

Dip-coating법에 의한 α -Fe₂O₃ 막 제조에 관한 연구

강경원, 정용선*, 현부성**, 오근호*

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

*한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

**요업기술원, 서울, 153-023

A study on the preparation of α -Fe₂O₃ films by dip-coating method

Kyoung Won Kang, Yong Sun Chung*, Buh Sung Hyun** and Keun Ho Auh*

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

***Institute of Ceramic Technology, Seoul 153-023, Korea*

요 약 출발원료로 ferric nitrate, ethylene glycol, acethyl acetone 혼합용액을 사용하여 dip-coating된 α -Fe₂O₃ 막을 제조하였다. coating을 위한 혼합용액의 시간 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 AFM과 SEM을 통하여 각 조건에서 제조된 막의 표면 상태 및 두께 변화에 대하여 관찰되었다.

Abstract α -Fe₂O₃ films were prepared by a dip-coating method using the mixed solution of ferric nitrate, ethylene glycol and acethyl acetone. The polymerization effect of the mixed solution was studied by FT-IR spectroscopic analysis, and the decomposition of organic parts and crystallization of the dip-coated film were investigated by FT-IR, XRD and DSC. In addition, AFM and SEM were employed to analyze the surface roughness and the thickness of α -Fe₂O₃ films.

1. 서 론

산화철에는 FeO, Fe₂O₃ 그리고 Fe₃O₄의 세 종류가 있고, 그 중 Fe₂O₃는 α -Fe₂O₃와 γ -Fe₂O₃의 두 상으로 존재한다. 이 중 α -Fe₂O₃ (hematite)는 구조적으로 FeO₆의 팔면체층이 C-방향에 수직으로 적층되어 있는 corundum 형태의 rhombohedral 결정 구조를 갖고 있으며[1], 각종 ferrite의 기본 원료, 유약용 안료, 기록용 소재 등에 사용되어 왔고, 최근에는 우수한 가스 감지 특성 때문에 SnO₂, ZnO와 더불어 가스센서(gas sensor)에도 응용되고 있다[2-6]. 또한, α -Fe₂O₃가 가스감지소자로 각광받게 됨에 따라 CVD[3], PVD[5], screen printing[6]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 피막을 형성하는 dipping법을 사용하였다. dipping법은 금속유기화합물 또는 금속염을 함유한 용액에 넓은 기판 전체를 담구었다 꺼내어 건조하고 열처리하여 특정 물질의 산화막을 형성시킨다[7]. 하지만 dipping법의 경우에는 CVD, PVD의 경우와는 달리 용액 인상을 통해 얻어진 건조 막을 열처리하는 과정에서 건조막의 심한 수축에 기인하여 pore 및 crack이 많이 발생하는 문제점이 생기게 된다[7].

따라서, 본 연구에서는 pore 및 crack을 최소화 할 수 있는 적절한 출발 물질을 선택하여 혼합용액의 가교효과를 증명하였고, coating 용액으로부터 열 분해 과정을 조사하였으며, 제조 공정 변수 중 출발 물질의 조성비 변화 및 열처리온도의 변화에 따른 dip-coat-

ing된 α -Fe₂O₃ 막의 두께 및 표면 상태에 대하여 조사하였다.

2. 실험 과정

dip-coating법에 의한 막 제조 공정도는 Fig. 1과 같다. 출발원료로 사용된 ferric nitrate(Fe(NO₃)₃·9H₂O), ethylene glycol (HOCH₂CH₂OH) 및 acethyl acetone(CH₃COCH₂COCH₃)을 상온에서 혼합한 후 rotary evaporator를 사용하여 60°C의 반응온도에서 1시간 동안 교반하였다. substrate로 사용된 slide glass는 인상(withdrawing) 전에 0.1 N NaOH 용액으로 잔존물질을 제거한 후 dip-coater를 사용하여, 교반된 혼합용액에 집어 넣어 0.5 cm/min의 인상속도로 끌어 올리고, 이 시편을 건조로에서 100°C, 1시간의

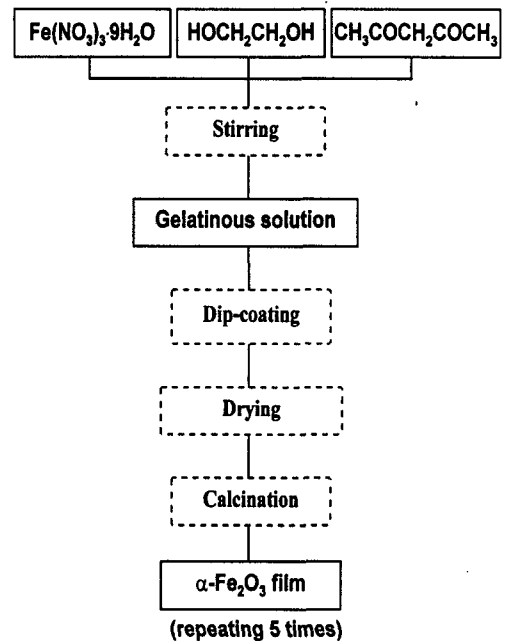


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of α -Fe₂O₃ films by dip-coating method.

조건으로 건조하였다. 건조된 시편은 다시 로에서 200, 300, 400, 500°C의 온도로 열처리하여 α -Fe₂O₃ 막을 얻었다. 이러한 과정을 5회 반복하여 원하는 두께 만큼의 α -Fe₂O₃ 막을 제조하였다. 출발원료의 조성비 및 열처리온도의 조건을 Table 1에 제시하였다.

coating 용액의 시간 경과에 따른 용액내의 구조적인 변화를 예측하기 위해 적외선 분광기(FT-IR, MAGNA IR 550, Nicolet사)을 사용하여 분석을 행하였다. 시료는 ethylene glycol과 acethyl acetone의 혼합용액, ferric nitrate, ethylene glycol 그리고 acethyl acetone을 상온에서 교반한 혼합용액, 또한 60°C에서 세 물질을 1시간동안 교반한 용액 3가지를 준비하여 적외선 분광 분석을 행하였다.

막 형성 시 유기물 분해 및 결정화 시작 온도를 예측하기 위하여 FT-IR, X선 회절기(X-ray diffractometer, D/max-C, Rigaku사), DSC(Differential scanning calorimeter, 910, Dupont사) 등을 이용하여 분석을 행하였다. 또한 주사전자현미경(Scanning electron microscope, JSM-35CF, Jeol사) 및 AFM(Atomic force microscope, autoprove M5, Park Scientific Instrument사)을 이용하여 제조 공정 변수 중 출발 물질의 조성비

Table 1
Experimental conditions in perparing α -Fe₂O₃ films by dip-coating method

Molar ratio of ferric nitrate to ethylene glycol	Relative molar raton of ace thly acetone	Calcined temperature (°C)
1 : 20	2	200
	5	300
	10	400
	20	500

변화와 열처리온도의 변화에 따른 dip-coating된 α -Fe₂O₃ 막의 두께 및 표면 상태에 대하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

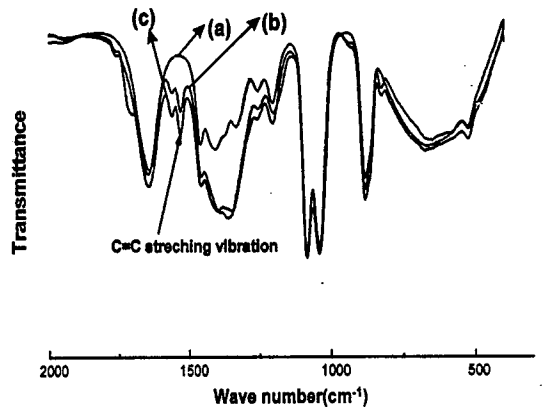


Fig. 2. FT-IR spectra for the mixed splution of (a) ethylene glycol and acethylacetone, (b) ferric nitrate, ethylene glycol and acethyl acetone and(c) ferric nitrate, ethylene glycol and acethyl acetone reacted at 60°C for 1 hour.

Acethyl acetone

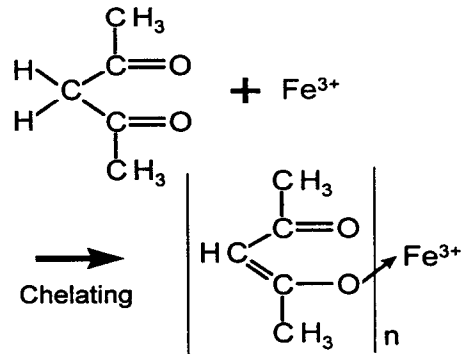


Fig. 3. Imaginary network structure for the polymerization effect between Fe³⁺ ions and acethyl acetone molecules.

3.1. coating 용액의 구조적인 변화

Fig. 2는 ethylene glycol과 acethyl acetone의 혼합 용액, 상온에서 교반한 ferric nitrate, ethylene glycol 및 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 1500 cm⁻¹ 부근에서 C=C stretching vibration이 새로 형성됨을 알 수 있다. 따라서 acethyl acetone의 C=O 결합에서 하나의 결합이 Fe³⁺ 이온과 이루어지면서 주위에 있는 C-C 결합이 C=C 결합으로 변화되어 polymer 형태의 구조를 가질 수 있게 된다(Fig. 3).

3.2. coating 용액의 열 분해

Fig. 4는 ferric nitrate, ethylene glycol 그리

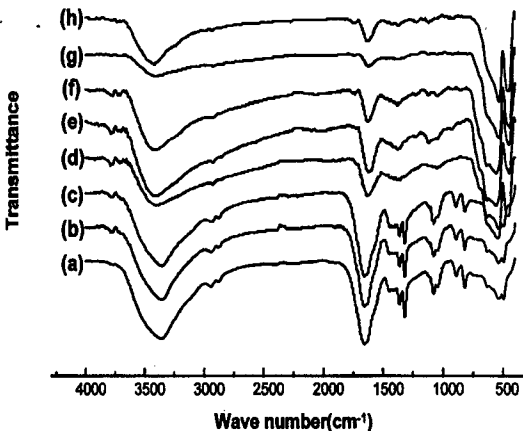


Fig. 4. FT- IR spectra of the powders(a) dried at 100°C and calcined at (b) 200, (c), 250, (d) 300, (e)350, (f)400, (g) 450 and (h)500°C from ferric nitrate, thylene glycol and acethyl acetone coating solution.

고 acethyl acetone의 몰 조성비가 1 : 20 : 2이고 반응온도가 60°C인 조건에서 제조된 coating 용액을 건조한 후, 이 건조된 분말과 각각 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500°C로 열처리된 분말들의 적외선 분광 분석 결과이다. 700 ~1500 cm⁻¹ 부근의 C-H, C-O, C-C 등과 같

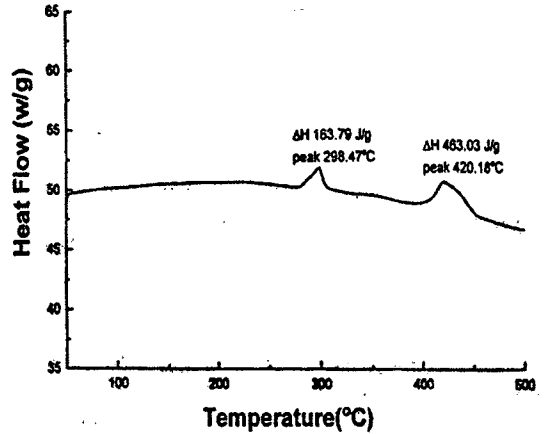


Fig. 5. DSC curve of the powders dried from ferric nitrate, ethylene glycol and acethyl acetone coating solution.

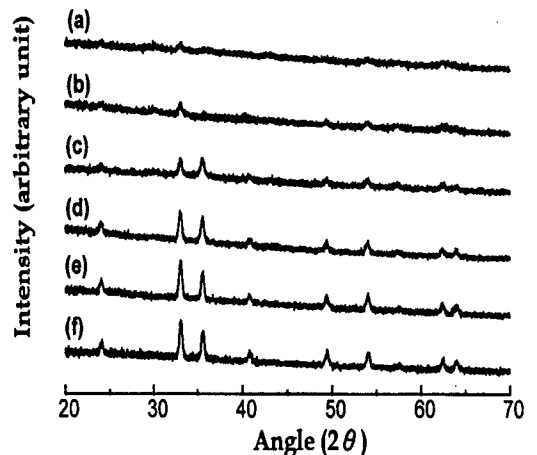


Fig. 6. X- ray diffraction patterns of the powers calcinde at(a) 200, (b) 250, (c)300, (d) 350, (e) 400 and (f) 450°C from ferric nitrate, ethylene glycol and acethyl acetone coation solution.

은 유기물 peak들은 400°C까지 존재하고 있음이 확인되었다. 또한 600 cm⁻¹ 부근의 peak들은 Fe-O 결합에 의한 것으로, 250°C까지는 결합이 미미한 형태로 존재하고 있으나 300°C 이상의 온도에서는 아주 강한 결합성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 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 300, 420°C 부근에서 두 개의 발열 peak가 존재함을 알 수 있다.

Fig. 6은 건조된 분말을 200~450°C에서 열처리하여 X선 회절 분석을 한 결과이다. 250°C까지는 결정성이 미미한 비정질 상으로 구성됨을 알 수가 있고, 그 이상의 온도에서는 α-Fe₂O₃상으로 존재함이 확인되었다.

따라서 FT-IR, DSC, XRD 분석 결과로부터, 결정화는 300°C에서 시작하여 그 이상의 온도에서는 α-Fe₂O₃상으로 존재하지만 420°C의 온도까지는 물질 내부에 유기물 분해가 완전히 일어나지 않기 때문에 이 이상의 온도에서 열처리를 하는 경우에만 순수한 α-Fe₂O₃막을 얻을 수 있게 됨을 알 수 있다.

3.3. α-Fe₂O₃ 막의 두께 변화

Fig. 7은 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 α-Fe₂O₃ crystalline의 생성과 입자 성장에 기인하여 막 두께가

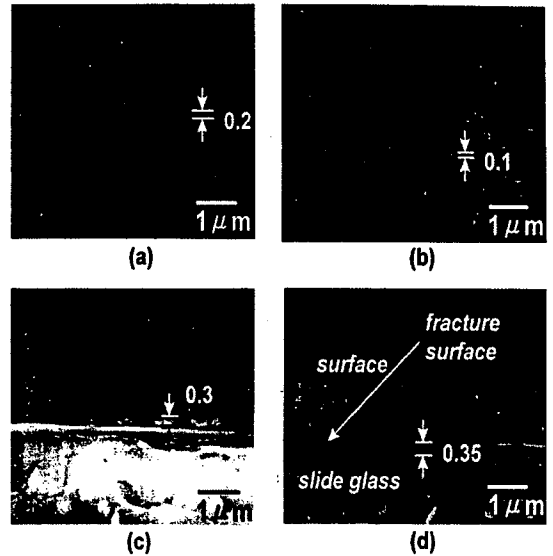


Fig. 7. Effect of the calcination temperature on the film thickness (FN:EG:AcAc=1:20:2, reactin temperature:60°C).

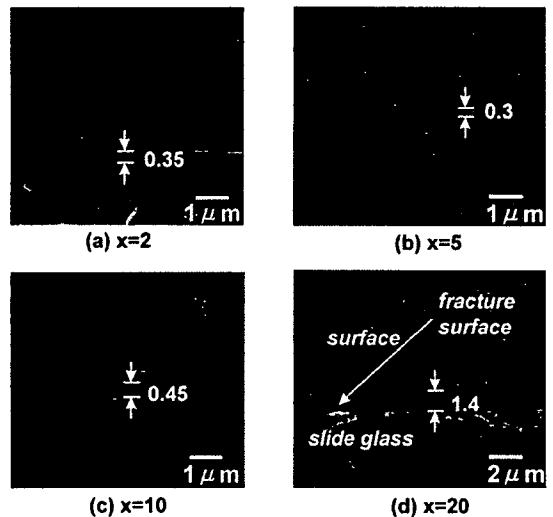


Fig. 8. Effect of the calcination temperature on the film thickness (FN:EG:AcAc=1:20:x, reaction temperature:60°C), calcined temperature :500°C.

증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 ferric nitrate, ethylene glycol의 조

성비는 1: 20으로 고정하고 acetyl acetone의 조성비가 각각 2, 5, 10, 25로 변화되었을 때의 미세구조의 변화를 관찰한 결과이다. acetyl acetone의 양이 증가함에 따라 막의 두께도 역시 증가함을 알 수 있는데 이는 Fig. 2의 결과에서도 예측되었듯이 acetyl acetone의 양이 증가함에 따라 Fe³⁺ 이온과의 가교효과에 기인한 점도 상승때문으로 사료된다.

3.4. α -Fe₂O₃ 막의 표면 상태

Fig. 9는 ferric nitrate, ethylene glycol 및 acetyl acetone의 조성비가 1:20:2이고 반응온도가 60°C인 조건에서 열처리온도의 변화에 따른 막의 표면 상태를 AFM으로 관찰한 결과이다. 열처리온도가 300°C(Fig. 9(a))인 경우 표면은 아직 결정화가 되지 못하고 잔존 유기물이 아직도 혼재해 있는 형태이므로

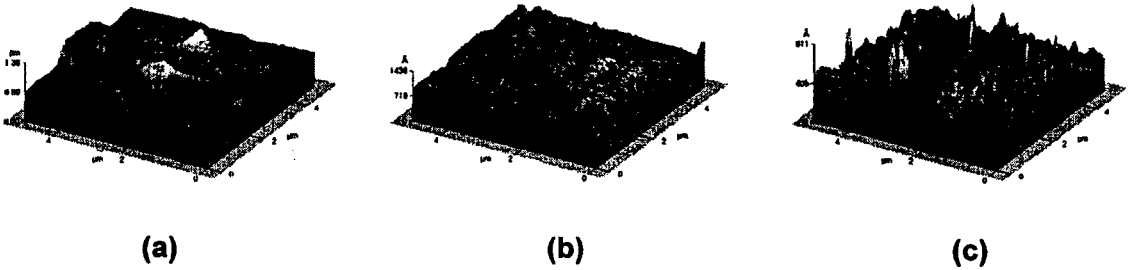


Fig. 9. Effect of the calcination temperature on the surface morphology of α -Fe₂O₃ film:(a) 300 k, (b) 400 and (c) 500°C (ferric nitrate:ethylene glycol:acetyl acetone=1:20:2, reaction temperature:60°C).

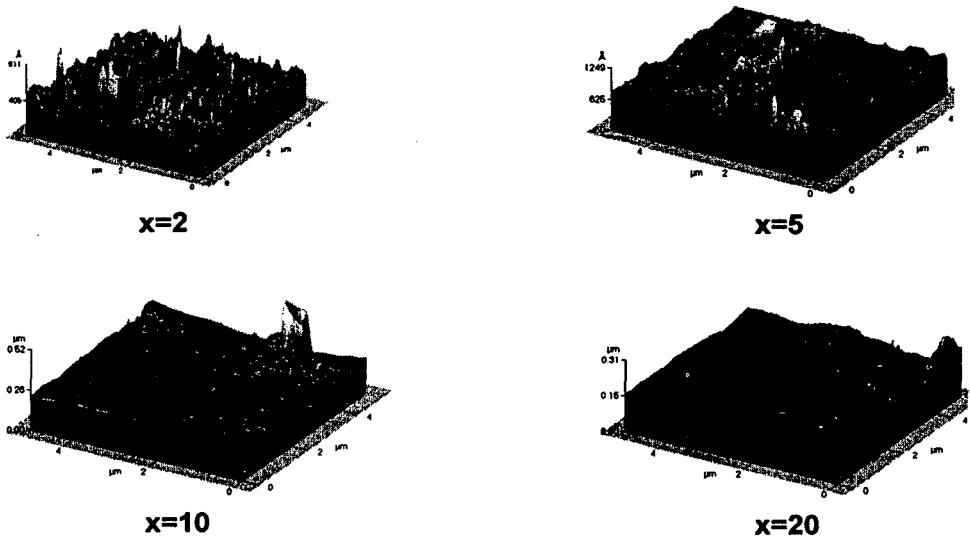


Fig. 10. Effect of the calcination temperature on the surface morphology of α -Fe₂O₃ film(ferric nitrate:ethylene glycol:acetyl acetone=1:20:x, reaction temperature:60°C, calcined temperature:500°C).

매끄러운 형상을 가지고 있었고, 열처리온도가 증가함에 따라 막으로부터 α -Fe₂O₃ 입자 성장에 따른 날카로운 표면 형상을 보여주고 있다.

Fig. 10은 ferric nitrate, ethylene glycol의 조성비는 1 : 20으로 고정하고 acethyl acetone의 조성비가 각각 2, 5, 10, 25로 변화되었을 때의 막의 표면 상태를 관찰한 결과이다. Fig. 8에서의 막의 두께는 acethyl acetone의 함량에 따라 선형적으로 증가하였지만, 표면의 굴곡(roughness)은 acethyl acetone의 함량에 대해 큰 차이가 없었고, 대부분의 조건에서 표면의 평활도가 500 Å 이하의 매끄러운 막을 형성하고 있었다.

4. 결 론

이상의 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻어내었다.

1) ferric nitrate, ethylene glycol, acethyl acetone의 혼합용액에서 Fe³⁺ 이온과 acethyl acetone 분자 사이의 가교가 형성되었음을 확인하였다.

2) 용액상에서 dip-coating된 α -Fe₂O₃ 막의 결정화 시작은 300°C에서 일어나고, 막으로부터 유기물 성분의 완전한 탈리는 420°C 이상의 온도에서 일어남이 확인되었다.

3) 막의 열처리온도가 증가함에 따라 α -Fe₂O₃ 입자 성장에 기인한 막 두께의 증가와 표면 roughness의 증가를 관찰할 수 있었다.

4) coating 용액에서 acethyl acetone의 양

의 증가는 Fe³⁺ 이온과의 가교를 촉진시켜 막의 두께를 증가시키지만 표면 roughness에는 큰 영향을 미치지 못하였다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단 특정기초연구과제 연구비 지원(96-0300-07-01-3)으로 수행된 연구 결과의 일부로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R.C. Evans, An Introduction to Crystal Chemistry 2nd edition (1966) 165.
- [2] L. Peng and C.C. Chai, Sensors and Actuators B 13-14 (1993) 591.
- [3] C. Cantalini, M. Faccio, G. Ferri and M. Pelino, Sensors and Actuators B 15-16 (1993) 293.
- [4] C.C. Chai, J. Peng and B.P. Yan, Journal of Electronic Materials 24 (1995) 799.
- [5] Y. Nakatani, M. Sakai and M. Matsuoka, Japanese Journal of Applied Physics 22 (1983) 912.
- [6] W.Y. Chung and D.D. Lee, Thin Solid Films 200 (1991) 329.
- [7] S. Sakka, 졸겔법의과학 (1993) pp. 63-75.