

V₂O₅ 첨가가 TiO₂ 세라믹스의 물성에 미치는 효과

유도현
안산공과대학 전기과

Effects on Properties of V₂O₅-added TiO₂ Ceramics

You Do Hyun
Ansan College of Technology

Abstract - TiO₂-V₂O₅ sol was fabricated using sol-gel method and TiO₂-V₂O₅ thin films were fabricated using dip-coating method. V₂O₅ sol was added 0.01mole, 0.03mole, 0.05mole into TiO₂ sol. Viscosity of sol increased fast from about 1,000 minutes and sol began gelation from about 10,000 minutes. As a result of crystalline properties, V₂O₅ peaks were not found despite of V₂O₅ addition. Endothermic reaction occurred due to evaporation of solvent and dissociation of OH at 80°C. Exothermic reaction occurred due to combustion and oxidation of solvent at 230°C, occurred to combustion and oxidation of alkyl group at 350°C. Thickness of thin films increased 0.1~0.25μm every a dipping.

1. 서 론

'솔'은 액체 내 브라운 운동을 하는 콜로이드 혼탁액이며 '젤'은 하나의 분자가 거시적인 크기가 되어 용액 전체로 확대된 물질을 의미한다. 출발화합물(precursor)들이 화학적 반응을 일으켜 모노머가 둘 이상 결합을 이루게 된다면 분자의 크기는 커지고 점도가 증가하게 된다. 또한 액상인 출발화합물은 열분해나 산화분해 또는 가수분해와 같은 반응에 의해 산화물로 전환된다.

본 실험에서 출발물질로 이용한 TiO₂는 습도감지능력이 뛰어나며 열처리온도에 따라서 아나타제형 TiO₂상에서 루타일형 TiO₂상으로 변화하기 때문에 O-H기 흡착성이 우수하고 Porosity조절이 비교적 용이하다. TiO₂의 활용분야는 유전박막, 습도센서 및 광촉매 등의 분야에서 폭넓게 응용되고 있다.

또한 첨가물질로 이용한 V₂O₅는 출발물질인 TiO₂에 미량을 첨가함으로써 저항율을 낮추고 저항율의 온도의존성을 낮추는 특징이 있다.

솔젤법을 이용하여 박막을 제작하는 방법 중 dipping법은 다른 박막 제작방법에 비하여 박막층의 두께가 균일하고 액체상태에서 용액을 혼합하여 막을 제작하기 때문에 다양한 조성의 박막이 가능하다. 또한 spinning법에 비해 크고 복잡한 형태의 기판제조도 가능하며 코팅층의 두께가 인상속도에 따라서 잘 조절된다[1, 2].

따라서 본 연구에서는 솔젤법에 의해 금속 알록사이드인 Ti(OC₃H₇)₄를 출발용액으로 하여 TiO₂ 솔을 제작하고 첨가제로서 VO(OC₃H₇)₃를 0.01, 0.03, 0.05[mole] 평량하여 V₂O₅ 솔을 제작한 후, 미리 제작한 TiO₂ 솔에 V₂O₅

솔을 혼합하여 TiO₂-V₂O₅ 솔을 제작하였다.

이와 같이 V₂O₅비에 따라 제작한 솔의 점도변화를 측정하였고, 솔을 젤화시켜 젤 분말의 측정온도에 따른 상태 및 질량특성을 분석하였으며 또한 젤 분말의 결정구조를 분석하였다. 그리고 제작한 솔에 기판을 이용하여 dipping을 반복함으로써 증가하는 박막의 두께를 측정하였다.

2. 실험

2.1 솔의 제작

본 실험에서는 Ti(OC₃H₇)₄, VO(OC₃H₇)₃, C₂H₅OH, H₂O, HCl 시약을 이용하였으며, 제조회사는 각각 High Purity Chemicals(일본), Rare Metallic Co.(일본), Hayman Limited(영국), Tedia Co.(미국), Matsunoen Chemicals(일본)이다.

8.50[mole] C₂H₅OH/1[mole] Ti(OC₃H₇)₄ 비율로 C₂H₅OH 용액을 평량한 후 2[mole] H₂O/1[mole] Ti(OC₃H₇)₄ 비율로 제작한 0.0826[mole] HCl수용액과 혼합하여 분액 여두 속에 넣어둔다. 또 다른 8.50[mole] C₂H₅OH/1[mole] Ti(OC₃H₇)₄ 비율로 제작한 C₂H₅OH용액을 평량한다. N₂ 가스가 주입되고 있는 실온의 Glove Box 내에서 Ti(OC₃H₇)₄ 용액을 평량하고, 이것을 미리 제작한 C₂H₅OH 용액과 혼합한 후 이렇게 하여 제작한 혼합용액에 분액 여두 속에 들어있는 용액을 교반기로 돌려주면서 천천히 혼합하여 TiO₂ 솔을 제작한다.

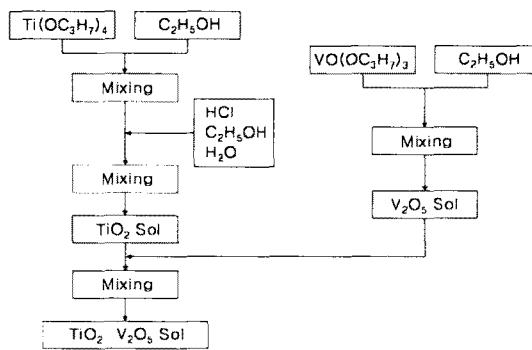


그림 1 TiO₂-V₂O₅ 솔의 제작도

Fig. 1 Fabrication flow chart of TiO₂-V₂O₅ sol

또한 $C_2H_5OH/VO(OC_2H_5)_3$ 을 각각 0.01, 0.03, 0.05 [mole] 비율로 혼합하여 V_2O_5 솔을 제작한 후 이미 제작한 TiO_2 솔과 혼합함으로써 $TiO_2-V_2O_5$ 솔을 제작한다. $TiO_2-V_2O_5$ 솔의 제작도를 그림 1에 나타낸다.

2.2 박막의 제작

이미 제작한 $TiO_2-V_2O_5$ 솔을 이용하여 dipping-withdrawing을 반복함으로써 $TiO_2-V_2O_5$ 박막을 제작하였다며 매회 dipping-withdrawing이 끝난 후에는 건조, 열처리과정을 실시하였다. 이때 박막제작용 기판으로는 Al이 벗살무늬형태로 증착된 알루미나기판을 이용하였으며 기판형태를 그림 2에 나타낸다. 제작한 기판은 500 [$^{\circ}$ C]에서 10분간 열처리하였으며, 열처리시간은 승온 속도를 5 [$^{\circ}$ C/분], 500 [$^{\circ}$ C]에서 2시간 유지, 하강속도를 1.67 [$^{\circ}$ C/분]으로 하였다. $TiO_2-V_2O_5$ 박막의 제작도를 그림 3에 나타낸다.

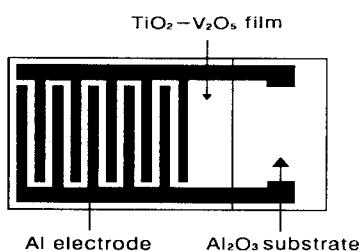


그림 2 $TiO_2-V_2O_5$ 박막의 형태
Fig. 2 Shape of $TiO_2-V_2O_5$ thin films

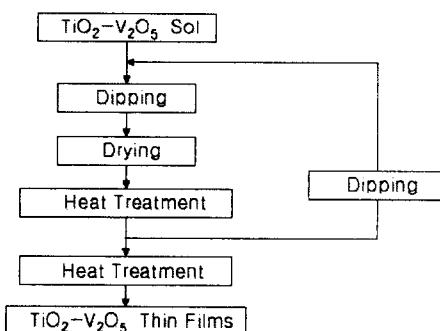


그림 3 $TiO_2-V_2O_5$ 박막의 제작도
Fig. 3 Fabrication flow chart of $TiO_2-V_2O_5$ thin films

2.3 측정방법

2.3.1 점도 측정

V_2O_5 비에 따른 솔의 점도변화를 측정하기 위하여 Witeg -Labortechnik(독일)를 사용하였다.

2.3.2 결정구조 측정

V_2O_5 비에 따른 젤 분말의 결정구조변화를 측정하기 위하여 결정구조분석에 이용한 젤 분말은 제작한 솔을 젤화시키고 젤을 분말화하여 24시간동안 건조시킨 후 700 $^{\circ}$ C 온도에서 열처리한 것이다. 측정장치는 XRD(PW 1730, Philips, 네덜란드)를 이용하였으며 측정조건은 인가전압

40[kV], 인가전류 25[mA], Target CuKa, Filter Ni, 주사속도 0.085 2 Θ /sec, 주사범위 20 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 로 하였다.

2.3.3 시차열 측정

측정온도에 따른 젤 분말의 상태변화와 질량변화를 관찰하기 위하여 시차열 분석을 실시하였다. 시차열 분석에 이용한 젤 분말은 V_2O_5 를 0.01mole 첨가하여 제작한 솔을 젤화시킨 후, 젤을 분말화하고 24시간 동안 건조시켜 제작한 것이다. 측정 장치는 시차열 분석기(2000, Dupon)를 이용하였으며 5[$^{\circ}$ C/분]의 승온 속도로 가열하면서 측정하였다.

2.3.4 박막의 두께 측정

Dipping 횟수에 따른 막 두께를 측정하기 위해 a-step 을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 V_2O_5 비에 따른 솔의 점도특성

V_2O_5 비에 따른 솔의 점도변화를 그림 4에 나타낸다. TiO_2 솔에 V_2O_5 솔을 각각 0.01mole, 0.03mole, 0.05mole씩 첨가하였을 때 시간경과에 따른 솔의 점도를 측정한 결과, 측정 초반에는 솔 전체가 낮은 점도 상태를 유지하고 있다가 약 1,000분이 지나면서부터 점도가 급격히 증가하여 약 10,000분 정도가 되면 젤화되어 점도를 측정할 수 없었다. 이는 측정 초반에는 직쇄상인 솔 구조를 보이다가 시간이 경과함에 따라서 망목상인 젤 구조로 변화하기 때문이다.

V_2O_5 비에 따른 솔의 점도변화는 V_2O_5 비가 증가할수록 젤화는 빠르게 진행되지만, 진행속도는 크게 차이가 나지 않는 것으로 나타났다.

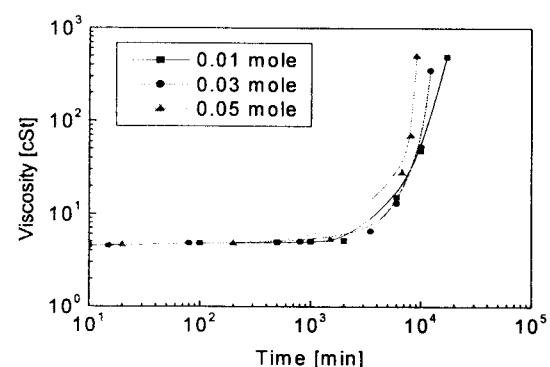


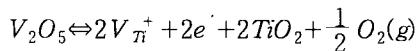
그림 4 V_2O_5 비에 따른 솔의 점도특성

Fig. 4 Viscous properties of sol according to V_2O_5 rate

3.2 V_2O_5 비에 따른 젤분말의 결정구조특성

V_2O_5 비에 따른 젤분말의 결정구조특성을 그림 5에 나타낸다. 그림에 나타난 피크는 전부 rutile형 TiO_2 상으로서 V_2O_5 피크는 확인할 수 없었다. 이는 아래의 화학식

을 통하여 알 수 있다.



여기서, V_{Ti}^+ 는 Ti^{4+} 이온격자위치에 V^{5+} 가 치환된 것을 말함

須藤儀一에 의하면 두 이온 간의 고용 가능한 두 이온 반경 차이는 약 15%정도[3]로서 본 실험에서 Ti^{4+} 의 이온반경이 0.68[Å], V^{5+} 의 이온반경이 0.59[Å]으로 반경차이가 15%이내이기 때문에 Ti^{4+} 이온위치에 V^{5+} 이온이 고용되어 V_2O_5 피크가 확인되지 않았다고 생각한다.

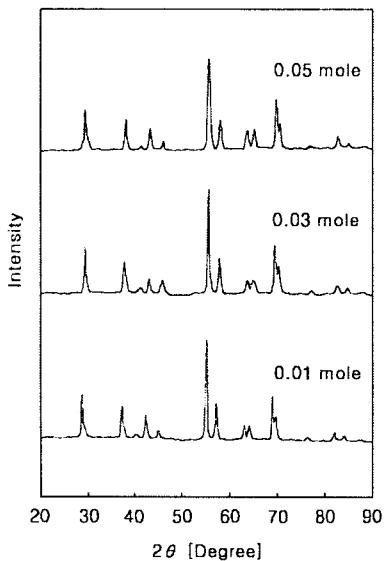


그림 5 V2O5비에 따른 젤 분말의 결정구조특성
(열처리온도 : 700°C)

Fig. 5 Crystalline properties of gel powder according to V2O5 rate(heat treatment temperature : 700°C)

3.3 측정온도에 따른 젤 분말의 시차열 특성

측정온도에 따른 젤 분말의 상태변화와 질량변화를 그림 6에 나타낸다. 우선 상태변화(DTA)곡선을 살펴보면 80°C 부근에서 용매의 증발, OH기의 해리에 의한 흡열피크를 확인할 수 있었고 230°C 부근에서는 용매의 연소 또는 산화에 의한 발열 피크가 나타나고 있다. 또한 350°C 부근에서는 금속 알록 사이드 중금속 수산화물의 수산기가 알킬기로 치환되어 그로인해 알킬기의 산화, 연소로 인한 것과, 비정질에서 아나타제형 TiO_2 상으로 전이가 시작됨으로 인한 발열 피크를 확인할 수 있었다.

질량변화(TGA)곡선은 상태변화곡선 피크와 거의 같은 온도에서 중량감소를 확인할 수 있었고 이때 중량감소의 원인으로서는 용매의 증발, 연소 및 산화에 의한 발열이 가장 크며, 알킬기의 산화로 인해 발열피크가 나타난 온도 이상에서는 질량감소를 거의 확인할 수 없었다[4].

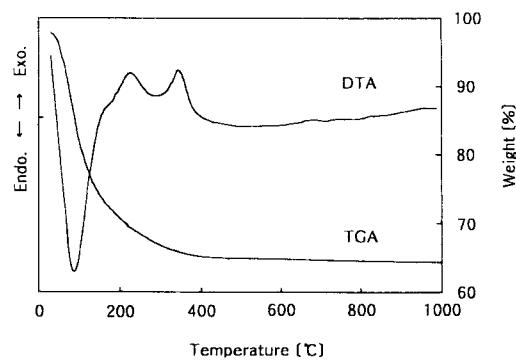


그림 6 측정온도에 따른 젤 분말의 시차열특성
(V_2O_5 첨가량 : 0.01mole)

Fig. 6 TG-DTA properties of gel powder according to measurement temperature(V_2O_5 additive : 0.01mole)

3.4 Dipping 횟수에 따른 박막의 두께특성

Dipping 횟수에 따른 박막의 두께변화를 그림 7에 나타낸다. 박막은 Al_2O_3 기판에 막을 제작하고 500°C에서 10분간 열처리한 후, dipping을 반복하여 막 두께를 증가시켜 제작하였다.

그림으로부터 1회 dipping 당 약 0.1μm~0.25μm정도로 막 두께가 증가하고 있음을 보이고 있다.

박막의 두께는 여러 가지 요인에 의해 영향을 받는 가운데, 용액의 산화물 농도와 용액점도가 높고 withdrawal속도가 빠를수록 막은 두꺼워지며 가열온도가 낮고 가열시간이 짧을수록 막 두께는 두꺼워진다[5].

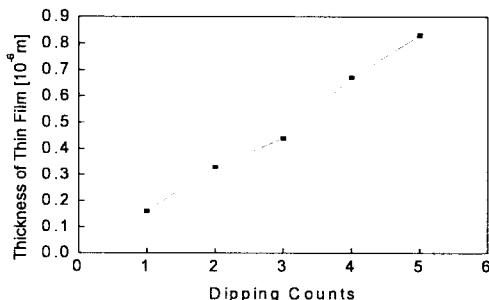


그림 7 Dipping 횟수에 따른 박막의 두께특성

Fig. 7 Thickness properties of thin films according to dipping counts

[참 고 문 헌]

- [1] P. F. James and I. Strawbridge, "The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coating prepared by dipping", Journal of Non-Cryst. Solids, 86, pp.381-393, 1986.
- [2] L. Alexandra, et als, "Deposition of ultrathin films by a withdrawal method", Thin Solid Films, 74, pp.117-127, 1980.
- [3] 須藤儀一, “セラミック感温素子”, 電子材料, pp.74-78, 1980.
- [4] N. Yoshimura, S. Sato, M. Itoh and H. Taguchi, "Electrical properties of TiO_2 thin film prepared by sol-gel method", T. IEE Japan, 111-A, 2, pp.117-122, 1991.
- [5] L. D. Landau and V. G. Levich, Acta Physica Chim, URS S, 17, 41, 1942.