

X-선 회절법을 이용한 비정질 Ta-IPA 괴상과 박막의 구조 비교에 관한 연구

尹大鉉[†] · 金和民^{*}

경희대학교 화학과

^{*}효성여대 물리학과

(1990. 11. 12 접수)

A Study on the Comparing the Structure of Bulks with Thin Films of Amorphous Ta-IPA using XRD

Dai Hyun Yoon[†] and Hwa Min Kim^{*}

Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701, Korea

^{*}Department of physics, Hyo Sung University, Taegu 705-020, Korea

(Received November 12, 1990)

요 약. Sol-gel법을 통하여 만들어진 비정질 Ta-IPA 괴상과 박막을 25°C와 340°C로 열처리한 구조의 차이점과 구조수와의 관계를 TG-DTA, IR과 X-선회절 강도측정으로부터 구한 동경분포곡선 등을 이용하여 알아보았다. 각 시편들을 L-Ta₂O₅ 결정의 물성 및 동경분포곡선(calc-RDF)과 비교하였다. 박막은 8면체-TaO₆로 괴상보다 작은 cluster로 구성되어 있었다.

ABSTRACT. The structural variation process and relation of water of amorphous Ta-IPA bulk and thin film upon heat-treatment conditions of 25°C and 340°C have been studied by using the radial distribution functions (RDF_{obs}) estimated from the X-ray diffraction intensities, TG-DTA and Infrared spectrophotometer. The expected Ta-IPA structure was determined by comparing the RDF_{obs} with that for RDF_{calc}. The structure of specimens prepared by sol-gel method is basically based on the L-Ta₂O₅ crystal. Thin film of samples are mainly composed of octahedral TaO₆ and have smaller cluster than bulk samples.

서 론

비정질 구조해석을 위해서는 pair function법을 이용한 동경분포해석법을 이용한 X-선 회절법이 중심을 이루고 있다. 이런 구조해석법을 이용하여 본 연구에서는 최근, 고균질성, 저온합성 및 광역범위 코팅 가능 등의 특징으로 각광을 받고 있는 Sol-gel법을 이용한 Ta₂O₅-IPA의 괴상과 박막을 제조하여 이들이 비정질 상태에서 열처리 온도에 따라서 상호간에 어떠한 차이점을 나타내는가에 대하여 연구하였다. Ta₂O₅는 proton conductor로 널리 알려져 있으며 이외 박막은 고체 박막형 ECD(Electro Chromic Display)의 이온전도체³⁴로서 기대되고 있다. 이와 같은 고체 전해질에 대한 연구는 19세기 말에 이미 시작되어 1940년 이후에는 열역학에 입각한 이온전도 이론이 완성되었고 1950년 이후에는

신소재 또는 이들을 응용한 개발이 이 분야의 중심을 이루고 있으며, 최근에는 Kudo 등에 의해 Ta-IPA의 비정질 박막이 얻어지고 있다⁵. 그러나 이 박막의 이온 전도성과 구조 및 이들에 대한 관련성이 잘 알려지지 않고 있어 구조를 밝히는 것이 이온 전도 기구를 해명하기 위하여 대단히 중요하다고 생각되어 Ta₂O₅·nH₂O의 괴상에 대한 구조 정보와 spin coating법에 의해 제조한 박막과의 차이점을 알아 보고자 하였다.

실 험

시편 제조. Ta-IPA(Isoperoxidic acid) 제조 Flow Chart를 Fig. 1에 나타내었다. 4g의 Ta(OC₂H₅)₅를 건조 질소 분위기 하에서 50g의 에탄올에 용해시키고 30% H₂O₂를 에탄올과 1:2.5로 혼합하여 사

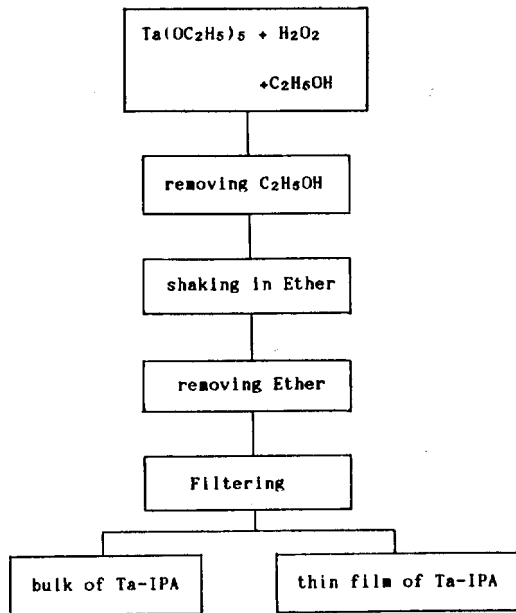


Fig. 1. The flow chart for preparation of Ta-IPA.

용하였다. $Ta(OC_2H_5)_5$ 를 함유한 용액을 1 ml씩 천천히 과산화수소 혼합물에 가하였다. 그리고 에테르 진탕에는 디에틸 에테르를 IPA와 동일한 양을 사용하였고 이를 풍건하여 Ta-IPA 용액으로 사용하였다. 그리고 이 용액을 spinner를 사용하여 RPM 약 700/m 정도로 하여 ITO 기판상에 박막을 형성시켰으며 피상은 풍건된 용액을 gel 상태로 만들어 사용하였다. 이들 시료들을 각각 25°C와 340°C까지 1°C/min로 승온 열처리하여 시편으로 사용하였다.

시편 분석. 각 시편의 성분비 및 특성을 위하여 열분석기, 적외선 분광기, X-선 회절 장치를 사용하였으며 밀도는 시료가 물을 함유하고 있기 때문에 Kerosen 용액을 선택하여 Pycnometer로 측정하였다.

실험 RDF의 측정. X-선 회절 프로파일은 회전 Mo anode로 rotaflex가 부착된 출력 60 KV-150 mA의 Rigaku-Denki Co.의 X-선 회절 장치를 사용하였다. 검출기는 Scintillation counter와 pulse height analyzer를 동시에 사용하였다. Zr-Y Ross's balance filter와 graphite 장치를 이용하여 Mo K α radiation을 단색화하였고 통계적 오차를 최소화하기 위하여 200-600 counting time의 step scanning 방법을 채택하였다. 측정각은 $2\theta=4^\circ$ 로 하고 저각(4~

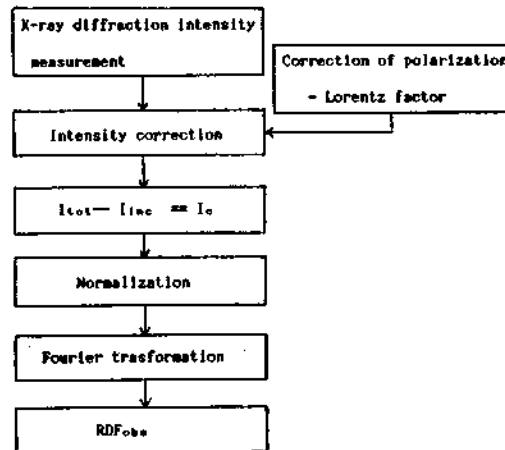


Fig. 2. The flow chart to obtain RDF_{obs} .

22.2°), 중각(18~65.5°), 고각(60~144°)으로 구분하여 2회 반복 측정한 후 그 평균치를 값으로 사용하였다. 이 값에 대해서 편광인자와 흡수인자를 보정한 다음 다중산란에 대한 보정의 방법으로 electron unit에 대한 normalization을 시도하여 진폭곡선, $Si(s)$ ($s=2\pi\sin\theta/\lambda$)을 구하고 이를 Fourier transform method에 의하여 Radial Distribution Function(RDF)로 전환시켰다⁶. 이 과정을 Fig. 2로 나타내었다. 동경분포곡선의 산출을 위해서는 NEC의 PC-9801을 사용하였다.

결과 및 고찰

열분석(TG-DTA) 측정. 25°C로 열처리한 피상의 TG 곡선으로부터 400°C와 600°C에서 감소되는 3단계의 중량 감소를 볼 수 있었다. 첫번째 감소는 출발량의 약 18%이며, 두번째 감소는 2.3% 그리고 600°C 이후는 약 0.8% 정도의 감소가 나타났다. 340°C로 가열한 시편에서는 400°C 이상에서만 감소가 나타났다. 한편, DTA 곡선에서는 100~200°C에서 큰 흡열 peak가 720°C에서 발열 peak가 나타났다. 이를 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. 박막에서는 25°C로 가열한 시료의 경우 300°C, 730°C에서 3단계의 중량감소가 나타났으며 각각 12.3, 2.45% 그리고 2.1%의 감소를 보였다. 340°C로 가열한 시편에서는 730°C 이상에서 감소가 나타날 뿐이었다. DTA 곡선에서는 25°C의 경우 약 250°C 이하에서 두 개의 흡열 peak를 볼 수 있었고 약 330°C와 800°C 부근에서

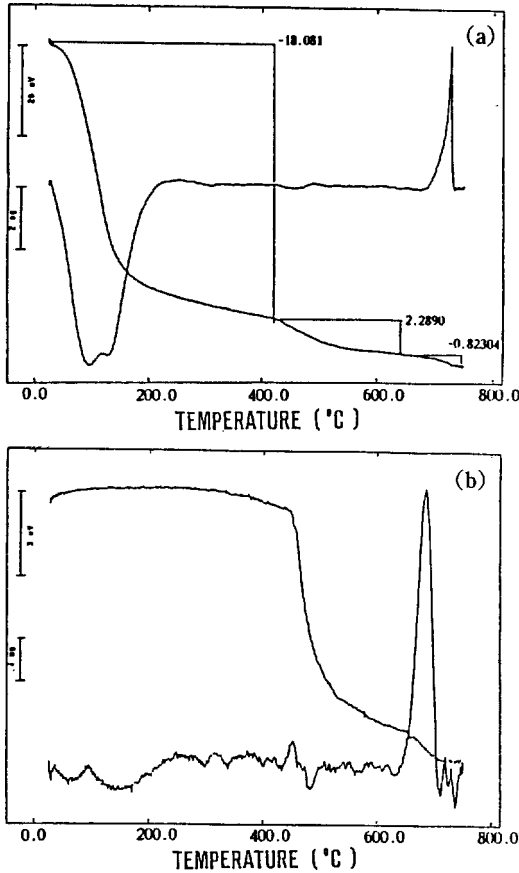


Fig. 3. (a) TG-DTA curve of the bulk heated up to 25°C; (b) TG-DTA curve of the bulk heated up to 340°C.

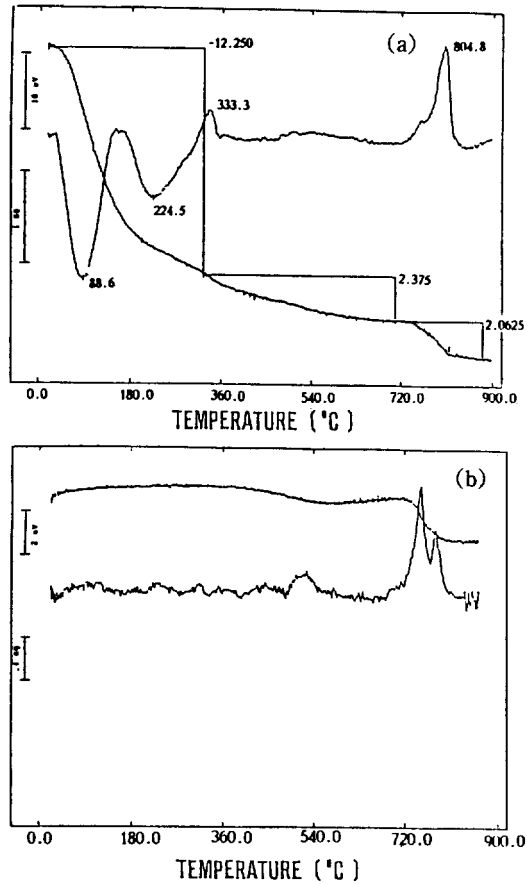


Fig. 4. (a) TG-DTA curve of thin film heated up to 340°C; (b) TG-DTA curve of thin film heated up to 25°C.

발열 peak를 관찰할 수 있었으며 340°C를 열처리한 경우에는 800°C에서만 두 개의 발열 peak가 관찰되었다. 이를 Fig. 4(a), (b)에 나타내었다. Ta-IPA는 $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ 로 나타나므로 중량 감소가 물에 기인할 경우 그 조성은 다음 Table 1과 같이 된다.

이러한 결과에 따라 25°C로 열처리한 박막과 괴상의 TG-DTA 곡선을 비교해 보면 25°C 괴상인 경우 100~200°C에서 2개의 흡열 peak가 중복되어 있음을 알 수 있다. 박막의 경우 224°C에서 관찰되는 흡열 peak는 25°C 괴상의 두 peak 중 고온측의 peak가 shift되어 나타난 것으로 생각된다. 이로부터 1단계제의 중량 감소는 2종류의 물(또는 peroxo)의 방출에 의한 것이라 할 수 있겠다. 결합력의 강도로부터 생각하면 첫번째의 peak는 부착수에 의한 것

Table 1. The compositions of Ta-IPA bulk and thin film samples

Sample	Heating temperature	Composition
Bulk	25°C	$Ta_2O_5 \cdot 6.2H_2O$
	340°C	$Ta_2O_5 \cdot 1.7H_2O$
Thin film	25°C	$Ta_2O_5 \cdot 4.7H_2O$
	340°C	$Ta_2O_5 \cdot 0.5H_2O$

2번째는 어느 정도 구조내에 침투된 물에 의한 것으로 생각된다. 박막에서는 3단계제의 중량 감소와 결정화의 peak가 괴상보다 100°C 가까이 고온측에 있는 것을 알 수 있었다. 이런 경우에는 박막을 벗겨내어 얻은 시료에는 결정화가 늦어지는 요인이 있으므로 결정화하기 위하여는 괴상보다도 더 많은

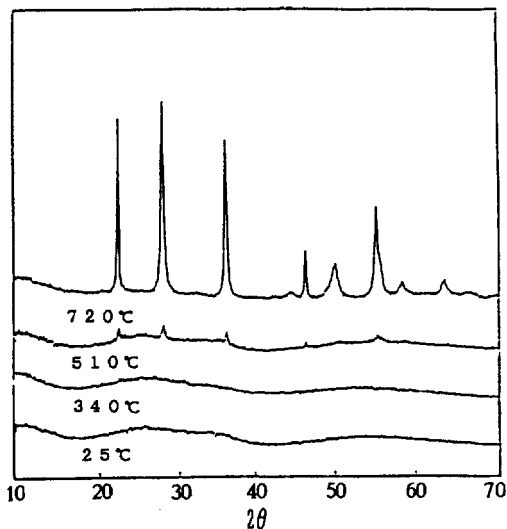


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the bulks the bulks at (a) 25°C, (b) 340°C, (c) 510°C and (d) 720°C.

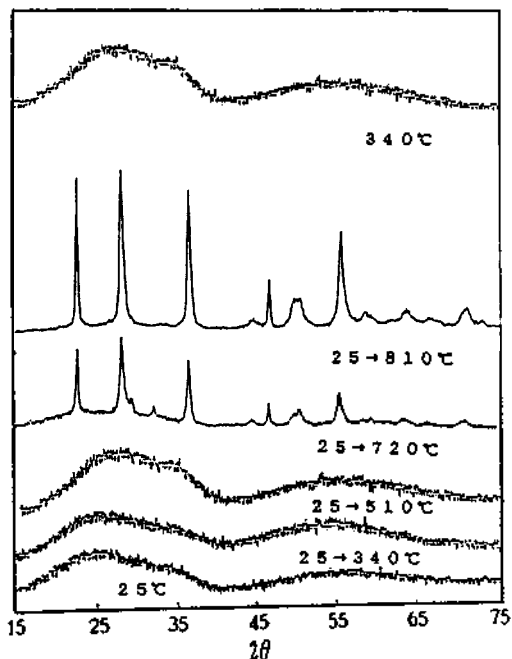


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of thin films.

에너지를 필요로 한다고 할 수 있다.

X-선 측정. 괴상으로부터 얻은 시편을 4단계로 나누어 720°C까지 열처리하여 결정화를 관찰하였다. 그리고 박막에서는 25°C로 열처리한 시료의 박막을 벗겨 이것을 열처리한 시료와 박막을 340°C로 열처

Table 2. Densities of bulk and thin film

Sample	Heating temperature	Density (g/cm ³)
Bulk	25°C	3.6
	340°C	5.9
Thin film	25°C	3.6
	340°C	4.3

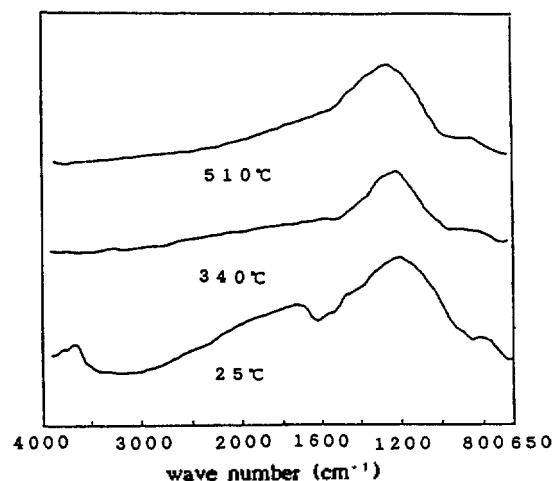


Fig. 7. IR-spectra of the bulks.

리한 시료의 X-선 회절 pattern을 나타내었다. 25°C에서 박막을 벗기고 이것을 열처리한 시료의 TG-DTA 결과와 잘 일치하고 있으며, 괴상과 비교해서 고온에서 결정화가 일어나고 있다. 막을 340°C로 열처리해서 벗겨낸 시료에서는 괴상의 340°C와 같이 물이 빠져나오고 있지만 모두 비정질로 존재한다. 괴상에서는 510°C에서 이미 결정화가 시작되고 있었다. 이들을 Fig. 5와 6에 나타내었다.

밀도 측정. 25°C에서는 괴상과 큰 변화가 없지만 340°C에서는 박막이 상당히 낮은 값을 가진다. 결과는 Table 2와 같이 얻어졌다.

적외선 흡수 스펙트럼. Fig. 7에 각 온도로 열처리한 괴상 시편에 대한 IR spectra를 나타내었다. 25°C로 처리한 괴상 시편의 spectra에서는 3400 cm⁻¹의 H-O-H, 3100 cm⁻¹ 부근의 O-H 신축 진동의 흡수 peak 및 1620 cm⁻¹의 O-H deformation 진동이 관찰되었다. 이런 peak들은 열처리온도가 상승하게 됨에 따라 H₂O가 점차 감소하여 나타나지 않았다. Fig. 8에서는 25°C 박막을, 340°C까지 열처리한 시료의 시편의 스펙트럼을 나타내었다. 25°C 시료에서는

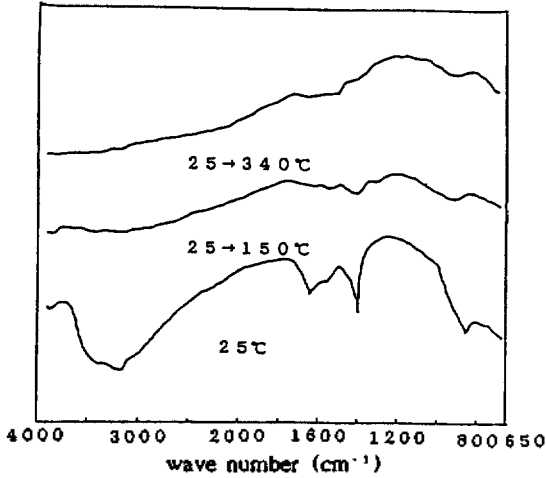


Fig. 8. IR-spectra of thin films.

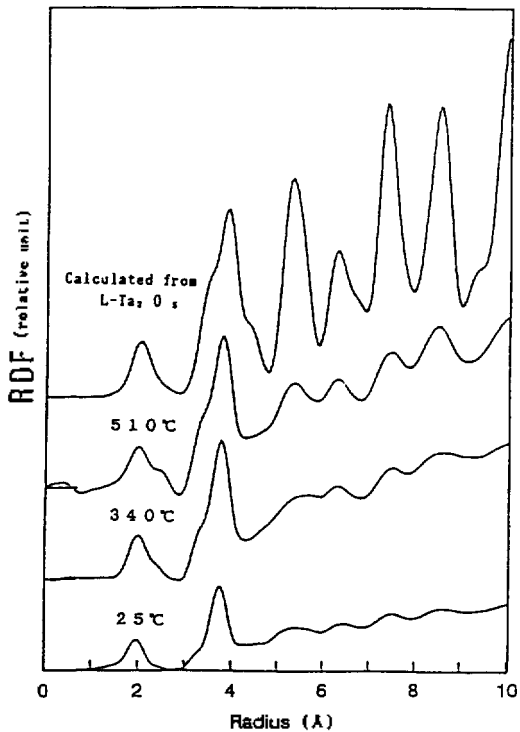


Fig. 9. Observed radial distribution functions of bulk samples at (a) 25°C, (b) 340°C, (c) 510°C and calculated radial distribution function of L-Ta₂O₅.

3400 cm⁻¹ 부근의 H-O-H의 신축 진동, 3100 cm⁻¹의 O-H 신축진동 및 1600 cm⁻¹의 O-H의 deformation에 의한 흡수가 나타났다. 또한 850 cm⁻¹에서 Ta=O⁺와 peroxo의 O-O 신축⁸ 진동에 의한 peak가

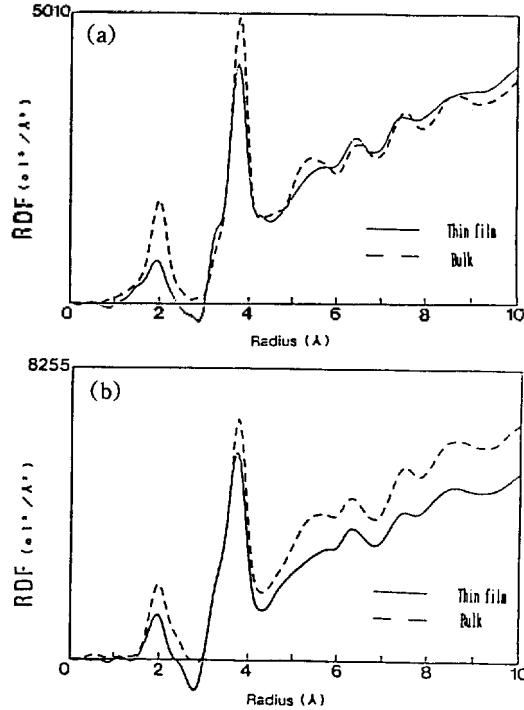


Fig. 10. (a) Observed radial distribution functions of thin film and bulk samples at 25°C; (b) Observed radial distribution functions of thin film and bulk samples at 340°C.

나타났다. 그리고 340°C에서는 물의 흡수에 의한 peak가 거의 나타나지 않았다.

RDF의 해석. 비정질 구조의 해석을 위하여 결정 Ta₂O₅ 중 가장 대표적인 L-Ta₂O₅ 결정을 기준으로 하여 계산치 RDF(calc-RDF)를 구한 다음 피상과 박막으로부터 얻은 실험치 RDF(obs-RDF)의 해석을 실시하였다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 있어서 2.0Å 부근에서 나타나는 제 1 peak는 Ta-O 결합쌍에 의한 것이며 3.8Å 부근의 제 2 peak는 Ta-Ta 결합쌍에 의한 것이다. Fig. 9의 RDF를 보면 제 2 peak의 3.3Å 부근에 Shoulder형 peak가 나타나며 이 peak는 시편의 열처리 온도가 상승하게 됨에 따라 peak도 높아지고 있음을 알 수 있다. 이는 결정의 구조로부터 알 수 있듯이 단위 구조의 모서리 공유 결합의 존재비로서 차츰 증가하게 됨을 알 수 있다. 박막의 실험치 RDF를 구하여 피상의 것과 비교해 보면 Fig. 10과 같이 기본적으로는 같지만 그 배위수와 정점/모서리 공유결합의

Table 3. Coordination numbers and bonding ratio of Ta-Ta pairs

Sample	N_{∞}	Edge	Corner
Bulk 25°C	5	4	1
Bulk 340°C	6	4.5	1.5
L-Ta ₂ O ₅	8	5.55	2.45
Thin film 25°C	4	1	3
Thin film 340°C	4.7	1.2	3.5

존재비는 Table 3과 같이 주어졌다.

박막의 제 1 peak의 면적이 괴상의 것에 비해서 상당히 작는데 이는 Ta-O의 결합수가 박막에서는 더 적다는 것을 나타내고 있다. 따라서 박막은 TaO₇의 오각 원추형이 적고 주로 TaO₆의 8면체로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그리고 배위수를 비교해 보면 박막에는 괴상보다 작은 cluster(poly-anion)의 비정질 구조로 구성되어 있다고 할 수 있겠다. 따라서 괴상과 박막의 총체적 비교에서 보면 괴상의 경우는 Ta-IPA의 단위구조내에서 어느 정도 자유로이 물질이 움직이며 물이 빠져 나감에 따라 네트워크가 형성되어 그 체적이 축소되어 간다¹⁰. 그러나 박막의 경우에는 건조 때에는 기판으로부터의 장력을 받아 물질의 자유도는 현저히 줄어들게 된다. 이로 인하여 박막의 내부에서는 작은 cluster가 생기며 세공이 생기게 된다. 이는 결정화가 일어날 때도 존재하기 때문에 괴상보다 많은 에너지를 필요로 하는 원인이 되는 것으로 생각된다. 더구나 가열에 의해서는 물이 빠져나가 세공이 증가하며, 물이 쉽게 빠져나가는 구조가 된다. 이러한 이유로 밀도가 괴상보다 박막에서 더 낮게 되는 것으로 생각된다. 이상과 같이 박막은 괴상과 달리 기판으로부터 장력을 받기 때문에 TaO₆ 8면체가 주가 되는 보다 작은 cluster를 형성하고, 세공 등을 형성한다.

결 론

(1) Ta-IPA를 가열을 하면 3단계의 중량 감소가 나타난다. 1단계는 구조수, peroxy의 방출, 2단계는 poly-anion의 결합에 의한 탈수, 3단계는 구조수의 방출이었다.

(2) 괴상과 박막은 L-Ta₂O₅ 결정과 유사한 subunit을 가진 구조로 이루어졌다.

(3) 박막은 TaO₆ 8면체가 주이며 괴상보다 작은 cluster로 구성되어 있고 그 사이에 세공이 존재한다. 또한 기판으로부터 받은 장력 때문에 poly-anion의 결합이 나빠져 결정화 온도가 높았다.

인 용 문 헌

1. 安井, 川富, "高機能性 Glass", 東京大學出版社 (1985).
2. Larry L. Hench and Jon K West, *Chem. Rev.* **90**, 33~72 (1990).
3. Kudo, "Solid anionics", Kangdamsa scientific, Kangdamsa (1986).
4. Isigawa, Kudo, Okamoto, *Denkikagaku*, **15**, No. 7, 138~142 (1988).
5. YASUI, Namba *et al.*, →生研 Seminar text~, 生研奨勵會 (1990).
6. K. Narita, *Jpn., J. Appl. Phys.*, **6**, No. 1, 21~34 (1967).
7. W. P. Griffith, T. D. Wickins, *J. Chem. Soc(A)*, 397~400 (1968).
8. N. C. Stephenson, R. S. Roth, *Acta Cryst.* **B27**, 11037~1044 (1971).
9. T. Kudo, H. Okamoto, *Inorganic Chemica Act.* **111**, L27~28 (1986).
10. T. Kudo, K. Matsumoto, *J. Solid State Chem.*, **66**, 283~292 (1987).