

# Dip-coating법에 있어서 제조공정변수가 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막 특성에 미치는 영향

강 경 원, 정 용 선\*, 오 근 호\*

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

\*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

## 요 약

출발원료로 ferric nitrate, ethylene glycol, acetyl acetone 혼합용액을 사용하여 dip-coating된  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막을 제조하였다. coating을 위한 혼합용액의 시간의 경과에 따른 용액내의 가교(polymerization) 효과를 관찰하기 위해서 적외선 분광기(FT-IR)를 사용하였고, 막 형성 시 유기물 분해 및 결정화 시작 온도를 확인하기 위하여 FT-IR, XRD, DSC 등을 이용하여 분석을 행하였다. 또한 각 조건에서 제조된 막은 X-선 회절 분석을 통해 결정상을 확인하였으며, SEM을 통하여 막의 두께 변화에 대하여 관찰하였다.

## 1. 서론

산화철에는 FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 세종류가 있고, 그 중 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 두 상으로 존재한다. 이 중  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite)는 구조적으로 FeO<sub>6</sub>의 팔면체층이 c 방향에 수직으로 적층되어 있는 corundum 형태의 rhombohedral 결정 구조를 갖고 있으며<sup>1)</sup>, 각종 ferrite의 기본 원료, 안료, 기록용 소재 등에 사용되어 왔고, 최근에는 우수한 가스 감지 특성 때문에 SnO<sub>2</sub>, ZnO와 더불어 가스센서(gas sensor)에도 응용되고 있다<sup>2)-6)</sup>. 또한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가스감지소자로 각광받게 됨에 따라 CVD<sup>3)</sup>, PVD<sup>5)</sup>, screen printing<sup>6)</sup>과 같은 다양한 공정법을 사용한 연구가 활발하게 진행되고 있다. CVD, PVD와 같은 공정법의 경우, 막 특성의 재현성이 우수하고 균질한 막을 얻을 수 있는 장점은 있으나, 고가의 장비를 사용하기 때문에 경제성이 떨어지는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 단점을 극복하기 위해서 금속염 용액을 사용하여 coating하는 dipping법을 사용하였다. dipping법은 금속유기화합물 또는 금속

염을 함유한 용액을 사용하여 넓은 기판 전체를 용액속에 담구었다 꺼내어 건조하고 열처리하여 특정 물질의 산화막을 형성시킨다<sup>7)</sup>. 하지만 dipping법의 경우에는 CVD, PVD의 경우와는 달리 용액 인상을 통해 얻어진 건조 막을 열처리하는 과정에서 건조막의 심한 수축에 기인한 pore 및 crack이 많이 발생하는 문제점이 생기게 된다<sup>7)</sup>.

따라서, 본 연구에서는 pore 및 crack을 최소화 할 수 있는 적절한 precursor를 선택하여 FT-IR을 통하여 분석하였고, coating solution으로부터 열 분해 과정을 조사하였으며, 제조 공정 변수 중 precursor의 조성비의 변화에 따른 dip-coating된  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 두께 및 표면 상태에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 과정

dip-coating법에 의한 막 제조 공정도는 Fig. 1과 같다. 출발원료로 사용된 ferric nitrate(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O), ethylene glycol(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) 및 acetyl acetone(CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)을 상온에서 혼합한 후 rotary evaporator를 사용하여 60°C의 반응온도에서 1시간 동안 교반시킨다. substrate로 사용된 slide glass는 인상(withdrawing) 전에 0.1N NaOH 용액으로 세척한 후에 dip-coater를 사용하여, 교반된 혼합용액에 집어 넣어 0.5cm/min의 인상속도로 끌어 올리고, 이 시편을 건조로에서 100°C, 1시간의 조건으로 건조한다. 건조된 시편은 다시 로에서 200~500°C 사이의 온도로 열처리하여  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막을 얻게 된다. 이러한 과정을 5회 반복하여 원하는 두께 만큼의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막을 제조하게 된다.

출발원료의 조성비 변화, 첨가제(H<sub>2</sub>O)의 양 및 열처리 조건 등의 실험 조건의 변화는 Table. 1에 제시하였다.

coating 용액의 시간의 경과에 따른 용액내의 구조적인 변화를 예측하기 위해 적외선 분광기(FT-IR)를 사용하였고, 막 형성 시 유기물 분해 및 결정화 시작 온도를 예측하기 위하여 FT-IR, XRD, DSC 등을 이용하여 분석을 행하였다. 각 조건으로부터 제조가 된 막의 X-선 회절 분석을 통해 결정상을 확인하였으며, SEM을 통하여 막의 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. coating 용액의 구조적인 변화

Fig. 2 는 ethylene glycol과 acethyl acetone의 혼합 용액, 상온에서 교반한 ferric nitrate, ethylene glycol 그리고 acethyl acetone 혼합 용액, 또한 60°C에서 1시간 동안 교반한 3가지 용액을 제조하여 적외선 분광 분석을 행한 결과이다. ferric nitrate, ethylene glycol과 acethyl acetone 혼합 용액은 ethylene glycol과 acethyl acetone 혼합 용액과는 달리 1500cm<sup>-1</sup> 부근에서 C=C stretching vibration이 새로 형성됨을 알 수 있다. 따라서 이러한 구조적인 변화는 구조적으로 acethyl acetone의 C=O 결합에서 하나의 결합이 Fe<sup>3+</sup> 이온과 이루어지면서 주위에 있는 C-C 결합이 C=C 결합으로 변화되어 polymer 형태의 구조를 가질 수 있게 된다.

### 3-2. coating 용액의 열 분해

Fig. 3은 ferric nitrate, ethylene glycol 그리고 acethyl acetone의 몰 조성비가 1: 20: 2이고 반응온도가 60°C인 조건에서 제조된 coating 용액을 건조한 후 건조된 분말과 각각 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500°C로 열처리하여 제조된 분말들을 적외선 분광 분석을 행한 결과이다. 700~1500cm<sup>-1</sup> 부근의 유기물 peak들은 400°C까지 존재하고 있었고, 600cm<sup>-1</sup> 부근의 Fe-O 결합은 250°C까지는 결합성이 미미한 형태로 존재하고 있으나 300°C 이상의 온도에서는 아주 강한 결합성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 ferric nitrate, ethylene glycol 그리고 acethyl acetone의 몰 조성비가 1: 20: 2이고, 반응온도가 60°C인 조건에서 제조된 coating 용액을 100°C에서 건조한 후 DSC 측정을 한 결과이다. 여기서는 290, 420°C 부근에서 두 개의 발열 peak가 존재한다.

Fig. 5는 건조된 분말을 200~450°C에서 열처리하여 X-선 회절 분석을 한 결과이다. 250°C까지는 결정성이 미미한 비정질 상으로 구성됨을 알 수가 있고, 그 이상의 온도에서는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상으로 존재함이 확인되었다.

따라서 DSC, FT-IR, XRD 분석 결과를 종합하여 볼 때, 결정화 시작은 280°C에서 시작하여 그 이상의 온도에서는  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상으로 존재하지만 420°C의 온도까지는 물질 내부에 유기물 분해가 완전히 일어나지 않기 때문에 이 이상의 온도에서 열처리를 하는 경우에 순수한  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 얻을 수 있게 된다.

3-3.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 두께 변화

Fig. 6은 ferric nitrate, ethylene glycol 및 acethyl acetone의 조성비가 1:20 :2이고 반응온도가 60°C인 조건에서 열처리온도의 변화에 따른 막의 두께 변화를 관찰한 결과이다. 열처리온도가 200에서 500°C로 증가됨에 따라 막의 두께도 역시 증가함이 확인되었다. 이것은 온도가 증가함에 따라, 막 내부에서 유기물의 분해와 동시에  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallite의 생성과 입자 성장에 기인하여 막 두께가 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 ferric nitrate, ethylene glycol의 조성비는 1: 20으로 고정하고 acethyl acetone의 조성비가 각각 2, 5, 10, 25로, 변화되었을 때의 미세구조의 변화를 관찰한 결과이다. acethyl acetone의 양이 증가됨에 따라 막의 두께도 역시 증가함을 알 수 있는데, 이는 Fig. 2의 결과에서도<sup>1</sup> 예측되었듯이 acethyl acetone의 양이 증가함에 따라 Fe<sup>3+</sup> 이온과의 가교효과에 기인한 점도 상승때문으로 사료된다.

Fig. 8은 첨가제로 H<sub>2</sub>O를 첨가한 경우의 막의 비표면적 효과를 나타낸 결과이다. H<sub>2</sub>O 첨가량이 많아짐에 따라 막의 표면적도 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 막의 열분해가 진행될 때 H<sub>2</sub>O 분자들이 막 내부로부터 이탈되면서 porous한 막 구조가 형성된다고 사료된다.

## 4. 결론

1. coating 용액에서 Fe<sup>3+</sup> 이온과 acethyl acetone 분자 사이의 가교가 형성되었음을 확인하였다.
2. 용액상에서의  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정화 시작은 280°C에서 일어나고, 막으로부터 유기물 성분의 완전한 탈리는 420°C 이상의 온도에서 일어남이 확인되었다.
3. 막의 열처리온도 및 acethyl acetone의 양이 증가함에 따라  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 두께는 점차 증가함이 확인되었다.
4. 첨가제인 H<sub>2</sub>O 양이 증가함에 따라  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 막의 표면적이 증가됨을 확인하였다.

## 5. 참고 문헌

- [1] R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry 2nd ed.", Cambridge University Press 165 (1966)

- [2] J. Peng and C. C. Chai, "A study of the sensing characteristics of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas sensing thin film", Sensors and Actuators B 13-14, 591(1993)
- [3] C. Cantalini, M. Faccio, G. Ferri and M. Pelino, "Microstructure and electrical properties of Si-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> humidity sensor", Sensors and Actuators B 15-16, 293 (1993)
- [4] C. C. Chai, J. Peng and B. P. Yan, "Preparation and gas-sensing properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films", Journal of Electronic Materials 24, 799 (1995)
- [5] Y. Nakatani, M. Sakai and M. Matsuoka, "Enhancement of gas sensitivity by controlling microstructure of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics", Japanese Journal of Applied Physics 22, 912 (1983)
- [6] W. Y. Chung and D. D. Lee, "Characteristics of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film gas sensor", Thin Solid Films 200, 329 (1991)
- [7] S. Sakka, "졸겔법의 과학", 한세라, 63-75 (1993)

Table 1 Experimental conditions in preparing  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by dip-coating method.

ferric nitrate와 ethylene glycol의 몰비	acethyl aceton의 몰비	첨가제(H <sub>2</sub> O)의 몰비	열처리온도 (°C)
1 : 20	2	0	200
	5	5	300
	10	10	400
	10	25	500

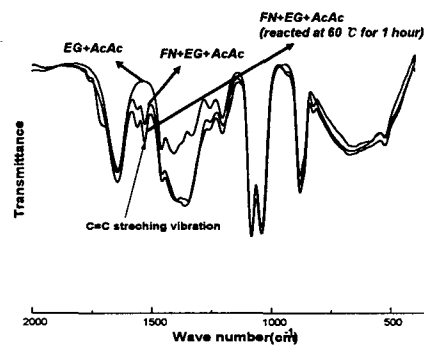
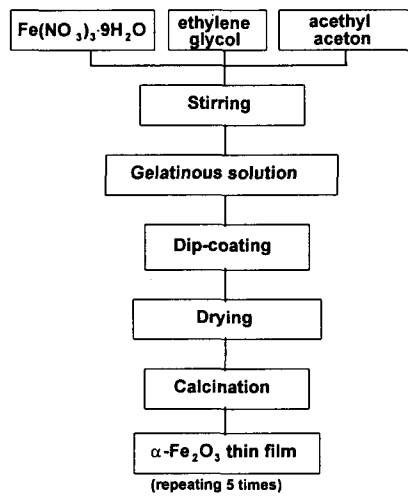


Fig. 1 Experimental procedure for the preparation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films.

Fig. 2 IR spectra of the mixed solution; (a) EG+AcAc, (b) FN+EG+AcAc and (c) FN+EG+AcAc reacted at 80 °C for 1 hour.

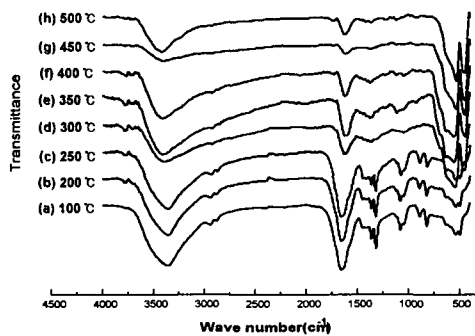


Fig. 3 IR spectra of calcined powders produced from coating solution.

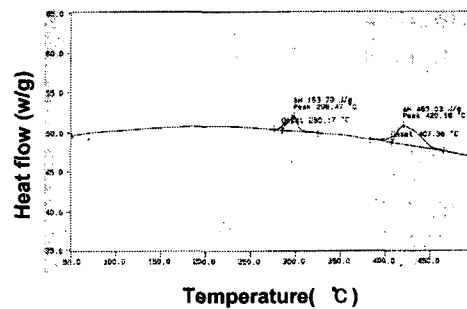


Fig. 4 DSC curve of dried powders produced from coating solution.

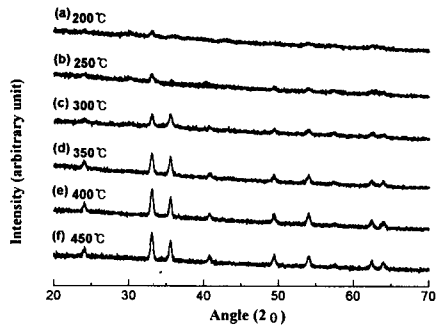


Fig. 5 XRD patterns of calcined powders produced from coating solution.

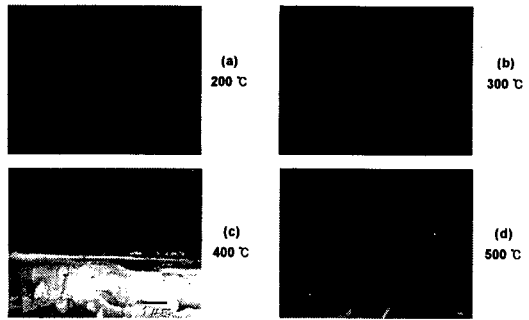


Fig. 6 Effect of the calcination temperature on the film thickness.

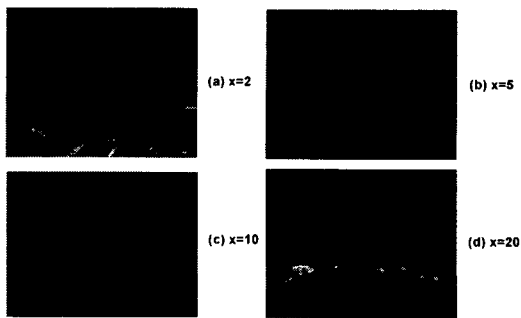


Fig. 7 Effect of the acetyl acetone content on the film thickness.

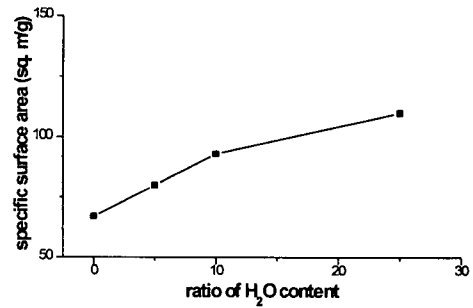


Fig. 8 Effect of surface area on the content of H<sub>2</sub>O.