

전기영동법을 이용한 Al_2O_3 코팅에 관한 연구

A study on Al_2O_3 coating by Electrophoretic Method

주상현* 명지대학교 전자공학과

소대화 명지대학교 전자공학과

전용우 성덕전문대학교 전자과

Choo Sang-hyun Dept. of Electronic Eng., Myongji University in Korea

Soh Dea-wha Dept. of Electronic Eng., Myongji University in Korea

Jeon Yong-woo Dept. of Electronics., Sungduk College in Korea

ABSTRACT

In this experiment, Al_2O_3 thick films were prepared by electrophoretic method using Al_2O_3 fine powder of which composition were FA-5-500 and FA-5-900. The growth behavior of Al_2O_3 thick films were characterized as preparation conditions, such as applied voltage, deposition time and adding conditions. As a result, Al_2O_3 thick films were successfully fabricated by electrophoretic method on molybdenum plate in which ethanol and distilled water were used as a solvent. Deposition conditions for good uniformity of the Al_2O_3 thick films were applied voltage of 60volts, deposition time of 2 seconds, heat treatment at 1700°C for 5 minutes.

1. 서론

최근 정보통신수단의 발달과 함께 전자제품의 고성능 및 다기능화가 요구됨에 따라 부품의 형태를 여러가지 공정을 통해 변화시킴으로써 특성의 극대화를 얻기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 연구의 하나로 Al_2O_3 와 같은 산화물재료를 박막 또는 후막형태로 제조하여 절연이 요구되는 전자소자부품에 응용하기 위한 연구가 많은 관심속에 진행되고 있다^[1-4]. 수산화알루미늄을 1200°C이상의 고온에서 가열 탈수하여 얻어내는 Al_2O_3 는 고온에서의 뛰어난 전기절연성을 지닌 재료로, 현재 차세대 영상기기로써 고품질, 고선명성이 요구되는 브라운관의 콕스타트동작을 위한 전자총히터의 절연코팅, 고온전기절연성 자기등의 분야에 널리 응용되고 있다^[5,6].

후막을 제조함에 있어 기존에 많이 사용되어 온 방법들은 screen printing, sol-gel법 등이 있으나 전기영동법은 위의 방법들에 비해 장치가 간단하고, 막이 균일하게 입혀지며, 두께제어가 용이한 장점이 있다^[7-9].

최근에는 metal alkoxide의 전기영동 전착막을 형성하여 microelectronics 및 전자부품의 응용성에 대한 연구도 병행되고 있다^[10,11].

본 논문에서는 전기영동법에 의해 Al_2O_3 분말을 이용, 물리 브덴판 위에 Al_2O_3 후막을 제조하였으며 현탁액의 조성시 fluoride계 화합물인 AlF_3 , CaF_2 를 첨가시켰을 때 첨가물이 후막의 특성 및 표면상태에 미치는 영향에 대하여 연구하였다^[12].

2. 실험

2.1 출발원료 및 현탁액의 조성

본 실험에서 사용한 Al_2O_3 분말은 입도의 정규분포를 위하여 순도 99.65% 이상의 FA-5-500과 FA-5-900의 혼합물과 분산매, 물, 에탄올을 함께 사용하였으며, 용매속에 분산된 입자들의 전착성향상과 전착후 표면상태 개선을 위해 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $Al(NO_3)_3$ 을 전해질로 첨가하여 표 1과 같은 현탁액을 조성했다.

표 1. 현탁액 조성비

Al_2O_3 (FA-5-500)	4.5g
Al_2O_3 (FA-5-900)	3g
증류수	50ml
에탄올	50ml
Aluminium Nitrate	0.16g
Magnesium Nitrate	0.14g

2.2 Al_2O_3 후막의 제조

그림 1은 실험에서 사용된 실험장치의 개략도이다.

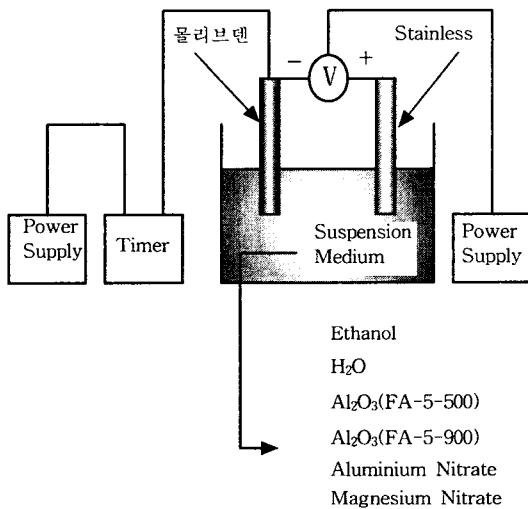


그림 1. 실험장치

물과 에탄올을 혼합한 용매속에 7.5g의 Al_2O_3 분말과 미량의 전해질인 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Al(NO_3)_3$ 을 넣어 현탁액을 제조하였으며, 용매속에 분산된 입자들은 초음파세척과

magnetic stirring을 통해 균일하게 희석된 상태에서 실험에 사용되어지도록 하였다.

실험에 사용된 전극으로는 +극에 Stainless Wire를, -극에 몰리브덴판을 사용하였으며 양극간의 거리는 0.5cm로 일정하게 하였다. 전착된 후막들은 1700°C의 고온전기로서, 5분동안 소결처리를 해 주었으며, 제조된 후막의 특성을 조사하기 위해 두께와 저항, 표면상태를 측정, 관찰하였다.

또한, AlF_3 , CaF_2 가 첨가제로 사용하였을 때 Al_2O_3 후막의 특성 및 표면상태에 미치는 영향을 알아보기 위해 두 종류의 첨가물을 각각 1wt%, 3wt%, 5wt%, 7wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%로 혼합시켜 후막을 제조한 후 저항 및 표면상태의 변화를 비교분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al_2O_3 후막의 전착두께에 관한 고찰

제작된 Al_2O_3 후막에 대해서 인가시간 및 전압에 따른 두께변화를 그림 2에 나타냈다.

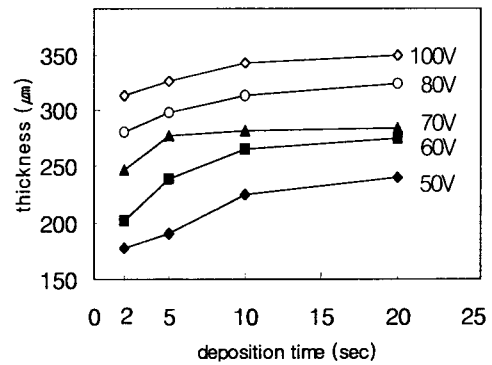


그림 2. 인가시간 및 전압에 따른 Al_2O_3 후막의 두께의 변화

인가시간과 전압을 각각 2, 5, 10, 20초와 50, 60, 70, 80, 100V로 변화시키며 측정된 결과 인가시간과 전압의 증가에 따라 전착된 막의 두께는 증가하나 시간이 10초가 지나면서 부터는 증가속도가 현저히 감소하여 포화상태에 가까워짐을 볼 수 있는데, 이것은 Al_2O_3 입자들이 전착되어감에 따라 전극 표면의 전도성이 점차 감소하기 때문이며, 초기에 비해 입도가 비교적 작은 분말이 전착되는 결과로 분석된다.

3.2 EDX, XRD 및 SEM고찰

표 2는 AlF₃, CaF₂가 첨가제로 사용되지 않았을때와 AlF₃, CaF₂가 각각 10wt%만큼 첨가되었을 때의 EDX분석이며, 그림 3은 CaF₂가 10wt% 첨가되었을때의 XRD패턴 분석결과이다.

표 2. EDX 분석표 (ATOM.% : 65V, 2초)

ELEMENT	첨가물이 첨가되지 않은 후막	AlF ₃ 가 10wt% 첨가된 후막	CaF ₂ 가 10wt% 첨가된 후막
Al	39.121	39.282	38.999
Mg	1.098	0.897	0.936
O	59.780	59.821	59.750
Ca	0	0	0.315

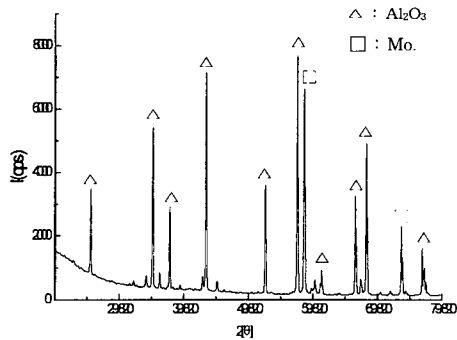


그림 3. CaF₂의 10wt%첨가시 XRD패턴 (65V, 2초)

EDX분석결과 AlF₃의 첨가시 Al의 함량이 소량으로 증가하며 Mg의 함량이 감소하였다. 또한 CaF₂의 첨가시 Ca의 함량에 따라 상대적으로 Mg와 O의 량이 감소하여 나타났다.

XRD패턴의 분석결과 Al₂O₃성분과 몰리브덴의 성분이 주로 검출되었으며, 첨가물인 AlF₃와 CaF₂의 성분은 소량인 관계로 검출되어지지 않았다.

그림 4는 65V의 전압을 2초동안 가해준 조건하에서 Al₂O₃ 후막의 300배 확대 관찰한 SEM사진이며, 그림 5와 그림 6은 같은 조건에서 AlF₃와 CaF₂를 각각 10wt%만큼 첨가시켜 제조한 Al₂O₃후막의 SEM사진이다.

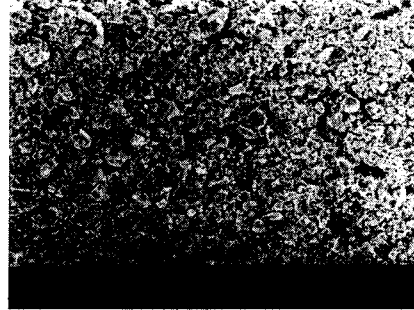


그림 4. Al₂O₃후막의 SEM사진

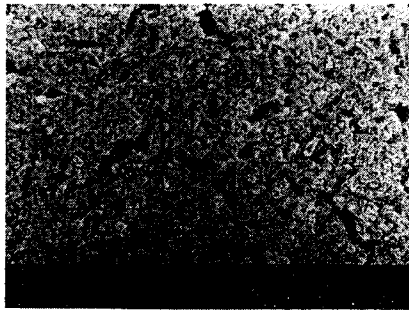


그림 5. AlF₃ 10wt% 첨가시의 SEM사진

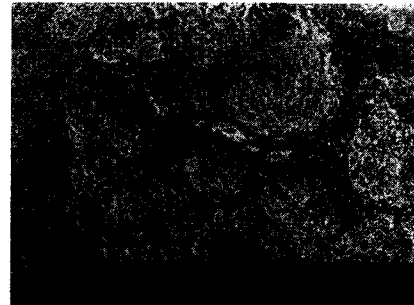


그림 6. CaF₂ 10wt% 첨가시의 SEM사진

그림 5와 그림 6에 나타난 바와 같이 AlF₃와 CaF₂를 첨가해 제조한 후막은 크랙이 많이 발생하는 것을 볼 수 있는데 이것은 1700℃의 고온 소결처리시 두 물질이 첨가된 경우 첨가물에 의한 적정 소결온도의 변화로 인해 부분적인 용융현상의 발생때문이라 사료된다. 즉 용융점이 1700℃보다 낮은 두 물질이 후막의 형태로 전착된 상태에서 소결처리를 할 경우 액상으로 변화가 일어나면서 입자들이 응결되어 냉각시 크랙으로 발전된 것으로 판단된다.

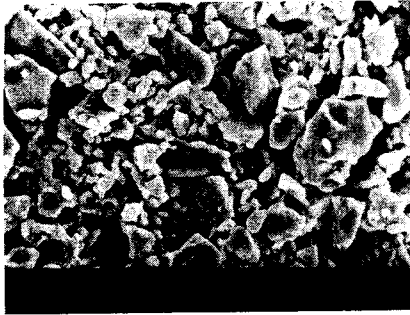


그림 7. Al₂O₃후막의 SEM사진

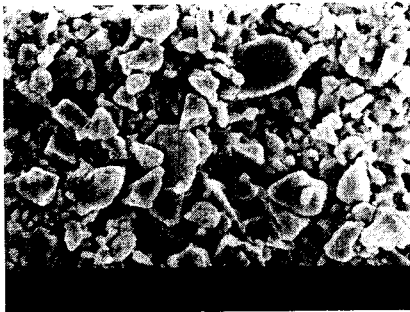


그림 8. AlF₃ 10wt% 첨가시의 SEM사진

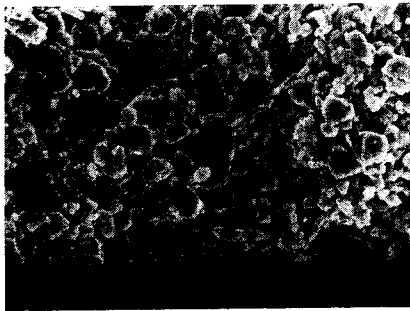


그림 9. CaF₂ 10wt% 첨가시의 SEM사진

그림 7, 그림 8, 그림 9는 그림 4, 그림 5, 그림 6에 대한 확대 사진으로 AlF₃와 CaF₂를 각각 혼합해 제조한 시료의 경우 입자들의 분포상태는 혼합을 시키지 않았을 때보다 입자 크기의 분포상태가 일정한 상태를 나타내고 있으며 특히 AlF₃의 경우 CaF₂를 혼합시킨 경우보다는 크랙의 발생이 적은 것을 볼 수 있다.

본 연구에서는 위의 두가지 첨가물을 혼합시켜 제조한 후막의 열처리를 일반 Al₂O₃후막의 제조조건과 같은 조건으로

처리했기 때문에 시료에 따른 적절한 온도에서 소결처리해야 할 필요성이 제기된다.

3.3 전기적특성

그림 10은 인가시간과 전압에 따른 Al₂O₃후막의 저항의 변화를 나타낸 것이며, 그림 11은 65V의 전압을 2초동안 가해진 조건에서 AlF₃와 CaF₂를 혼합시켰을 때의 Al₂O₃후막의 저항의 변화를 나타낸 것이다.

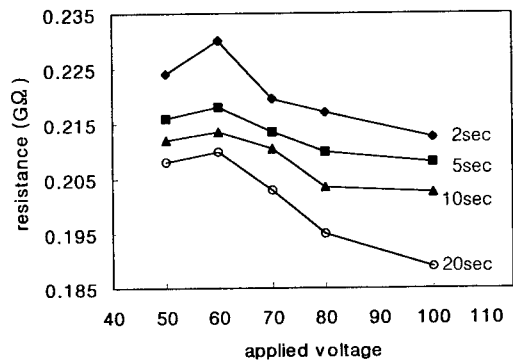


그림 10. 인가전압 및 시간에 따른 Al₂O₃후막의 저항의 변화

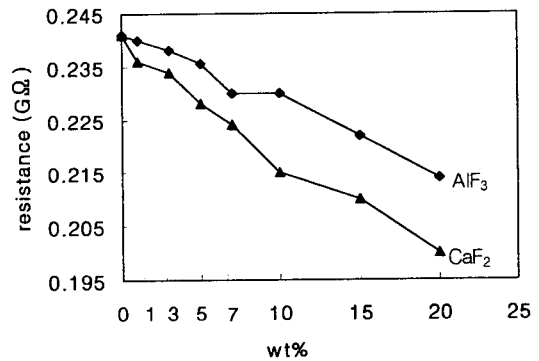


그림 11. AlF₃ 및 CaF₂의 첨가에 따른 Al₂O₃후막의 저항의 변화 (65V, 2초)

저항은 5mm간격의 두점사이의 저항값을 Electrometer로 측정하였다. 측정결과 고저항(GΩ)의 범위에서 조건에 따른 저항값의 변화는 미소하였다. 그림 10의 경우 각 시편의 전착 전압이 60V일때 저항값이 가장 크게 나타났고, 전압 및 전착 시간의 증가에 따라서 저항은 감소하는 추세를 보이는데, 이는 전압증가와 전착시간 증가에 따라서 전착시에 첨가물에

의한 이온전류량이 증가한 결과로써 금속이온의 전착량이 증가하여 저항이 감소하는 것으로 판단된다.

그림 11은 일정한 조건에서 Al_2O_3 후막을 제조했을 경우 AlF_3 가 혼합된 시료가 CaF_2 를 혼합시킨 경우보다 더 높은 저항값을 갖는 것으로 관측되었는데, 이것은 입자의 분포상태, 기공 및 크랙발생등의 전착막과 관계되며 CaF_2 를 첨가한 경우에서 소결온도조건과 관련하여 크랙발생이 증가한 결과와 관계되는 것으로 분석된다.

4. 결 론

본 연구에서 현탁액의 조성을 변화시키며 전기영동법에 의한 Al_2O_3 후막을 제조한 결과

1. AlF_3 , CaF_2 를 혼합시켜 제조한 후막은 고온 $1700^\circ C$ 에서의 소결처리시 액상이 형성되어 크랙발생이 증가하였다.
2. 인가전압 및 시간에 따른 Al_2O_3 후막의 두께변화는 비례하나 일정시간의 경과후, 증가추이가 포화상태를 나타냄을 알 수 있는데, 이는 현탁액의 입자들이 전착되어감에 따라 전극의 전도성이 저하되기 때문이다.
3. 전착된 Al_2O_3 후막의 저항의 측정결과 고저항의 범위에서 저항값의 변화는 미소하였고 전압 및 전착시간의 증가에 따라서 전착시에 첨가물에 의한 이온전류량의 증가로 인해 금속이온의 전착량이 증가하여 저항이 감소하였다.

☆ 본 연구는 경기도 컨소시엄 연구지원 사업으로 수행되었음을 밝히며, 감사드립니다.

참고문헌

1. C.T. Chu, B. Dunn, "Fabrication of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ superconducting coatings by electrophoretic deposition", Appl. Phys. Lett., vol.55, No.5, pp.492~494 (1989)
2. Hideo Nojima, Masaya Nagata, Hidaka Shintaku, Masayoshi Koba, "Fabrication of Y-Ba-Cu-O Superconducting Films on Cu Substrates by an Electrophoretic Deposition Technique", Jpn. J. Appl. Phys., vol.29, No.9, pp.L1655~L1658 (1990)
3. Yoshihiro HIRATA, Akihiko NISHIMOTO and Yoshimi ISHIHARA, "Forming of Alumina Powder by Electrophoretic Deposition", 日本세라믹스協會學術論文誌, vol.99, No.2, pp.108-113 (1991)
4. Nobuyuki Koura, Hiromasa Shoji, "BSCCO superconductor coating by the electrophoretic deposition method", Physica C., vol.200, pp.50-54 (1992)
5. 이 월인, "전기영동법에 의한 PLZT박막의 제조에 관한 연구" 명지대학교 대학원 석사학위논문 (1992)
6. Sochiro Okamura, Takeyo Tsukamoto, Nobuyuki Koura, "Fabrication of Ferroelectric $BaTiO_3$ Films by Electrophoretic Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., vol.32, pp.4182-4185 (1993)
7. Manabu Fujimoto, Hideo Nojima, Hidetaka Shintaku, Hiroshi Taniguchi, Masaya Nagata, Masayoshi Koba, "Study of Ag Addition to $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Films Prepared using Electrophoretic Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., vol.32, pp.L576-L579 (1993)
8. Hideyuki Negishi, Nobuyuki Koura, Yasushi Idemoto, Makoto Ishikawa, "Preparation of TB(S)CCO superconductor Coating by Electrophoretic Deposition Method", Jpn. J. Appl. Phys., vol.35, pp.4302-4306 (1996)
9. B. Ferrari, R. Moreno, "Electrophoretic Deposition of Aqueous Alumina Slips", Journal of the European Ceramic Society., vol.17, pp.549-556 (1997)
10. Natalya Korobova, Daewha Soh, "Electronic materials from alkoxides", Proceedings of the International conference of science and technology in Kazakhstan, vol.5, pp.270-271 (1997)
11. Soh Deawha, Park Sergey, Korobova Natalia, "Aluminium oxide film using electrophoresis", Journal of the research institute of industrial technology myongji university, vol.16, pp.380-382 (1997)
12. S. Cho, Y. T. Yao, J. B. Ketterson, " J_c enhancement of electrophoretically deposited $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconducting wire by BaF_2 addition", Appl. Phys. Lett., vol.67, No.6, pp.851-853 (1995)