

졸-겔 법을 이용한 실리카 박막의 제조

이재준 · 김영웅 · 조운조* · 김인태 · 제해준[#] · 박재관

한국과학기술연구원 복합기능세라믹연구센터

*광기술연구센터

[#]세라믹공정연구센터

(1999년 4월 21일 접수)

Preparation of Silica Films by Sol-Gel Process

Jae Jun Lee, Young Woong Kim, Woon-Jo Cho*, In Tae Kim,
Hae-June Je[#] and Jae-Gwan Park

Multifunctional Ceramics Research Center

*Photonics Research Center,

[#]Ceramic Processing Research Center,

Korea Institute of Science & Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received April 21, 1999)

초 록

TEOS(Tetraethylorthosilicate, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)를 출발물질로 사용하고 졸-겔 법을 이용하여 실리콘 단결정 기판 위에 실리카 박막을 제조하였다. 박막은 스핀 코팅 방법으로 제조하였고, TEOS 1 몰, 염산 0.05 몰의 조건하에 메탄올, 증류수, 건조조절제(DCCA, Drying Control Chemical Additives)인 DMF(Di-methyl-formamide) 첨가량을 변화시키면서 젖음성(wetting), 겔화 시간에 따르는 용액의 점도(viscosity), 조성에 따른 겔화 완료시간, 박막의 두께, 균열 발생 여부에 관하여 조사하였다. 용액의 젖음성은 용액의 조성과 혼합 방법 및 혼합 속도에 영향을 받았으며, 겔의 최적 조성은 TEOS : DMF : CH_3OH : H_2O : HCl = 1 : 2 : 4 : 4 : 0.05(mol) 이었고, 용액의 혼합속도는 분당 1 ml 정도가 최적이었다. 용액의 겔화 시간(가수분해 진행시간)에 따른 용액의 점도 변화를 이용하여 최대 약 800 nm 두께의 박막을 제조할 수 있었으나, 표면 조도는 두께가 약 500 nm 이상이 되면 급격하게 나빠졌다. 메탄올 첨가량에 따라 박막의 두께, 속도, 겔화 완료시간 등이 변화였으며, 박막의 두께는 메탄올 양이 증가할수록 감소하였고, 조도는 4 몰일 때 가장 좋았고, 겔화 완료시간은 8몰일 때 가장 짧았다. 승온 속도 $0.6^\circ\text{C}/\text{min}$, 500°C 에서 1 시간 소결 처리하여 균열이 없는 비정질 실리카 박막을 성공적으로 제조하였다.

ABSTRACT

Silica films were prepared on Si single crystal substrates by sol-gel process using TEOS as starting material. Films were fabricated by a spin coating technique. Sol solutions were prepared by varying the compositions of CH_3OH , H_2O and DMF with fixed molar ratio of TEOS = 1, HCl = 0.05 (mol). Wetting behavior, viscosity of solutions, gelation time, thickness of films, and cracking behavior were investigated with the various solution compositions. Wetting behaviors of solutions depended on the solution compositions, mixing method and mixing rate. The optimum composition of sol was TEOS : DMF : CH_3OH : H_2O : HCl = 1 : 2 : 4 : 4 : 0.05 (mol) and the mixing rate of solution was optimized at 1 ml/min. Viscosity of solutions were controlled by choosing a reaction time (elapsed time after mixing) at a room temperature so that we could get up to 800 nm thick film. The surface roughness was getting poor when thickness of films was thicker than 500 nm. Thickness of coated films were increased with decreasing amount of CH_3OH . The best surface roughness was obtained at the content of CH_3OH 4 mol. The shortest gelation time was obtained with the content of CH_3OH 8 mol. Crack-free films were fabricated when sintered at 500°C for 1 hr with heating rate of $0.6^\circ\text{C}/\text{min}$.

Key words : Silica Films, Sol-Gel Process, Wetting, Gelation time, Crack-free

1. 서 론

미세 전자공학, 광학, 생체재료분야에서 고순도 산화물

박막의 필요성이 요구되면서 이들 분야에서 졸-겔 법을 응용하려는 연구도 함께 진행되어 왔다. 일반적인 박막 제조 방법에는 스퍼터링(Sputtering), FHD(Flame Hydrolysis

Deposition), PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition), 졸-겔 법이 있다. 졸-겔 법은 액체 상태인 졸(sol)로부터 점도성 고체 상태인 겔(gel)로의 변화를 포함하는 화학적 방법으로 고순도 박막 제조가 가능하며, 짧은 시간 안에 분자 단위 수준의 혼합으로 균일한 박막을 얻을 수 있고, 낮은 소성온도에서 박막을 제조할 수 있다. 또한 스퍼터링이나 CVD 등과 같은 다른 제조 방법에 비해 저렴하게 박막을 제조할 수 있다는 이점도 있다.¹⁵⁾

졸-겔 법을 이용하여 산화물 박막을 제조할 수 있다는 가능성은 1930년대에 제안되었으며, 금속 알콕사이드(metal alkoxide)를 원료로 사용하여 졸-겔 공정을 통해 박막을 제조할 경우, 겔이 겔화(gelation)되는 과정에서 만나게 되는 중요한 문제는 파괴, 균열 형성 및 표면조도의 약화, 잔류 응력, 박막의 불균일, 박막과 기판 계면에서의 반응 등을 들 수 있다. 이와 같은 현상은 용매와 유기 첨가제의 적절한 활용으로 용액의 점도, 표면 장력, 선구물질(precursor)의 농도 등을 조절하여 극복될 수 있다.⁶⁾

박막 코팅 방법에는 딥 코팅(Dip coating), 스핀 코팅(Spin coating), 메니스커스 코팅(Meniscus coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 등이 있다. 스핀 코팅(Spin coating)은 flypaper 효과 때문에 청정한 공정 라인이 요구되는 반면에 제조 공정이 빠르고, 다층 박막 제조가 용이하며, 소량의 원료로도 대면적의 기판을 코팅할 수 있는 방법이다.^{8,10-12)}

본 연구에서는 광학적으로 균일하고 산란과 흡수를 극소화한 평면 광도파로 제조에 필요한 소재 기술로서 비정질 실리카 박막을 단결정 실리콘 기판 위에 코팅하는 공정 기술에 관한 연구를 수행하였다. 제조 방법은 상대적으로 경제적인 졸-겔 법을 선택하였고, 스핀 코팅으로 실리카 박막을 제조하였다. TEOS와 염산의 양을 고정시키고 메탄올, 증류수, DMF 등이 기판과의 젖음성(wetting), 박막의 두께(thickness), 균열 발생 여부(crack & fracture), 겔화 시간(gelation time) 등에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위하여 각 용액의 조성, 혼합 방법, 혼합속도를 변화시키면서 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 및 조성

본 연구에서 실리카 박막을 제조하기 위해 사용한 원료의 화학식, 순도 및 기능을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 본 실험에서 사용한 TEOS는 정제시 부산물로 발생하는 2량체와 3량체가 잔류분으로 다량 함유된 것으로 순도(wt% of monomer)는 약 93.5였다. 촉매로 사용된 염산은 1급 시약을, 메탄올은 특급 시약을 사용하였으며, 가수 분해원으로 탈 이온화된 증류수를 사용하였다. 그리고 박막의 균열방지를 위하여 건조조절제(DCCA)로 DMF(Di-methyl-formamide)를 사용하였다.

Table 2에 각 용액의 조성을 나타내었으며 메탄올은 0.8-20 몰, 증류수는 2-10 몰, DMF는 0.8-2 몰로 변화시켰고, TEOS와 염산은 각각 1 몰과 0.05 몰로 고정하여 실험하였다.

2.2. 겔 합성

Table 1에 5종의 출발물질을 이용하여 실리카 겔과 박막을 제조하는 공정을 Fig 1에 나타내었다.

TEOS에 메탄올, DMF, 증류수와 염산을 혼합하는 방법과 혼합 비율을 변화시키면서 실험하였다. 용기에 TEOS를 넣은 후, 건조조절제인 DMF와 메탄올을 첨가하고, 증

Table 1. The Chemical Formula and Function of Starting Materials

Starting materials	Chemical formula	Purity	Function
TEOS	$(C_2H_5O)_4Si$	93.5 wt%	Dispersoid
Methanol	CH_3OH	99.99 wt%	Solvent
Di-water	H_2O	-	Hydrolysis
Hydrochloric Acid	HCl	35%	Catalyst
DMF	$HCON(CH_3)_2$	95%	Pore controller, DCCA

Table 2. The Experimental Compositions of Samples for Manufacturing of Silica Films

Sample name	Composition					Sample name	Composition				
	TEOS	DMF	CH_3OH	H_2O	HCl		TEOS	DMF	CH_3OH	H_2O	HCl
H1	1	0.8	2	2	0.05	M2	1	2	2	4	0.05
H2	1	0.8	2	4	0.05	M3	1	2	4	4	0.05
DH1	1	2	2	4	0.05	M4	1	2	6	4	0.05
DH2	1	2	2	10	0.05	M5	1	2	8	4	0.05
M1	1	2	0.8	4	0.05	M6	1	2	20	4	0.05

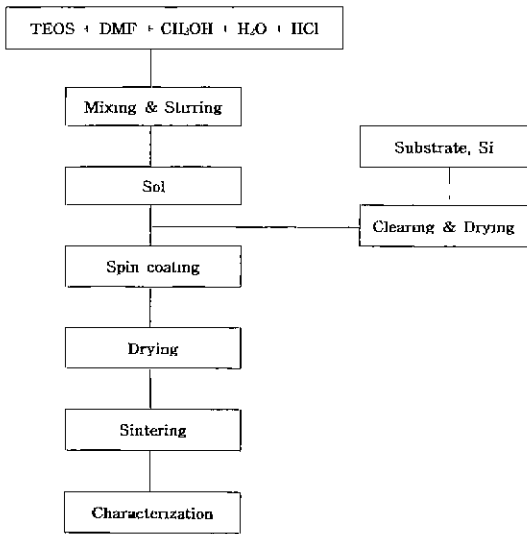


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure.

류수와 희석된 염산은 주사기를 이용, 1 ml/min의 속도로 투입하였다. 이 때 자석식 교반기를 사용하여 일정한 교반 속도(600 rpm)를 유지했고, 온도는 특별한 장치 없이 상온에서 실험하였다. 합성된 겔은 용기에 알루미늄 호일을 사용하여 밀봉하고 겔화를 진행시켰으며, 알루미늄 호일에 핀-홀(pin-hole)을 뚫어 용매의 증발을 촉진하였다.

2.3 박막 제조 및 특성 분석

2.3.1. 기판 준비 및 박막의 제조

실리카 박막을 제조하기 위해 기판은 단결정 실리콘 기판을 사용하였다. 실리콘 기판은 박막을 코팅하기 전에 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 초음파 세척을 각각 5분간 행한 후, 건조하여 사용하였다.

혼합 용액을 주사기를 사용해 뽑아낸 후, 부유물을 제거하기 위해 0.2 μm syringe filter를 주사기에 부착한 후, 스펀 코터 위의 기판에 용액을 분사해 3000 rpm의 속도로 1 분간 회전시켜 박막을 형성 한 후, 공기 중에서 수 시간에서 수 일 까지 숙성시키면서 박막 특성의 변화를 측정하였고, 코팅된 박막은 메탄올, 증류수, DMF의 끓는 점을 고려하여 60, 100, 150°C에서 각각 1 시간씩 유지하여 건조하였다. 이 때 승온 속도는 0.6°C/min로 하였다. 150°C 부근에서는 용액 중에서 메탄올과 증류수는 거의 다 증발하고 DMF만 존재하여 낮은 표면 장력을 갖고 이로 인해 균열이 없는 박막을 형성하기 용이한 것으로 생각된다. 만약 60°C 부근에서 계속적으로 건조를 할 경우 선택적인 증발로 인하여 건조의 마지막 단계까지 물이 존재하여 다시 승온시 높은 모세관 압력이 발생하여 균열 발생이 쉬워졌다. 소결은 500°C에서 1 시간 시행했으며

승온 속도는 0.6°C/min으로 하였다.

2.3.2. 특성 분석

용액 조성, 혼합 방법, 혼합 속도에 따른 실리카 박막의 표면 형상 변화를 광학 현미경(Olympus, BH2)으로 관찰하였고, 용액의 조성 변화 및 겔화 정도에 따르는 점도 변화는 점도계(Viscometer, Haake, RT2)를 이용하여 측정하였다. 겔화 시간 측정 방법은 용액의 조성, DCCA의 첨가 여부, 그리고 증류수의 양을 달리한 혼합 용액을 동일한 크기의 용기에 넣고 상온에서 방치하면서 겔화 시간을 측정하였다. 용기의 마개는 알루미늄 호일을 사용하였고 용매의 휘발이 용이하게 하기 위해 알루미늄 호일에 핀-홀을 뚫었다. 이 때 겔화 시간은 용액을 일정시간 간격으로 관찰하여 겔의 유동성이 없어진 상태를 겔화 완료시간으로 하였다.

박막의 결정 상태를 확인하기 위하여 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, Rigaku Rint-Dmax 2500)의 Cu-Kα radiation(λ = 1.5406 Å)을 사용하여, 상 분석은 회절각 2θ=10~60°에서 측정하였다. TGA(Thermogravimetric Analyzer; TA Instruments, TGA 2050)/DSC(Differential Scanning Calorimeter; TA Instruments, DSC 2010)를 이용하여 용액의 조성 변화에 의한 상의 형성과 분해과정에 따른 시편의 중량 및 열량변화를 측정하였다. TGA/DSC 측정시 시료의 양은 약 5 mg, 승온율은 10°C/min, 그리고 주입 질소의 양은 80 cc/min로 하였다.

박막의 표면 조도 및 두께는 Surface profilometer(Tenker, Alpha-step 500)로 측정하였다. 측정 방법은 코팅된 각 시편의 반쪽 부분에 포토리지스터(photo-resistor)를 코팅한 후, 90°C에서 열처리하여 포토리지스터를 경화시키고, 시편을 BOE(buffered oxide etch; 6:1) 식각 용액에 담그어 코팅된 실리카 박막을 식각하였다. 이 시편의 수평, 수직 방향으로 2 mm 넓이로 주사하여 박막의 두께를 측정하였고, 박막의 평활도는 두께의 표준 편차(Standard Deviation)로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔의 젖음 거동

Fig. 2는 DH2 용액의 조합 방법 및 혼합속도에 따른 겔의 젖음(wetting) 거동을 광학현미경으로 관찰한 결과이다

용액이 기판에 퍼지는 정도는 표면 장력이 중요한 영향을 준다. 겔이 기판과의 젖음이 불량하면, 겔이 기판 위에 코팅되지 않으므로 기판 위에 박막을 형성할 수 없다. 증류수와 메탄올을 혼합하여 용액의 전체 표면 장력을 조절함으로써 젖음 거동을 제어할 수 있었다. 각 물질의 표면 장력은 Table 3에 나타난 것과 같이 증류수의

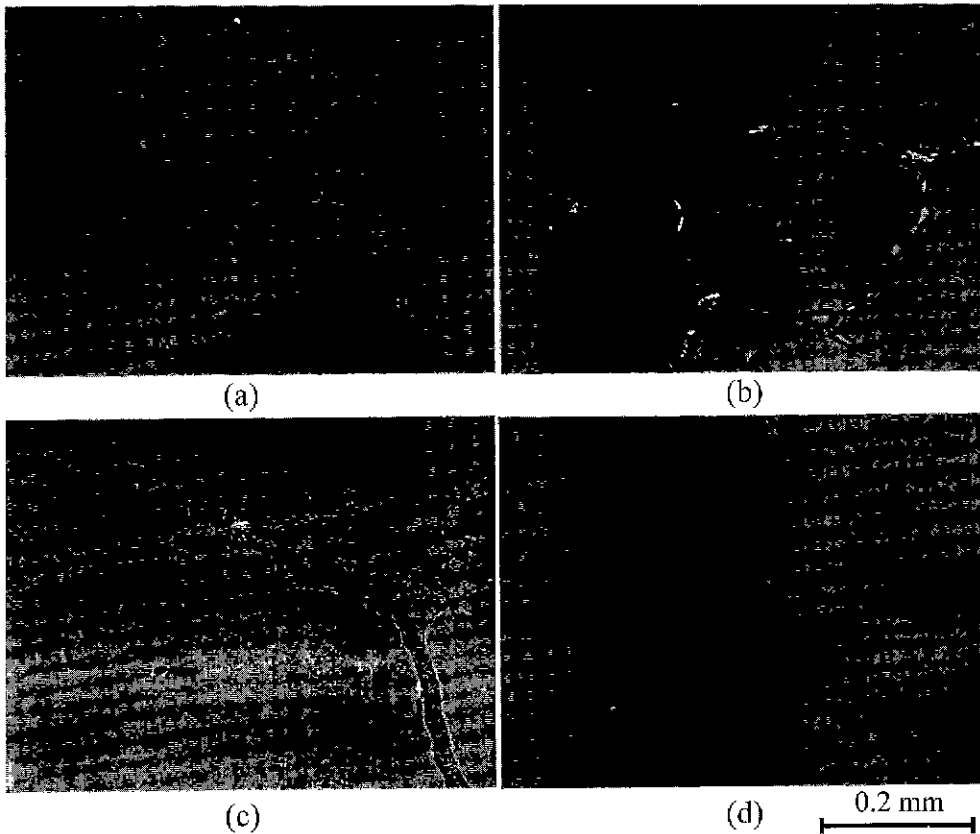


Fig. 2. Wetting behaviors of solution DH2, depending on the stock solution combination route and mixing rate. (a) A-route, 30 ml/min, (b) A-route, 1 ml/min, (c) B-route, 30 ml/min and (d) B-route, 1 ml/min

Table 3. Surface Tension at 20°C and Boiling Point of Various Liquid Solvents

Solvent	Formula	Surface tension, γ (dyne/cm)	Boiling point(°C)
DMF	$\text{HCN}(\text{CH}_3)_2$ \parallel O	35.8	153
Formamide	HCNH_2 \parallel O	58.2	210
Methanol	CH_3OH	22.6	65
Water	H_2O	72.8	100

경우 표면 장력은 72 dyne/cm이며 메탄올의 경우는 22.6 dyne/cm이다.

젤의 젖음 거동은 5성분으로 이루어진 용액의 전체 조성이 동일한 경우에도 일부 성분만을 미리 혼합한 stock solution의 조합에 따라 서로 크게 달라졌다. 우선 실리카의 원료인 TEOS와 용매인 메탄올로 이루어진 용액 A1

[TEOS + CH₃OH]와 증류수, 메탄올, DMF, HCl로 이루어진 용액 A2[H₂O + CH₃OH + DMF + HCl]를 따로 만든 후 이 둘을 최종 혼합하는 경우(A-route)와 TEOS, 메탄올, DMF로 이루어진 용액 B1[TEOS + CH₃OH + DMF]와 증류수와 염산의 혼합 용액 B2[H₂O + HCl]를 따로 만든 후 이를 최종 혼합하는 경우(B-route)에 대한 스핀 코팅시의 젖음 거동을 Fig. 2에 나타내었다. Stock solution 들간의 최종 혼합시 혼합 속도도 젖음 거동에 매우 중요한 영향을 미쳤다. Fig. 2에 나타낸 젖음 상태 중 (a)와 (b)는 A-route에 의한 젤의 경우이고, (c)와 (d)는 B-route에 의한 젤의 경우이며, (a)와 (c)는 stock solution의 혼합속도가 30 ml/min로 매우 빠른 경우이며, (b)와 (d)는 주사바늘을 이용하여 A2를 A1에 또는 B2를 B1에 1 ml/min 이하의 속도로 첨가하면서 혼합한 경우이다. 젤의 최종 혼합조성은 (a), (b), (c)와 (d)의 경우 모두 동일하다. Fig. 2에 예시한 바와 같은 젖음 거동으로부터 박막 형성에 가장 적합한 조성의 stock solution 조합 방법을 확립하였다. Stock solution 끼리의 혼합시, 젤화제인 물을 포함하는 용액의 첨가속도는 1 ml/min 정도로 제어하는 것

이 바람직하였다. 물을 급격하게 첨가하는 경우에는 용액 내의 조성이 불균일하게 되고 따라서 가수분해와 응축이 균일하게 일어나지 못함으로써 젖음성이 나빠지고 불균일 코팅이나 균열 등이 발생하는 것으로 여겨진다.

3.2. 조성에 따른 겔의 겔화 시간 변화

Table 4는 용액 조성 변화에 따른 겔화 완료시간을 나타낸 것이다.

TEOS : DMF : CH₃OH : HCl = 1 : 0.8 : 2 : 0.05 몰의 조건하에서 증류수의 첨가량을 2 몰에서 4 몰로 증가시킨 H-series 용액과 TEOS : DMF : CH₃OH : HCl = 1 : 2 : 2 : 0.05 몰의 조건하에서 증류수의 첨가량을 4 몰에서 10 몰로 증가시킨 DH-series 용액의 겔화 완료시간을 고찰한 것으로, 증류수의 첨가량이 증가할수록 겔화 완료시간이 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 다른 연구자의 결과와 상치되는데, 아다치¹³⁾ 등의 보고에 의하면 1 몰의 원료물질(TEOS)에 대하여 증류수가 최소 2 몰부터, 최대 30 몰 이상까지 혼합되는 것으로 보고하였고, 겔은 가수분해에 의하여 겔이 되기 때문에 물의 함량이 많을수록 겔화 완료시간이 빨라진다고 보고하였다. 또한, 완전 가수분해 및 축중합에 필요한 이론적인 물의 양은 4 몰이므로, 그 부근에서 겔화 완료시간이 가장 짧고 그 이상에서는 거의 일정할 것이라고 생각한 것과 본 실험의 결과는 상이하였다. 이것은 과잉의 물이 첨가(상대적인 DMF 양은 감소) 되었을 경우에는 반응 사이트(site)의 말단기 사이의 접촉이 용이하지 않게 되어 분자들의 고분자화 즉, 축중합 반응이 지연됨으로써 겔화 시간이 장기화되는 것으로 여겨진다.^{13,14)}

TEOS : CH₃OH : H₂O : HCl = 1 : 2 : 4 : 0.05 몰의 조건하에서 DMF의 첨가량을 0.8 몰에서 2 몰로 증가시킨 H2와 DH1 용액의 경우에는 건조조절제 첨가량이 많아질수록 겔화 완료시간이 감소하였다. DMF는 용액의 균일한 혼합을 도와주는 역할을 하므로 가수분해 반응을 촉진시켜 겔화 시간을 단축시키는 것으로 생각된다. 또한, 기공 크기를 증가시키고 기공 분포를 일정하고 균일하게

하여 박막의 균열 발생을 억제한다.^{8,9)}

메탄올 첨가량 변화에 따르는 겔화 시간을 알아보기 위하여, TEOS : DMF : H₂O : HCl = 1 : 2 : 4 : 0.05의 조성에 메탄올을 0.8 몰에서 20 몰까지 변화시킨 M-series 용액에 대해 조사하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 메탄올 양이 증가함에 따라 겔화 완료시간이 감소하여 8 몰일 때(M5 용액) 가장 짧은 142 시간이었고, 메탄올 양이 20 몰일 때는(M6 용액) 다시 증가하여 176 시간이 되었다.

3.3. 박막의 결정구조 및 건조 겔의 열분석

Fig. 3은 DH2 용액으로 코팅한 박막을 각각 60, 100, 150°C에서 1 시간 건조하고, 0.6°C/min로 매우 천천히 승온하여 500°C에서 1 시간 소결한 후, 관찰한 X선 회절 분석 결과로 코팅된 박막은 비정질 상태임을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 DH2 용액을 상온에서 겔화 시킨 후, 상의 형성과 분해과정에 따른 시편의 중량 및 열량변화를 TGA/DSC로 관찰한 결과이다.

Fig. 4(a)는 TGA 분석 결과로 대략 74%의 중량감소가 열분해 과정에서 일어났으며, 상온에서 100°C까지 급격한 중량감소가 나타났고, 250°C 부근에서 열분해가 대부분 종료되었다. Fig. 4(b)는 DSC 분석 결과로 각각의 경우 60°C 부근에서 미세한 흡열피크가 나타났고, 120~150°C 사이에서 비교적 넓고 큰 흡열피크가 있는 후, 180~200°C 부근에서 아주 작은 흡열피크가 관찰되었다. 이와 같은 흡열피크는 각각 메탄올, 증류수, DMF의 증발

Table 4. The Dependence of Gelation Time on the Solution Compositions

Sample code	Gelation Time(h)	Sample code	Gelation Time(h)
H1	196	M2	161
H2	205	M3	156
DH1	165	M4	150
DH2	212	M5	142
M1	177	M6	176

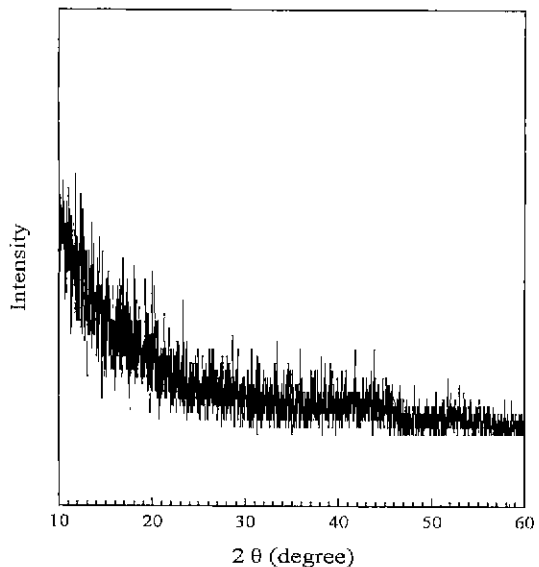


Fig. 3. XRD pattern of silica film sintered at 500°C for 1 h in air; solution DH2.

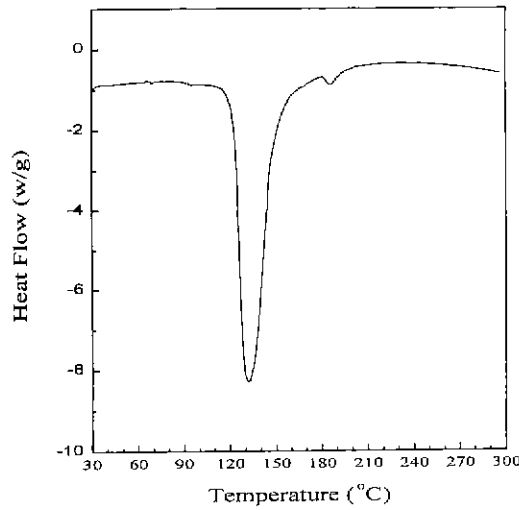
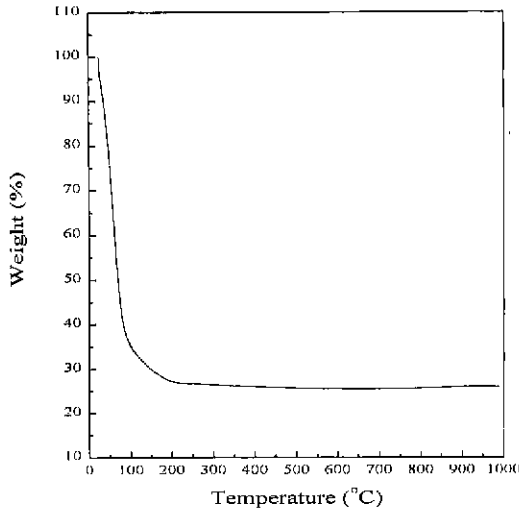


Fig. 4. TGA/DSC curves of silica film prepared with DH2 solution: (a) TGA curve and (b) DSC curve.

과 TEOS의 분해에 의한 것으로 보이며, 메탄올, 증류수, DMF과 TEOS의 끓는점이 각각 65, 100, 153, 165.5°C인 것과 일치하는 결과이다.

3.4. 겔화 시간을 이용한 박막의 두께 조절

Fig. 5는 TEOS:DMF:CH₃OH:HCl=1:2:2:0.05 몰의 조건하에서 증류수의 첨가량을 4 몰과 10 몰로 조절 한 DH1과 DH2 용액의 점도 변화를 나타낸 것으로 용액의 반응 시간이 증가함에 따라 점도가 점진적으로 증가하다가 겔화 정도(겔화 시간 대비 반응시간)가 80% 정도에

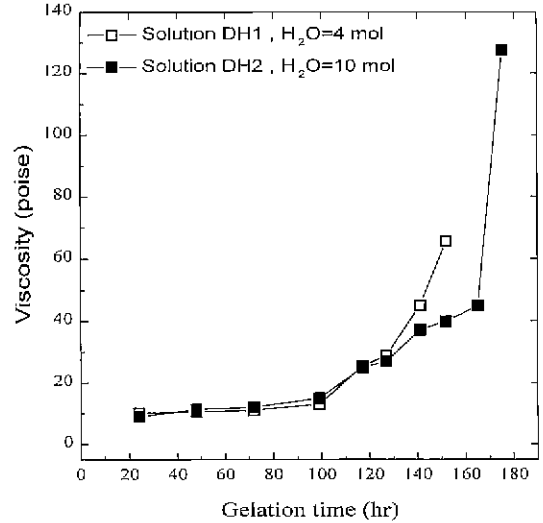


Fig. 5. Viscosity change of solutions with reaction time (after mixing) at room temperature.

도달하였을 때 용액의 점도는 급격하게 증가하였다. 원료 물질인 TEOS는 약 520 sec⁻¹ shear rate 에서 6.0 포아즈 (poise), CH₃OH는 8.6 포아즈로 메탄올이 점도가 더 높았다.

용액의 점도가 변하면 코팅되는 박막의 두께는 어떻게 변하는지 확인하기 위하여 교반 시간에 따라 알파-스텝으로 두께를 측정하였다. Fig. 6은 TEOS:DMF:CH₃OH:HCl=1:2:2:0.05에 증류수가 각각 4, 10 몰로 혼합한 DH1과 DH2 용액의 겔화 정도에 따르는 박막의 두께변화를 나타낸 것이다.

그림에서와 같이 겔화 정도가 진행됨에 따라 코팅된 박막의 두께는 증가하며, 임계시점 이상에서는 급격하게 증가된 것을 볼 수 있으며, DH1 용액으로 코팅한 박막의 경우에는 300~780 nm, DH2 용액으로 코팅한 박막의 경우에는 220~450 nm까지 변화하였다. 표면조도는 박막의 두께가 400 nm일 때까지는 roughness average가 2~5 nm 내외이었으나, 박막의 두께가 500 nm에서는 10 nm로 증가하였고, 그 이상의 두께에서는 급격하게 증가하여 800 nm 부근에서는 수 백 nm가 되었다. 이것은 가수분해가 TEOS의 OR 그룹이 OH로 바뀌고, 다시 OH가 떨어져 나가 M-O-M 형태로 변하는 과정으로 반응이 어느 임계 시점을 지나면 급속하게 일어남을 알 수 있다. 이 결과는 용액의 반응 시간에 따른 점도 변화가 80% 이상 시점부터 급속하게 일어나는 것과 일치하는 결과이다.

3.5. 조성변화에 따른 박막 특성 변화

TEOS:DMF:H₂O:HCl=1:2:4:0.05 몰에 메탄올을 0.8에서 20 몰까지 조성을 변화시킨 M-series 겔로

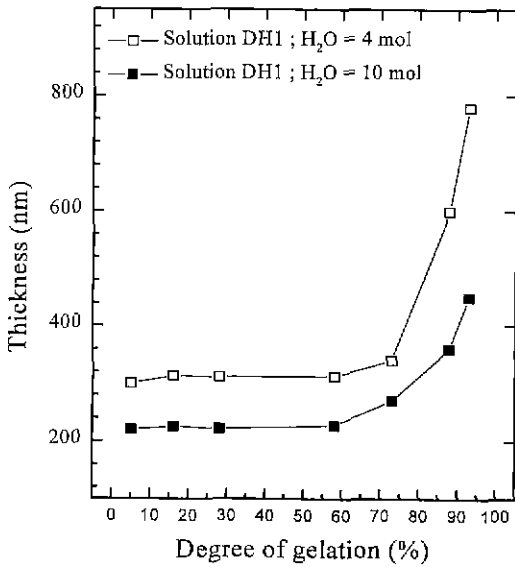


Fig. 6. Thickness variation of silica films as a function of the degree of gelation in DH-series solutions.

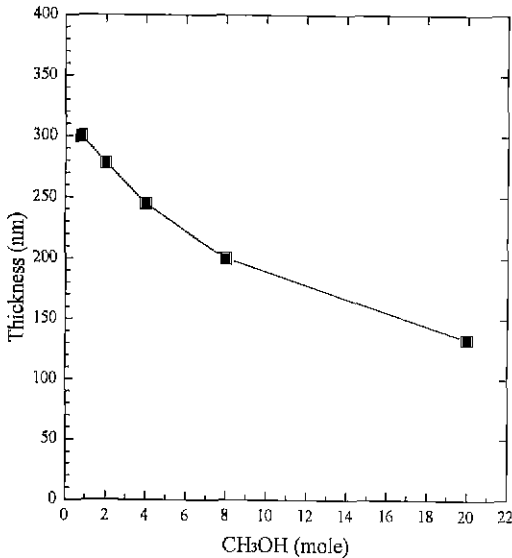
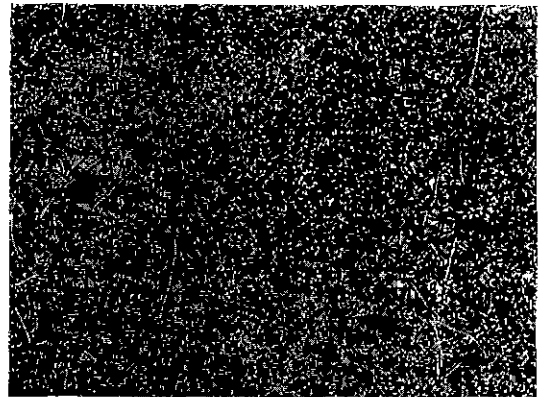


Fig. 7. Thickness variation of silica films prepared with M-series solutions and sintered at 500°C for 1 h.

코팅한 박막의 두께변화, 표면 조도 및 박막의 구조를 조사하였다. 이 경우 모든 조성에서 코팅된 박막의 표면 구조는 광학현미경상으로 큰 변화가 없었다.

Fig. 7는 박막의 두께변화를 나타낸 것으로 메탄올의 몰비가 증가할수록 용액의 점도가 감소하여 코팅되는 박막의 두께가 300 nm에서 133 nm로 감소하였다.

시편을 2 mm 폭으로 주사한 형상(profile)에서 구한 두께 표준편차는 메탄올 양이 증가할수록 표면 조도가 개선



(a)



(b)

Fig. 8. Surface morphology of the thin films prepared with (a) H2 (DMF = 0.8 mole) and (b) DH1 (DMF = 2 mole) solutions and sintered at 500°C.

되어 4 몰일 때 5.5 nm 정도의 최소 표준 편차를 나타냈고, 6 몰 이상이 되면 14 nm 이상의 값으로 악화되었다.

Fig 8은 TEOS : CH₃OH : H₂O : HCl = 1 : 2 : 4 : 0.05 몰에 DMF를 0.8 몰(H2 용액)과 2 몰(DH1 용액) 첨가한 조성의 소결 후 박막 구조를 보여주는 광학 현미경 사진이다.

박막 코팅 후 상온 건조 공정까지는 균열 등이 없는 양호한 표면 상태를 유지하였으나, DMF가 0.8 몰 첨가된 H2 용액으로 코팅한 박막은 소결 과정에서 많은 균열이 발생하여 worm-like 구조가 생성되었고, 표면조도가 매우 나빠졌다. 이것은 건조조절제인 DMF의 부족으로 기공의 크기 및 분포가 불균일하게 되고 따라서 국부적인 응력 집중이 일어나기 때문으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 광학적으로 균일하고 산란과 흡수를 극소화한 평면 광도파로 제조에 필요한 소재 기술로서 비

정질 실리카 박막을 단결정 실리콘 기판 위에 코팅하는 공정 기술에 관한 연구를 수행하였다.

박막의 코팅 방법은 다른 소자 제조 공정에 비해 상대적으로 저렴한 졸-겔 법을 활용하였고, 코팅 방법은 제조 공정이 빠르고, 다층 박막 제조가 용이하며, 소량의 원료로도 대면적의 기판을 코팅할 수 있는 스�핀 코팅 법을 사용하였다. 박막 제조용 겔의 최적 조성은 TEOS : DMF : CH₃OH : H₂O : HCl = 1 : 2 : 4 : 4 : 0.05의 몰비 이었다. 용액의 혼합속도는 분당 1 ml 정도가 최적이었다. 코팅된 박막의 두께는 가수분해 시간에 따른 용액의 점도 변화와 용액의 조성에 영향을 받았다. 본 연구에서는 용액의 겔화 시간 및 메탄올 첨가량으로 용액의 점도를 조절함으로써 1 회 코팅으로 200 ~ 780 nm 까지 두께를 조절할 수 있었다.

TEOS : DMF : CH₃OH : H₂O : HCl = 1 : 2 : 8 : 4 : 0.05의 몰비 조성일 때 겔화 시간이 가장 짧았으며, DMF 첨가량이 부족할 경우 박막 표면에 쉽게 균열이 발생하였고, 메탄올 첨가량이 많아질수록 코팅되는 박막의 두께는 얇아졌다. 코팅 후 박막의 건조는 60, 100, 150°C에서 각각 1 시간씩 유지함으로써, 소결은 승온 속도 0.6°C/min, 소결 온도 500°C, 소결 시간 1 시간의 조건으로 실행함으로써 균열이 없는 박막을 성공적으로 제조하였고, X선 회절 분석으로 박막은 비정질임을 확인하였다.

REFERENCES

1. A. J. Bruce, "Ceramic Transactions: Solid State Optical Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**, 685-695 (1994).
2. J. L. Jackel, E. M. Vogel and J. S. Aitchison, "Ion-Exchanged Optical Waveguides for All Optical Switching," *Appl. Opt.*, **29**, 3126-3129 (1990).

3. T. Aoki and Y. Nishimura, "Technical Trends on Electromechanical Devices," *IEICE Trans Electron.*, **E77-C(10)**, 1536-1544 (1994).
4. J. D. Mackenzie, "Applications of The Sol-Gel Process," *J. of Non-Cryst. Solids*, **100**, 162-168 (1988).
5. G. Ti, Z. Wu and M. Sayer, "Preparation of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films by Sol-Gel Process : Electrical, Optical, and Electro-Optic Properties," *J. Appl. Phys.*, **64(5)**, 2717-2724 (1988).
6. W. H. Stockmayer, "Theory of Molecular Size Distribution and Gel Formation in Branched-Chain Polymers," *J. Chem. Phys.*, **11**, 45-55 (1943).
7. G. Yi, M. Sayer, "Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films," *Ceramic Bull.* **70(7)**, 1173-1179 (1991).
8. E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, "Sol-Gel Processing of Silica," *J. of Non-Cryst. Solids*, **87**, 185-198 (1986).
9. P. Mezza, J. Phalippou and R. Semperre, "Sol-Gel Derived Porous Silica Films," *J. of Non-Cryst. Solids*, **243**, 75-79 (1999).
10. L. C. Klein, *Sol-Gel Optics : Processing and Applications*, Kluwer Academic Publisher, 1994, pp. 147-158.
11. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., 1990, pp. 407-425.
12. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., 1990, pp. 453-509.
13. T. Adachi and S. Sakka, "The Role of N, N-Dimethylformamide, A DCCA. In The Formation of Silica Gel Monoliths by Sol-Gel Method," *J. of Non-Cryst. Solids*, **99**, 118-128 (1988).
14. G. OrceI, L. Hench, I. Jonas I. Artaki and T. Zead, "Effect of Formamide Additive on the Chemistry of Silica Sol-Gel," *J. of Non-Cryst. Solids*, **105**, 223-231 (1988).