

솔젤법에 의해 제작된 TiO₂-SnO₂ 박막의 유전적, 전기적 특성

유도현*, 임경범**

* 안산공과대학 ** 인하대학교

Dielectric, Electrical Properties of TiO₂-SnO₂ Thin Films Fabricated using Sol-Gel Method

You Do Hyun*, Lim Kyung Bum**

* Ansan College of Technology ** Inha University

Abstract - TiO₂-SnO₂ thin films are fabricated using sol-gel method. The thickness of thin films increase about 0.03-0.04μm every a dipping. The permittivity and dissipation factor of TiO₂-SnO₂ thin films decrease with increasing frequency. Thin films show semiconductive characteristics above 400K.

1. 서 론

최근의 세라믹스 제조공정은 건식공정에서 습식공정으로, 마이크로 단위에서 나노 단위로 전환되고 있는 가운데 나노 스케일인 원자나 분자 단위에서 습식화합법을 이용하여 재료를 설계함으로써 원하는 구조와 물성을 지닌 정밀 세라믹스를 제작할 수 있다. 이와 같은 세라믹스의 초미세구조 공정을 통하여 표면이나 계면을 조절함으로써 우수한 물성의 세라믹스를 얻을 수 있다.

우수한 물성의 세라믹스를 제작하기 위한 초미세구조 공정기법인 솔젤법은 산화물의 유리합성을 시작으로 복합 산화물 분체의 제조, 섬유, 박막의 형성 혹은 코팅 등 넓은 분야에 걸쳐 적용되고 있다. 용액법의 일종인 솔젤법은 환경 친화적이고 경제성이 우수한 저온 공정으로서 순도와 조성의 조절이 쉽고 도핑 원소의 도입이 용이하며 유기분자와 복합체 재료의 제조가 가능할 뿐만 아니라 용액 내 반응이므로 분자 수준에서 반응하는 초미세 나노공정이다[1-2]. 또한 유기금속 중합용액의 농도, 점도 및 표면장력을 쉽게 조절할 수 있고 박막의 두께나 대면적화를 쉽게 할 수 있는 이점이 있다.

솔젤법은 크게 알콕사이드에 의한 방법과 콜로이드에 의한 방법으로 분류된다. 그 중 알콕사이드법은 금속 알콕사이드를 합성한 다음, 가수분해수, 용매, 촉매 등을 첨가하여 가수분해반응과 중축합 반응을 진행시켜 무기 재료를 얻는 방법으로서, 균일성과 다성분계 유리 제조에 이점을 가지고 있다.

알콕사이드를 이용한 박막 제작법 중 dipping법은 장치가 간단하고 균일한 박막을 제조할 수 있을 뿐만 아니라 같은 용액을 여러 번 사용할 수 있다. 또한 dipping법에 의해 제작된 박막의 두께는 용액의 점도, 모세관압, 표면장력 및 중력 등에 의해서 결정된다.

본 실험에서는 솔젤법에 의해 TiO₂-SnO₂ 박막을 제작하고 dipping횟수에 따른 박막두께 변화, 박막의 전기적, 유전적 특성에 대해 검토하였다.

2. 실험

2.1 시편의 제조

Ti 솔을 제조하는 방법은 다음과 같다. 솔젤 상태의 비율에 따라 C₂H₅OH 용액 두 개를 평량하여 둔다. 질소 가스가 주입되고 있는 실온의 Glove Box내에서 솔젤 상태도상의 비율에 따라 비이커에 Ti(OC₂H₅)₄를 평량하고 이것을 미리 제조된 C₂H₅OH용액과 혼합한다. 평량하

여 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.

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

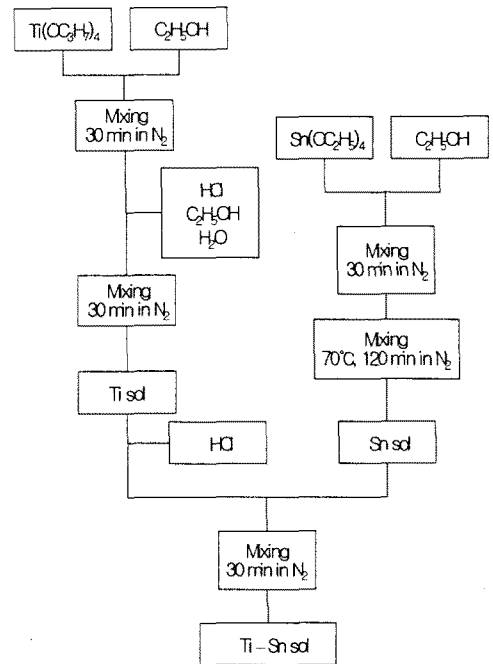


그림 1. Ti-Sn 솔의 제조공정도.

Fig. 1 Fabrication process diagram of Ti-Sn sol.

미리 제조된 솔에 박막두께 측정용 Al₂O₃ 기판과 박막의 전도율과 유전율 측정용 Ti 금속기판을 이용하여 dipping-withdrawing을 반복함으로써 박막의 두께를 증가시켰다. 또한 매회 dipping이 끝난 후 질소 가스 내

에서 5분 동안 건조시켰으며 500℃에서 10분 동안 중간 열처리과정과 마지막으로 300℃, 400℃, 500℃에서 120분 동안 최종 열처리과정을 거쳐 박막을 제조하였다. 본 실험에서 전도율과 유전을 측정에 이용된 박막은 5회 dipping하여 생성된 막두께가 0.22 μm 인 박막을 이용하였다. 그림 2에 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 박막의 제조공정도를 나타낸다.

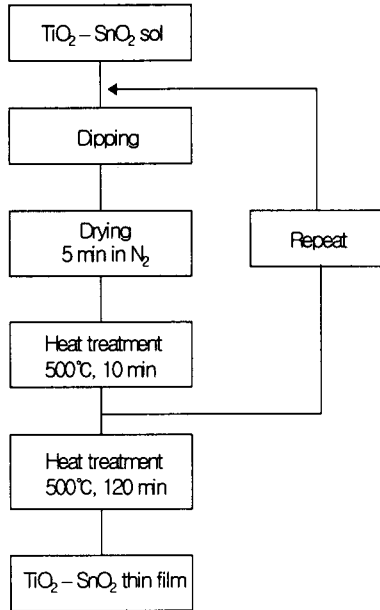


그림 2. $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 박막의 제조공정도.
Fig. 2 Fabrication process diagram of $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ thin film.

2.2 측정방법

측정온도에 따른 박막의 전도율을 측정하기 위해 전원으로 Regulated Power Supply(Kikusui, Model 729), 미소전류 측정용으로 Electrometers(Advantest, TR-8651)를 이용하였다.

주파수 변화에 따른 박막의 유전율과 유전손실을 측정하였다. 측정장치는 LF Impedance Analyzer(Hewlett Packard, 4192A)를 이용하였다.

박막의 전도율과 유전을 측정시편은 Ti 금속기판 위에 $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ 박막을 제작한 후 대향전극으로 $\Phi 6\text{mm}$ 인 Au를 증착한 후 각 온도에서 열처리하여 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막두께변화 분석

그림 3은 박막의 dipping 횟수에 따른 두께변화를 나타낸다. 일반적으로 박막의 두께는 용액 중 산화물의 농도와 점도가 높고 withdrawing 속도가 빠를수록 두꺼워지며 가열온도가 낮고 가열시간이 짧을수록 두꺼워진다[3]. 결과로부터 박막두께는 1회 dipping시 약 0.03~0.04 μm 씩 증가하고 있다. 또한 SnO_2 를 10mol%첨가했을 때의 박막두께는 30mol% 첨가했을 때보다 두꺼운 것을 알 수 있다. 이는 SnO_2 를 10mol%첨가했을 때의 초기 동점도는 4.469이며 SnO_2 를 30mol%첨가했을 때에는 2.765에 기인한 것이라 볼 수 있다[4].

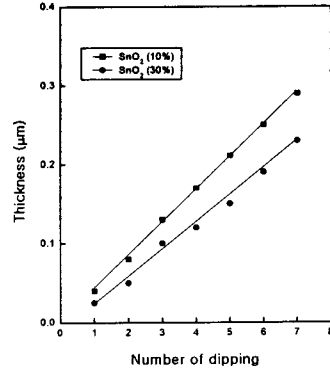


그림 3. Dipping에 따른 박막두께 변화.
Fig. 3 Change of thin film thickness according to dipping.

3.2 전도특성 분석

그림 4는 박막의 측정온도에 따른 전도율 변화를 나타낸다. 결과로부터 열처리 온도가 400℃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[5].

반면에 열처리 온도가 300℃인 경우의 전도율은 400℃이상일때보다 전반적으로 높다. 이는 열처리 온도가 낮을수록 박막 내에 OH기가 잔류하기 쉽기 때문에 측정온도가 상승함에 따라 잔류하고 있는 OH기가 해리됨과 동시에 전자의 수수가 늘어남으로 인해 전반적으로 전도율이 증가했다고 생각한다. 또한 400℃이상에서는 측정온도에 따라 전도율은 $10^9\sim 10^4 \text{ } \Omega/\text{m}$ 정도의 반도체적 특성을 보이고 있는 반면, 300℃일 때는 측정온도에 따른 전도율 변화가 거의 없었다.

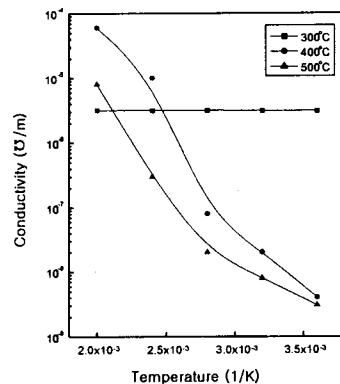


그림 4. 열처리 온도에 따른 측정온도 대 전도도 특성(SnO_2 : 10%)
Fig. 4 Conductive properties vs. measure temperature according to heat treatment temperature(SnO_2 : 10%)

3.3 유전특성 분석

그림 5와 6에서는 측정 주파수에 따른 유전율, 유전손실변화를 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 주고받게 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[6].

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.

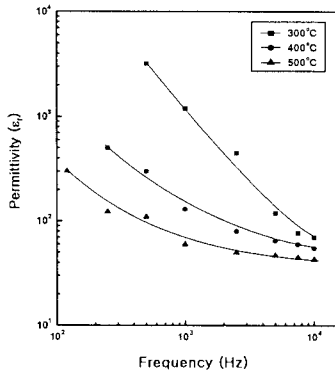


그림 5. 열처리 온도에 따른 측정 주파수 대 유전율 (SnO₂ : 10%).

Fig. 5 Permittivity vs. measure frequency according to heat treatment temperature(SnO₂ : 10%).

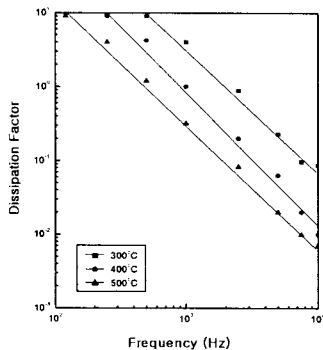


그림 6. 열처리 온도에 따른 측정 주파수 대 유전손실 (SnO₂ : 10%).

Fig. 6 Dissipation factor vs. measure frequency according to heat treatment temperature(SnO₂ : 10%).

4. 결 론

솔젤법에 의해 출발용액인 Ti(OC₃H₇)₄에 Sn(OC₂H₅)₄를 첨가하여 TiO₂-SnO₂ 박막을 제조한 후 박막의 유전적, 전기적 특성을 측정된 결과는 다음과 같다.

- 1) 박막두께는 1회 dipping시 약 0.03~0.04 μ m씩 증가하고 있다. 또한 SnO₂를 10mol% 첨가하였을 때의 박막두께는 30mol% 첨가하였을 때보다 두꺼운 것을 알 수 있다.
- 2) 열처리 온도가 증가할수록 전도율은 전반적으로 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 열처리 온도가 400 $^{\circ}$ C 이상에서는 측정온도에 따라 전도율이 10⁻⁹~10⁻⁴

Ω /m 정도의 반도체적 특성을 보이고 있는 반면, 300 $^{\circ}$ C 일때는 측정온도에 따른 전도율 변화가 거의 없었다.

3) 주파수가 증가함에 따라 유전율은 감소하고 있으며 유전율의 감소폭 역시 주파수가 증가함에 따라 감소하고 있음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] M. Jokinen, H. Rahiula, J. B. Rosenholm, T. Peltola and I. Kangasniemi, "Relation between Aggregation and Heterogeneity of Obtained Structure in Sol-Gel Derived CaO-P₂O₅-SiO₂", J. Sol-Gel Sci. Tech., 12, pp.159-167, 1998.
- [2] J. Jarzycki, "Past and Present of Sol-Gel Science and Technology", J. Sol-Gel Sci. Tech., 8, pp.17-22, 1997.
- [3] 作花 濟夫, ゼルーゲル法の科學, アグネ承風社, pp.93-96, 1988.
- [4] 유도현, 신태현, 이덕출, "솔-겔법에 의해 제작된 Ti-Sn 솔의 특성", 2003년도 대한전기학회 하계학술대회 논문집, pp.1433-1435, 2003.
- [5] 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.
- [6] 鳳 誠三郎, 誘電體現象論, 電氣學會, pp.120-124, 1988.