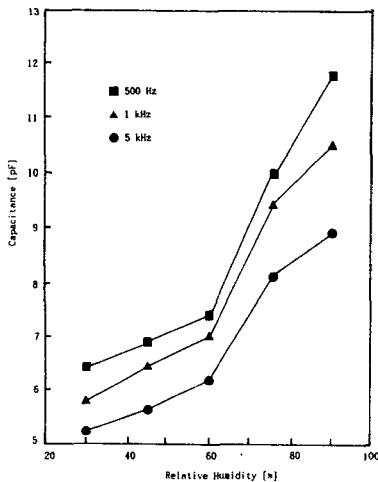


그림 9. 정전용량형 습도센서의 주파수의존성 (T=25°C)
 Fig. 9. Frequency dependence of capacitive humidity sensor (T=25°C)

5. 결 론

본 연구에서는 안정한 산화물로서 전기적으로는 n형 반도체의 성격을 띤 TiO₂ 박막을 Sol-Gel 법을 이용하여 제조하였으며 박막의 유전적, 전기적 및 습도감지특성에 대해 검토하였다.

- (1) Sol-Gel법에 의하여 제조된 TiO₂ 박막은 SEM관찰에 의하여 막의 표면은 대단히 균일함을 알았다.
- (2) 박막의 비유전율은 열처리온도가 증가함에 따라 증가함을 확인할 수 있었다.
- (3) 열처리온도가 증가함에 따라서 박막의 도전율은 감소함을 나타내었다.
- (4) TiO₂ 박막의 습도감지특성에 관해서는 고습도 영역과 저주파 영역에서 특성이 우수함을 알 수 있었다.

6. 참고 문헌

1. 佐藤 茂樹, "ゾル-겔法によって作製されたTiO₂薄膜の電氣的特性", T. IEE Japan, Vol.111-A, No.2, pp.117-122 (1991)
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. 江副 正信 他, "ゾル-겔法による酸化チタン多結晶配向膜の調整", 日本セラミックス協會技術論文誌, 95, (12), p.1207 (1987)
4. 作花 濟夫, "ゾル-겔法の科學", アグネ承風社 (1988)
5. 衫原 孝志 他, "高分子電解質膜を用いた濕度センサ", 센サ技術, No.7, pp.41-44 (1983)
6. 大野 正善, "ゾル-겔法による乾燥と乾燥過程の乾燥ゲル構造への影響", 日本セラミックス協會技術論文誌, Vol.94, No.7, pp.646-649 (1986)