

## Sb-doped SnO<sub>2</sub>를 코팅한 도전성 섬유의 제조

김흥대 · 최진삼 · 신동우<sup>†</sup>

경상대학교 재료공학부  
경상대학교 공학연구원

(2002년 1월 16일 접수; 2002년 3월 13일 승인)

### Fabrication of the Conductive Fiber Coated Sb-doped SnO<sub>2</sub> Layer

Hong Dae Kim, Jin Sam Choi and Dong Woo Shin<sup>†</sup>

Gyeongsang National University, Division of Materials Science and Engineering,  
Research Institute for Industrial Technology, Kyongnam 660-701, Korea

(Received January 16, 2002; Accepted March 13, 2002)

#### 초 록

본 연구는 티탄산칼륨 섬유(K<sub>2</sub>O·nTiO<sub>2</sub>)를 제조한 후, 도전율이 우수한 Sb-doped SnO<sub>2</sub>(ATO: Antimony Tin Oxide)를 티탄산 칼륨 섬유에 코팅하는 기술을 개발하는데 목적이 있다. 티탄산칼륨 섬유는 서냉 소성법으로 제조하였으며 섬유의 평균 길이는 15 μm, 평균 직경은 0.5 μm이었다. ATO를 졸-겔법, 공침법, 균일침전법등 세가지 방법으로 티탄산칼륨 섬유에 코팅 하였으며 ATO 코팅된 티탄산칼륨 섬유는 ATO 함량(5~70 wt%), Sb 함량(0~20 wt%), 온도(450~800°C), 수세여부 및 회수(3~4회) 등을 변화 시키며 비저항 변화를 관찰하였다. 공침법의 경우 ATO 함량이 30 wt%에서 103 Ω·cm 낮은 비저항을 나타내었으며, 그 이상의 함량에서는 거의 일정한 값(60 Ω·cm~90 Ω·cm)을 보였다.

#### ABSTRACT

Fabrication of the potassium-titanate fiber with K<sub>2</sub>O·nTiO<sub>2</sub> composition and coating of electrically conductive Sb-doped SnO<sub>2</sub> (ATO : Antimony Tin Oxide) layer on the fiber were the aims of this work. The fiber fabricated by slow-cooling technique showed the mean length of 15 μm and mean diameter of 0.5 μm. Three different coating methods i.e. sol-gel, co-precipitation and urea technique, were attempted to coat the conductive ATO layer on the potassium-titanate fiber. The influences of coating method, concentrations of ATO (5~70 wt%) and Sb (0~20 wt%), temperature in the range of 450°C to 800°C, number of washing (3~4 times) on the resistivity of the ATO coated fiber were examined in details. The fiber coated ATO by coprecipitation exhibited lower resistivity of 103 Ω·cm at the 30 wt% of ATO, and showed nearly constant low value of 60 to 90 Ω·cm at the higher concentration of ATO.

**Key words :** Sb-doped SnO<sub>2</sub>, Conductive oxide, Potassium-titanate fiber, Coating

#### 1. 서 론

높은 주파수를 사용하는 휴대전화에서부터 마이크로웨이브 오븐 등 각종 전자제품에서 발생하는 전자파의 위험은 확인되고 있으며 전자 산업이 발달하면서 전자파에 노출될 위험은 더 높아지고 있다. 이러한 전자파의 위험을 막기 위해 전자파 차폐제등 다양한 제품들이 선보이고 있다. 전자파차폐는 전기적으로 도전성을 갖는 물질을 사용하여 전자파를 막거나 정전기를 제거하는 방법이다. 현재 도전성 물질로 널리 알려진 것은 Ag이나 가격이 비싸다는 단점이 있으며, Ni이나 Cu분말도 사용 가능 하지만 내산화성이 약해 널리 사용 되지는 못하고 있다. 염가의 화학적으로 안정한 산화물로서 도전성이 우수한 재료

로 SnO<sub>2</sub>가 알려져 있다.<sup>1,9)</sup> SnO<sub>2</sub>에 Sb를 첨가하여 유리 표면위에 코팅하였을 경우에는 10<sup>-3</sup> Ω·cm까지 저항이 낮아지는 것이 보고 되었다. 또한 TiO<sub>2</sub> 분말에 Sb-doped SnO<sub>2</sub>(ATO: Antimony Tin Oxide)<sup>2,4)</sup> 코팅할 경우 100~101 Ω·cm 정도의 값을 보였다.<sup>7)</sup> 그러나 위의 재료는 분말상태로 존재하기 때문에 실제로 플라스틱이나 도료에 섞여 사용 할 경우 도전성을 갖는 분말이 서로 연결이 되어야 효과적인 전기전도 효과를 나타내므로 상당히 많은 양이 소요된다.

본 연구의 목적은 도전성이 높고 화학적으로 안정한 섬유를 제조하는데 있다. 전자파 차폐는 일반적으로 플라스틱이나 도료와 혼합하여 사용하기 때문에 전기적 도전성 뿐만 아니라 섬유의 보강성으로 인한 기계적 물성을 증진시킬 수 있는 섬유 상태의 도전성 재료의 개발이 요구된다. 본 연구에는 마찰재로 주목 받고 있는 티탄산칼

Corresponding author : dwshin@nongae.gsnu.ac.kr

를 섬유를 서냉 소성법으로 제조하였고 염가이면서 도전율이 높은 ATO를 코팅하였다. 출발물질로 고가의 금속알콕사이드 대신 염가의 염화물 형태인 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O와 SbCl<sub>3</sub>를 사용하여 티탄산칼륨 섬유의 표면에 졸-겔법(Sol-gel method),<sup>5)</sup> 공침법(Coprecipitation method),<sup>7)</sup> 균일 침전법(Urea method)<sup>8)</sup>의 3가지 방법으로 코팅하여 코팅 조건에 따른 저항값의 변화를 비교하였다. 이와 같은 ATO가 코팅된 티탄산칼륨 도전성 섬유를 혼합하여 전자과 차폐나 정전기 방지 재료를 제조할 경우 분말 형태 보다 적은 양으로도 충분한 도전율을 얻을 수 있으리라 기대된다.

2. 실험방법

티탄산칼륨(K<sub>2</sub>O·nTiO<sub>2</sub>) 섬유를 제조하기 위하여 TiO<sub>2</sub>와 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 각각 한국티탄(KA100 : 순도 98.5% 이상)과 삼정 화학(순도 99% 이상)에서 구입하여 사용하였다. 도전성 코팅을 위한 출발물질로 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O와 SbCl<sub>3</sub>는 일본의 Yakuri사의 제품을 구입하여 별도의 정제과정 없이 바로 사용하였다. 코팅액 제조시 반응 용매로 사용된 에탄올은 무수급을 구입하여 사용하였다. 그리고 기타 반응 공정에서 사용된 시약은 대정화학으로부터 일반 시약급을 구입하여 사용하였다.

제조된 티탄산 칼륨 섬유나 코팅에 대한 결정상은 X-Ray diffractometer(Rigaku, Cu-Kα)를 사용하여 얻었다. 그리고 코팅 표면은 SEM(PHILIPS, XL 30S)과 TEM(JEOL, JEM-2010)을 사용하여 관찰하였다. 최종 산화물의 조성을 평가하기 위하여서는 XRF(PHILIPS, PW2400)과 EDS(Oxford, Link ISIS)의 장비를 사용하였으며, XRF의 경우 글라스-비드의 방법으로 샘플링하였고, EDS의 경우 SEM 분석시 같이 수행하였다. 그리고 비표면적은 BET(Micromeritics, ASAP2400) 장비를 사용하여 측정하였다. 티탄산칼륨 섬유는 서냉 소성법으로 제조하였으며, 도전성 코팅은 졸-겔, 공침, 균일침전 세가지 방법을 사용하였다. 구체적인 실험방법과 비저항 측정방법은 다음과 같다.

2.1. K<sub>2</sub>O·nTiO<sub>2</sub> 섬유의 제조

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>를 1:2의 비율로 혼합하여 슬러리를 만든 후 분무 건조하여 균일하게 혼합된 일정 크기의 그레놀을 제조한 후 1050°C에서 1시간 소성하여 섬유를 결정화하였다. 온도를 1050°C 전후로 한 이유는 TiO<sub>2</sub>의 녹는점이 1855°C인데 비해 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 녹는점이 891°C이므로 850°C 보다 높은 온도에서 소결 시킬 경우 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 녹아서 액상-고상반응을 일으키게 되어 섬유상의 결정형태로 성장 가능하기 때문이다.<sup>3)</sup> 얻어진 섬유는 K<sub>2</sub>O·4TiO<sub>2</sub>의 화학식을 가지며 0.5~1 M의 HCl 처리와 수세 과정을 거쳐 KCl을 제거하여 원하는 조성을 가진 K<sub>2</sub>O·(6~8)TiO<sub>2</sub> 섬유를 제조하였다. 이를 다시 건조한 후 500~600°C

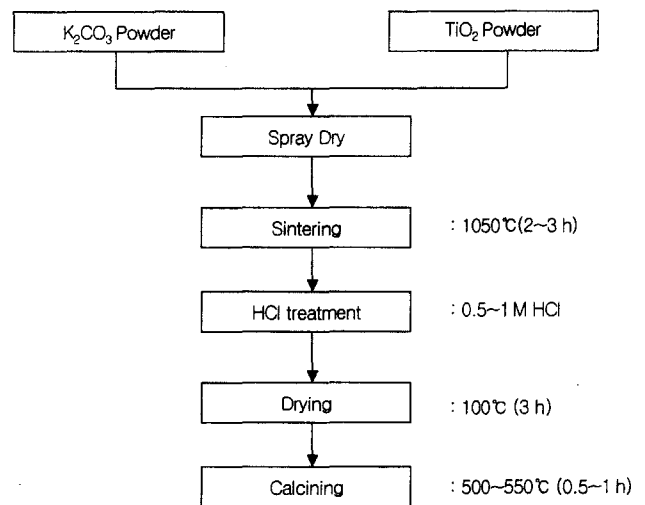


Fig. 1. Flow chart of the fabrication of potassium-titanate fiber.

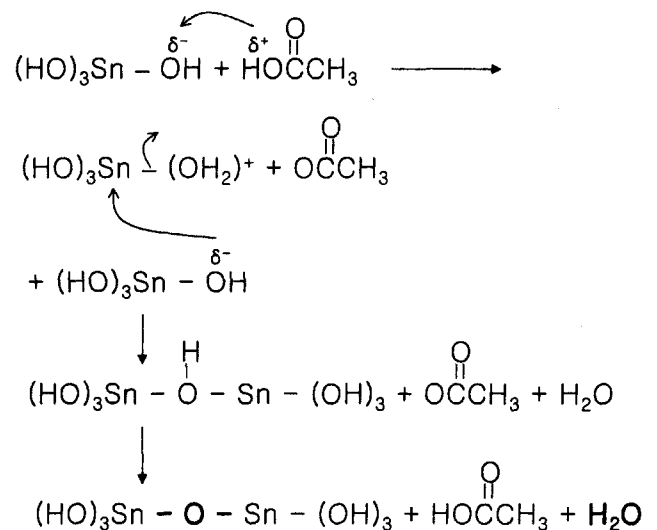
에서 2차 열처리를 통해 화학적으로 안정한 섬유를 얻을 수 있었다. Fig. 1에 제조공정도를 나타내었다.

2.2. ATO 코팅

2.2.1 졸-겔법<sup>5)</sup>

출발 물질인 SbCl<sub>3</sub>는 상온에서 가수 분해하여 수산화물로 침전되므로 이를 방지하기 위하여 염산 25 ml에 SbCl<sub>3</sub> 3.5 g을 녹이고, 증류수 250 ml에 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 40 g을 녹인 용액에 혼합하고 수분간 교반하였다. 반응 혼합물에 암모니아 수 50 ml를 사용하여 수산화물 형태로 침전시킨 후, 원심 분리를 통하여 여액을 제거하고 재분산 과정을 거쳐 ATO 졸을 제조하였다.

코팅된 티탄산칼륨 섬유는 제조된 ATO 졸과 섬유를 혼합한 후 아세트산(CH<sub>3</sub>COOH)을 3~5 방울 첨가하여 겔화 하고 형성된 겔을 100°C에서 10시간 건조한 후 450~



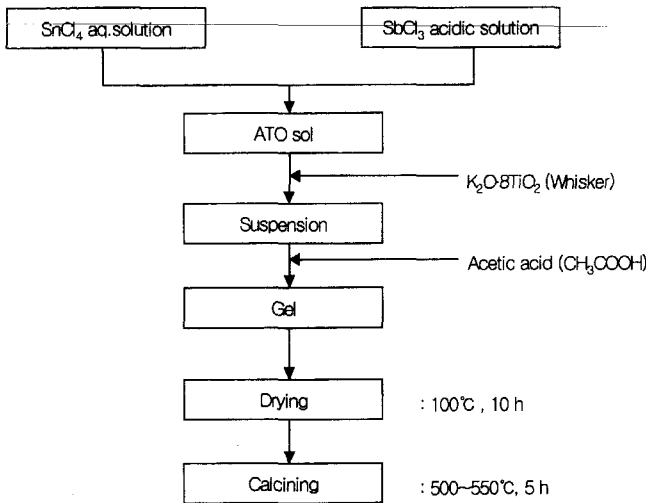


Fig. 2. Coating process of Sb-doped SnO<sub>2</sub> on the K<sub>2</sub>O · 8TiO<sub>2</sub> fiber.

800°C 사이에서 온도를 변화하며 소성하여 제조하였다. 제시되어진 아세트산에 의한 겔화 과정은 아래와 같다. 아세트산의 H<sup>+</sup>기는 Sn(OH)<sub>4</sub>의 OH<sup>-</sup>기와 결합하여 Sn(OH)<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>의 중간 상태를 만들고 인접 Sn(OH)<sub>4</sub>와 반응하여 물이 생성되는 축중합을 통하여 Sn-O-Sn 가교결합을 가지는 겔 상태로 변환이 된다.

졸-겔법에 의한 ATO 코팅 과정은 Fig. 2에 나타내었다.

2.2.2. 공침법<sup>7)</sup>

공침법이란 ATO 전구체와 티탄산칼륨 첨유를 같이 침전 시키는 방법으로 침전방법과 반응 용매에 따라서 알콜 용매 공침법과 물 용매 공침법으로 구분하였다.

알콜 용매 공침법은 출발 물질인 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O와 SbCl<sub>3</sub>를 무수급 에탄올을 용매에 용해하여 균일한 조성의 용액을 제조하고, 티탄산칼륨 첨유가 분산된 수용액을 가하여 가수 분해시켜 침전 시키므로 코팅하였다. 물 용매 공침법은 출발 물질인 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O와 SbCl<sub>3</sub>가 물에 용해시 쉽게 수산화물 침전을 형성하므로 이를 방지하고 균일한 조성의 용액을 제조하기 위하여 염산을 이용하여 안정화 하였다. 그리고 침전을 위하여 암모니아수를 사용하였다.

2.2.2.1. 알콜 분산 방법

출발 물질 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O와 SbCl<sub>3</sub>을 에탄올에 녹여서 사용하였고 SbCl<sub>3</sub>이 비저항에 미치는 영향을 조사하기 위하여 0~10 wt%씩 단계적으로 넣어 주면서 실험하였다. ATO 함량에 따른 비저항 변화를 보기 위해 10 wt%~50 wt%까지 단계적으로 양을 늘리며 실험하였다. 출발물질은 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 40 g과 SbCl<sub>3</sub> 3.5 g을 사용하였고 에탄올의 양은 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O의 경우 250 ml와 SbCl<sub>3</sub>는 50 ml를 사용하였다. 물에 분산된 티탄산칼륨 첨유를 교반시키며 90~100°C 끓인 상태에서 혼합된 초기 출발 물질을 조금

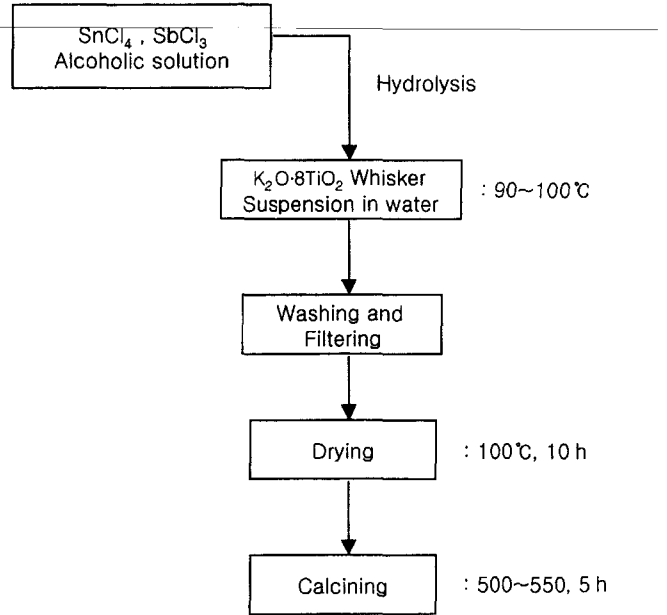
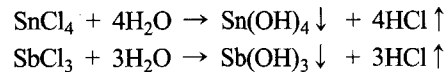


Fig. 3. Coating process of Sb-doped SnO<sub>2</sub> layer on the K<sub>2</sub>O · 8TiO<sub>2</sub> fiber using the alcoholic solution.

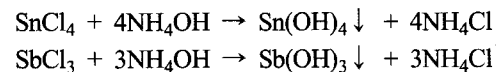
씩 적하시키며 가수분해를 시켰다. 수중에서 가수분해 되는 화학식은 다음과 같다.



위 화학식과 같이 가수 분해와 함께 Sn(OH)<sub>4</sub>와 Sb(OH)<sub>3</sub>이 침전되고 티탄산칼륨 첨유에 코팅되며 3~4회의 수세와 필터링을 거쳐 Cl<sup>-</sup>등의 불필요한 염을 제거시켰다. 100°C에서 10시간 정도 건조한 후 450~800°C로 온도를 변화하며 소성하였다. 코팅 과정은 Fig. 3에 나타내었다.

2.2.2.2. 물 분산 방법

SbCl<sub>3</sub>과 ATO 함량이 비저항에 미치는 영향을 조사하기 위하여 알콜 분산 방법 과정으로 함량을 달리하며 실험하였다. SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O는 물에 용해시켰으며, SbCl<sub>3</sub>는 상온에서 가수분해가 일어나므로 염산에 용해시켰다. 출발물질은 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 40 g과 SbCl<sub>3</sub> 3.5 g을 사용하였고 물의 양은 SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O는 250 ml, SbCl<sub>3</sub>에서 염산은 50 ml를 사용하였으며 물에 분산시켜 교반중인 티탄산칼륨 첨유에 혼합된 두 출발 물질을 조금씩 첨가하였다. NH<sub>4</sub>OH를 적하시켜 침전과 코팅을 유도하였으며 침전 촉매인 NH<sub>4</sub>OH의 화학적 작용은 다음과 같다.



위 화학식과 같이 Sn(OH)<sub>4</sub>와 Sb(OH)<sub>3</sub>의 침전이 일어나 티탄산칼륨 첨유 위의 코팅되며, 3~4회의 수세와 필터링

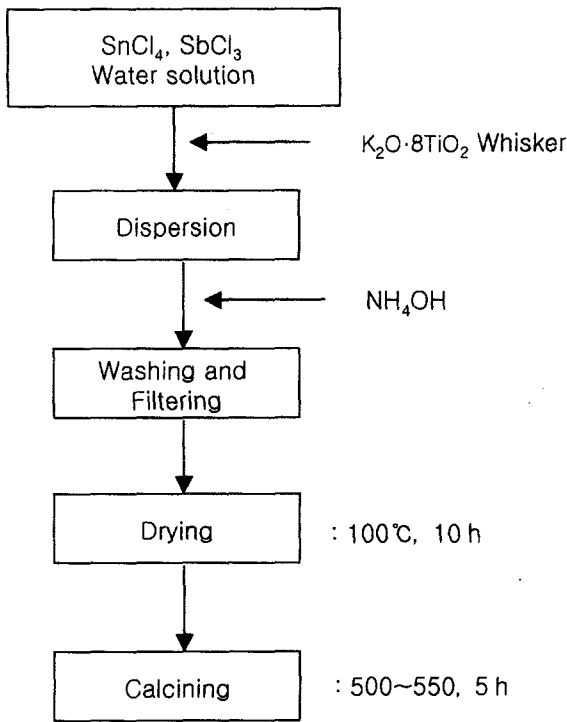
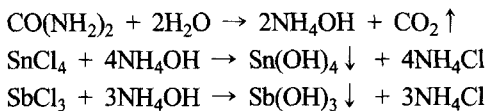


Fig. 4. Coating process of Sb-doped SnO<sub>2</sub> layer on the K<sub>2</sub>O · 8TiO<sub>2</sub> fiber using the water solution.

을 거쳐 Cl<sup>-</sup> 등의 불필요한 염을 제거한 후 100°C에서 10 시간 정도 건조를 거쳐 450~800°C로 온도를 변화하며 소성을 행하였다. 코팅공정은 Fig. 4에 도시하였다.

2.2.2.3. 균일 침전법<sup>8)</sup>

출발 물질인 SnCl<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 40 g를 250 ml 물에 용해 용액과 SbCl<sub>3</sub> 3.5 g을 25 ml 염산에 녹인 용액을 티탄산칼륨 섬유에 혼합한 혼합 용액을 90~100°C로 끓인 후 CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>를 적하시켜 아래와 같은 화학 반응을 통하여 NH<sub>3</sub>를 생성 시켜, 코팅을 진행하였다.



침전된 Sn(OH)<sub>4</sub>와 Sb(OH)<sub>3</sub>은 티탄산칼륨 섬유 위의 코팅되었으며 3~4회의 수세와 필터링을 거쳐 Cl<sup>-</sup> 등의 불필요한 염을 제거하고, 100°C에서 10시간 건조를 거쳐 450~800°C로 온도를 변화하며 소성하였다. Urea를 이용한 코팅 공정은 Fig. 5에 나타내었다.

2.3. 비저항 측정 방법<sup>7)</sup>

제조한 도전성 섬유의 비저항을 측정하는 장치를 Fig. 6에 나타내었다. 시료를 알루미늄 다이스에 넣은 후, 상하 방향에서 황동으로 제작한 봉을 사용하여 전극을 대신하고, 프레스로 압력을 가한 상태에서 LCR meter를 사

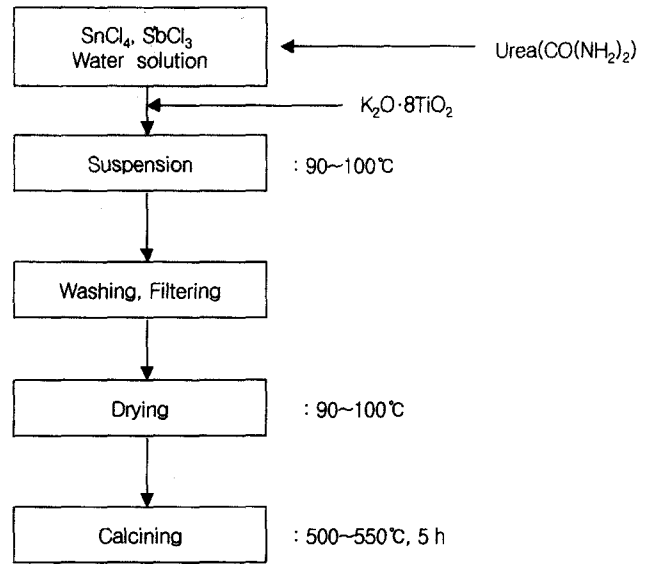


Fig. 5. Coating process of Sb-doped SnO<sub>2</sub> layer on the K<sub>2</sub>O · 8TiO<sub>2</sub> fiber using urea.

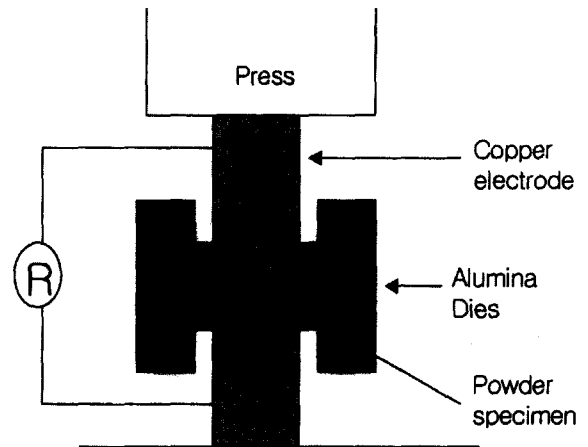


Fig. 6. Apparatus of conductivity measurement.

용하여 저항치를 측정하였다. 저항을 이용하여 비저항을 계산하는 공식은 다음과 같다.

$$\text{Powder Resistivity} = \text{Resistance} \times (\text{Specimen Area/Depth})$$

$$\rho(\Omega \cdot \text{cm}) = R(\Omega) \times \frac{A(\text{cm}^2)}{L(\text{cm})}$$

분말의 비저항은 압력이 증가하면서 점점 그 값이 적어진다. 하지만 어느 정도의 압력 이상에서는 일정한 저항치를 갖게 된다. 본 연구에서는 저항 측정을 위한 압력을 100 kg/cm<sup>2</sup>로 고정된 후 저항치 변화를 구하여 코팅 섬유에 대한 비저항을 비교하였다. 여기에서 구해지는 수치는 분말을 압력상태에 놓고 구했기 때문에 물질의 고유 특성이라고 할 수는 없다. 다만 동일한 형상이나 크기가

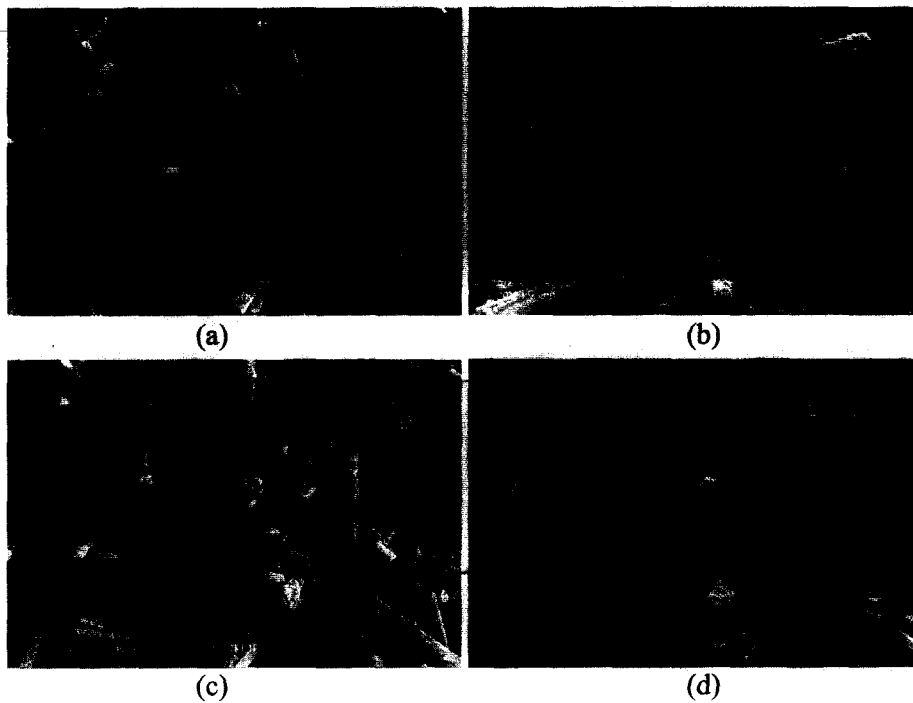


Fig. 7. SEM micrographs of (a)  $K_2O \cdot 8TiO_2$  fibers, (b)  $K_2O \cdot 8TiO_2$  fibers coated  $Sb$ -doped  $SnO_2$  by sol-gel process (c)  $K_2O \cdot 8TiO_2$  fibers coated  $Sb$ -doped  $SnO_2$  by co-precipitation technique, (d)  $K_2O \cdot 8TiO_2$  fibers coated  $Sb$ -doped  $SnO_2$  using urea solution.

크게 달라지지 않는 분말 시료에 대해서는 상대적인 비교 평가가 가능하리라 생각된다.

### 3. 실험결과

#### 3.1. 미세 구조 관찰

SEM 사진(Fig. 7)을 통해 제조된 티탄산칼륨 섬유는 길이 약  $15 \mu m$ , 직경  $0.5 \sim 1.0 \mu m$  분포를 나타내었다. 코팅된 티탄산칼륨 섬유의 SEM 사진에서 섬유상과 분리되어 존재하는 입상의 ATO 양을 관찰한 결과 분리되어 존재하는 입상이 작은 공침법으로 코팅된 섬유가 졸-겔법과 균일침전법을 코팅한 섬유상에 비교하여 비교적 균일하고 많은 양의 ATO가 코팅된 것으로 판단된다.

알콜 분산 용액을 사용한 공침법을 이용하여 코팅한 재료를 TEM(Fig. 8)으로 분석하였다. Fig. 8(a)는 응집되어 존재하는 ATO 상과 ATO가 코팅된 티탄산칼륨 섬유를 나타낸다. TEM 상에서 ATO 분말은 구형 입상의 응집을 나타내며 티탄산칼륨은 섬유상의 방향성을 가지고 있다. 방향성을 가진 섬유상과 그 위에 코팅된 ATO 층의 두께를 계산하면 대략  $50 \sim 100 \text{ nm}$ 의 두께로 코팅이 되어 있음을 알 수 있다.

TEM 상에서 미세한 입자들의 크기가 대략  $5 \sim 10 \text{ nm}$  였는데, 이는 측정된 비표면적 값  $81.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로부터 구로 가정하고 계산된 입자의 평균입도  $5.29 \text{ nm}$  비슷한 값을 보였다.

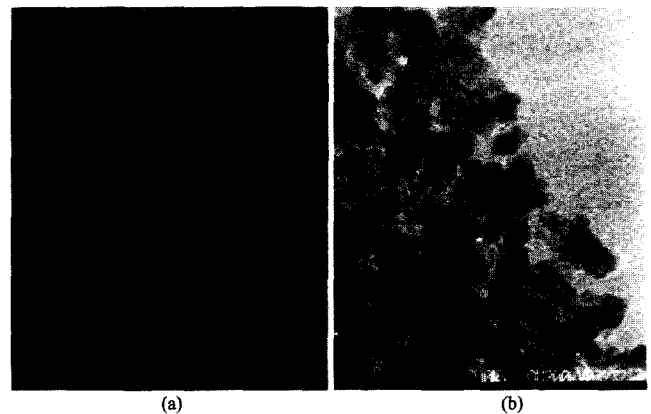


Fig. 8. TEM micrographs showing (a)  $K_2O \cdot 8TiO_2$  fibers coated  $Sb$ -doped  $SnO_2$  (b) fine  $Sb$ -doped  $SnO_2$  particles.

#### 3.2. ATO 코팅된 티탄산칼륨 섬유의 결정상(XRD)

ATO를 코팅한 티탄산 칼륨 섬유의 결정상을 XRD로 분석하였다(Fig. 9). 가장 아래쪽은 티탄산칼륨 섬유만의 XRD 패턴이며 그 위로 ATO 분말, 공침법, 졸-겔, 균일침전법으로 코팅한 티탄산칼륨 섬유의 XRD 패턴을 나타내었다. XRD 상에서  $SnO_2$ 는 루타일상으로 존재하고 있으며 ATO 분말에 기인하여 넓은 폭의 회절 패턴을 보여 주었으며, Scherrer식<sup>10)</sup>을 이용하여 ATO 분말의 평균 크기는 약  $10 \text{ nm}$ 로 계산되었다.

$Sb$ 의 양을 단계적으로  $5 \text{ wt}\%$ 씩 증가 시킨 ATO 분말만

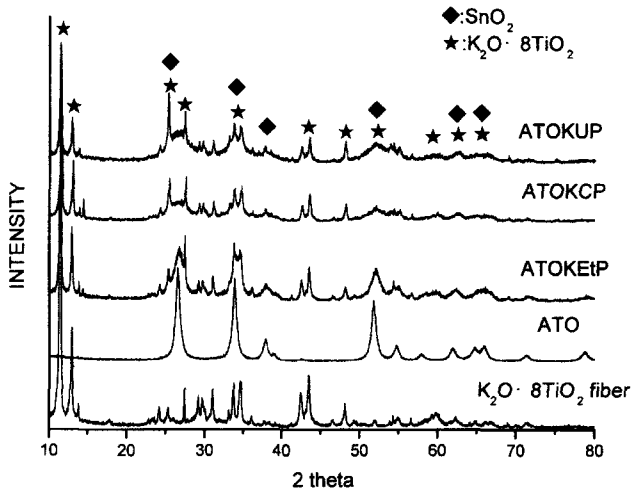


Fig. 9. XRD patterns of Sb-doped SnO<sub>2</sub> coated K<sub>2</sub>O · 8TiO<sub>2</sub> fibers.

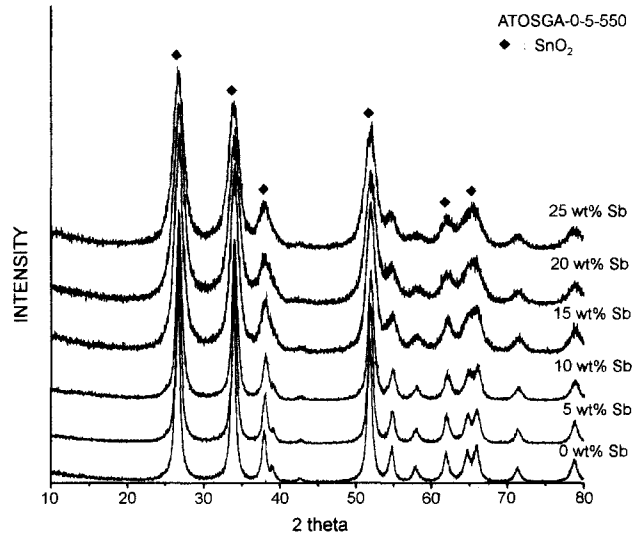


Fig. 10. XRD patterns of Sb-doped SnO<sub>2</sub> power.

의 XRD 분석결과는 Fig. 10에 나타내었다. Sb의 양이 증가할수록 XRD 피크의 폭이 넓어지는데, 이는 Sb의 양이 증가함에 따른 결정성의 저하와 미세기여 구조의 증대에서 기인하는 현상으로 사료된다.

3.3. ATO 코팅된 티탄산칼륨의 화학조성

티탄산칼륨 섬유와 ATO 코팅된 티탄산칼륨 섬유의 화학조성을 XRF로 분석하였다. 티탄산칼륨의 주성분은 K<sub>2</sub>O와 TiO<sub>2</sub>의 약 1:9 비율로 이루어져 있었고, TiO<sub>2</sub> 출발물질에서 기인하는 미량의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 포함되어 있다. Table 1은 Sb의 함량은 약 5 wt%정도 함유되었고 SnO<sub>2</sub>의 함량은 25~45 wt% 함유되어 있음을 보여준다.

3.4. 코팅법에 따른 비저항의 변화

ATO 함량은 30 wt%, Sb의 함량은 10 wt%, 소성 온도는 500°C로 한 조건에서 코팅된 섬유의 저항을 측정하여 비저항값을 비교하였다. 졸-겔법은 ~1.3 kΩ·cm, 균일침전법에서는 ~1.6 kΩ·cm으로 kΩ·cm 단위의 높은 저항값을 나타내었고, 공침법의 경우 비저항은 ~100 Ω·cm로서 낮은 비저항 값을 보여주었다. 졸-겔법과 균일침전법으로 코팅한 섬유의 비저항 값은 코팅하지 않은 티탄산칼륨 섬유만의 비저항 값인 230 kΩ·cm과 비슷한 값으로서 이는 코팅이 제대로 이루어지지 않았음을 의미한다. 졸-겔법과 균일침전법은 ATO 미립 분말을 만들기는 매우 유용한 방법이나, 코팅의 경우 미립자가 만들어진 다

Table 2. The Effect of Coating Method on the Resistivity of the K<sub>2</sub>O · 8TiO<sub>2</sub> Fibers Coated Sb-doped SnO<sub>2</sub>

Method	ATO content (wt%)	Temperature (°C)	Resistivity
Sol-gel	30	500	1.3 kΩ·cm
Water precipitation	30	500	121 Ω·cm
Alcoholic precipitation	30	500	103 Ω·cm
Urea	30	500	1.6 kΩ·cm

음 티탄산칼륨 섬유에 코팅하게 되어 섬유기지와 약한 결합력으로 코팅이 제대로 이루어지지 않았기 때문이다. 반면 공침법에서는 가수분해를 통한 ATO 미립자의 핵생성이 티탄산칼륨 섬유 표면에서 동시에 일어나 균일한 코팅층이 형성 되어졌다. 코팅방법에 따른 비저항 값의 변화는 Table 2에 정리하였다. 저항 측정시 100 kg/cm<sup>3</sup>의 일정 압력에서 ATO 분말만의 비저항은 ~10 Ω·cm, 티탄산칼륨 섬유만의 비저항은 ~230 kΩ·cm을 나타내었다.

3.5. ATO 함량에 따른 비저항 변화

Sb의 양은 10 wt%로 고정시킨 후 ATO 함유량을 5~70 wt%까지 변화시키며, 비저항의 변화를 관찰하였다. 50 wt%의 ATO 함유량에서 졸-겔 코팅의 경우 ~990 Ω·cm, 균일침전법 코팅은 ~950 Ω·cm의 높은 값을 나타내었다. 공침법 경우 약 30 wt%에서 100 Ω·cm를 나타내었고 그

Table 1. Chemical Composition of Sb-doped SnO<sub>2</sub> Coated K<sub>2</sub>O · 8TiO<sub>2</sub> Fibers

	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub> (wt%)
ATOKEtP-02 (Alcoholic-precipitation)	3.282	63.475	0.109	0.444	3.992	24.576
ATOKEtP-04 (Alcoholic-precipitation)	5.777	52.858	0.173	0.28	4.139	31.806
ATOKEtP-06 (Alcoholic-precipitation)	4.777	45.068	0.116	0.169	3.511	45.068

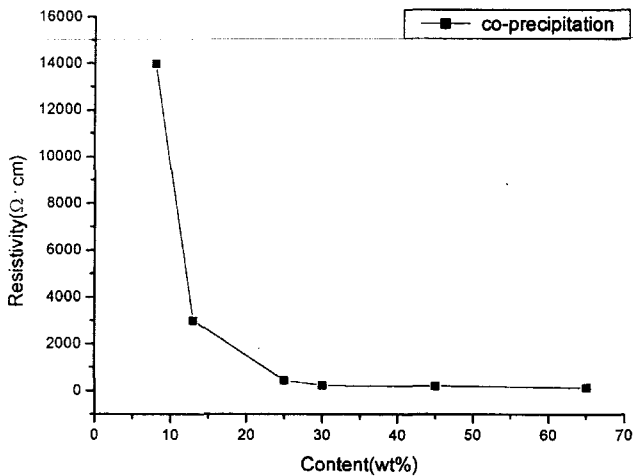


Fig. 11. The effect of Sb-doped SnO<sub>2</sub> on the resistivity.

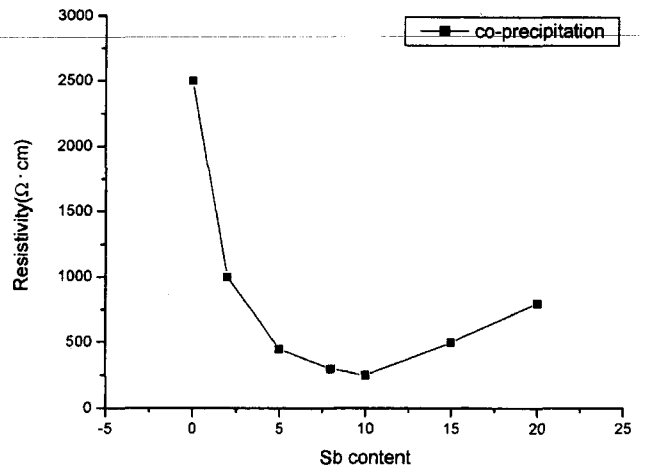


Fig. 12. The variation of resistivity depending on the amount of Sb dopant.

이상의 함유량에서는 일정한 비저항(60 Ω·cm~90 Ω·cm)을 나타내었다.

졸-겔법의 경우 30 wt% 함유시 1.3 kΩ·cm를 보였고 50 wt% 함유시 최저 990 Ω·cm까지 낮아졌으나 전반적으로 겔 변환시 균일한 코팅이 이루어지지 않아 높은 비저항 수치를 나타내었다.

균일침전법의 경우 30 wt% 함유시 1.6 kΩ·cm 단위의 비저항치를 나타내었으며 50 wt% 함유시 950 Ω·cm의 비저항을 보였다.

3.6. Sb 함량에 따른 비저항 변화

SnO<sub>2</sub>는 4 eV 정도의 큰 에너지 밴드 갭을 가지는 n-type 반도체로 높은 전기 전도도를 나타내기 위해서는 SnO<sub>2</sub> 내부에서 Sn과 O의 화학양론적 정량비에서 벗어나 산소 vacancy가 전자 donor 역할을 해야 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 공기중에서는 SnO<sub>2</sub>의 산화에 의해 Sn과 O의 정량비가 변하고 전기적 성질이 불안정하고 비저항 값이 커지므로 이러한 것을 해결하기 위해서 Sb 등의 dopant를 첨가하여 전기적 성질을 향상 시키고 있다.<sup>6)</sup> 이와 같은 목적으로 도핑된 Sb의 함량을 달리하여 공침법으로 티탄산칼륨 섬유에 코팅하여 비저항의 변화를 측정하였다. 도핑된 Sb의 함량이 증가할수록 비저항은 감소하였고, 반면 Sb의 도핑이 없을시에는 kΩ·cm 단위의 높은 비저항 값을 나타내었다. 가장 낮은 비저항은 10 wt%에서 얻을 수 있었고 5~10 wt% 영역에서 낮은 비저항값(100~150 Ω·cm)을 얻었으며 10 wt% 이상의 경우 비저항 값이 다소 증가하였다. Sb량에 따른 비저항치 변화를 Fig. 12에 나타내었다.

3.7. 수세에 따른 비저항 변화

Cl<sup>-</sup> 등 불필요한 염을 제거하기 위한 수세는 3~4회 행

Table 3. The Effect of Washing on the Resistivity

Method	Washing condition	Resistivity
Water precipitation	Washing	124 Ω·cm
Water precipitation	No Washing	2290 Ω·cm
Alcoholic precipitation	Washing	103 Ω·cm
Alcoholic precipitation	No Washing	1.5 kΩ·cm

하였다. Cl<sup>-</sup>가 존재 할 경우 결정질 혹은 결함을 형성, 산소 결핍으로 인한 물성 변화, 구조적 영향등을 일으키게 된다. Cl<sup>-</sup>는 800~900°C의 고온 소성에 의해 제거 될 수 있으나 본 실험과 같이 소성온도가 550°C로 낮으면 제거되기 힘들며, 수세 과정이 반드시 필요하다. 수세기 Cl<sup>-</sup>의 제거 여부는 수세된 물에 AgNO<sub>3</sub>를 첨가시켜 흰색 침전물인 AgCl 생성 여부는 육안으로 쉽게 확인할 수 있으며 pH 측정으로 확인할 수 있다. 수세에 따른 비저항 변화는 Table 3에 나타내었다. ATO 함량이 많아 질수록 미립

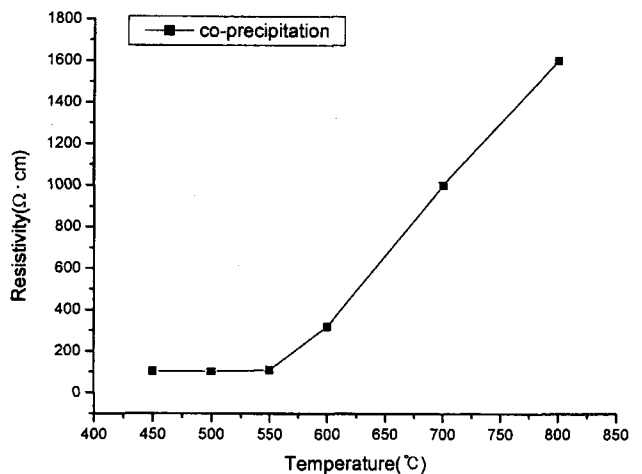


Fig. 13. The effect of sintering temp on the resistivity.

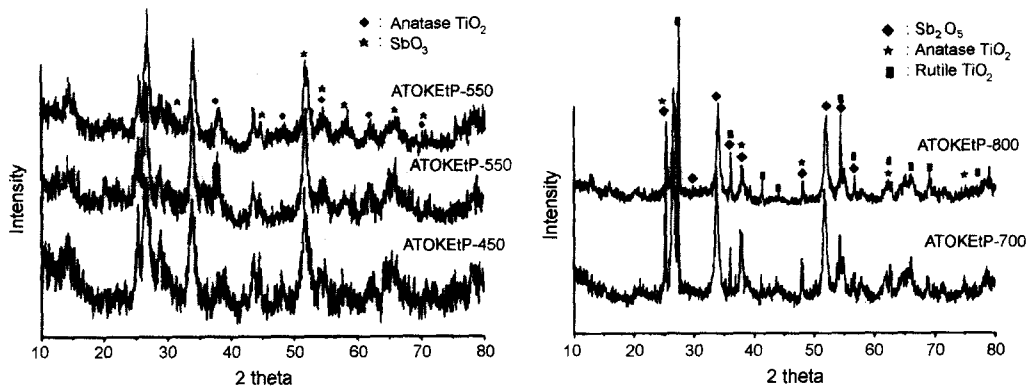


Fig. 14. The effect of sintering temperature on the crystalline.

(5~10 nm)의 ATO가 많이 생성되어 3~4회 수세시 필터 페이퍼의 미세기공을 막게 되므로 원심분리기등의 사용이 필요하다.

### 3.8. 소성 온도에 따른 비저항 변화

450~550°C의 소성 온도에서 가장 낮은 비저항치를 나타내었다(Figs. 13, 14). 소성온도에 따른 TiO<sub>2</sub>의 경우 Anatase 결정상이나 700°C 이상에서는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 안정화되며 TiO<sub>2</sub> 구조는 Anatase 상 구조에서 Rutile 상으로 부분 전이 될 뿐 아니라 소성 온도가 높아짐에 따라 ATO 미분말의 결정화도가 증가됨으로서 코팅층의 결합이 증가하여 600°C 이상에서 비저항이 급격히 높게 나타났다.

## 4. 결 론

1. 평균길이 15 μm, 평균 두께 0.5 μm, K<sub>2</sub>O · 8TiO<sub>2</sub> 화학조성을 가진 티탄산칼륨 섬유를 제조하였으며 이 섬유 위에 Sb-doped SnO<sub>2</sub>(ATO)를 졸-겔, 균일침전, 공침법으로 코팅하여 각종 코팅 조건에 따른 비저항값의 변화를 측정하였다.

2. 공침법 코팅한 경우 ATO 30 wt% 이상에서 Sb 10 wt% 조건에서 100 Ω · cm 이하의 낮은 비저항값 나타내었다.

3. 위 실험 결과로 전자파 차폐 및 보강재로 사용 가능한 도전성 섬유의 염가 제조공법을 확립하였다.

## 감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구 되었음(KRF-2000-005-E-00006).

## REFERENCES

1. C. A. Vincent, "The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **119** [4] 515-18 (1976).
2. C. Y. Koo, K. J. Kim, K. H. Kim and H. Y. Lee, "Room Temperature Deposition and Heat Treatment Behavior of ATO Thin Films by Ion Beam Sputtering(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [11] 1025-32 (2000).
3. C-T. Lee, U-S. Choi and Y-M. Kim, "A Study on the Synthesis of Potassium Hexatitanate Whisker by the Slow Cooling Calcination Process," *J. Kor. Ind. & Chem.*, **5** [1] 160-75 (1994).
4. H. Y. Lee, Y. J. Jeong and K. H. Lee, "Preparation of ATO Thin Films by DC Magnetron Sputtering (II) Electrical Properties," **33** [5] 514-18 (1996).
5. J. P. Chatelon and C. Terrier, "Morphology of SnO<sub>2</sub> Thin Films Obtained by the Sol-gel Technique," *Thin Solid Films*, **247** 162-68 (1994).
6. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films," 134-64, Institute of Physics, Publishing Bristol and Philadelphia (1995).
7. M. Yoshizumi, "Electrically Conductive Powder with White Color Tone," *Silicates Industriels*, **7-8** 151-57 (1984).
8. S. van der Gijp and M. H. Emond, "Preparation of BaTiO<sub>3</sub> by Homogeneous Precipitation," *J. European Ceram. Soc.*, **19** 1683-90 (1999).
9. S. W. Lee and K. H. Kim, "Thermodynamical and Experimental Analyses of Chemical Vapor Deposition of ATO from SnCl<sub>4</sub>-SbCl<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O Gas Mixture," **29** [12] 990-96 (1992).
10. Uchida Rokakuho, X-ray Diffraction Analysis, pp 254-56, Pearson Education Korea (2000).
11. Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, "Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials, II. Electrical Properties," *J. Electrochem. Soc.*, **123** [9] 299C-310C (1976).
12. Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, "Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials, III. Optical Properties," *J. Electrochem. Soc.*, **123** [10] 333C-46C (1976).