

솔젤법에 의해 제작된 TiO₂ 박막 특성

유도현*

안산공과대학 전기과
(논문접수일 : 2001년 5월 1일)

Characteristics of TiO₂ thin films by sol-gel method

Do-Hyun You*

Ansan Col. of Tech., Electrical Eng.
(Received May 1, 2001)

요 약

본 연구에서는 솔젤법에 의해 최적의 유전특성을 갖는 TiO₂ 박막의 제작조건을 정한다. 이를 위해 최적의 조건으로 합성된 sol을 이용하여 박막을 제작한 후 박막의 유전율을 측정한다. 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 직쇄상 구조를 갖는 투명 sol이 생성되고 많은 경우에는 cluster상 입자를 갖는 현탁 sol이 생성된다. 또한 박막의 유전율은 120℃ 부근을 시작으로 지수함수적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

Abstract

In this study, synthesis condition of TiO₂ thin films which have optimal dielectric characteristics using sol-gel method was determined. Thin films were fabricated using sol which have optimal characteristics and their permittivity was measured. In case of the amount of water for hydrolysis smaller than that for stoichiometry, sol formed clear sol which have normal chain structure. On the contrary, in case of the amount of water for hydrolysis larger than that for stoichiometry, sol formed suspended sol which have cluster structure. The permittivity of thin films increased exponentially around 120℃.

1. 서 론

종래 세라믹스 합성방법은 산화물 분말을 혼합, 성형, 소성하는 고상반응법이 대부분이었으며 박막을 제작하는 방법으로는 CVD, PVD 등과 같은 진공제막법이나 paste상에 세라믹스 분말을 도포하는 정도가 행해지고 있는 가운데 최근에는 균일성, 기능성, 생산성 등의 면에서 우수한 합성법으로 알려진 솔젤법이 널리 실용화되고 있다.

솔젤법은 가수분해에 의해 미립 또는 입자 정도의 균일한 세라믹스의 합성이 가능하고 콜로이드 또는 전구체(precursor)상태인 sol을 합성할 수 있다.

또한 솔젤법은 저온합성이 가능하고 균질성을 증가시킬 수 있으며 생산효율을 향상시킬 수 있는 동시에 기계적, 화학적 그리고 광학적 특성 등과 같은 새로운 특성을 기판에 부여할 수 있다 [1-4].

이와 같은 솔젤법은 dipping법이나 spinning법에 의해 손쉽게 세라믹스 박막을 제작할 수 있으며 특히 dipping법에 의해 1회 dipping으로 얻을 수 있는 막두께가 비교적 두껍기 때문에 dipping횟수를 증가시킴으로써 막두께를 증가시킬 수 있는 이점이 있다.

소재면에서 볼 때 TiO₂는 산화아연, 산화주석 등과 함께 대표적인 n형 금속산화물 반도체로서 세라믹스 콘덴서, 압전소자, 습도센서 그리고 가스센서

등과 같은 분야에서 폭넓게 응용되고 있다 [5].

본 연구에서는 솔젤법에 의해 최적의 유전특성을 갖는 TiO₂ 박막을 제작하기 위하여 sol의 물성을 측정 후 dipping법에 의해 박막을 제작하고 박막의 유전특성에 대해 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

솔젤영역도의 비율에 따라 C₂H₅OH용액을 평량하여 8.26 mol% HCl수용액과 혼합한 후 분액여두속에 넣어 둔다. 그리고 또 다른 C₂H₅OH용액을 평량한다. 질소가스가 주입되고 있는 실온의 glove box내에서 솔젤영역도상의 비율에 따라서 Ti(O-i-C₃H₇)₄ (Titanium Tetra Iso Propoxide, 이하 TTIP)를 평량하고 이것을 미리 제조된 C₂H₅OH용액과 혼합한 후 이렇게 하여 제조된 혼합용액에 분액여두에 들어있는 용액을 교반기로 돌려주면서 천천히 혼합하였을때 혼합용액의 상태변화를 투명 sol, 현탁 sol, 적하도중 gel, 투명 gel, cake like gel, 부분 gel로 분류하여 나타낸다. 이렇게 하여 제작된 sol을 이용하여 dipping-withdrawing을 반복함으로써 TiO₂ 박막을 제작하였으며 매회 dipping이 끝난 후 건조, 열처리 과정을 거쳐 박막을 제작하였다. 그림 1에 TiO₂ 시편의 제조공정도를 나타낸다.

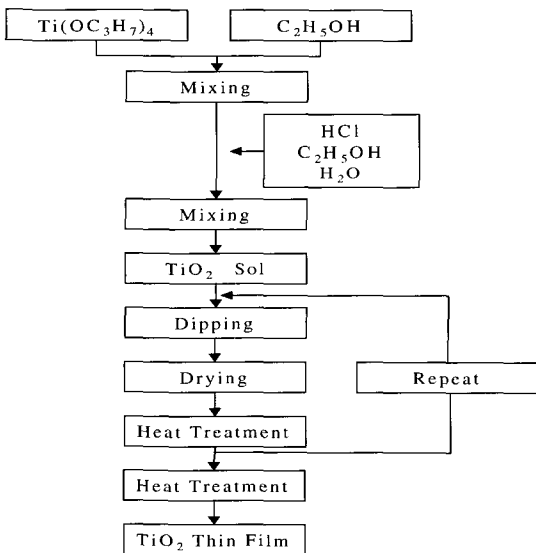


Fig. 1 Process flow chart of TiO₂ specimen.

2.2 측정

2.2.1 점도측정

H₂O/TTIP비(이하 γ)에 따른 점도측정을 위하여 개량형 오스트왈드(Ostwald) 점도계(蕪水化學器械工業株式會社)를 이용하였다.

2.2.2 결정구조 분석

측정시료는 $\gamma=2$ 와 7인 조건으로 합성된 sol을 항온조(DF 42, Yamato)에서 48시간 건조한 후 각 온도에서 2시간동안 열처리한 분말을 이용하였다.

2.2.3 유전율 측정

박막의 유전율을 측정하기 위하여 항온조와 LF Impedance Analyzer(4192A, Hewlett Packard)를 사용하였다. 측정시편은 $\gamma=2, 7$ 인 조건으로 제작된 sol을 이용하여 Ti금속기판위에 dipping법에 의해 박막을 제작한다. 매회 dipping이 끝난 후에는 건조, 열처리 과정을 행하였으며 이때 열처리 온도는 500℃이며 승온속도를 5℃/min로 하였고 500℃에서 2시간 유지한 후 하강속도를 1.67℃/min로 하였다. 이와 같이 열처리한 박막위에 지름이 6mm인 Au증착막을 대향전극으로 하여 시편을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 솔젤영역도 분석

TTIP, H₂O, C₂H₅OH비에 따른 솔젤영역도를 그림 2

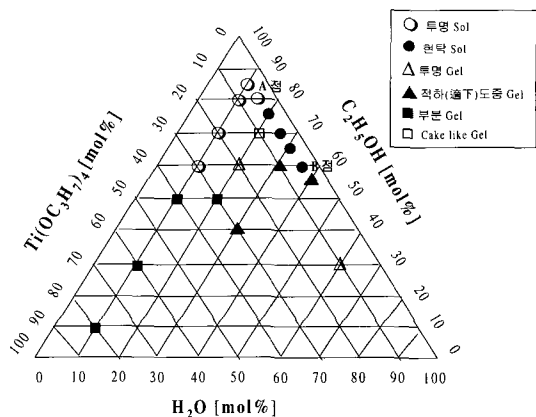


Fig. 2 Diagram of sol-gel region.

에 나타낸다. 결과로부터 각각의 합성조건에 따라서 서로 다른 상태의 sol과 gel이 생성됨을 알 수 있다. 그림에서 sol은 투명 sol과 현탁 sol로 구분할 수 있으며 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 투명 sol이 생성되고 많은 경우에는 현탁 sol이 생성된다. 이와 같은 sol의 생성은 TiO₂ 입자의 응집 및 콜로이드 분산에 의해 발생된다고 생각된다.

3.2 점도변화 분석

γ 비에 따른 점도변화를 그림 3에 나타낸다. 용액의 점도는 용액 중 포함되어 있는 물질의 분자량, 농도, 분자구조 등에 영향을 받기 때문에 용액의 점도를 측정하는 것에 의해 그 용액의 구조적인 정보를 얻을 수 있다. 그림 3으로부터 γ 에 대한 점도는 $\gamma=5$ 일 때 가장 높은 것을 알 수 있다. 이와 같은 점도의 변화는 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우($\gamma \leq 5$), sol은 직쇄상 구조를 갖는 고분자로 된다. 이 직쇄상 고분자는 가수분해가 진행(H₂O 첨가량 증가)됨에 따라서 분자량이 증가한다. 이에 따라서 sol간의 결합이 증가하여 점도가 증가한다. 이에 대해 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 많은 경

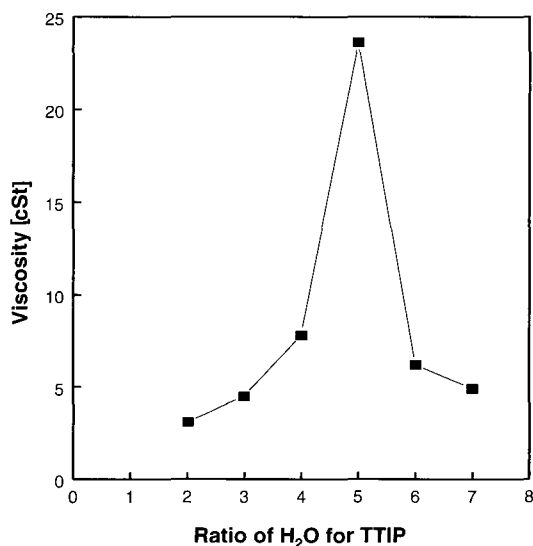


Fig. 3 Viscosity change of TiO₂ sol according to the ratio of H₂O/TTIP.

우($\gamma > 5$), sol은 직쇄상으로부터 3차원적으로 성장하여 cluster상 입자를 형성한다. 이 입자는 직쇄상 sol과는 다르게 sol간의 결합이 적다. 결국 H₂O가 첨가됨에 따라서 cluster상 sol이 형성되어 점도가 감소한다고 사료된다 [6]. 결론적으로 최적상태의 TiO₂ 박막을 제작하기 위한 sol의 합성조건을 $\gamma=2$ 와 7로 정하고 이후 두 조건에 의해 실험을 행한다.

3.3 열처리 온도에 따른 결정구조 분석

그림 4는 $\gamma=2$ 와 7인 조건으로 합성된 gel powder의 열처리 온도에 따른 X선회절 분석결과를 나타낸다. 그림에서 anatase형은 (101), rutile형은 (110) 피크에 대하여 검토하였다. 그림으로부터 $\gamma=2$ 인 조건으로 합성된 분말은 85°C에서 amorphous상태로 있다가 300°C부터 600°C까지는 anatase형, 700°C 이상은 rutile형 결정상을 보이고 있다. $\gamma=7$ 인 조건으로 합성한 분말은 85°C부터 500°C까지 anatase형, 600°C 이상은 rutile형 결정상을 보인다. 그러나 rutile형 결정상은 이미 300°C부터 확인되었다. 특히 실험결과로부터 $\gamma=7$ 일 때의 anatase형이나 rutile형 결정상이 $\gamma=2$ 일 때의 결정상보다 각각 저온 측으로 이동하고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 $\gamma=2$ 인 조건으로 합성된 gel이 anatase형이나 rutile형 결정상이 되기 위해서는 열처리에 따른 결정상의 형

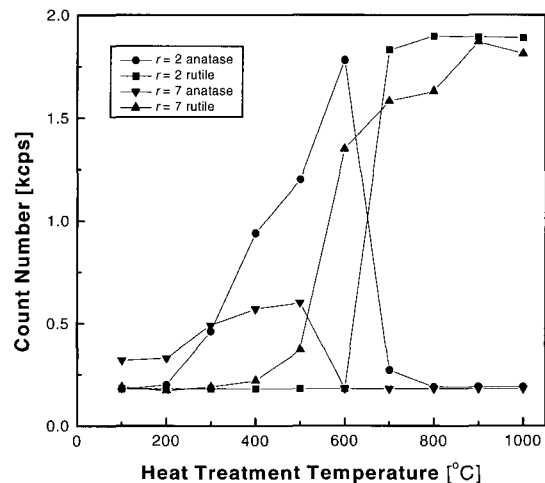


Fig. 4 Relation between heat treatment temperature and diffraction intensity on XRD.

성이 필요하지만 $\gamma=7$ 인 조건으로 합성된 gel은 이미 gel상태에서부터 anatase형 결정상을 형성하기 때문이다.

3.4 열처리 온도에 따른 박막상태 분석

열처리 온도에 따른 박막 상태를 Scanning Electron Microscope(Hitachi, X-650)에 의해 관찰하였으며 그 결과를 표 1에 나타낸다. 표 1의 결과와 결정구조 분석결과로부터 박막제작을 위한 최적의 열처리 온도를 500°C로 정한다.

Table 1 The condition of thin films at various heat treatment temperature.

열처리 온도	기관과의 밀착성	표면상태
85°C	나쁨	나쁨
300°C	좋음	보통
500°C	좋음	좋음

3.5 dipping횟수에 따른 박막두께 분석

dipping횟수에 따른 박막두께 분석결과를 그림 5에 나타낸다. dipping법에 의해 제조된 박막의 두께는 용액의 산화물 농도와 용액점도가 높거나 withdrawing 속도가 빠를수록 두꺼워진다. 또한 가열온도가 낮고 가열시간이 짧아도 막의 두께는 두꺼워진다. 이

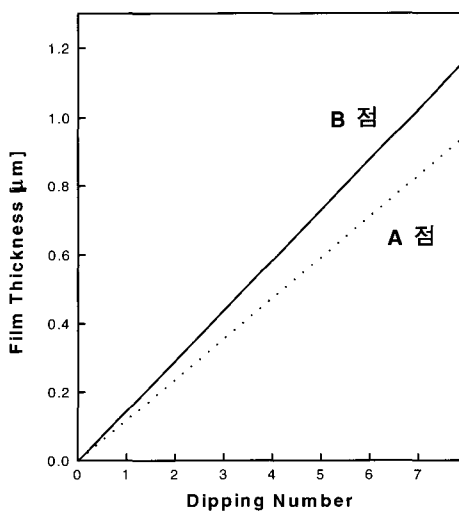


Fig. 5 Films thickness according to dipping number.

상의 요인으로부터 박막 두께를 t , withdrawing속도를 v 라 하면 다음과 같은 관계식이 성립한다 [7].

$$t = K \cdot (\eta\nu/pg)^{1/2}$$

여기서 η 는 용액의 점도, p 는 용액의 밀도, g 는 중력 가속도, K 는 capillary정수이다.

그림으로부터 $\gamma=2$ 일 때의 박막 두께증가가 $\gamma=7$ 일 때 보다 더 작은 것을 알 수 있다. 이는 sol제조 시 초기 동점도는 $\gamma=2$ 일 때 약 2.09[cSt]이고 $\gamma=7$ 일 때 약 5.59[cSt]인 것에 기인한다.

3.6 유전율의 온도의존성

그림 7, 8, 9, 10에서는 $\gamma=2$ 와 7인 조건으로 제작된 박막의 측정온도에 따른 유전율과 유전손실 분석결과를 각각 나타낸다. 그림으로부터 유전율이 120°C부근을 시작으로 지수함수적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 용량성 임피던스를 측정하는 경우 등가회로는 측정물의 저항이 높으면 저항분과 용량분은 직렬회로가 되고 저항이 낮으면 병렬회로가 된다. 이 등가회로를 그림 6에 나타낸다 [8].

측정결과로부터 측정온도가 상승함에 따라서 유전손실이 증가함을 알 수 있었고 윗 식으로부터 정전용량은 유전손실(D)의 제곱에 비례하기 때문에 측정온도가 증가할수록 유전율은 지수함수적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 측정온도가 증가함에 따라서 등가회로는 직렬에서 병렬회로로 변화하였다. 한편 측정온도가 120°C이하인 경우 유전율은 측정온도증가에 대해서 거의 변화가 없었다.

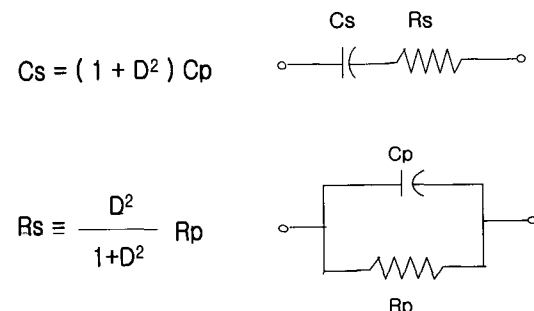


Fig. 6 Relation between capacitance-dissipation factor and resistance-dissipation factor according to each equivalent circuit.

솔젤법에 의해 제작된 TiO₂ 박막 특성

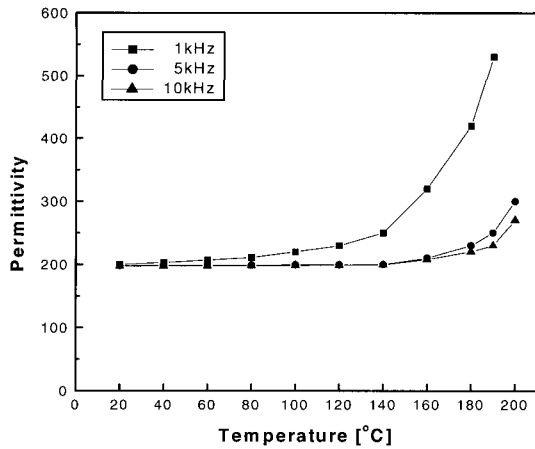


Fig. 7 Temperature dependence of permittivity on TiO₂ films annealed at 500°C ($\gamma=2$).

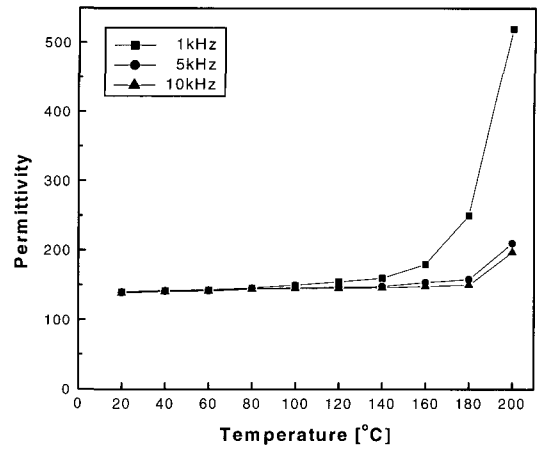


Fig. 9 Temperature dependence of permittivity on TiO₂ films annealed at 500°C ($\gamma=7$).

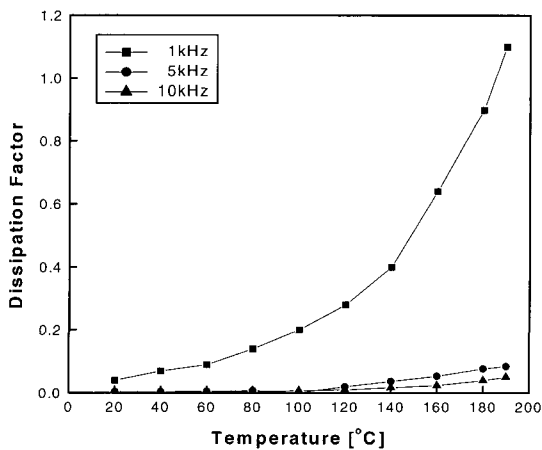


Fig. 8 Temperature dependence of dissipation factor on TiO₂ films annealed at 500°C ($\gamma=2$).

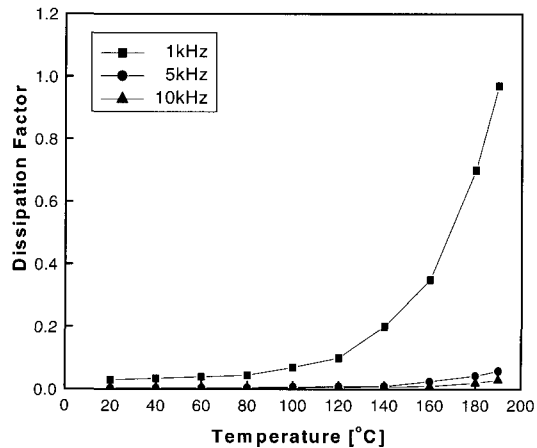


Fig. 10 Temperature dependence of dissipation factor on TiO₂ films annealed at 500°C ($\gamma=7$).

4. 결 론

솔젤법에 의해서 최적의 유전특성을 갖는 TiO₂ 박막을 제작하기 위하여 sol의 물성을 측정하고 이와 같은 조건에 의해 합성된 sol을 이용하여 박막을 제작한 후 유전특성을 측정한 결과, 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 솔젤영역도로부터 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우에는 직쇄상 구조를 갖는 투명 sol이 생성되고 많은 경우에는 cluster 상 입자를 갖는 현탁 sol이 생성된다.

2. 결정구조 분석결과로부터 rutile형 결정상의 형성은 $\gamma=7$ 일때가 $\gamma=2$ 보다 저온측으로 이동하고 있음을 확인할 수 있었다.
3. 동점도 분석결과로부터 $\gamma=2$ 일 때의 박막 두께 증가가 $\gamma=7$ 일 때 보다 더 작은 것을 알 수 있었다. 이는 sol제조 시 초기 동점도는 $\gamma=2$ 일 때가 $\gamma=7$ 일 때보다 낮은 것에 기인한다.
4. 박막의 유전율은 120°C 부근을 시작으로 지수함수적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 측정온도가 상승함에 따라서 유전손실이 증가하고 정전용량은 유전손실의 제곱에 비례하기 때문에 측정온도가 증가할수록 유전율은 지수함수적으

로 증가함을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2000학년도 안산공과대학 학술연구비에 의하여 연구된 것으로 대학에 감사드린다.

참고 문헌

- [1] 作花濟夫, *ゾルーゲル法の科學*, 아그네承風社, 8-16 (1988).
- [2] Y. Takahashi and Y. Matsuoka, Dip Coating of TiO₂ Films using a Sol Derived from Titanium Iso Propoxide-Diethylamine-H₂O-Iso Propylalcohol System, *J. Mater. Sci.* **23**, 2259-2266 (1988).
- [3] K. Kamiya, K. Tanimoto and T. Yoko, Preparation of TiO₂ Fibers by Hydrolysis and Polycondensation of Ti(O-i-C₃H₇)₄, *J. Mater. Sci. Lett.* **5**, 402-404 (1986).
- [4] K. Kamiya, T. Yoko and M. Bessho, Nitridation of TiO₂ Fibers Prepared by the Sol-Gel Method, *J. Mater. Sci.* **22**, 937-941 (1987).
- [5] Keiichi Katayama, Tokuji Akiba, Giichi Sudoh, Masasuke Takata and Hiroaki Yanagida, Effect of Addition of Nb₂O₅ on Sintering and Electrical Conductivity of Rutile, *Funtai-oyobi-Funmatsu-Yaki*, **29**(4), 146-150 (1982).
- [6] 作花濟夫, *ゾルーゲル法の科學*, 아그네承風社, 17-27 (1988).
- [7] L. D. Landau and V. G. Levich, *Acta Physica Chim URSS* **17**, 41 (1942).
- [8] Makoto Kuwabara, *Evaluation Methods for Ceramics-Dielectric Properties in Ceramics* **24**(6), 566-573 (1989).