

TiO₂-Nb₂O₅ 박막형 습도센서의 개발에 관한 연구(I)

진 윤영* 유 도현* 김 영봉** 강 대하*** 조 기신**** 신 테현**** 이 덕출*
* 인하대 전기공학과 ** 인하공전 전기과 *** 부산공업대 전기과 **** 유한전문대 전기과

A Study on the Development of TiO₂-Nb₂O₅ Thin Film Type Humidity Sensors(I)

Y.Y.Jin* D.H.You* Y.B.Kim** D.H.Kang*** K.S.Cho**** T.H.Shin**** D.C.Lee*
* Dept. of Electrical Eng. Inha Univ. ** Dept. of Electrical Eng. Inha Tech. Junior Col.
*** Dept. of Electrical Eng. Pusan National University of Technology
**** Dept. of Electrical Eng. Yuhan Junior Col.

ABSTRACT

TiO₂-Nb₂O₅ thin films are fabricated by Sol-Gel method and their electrical properties have been investigated.

The crystalline form is amorphous under 400°C and is anatase over 500°C.

The surface conductivity of films is higher that of 500°C than that of 600°C.

1. 서 론

Sol-Gel법이란 산화물 전구체(precursor)상태인 Sol상태로부터 가수분해, 중축합반응을 거쳐 최종적으로 Gel 산화물을 합성하는 방법으로 기존의 세라믹 합성법에 비해 보다 낮은 온도에서 다결정 세라믹의 합성이 가능하고 고순도의 균질한 화합물을 용이하게 얻을 수 있는 특징이 있다.

이와 같은 이점을 지닌 Sol-Gel법은 dipping, spinning 및 spray법 등을 이용하여 박막의 제작이 가능한데 특히 이와같은 기법은 CVD, PVD, sputtering법등과 같은 박막 제작기법에 비하여 장비가 복잡하지 않으면서 제작기법이 간단한 이점을 가지고 있다.))

최근에는 일상생활에서 뿐만 아니라 산업분야에 이르기 까지 습도제어의 필요성이 점차 증대되고 있는 가운데 습도센서는 넓은 습도범위에서 정밀하고 안정하게 측정해야 하기 때문에 이와 같은 조건을 만족시키는 높은 신뢰도를 갖는 습도센서에 대한 연구가 행해지고 있으며 습도제어에 의한 시스템에 대해서도 연구가 진행되고 있다.

특히 습도센서 소재면에서 볼때 TiO₂는 물리적, 화학적으로 안정하고 굴절율과 착색율, 반사율등이 우수한 재료로서 세라믹 콘덴서, 압전소자, 습도센서와 가스센서분야등에 있어서 중요한 위치를 점하고 있다.))

본 연구에서는 Sol-Gel법을 이용하여 금속 alkoxide인 Ti(OC₂H₅)₄에 Nb(OC₂H₅)₅를 첨가하여 세라믹 박막을 제작한 후 박막의 물리적, 전기적 특성에 대해 측정하였으며 습도센서로서의 응용을 위해 습도감지특성에 대해서 측정하였다.

2. 제작방법

2-1. Sol의 제작방법

본 실험에서 사용한 시약은 Ti(OC₂H₅)₄, Nb(OC₂H₅)₅, C₂H₅OH, H₂O, HCl를 사용하였으며 제조회사는 각각 High Purity Chemicals(Japan), Rare Metallic Co.(Japan), Hayman Limited(England) Tedia Company(U.S.A)이다.

Sol의 제작방법은 다음과 같다. 3원도의 비율에 따라 1/2×1.53mole C₂H₅OH와 8.26mol% HCl수용액을 적정 비율로 혼합하여 분액여두속에 넣고 또 다른 1/2×1.53 mole C₂H₅OH를 평량한다. N₂ 가스가 주입되고 있는 실온의 glove box내에서 Ti(OC₂H₅)₄용액을 평량하여 1/2×1.53mole C₂H₅OH와 혼합한 다음 분액여두 안에 들어있는 HCl수용액과 1/2×1.53 mole C₂H₅OH 혼합용액에 천천히 혼합하고 혼합이 끝난 후에도 잘 섞이게 교반기를 더 돌려주어 0.09mole TiO₂ Sol을 제작한다.

한편 glove box내에서 0.01mole Nb(OC₂H₅)₅와 0.01 mole C₂H₅OH를 혼합하여 0.01 mole Nb₂O₅ Sol을 제작한다.

이렇게 하여 제작된 0.01mole Nb₂O₅ Sol을 0.09 mole TiO₂ Sol에 교반기로 돌려 주면서 혼합함으로써 0.09 mole TiO₂-0.01 mole Nb₂O₅ Sol을 제작했다.

2-2. 박막의 제작방법

제작된 Sol을 이용하여 dipping-withdrawing을 반복하여 TiO₂-Nb₂O₅ Gel막을 제작하였으며 매회 dipping이 끝난 후에는 건조, 열처리과정을 행하였다.

이상 박막의 제작 과정을 그림 1에 나타냈다.

3. 측정방법

TiO₂-Nb₂O₅ powder의 결정구조를 알아보기 위해 TiO₂-Nb₂O₅ Sol을 Gel화시켜 분쇄한 후 50°C 건조기에서 48시간동안 건조시키고 각각 raw material, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C의 온도에서 열처리한 다음 X선회절측정을 행하였다.

또한 제작된 박막의 전기전도도를 측정하기 위해 Electronic Picoammeter와 DC power supply를 사용하였다. 측정조건으로는 5V/mm인 전계를 인가하여 전기전도도를 측정하였다.

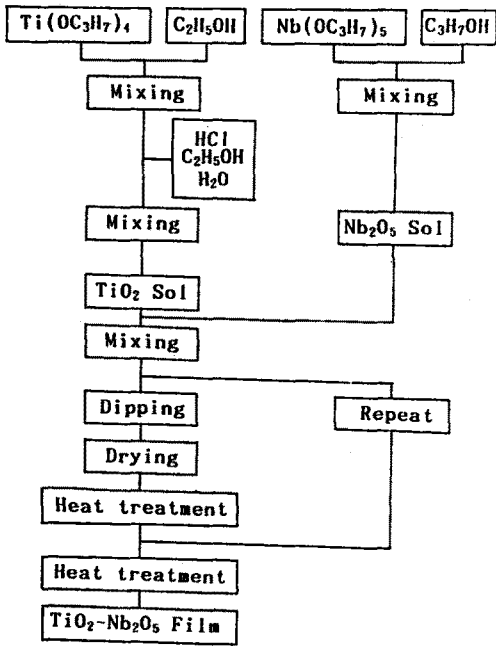


그림 1. $TiO_2-Nb_2O_5$ film의 제작 공정도
 Fig. 1. Fabrication process diagram of $TiO_2-Nb_2O_5$ films

4. 결과 및 고찰

그림 2는 시간에 따른 점도변화에 대해 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 초기에는 다소 높은 점도 상태를 유지하다가 약 10시간후 부터 급격히 점도가 증가하여 최종적으로는 기상 Gel 이 됨을 보이고 있다.

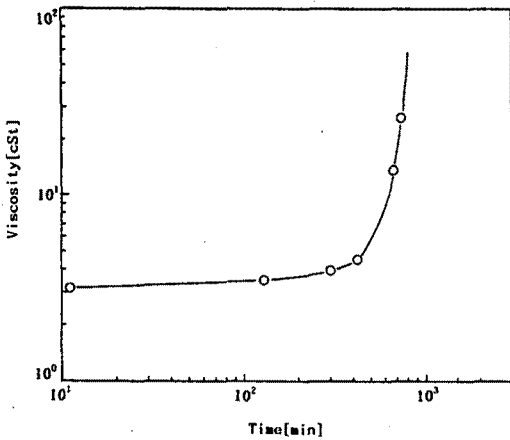


그림 2. $TiO_2-Nb_2O_5$ 의 시간에 따른 동점도 변화
 Fig. 2. Changes in Viscosity of $TiO_2-Nb_2O_5$ Sol with time

그림 3은 $TiO_2-Nb_2O_5$ Gel Powder에 대한 X선회절측정 결과로서 50℃부터 400℃까지는 amorphous상태를 유지하다가 500℃이상부터는 anatase형 peak가 보이면서 결정화가 이루어짐을 알 수 있다.

또한 Nb_2O_5 의 회절 peak는 확인 할 수 없었는데 이는 Nb_2O_5 중의 Nb^{5+} 가 TiO_2 중의 Ti^{4+} 에 고용되었기 때문이라고 생각된다.

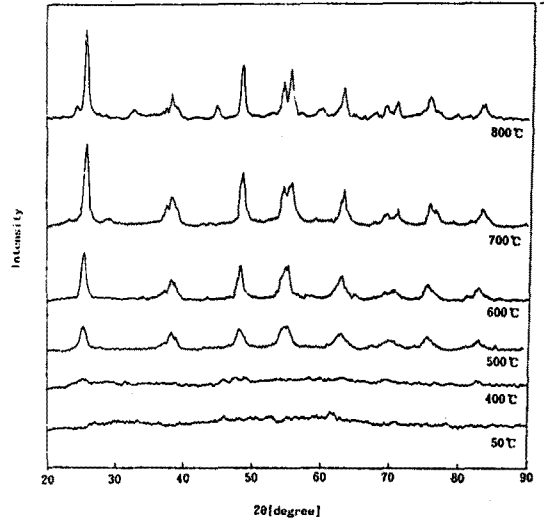


그림 3. 열처리온도에 따른 $TiO_2-Nb_2O_5$ Gel powder의 X선회절결과
 Fig. 3. XRD Patterns of $TiO_2-Nb_2O_5$ Gel powder with heat treatment temperature

그림 4는 TG-DTA 특성곡선을 나타낸 것으로서, DTA 곡선은 100℃ 부근에서의 용매와 H_2O 의 증발에 의해 흡열 반응이 나타나고 500℃ 부근에서의 발열반응은 용매나 잔류유기화합물의 산화에 의한 것이라고 생각된다. 또한, TGA는 DTA가 변화하는 부근에서 질량이 감소함을 확인할 수 있다.

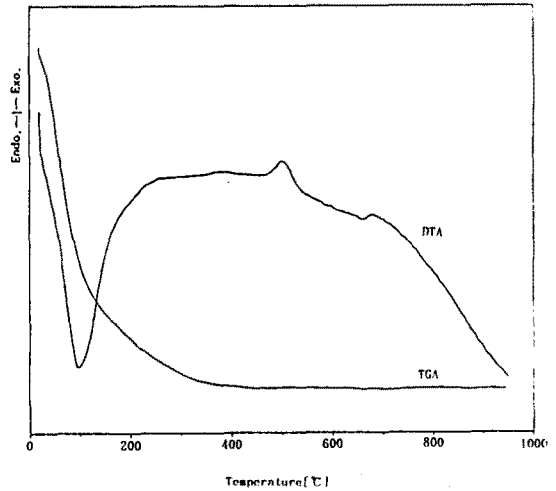
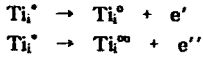


그림 4. $TiO_2-Nb_2O_5$ Gel powder의 TG-DTA곡선
 Fig. 4. TG-DTA curves of $TiO_2-Nb_2O_5$ Gel powder

TiO₂는 Ti_{1-x}O₂로 표현되는 금속과잉형으로 다음과 같다.



이 격자 사이에 있는 중성인 Ti 금속원자는 전기적으로 중성을 유지하기 때문에 다음과 같이 단계적으로 해리한다.



여기서 Ti_{Ti}[•]: Ti site의 Ti 원자, O_o[•]: O site의 산소원자, Ti_i[•]: 격자 사이의 있는 중성인 Ti 원자, Ti_i[◦]: 격자 사이에 위치한 유효전하로서 +1가인 Ti 이온, Ti_i^{''}: 격자 사이에 위치한 유효전하로서 +2가인 Ti 이온, e': 유효전하로서 -1가인 전자, e'': 유효전하로서 -2가인 전자.

이 Ti[•]가 Ti_{3d} 궤도상에서 donor level을 형성하기 때문에 TiO₂는 n형 반도체가 된다.

그림 5는 TiO₂-Nb₂O₅ 박막의 전기전도특성에 대해 나타낸 것이다. 그림에서 보면 600°C로 열처리 했을 때의 전기전도도는 500°C 때의 전기전도도보다 더 감소하고 있음을 알 수 있다. 그 이유로서는 첫째로 열처리에 의한 OH기, R기 등과 같은 잔류유기물의 제거로 인한 불순물전도의 감소

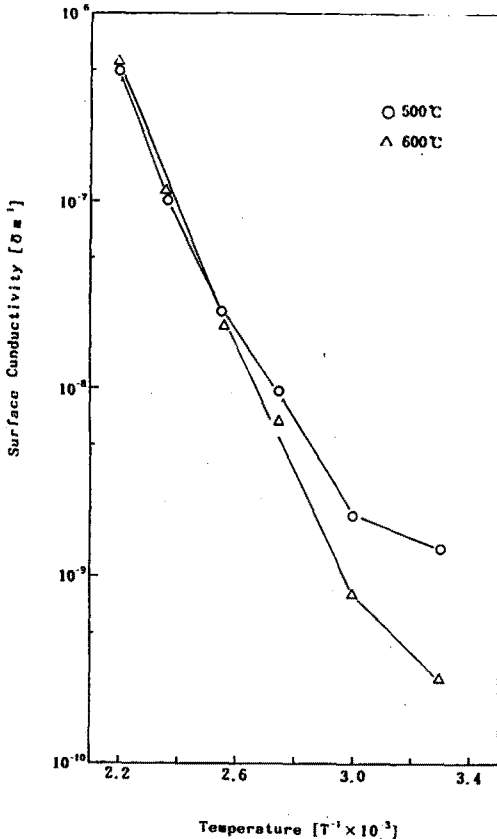


그림 5. TiO₂-Nb₂O₅ 박막의 표면 전기전도도
Fig. 5. Surface conductivity of TiO₂-Nb₂O₅ films

를 들 수 있고 둘째로 고온열처리에 의하여 격자 결합의 감소에 따른 전도전자가 감소하기 때문이라고 사료된다.³⁾

5. 결론

본 연구에서는 금속산화물인 TiO₂-Nb₂O₅ 박막을 제작하여 박막의 물리적, 전기적 특성에 대해 검토하였다.

- (1) Sol은 초기에는 다소 높은 점도상태를 유지하다가 최종적으로 괴상 Gel이 됨을 알 수 있다.
- (2) X선 회절결과를 보면 400°C까지는 amorphous상이 나타났고 500°C 이상부터는 anatase형 peak가 확인되었다. 또한 Nb₂O₅의 회절 peak는 확인 할 수 없었는데 이는 Nb⁵⁺가 Ti⁴⁺에 고용되었기 때문이라 사료된다.
- (3) 박막의 전기전도특성은 600°C로 열처리 했을 때의 전기전도도가 500°C로 했을 때보다 더 감소함을 알 수 있다.

6. 참고문헌

1. 作花 濟夫: "졸-겔법의科學", 아그네스風社, pp. 8-16 (1989)
2. 峯岸 敬一: "濕度センサーへの應用", 學獻社, 뉴-ケラス 5, pp. 95-99 (1989)
3. 吉村 昇, 佐藤茂樹, 藤井正志, 田口春男: "졸-겔法によつて作製されたTiO₂薄膜の電氣的特性", Trans. IEE of Japan, Vol. 111-A, No. 2, pp. 117-122 (1991)