

솔젤법에 의해 제작된 SiO₂ 박막 특성 분석

유도현
안산공과대학 전기과

Analyses on the Properties of SiO₂ Thin Films using Sol-Gel Method

You Do Hyun

Dept. of Electrical Engineering, Ansan College of Technology

Abstract - SiO₂ thin films are fabricated using sol-gel method and dipping method. Relative dielectric constant of thin films decreases a little according to increasing the measuring frequency. Tan δ of thin films increases a little below 100kHz and it increases rapidly over 100kHz.

1. 서 론

솔젤법이란 화학적인 방법에 의하여 무기재료 제조공정을 광범위하게 일컫는 말로서, 분자단위의 혼합으로 균질도가 매우 높고 비평형 상태의 물질도 합성할 수 있기 때문에 기존의 방법으로 만들 수 없는 무기물질의 제작이 가능하다. 출발 물질로는 보통 무기염 또는 금속유기화합물이 이용되며, 술의 생성, 젤화 및 열처리 단계를 거쳐 원하는 형태의 무기물을 만드는 과정으로 이루어지는 가운데, 기존 방법들에 비해 저온의 액체상태에서 출발물질의 가수분해반응과 축합반응이 가능하다.

또한 반응속도 조절이 가능하여 원하고자 하는 물질을 얻을 수 있으며 낮은 온도에서 소결이 가능하기 때문에 다성분계의 유리나 세라믹스 제조 시, 결정화 및 고온에서 산화물을 녹여야 하는 등의 문제점을 극복할 수 있는 장점이 있다[1].

솔젤법은 크게 알콕사이드법과 콜로이드법으로 구분할 수 있으며 이중 알콕사이드법은 높은 순도와 낮은 작업 온도에서 제작이 가능한 가운데, 알콕사이드 화합물들은 무기재료들로 쉽게 전이될 수 있으며 합성하기가 상당히 쉽고 알콜과 같은 보통의 용매를 사용하고 있어서 지금까지 가장 보편적인 전구체로 이용되고 있다[2].

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

Dipping법에 의해 제작할 수 있는 산화막 중 SiO₂는 절연성, 안전성 및 가공성이 우수하여 현재까지 많이 쓰이고 있는 물질로서[3], 태양전지나 반도체 칩 등의 전기, 전자 부품뿐만 아니라 실리콘 중합체 제조에 있어서 가장 중요한 핵심물질이다.

따라서 본 실험에서는 솔젤법을 이용하여 조성비에 따라서 제작된 SiO₂ 솔젤 상태를 분석하였고, 제작된 술을 이용하여 dipping법에 의해 박막을 제작한 후, 박막의 유전 특성을 검토하였다.

2. 본 론

2.1 술의 제작

출발용액으로서 금속 알콕사이드인 Si(OC₂H₅)₄ (이하 TEOS라고 함), 가수분해수로서 H₂O, 희석 용매로 C₂H₅OH 및 촉매로서 CH₃COOH를 사용하였다.

술의 제조법은 다음과 같다. 조성비에 따라서 C₂H₅OH 용액을 평량하고 H₂O와 혼합하여 분액여두 속에 넣어 둔 후, 또 다른 C₂H₅OH용액을 평량한다. 질소가 주입되고 있는 실온의 glove box내에서 조성비에 따라서 TEOS를 평량하고 이것을 미리 제조한 C₂H₅OH용액과 합하여 혼합용액을 만든 후, 이 혼합용액에 분액여두에 들어있는 용액을 교반기로 돌려주면서 천천히 혼합하여 SiO₂ 술을 제작하였다.

2.2 박막의 제작

N₂가스가 흐르고 있는 glove box내에서, 제조된 술을 이용하여 silicon wafer를 기판으로 dipping법에 의해 SiO₂ 박막을 제조하였다. 매회 dipping이 끝난 후에는 건조, 열처리 과정을 총 5회 반복하였다.

이때 withdrawing속도는 1cm/분, 건조시간은 5분, 중간 열처리는 500℃에서 10분, 최종 열처리는 800℃에서 2시간 동안 행하였다. 그림 1에 SiO₂ 박막의 제작 공정도를 나타낸다.

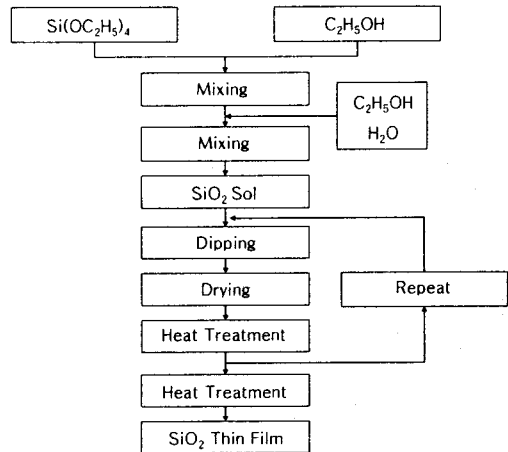


그림 1 SiO₂ 박막의 제작 공정도
Fig. 1 Process flow chart of SiO₂ thin films

2.3 측정방법

박막의 유전율을 측정하기 위하여 항온조(DF42, Yamato)와 LF Impedance Analyzer(4192A, Hewlett Packard)를 사용하였다. 측정 시편은 H₂O/TEOS비(이하 [라고 함])가 1=6, 촉매인 CH₃COOH양이 3.6wt%인 조건으로 제작된 술을 이용하여 silicon wafer위에 dipping법에 의해 제작하였다. 측정 방법은 실온에서 주파수를 10kHz~1MHz로 변화시켰을 때 박막의 유전 상수와 tan δ를 측정하였으며, 측정 시 박막에 포함되어 있는 수분의 영향 때문에 항온조의 온도를 실온에서 200℃까지 높인 다음, 측정

시 온도가 200℃에서 실온까지 떨어지는 동안 실시하였다. 유전 상수 및 $\tan \delta$ 측정에 사용된 시편의 형상을 그림 2에 나타낸다.

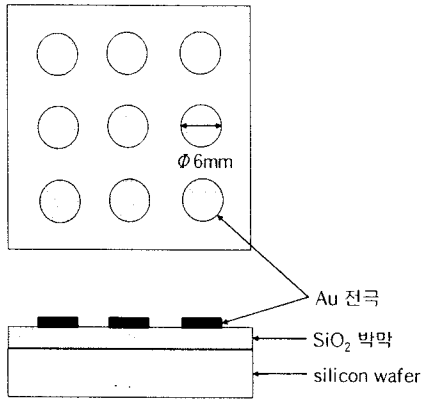


그림 2 유전 상수 및 $\tan \delta$ 측정용 시편 형태
Fig. 2 Specimen shape for measuring of dielectric constant and $\tan \delta$

3. 결과 및 고찰

3.1 조성비에 따른 솔의 상태도 분석

TEOS:H₂O:C₂H₅OH비에 따른 솔의 상태를 그림 3에 나타낸다. 그림으로부터 각각의 합성조건에 따라서 서로 다른 상태의 솔이 생성됨을 알 수 있다.

일반적으로 물/알콕사이드 비가 큰 경우 많은 가지를 친 3차원 망목구조를 한 열린 구조를 가지며, 물/알콕사이드 비가 작은 경우 선형에 가까운 구조를 가진 솔이 생성된다.

또한 다량의 수분 및 유기물을 함유한 젤은 수분과 유기물의 증발에 의하여 젤 내에 모세관이 형성되며 이 때 모세관압은 젤의 깨어짐에 중요한 요인이 된다. 따라서 젤 구조가 모세관압을 견딜 만큼 강한 결합을 이루도록 충분한 양의 물을 첨가하여 가수분해와 축합반응을 촉진함으로써 입자간에 결합이 잘 이루어지게 하는 것이 바람직하다[4].

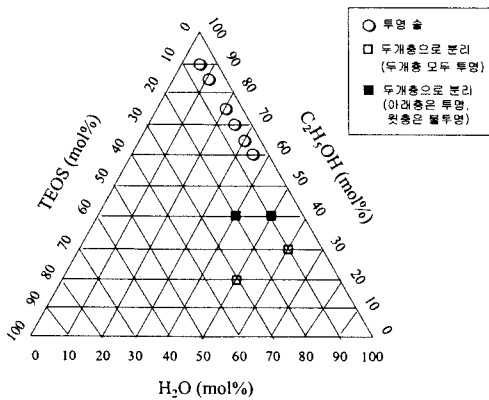


그림 3 조성비에 따른 솔의 상태도
Fig. 3 Diagram of sol according to composition rate

3.2 유전 특성 분석

주파수 변화에 따른 박막의 유전 상수와 $\tan \delta$ 를 그림 4와 5에 나타낸다. 그림으로부터 유전 상수는 주파수가 증가함에 따라서 다소 감소함을 보였다. 일반적으로 분극은 전계 인가 또는 제거 후 자발분극에 대한 완화시간을 가지게 되어, 시편에 전계가 인가되는 시간이 완화시

간보다 길 때에는 포화분극이 일어나지만 완화시간에 접근하게 되면 분극은 점차로 발생하기 어렵게 된다[5]. 따라서 인가 주파수가 증가함에 따라서 결정 격자 내의 자발분극 감소에 기인하여 유전 상수는 감소하게 된다.

일반적으로 세라믹스의 유전 특성을 결정하는 분극의 종류로서는 계면분극, 공간전하분극 그리고 영구 쌍극자 모멘트의 전계 방향에 기인한 배향분극이 있다. 유전 특성은 기본적으로 배향분극에 의존하지만 전극부의 유전성과 함께 계면분극에 기인한다고도 말하고 있다[6].

또한 $\tan \delta$ 는 100kHz까지 다소 증가하다가 100kHz 이상에서 급격히 증가하고 있다. 이는 주파수가 증가함에 따라서 시편 내부의 이온, 공격자점 또는 미반응 물질 등의 충돌마찰에 의한 열적변동에 기인한 것으로 사료된다[7].

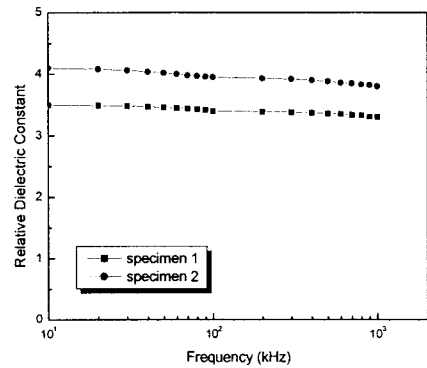


그림 4 주파수 변화에 따른 SiO₂ 박막의 유전 상수 특성
Fig. 4 Dielectric constant properties of SiO₂ thin films according to frequency

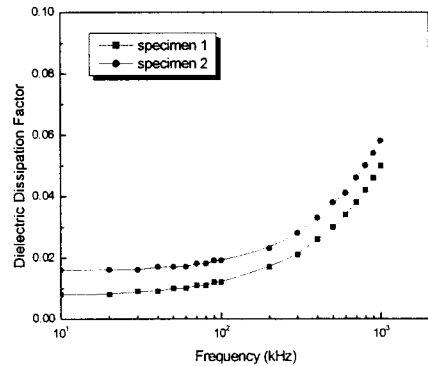


그림 5 주파수 변화에 따른 SiO₂ 박막의 $\tan \delta$ 특성
Fig. 5 $\tan \delta$ properties of SiO₂ thin films according to frequency

4. 결론

솔젤법을 이용하여 조성비에 따른 SiO₂ 솔젤 상태를 분석하였으며, 솔을 이용하여 박막을 제작한 후 박막의 유전 특성을 측정된 결과, 다음과 같이 요약할 수 있다.

- [1] 물/알콕사이드 비가 큰 경우 많은 가지를 친 3차원 망목구조를 한 열린 구조를 가지며, 물/알콕사이드 비가 작은 경우 선형에 가까운 구조를 가진 솔이 생성된다.
- [2] 박막의 유전 특성을 분석한 결과, 박막의 유전 상수는 주파수가 증가함에 따라서 다소 감소함을 보이고 있

었다. 또한 박막의 $\tan\delta$ 는 100kHz까지 다소 증가하다가 100kHz 이상에서 급격히 증가하고 있다.

[참 고 문 헌]

- [1] Jong-Hyuk Lee, Soo-Young Choi, Chang-Eun Kim, Goo-Dae Kim and Hae-Wook Lee, "Optical transparency and microstructure of TiO_2 - SiO_2 binary aerogels", J. of the Korean Ceramic Society, Vol.32, No.3, pp.321-330, 1995.
- [2] 오영제, "졸-겔법을 이용한 세라믹스 박막 제조", 요업재료의 과학과 기술, Vol.7, No.3, pp.223-230, 1992.
- [3] Edited by R. Gerhard-Multhaupt, "Electrets", Laplacian Press Third Edition in Two Volumes, pp.1-11, 1998.
- [4] Jhun Rhee, Ung-Up Chi, Tae-Soo Kang, Dong Soo Jo and Sung-Kwan Ko, "Preparation of 10 TiO_2 -90 SiO_2 glass by sol-gel process", J. of the Korean Ceramic Society, Vol.23, No.4, pp.27-34, 1986.
- [5] B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971.
- [6] 桑原 誠, "セラミックスの評價法", セラミックス, 24, 6, pp.566-573, 1989.
- [7] N. Setter and L. E. Cross, "The role of B-Site Cation Disorder in Diffuse Phase Transition Behavior of Perovskite Ferroelectrics", J. Appl. Phys., 51, 8, pp.4356-4360, 1980.