솔젤법에 의해 제작된 SiO_2 박막의 물성에 관한 연구

論 文
53C-11-3

A Study on the Properties of SiO_2 Thin Films using Sol-Gel Method

柳 道 鉉†
(Do-Hyun You)

Abstract – SiO_2 thin films are fabricated using sol-gel method and dipping method. Gelation time is faster according to increasing the amount of H_2O except $H_2O/Si(OC_2H_5)_4$=4. Initial viscosity is highest at $H_2O/Si(OC_2H_5)_4$=6. Gelation time is faster according to increasing the amount of CH_3COOH. The relative dielectric constant of thin films decreases a little according to increasing the measuring frequency. The dielectric dissipation factor of thin films increases a little below 100kHz and it increases rapidly over 100kHz.

Key Words : SiO_2 Thin Films, Sol-Gel Method, Dipping Method, Relative Dielectric Constant, Dielectric Dissipation Factor

1. 서 론

최근의 세라믹스 제조공정은 건식공정에서 습식공정으로, 마이크로 단위에서 나노 단위로 전환되고 있는 가운데 나노 스케일인 원자나 분자 단위에서 습식화학법을 이용하여 재료를 설계함으로써 원하는 구조와 물성을 지닌 정밀 세라믹스를 제작할 수 있다. 이와 같은 세라믹스의 초미세구조 공정을 통하여 표면이나 계면을 조절함으로써 우수한 물성의 세라믹스를 얻을 수 있다.

우수한 물성의 세라믹스를 제작하기 위한 초미세구조 공정기법인 솔젤법은 산화물의 유리합성을 시작으로 복합 산화물 분체의 제조, 섬유, 박막의 형성 혹은 코팅 등 넓은 분야에 걸쳐 적용되고 있다. 용액법의 일종인 솔젤법은 환경 친화적이고 경제성이 우수한 저온 공정으로서 순도와 조성의 조절이 쉽고 도핑 원소의 도입이 용이하며 유기분자와 복합체 재료의 제조가 가능할 뿐만 아니라 용액 내 반응이므로 분자 수준에서 반응하는 초미세 나노공정이다[1-2]. 또한 유기금속 중합용액의 농도, 점도 및 표면장력을 쉽게 조절할 수 있고 박막의 두께나 대면적화를 쉽게 할 수 있는 이점이 있다.

솔젤법은 크게 알콕사이드에 의한 방법과 콜로이드에 의한 방법으로 분류된다. 그 중 알콕사이드법은 금속 알콕사이드를 합성한 다음, 가수분해수, 용매, 촉매 등을 첨가하여 가수분해반응과 중축합 반응을 진행시켜 무기재료를 얻는 방법으로서, 균일성과 다성분계 유리 제조에 이점을 가지고 있다.

† 교신저자, 正會員 : 安山工科大學 電氣科 副敎授 · 工博
E-mail : dhyou@act.ac.kr

接受日字 : 2004年 9月 15日
最終完了 : 2004年 10月 4日

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

Dipping법에 의해 제작할 수 있는 산화막 중 SiO_2는 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.

또한 Si를 소스로 하여 제작된 $Si(OC_2H_5)_4$는 우선 가수분해되어 $Si(OH)_4$가 된 후 중축합 반응을 거쳐 3차원 망목상을 형성한다. 이와 같은 반응은 망목 성장속도를 좌우하여 최종 생성물의 구조에 영향을 미치게 된다[4-6].

따라서 본 실험에서는 솔젤법에 의해 제작된 SiO_2 솔 조성비에 따른 솔 상태를 분석하였고 조성비와 촉매인 CH_3COOH의 첨가량에 따른 점도 변화 및 H_2O/TEOS비에 따른 초기 점도를 측정하였다. 그리고 제작된 솔을 이용하여 dipping에 의해 박막을 제작하고 박막의 유전특성을 검토하였다.

2. 실 험

2-1. 솔의 제조

출발용액으로서 금속 알콕사이드인 $Si(OC_2H_5)_4$ (이하 TEOS라고 함), 가수분해수로서 H_2O, 희석 용매로 C_2H_5OH 및 촉매로서 CH_3COOH를 사용하였다.

솔의 제조법은 다음과 같다. 조성비에 따라서 C_2H_5OH 용액을 평량하여 H_2O와 혼합하고 분액여두 속에 넣어 둔 후 또 다른 C_2H_5OH용액을 평량한다. 질소가 주입되고 있는 실온의 glove box내에서 조성비에 따라서 TEOS를 평량하고 이것을 미리 제조한 C_2H_5OH용액과 합하여 혼합용액을 만든 후 이 혼합용액에 분액여두에 들어있는 용액을 교반기

로 돌려주면서 천천히 혼합하여 SiO_2 솔을 제작하였다.

2-2. 박막의 제조

N_2가스가 흐르고 있는 glove box내에서, 제조된 솔을 이용하여 silicon wafer를 기판으로 dipping법에 의해 SiO_2 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 SiO_2 박막의 제작공정도를 나타낸다.

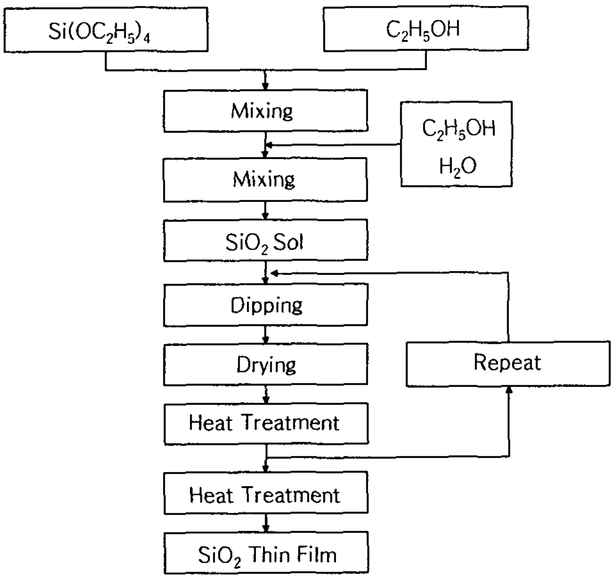

그림 1 SiO_2 박막의 제작공정도

Fig. 1 Process flow chart of SiO_2 thin films

2-3. 측정방법

2-3-1. 조성비에 따른 점도변화 측정

조성비에 따른 점도변화를 측정하기 위하여 개량형 오스트왈드(Ostwald) 점도계(蕪水化學器械工業株式會社)를 이용하였다. 측정 방법은 각각의 조성비에 따라 제작된 출발용액에 촉매인 CH_3COOH의 양을 3.6wt% 첨가한 솔을 비이커에 담고 비이커 상단을 랩으로 씌운 후 랩에 10개 정도의 핀 구멍을 내어 특정 시간에 솔의 점도변화를 측정하였다.

2-3-2. 초기 점도 측정

솔의 초기 점도를 측정하기 위하여 개량형 오스트왈드(Ostwald) 점도계(蕪水化學器械工業株式會社)를 이용하였다. 측정 방법은 각각의 조성비에 따라 제작된 솔의 최초 점도를 측정하였다.

2-3-3. 촉매영향 측정

TEOS:H_2O:C_2H_5OH비가 1:6:13인 조건으로 제작된 솔에, 촉매로서 CH_3COOH의 양을 0wt%, 1.5wt%, 3.6wt%로 변화시켰을 때 솔의 점도변화를 측정하였다.

2-3-4. 유전특성 측정

박막의 유전율을 측정하기 위하여 항온조(DF42, Yamato)와 LF Impedance Analyzer(4192A, Hewlett Packard)를 사용하였다. 측정 시편은 H_2O/TEOS비(이하 γ라고 함)가 γ=6, 촉매인 CH_3COOH양이 3.6wt%인 조건으로 제작된 솔을 이용하여 silicon wafer위에 dipping법에 의해 제작하였다. 측정 방법은 실온에서 주파수를 10kHz~1MHz로 변화시켰을 때 박막의 유전율을 측정하였으며, 측정 시 박막에 포함되어 있는 수분의 영향 때문에 항온조의 온도를 처음에 200℃까지 높인 다음 자연상태로 실온까지 온도가 떨어지고 난 후 실시하였다. 유전율 측정에 사용된 시편의 형상을 그림 2에 나타낸다.

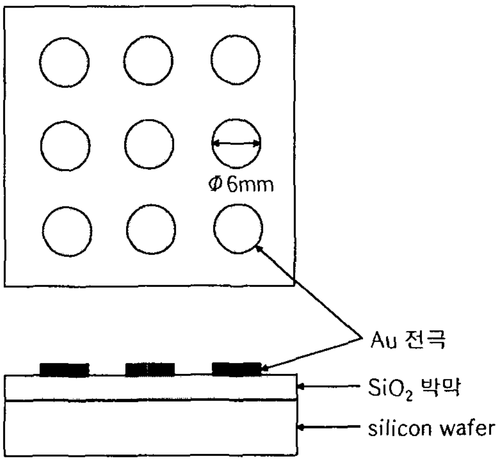

그림 2. 유전율 측정용 시편 형태

Fig. 2. Specimen shape for measuring of permittivity

3. 결과 및 고찰

3-1. 조성비에 따른 솔의 상태도 분석

TEOS:H_2O:C_2H_5OH비에 따른 솔의 상태도를 그림 3에 나타낸다. 그림으로부터 각각의 합성조건에 따라서 서로 다른 상태의 솔이 생성됨을 알 수 있다. 그림에서 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우 선형에 가까운 구조를 갖는 투명 솔이 형성되고, 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 많은 경우 많은 가지를 치고 3차원 망목구조를 갖는 두 개층으로 분리된 솔이 생성된다.

일반적으로 콜로이달 실리카는 monomer-dimer-cyclic-particle 과정으로 입자가 생기는 가운데 실리카 솔의 입자 성장은 Si-O-Si 결합의 숫자를 최대한으로 하고 terminal OH기의 숫자를 최소화하는 방향으로 반응이 진행되어 3차원적인 입자가 형성되며 입자의 성장은 Ostwald 성장 메카니즘에 의하여 일어난다. 이 메카니즘에 의하면 용해도가 높은 작은 입자가 녹아서 용해도가 낮은 큰 입자 위에 재침전되어 입자의 크기는 커지고 숫자는 줄어들게 되는데 가장 큰 입자와 가장 작은 입자의 용해도의 차이가 수 ppm수준으로 줄어들게 되면 성장이 멈추게 된다.

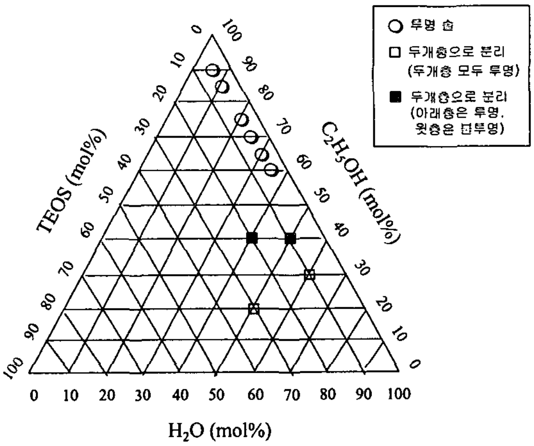

그림 3. 조성비에 따른 솔의 상태도

Fig. 3. Diagram of sol according to composition rate

3-2. 조성비에 따른 점도변화 분석

조성비에 따른 점도 변화를 그림 4에 나타낸다. 그림으로부터 ϒ=4일때를 제외하고는 물의 양이 증가함에 따라서 겔화 시간이 단축되고 있는 것을 알 수 있다. 이는 아다치[7] 등에 의하면 가수분해가 진행될수록 겔화가 촉진되기 때문에 물의 함량이 많을수록 겔화 시간이 단축된다고 보고하고 있다. 또한 완전 가수분해 및 중축합에 필요한 이론적인 물의 양은 4몰이므로 그 부근에서 겔화 완료시간이 가장 빠르다고 보고하고 있다.

또한 그림으로부터 시간이 어느 정도 경과하여도 점도는 일정하게 유지되다가 어느 시점에서 급격한 증가를 보이고 있다. 이는 점도가 급격하게 증가함을 보이기 전까지 가수분해는 진행되지만 중합반응이 일어나지 않음을 의미하고 있으며, 점도가 급격한 증가를 보이기 시작한 시점부터는 가수분해가 진행됨과 동시에 중합반응이 급격히 진행되고 있음을 알 수 있다. 또한 시간이 경과함에 따라서 용매의 증발률이 빨라져 겔화 시간도 단축되는 것을 알 수 있다. 그 외에 겔화에 영향을 미치는 요소로는 물/알콕사이드 비, 촉매, pH, 용매, 반응시간, 반응온도 등이 있는 것으로 알려져 있다[8-11].

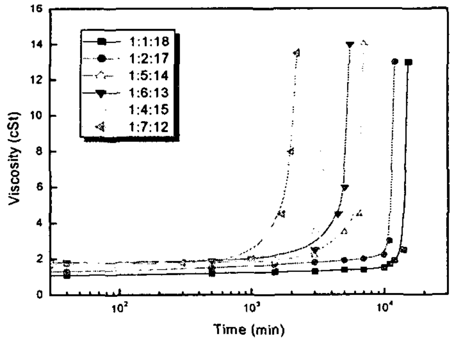

그림 4. 조성비에 따른 솔의 점도 특성

Fig. 4. Viscosity properties of sol according to composition rate

3-3. 초기 점도 분석

ϒ비에 따른 초기 점도를 그림 5에 나타낸다. 그림으로부터 ϒ비에 대한 점도 변화는 미미하지만 ϒ=6일때 초기 점도가 가장 높게 나타났다. 가수분해의 양이 적은 경우($\Upsilon \leq 6$), 선형구조를 띤 겔 구조를 가지게 되므로 신속한 재배열이 가능하지만, 가수분해의 양이 많은 경우($\Upsilon > 6$), 먼저 물이 빠르게 해리되어 친핵 수산기 음이온이 생성되고 생성된 음이온은 금속원자와 결합하여 배열의 반전이 일어난 결과 OH-가 OR-를 치환하면서 3차원 망목구조를 형성하게 된다. 그림에서 최적상태의 SiO_2 박막을 제작하기 위한 솔의 합성조건을 ϒ=6으로 정하고, 이후의 실험은 ϒ=6인 조건으로 제작하여 실험을 행하였다.

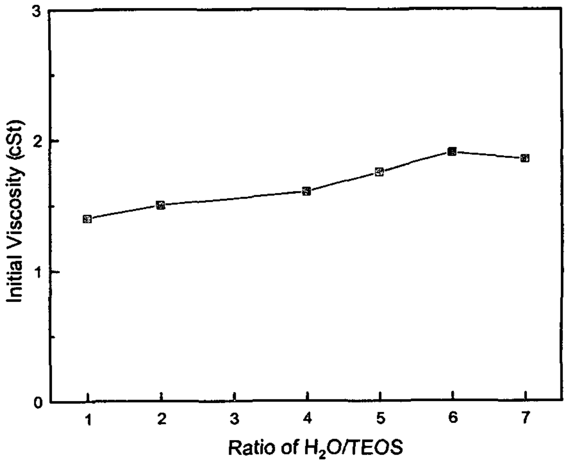

그림 5. H_2O/TEOS(=ϒ)비에 따른 솔의 초기 점도 특성

Fig. 5. Initial viscosity properties of sol according to H_2O/TEOS(=ϒ) rate

3-4. 촉매영향 분석

촉매량에 따른 점도 변화를 그림 6에 나타낸다. 그림으로부터 산성 촉매인 CH_3COOH의 양이 증가함에 따라서 겔화가 촉진되어 빠른 시간 내에 겔화되는 반면, 촉매를 첨가하지 않았을때에는 장시간 솔 상태를 유지하고 있음을 알 수 있다. 이는 TEOS의 가수분해 반응은 H_2O뿐만 아니라 촉매에도 크게 영향을 받고 있음을 나타내고 있다.

촉매를 사용하는 경우 산성 촉매 하에서는 알콕사이드기에 양성자가 빠르게 달라붙는다. 그 후 금속의 전자 밀도가 낮아지면서 더욱 친전자성을 띠게 되어 물의 공격을 받기가 더욱 쉬워진다. 따라서 알콕사이드 중의 양전하는 감소하고 알코올을 더 빠르게 떨어져 나오게 하여 선형구조를 갖게 한다. 반면 염기 촉매 하에서는 먼저 물이 빠르게 해리되어 친핵 수산기 음이온을 생성한다. 생성된 수산기 음이온은 금속원자와 결합하여 배열의 반전이 일어나고 OH-가 OR-를 치환하면서 과량의 물을 첨가한 것과 유사한 효과를 나타내어 3차원 망목구조를 형성한다.

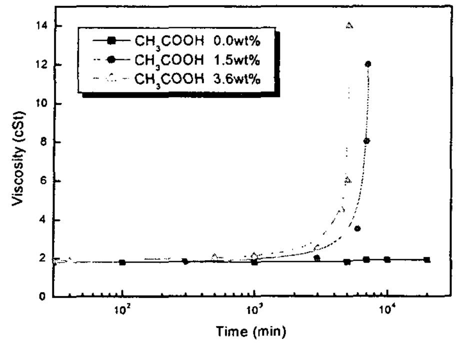

그림 6. 촉매량에 따른 솔의 점도 특성
Fig. 6. Viscosity properties of sol according to the amount of catalyst

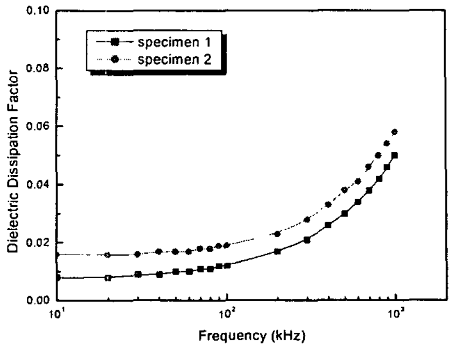

그림 8. 주파수 변화에 따른 SiO_2 박막의 tan δ 특성
Fig. 8. Tan δ properties of SiO_2 thin films according to frequency

3-5. 유전특성 분석

주파수 변화에 따른 박막의 유전상수와 tanδ를 그림 7과 8에 나타낸다. 그림으로부터 유전상수는 주파수가 증가함에 따라서 다소 감소함을 보였다. 일반적으로 분극은 전계 인가 또는 제거 후 자발분극에 대한 완화시간을 가지게 되어, 시편에 전계가 인가되는 시간이 완화시간보다 길 때에는 포화분극이 일어나지만 완화시간에 접근하게 되면 분극은 점차로 발생하기 어렵게 된다[12]. 따라서 인가 주파수가 증가함에 따라서 결정 격자 내의 자발분극 감소에 기인하여 유전상수는 감소하게 된다.

일반적으로 세라믹스의 유전특성을 결정하는 분극의 종류로서는 계면분극, 공간전하분극 그리고 영구 쌍극자 모멘트의 전계 방향에 기인한 배향분극이 있다. 유전특성은 기본적으로 배향분극에 의존하지만 전극부의 유전성과 함께 계면분극에 기인한다고도 말하고 있다[13].

또한 tanδ는 100kHz까지 다소 증가하다가 100kHz 이상에서 급격히 증가하고 있다. 이는 주파수가 증가함에 따라서 시편 내부의 이온, 공격자점 또는 미반응 물질 등의 충돌 마찰에 의한 열적변동에 기인한 것으로 사료된다[14].

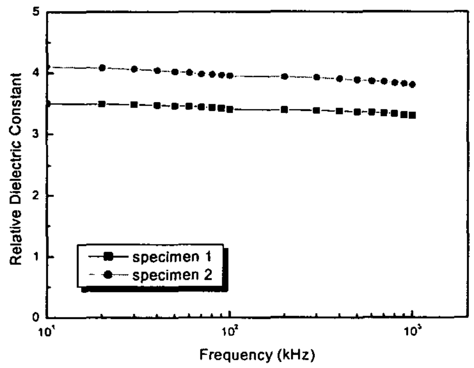

그림 7. 주파수 변화에 따른 SiO_2 박막의 유전 상수 특성
Fig. 7. Dielectric constant properties of SiO_2 thin films according to frequency

4. 결 론

솔젤법에 의해서 조성비에 따른 SiO_2 솔 상태를 분석하고 조성비와 촉매량에 따른 점도변화를 측정하였으며 솔의 초기 점도를 측정하였다. 이와 같은 조건에 의해 합성된 솔을 이용하여 박막을 제작한 후 유전특성을 측정한 결과, 다음과 같이 요약할 수 있다.

[1] 조성비에 따른 솔의 상태를 분석한 결과, 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 적은 경우 선형에 가까운 구조를 갖는 투명 솔이 형성되고, 가수분해에 필요한 물의 양이 화학양론적인 양보다 많은 경우 많은 가지를 치고 3차원 망목구조를 갖는 두 개층으로 분리된 솔이 생성된다.

[2] 조성비에 따른 점도변화를 분석한 결과, ϒ=4일 때를 제외하고는 물의 양이 증가함에 따라서 젤화 시간이 단축되고 있는 것을 알 수 있다.

[3] 솔의 초기 점도를 분석한 결과, ϒ비에 대한 점도 변화는 미미하지만 ϒ=6일때 초기 점도가 가장 높게 나타났다.

[4] 촉매량에 따른 점도변화를 분석한 결과, CH_3COOH양이 증가함에 따라서 젤화가 촉진되어 빠른 시간 내에 젤화되는 반면, 촉매를 첨가하지 않았을때에는 장시간 솔 상태를 유지하고 있음을 알 수 있다.

[5] 박막의 유전특성을 분석한 결과, 박막의 유전상수는 주파수가 증가함에 따라서 다소 감소함을 보이고 있었다. 또한 박막의 tanδ는 100kHz까지 다소 증가하다가 100kHz 이상에서 급격히 증가하고 있다.

참 고 문 헌

[1] M. Jokinen, H. Rahiula, J. B. Rosenholm, T. Peltola and I. Kangasniemi, “Relation between Aggregation and Heterogeneity of Obtained Structure in Sol-Gel Derived $CaO-P_2O_5-SiO_2$,” J. Sol-Gel Sci. Tech., 12, pp. 159-167, 1998.

[2] J. Jarzycki, “Past and Present of Sol-Gel Science and Technology”, J. Sol-Gel Sci. Tech., 8, pp. 17-22, 1997.

[3] Edited by R. Gerhard-Multhaupt, "Electrets", Laplacian Press Third Edition in Two Volumes, pp. 1-11, 1998.
[4] H. Schmidt, "New Type of Non-Crystalline Solids between Inorganic and Materials", J. Non-Crystalline Solid, 73, pp. 681-691, 1985.
[5] Hao-Hsin Huang, Bruce Orier and Garth L. Wilkes, "Hybrid Materials Incorporating Polymeric/Oligomeric Species with Inorganic Glasses by a Sol-Gel Process", Polymer Bulletin, 14, pp. 557-564, 1985.
[6] Hao-Hsin Huang, Bruce Orier and Garth L. Wilkes, "Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses", Macromolecules, 20, pp. 1322-1330, 1987.
[7] T. Adachi and S. Sakka, "The Role of N, N-Dimethyl-Formamide, A DCCA, In the Formation of Silica Gel Monoliths by Sol-Gel Method", J. of Non-Cryst. Solids, 99, pp. 118-128, 1988.
[8] Yamane, M., Inoue, S. and Yasumori, A., J. Non-Cryst. Solids, 63, pp. 13-21, 1984.
[9] Brinker, C. J., J. Non-Cryst. Solids, 100, pp. 31-50, 1988.
[10] Pope, E. J. A. and Mackenzie, J. D., J. Non-Cryst. Solids, 87, pp. 185-198, 1986.
[11] Keefer, K. D., "Better Ceramic through Chemistry", North-Holland, New York, pp. 15-24, 1984.
[12] B. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, 1971.
[13] 桑原 誠, "セラミツクスの評價法", セラミツクス, 24, 6, pp. 566-573, 1989.
[14] 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.

저 자 소 개

유 도 현(柳 道 鉉)
1965년 10월 20일생. 1990년 인하대학교 공과대학 전기공학과 졸업(공학사). 1992년 인하대학교 공과대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1996년 인하대학교 공과대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1991년 일본 Akita 대학 객원연구원. 1995년~현재 안산공과대학 전기과 부교수
Tel : 031-490-6056, Fax : 031-490-6055
E-mail : dhyou@act.ac.kr