

졸-겔법에 의한 TiO₂ 박막의 특성에 관한 연구

황규석 · 김병훈

전남대학교 무기재료 공학과
(1994년 9월 5일 접수)

A Study on the Characteristics of TiO₂ Thin Films by Sol-Gel Process

Kyu-Seog Hwang and Byung-Hoon Kim

Dept. of Inorganic Mater. Eng., Chonnam National University
(Received September 5, 1994)

요 약

TiO₂ 박막 제조를 위하여 Titanium(IV)isopropoxide(Ti[OCH(CH₃)₂]₄)와 isopropanol 용액에 acetylacetone(2,4-pentanedione)을 1 : 1의 몰비로 첨가하여 용해시켰다. 첨가제로는 가용성 염의 형태로 Al, Cr 및 Sb를 택하였으며, 또 Nb를 첨가제로 사용하여 비교하였다. Dip-coating 법으로 박막을 도포하였으며, XRD, SEM 및 Conductance meter 등을 이용하여 박막의 특성을 검토하였다. 그 결과, 졸의 점도는 20일 이상 4 centi Poise 이하의 점도를 유지하였고, 열처리 온도의 증가에 따라 결정 성장 및 저항값의 감소가 일어났으며, Nb를 첨가했을 때 1300°C에서 1 μm 이상으로 입자가 성장하였고, 1.19 × 10⁴ Ω·cm의 가장 낮은 저항값을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

To prepare the TiO₂ thin films, acetyl-acetone(2,4-pentanedione)(1 : 1 molar ratio) was dissolved in the propanol solution of titanium(IV)isopropoxide(Ti[OCH(CH₃)₂]₄). Al, Cr and Sb in the form of soluble salt and niobium ethoxide were added as dopants, respectively. Thin films were coated by the dip-coating method and characteristics were investigated by XRD, SEM and conductance meter. As a result, viscosity of sol was maintained below 4 centi Poise more than 20 days, and crystal growth and diminution of resistivity occurred as the heat treatment temperature increased. The grains grew over 1 μm and the lowest resistivity was obtained when Nb was added at 1300°C.

Key words: TiO₂ thin film, Soluble salt, Dip-coating, Crystal growth, Resistivity

1. 서 론

TiO₂는 perovskite 구조를 가지는 복합 산화물계의 중요한 성분일 뿐 아니라, 태양 에너지를 광전기화학적으로 변환하여 물을 전기분해시키는 반도체 전극과 광촉매^{1,2)}로 사용되는 매우 유용한 재료이다. 또한 여러가지 가스에 대한 표면 감응성이 뛰어나기 때문에 가스센서³⁾로도 응용된다는 점들 이외에 유리, 필름, 소결체에서 dopant로서의 영향에 대한 연구들^{4,5)}도 진행되고 있다. 근래 모든 계속기를 소형화 하려는 경향 때문에 재료를 박막화 하려는 연구가 많이 이루어지고 있다. TiO₂ 박막은 CVD 법으로도 제조되고 있으며, 알콕사이드를 사용하여 졸-겔법으로 제조한 보고도 있다. 이 경우 TiO₂

단일성분이나 첨가물이 함유된 경우 대부분 알콕사이드를 사용하여 박막을 제조하였다^{6,7)}.

한편 졸-겔법을 이용한 박막 제조 방법 중 dip-coating 법은 다른 박막 제조 방법에 비하여 박막층의 두께가 균일하고, 액체 상태에서 용액을 혼합하여 막을 제조하기 때문에 다양한 조성의 박막 제조가 가능하다. Spinning 법과 비교하여 크고 복잡한 형상의 기판도 제조가 가능한 장점을 가지고 있으며, anodization, Ti 금속의 열산화 그리고 단결정이나 다결정 TiO₂가 갖는 반응상의 난점을 없앨 수 있고 비용을 절감할 수 있다. 그리고 코팅층의 두께가 기질의 인장속도에 따라 직선적으로 잘 조절될 수 있는 잇점을 갖고 있다^{8,9)}.

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 dip-coating 방법

으로 Ti-isopropoxide를 주원료로 하여 박막을 제조하기 위하여 Ti-alkoxide의 빠른 가수분해속도를 킬레이트화하여 안정화시키는 조건을 검토하여 코팅용액의 가수분해 속도 및 반응성을 조절하여 균질한 박막을 얻을 수 있도록 하였다. Doeuff¹⁰⁾ 등에 의하면 Cr 이온이 TiO₂에 첨가되면 900°C 까지 Anatase 상이 안정화되어서 Anatase photo-anode 이용이 가능하다는 보고가 있었고, Springer¹¹⁾ 등은 Al이 첨가되었을 때 TiO₂의 densification rate를 증가시킨다고 보고하였다 따라서 본 연구에서는 이들이 사용하였던 Alkoxide 대신에 가수분해속도 조절이 용이하고 용매인 알콜에 잘 녹는 가용성염의 형태로 첨가하여 Al 및 Cr의 첨가가 TiO₂ 박막의 전기적 특성에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 Tsuzuki⁷⁾ 등에 의하면 5가 이온의 첨가가 n-type의 반도체 성질을 나타낸다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 이들과 비교를 위해 Sb를 가용성 염의 형태로, Nb의 경우에는 염의 알콜에 대한 용해도가 좋지 않아서 본 실험에서 사용상에 문제가 있으므로 Niobium Alkoxide를 Ti와 같은 방법으로 안정화하여 첨가제로 사용하였다.

2. 실험

2.1. 졸 및 박막의 제조

Ti-isopropoxide를 사용하여 박막을 제조하는 경우 Ti-alkoxide의 가수분해 속도가 매우 빨라서 박막제조에 큰

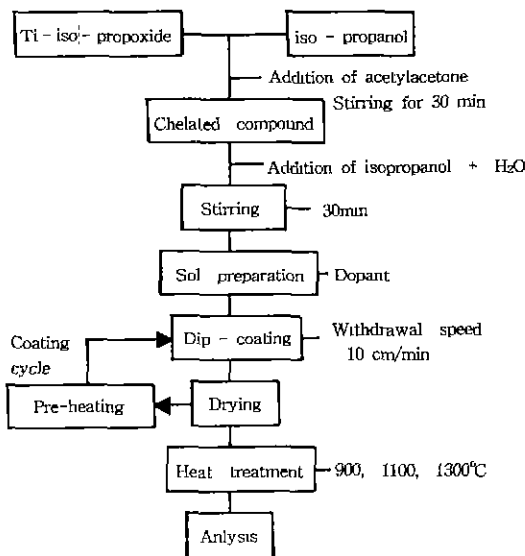


Fig. 1. flow chart of experimental procedure.

어려움이 따른다. 따라서 Ti-alkoxide의 가수분해 속도를 늦추기 위하여 Glove box 안에서 질소 분위기 하에 Acetylacetone을 첨가하여 킬레이트 화합물을 형성, 공기 중에서도 비교적 오랜 시간 안정한 졸을 얻었으며 졸의 제조 순서는 다음과 같다.

- Ti-isopropoxide와 iso-propanol을 교반하며 혼합한다.
- Acetylacetone을 교반하며 혼합하여 Chelate 화합물을 형성한다.
- Iso-propanol과 Distilled water를 첨가한다.
- 교반을 2시간 동안 계속한다.
- 첨가제를 첨가한다.

첨가제는 가용성염인 Aluminum Nitrate(Al(NO₃)₃·9H₂O), Chromium Nitrate(Cr(NO₃)₃·9H₂O) 및 Antimony Trichloride(SbCl₃)를 알콜에 용해시켜서 코팅용액에 첨가하였고, Nb의 공급원료로는 Niobium Ethoxide에 Acetylacetone을 첨가하여 Chelate 화합물을 형성하여 안정화시켜서 첨가하였다.

박막의 제조는 dip-coating 법으로 Silicon wafer 위에 코팅하여 박막의 온도 변화에 따른 두께 변화를 측정하였으며, Sapphire 기판 위에 박막을 코팅시에는 전기적 저항을 측정하기에 충분한 1μm 이상의 두께를 갖는 박막을 얻기 위하여 500°C로 10분간 Pre-heating 한 후 반복하여 코팅을 행하였다. 얻어진 박막은 질소 분위기 하의 관상로에서 900, 1100, 1300°C로 열처리 하였고, 각각의 온도에서 유지 시간을 1시간 씩으로 하였다. 본 실험의 공정도 및 졸의 조성을 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다

2.2. 분석 및 측정방법

온도 변화에 따른 박막의 두께 변화를 측정하기 위하여 Silicon wafer(100) 위에 박막을 1회 코팅한 후 400, 500, 600, 700, 800°C로 열처리하여 Ellipsometry(Rudolph Auto EL-III)를 사용하여 측정하였다. 열처리 온도 조건과 조성에 따른 절정의 생성 및 성장을 규명하기 위하여

Table 1. Composition of Prepared Sol.

Composition	Molar ratio
Ti-alkoxide	1
iso-Propanol	40
Acetylacetone	1
Distilled water	1
Dopant	0.3

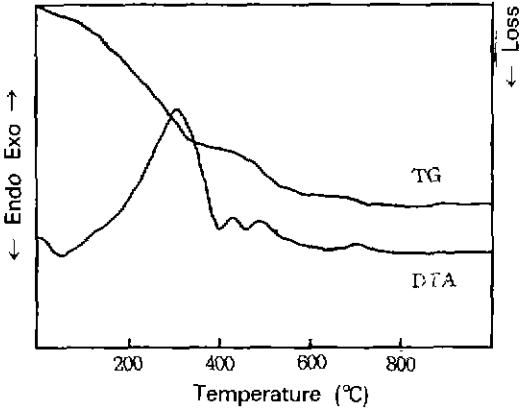


Fig. 2. Differential thermal analysis curves for the TiO₂ bulk gel: heating rate=5°C/min.

Sapphire 기판 위에 10회 코팅한 박막을 각 열처리 온도에서 1시간씩 유지하여 XRD(Rigaku 사, D-Max-1000)를 사용하여 결정화도를 조사하였다. 또한 열처리 온도 및 조성변화에 따른 전기 비저항을 측정하기 위하여 Sapphire(3 cm×0.7 mm) 기판 위에 코팅한 박막을 각각 열처리하여 Palladium silver paste로 전극을 2 mm 간격으로 부착한 후 850°C에서 10분간 열처리하여 Conductance meter(YSI Model 32 Conductance meter)를 사용하여 Two-point probe 법으로 전기 전도도를 측정한 후 이로부터 전기 비저항값을 산출하였으며, 각각의 시료는 열처리 후 광학현미경으로 표면 상태를 점검한 후 분석을 행하였으며 SEM(JEOL 사제 JSM-5400 SEM)을 사용하여 이들 박막의 표면 미세구조 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

제조된 졸은 겔화되어 형성된 TiO₂ bulk gel을 건조하여 시차열분석과 열중량분석을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 100°C에서 150°C 사이의 넓은 흡열피크와 300°C 부근의 상대적으로 날카로운 발열피크는 겔내에 함유되어 있는 수분의 탈수와 유기물의 연소에 의한 것으로 생각되며 400°C 부근의 발열피크는 anatase 상의 전이가 시작됨을 알 수 있고 460°C에서 500°C 부근의 발열피크는 anatase 결정의 형성으로 기인한 것이며 700°C 부근의 발열피크는 anatase 결정의 일부가 rutile 결정으로 전이하기 시작하기 때문에 나타난 피크로 생각된다. 한편 비정질에서 anatase로의 상변화에 의한 발열은 유기물의 연소에 따라서도 발열하기 때문에 명확히

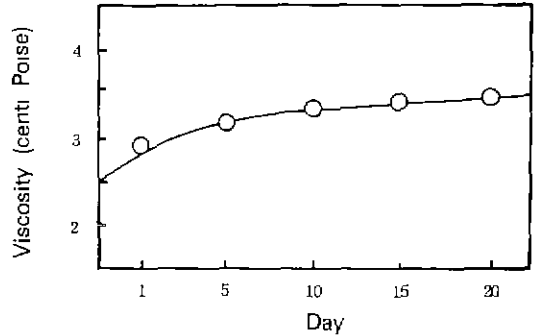


Fig. 3. Viscosity of coating solution as a function of time from preparation.

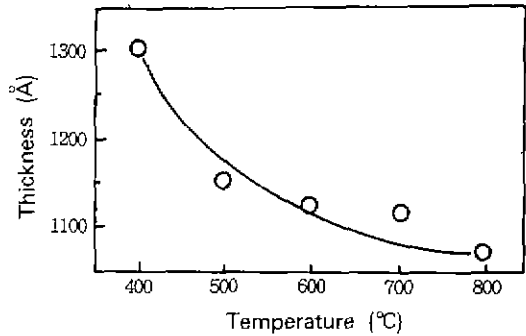


Fig. 4. Thickness variation of TiO₂ thin films coated on Si-wafer heat treatment temperature (1 coating cycle).

밝혀져 있지는 않다. Nishide¹²⁾ 등의 연구에 의하면 사용된 유기 ligand가 gel 내에 잔유하고 있기 때문에 그들의 연소에 따른 발열피크가 500°C 이전에 2~3개의 특성 발열피크로 나타나고 있다고 밝히고 있다.

3.2. 졸의 점도 및 박막의 두께변화

제조된 졸의 시간 경과에 따른 점도변화 측정의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 졸 제조시 초기점도는 2.5 centi Poise이었으나 그 이후 서서히 증가하여 3.5~4 centi Poise 부근에서 약 20일 이상까지 유지됨에 따라 이론적으로 결함없는 박막 제조를 위한 점도를 유지할 수 있었다. 이는 본래 가수분해 속도가 빠른 Ti-alkoxide에 Acetylacetone을 첨가하여 안정한 킬레이트 화합물을 형성하였기 때문으로 생각된다.

코팅된 박막의 두께변화를 관찰하기 위하여 400°C부터 800°C까지 열처리를 행하였으며 그 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 박막의 두께 변화는 잔존 유기물이 완

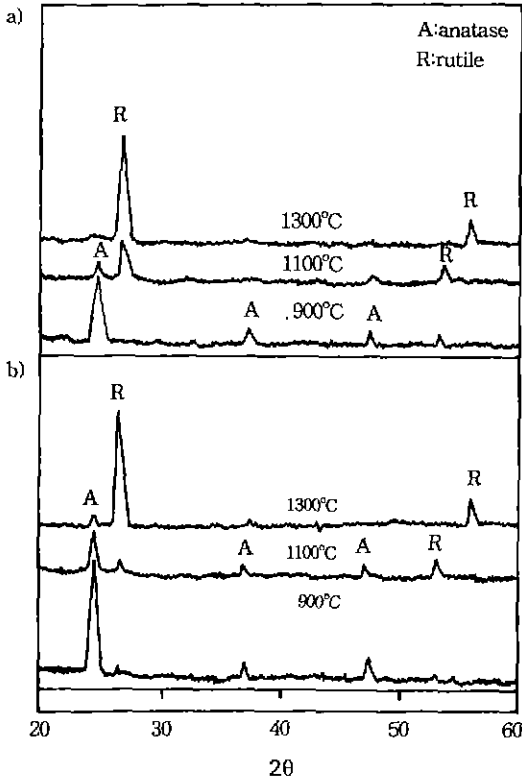


Fig. 5. XRD patterns of Al or Cr-doped TiO_2 thin films heated at various temperature (a: 0.3 mol% Al, b: 0.3 mol% Cr).

전히 연소되기 전인 400°C 부근에서는 1300 \AA 이었으나 500°C 부터 급격히 줄어들어 800°C 에 이르러서는 1000 \AA 부근까지 감소하였다. 이것으로 보아 급격히 감소하는 부분은 결정의 생성 및 성장, 박막 내부에 잔존해 있던 유기물의 연소, 이에 따라 생성된 박막 내부의 기공의 감소 등으로 비롯되는 내부 치밀화에 기인된 것으로 생각된다. 따라서 열처리 온도가 증가됨에 따라 박막 내부의 치밀화와 결정화 등으로 인하여 두께가 감소됨을 알 수 있었으며, 유기물이 모두 연소되어 두께가 거의 일정하게 유지되는 500°C 로 Pre-heating 한 후 코팅횟수를 반복함으로써 코팅 완료 후 열처리 과정에서 유기물의 연소 때문에 발생 가능한 박막의 crack 형성을 억제하여 $1 \mu\text{m}$ 이상의 두께를 갖는 박막을 제조할 수 있었다.

3.3. x-선 회절 분석

Al 및 Cr을 첨가하였을 때 열처리 온도 변화에 따른

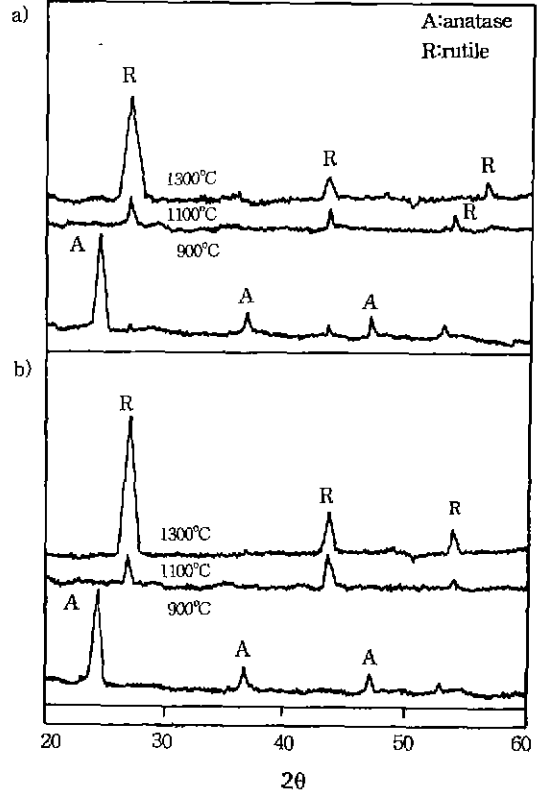


Fig. 6. XRD patterns of Sb or Nb-doped TiO_2 thin films heated at various temperature (a: 0.3 mol% Sb, b: 0.3 mol% Nb).

박막의 XRD pattern을 Fig. 5에 나타내었다. 900°C 에서는 Anatase 상만이 존재하였으며, 1100°C 에서 Rutile 상과 혼재하다가 1300°C 에서는 완전히 Rutile 상으로 전이하였다.

Nb 및 Sb를 각각 첨가하였을 경우 Fig. 6에 나타난 것처럼 900°C 에서 존재하던 Anatase 상이 1100°C 에서 완전히 Rutile 상으로 전이하였고, 1300°C 에서는 생성된 Rutile 상이 더욱 크게 성장하였다. 한편 Fig. 7에 나타낸 건조된 TiO_2 겔 분말의 XRD pattern을 살펴보면 400°C 에서 Anatase로 결정화 되었다. 그리고 anatase에서 Rutile로의 상전이는 700°C 에서 일어났다. 이 결과에 따르면 Anatase에서 Rutile로의 상전이 온도가 분말 상태의 경우보다 훨씬 높았는데 Takahashi¹³⁾ 등은 이를 소지내의 표면 원자들의 fraction으로 연관지어 설명하였다. 즉 표면 원자의 fraction이 높아지면 쉽게 골격구조가 재배열되어 그 결과 원활한 결정상의 전이가 일어나며 또한 겔의 열처리 동안에 유기물질의 휘발에 의한 약간의 non-

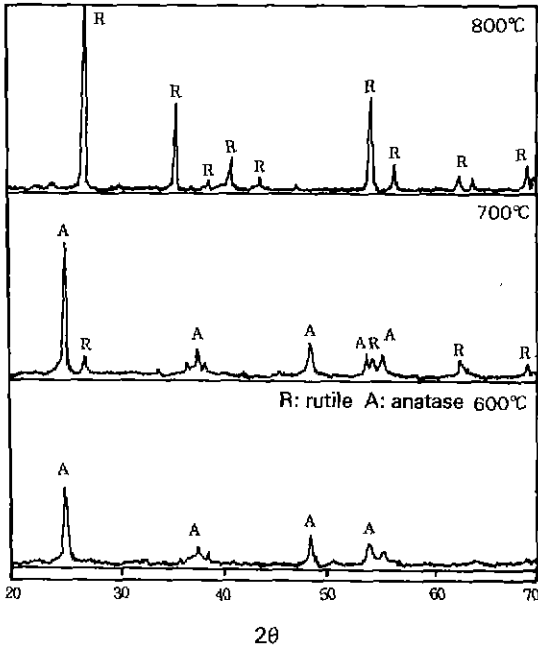


Fig. 7. XRD patterns of TiO₂ bulk gel heated at various temperature.

stoichiometric oxide의 형성도 결정의 전이온도를 낮추는 데 기여하여 분말과 얇은 막(500 nm 이하)의 경우에는 상대적으로 두꺼운 막(775 nm 이상)의 경우보다 결정의 전이 온도가 낮음을 보고하였다. 따라서 본 실험에서 제조한 박막의 경우에는 박막의 두께가 0.13 μm 이상의 막으로서 표면원자의 낮은 fraction 때문에 결정의 생성 및 상전이온도가 bulk gel의 경우보다 높은 것으로 생각되어지며, XRD pattern을 비교하여 보면 Al 및 Cr을 첨가하였을 때보다 Nb와 Sb를 첨가했을 경우에 1100°C 이상에서 TiO₂의 Anatase에서 Rutile 상으로의 전이 및 Rutile 상의 성장에 더 효과적인 임을 알 수 있었다.

3.4. 전기 비저항

Sapphire 기판 위에 10회 코팅한 박막을 각각 900, 1100, 1300°C로 열처리하여 Palladium silver paste로 전극을 부착한 후 850°C에서 10분간 열처리하여 박막의 전기 비저항을 측정하였다.

Fig. 8에 나타난 것처럼 Al 및 Cr이 첨가된 경우 박막의 열처리 온도가 높아짐에 따라 저항값이 낮아졌고, 1300°C로 열처리를 했을 경우에 가장 낮은 저항값을 얻을 수 있었다. 이는 앞절의 XRD 결과에서 나타난 것처럼 열처리 온도의 증가에 따라 Rutile 상의 성장으로

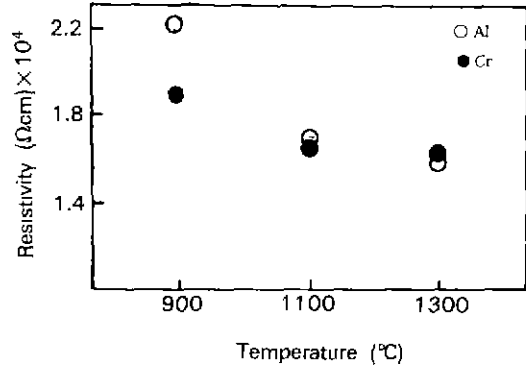


Fig. 8. Effect of firing temperature on the resistivity of 0.3 mol% Al or Cr doped TiO₂ thin films.

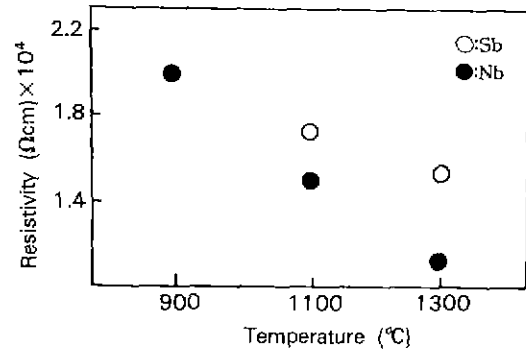


Fig. 9. Effect of firing temperature on the resistivity of 0.3 mol% Sb or Nb doped TiO₂ thin films.

인하여 저항값의 감소를 가져 온 것으로 생각된다.

또한 Nb 및 Sb를 첨가했을 경우의 열처리 온도 변화에 따른 전기 저항값의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 앞의 Al, Cr의 경우와 마찬가지로 열처리 온도의 증가에 따라 전기 저항값이 낮아졌고, Nb를 첨가했을 경우에 1300°C에서 가장 낮은 저항값을 얻을 수 있었다. Sb가 첨가된 경우에는 열처리 온도가 증가함에 따라 전기 저항값이 낮아지다가 1300°C에서 가장 낮은 저항값을 얻을 수 있었지만 Nb가 첨가되었을 경우와 비교하여서는 약간 높은 값을 나타냈다. Takahashi¹³⁾ 등의 보고에 의하면 Chloride 이온의 존재가 Anatase에서 Rutile로의 전이를 억제하는 경향을 나타낸다고 했다.

따라서 본 실험에 Sb의 공급원료로 사용된 Antimony Chloride 시약 자체에 함유된 Chloride 이온의 존재가 TiO₂의 Anatase에서 Rutile로의 결정전이를 약간 억제하는 효과를 나타내어 Nb를 첨가했을 때보다는 약간

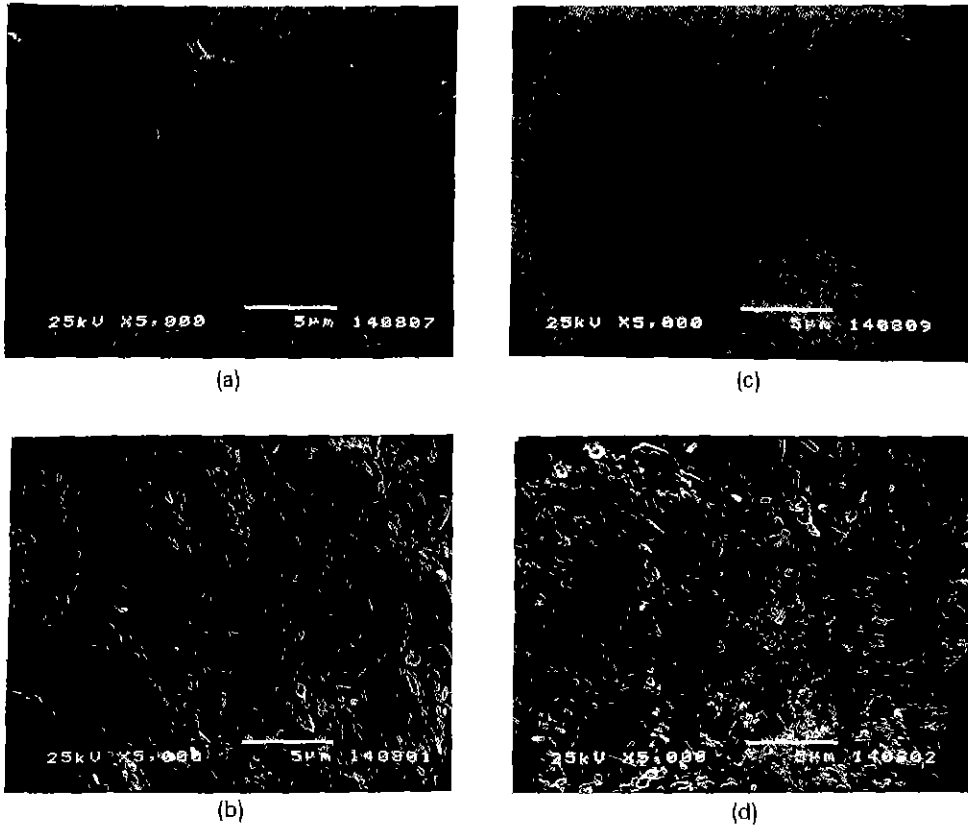


Fig. 10. Surface morphologies of various TiO_2 films by SEM.

- a) 0.3 mol% Al-doped TiO_2 , heated at 900°C b) 0.3 mol% Al-doped TiO_2 , heated at 1300°C
 c) 0.3 mol% Cr-doped TiO_2 , heated at 900°C d) 0.3 mol% Cr-doped TiO_2 , heated at 1300°C

높은 저항값을 보이는 것으로 생각되어지며, 이는 앞절의 XRD 분석 결과에서 나타난 바와 같이 Sb의 첨가시 Nb를 첨가했을 경우보다 1300°C에서 Rutile 상의 결정성장이 덜 되어 있어서 전기 저항값이 Nb와 비교하여 높은 것으로 생각된다.

따라서 본 실험에서는 5가 이온 즉 Nb와 Sb의 첨가가 donor 원자의 형성으로 전기 비저항값을 낮추어 준 것으로 생각되어지며 이들 중 Nb의 첨가시에는 TiO_2 의 Anatase에서 Rutile로의 결정 전이 및 Rutile 상의 성장을 촉진시켜서 박막표면의 Grain과 Grain 사이의 접촉을 치밀하게 하여서 저항값의 감소에 효과적이었다.

3.5. 표면 미세구조

Fig. 10, 11에 Al, Cr, Nb 및 Sb가 각각 첨가되었을 경우에 열처리 온도 변화에 따른 표면 미세구조 변화를 SEM 사진으로 나타내었다.

모든 경우에 열처리온도가 900°C에서 1300°C로 증가함에 따라 결정이 성장되었고, Al 및 Cr이 첨가되었을 경우에는 900°C에서 보이는 미세한 크기의 결정들이 1300°C로 열처리온도가 증가함에 따라 약간 성장하고 있지만, Nb를 첨가한 경우에는 다른 첨가제의 첨가와 비교하여 900°C에서부터 성장되어 있던 결정이 1300°C로 열처리온도가 증가함에 따라 입자가 1 μm 이상으로 크게 성장하였고 Grain과 Grain 사이도 비교적 치밀하게 접촉되어 있었다. 따라서 앞절의 전기 저항값 측정 결과에서도 나타난 바와 같이 입자의 성장 및 치밀화가 저항값을 감소시킨 것으로 생각된다.

한편 Sb가 첨가되었을 경우 앞절의 XRD 분석 결과에서도 나타난 바와 같이 1300°C에서 결정의 성장이 일어났지만 Nb가 첨가되었을 경우와 비교하여서는 입자의 크기도 약간 작으며 Grain과 Grain 사이도 치밀하지 않아서 전기 저항값의 감소에는 덜 효과적이었다.

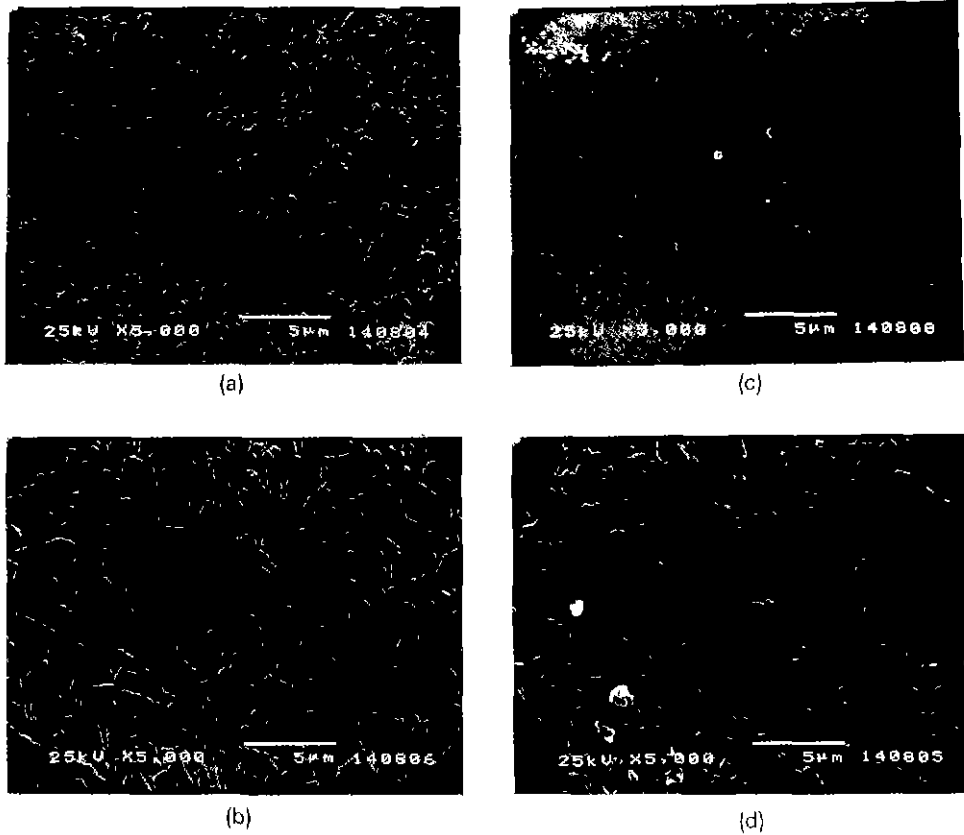


Fig. 11. Surface morphologies of various TiO₂ films by SEM.

- a) 0.3 mol% Nb-doped TiO₂, heated at 900°C b) 0.3 mol% Nb-doped TiO₂, heated at 1300°C
 c) 0.3 mol% Sb-doped TiO₂, heated at 900°C d) 0.3 mol% Sb-doped TiO₂, heated at 1300°C

4. 결 론

Titanium(IV)isopropoxide를 출발물질로 dip-coating 법을 이용하여 박막을 제조하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Sol은 Acetylaceton을 첨가하여 제조하였으며, 20 일 이상 결함없는 박막 제조가 가능한 3.5~4 centi Poise의 점도를 유지하였다.

2. XRD pattern을 비교하여 보면 Al 및 Cr을 첨가했을 때보다 Nb와 Sb를 첨가했을 경우에 1100°C 이상에서 TiO₂의 Anatase에서 Rutile로의 전이 및 Rutile 상의 성장에 더 효과적이었다.

3. 모든 sample에 있어서 열처리 온도의 증가에 따라 저항값이 감소하였고, Nb를 첨가하였을 경우 1300°C 로 열처리 시 1.19×10⁴ Ω·cm의 가장 낮은 저항값을 얻을 수 있었다.

4. 열처리 온도의 증가에 따라 결정성장이 일어났으며, Nb를 첨가했을 때 1300°C 로 열처리 시 1 μm 이상으로 입자가 성장하였고 grain과 grain 사이도 비교적 치밀 하게 집중되어 있었다.

감사의 글

사파이어 기판을 공급해 주신 남성세라믹스 손선기 사장님께 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Takahashi and M. Kume, "Pt-TiO₂ thin films on glass substrates as efficient photocatalysis," *J. Mater Sci*, **24**, 243-246 (1989).
2. T. Yoko, et al., "Surface modification of a TiO₂ film

- electrode prepared by sol-gel method and effect on photoelectrochemical behavior," *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 483-489 (1989).
3. Y. Seng-Lu, et als, "ZrO₂-TiO₂ ceramic humidity sensors," *J. Mater. Sci.*, **26**, 631-636 (1991).
 4. N.J. Arfsten, "Sol-gel derived transparent IR-reflecting ITO semiconductor coating and future applications," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 243-249 (1984).
 5. H. Nagai and K. Ohbayashi, "Effect of TiO₂ on the sintering and electrical conductivity of Cr₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 400-403 (1989).
 6. T. Yoko, K. Kamiya and S. Sakka, "Photoelectrochemical properties of TiO₂ films prepared by the sol-gel method," *Yogyo-Kyokai-shi*, **95**(2), 150-155 (1987).
 7. A. Tsuzuki, et als, "Preparation of Nb-doped TiO₂ films by the sol-gel method," *J. Mater. Sci. Let.*, **9**, 624-626 (1990)
 8. P.F. James and I. Strawbridge, "The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coating prepared by dipping," *J. Non-Cryst Solids*, **86**, 381-393 (1986).
 9. L. Alexandru, et als, "Deposition of ultrathin films by a withdrawal method," *Thin Solid Films*, **74**, 117-127 (1980).
 10. S. Doeuff, M. Henry and C. Sanchez, "The gel route to TiO₂ photoanodes", Better ceramics through chemistry II. pp. 653-658, MRS, Pennsylvania (1986).
 11. L. Springer and M.F. Yan, "Sintering of TiO₂ from organometallic precursors", Ultra structure processing of ceramics, glasses and composites, pp. 464-475, Wiley (1984).
 12. 西出利一, 水上富士夫, "有機配位子を用いたソールゲル法による TiO₂ 薄膜の作製 と性質," *J. Chem. Soc. Jpn.*, **100**(9), 1122-1126 (1992).
 13. Y. Takahashi and Y. Matsuoka, "Dip-coating of TiO₂ films using a sol derived from Ti(O-i-Pr)₄-di-ethanolamine-H₂O-i-PrOH system," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2259-2266 (1983)