

P_2O_5 의 첨가가 $B_2O_3-SiO_2$ 와 $Al_2O_3-SiO_2$ 박막의 화학적내구성에 미치는 영향

황규석 · 김병훈 · 최석진

전남대학교 공과대학 무기재료 공학과

(1993년 4월 30일 접수)

Influence on the Chemical Durability of $B_2O_3-SiO_2$ and $Al_2O_3-SiO_2$ Thin Films at the Addition of P_2O_5

K. S. Hwang, B. H. Kim and S. J. Choi

Dept. of Inorganic Materials Eng. Chonnam National Univ

(Received April 30, 1993)

요 약

TEOS(Tetraethyl Orthosilicate)와 붕산 및 질산 알루미늄을 원료로 dip-coating법을 이용하여 슬라이드 유리위에 제조한 $B_2O_3-SiO_2$ 와 $Al_2O_3-SiO_2$ 계 박막의 화학적 내구성을 증진시키기 위해 인산을 5~20 mol%로 변화하여 첨가하였다. 박막의 산 및 알칼리에 대한 내식성은 제조된 시편을 1N HCl, NaOH 및 증류수에서 100°C로 15분간 처리하여, 적외선 투과율과 가시영역에서의 투과율 변화로 측정하였다. 박막의 표면 미세구조는 주사형 전자현미경으로 조사하였고, 인산의 첨가량에 따른 결정상의 생성 유무를 XRD로 측정하였다. $Al_2O_3-SiO_2$ 계에서는 P_2O_5 의 첨가에 따라 큰 특성 변화가 없었지만 $B_2O_3-SiO_2$ 계에 있어서는 P_2O_5 의 첨가에 따라 박막의 투과율은 크게 감소하였다.

ABSTRACT

In order to increase chemical durability of thin films in binary system $B_2O_3-SiO_2$ and $Al_2O_3-SiO_2$ on the slide glass by the dip-coating technique from TEOS(Tetraethyl Orthosilicate) and boric acid or aluminum nitrate, phosphoric acid (5~20 mol%) was added, respectively. Corrosion of acid and alkali of samples treated with 1N HCl, NaOH and distilled water at 100°C for 15 minute, were measured IR transmittance and variance of transmittance at visible range. Surface structure of thin film was investigated with SEM and formation of crystal phase according to addition of phosphoric acid was measured with XRD. In $Al_2O_3-SiO_2$ system, change of remarkable characteristic was not obtained at the addition of P_2O_5 , but transmittance of thin film was decreased with addition of P_2O_5 in $B_2O_3-SiO_2$ system.

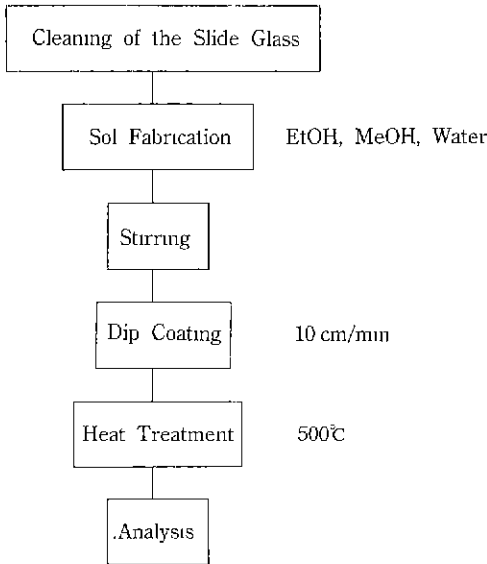
1. 서 론

Sol-Gel법을 이용한 dip-coating 기술은 spraying법에 비해 박막층의 두께가 균일하고, CVD나 sputtering법으로는 제조가 불가능한 다양한 조성의 박막제조가 가능하며, spinning법과 비교하여 넓고 복잡한 면의 박막제조가 가능한 장점을 지니고 있으며 코팅층의 두께 조절이 비교적 용이하다.¹⁻³⁾

한편 $B_2O_3-SiO_2$, $P_2O_5-SiO_2$ 및 $B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ 계 유리는 실리콘을 주로 하는 전자재료의 보호막으로 사용할 수

있음이 보고되었다⁴⁾. 이 박막은 SiO_2 에 B_2O_3 와 P_2O_5 를 첨가하여 SiO_2 단일막에 비해 보다 낮은 온도에서 제조가 가능한 장점을 가지고 있다.⁵⁾ 따라서 본인 등은 dip-coating 기술을 이용, $B_2O_3-SiO_2$ 와 $Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리박막을 졸-겔법은 이용하여 제조함에 있어서 붕산과 알루미늄의 공급원료로 가수분해 속도가 TEOS에 비해 훨씬 빨라서 가수분해 속도 조절이 용이하지 않은 일록사이드 대신 가용성이미 TEOS와 균질한 혼합이 용이한 붕산과 질산 알루미늄을 출발물질로 사용하여 박막을 제조한 후 그 특성을 보고하였다⁶⁾. 또한 Soda-lime-silica 유리는 투명

Table 1. Flow Chart



한 conductive coating의 기질로서 사용되고 있는데 기질에서 박막으로의 알칼리 이온의 확산에 따라 박막의 특성에 큰 영향을 끼친다. 그러나 barrier film으로 SiO₂-P₂O₅ 이성분계를 사용하면 인이 알칼리 이온의 trapping site를 제공하여 기질에서 박막으로의 알칼리 이온의 이동을 효과적으로 방지할 수 있다⁷⁾.

따라서 본 연구에서는 1차 실험⁸⁾을 통하여 제조한 박막중 가장 높은 투과율을 얻을 수 있었던 15 mol% B₂O₃, 85 mol% SiO₂계 박막에 인산을 변화된 몰비(5, 10, 15, 20 mol%)로 첨가하여 높은 투과율을 유지하면서 재료의 세척과정에 큰 영향을 받지않는 조성의 박막을 얻고자 하였다. 또한 비교를 위하여 Al₂O₃-SiO₂계에도 인산을 첨가하여 박막을 제조하여 열처리 및 화학적 처리를 행한 후 분석을 행하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료의 제조

Table 1은 본 실험의 공정도이다 슬라이드 유리(soda-lime-silica)의 세척 및 졸의 제조는 1차 실험과 동일하게 하였으며 여기에 H₃PO₄(Junsei사)를 5, 10, 15, 20 mol%로 변화하여 첨가하였고 이졸의 조성을 Table 2에 나타냈다. 제조된 졸은 1시간 동안 교반을 행한 후 세척된 슬라이드 유리위에 10 cm/mm의 인상속도로 dip coating 방법으로 박막을 도포하였다. 열처리는 10~20°C/min의 승온속도로 500°C에서 30분간 행하였다. 박막의 화학적

Table 2. Composition of Prepared Sol

Composition(mol%) P ₂ O ₅ (mol%)	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
5	80	15	—
10	75	15	—
15	70	15	—
20	65	15	—
5	62.5	—	32.5
10	57.5	—	32.5
15	52.5	—	32.5
20	47.5	—	32.5

처리에 따른 안정성을 측정하기 위하여 열처리된 박막을 1N HCl, 1N NaOH 용액 및 증류수에 침적하여 100°C에서 15분간 처리한 후 시편으로 사용하였다.

2.2. 물성 측정

2.2.1. 가시영역에서의 투과율

두께 1 mm의 슬라이드 유리에 약 0.15 μm의 박막을 도포한 시료를 열처리한후 투과율 측정용 시편으로 사용하였으며, 산 및 알칼리에 의한 표면 부식에 따른 투과율 변화를 조사하기 위하여 코팅된 슬라이드 유리를 1N HCl, 1N NaOH 용액 및 증류수에서 100°C로 15분간 처리하여 Kontron사의 Uvikon 860 Spectrophotometer로 400~600 nm의 영역에서 투과율 변화를 측정했다.

2.2.2. 굴절율

Korsil사제 Silicon wafer위에 P₂O₅를 5, 10, 15, 20 mol%로 변화시켜 첨가하여 제조한 박막을 Rudolph Auto EL-III Ellipsometry를 사용하여 굴절율 변화를 측정했다.

2.2.3. 적외선 투과율

인산의 첨가량의 변화와 화학적 처리조건에 따른 적외선 스펙트라 변화를 관찰하기 위하여 코팅에 사용된 졸을 고화시켜서 70°C로 48시간 건조하여 열처리한 후 2.2.1과 같은 조건으로 처리하여 KBr법을 이용, JASCO제 A-202 IR Spectrophotometer로 분석했다

2.2.4. 표면 미세구조

도포된 박막을 2.2.1과 같은 조건으로 처리하여 조성의 변화와 화학적 처리 조건에 따른 표면 미세구조의 변화를 금으로 박막의 표면을 coating한 후 SEM(JEOL사제 JSM-35C type)으로 관찰하였다.

2.2.5. X-선 회절분석

인산의 첨가량에 따른 결정상의 생성 유무를 관찰하기 위해 고화된 졸을 열처리한 후 시료를 -200 mesh 이

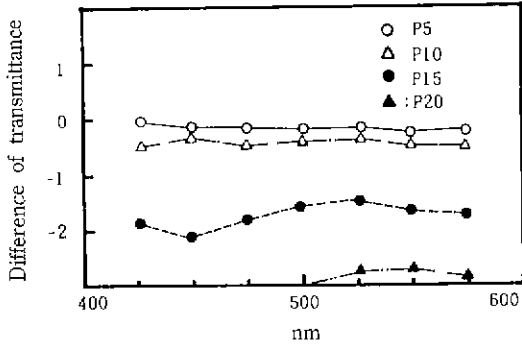


Fig. 1. Difference of transmittance between slide glasses coated with SiO₂-B₂O₃ and SiO₂-B₂O₃-P₂O₅.

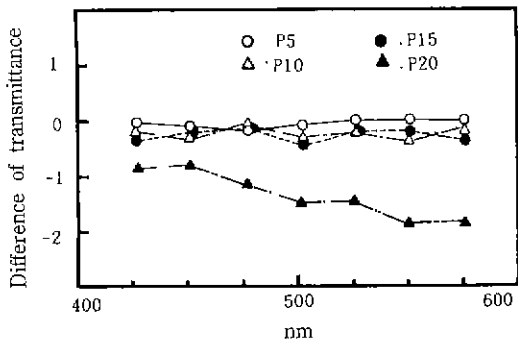


Fig. 2. Difference of transmittance between slide glasses coated with SiO₂-Al₂O₃ and SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅.

하로 미분체하여 X-선 회절분석을 하였다. 이때 사용된 X-선 회절장치는 일본 Rigaku사제 Geigerflex X-ray Diffractometer를 사용하였으며 분석조건은 Cu- α , Ni-filter, 35 KV, 15 mA로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가시영역에서의 투과율

Fig. 1과 2는 SiO₂-B₂O₃-P₂O₅와 SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅계에서 P₂O₅의 몰백분율에 따른 투과율변화를 P₂O₅를 첨가하지 않았을 경우와 비교하여 나타낸 것이다. SiO₂-B₂O₃-P₂O₅계에서는 10 mol% P₂O₅까지는 투과율이 크게 변하지 않았으나 15, 20 mol% P₂O₅에서는 투과율이 크게 감소하였다. 이는 뒷절의 XRD 분석 결과에서도 확인된 바와 같이 P₂O₅의 몰백분율이 증가함에 따라 BPO₄의 결정상이 성장함으로써 박막 자체의 굴절율을 증가시켜서 투과율을 저하시키는 원인이 되는 것으로 생각된다.

SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅계에서는 P₂O₅의 첨가에 따라 투과율이

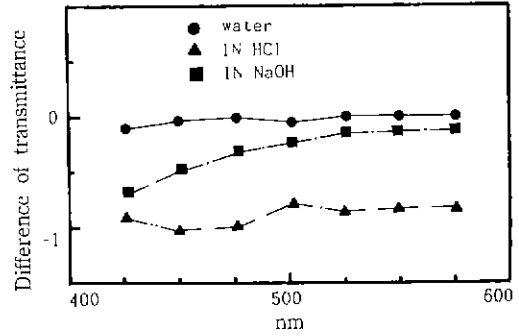


Fig. 3. Difference of transmittance between untreated and chemically treated slide glasses coated with 80 mol% SiO₂-15 mol% B₂O₃-5 mol% P₂O₅ system (at 100°C, for 15 min).

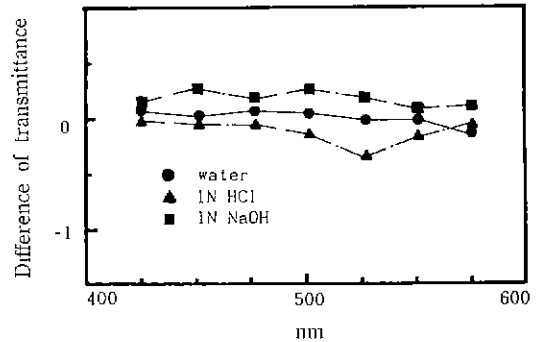


Fig. 4. Difference of transmittance between untreated and chemically treated slide glasses coated with 65 mol% SiO₂-15 mol% B₂O₃-20 mol% P₂O₅ system (at 100°C, 15 min).

큰 변화를 보이지 않고 있는데 원래 SiO₂-Al₂O₃ 이성분계 박막 자체가 SiO₄ 사면체 구조에 Al이 치환해 들어가 Si-O-Al 결합을 이루는 안정한 구조로서 화학적으로 매우 안정한 이성분계 박막이므로 여기에 P₂O₅가 첨가되었을 경우 SiO₂-B₂O₃-P₂O₅계에서는 달리 Si-O-Al 결합구조에 큰 영향을 끼치지 않았고 XRD로 분석한 결과에서도 결정상의 생성은 확인되지 않았다. 따라서 이 계에서는 P₂O₅의 첨가가 박막의 투과율에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

Fig 3과 4는 SiO₂-B₂O₃-P₂O₅계로 도포된 박막을 화학적으로 처리한 것과 처리하지 않은 것과의 투과율 차를 나타낸 것이다. 5 mol% P₂O₅에서는 투과율의 감소가 뚜렷하였지만 20 mol% P₂O₅의 경우에는 투과율의 큰 차를 나타내지 않았다. 따라서 이 계에서는 P₂O₅가 첨가됨에 따라 뒤의 굴절율 결과에서도 나타낸 바와 같이

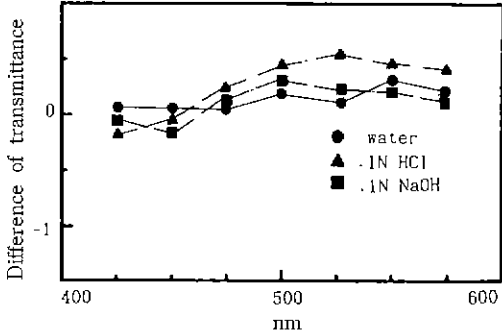


Fig. 5. Difference of transmittance between untreated and chemically treated slide glasses coated with 47.5 mol% SiO₂-32.5 mol% Al₂O₃-20 mol% P₂O₅ system (at 100°C, for 15 min).

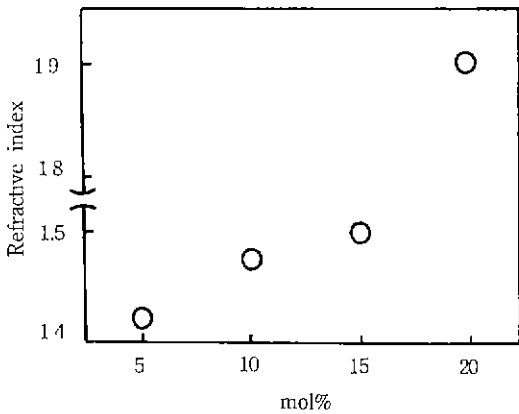


Fig. 6. Refractive index of SiO₂-B₂O₃-P₂O₅ thin films as a function of P₂O₅ mol%.

BPO₄ 결정상의 성장에 따라 박막의 밀도가 증가하여 화학적 처리에 따른 투과율의 변화가 크지 않은 것으로 생각된다 Fig. 5는 SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅의 경우로서, P₂O₅의 첨가에 따라 박막의 투과율은 큰 변화를 보이지 않았으며 이는 위의 IR 결과에서도 나타난 것처럼 SiO₂-Al₂O₃ 박막의 내부구조가 P₂O₅의 첨가에 무관하게 변화를 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 따라서 P₂O₅의 첨가는 이 성분계에 있어서 내부구조에 큰 변화를 주지 않는 것으로 생각된다.

3.2. 굴절율

Fig. 6은 P₂O₅의 mol%에 따른 SiO₂-B₂O₃-P₂O₅ 박막의 굴절율 변화를 나타낸 것이다. P₂O₅의 mol%가 증가함에 따라 박막의 굴절율이 증가되는 경향을 나타내고 있다. 이는 투과율 및 XRD 결과에서 나타난 바와 같이 P₂O₅의

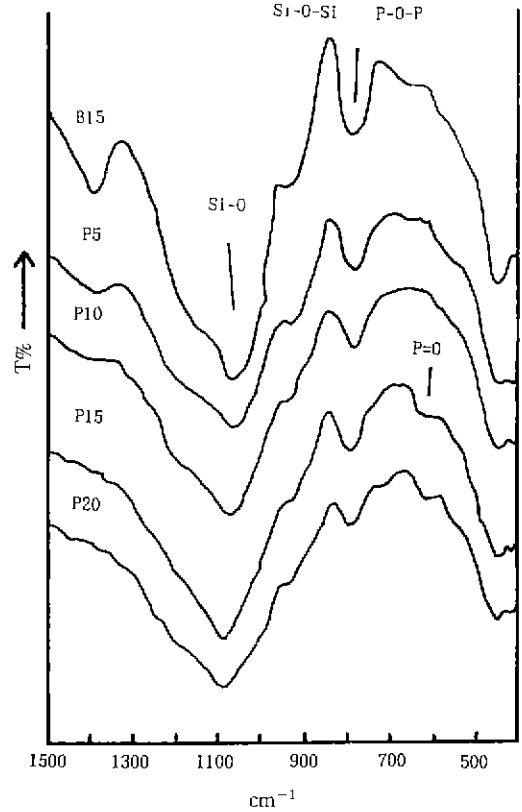


Fig. 7. IR spectra of SiO₂-B₂O₃-P₂O₅ system as a function of P₂O₅ mol%.

mol% 증가에 따라 박막에 결정이 성장하여 박막의 밀도 증진에 따른 것으로 생각된다. 그러나 결정이 성장하여 굴절율이 증가할 경우 화학적 처리에 따른 안정성은 증가하지만 박막의 투과율이 크게 감소하여 원하는 광학적 특성에 나쁜 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

3.3. 적외선 투과율

P₂O₅의 mol%에 따른 적외선 스펙트라의 변화를 Fig. 7과 8에 나타냈다. SiO₂-B₂O₃-P₂O₅계에서 790 cm⁻¹의 Si-O-Si 본드에 의한 흡수피크가 P-O-P 본드에 의한 흡수피크와 overlap⁸⁾되어서 SiO₂의 첨가량이 줄어들어도 불구하고 P₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 피크강도의 변화가 거의 없이 일정하게 유지되었다. 그리고 15 mol% P₂O₅에서 나타난 650 cm⁻¹의 흡수피크는 P=O와 Si-O-B 본드의 흡수피크가 overlap⁸⁾되어 나타난 결과이다. 따라서 P-O-P, Si-O-B 및 P=O 본드의 흡수피크 강도가 증가되는 것에서 알 수 있는 바와 같이 P₂O₅의 첨가량의

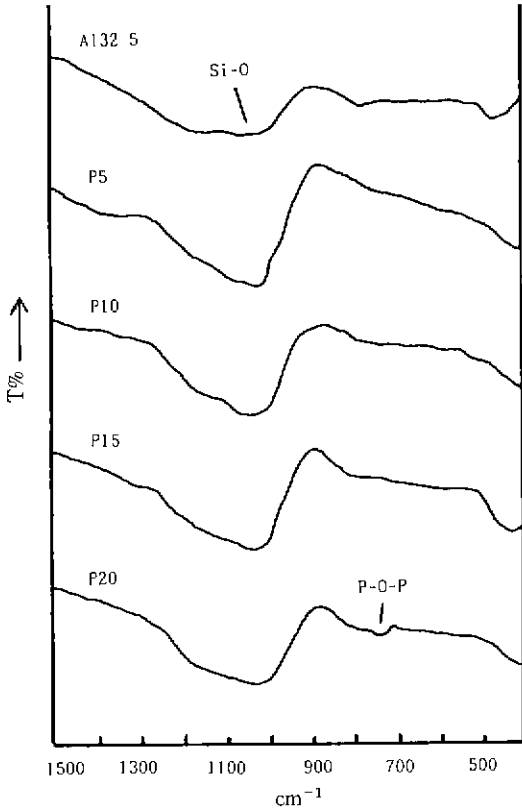


Fig. 8. IR spectra of SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ system as a function of P₂O₅ mol%.

증가에 따라 BPO₄ 결정상의 성장을 증가시켜 박막의 산 및 알칼리에 대한 내식성이 커질 것으로 생각된다. SiO₂-Al₂O₃-P₂O₅계에서 적외선 스펙트럼이 P₂O₅의 mol%에 큰 영향을 받지 않았는데 앞의 투과율 변화에서의 결과처럼 P₂O₅의 첨가가 SiO₂-Al₂O₃계의 구조에 커다란 영향을 주지 않고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9과 10은 각각 80 mol% SiO₂-15 mol% B₂O₃-5 mol% P₂O₅계와 65 mol% SiO₂-15 mol% B₂O₃-20 mol% P₂O₅계에서 몰액 1N HCl, 1N NaOH 용액으로 처리하였을 때 적외선 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다 5 mol% P₂O₅의 경우에는 화학적 처리에 따라 1100 cm⁻¹ (Si-O)와 790 cm⁻¹ (Si-O-Si, P-O-P)의 흡수피크가 큰 감소를 보였으나 20 mol% P₂O₅에서는 흡수피크의 큰 변화를 볼 수 없었다. 따라서 P₂O₅의 mol%가 증가됨에 따라 BPO₄ 결정상의 성장을 증가시켜 박막의 내부 결합구조를 안정화시켜서 화학적 처리에 따른 큰 변화를 보이지 않고 있음을 알 수 있다. Fig. 11은 47.5 mol% SiO₂-32.5 mol% Al₂O₃-20 mol% P₂O₅계에서의 화학적 처

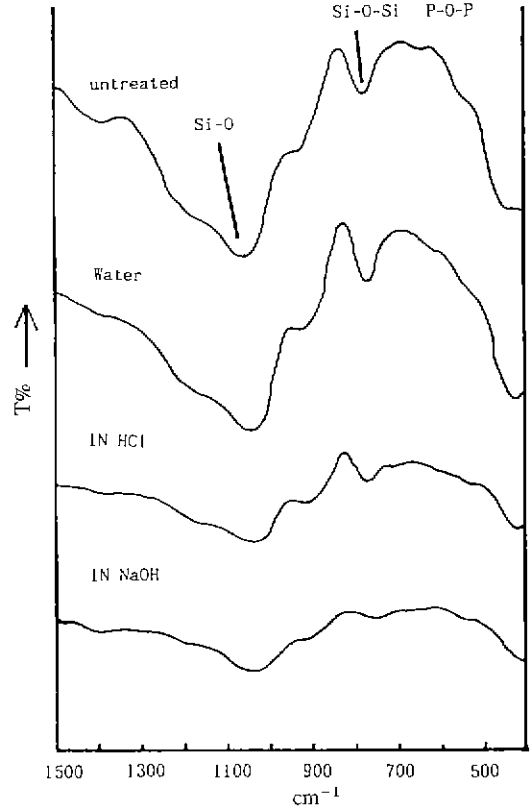


Fig. 9. IR spectra of 80 mol% SiO₂-15 mol% B₂O₃-5 mol% P₂O₅ system as a function of chemical treatment (at 100°C, for 15 min).

리조건에 따른 흡수피크 변화를 나타낸 것으로 화학적 처리에 따라 큰 변화를 보이지 않고 있음을 알 수 있으며 SiO₂-Al₂O₃이성분계 박막 자체가 P₂O₅의 첨가에 관계없이 매우 안정한 박막임을 확인할 수 있다.

3.4. 표면 미세구조

화학적 처리에 따른 B₂O₃-SiO₂-P₂O₅ 박막의 표면 미세구조 변화를 전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 12에 나타난 것처럼 5 mol% P₂O₅의 첨가시에는 화학적 처리후 박막의 표면에 1μm 이상의 큰 결함이 존재하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞의 투과율 측정에서 나타난 것처럼 소량의 P₂O₅ 첨가는 박막의 화학적 처리에 따른 안정성 증가에 큰 영향을 주지 않았음을 알 수 있으며 10, 15, 20 mol% P₂O₅ 첨가시에는 화학적 처리후에도 표면에 결함이 존재 하지 않았으나 뒤에서 논의할 XRD 결과에서 나타난 것처럼 BPO₄ 결정의 성장으로 인하여 P₂O₅의 첨가량이 증가함에 따라 박막의 투과율이 크게 저

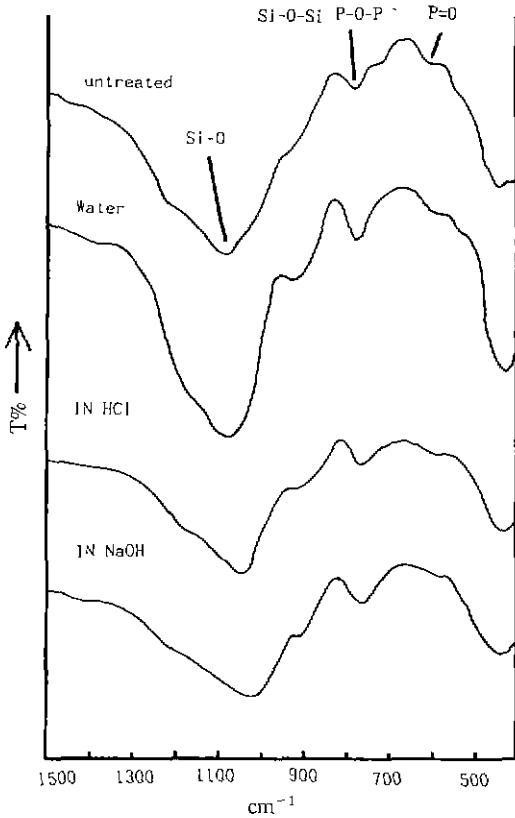


Fig. 10. IR spectra of 65 mol% SiO₂-15 mol% B₂O₃-20 mol% P₂O₅ system as a function of chemical treatment (at 100°C, for 15 min).

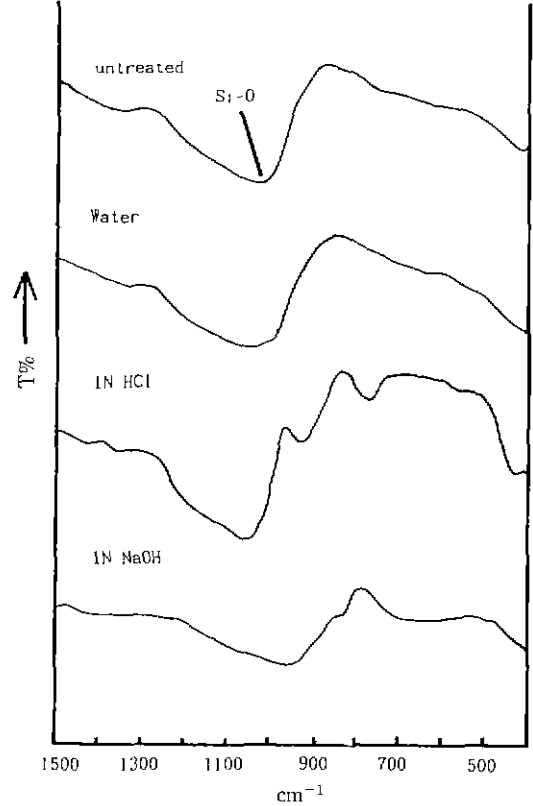


Fig. 11. IR spectra of 47.5 mol% SiO₂-32.5 mol% Al₂O₃-20 mol% P₂O₅ system as a function of chemical treatment (at 100°C, for 15 min).

하되는 결과를 얻을 수 있었다.

3.5. X-선 회절분석

Fig. 13에 인산의 첨가량에 따른 결정상의 생성 유무를 살펴보았다. 5, 10 mol% P₂O₅에서는 소량 나타나 있던 BPO₄ 결정상은 P₂O₅의 mol%가 15, 20 mol%로 증가함에 따라 점차로 증가되는 것을 볼 수 있으며⁹⁾, 또한 기질인 슬라이드 유리에서 박막으로 확산된 Na이온으로 인하여, 6배워된 Si원자를 포함한 Si₃(PO₄)₃ 결정상이 P₂O₅의 mol% 증가에 따라 나타났다¹⁰⁾. 따라서 5 mol% P₂O₅는 BPO₄의 결정상이 무시해도 좋을 만큼 적은 양이므로 박막의 광학적 특성 즉 투과율에는 큰 영향을 미치지 않았다. 또한 15, 20 mol% P₂O₅가 첨가되었을 경우에는 흰색을 띠는 BPO₄ 및 Si₃(PO₄)₃ 결정상의 큰 성장으로 박막의 투과율을 크게 저하시키는 것이 나타난다.

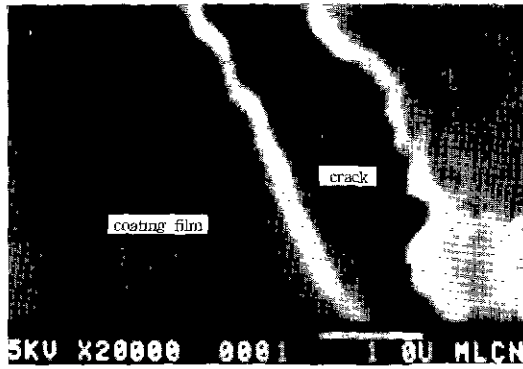
한편 10 mol% P₂O₅의 첨가시에는 약간의 BPO₄ 결정

상이 성장하였지만 박막의 투과율에 눈에 띄는 변화를 일으키지 않으면서 화학적 처리에 따른 안정성은 증가 시켜주는 것을 알 수 있다.

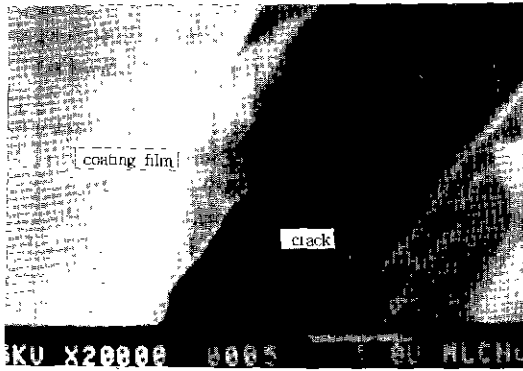
열처리 온도를 변화시켜 결정상의 생성 및 성장 유무를 Fig. 14에 나타냈다. 박막의 광학적 특성에 큰 변화를 일으키지 않는 10 mol% P₂O₅를 첨가하였을 때 열처리 온도를 변화시키면 300°C에서 HBO₂ 결정상의 큰 성장이 나타났고, 열처리 온도가 400°C로 올라감에 따라 HBO₂의 피크강도가 감소하면서 BPO₄ 결정상이 생성되기 시작하였다. 한편 600°C로 열처리한 경우, BPO₄의 결정상이 더욱 성장하였으며 또한 Soda-lime-Silica 슬라이드 유리자체의 변형이 일어났다.

따라서 500°C로 열처리한 경우에 BPO₄와 Si₃(PO₄)₃ 및 HBO₂ 결정상의 파괴 성장 및 기질인 슬라이드 유리 자체의 변형을 막고, 박막의 특성에도 큰 변화를 주지 않음을 알 수 있다.

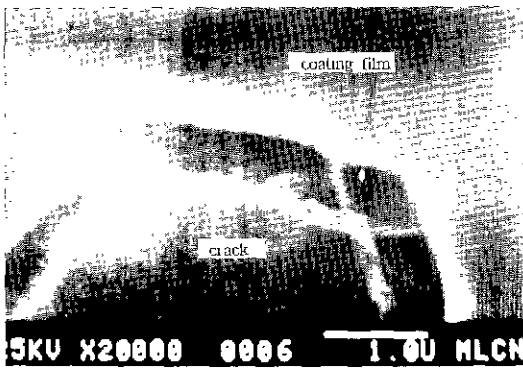
P_2O_5 의 첨가가 $B_2O_3-SiO_2$ 와 $Al_2O_3-SiO_2$ 박막의 화학적 내구성에 미치는 영향



(a) water



(b) 1N HCl



(c) 1N NaOH

Fig. 12. SEM micrograph of 80 mol% SiO_2 -15 mol% B_2O_3 -5 mol% P_2O_5 thin films treated with 1N HCl, NaOH and distilled water.

4. 결 론

$SiO_2-B_2O_3-P_2O_5$ 와 $SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5$ 계로 도포된 박막을 화학적으로 처리하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가시영역에서의 투과율은 $SiO_2-B_2O_3-P_2O_5$ 계의 경우

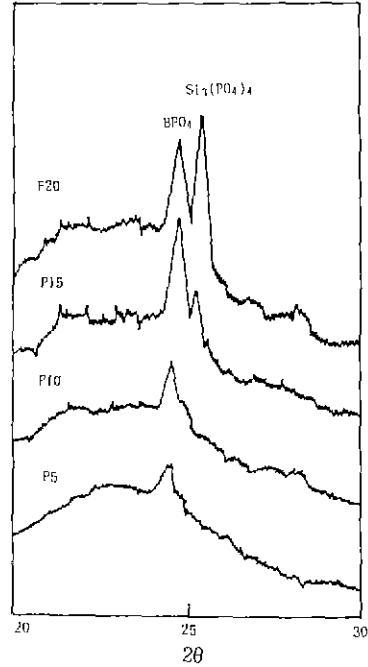


Fig. 13. XRD patterns of BPO_4 crystals as a function of P_2O_5 mol% at $500^\circ C$.

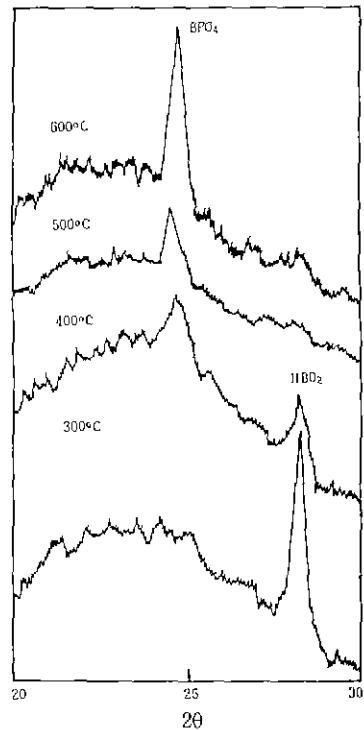


Fig. 14. XRD patterns of P10-gels as a function of heat treatment temperature.

에 P_2O_5 의 mol%가 증가할수록 감소하였으나 10 mol% P_2O_5 까지는 커다란 변화가 없었다. $SiO_2-Al_2O_3-P_2O_5$ 계에서는 P_2O_5 의 첨가가 투과율에 큰 영향을 미치지 않았다.

2. $B_2O_3-SiO_2$ 계에서 P_2O_5 의 첨가에 따라 BPO_4 결정의 성장으로 박막의 산 및 알칼리에 대한 내식성이 증가하였다.

3. $SiO_2-B_2O_3$ 계에서 10 mol% P_2O_5 를 첨가하고 $500^\circ C$ 로 열처리할 경우에 투과율을 크게 저하시키지 않고 화학적 처리에 안정한 박막을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단연구비에 의해 수행된 것입니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. I. Strawbridge and P.F. James, "The Factors Affecting the Thickness of Sol-Gel Derived Silica Coating Prepared by Dipping," *J Non-Cryst. Solids*, **86**, 381-393 (1986).
2. C.C. Yang, J.Y. Josefowicz and Alexandru, "Deposition of Ultra-Thin Films by a Withdrawal Method," *Thin Solid Films*, **74**, 117-127 (1980).
3. I. Strawbridge and P.F. James, "Thin Silica Films Prepared by Dip-Coating," *J. Non-Cryst Solids*, **82**, 366-372 (1986).
4. A.J. Learn and B. Baerg, "Growth of Borosilicate and Borophosphosilicate Films at Low Pressure and Temperature," *Thin Solid Films*, **130**, 103-111 (1985).
5. A.C. Sharp and J. Patel, "Borophosphosilicate Glass for VLSI Device Fabrication," *Vacuum* **35**, 441-443 (1985).
6. B.H. Kim, S.J. Choi and K.S. Hwang, "Study on the Properties of $B_2O_3-SiO_2$ and $Al_2O_3-SiO_2$ Coating Films by the Sol-Gel Method," *J Kor. Ceram Soc.*, **27**(5), 583 (1990).
7. Fu. Guanghui, Du Jiafeng, Pan Donghui and He Ouli, "The Migration of Alkali Ions from Glass Substrates Coated with Sol-Gel Barrier Films," *J. Non-Cryst. Solids* **112**, 454-457 (1989).
8. A. Matsuda, N. Tohge and T. Minami, "Preparation of $B_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ Coating Films by the Sol-Gel Method," *J Mater. Sci.*, **27**, 4189-4194 (1992).
9. T. Woignier, J. Phalippou and J. Zarzycki, "Monolithic Aerogels in the Systems $SiO_2-B_2O_3$, $SiO_2-P_2O_5$, $SiO_2-B_2O_3-P_2O_5$," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 117-130 (1984).
10. I.N. Chakraborty and R.A. Condrate, Snr, "The Vibrational Spectra of Glasses in the $Na_2O-SiO_2-P_2O_5$ System with a 1:1 $SiO_2:P_2O_5$ Molar Ratio," *Physics and Chemistry of Glasses* **26**(3), 68-73 (1985).