

## 전기영동법에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 절연성 후막제조에 관한 연구

# A Study on Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Insulation Thick Film by Electrophoretic Method

전용우\*, 주상현\*\*, 조용준\*\*\*, 소대화\*\*\*

(Yong-woo Jeon, Sang-hyun Choo, Yong-joon Cho, Dea-wha Soh)

### Abstract

In this experiment, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick films were prepared by electrophoretic method using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fine powder of which compositions were FA-5-500 and FA-5-900.

As a result of measurement for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film characteristics due to applied voltage, deposition time and additives condition, the result of deposited films exhibited superior than others when the applied voltage and deposition time were 65 volts and 2 seconds in case of using modified suspension medium added additives.

When taken a heat treatment and sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition film made by electrophoresis with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspension medium at 1700°C for 5 minutes in hydrogen environment, it could be fabricated in good uniformity and electric characteristics as the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> insulating thick films.

### 1. 서 론

전자총히터의 절연코팅, 고온전기절연성, 자기등의 분야에 널리 응용되고 있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 이용한 산화물 재료를 박막 또는 후막의 형태로 제조하여 절연이 요구되는 전자소자부품에 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1,2)</sup>.

본 연구에서는 시스템이 비교적 간단하고 막의 균일성 및 두께제어가 용이한 전기영동법으로 FA-5-500 및 FA-5-900의 서로 다른 입자크기를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말을 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막을 제조함에 있어 인가전압과 시간에 따른 후막의 특성과 전착 조건들에 대하여 연구 분석하였으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말 및 전해질로 사용되는 첨가제의 양에 따른 조성비의 변화와 전착조건에 따라 형성된 후막의 전기적특성 및 표면상태에 미치는 영향<sup>3)</sup>에 대하여 연구하였다.

\* : 성덕대학 전자과

\*\* : (주)동광기연

\*\*\* : 명지대학교 전자공학과

### 2. 실험방법

#### 2-1 현탁액의 조성

본 실험에서는 (-)전극으로 용융점이 높고 전도성이 좋은 몰리브덴판을 사용하였고, (+)극으로 스테인레스를 사용하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말은 순도 99.65%이상의 FA-5-500과 FA-5-900을 혼합한 것으로 2~20 [μm]내외의 크기를 갖는 입자들을 사용하였다<sup>4,5)</sup>.

분산매로는 물과 함께 에탄올을 같은 비율로 섞어 사용했는데 이것은 전해질로 사용한 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O에 의한 편흡현상을 방지하기 위한 것이다.

#### 2-2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막의 제조

그림 1은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막을 제조하기 위한 실험의 흐름도이다. Electronic Balance를 이용하여 FA-5-500과 FA-5-900의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>분말과 미량의 전해질인 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 혼합용매속에 넣어 현탁액을 제조하였다. 전착조건에 관한 실험방법으로는 인가전압과 시간을 50~100[V]와 2~20[sec]로 주어 막을 제조한 후, 두께 및 전기적특성의 변화를

측정하였다. 다음으로,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ 가 첨가제로 사용되었을 때  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 후막의 특성 및 표면상태에 미치는 영향을 알아보기 위해 동일한 인가전압과 시간을 가해진 조건에서 각각 1wt.% ~ 20wt.%로 혼합시켜 후막을 제조하였다. 제조된 후막은 열처리후 전기적특성과 표면상태, 첨가제가 혼합되었을 때의 두께와 저항, 성분, 표면상태의 변화를 관찰하였다.

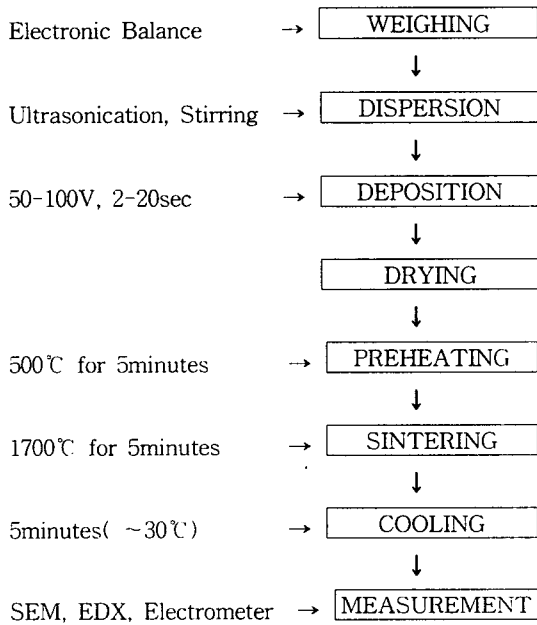


그림 1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 후막제작의 흐름도

Fig. 1. Blockdiagram of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ thick film deposition

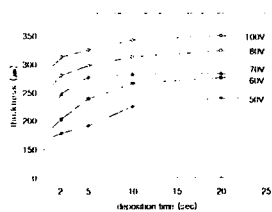


그림 2. 인가전압 및 시간에 따른  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 후막의 두께변화

Fig. 2. Variety of thickness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thick film as a function of voltage and deposition time

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 후막의 두께측정

제작된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 후막에 대해서 인가전압 및 시간에

따른 두께변화를 그림 2에 나타냈다. 양극간의 거리를 0.5[cm]로 고정시킨 상태에서 인가전압과 시간을 각각 50~100[V]와 2~20[sec]로 변화시키며 측정할 결과 인가시간과 전압의 증가에 따라 전착된 막의 두께는 증가하나 시간이 10[sec]가 지나면서부터는 증가속도가 현저히 감소함을 볼 수 있다.

#### 3-2 미세구조분석

인가전압과 시간을 변화시키며 제조한 후막의 표면상태를 관찰한 결과 65[V]의 전압을 2[sec]동안 가해주었을 때 가장 좋은 표면상태를 얻을 수 있었다. 그림 3에 나타낸 첨가제를 넣지 않은 상태에서 제조한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 후막의 경우 1~12[ $\mu\text{m}$ ]정도의 크기를 갖는 크고 작은 입자들이 고르게 전착되어 치밀한 막을 형성하고 있음을 알 수 있다.

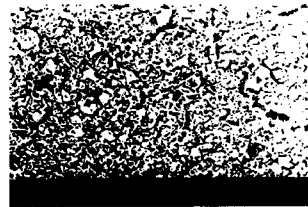


그림 3.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 후막의 SEM분석

Fig. 3. SEM analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thick film



그림 4.  $\text{AlF}_3$  1wt.%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 후막의 SEM분석

Fig. 4. SEM analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thick film added  $\text{AlF}_3$  1wt.%



그림 5.  $\text{AlF}_3$  10wt.%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 후막의 SEM분석

Fig. 5. SEM analysis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thick film added  $\text{AlF}_3$  10wt.%



그림 6. AlF<sub>3</sub> 20wt.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막의 SEM분석  
 Fig. 6. SEM analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film added AlF<sub>3</sub> 20wt.%

그림 4에 나타난 AlF<sub>3</sub>를 1wt.%만큼 첨가해 제조한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막은 혼합을 시키지 않았을 때에 비해 입자들의 크기분포가 균일한 상태로 나타나고 있는데, 이것은 용제의 역할을 하는 AlF<sub>3</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자들을 녹여줌으로써 전체적인 입자들의 크기를 작아지게 한 결과로 분석된다. 그림 5와 그림 6에 나타난 AlF<sub>3</sub>를 각각 10wt.%, 20wt.%로 첨가해 제조한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막은 많은 균열과 기공이 발견되어지고 있는데, 이것은 1700℃의 고온 소결처리시 AlF<sub>3</sub>의 첨가에 의한 적정 소결온도의 변화에 따른 부분적인 용융현상이 발생되었기 때문이라 사료된다.

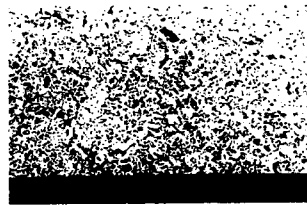


그림 7. CaF<sub>2</sub> 1wt.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막의 SEM분석  
 Fig. 7. SEM analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film added CaF<sub>2</sub> 1wt.%

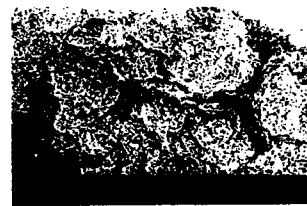


그림 8. CaF<sub>2</sub> 10wt.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막의 SEM분석  
 Fig. 8. SEM analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film added CaF<sub>2</sub> 10wt.%

그림 7에 나타난 CaF<sub>2</sub>를 1wt.%로 첨가해 제조한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막은 AlF<sub>3</sub>를 혼합시킨 경우처럼 입자들의

크기가 전체적으로 균일한 분포였으나, 약간의 기공이 관측되었으며, 10wt.%를 혼합시킨 그림 8과 20wt.%를 혼합시킨 그림 9에서 입자들이 덩어리형태로 뭉쳐져 커다란 균열을 나타낸 것이 관측되었는데 이것은 AlF<sub>3</sub>의 경우와 마찬가지로 용융점이 낮은 CaF<sub>2</sub>가 후막으로 전착된 상태에서 소결처리를 할 경우 액상으로 변화가 일어나면서 입자들이 응결되어 냉각시 균열이 발생된 것으로 판단된다.



그림 9. CaF<sub>2</sub>를 20wt.% 첨가한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막의 SEM분석  
 Fig. 9. SEM analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film added CaF<sub>2</sub> 20wt.%

### 3-3 절 EDX 분석

표 1은 65[V]의 전압을 2[sec]동안 가해준 동일한 조건에서 AlF<sub>3</sub>와 CaF<sub>2</sub>가 첨가제로 사용되어지지 않았을 때와 각각 10wt.%만큼 첨가되었을 때의 성분비와 원자비를 각각 나타낸 것이다.

AlF<sub>3</sub>의 첨가시 Al과 O의 함량이 소량으로 증가하고 Mg의 함량은 감소하였으며, CaF<sub>2</sub>를 첨가시킨 경우 소량으로 관측된 Ca의 함량에 따라 상대적으로 Mg와 O의 양이 감소하여 나타난 것을 볼 수 있다. 결과적으로 AlF<sub>3</sub>와 CaF<sub>2</sub> 모두 실제 전착된 양이 현탁액의 조성시 첨가된 비율에는 미치지 못한 소량으로 나타났으나 전착된 막의 표면상태 및 특성에는 큰 영향을 미친 것으로 분석된다.

표 1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>후막의 EDX분석(%ELMT)

Table 1. EDX analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thick film

ELEMENT	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> thick film (%)	10wt.% AlF <sub>3</sub> Adding (%)	CaF <sub>2</sub> 10wt.% Adding (%)
Al	51.773	51.984	51.487
Mg	1.310	1.070	1.114
O	46.917	46.946	0.619

### 3-5 전기적특성 분석

그림 10은 인가시간과 전압에 따른  $Al_2O_3$ 후막의 저항의 변화를 나타낸 것으로, 5[mm]간격의 두점사이의 저항값을 측정된 결과 저항값은 인가전압 65[V]를 2[sec]동안 가해주었을 때 가장 높았으나 그 이후로는 전압의 증가에 따라 감소하였으며, 전착시간의 증가에 따라서 역시 감소하였는데 이것은 전착시에 첨가물에 의한 이온전류량이 증가하여 금속이온의 전착량이 증가된 결과로 판단된다.

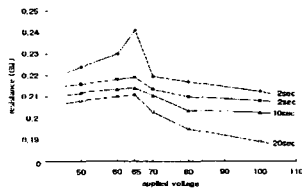


그림 10. 인가전압 및 시간에 따른  $Al_2O_3$  후막의 저항변화

Fig. 10. Variety of resistance of  $Al_2O_3$  thick film as a function of voltage and deposition

그림 11은 65[V]의 전압을 2[sec]동안 인가한 조건에서  $AlF_3$ 와  $CaF_2$ 를 혼합시켰을 때  $Al_2O_3$ 후막의 저항의 변화로써  $AlF_3$ 와  $CaF_2$ 의 혼합량이 증가에 따라 저항값이 감소하며,  $AlF_3$ 를 혼합시킨 경우에 비해  $CaF_2$ 를 혼합시킨 경우가 저항값이 낮음을 확인할 수 있다. 이것은 입자의 분포상태, 기공 및 균열 발생 등이 전착막과 관계되며 소결온도조건과 관련하여 미세한 균열발생의 증가 때문이라고 분석된다.

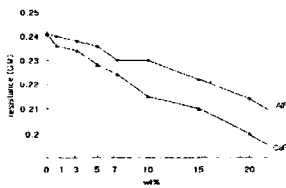


그림 11.  $AlF_3$  및  $CaF_2$ 의 첨가에 따른  $Al_2O_3$ 후막의 저항의 변화

Fig. 11. Variety of resistance of  $Al_2O_3$  thick film as  $AlF_3$  and  $CaF_2$  added(65V, 2sec)

### 제 5 장 결 론

본 연구에서는 인가전압과 시간, 현탁액의 조성을

변화시키며 전기영동법에 의한  $Al_2O_3$ 후막을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인가전압 및 시간의 변화에 따른  $Al_2O_3$ 후막의 표면상태와 특성을 측정된 결과 65[V]의 인가전압을 2[sec]동안 가해주었을 때 가장 우수한 표면상태와 저항값을 갖는 후막을 제조하였다.
2. 인가전압 및 시간에 따른  $Al_2O_3$ 후막의 두께변화는 비례하나 입자들의 전착에 따른 전극의 전도성 감소로 인해 전착시간이 10[sec]를 지나면서부터는 포화상태를 나타냈다.
3.  $AlF_3$ ,  $CaF_2$ 를 혼합시켜 제조한 후막은 EDX분석 결과 실제 전착된 양은 소량으로 나타났으나 SEM 분석결과 고온에서의 소결처리시 액상이 형성되어 미세균열의 발생이 증가함으로 첨가제가 혼합되어 있지 않은 상태에서 제조한  $Al_2O_3$ 후막에 비해 표면상태가 치밀하지 못한 것으로 나타났다.
4. 전착된  $Al_2O_3$ 후막의 저항의 측정결과 전압 및 전착시간의 증가에 따라 이온전류량의 증가로 금속이온의 전착량이 증가하여 저항이 감소하였다.

용융점이 높고 전도성이 좋은 몰리브덴판 위에 에탄올과 증류수의 혼합용매를 사용해 65[V]전압을 2[sec]동안 전착시켜, 1700℃에서 5분간 열처리수행으로 균일도가 높은  $Al_2O_3$ 후막을 얻을 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- 1) Yoshihiro HIRATA, Akihiko NISHIMOTO and Yoshimi ISHIHARA, "Forming of Alumina Powder by Electrophoretic Deposition", 日本セラ믹스協會學術論文誌, 99(2), pp.108-113(1991)
- 2) B. Ferrari, R. Moreno, "Electrophoretic Deposition of Aqueous Alumina Slips", Journal of the European Ceramic Society., 17, pp.549-556 (1997)
- 3) S. Cho, Y. T. Yao, J. B. Ketterson, "Jc enhancement of electrophoretically deposited  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconducting wire by  $BaF_2$  addition", Appl. Phys. Lett., 67(6), pp.851-853(1995)
- 4) B. Zhang, P. Fabbriatore, G. Gemme, R. Musenich, R. Parodi, L. Risso, "Preparation and characterization of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconducting films deposited by electrophoresis", Physica C., 193, pp.1-7 (1992)