

솔젤법으로 제작한 $TiO_2-V_2O_5$ 세라믹스의 물성

論文
56-7-13

Properties of $TiO_2-V_2O_5$ Ceramics Prepared by Sol-Gel Method

柳道鉉[†]
(Do-Hyun You)

Abstract - $TiO_2-V_2O_5$ sol was prepared using sol-gel method. Sol changed to gel with hydrolysis and polymerization. DTA properties of gel powder had endothermic reaction due to evaporation of propanol about 80°C, had exothermic reaction due to combustion of propanol about 230°C and had exothermic reaction due to combustion of alkyl group about 350°C. Crystalline properties of gel powder retained amorphous phase at 50°C, retained anatase phase from 400°C to 600°C and had all β -titanite phase over 700°C at 0.01mole V_2O_5 additive. The capacitance of thin films increased with increasing heat treatment temperature and thin films had best properties at 700°C. The capacitance of thin films increased a lot with decreasing measurement frequency.

Key Words : $TiO_2-V_2O_5$ sol, sol-gel method, DTA properties, crystalline properties, the capacitance of thin films

1. 서 론

솔젤법은 저온에서 화학적 중합반응에 의해 무기물 망목 구조를 만들어 정밀 요업체 혹은 복합체를 제작하는 방법으로서, 나노 스케일인 원자나 분자단위에서 여러 성분들을 균일하게 혼합할 수 있는 장점이 있다. 또한 균일한 솔의 생성, 솔의 젤화 및 열처리단계를 거쳐 원하는 형태의 무기물을 만들 수 있으며 기존 방법에 비해 저온에서 가수분해와 축합반응이 발생하는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다[1].

여기서 '솔'은 액체 내 브라운 운동을 하는 클로이드 혼탁액이며 '젤'은 하나의 분자가 거시적인 크기로 되어 용액 전체로 확대된 물질을 의미한다. 출발화합물(precursor)들이 화학적 반응을 일으켜 모노머가 둘 이상의 결합을 이루게 된다면 분자의 크기는 커지고 점도는 증가하게 된다. 또한 액상인 출발화합물은 열분해나 산화분해 또는 가수분해와 같은 반응에 의해 산화물로 전환된다.

본 실험에서 출발물질로 이용한 TiO_2 는 습도감지능력이 뛰어나며 열처리온도에 따라서 아나타제형 TiO_2 상에서 루타일형 TiO_2 상으로 변화하기 때문에 O-H기 흡착성이 우수하고 Porosity조절이 비교적 용이하다. TiO_2 의 활용분야는 유전박막, 습도센서, 산소센서, 바리스터, 산화물 전극 및 광촉매 등의 분야에서 폭넓게 응용되고 있다. 또한 첨가물질로 이용한 V_2O_5 는 출발물질인 TiO_2 에 미량을 첨가함으로써 저항율을 낮추고 저항율의 온도의존성을 낮추는 특징이 있다.

솔젤법을 이용하여 박막을 제작하는 방법 중 Dipping법은 다른 박막 제작방법에 비하여 박막층의 두께가 균일하고 액체상태에서 용액을 혼합하여 막을 제작하기 때문에 다양한

조성의 박막이 가능하다. 또한 Spinning법에 비해 크고 복잡한 형태의 기판제조도 가능하며 코팅층의 두께가 인상속도에 따라서 잘 조절된다[2, 3].

따라서 본 연구에서는 솔젤법에 의해 금속 알콕사이드인 $Ti(OC_3H_7)_4$ 를 출발용액으로 하여 TiO_2 솔을 제작하고 첨가제로서 $VO(OC_3H_7)_3$ 를 0.01[mole] 평량하여 V_2O_5 솔을 제작한 후, 미리 제작한 TiO_2 솔에 V_2O_5 솔을 혼합하여 $TiO_2-V_2O_5$ 솔을 제작하였다. 이와 같이 제작한 솔의 시간경과에 따른 점도변화를 측정하였고 솔을 젤화시켜 젤 분말의 측정온도에 따른 상태 및 질량특성을 분석하였으며 젤 분말을 각각의 온도에서 열처리하여 그 때의 결정구조를 분석하였다. 또한 제작한 솔을 이용하여 Dipping-Withdrawing과정을 거쳐 $TiO_2-V_2O_5$ 박막을 만들고 열처리온도와 측정주파수에 따른 전기적 특성에 대해 측정하였다.

2. 실 험

2.1 솔의 제작

본 실험에서는 $Ti(OC_3H_7)_4$, $VO(OC_3H_7)_3$, C_3H_7OH , H_2O , HCl 시약을 이용하였으며, 제조회사는 각각 High Purity Chemicals(Japan), Rare Metallic Co.(Japan), Junsei Chemical Co.(Japan), Tedia Co.(U.S.A), Matsunuen Chemicals(Japan)이다.

8.50[mole] C_3H_7OH /1[mole] $Ti(OC_3H_7)_4$ 비율로 C_3H_7OH 용액을 평량한 후 2[mole] H_2O /1[mole] $Ti(OC_3H_7)_4$ 비율로 제작한 0.0826[mole] HCl 수용액과 혼합하여 분액여두 속에 넣어둔다. 또 다른 8.50[mole] C_3H_7OH /1[mole] $Ti(OC_3H_7)_4$ 비율로 제작한 C_3H_7OH 용액을 평량한다. N_2 가스가 주입되고 있는 실온의 Glove Box 내에서 $Ti(OC_3H_7)_4$ 용액을 평량하고 이것을 미리 제작한 C_3H_7OH 용액과 혼합한 후 이렇게 하여 제작한 혼합용액에 분액여두 속에 들어있는 용액을 교반기로 돌려주면서 천천히 혼합하여 TiO_2 솔을 제작한다.

* 교신저자, 正會員 安山工科大學 電氣科 副教授 · 工博

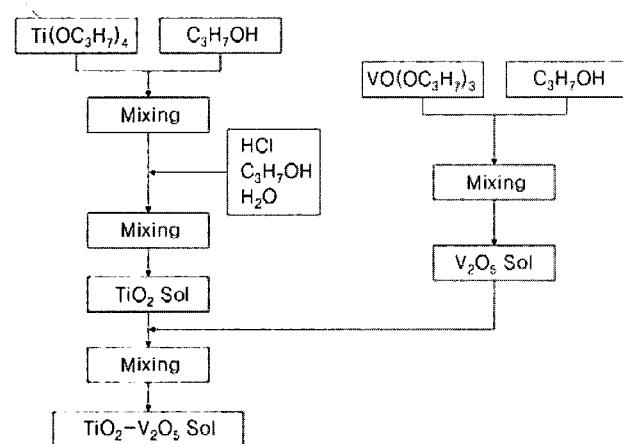
E-mail : dhyou@act.ac.kr

接受日字 : 2007年 3月 2日

最終完了 : 2007年 5月 4日

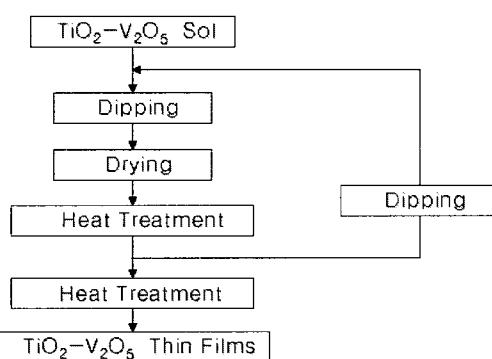
여기서 용매로 C_3H_7OH 를 선택한 이유는 $Ti(OC_3H_7)_4$ 는 C_3H_7OH , $Ti(OC_2H_5)_4$ 는 C_2H_5OH 와 같이 알콕시 그룹과 같은 종류의 알코올을 이용하는 것이 바람직하기 때문이다. 만약 다른 종류의 알코올을 이용하면 원래 알콕사이드 전구체의 가수분해로 얻어진 중간체에 에스테르 교환반응이 진행되어 새로운 중간체가 형성되고 이로 인하여 전체적인 가수분해 및 중합반응의 진행에 변화가 생기기 때문이다[4].

또한 0.01[mole] C_3H_7OH /0.01[mole] $VO(OC_3H_7)_3$ 비율로 V_2O_5 솔을 제작한 후 이미 제작한 TiO_2 솔과 혼합함으로써 $TiO_2-V_2O_5$ 솔을 제작한다. $TiO_2-V_2O_5$ 솔의 제작도를 그림 1에 나타낸다.

그림 1 $TiO_2-V_2O_5$ 솔의 제작도Fig. 1 Fabrication flow chart of $TiO_2-V_2O_5$ sol

2.2 박막의 제작

이미 제작한 $TiO_2-V_2O_5$ 솔을 이용하여 Dipping-Withdrawing을 반복함으로써 $TiO_2-V_2O_5$ 박막을 제작하였으며 매회 Dipping-Withdrawing이 끝난 후에는 건조, 열처리과정을 실시하였다. 이때 열처리온도는 각각 500[°C], 600[°C], 700[°C]이며 열처리시간은 승온속도를 5[°C/분], 각각의 온도에서 2시간 유지, 하강속도를 1.67[°C/분]으로 하였다. $TiO_2-V_2O_5$ 박막의 제작도를 그림 2에 나타낸다.

그림 2 $TiO_2-V_2O_5$ 박막의 제작도Fig. 2 Fabrication flow chart of $TiO_2-V_2O_5$ thin films

2.3 측정 방법

2.3.1 점도특성 측정

솔의 점도변화를 측정하기 위하여 개량형 오스트월드 점도계(無水化學器械工業株式會社, 日本)를 사용하였다.

2.3.2 시차열특성 측정

측정온도에 따른 젤 분말의 상태변화와 질량변화를 관찰하기 위하여 시차열 분석을 실시하였다. 시차열 분석에 이용한 젤 분말은 제작한 솔을 젤화시킨 후, 젤을 분말화하고 24시간 동안 건조시켜 제작한 것이다. 측정장치는 시차열 분석기(2000, Dupon)를 이용하였으며 5[°C/분]의 승온속도로 가열하면서 측정하였다.

2.3.3 결정구조특성 측정

열처리온도에 따른 젤 분말의 결정구조변화를 측정하기 위하여 결정구조분석에 이용한 젤 분말은 제작한 솔을 젤화시키고 젤을 분말화하여 24시간동안 건조시킨 후 각각의 온도에서 열처리한 것이다. 측정장치는 XRD(PW 1730, Philips)를 이용하였으며 측정주사범위는 20°~90°로 하였다.

2.3.4 전기적 특성 측정

상대습도에 따른 정전용량변화를 측정하기 위하여 빗모양 형태의 전극이 인쇄된 기판을 준비한 솔 내에서 Dipping-Withdrawing을 반복함으로써 박막을 제작한 후 측정온도를 25[°C], 상대습도를 30~90[%RH]로 변화시켜 가면서 박막의 정전용량을 측정하였다. 측정장치는 항온항습조(HC 7005, Heraeus Vötsch)와 LF Impedance Analyzer(4192A, Hewlett Packard)를 이용하였다. 실험에서 인가전압은 AC 1[V]로 하였는데, 이때 교류전압을 인가한 것은 직류전압을 인가시 분극에 의한 특성 열화를 최소화하기 위해서이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시간경과에 따른 솔의 점도특성

시간경과에 따른 솔의 점도변화를 그림 3에 나타낸다. 그림으로부터 초기 솔은 낮은 점도상태를 유지하다가 어떤 시점부터 점도가 급격히 증가하여 최종적으로는 건조 젤이 되었는데 이는 직쇄상인 솔 구조가 망목상인 젤 구조로 되는 것을 의미한다.

일반적으로 가수분해와 중합이 진행된 후 솔 입자가 얻어지면 이들이 연결되어 솔을 형성하면서 점도가 증가하는데 이 영역을 젤 포인트라고 할 수 있다. 초기의 젤 형태는 점도만 높고 탄성도는 낮은 반면, 계속해서 젤 형성 후 시간이 지남에 따라서 교차결합이 진행되고 독립된 솔 입자의 유입이 계속되어 탄성도가 증가하는 형태를 나타낸다[4].

알콕사이드로부터 제작되는 젤은 공유결합에 의해 연결되므로 기계적인 힘에 의해 재분산되지 않는 비가역적이고 영구적인 젤로서 화학적 젤로 볼 수 있다. 가수분해와 중합반응은 클러스터를 만드는데 클러스터가 성장함에 따라서 이들의 밀도는 감소하여 유효부피분율은 증가함으로써 클러스터들은 겹쳐져 거의 움직일 수 없게 된다.

또한 시간이 경과함에 따라서 젤은 숙성하게 되는데 젤의 숙성은 축합반응 외에도 계속되는 가수분해와 그 역반응을

일으킬 수도 있다. 숙성과정을 거치는 동안 젤은 자발수축에 의해 젤구조의 조대화를 일으킨다. 이러한 결과로 미세기공이 소실되고 표면적이 감소함으로 인한 넥(Neck)의 성장을 통해 단단해질 것이다. 이러한 숙성과정은 건조 중에 중요한 변화를 가져온다. 건조과정 중에 발생하는 조대화에 의해 이 면적이 작아지므로 건조 중에 발생하는 최대압력도 작아져서 젤 망목구조가 더 강해진다.

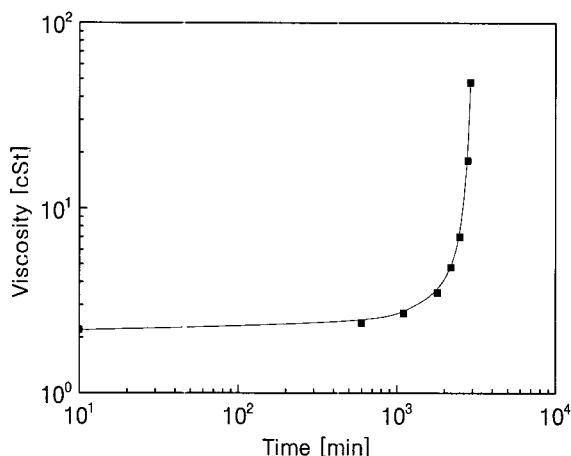


그림 3 시간경과에 따른 솔의 점도특성

Fig. 3 Viscosity properties of sol according to time

3.2 측정온도에 따른 젤 분말의 시차열특성

측정온도에 따른 젤 분말의 상태변화와 질량변화를 그림 4에 나타낸다. 우선 상태변화(DTA)곡선을 살펴보면 80°C 부근에서 용매의 증발, OH기의 해리에 의한 흡열 피크를 확인할 수 있고 230°C 부근에서는 용매의 연소 또는 산화에 의한 발열 피크가 나타나고 있다. 또한 350°C 부근에서는 금속 알콕사이드 중 금속 수산화물의 수산기가 알킬기로 치환되어 그로인해 알킬기의 산화, 연소로 인한 것과, 비정질에서 아나타제형 TiO_2 상으로 전이가 시작됨으로 인한 발열 피크를 확인할 수 있었다.

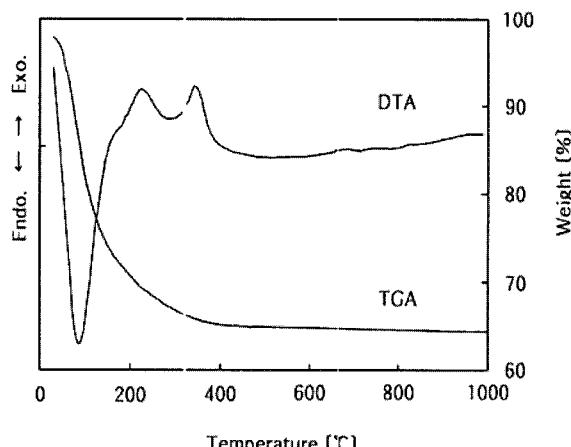


그림 4 측정온도에 따른 젤 분말의 시차열특성

Fig. 4 TG-DTA properties of gel powder according to measurement temperature

질량변화(TGA)곡선은 상태변화곡선 피크와 거의 같은 온도에서 중량감소를 확인할 수 있었고 이때 중량감소의 원인으로서는 용매의 증발, 연소 및 산화에 의한 발열이 가장 크며, 알킬기의 산화로 인해 발열피크가 나타난 온도 이상에서는 질량감소를 거의 확인할 수 없었다[5].

3.3 열처리온도에 따른 젤 분말의 결정구조특성

열처리온도에 따른 젤 분말의 결정구조 분석결과를 그림 5에 나타낸다. 열처리온도가 50[°C]에서는 비정질상태를 나타내다가 400[°C]부터 결정화하기 시작하여 아나타제형 TiO_2 상이 600[°C]까지 나타났으며 600[°C]부터 루타일형 TiO_2 상이 보이기 시작하여 700[°C]이상에서는 전부 루타일형 TiO_2 상으로 전이하였음을 알 수 있다. 정방정계 구조를 가지는 루타일과 아나타제 그리고 사방정계 구조를 가지는 브룩카이트는 모두 Ti를 중심으로 하는 TiO_6 팔면체를 기본구조로 하고 있는 가운데 기본구조로부터 비틀림 정도는 루타일 <아나타제 <브룩카이트 순으로 증가한다. 따라서 Pauling의 법칙으로부터 에너지 면에서 가장 안정한 상태는 루타일이라 할 수 있으며 아나타제와 브룩카이트는 준안전상으로 고온 열처리에 의하여 안정상으로 전이가 가능하다.

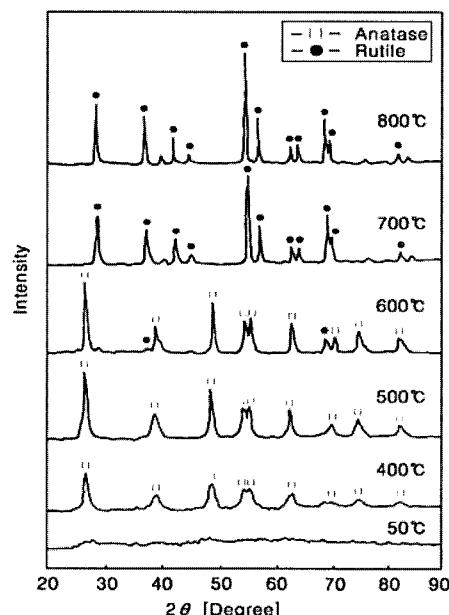


그림 5 열처리온도에 따른 젤 분말의 결정구조특성

Fig. 5 Crystalline properties of gel powder according to heat treatment temperature

3.4 박막의 전기적 특성

열처리온도를 변화시켰을 때 박막의 상대습도에 대한 정전용량변화를 그림 6에 나타낸다. 정전용량은 상대습도가 증가함에 따라서 증가한다. 이는 물의 비유전율이 80으로서 공기의 비유전율인 1보다 훨씬 크기 때문인 것으로 사료된다. 또한 저습도 영역에서는 물분자가 단층 물리흡착을 이루고 산화물 표면에 고정되어 표면상을 회전할 수 없기 때

문에 유전율이 증가하지 않지만 고습도 영역에서는 물분자가 2층 이상의 물리흡착을 이루어 자유롭게 회전할 수 있기 때문에 유전율이 상승하게 되어 결과적으로 정전용량이 증가하게 된다[6].

열처리온도가 증가함에 따라 정전용량은 증가하고 있다. 이는 열처리온도가 증가하면 그레인의 성장하는 가운데, 그레인 성장의 원동력은 크기가 작은 그레인이 큰 그레인으로 바뀜에 따라서 입계면적이 감소하여 계면에너지가 감소하기 때문이다[7]. 또한 열처리온도가 증가함에 따라 그레인 사이의 접촉저항이 감소함으로 인해 도전성이 증가하여 활성화 에너지는 감소한다. 그리고 활성화 에너지가 감소한다는 것은 유전율의 상승을 의미하고 결론적으로 정전용량의 증가를 가져오기 때문이다[8, 9]. 이는 아래의 아렌니우스 법칙(Arrhenius' Law)에 의해서 증명할 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Phi/kT)$$

여기서, σ : 도전율 [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

k : 볼츠만 상수 [$1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$]

T : 절대온도 [K]

Φ : 활성화 에너지 [eV]

그림 6으로부터 열처리온도가 700[°C]일 때 가장 우수한 정전용량특성을 나타낸다. 이는 그림 5의 결과로부터 루타일형 TiO_2 상으로 전부 전이하는 온도는 700[°C]로서, TiO_2 의 결정상인 아나타제, 루타일 및 브록카이트 중 표 1에서와 같이 루타일형 TiO_2 상의 유전상수가 가장 높기 때문인 것으로 생각한다.

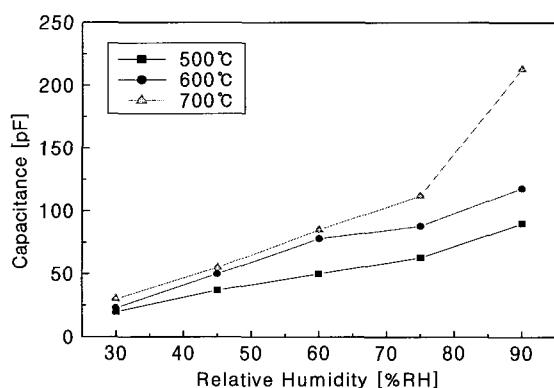


그림 6 열처리온도에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량 특성(측정주파수 : 500Hz)

Fig. 6 Capacitance vs. relative humidity properties of thin films according to heat treatment temperature (measurement frequency : 500Hz)

표 1 TiO_2 결정상의 유전상수

Table 1 Dielectric constant of TiO_2 crystalline phase

결정상 특성	아나타제	루타일	브록카이트
결정계	정방정계	정방정계	사방정계
유전상수(ϵ)	48	100~117	78

측정주파수를 변화시켰을 때 박막의 상대습도에 대한 정전용량변화를 그림 7에 나타낸다. 그림 5의 열처리온도에 따른 젤 분말의 결정구조 분석결과로부터 에너지 면에서 가장 안정한 루타일형 TiO_2 로 전부 전이한 700°C를 열처리온도로 하여 박막을 제작하였다. 그림 7의 결과로부터 5kHz와 같이 상대적으로 주파수가 높은 영역에서 상대습도에 대한 정전용량변화는 500Hz와 같이 상대적으로 주파수가 낮은 영역에서의 정전용량변화보다 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 분극을 완화시키려면 어느 정도의 시간이 소요되는데 주파수가 높아질수록 분극이 전계변화를 따라가지 못하기 때문인 것이다[10].

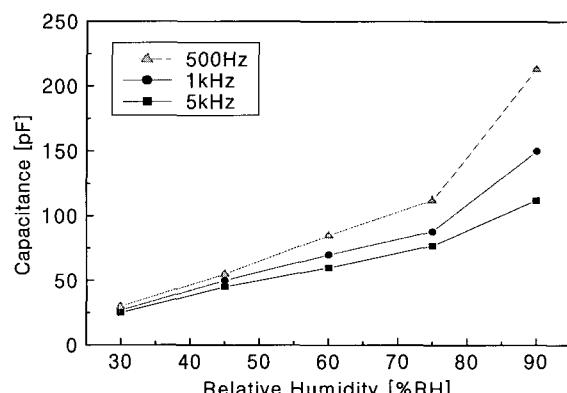


그림 7 측정주파수에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량 특성(열처리온도 : 700°C)

Fig. 7 Capacitance vs. relative humidity properties of thin films according to measurement temperature (heat treatment temperature : 700°C)

대부분의 금속산화물은 공기 중에서 그 표면에 수산기 (OH^- Group)가 흡착되어 있다[11]. 이 수산기는 금속산화물 표면 위에서 촉매작용을 일으키기도 하고 친수성, 표면전기 전도 등에 기여하기도 한다.

그림 8로부터 알 수 있듯이 금속산화물 표면에 H_2O 가 거의 존재하지 않을 때($\theta=0$) 결합력이 강한 화학흡착층이 발생하고(그림 8(a)), 수증기가 존재하나 표면흡착이 완전히 이루어지지 않을 때에는($0 < \theta < 1$) 화학흡착층 위에 결합력이 약한 물리흡착층이 발생하게 되어 물분자들은 두 개의 표면수산기와 결합하여 마치 열음과 비슷한 구조를 갖게 된다(그림 8(b)). 또한 수증기의 표면흡착이 완전히 이루어졌을 때에는($\theta>1$) 두 번째 물리흡착층에서 물분자들이 한 개의 표면수산기와 결합되어 액체와 비슷한 구조를 갖기 때문에 물분자의 이동이 첫 번째 물리흡착에 비하여 자유롭다(그림

8(c)). 이와 같은 현상으로 유전상수의 변화를 비롯한 전기 전도도가 증가하게 된다.

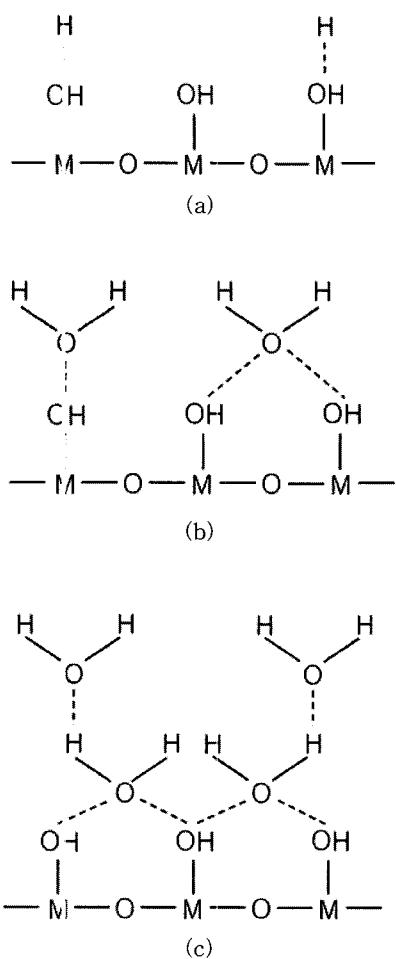


그림 8 금속산화물의 습도감지기구

Fig. 8 Mechanism of humidity sensitivity on metal oxides

4. 결 론

본 논문에서는 솔제법에 의해 금속 알록사이드인 $Ti(OC_3H_7)_4$ 에 $VO(OC_3H_7)_3$ 를 첨가하여 $TiO_2-V_2O_5$ 솔을 제작한 후, 시간 경과에 따른 점도변화 및 측정온도에 따른 젤 분말의 시차열특성을 측정하였고 열처리 온도에 따른 젤 분말의 결정구조를 분석하였다. 또한 열처리온도와 측정주파수에 따른 박막의 상대습도 대 정전용량을 측정한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시간 경과에 따른 점도특성을 분석한 결과, 가수분해와 중합이 진행된 후 솔 입자가 얹어지면 이들이 연결되어 솔을 형성하면서 점도 증가로 인한 젤이 형성된다.
2. 측정온도에 따른 젤 분말의 상태변화를 분석한 결과, 80°C 부근에서 용매의 증발, OH기의 해리에 의한 흡열 피크를 확인할 수 있었고 230°C 부근에서는 용매의 연소 또는 산화에 의한 발열 피크가 나타나고 있다. 또한 350°C 부근에서는 알킬기의 산화와, 비정질에서 아나타제형 TiO_2 상으

로의 전이로 인한 발열 피크를 확인할 수 있었다. 질량변화를 분석한 결과, 상태변화곡선 피크와 거의 같은 온도에서 중량감소를 확인할 수 있었다.

3. 열처리온도에 따른 결정구조를 분석한 결과, 열처리온도가 50[°C]에서는 비정질 상태를 나타내다가 400[°C]부터 결정화하기 시작하여 아나타제형 TiO_2 상이 600[°C]까지 나타났으며 600[°C]부터 루타일형 TiO_2 상이 보이기 시작하여 700[°C]이상에서는 전부 루타일형 TiO_2 상으로 전이하였음을 알 수 있다.

4. 열처리온도를 변화시켰을 때 박막의 상대습도에 대한 정전용량을 분석한 결과, 열처리온도가 증가함에 따라서 정전용량은 증가하였으며 열처리온도가 700[°C]일 때 가장 우수한 정전용량특성을 나타내었다.

5. 측정주파수를 변화시켰을 때 박막의 상대습도에 대한 정전용량을 분석한 결과, 500Hz와 같이 상대적으로 주파수가 낮은 영역에서는 5kHz와 같이 상대적으로 주파수가 높은 영역에서보다 정전용량변화가 크게 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] Mikiro Nomura, Takeo Yamaguchi and Shinichi Nakao, "Silicate membranes modified by counterdiffusion CVD technique", Ind. Eng. Chem. Res., 36, pp.4217~4223, 1997.
- [2] P. F. James and I. Strawbridge, "The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coating prepared by dipping", Journal of Non-Cryst. Solids, 86, pp.381~393, 1986.
- [3] L. Alexandra, et als, "Deposition of ultrathin films by a withdrawal method", Thin Solid Films, 74, pp.117~127, 1980.
- [4] 안화승, "나노기술과 소재", 인하대학교 출판부, pp.50~52, 2004.
- [5] N. Yoshimura, S. Sato, M. Itoi and H. Taguchi, "Electrical properties of TiO_2 thin film prepared by sol-gel method", T. IEE Japan, 111-A, 2, pp.117~122, 1991.
- [6] Hideki Yagi and Michitoshi Nakata, "Humidity sensor using Al_2O_3 , TiO_2 and SnO_2 prepared by sol-gel method", Journal of the Ceramic Society of Japan, 100, 2, pp.152~156, 1992.
- [7] 김병훈 외 10인 공저, "세라믹스 총론", 반도출판사, p.530, 1995.
- [8] W. Heywang, "Resistivity anomaly in doped Barium Titanate", Journal of American Ceramic Society, 47, 10, pp.484~490, 1964.
- [9] W. Heywang, "Barium Titanate as a semiconductor with blocking layers", Solid State Electron, 3, 1, pp.51~58, 1961.
- [10] 鳳誠三郎 外, "誘電體現象論", 電氣學會, pp.120~121, 1988.
- [11] Wexler, "Humidity and moisture", 1~4, 1965.

저 자 소 개



유 도 현 (柳 道 鉉)

1965년 10월 20일 생. 1990년 인하대학교
공과대학 전기공학과 졸업(공학사). 1992
년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업
(공학석사). 1996년 인하대학교 대학원
전기공학과 졸업(공학박사). 1991, 1992년
일본 Akita 대학 객원연구원. 1995년 ~ 현
재 안산공과대학 전기과 부교수
Tel : 031-490-6056
Fax : 031-490-6055
E-mail : dhyou@act.ac.kr