

TiO₂계 세라믹스의 유전특성에 대한 연구

유도현
안산공과대학 전기과

A Study on Dielectric Properties of TiO₂-Based Ceramics

You Do Hyun
Dept. of Electrical Engineering, Ansan College of Technology

Abstract - TiO₂-Nb₂O₅ sol was prepared using sol-gel method. DTA properties of gel powder had endothermic reaction due to evaporation of propanol and water about 78°C, had exothermic reaction due to propanol combustion about 290°C and had exothermic reaction due to changing of TiO₂ phase about 640°C. Capacitance of thin films increased according to increasing relative humidity, whereas it decreased according to increasing measured frequency.

지고 있기 때문에 커패시터와 같은 유전체뿐만 아니라 부식방지코팅, 태양전지에서 반사를 막아주는 코팅 및 광학적 도파관 등의 분야에서 가능성을 인정받고 있다 [2-3].

본 연구에서는 솔젤법에 의해 금속 알콕사이드인 Ti(OC₃H₇)₄(이하 TTIP)를 출발용액으로 하여 TiO₂ 솔을 제작하고, 첨가제로서 Nb(OC₃H₇)₅(이하 NPIP)를 조성비에 따라서 평량하여 Nb₂O₅ 솔을 제작한 후, TiO₂ 솔에 Nb₂O₅ 솔을 혼합하여 TiO₂-Nb₂O₅ 솔을 제작하였다. 이와 같이 제작한 솔을 젤화시켜 측정온도에 따른 젤 분말의 상태 및 질량특성을 분석하였다. 또한 제작한 솔을 이용하여 박막을 만들고 각 온도에서 열처리한 후, 상대 습도와 측정주파수에 따른 유전 특성에 대해 측정하였다.

1. 서 론

종래 세라믹스 합성방법은 산화물 분말을 혼합, 성형, 고상하는 고상반응법이 대부분이었고 CVD, PVD 등과 같은 진공제막법이나 paste상에 세라믹스 분말을 도포하는 정도밖에 행해지지 않고 있는 가운데, 균일성, 기능성, 생산성 등의 면에서 우수한 합성방법으로 알려진 솔젤법이 널리 실용화되고 있다.

솔젤법으로 제조된 막은 비교적 낮은 온도에서 제조가 가능하고 높은 비표면적과 기공률을 가지고 있으며 특별한 장치가 필요하지 않으므로 다른 제막법보다 경제적인 장점을 가지고 있다. 여기서 '솔'은 액체 내 브라운 운동을 하는 콜로이드 현탁액이다. 출발화합물(precursor)들이 화학적 반응을 일으켜 모노머(monomer)가 둘 이상의 결합을 이루게 된다면 분자의 크기는 커지고 점도는 증가하게 된다. '젤'은 하나의 분자가 거시적인 크기로 되어 용액 전체로 확대된 물질을 의미하며, 연속적인 액상에 연속적인 고체 골격(skeleton)에 둘러싸여 있다. 액상인 출발화합물은 열분해나 산화분해 또는 가수분해와 같은 반응에 의해 산화물로 전환되어야 한다[1].

본 연구에서 출발물질인 TiO₂는 거의 모든 조건에서 화학적 및 생물학적으로 안정하며 가격이 싸다는 장점을 가지고 있다. 그리고 TiO₂ 전구체는 합성 용액 내에서 가수분해 및 축합반응을 하면서 구조유도체와의 자기조립에 의한 나노구조물 형성한다.

또한 TiO₂의 전도성을 높이기 위해 첨가한 Nb₂O₅는 높은 유전율과 우수한 전기화학적 안정성 및 굴절율을 가

2. 실 험

2.1 솔의 제작

그림 1과 같이 1/2×17[mole] C₃H₇OH/1[mole] TTIP 비율로 C₃H₇OH를 평량하여 2[mole] H₂O/ 1[mole] TTIP 비율로 제작된 산성촉매 8.26[mole%] HCl 수용액과 혼합한 후 분액여두 속에 넣어둔다. 또한 추가로 1/2×17[mole] C₃H₇OH/1[mole] TTIP 비율로 C₃H₇OH를 평량하여 둔다. 그 후 질소 가스가 흐르고 있는 Glove box 내에서 1[mole] TTIP를 평량하여 추가로 제작한 C₃H₇OH와 혼합한 후, 혼합한 용액을 분액여두 안에 들어있는 용액과 잘 섞이도록 교반기를 돌려주어 TiO₂ 솔을 제작하였다.

또한 각각의 조성비에 따라서 NPIP를 평량하여 C₃H₇OH와 혼합함으로써 Nb₂O₅ 솔을 제작하였다. 이와 같이 제작한 Nb₂O₅ 솔을 미리 제작한 TiO₂ 솔과 혼합하여 TiO₂-Nb₂O₅ 솔을 제작하였다.

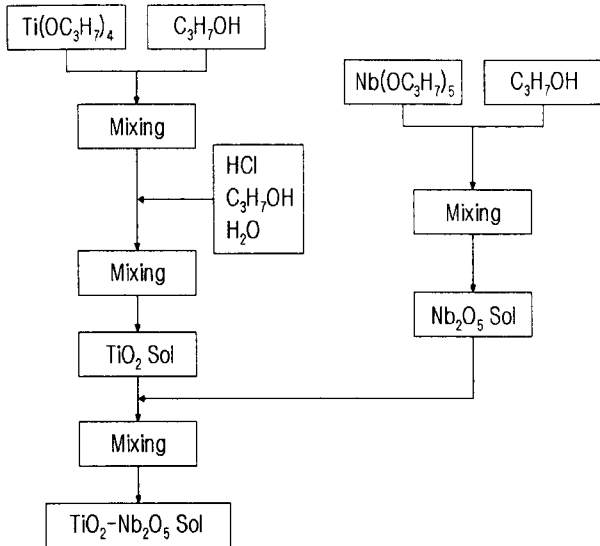


그림 1 TiO₂-Nb₂O₅ 솔의 제작도
Fig. 1 Fabrication flow chart of TiO₂-Nb₂O₅ sol

2.2 박막의 제작

이렇게 제작된 솔을 이용하여 dipping-withdrawing을 반복함으로써 TiO₂-Nb₂O₅ 박막을 제작하였으며 매회 dipping이 끝난 후에는 건조와 열처리과정을 행하였다. 이때 열처리온도는 각각 800[°C], 900[°C], 1,000[°C]이며 열처리시간은 승온 속도를 5[°C/분]으로 하였고 각각의 온도에서 2시간 유지한 후 하강속도를 1.67[°C/분]으로 하였다. 이상 박막의 제작과정을 그림 2에 나타내었다.

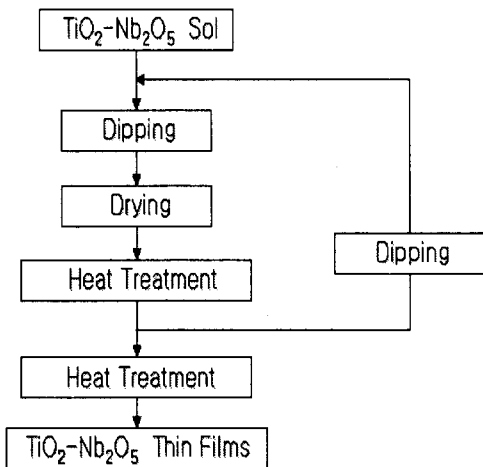


그림 2 TiO₂-Nb₂O₅ 박막의 제작도
Fig. 2 Fabrication flow chart of TiO₂-Nb₂O₅ thin films

2.3 측정방법

2.3.1 젤 분말의 시차열특성 측정

측정온도에 따른 젤 분말의 상태변화와 질량변화를 관찰하기 위하여 시차열 분석을 실시하였다. 시차열 분석에 이용한 젤 분말은 Nb₂O₅를 1[mole%] 첨가하여 제작

한 솔을 쥘화시킨 후, 쥘을 분말화하고 24시간 동안 건조시켜 제작한 것이다. 측정장치는 시차열 분석기 (2000, Dupon)를 이용하였으며 5[°C/분]의 승온 속도로 가열하면서 측정하였다.

2.3.2 유전특성 측정

박막은 빗 모양의 RuO₂ 전극이 부착된 기판 위에 dipping-withdrawing에 의해 제작하였으며 측정온도를 25[°C], 상대습도를 40~90[%]로 변화시켜 가면서 박막의 커패시턴스를 측정하였다. 유전특성은 항온 항습조 (Heraeus Vötsch HC 7005)와 LF Impedance Analyzer (Hewlett Packard 4192A)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 측정온도에 따른 시차열특성 분석

그림 3에 측정온도에 따른 젤 분말의 상태 및 질량특성 분석결과를 나타내었다. 우선 상태특성곡선에 대해서 살펴보면, 78[°C] 부근에서 프로판올 또는 물의 증발에 의한 흡열반응을 확인할 수 있었고 290[°C] 부근에서는 젤 분말 내에 잔류하던 수분의 탈수와 프로판올과 같은 유기물의 연소에 의한 발열반응이 나타났으며 640[°C] 부근에서는 TiO₂ 결정상이 나타나게 상에서 루타일상으로 전이함으로 인한 발열반응이 나타났다.

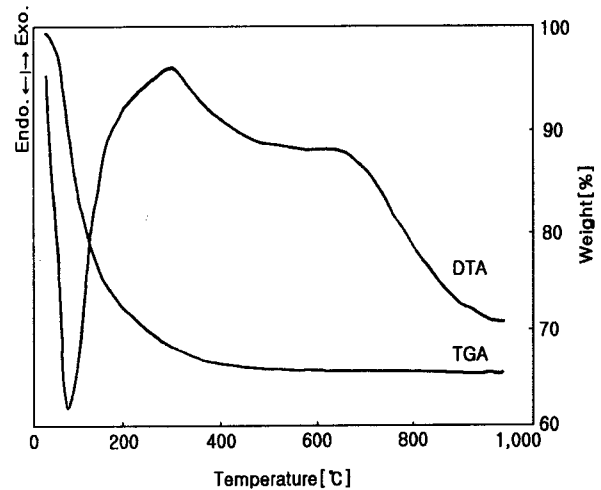


그림 3 측정온도에 따른 젤 분말의 시차열 특성
Fig. 3 TG-DTA properties of gel powder according to measured temperature

그림 3과 연관지어 살펴볼 때, 비정질에 열을 가하면 젤 분말의 점성도는 점점 낮아지고 유동도는 점점 커져 어떤 온도 구간을 통과하면 급격히 증가한다. 이 온도 구간을 유리전이 구간이라 하며 그 온도를 유리전이온도 T_g라 한다. T_g를 지나면서 상태특성 곡선의 78[°C]부근에서는 흡열반응을 보이는데, 이것은 계가 이완되는데 필요한 에너지 흡수에 의해 발생한다. 온도가 증가하여 640[°C]부근에서는 곡선이 증가하여 발열 봉우리가 나타

나는데 이 봉우리는 결정화가 진행되면서 생기는 봉우리로서 유동도가 커진 원자들이 보다 안정된 결정상으로 전이할 때 열을 내놓기 때문에 발생한다. 즉, 유리전이온도에서 나타나는 78[°C]부근의 흡열반응은 젤 분말 제작 시 냉각된 액상이 유리전이온도를 지나면서 고체화되었다가 다시 가열하는 과정에서 solid-like phase에서 liquid-like phase로 바뀌면서 나타나는 과정이다. 반면 640[°C]부근에서의 발열과정은 입자들이 구조적으로 불안정한 비정질 상태에서 안정한 결정화 상태로 전이하면서 발생한다. 이는 640[°C]부근의 온도에서 열역학적으로 불안정적인 아나타제형 TiO₂상이 안정적인 TiO₂상으로 전이하고 있음을 알 수 있다.

질량특성곡선에 대해 살펴보면, 질량감소분의 대부분이 290[°C] 부근에서 발열반응이 발생하기 전까지 이루어졌음을 알 수 있었다.

3.2 측정주파수에 따른 유전특성 분석

그림 4, 5, 6은 열처리온도가 각각 800[°C], 900[°C], 1,000[°C]일 때, 측정주파수에 따른 커패시턴스를 측정하였다. 그림으로부터 상대습도가 높아감에 따라서 시편 표면상에서 물 분자의 흡착이 증가하는데 물의 비유전율은 80이고 공기의 비유전율은 1이기 때문에 상대적으로 비유전율이 큰 물 분자의 흡착으로 인하여 유전율이 상승하여 커패시턴스가 증가한다고 생각한다.

또한 측정주파수에 대한 유전특성을 고찰해보면, 저주파 영역에서 커패시턴스의 변화폭은 고주파 영역보다 상대적으로 크게 나타나지만 고주파 영역에서의 변화폭은 저주파 영역보다 상대적으로 작게 나타났다. 이는 분극을 완화시키려면 어느 정도의 시간이 소요되는데 측정주파수가 높아질수록 분극이 전계변화를 따라가지 못하기 때문이다[4].

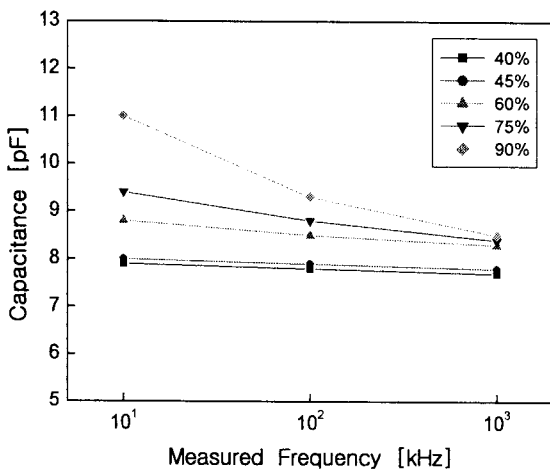


그림 4 측정주파수에 따른 유전 특성(열처리온도 : 800°C)
Fig. 4 Dielectric properties according to measured frequency(heat treatment temperature : 800°C)

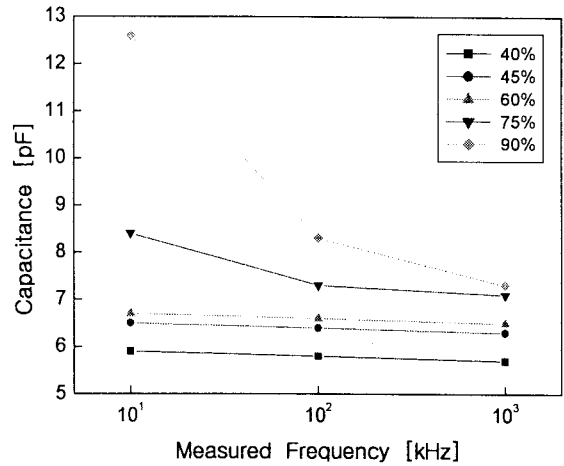


그림 5 측정주파수에 따른 유전 특성(열처리온도 : 900°C)

Fig. 5 Dielectric properties according to measured frequency(heat treatment temperature : 900°C)

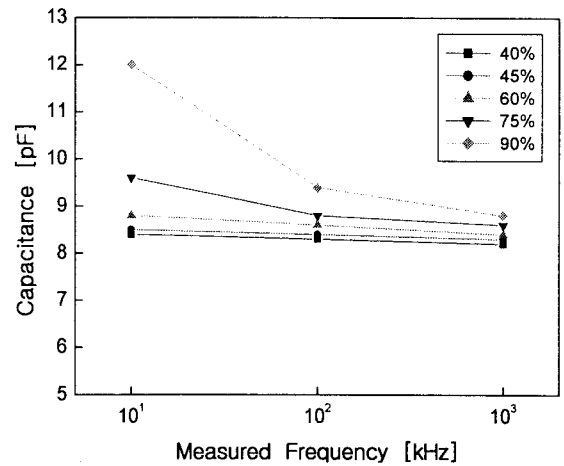


그림 6 측정주파수에 따른 유전 특성(열처리온도 : 1,000°C)

Fig. 6 Dielectric properties according to measured frequency(heat treatment temperature : 1,000°C)

4. 결 론

본 연구에서는 솔젤법에 의해 TiO₂-Nb₂O₅ 솔을 제작하고 젤화시켜 측정온도에 따른 젤 분말의 상태 및 질량특성을 분석하였고, 제작한 솔을 이용하여 박막을 만들고 각 온도에서 열처리한 후 상대습도와 측정주파수에 따른 유전 특성에 대해 측정된 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상태특성곡선에 대해서 살펴보면, 78[°C] 부근에서 프로판올 또는 물의 증발에 의한 흡열반응을 확인할 수 있었고 290[°C] 부근에서는 젤 분말 내에 잔류하던 수분의 탈수와 프로판올과 같은 유기물의 연소에 의한 발열반응이 나타났으며 640[°C] 부근에서는 TiO₂ 결정상이 아나

타제상에서 루타일상으로 전이함으로 인한 발열반응이 나타났다.

질량특성곡선에 대해 살펴보면, 질량감소분의 대부분이 290[°C] 부근에서 발열반응이 발생하기 전까지 이루어졌음을 알 수 있었다.

2. 상대습도가 높아감에 따라서 박막 내부에 물분자의 흡착으로 인하여 유전율이 상승하여 커패시턴스가 증가하였다. 또한 측정주파수에 대한 커패시턴스 변화는 고주파 영역보다 저주파 영역에서 변화폭이 현저하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] 강은태, 박강석, “솔-젤법에 의한 유리”, 요업재료의 과학과 기술, Vol.8, No.4, pp.450-460
- [2] A. von Hippel, “Dielectric Materials and Application”, Artech House, pp.3-46, 1995
- [3] C. C. Wand, K. H. Zaininger and M. T. Duffy, RCA Rev., 31, p.728, 1970
- [4] 鳳誠三郎 外, “유전체현상론”, pp.120-121, 1988