

솔-젤법에 의해 제작된 TiO₂-SnO₂ 박막의 특성

論 文

51C-11-1

Characteristics of TiO₂-SnO₂ Thin Films Fabricated Using Sol-Gel Method

柳道鉉* · 陸宰豪** · 林暉範***

(Do-Hyun You · Jae-Ho Yuk · Kyung-Bum Lim)

Abstract - TiO₂-SnO₂ thin films are fabricated using sol-gel method. In case the amount of water required hydrolysis smaller than that for stoichiometry, Ti sol forms clear sol which has normal chain structure. On the contrary, in case the amount of water required hydrolysis larger than that for stoichiometry, Ti sol forms suspended sol which has cluster structure. The thickness of thin films increase about 0.03~0.04 μm every a dipping. The permittivity and dissipation factor of TiO₂-SnO₂ thin films decrease with increasing frequency. Thin films show semiconductive characteristics above 400°C.

Key Words : TiO₂-SnO₂ thin films, sol-gel method, hydrolysis, stoichiometry.

1. 서 론

세라믹의 고품질화, 고기능화 그리고 미립자화가 진행되고 있는 가운데 초미립자인 콜로이드 분산계를 세라믹 제작 과정에 적용한 솔-젤법이 주목받고 있다[1].

솔-젤법은 금속의 유기 및 무기화합물 용액을 젤화시킨 후 젤을 가열함으로써 세라믹 등과 같은 금속산화물을 제작할 수 있다. 그리고 세라믹에 기능성을 부여하기도 하고 유기물과 무기물의 혼합에 의해 새로운 기능을 발생시킬 수 있기 때문에 그 응용범위가 더욱 증대되고 있다[2]. 또한 제작하고자 하는 세라믹을 저온에서 합성할 수 있고 제조 시 불순물의 혼입을 피할 수 있기 때문에 고순도의 세라믹을 제조할 수 있다[3].

이와 같이 최근 들어 세라믹에 다양한 기능성을 부여하기 위해 금속산화물을 첨가하여 각각의 용도에 맞게 개발되고 있다.

그중 금속산화물의 일종인 TiO₂는 물리적, 화학적으로 안정하고 굴절률, 착색률 그리고 반사율이 우수한 재료로 세라믹 콘덴서, 압전소자, 가스센서 분야 등에서 폭넓게 사용되고 있다. 또한 TiO₂는 금속 과잉형인 n형 반도체이지만 실재로는 도너(Donor)밀도가 낮아 거의 절연체에 가깝다.

SnO₂는 산소 공공(Oxygen Vacancy)을 가지는 비화학양론적 물질(Non-Stoichiometric Material)로서 열에너지가 주어지면 산소 공공의 전자가 전도대로 이동하여 전도되는 n형 반도체이다. 또한 SnO₂는 도너밀도가 크고 비교적 도전율이 큰 산화물이기 때문에 투명전극이나 센서 등에 널리

이용되고 있다.

본 연구에서는 솔-젤법에 의하여 출발용액인 Ti(OC₃H₇)₄에 Sn(OC₂H₅)₄를 첨가하여 Ti-Sn 솔을 제조하고 Dipping 법에 의해 박막을 제조하였다. 또한 제작된 박막을 가스센서로 응용하기 위한 기초연구로서 박막의 물성, 유전 및 전기적 특성에 대하여 측정하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

Ti-Sn 솔을 제조하는 방법은 다음과 같다. 알콕사이드인 Ti(OC₃H₇)₄와 Sn(OC₂H₅)₄를 비교해 보면 Ti(OC₃H₇)₄의 가수분해속도가 Sn(OC₂H₅)₄보다 상대적으로 느리기 때문에[4] Ti(OC₃H₇)₄를 출발용액으로 한 Ti 솔을 먼저 합성한 후 Sn 솔을 제조해야 한다.

Ti 솔을 제조하는 방법은 다음과 같다. 솔-젤 상태도의 비율에 따라 C₂H₅OH 용액 두 개를 평량하여 둔다. 질소가스가 주입되고 있는 실온의 Glove Box내에서 솔-젤 상태도의 비율에 따라 비이커에 Ti(OC₃H₇)₄를 평량하고 이것을 미리 제조된 C₂H₅OH용액과 혼합한다. 평량하여 둔 두 개의 C₂H₅OH용액 중 남아있는 C₂H₅OH용액을 HCl수용액과 혼합한 후 분액여두에 넣어둔다. 그 후 분액여두에 들어있는 용액을 비이커에 들어있는 용액과 Stirring하면서 천천히 혼합하여 Ti 솔을 제조한다.

Sn 솔을 제조하는 방법은 다음과 같다. Sn(OC₂H₅)₄는 실온에서 백색 또는 황색을 띠는 고체로서 C₂H₅OH용액에 대해서 불용성이다. 이 때문에 두 용액을 혼합하기 위해 Sn(OC₂H₅)₄ 1g에 대해 C₂H₅OH용액 10ml의 비율로 혼합하여 30분 동안 Stirring한 후 70°C에서 120분 동안 더 혼합하여 Sn 솔을 제조한다.

* 正 會 員 : 安山工科大學 電氣科 助教授 · 工博

** 正 會 員 : 柳韓大學 電氣科 副教授

*** 正 會 員 : 仁荷大 工大 電氣工學科 · 工博

接受日字 : 2002年 2月 26日

最終完了 : 2002年 8月 20日

미리 제조된 Ti 솔에 촉매로서 HCl을 첨가한 후 제조해
는 Sn 솔과 혼합한다. 그 후 질소 가스에서 30분 동안
Stirring하여 Ti-Sn 솔을 제조한다. 그림 1에 Ti-Sn 솔의
제조공정도를 나타낸다.

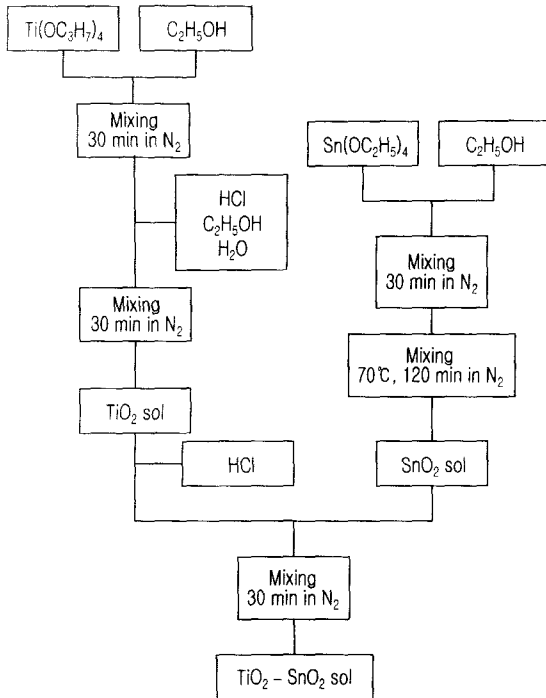


그림 1 TiO₂-SnO₂ 솔의 제조공정도.
Fig. 1 Fabrication process diagram of TiO₂-SnO₂ sol.

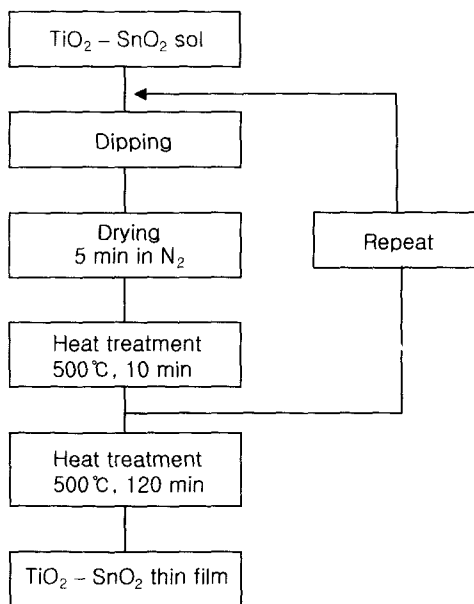


그림 2 TiO₂-SnO₂ 박막의 제조공정도.
Fig. 2 Fabrication process diagram of TiO₂-SnO₂ thin film.

미리 제조된 솔에 박막두께 측정용 Al₂O₃ 기판과 박막의
전도율과 유전을 측정용 Ti 금속기판을 이용하여 Dipping
Withdrawing을 반복함으로써 박막의 두께를 증가시켰다. 또
한 매회 Dipping이 끝난 후 질소 가스 내에서 5분 동안 건
조시켰으며 500°C에서 10분 동안 중간 열처리과정과 마지막
으로 300°C, 400°C, 500°C에서 120분 동안 최종 열처리과
정을 거쳐 박막을 제조하였다. 본 실험에서 측정에 이용된 박
막은 5회 Dipping하여 생성된 막두께가 0.22µm인 박막을 이
용하였다. 그림 2에 TiO₂-SnO₂ 박막의 제조공정도를 나타낸
다.

2.2 측정방법

용액 내 물질의 구조적인 변화를 검토하기 위하여 시간에
따른 용액의 점도변화를 측정하였다. 점도측정을 위해 개량
형 오스트왈드(Ostwald) 점도계(蕪水化學器械工業株式會社)
를 이용하였으며 측정방법은 제조된 솔을 비커에 넣어 랩
(Lap)으로 밀봉하고 랩에 Ø0.5mm 정도의 구멍을 10개정도
만들어 실온에 방치한 후 특정시간에 측정하였다.

온도에 따른 젤 파우더의 질량변화와 상태변화를 관찰하
기 위해 시차열 분석을 행하였다. 측정장치는 시차열 분석
기(Dupon 2000)를 이용하였으며 분석에 이용된 젤 파우더는
제조된 솔을 젤화시킨 후 젤을 분말화하고 24시간 동안 건
조시켜 제조하였다.

측정온도에 따른 박막의 전도율을 측정하기 위해 전원으로
로 Regulated Power Supply(Kikusui, Model 729), 미소전류
측정용으로 Electrometers(Advantest, TR-8651)를 이용하였
다. 측정시편은 Ti 금속기판 위에 TiO₂-SnO₂ 박막을 제작
하였고 박막 위에 Au 증착을 한 후 각 온도에서 열처리하
여 제작하였다.

주파수 변화에 따른 박막의 유전율과 유전손실을 측정하
였다. 측정장치는 LF Impedance Analyzer(Hewlett Packard,
4192A)를 이용하였으며 측정시편은 Ti 금속기판 위에 TiO₂-
SnO₂ 박막을 제작한 후 대향전극으로 Ø6mm인 Au를 증착
하여 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 솔-젤 상태도 분석

그림 3에 Ti(OC₃H₇)₄, H₂O, C₂H₅OH비에 따른 솔-젤 상태
도를 나타낸다.

결과로부터 각각의 합성조건에 따라 서로 다른 상태의
솔과 젤이 생성됨을 알 수 있다. 그림에서 솔은 투명 솔과
현탁 솔로 구분할 수 있으며 가수분해에 필요한 물의 양이
화학양론적인 양보다 적은 경우에는 투명 솔이 생성되고,
많은 경우에는 현탁 솔이 생성된다. 이와 같은 솔의 생성은
TiO₂ 입자의 응집 및 콜로이드 분산에 의해 발생된다고
생각된다. You에 의하면 H₂O/Ti(OC₃H₇)₄ (이하 γ)의 비율
중 γ=7(B점)일 때가 γ=2(A점)일 때보다 결정상이 저온에
서 형성되고 있다[5]고 보고하고 있다. 이는 γ=2인 조건으
로 합성된 젤이 Anatase형이나 Rutile형 결정상이 되기 위
해서는 열처리에 따른 결정상의 형성이 필요하지만 γ=7인

조건으로 합성된 젤은 이미 젤상태에서부터 Anatase형 결정상을 형성하고 있기 때문이다. 따라서 이후의 박막제조용 솔은 $\gamma=7$ 인 조건으로 제조된 Ti 솔에 Sn 솔을 첨가하여 제조하였다.

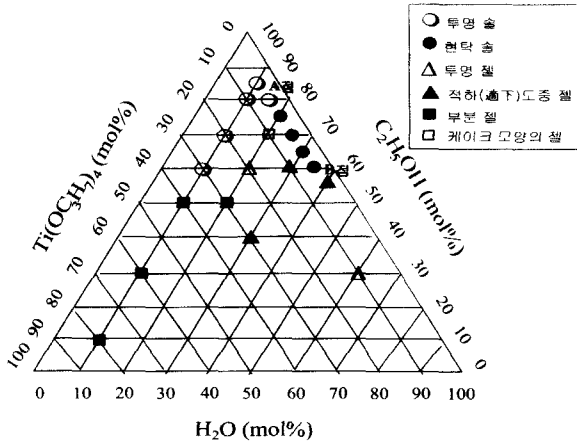


그림 3 제조조건에 따른 솔-젤 상태도.
Fig. 3 Sol-gel diagram according to fabrication condition.

3.2 촉매영향 분석

표 1에는 $\gamma=7$ 인 조건으로 제작된 Ti 솔에 Sn 솔의 첨가량을 변화시켰을 때 촉매인 HCl의 영향을 나타낸다. 표로부터 HCl 첨가량이 증가함에 따라 초기 동점도가 낮아지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 $Ti(OC_2H_5)_4$ 의 가수분해반응에서는 H_2O 뿐만 아니라 HCl 첨가량에 의해서도 솔의 점성이 좌우됨을 알 수 있다.

표 1 HCl 첨가의 영향.

Table 1 Effect of HCl additive.

No	$Sn(OC_2H_5)_4$ 첨가량 (%)	상태	HCl 첨가량 (mol)	초기 동점도
①	10	현탁 젤	0.04379	측정 불가
②	10	현탁 솔	0.06255	8.461
③	10	투명 솔	0.07506	4.469
④	30	투명 솔	0.07506	2.765

3.3 경시변화 분석

그림 4는 시간에 따른 솔의 동점도 변화를 나타낸다. 그림으로부터 촉매의 영향을 살펴보면 조건 ②로부터 ④로 변

함에 따라, 즉 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 젤화(Gelation)가 지연되고 있음을 알 수 있다. 또한 $Sn(OC_2H_5)_4$ 의 영향을 보면 $Sn(OC_2H_5)_4$ 의 첨가량이 증가함에 따라 젤화가 지연되고 있음을 보이고 있다. 표 1의 조건 ③, ④에 의해 제조된 솔은 오랜 시간동안 안정된 솔상태를 유지하고 있으므로 위의 두 조건에 의해 제조된 솔을 이용하여 TiO_2-SnO_2 박막을 제조하였다.

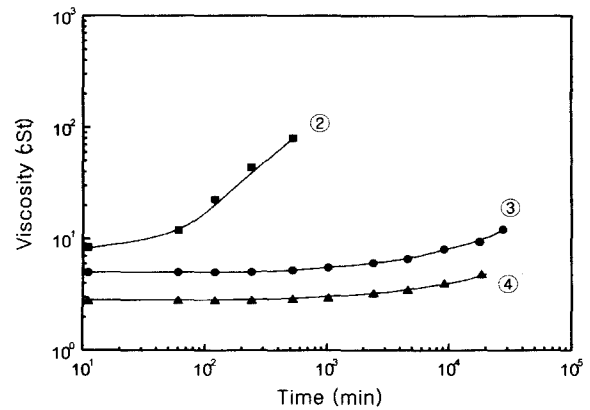


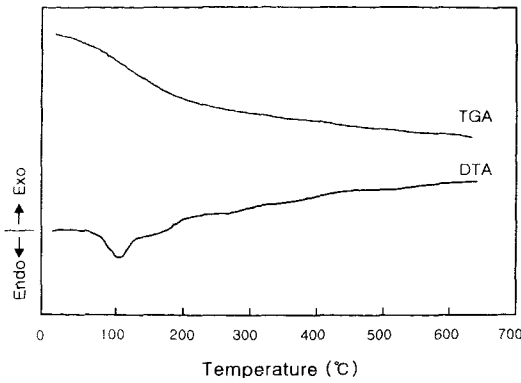
그림 4 시간에 따른 TiO_2-SnO_2 솔의 동점도 변화.
Fig. 4 Viscosity change of TiO_2-SnO_2 sol according to time.

3.4 시차열 분석

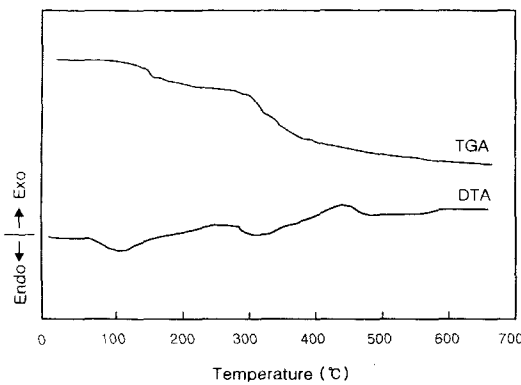
그림 5의 (a), (b)는 측정온도에 따른 시차열 분석결과를 나타낸다.

그림 (a)는 표 1의 조건 ③과 같이 SnO_2 를 10mol% 첨가한 파우더의 시차열 분석 결과이다. DTA결과, 100°C 부근에서 용매의 발열, OH기의 해리에 의한 흡열피크를 확인할 수 있었으며 100°C 이후에는 젤에 포함되어 있는 잔류 유기물의 연소, 산화 또는 결정화에 의해 완만하게 발열하고 있다고 생각된다. TGA는 150°C 부근까지 급속히 감소한 후 계속해서 450°C까지 완만하게 감소함을 보여주고 있다. 그림 (a)의 결과로부터 특정 유기물의 연소에 의한 피크는 확인되지 않았는데 이는 SnO_2 를 10mol% 첨가하였을 때 Sn 솔이 충분히 가수분해되었기 때문이라 사료된다.

그림 (b)와 같이 SnO_2 를 30mol% 첨가했을 경우, DTA는 100°C 부근에서 용매의 발열, OH기의 해리에 의한 흡열피크를 확인할 수 있었으며 240°C 부근에서는 용매의 연소 또는 산화에 의한 발열피크가 나타났다. 또한 300°C 부근에서는 TiO_2-SnO_2 고용체의 Spinodal해리에 의한 것이라 사료되는 흡열피크가, 430°C 부근에서는 R기의 산화에 의한 발열피크가 확인되었다. TGA는 DTA결과와 마찬가지로 150°C 부근까지 용매의 발열 및 OH기의 해리에 의해, 150~350°C 부근까지는 알콜 및 잔류 유기물의 연소에 의해 완만하게 질량이 감소함을 알 수 있다. 또한 350°C 이상에서의 질량감소는 탄소의 연소나 R기의 산화에 의한 것이라 생각된다.



(a) SnO₂ : 10%



(b) SnO₂ : 30%

그림 5 측정온도에 따른 TiO₂-SnO₂ 젤 파우더의 시차열 분석 곡선.
Fig. 5 TG-DTA curve of TiO₂-SnO₂ gel powder according to measure temperature.

3.5 박막두께변화 분석

그림 6은 박막의 Dipping 횟수에 따른 두께변화를 나타낸다. 일반적으로 박막의 두께는 용액 중 산화물의 농도와 점도가 높고 Withdrawing 속도가 빠를수록 두꺼워지며 가열 온도가 낮고 가열시간이 짧을수록 두꺼워진다[6].

결과로부터 박막두께는 1회 Dipping시 약 0.03~0.04 μ m씩 증가하고 있다. 또한 SnO₂를 10mol%첨가했을 때의 박막두께는 30mol% 첨가했을 때보다 두꺼운 것을 알 수 있다. 이는 표 1의 결과로부터 조건 ③의 초기 동점도는 4.469이며 ④일때는 2.765에 기인한 것이라 볼 수 있다. 또한 그림 4로부터 조건 ③에 의해 제조된 솔은 ④에 의해 제조된 솔에 비해 장시간 높은 동점도를 유지하고 있기 때문이라 사료된다. 따라서 조건 ③은 비교적 장시간 투명 솔 상태를 유지하고 박막 제조 시 막두께가 두껍기 때문에 이후 실험할 전도특성과 유전특성 측정용 박막은 조건 ③(SnO₂ 10mol% 첨가)에 의한 솔을 이용하여 박막을 제조하였다.

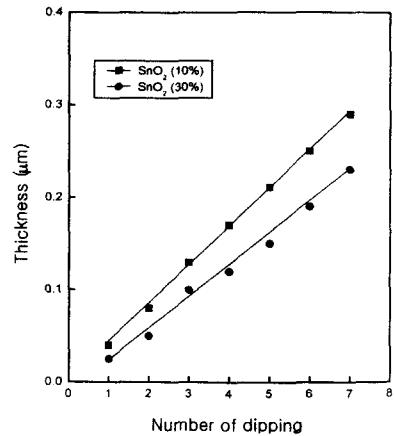


그림 6 Dipping에 따른 박막두께 변화.
Fig. 6 Change of thin film thickness according to dipping.

3.6 전도특성 분석

그림 7은 박막의 측정온도에 따른 전도율 변화를 나타낸다. 결과로부터 열처리 온도가 400 $^{\circ}$ C 이상에서는 열처리 온도가 증가할수록 전도율은 전반적으로 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 첫째로 열처리에 의하여 OH기, R기 등이 제거됨에 따른 불순물 전도의 감소를 들 수 있으며 둘째로 고온 열처리에 의한 격자결함의 감소로 인하여 전도전자가 감소하기 때문이다[7]. 반면에 열처리 온도가 300 $^{\circ}$ C인 경우의 전도율은 400 $^{\circ}$ C 이상일 때보다 전반적으로 높다. 이는 열처리 온도가 낮을수록 박막 내에 OH기가 잔류하기 쉽기 때문에 측정온도가 상승함에 따라 잔류하고 있는 OH기가 해리됨과 동시에 전자의 수수가 일어남으로 인해 전반적으로 전도율이 증가했다고 생각한다. 또한 400 $^{\circ}$ C 이상에서는 측정온도에 따라 전도율은 10⁻⁹~10⁻⁴ Ω/m 정도의 반도체적 특성을 보이고 있는 반면, 300 $^{\circ}$ C일 때는 측정온도에 따른 전도율 변화가 거의 없었다.

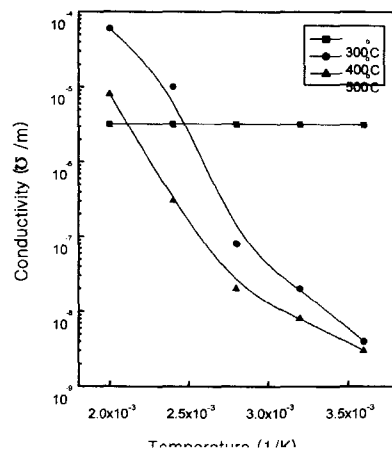


그림 7 열처리 온도에 따른 측정온도 대 전도도 특성 (SnO₂ : 10%)
Fig. 7 Conductive characteristics vs. measure temperature according to heat treatment temperature(SnO₂ : 10%)

3.7 유전특성 분석

그림 8과 9에서는 측정 주파수에 따른 유전율, 유전손실 변화를 나타낸다.

결과로부터 주파수가 증가함에 따라 유전율은 감소하고 있으며 유전율의 감소폭 역시 주파수가 증가함에 따라 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 전계가 인가되면 분자가 전계방향으로 편향하는 분극이 일어나는데 분자가 전계방향으로 편향 시 주변의 분자와 충돌하여 분자간의 저항을 주고 받게 된다. 이때 주파수가 증가함에 따라 분자간의 충돌에 의한 저항성분으로 분극이 전계변화를 따라가지 못하게 되어 분극과 전계간에 위상차가 발생하게 된다. 그로 인해 분극과 전계간의 위상차로 전력손실이 생겨 유전손실이 발생하기 때문인 것으로 사료된다[8].

그림으로부터 유전율과 유전손실은 주파수에 대하여 부(負)의존성을 나타내고 있다. 또한 열처리 온도가 낮은 박막일수록 유전율은 주파수에 따라 크게 변화하고 있으며 이는 열처리 온도가 낮은 박막일수록 유전손실이 크기 때문이라 생각한다.

4. 결 론

솔-젤법에 의해 출발용액인 $Ti(OC_3H_7)_4$ 에 $Sn(OC_2H_5)_4$ 를 첨가하여 TiO_2-SnO_2 박막을 제조한 후 박막의 물성 및 유전적, 전기적 특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

- 1) 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 투명 솔이, 많은 경우에는 현탁 솔이 생성된다.
- 2) 박막두께는 1회 Dipping시 약 0.03~0.04 μm 씩 증가하고 있다. 또한 SnO_2 를 10mol% 첨가하였을 때의 박막두께는 30mol% 첨가하였을 때보다 두꺼운 것을 알 수 있다.
- 3) 열처리 온도가 증가할수록 전도율은 전반적으로 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 열처리 온도가 400 $^{\circ}C$ 이상에서는 측정온도에 따라 전도율이 $10^{-9} \sim 10^{-4} \Omega/m$ 정도의 반도체적 특성을 보이고 있는 반면, 300 $^{\circ}C$ 일때는 측정온도에 따른 전도율 변화가 거의 없었다.
- 4) 주파수가 증가함에 따라 유전율은 감소하고 있으며 유전율의 감소폭 역시 주파수가 증가함에 따라 감소하고 있음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Junichi Takahashi, Manabu Takatsu, Tositaka Ota and Iwao Yamai, "Synthesis and Gas Adsorption Property of Conductive SnO_2 Porous Gels", Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.97, No.10, pp.1274-1280, 1989.
- [2] Sumio Sakka, 塗裝工學, Vol.24, No.4, pp.165-173, 1989.
- [3] Sumio Sakka, New Ceramics, No.7, pp.77-83, 1988.
- [4] 笠井 紀宏 外, "金屬アルコキシドからの $Pb(Ti,Zr)O_3$ 前驅體ゾルの合成", 日本セラミックス協會技術論分誌, Vol. 96, No.2, pp.140-145, 1988.
- [5] D. H. You, "Characteristics of TiO_2 Thin Films by Sol-Gel Method", Journal of the Korean Vacuum Society, Vol.10, No.2, pp.207-212, 2001.
- [6] 作花 濟夫, ゼル법학의科學, 아그네承風社, pp.93-96, 1988.
- [7] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris and D.E.Williams, "Tin Dioxide Gas Sensors", Journal of the Chemical Society, Faraday Trans, Vol. 1, pp. 1323-1346, 1987.
- [8] 鳳 誠三郎, 誘電體現象論, 電氣學會, pp. 120-124, 1988.

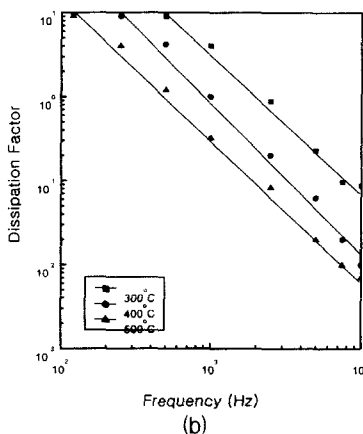
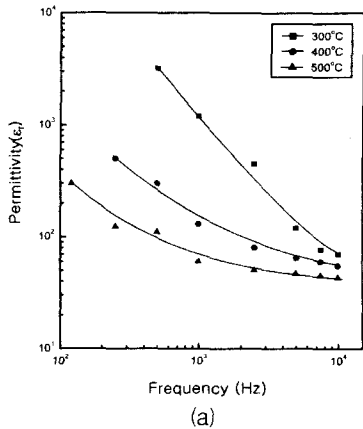


그림 8 열처리 온도에 따른 측정 주파수 대 유전 특성 (SnO₂ : 10%) (a) 유전율, (b) 유전손실.

Fig. 8 Dielectric characteristics vs. measure frequency according to heat treatment temperature (SnO₂ : 10%) (a) permittivity, (b) dissipation factor.

저 자 소 개



유도현 (柳道鉉)

1965년 10월 20일생. 1990년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1992년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1996년 2월 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1992년 일본 Akita대학 객원연구원. 1995년~현재 안산공과대학 전기과 교수.

Tel : (031) 490-6056, Fax : (031) 490-6055

E-mail : dhyou@ansantc.ac.kr



육재호 (陸宰豪)

1962년 6월 5일생. 1985년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1989년 8월 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 8월 동대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1994년~현재 유한대학 전기과 부교수

Tel : (02) 610-0732, Fax : (02) 2619-9771

E-mail : jhyuk@yuhan.ac.kr



임경범 (林曠範)

1969년 9월 18일생. 1993년 2월 인천대학교 산업안전공학과 졸업. 1999년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업(석사). 2002년 2월 동대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 2002년~현재 인하대학교 전기공학과 Post-Doc.

Tel : (032) 860-7393, Fax : (032) 863-5822

E-mail : kbkim69@orgio.net