

졸-겔법에 의한 Au 미립자 분산 ZrO₂ 박막의 제조와 특성

이승민[†] · 문종수

경남대학교 신소재공학부

(2003년 4월 18일 접수; 2003년 4월 18일 승인)

Fabrication and Properties of Au Fine Particles Doped ZrO₂ Thin Films by the Sol-gel Method

Seung-Min Lee[†] and Chong-Soo Mun

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received April 18, 2003; Accepted April 18, 2003)

초 록

금 미립자를 ZrO₂ 중에 분산시켜 비선형광학재료, 선택흡수막 및 투과막 등 새로운 기능성 재료로 활용하기 위하여 Au/ZrO₂ 나노복합체 박막을 제조하였다. 담-코팅법에 의해 제조한 박막을 열처리한 후 그 특성을 엑스선 회절분석, 분광분석, 주사탐침현미경 및 전자현미경 등을 이용하여 조사하였다. Au/ZrO₂ 박막은 150 nm의 두께를 보였으며, 박막의 표면에 분산된 금 미립자의 크기는 15~35 nm였으며, 표면거칠기는 약 1.06 nm로 막질이 우수하였다. 그리고 가시광선 영역인 600~650 nm의 파장범위에서 금 미립자의 플라즈마 공명에 의한 흡수 피크를 나타내어 비선형광학성을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Nanocomposite of Au doped ZrO₂ films was prepared, which could be used as non-linear optic materials, selective absorption and transmission films. After heat treatment of prepared thin film by dip-coating method, the characteristics were investigated by X-ray diffraction, UV-VIS Spectrometer, Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscope (SEM). Film thickness was about 150 nm, the Au particle size was 15~35 nm. The thin film had a smooth surface roughness about 1.06 nm. Nonlinearity optics was found that films showed absorption peak at 600~650 nm visible region by plasma resonance of Au metal particles.

Key words : Sol-gel, ZrO₂ thin film, Dip-coating, Au particle, Nonlinearity

1. 서 론

순도가 높은 고품위의 기능성 박막의 필요성이 요구되면서 산업 전 분야에 걸쳐 졸-겔법을 응용하려는 연구도 함께 진행되어 왔다. 기판 위에 박막을 입히는 방법으로는 졸-겔법, 스퍼터링법(sputtering), evaporating법 등이 사용되고 있다. 이 중 evaporating법 및 sputtering법은 진공을 유지해야만 하고 대면적 코팅이 어려우며, 제조단가가 높은 단점이 있다. 하지만 졸-겔 코팅방법은 원료물질이 액체상태에서 혼합되므로 고순도의 균질한 코팅막을 얻을 수 있으며, 박막형성온도가 낮고, 스퍼터링이나 화학증착법(CVD) 등에 비해서 상대적으로 넓은 면적의 기판 위에 코팅이 가능하며, 진공의 유지가 필요 없으므로 장치가 간단하고, 유지비용이 적게 드는 장점을 가지고

있다.¹⁻⁵⁾

ZrO₂는 화학적 안정성, 기계적 강도 및 알칼리 저항성이 우수한 특성을 가지므로 유리 위에 박막을 형성하여 일반유리가 갖는 단점을 극복할 수 있을 것으로 예측된다.⁶⁾

졸-겔법으로 ZrO₂ 박막을 제조할 때에는 사용되는 지르코늄 알콕사이드가 대기중의 수분에 매우 민감하여 침전이 생기는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위하여 건조 질소 분위기에서 졸을 제조하는 방법을 이용하거나, 킬레이팅 에이전트를 첨가하여 대기중에서 안정한 졸을 제조하는 방법이 시도되고 있다. 일반적으로 킬레이팅 에이전트는 금속 알콕사이드와 쉽게 반응하여 수분에 대해 안정한 구조인 metal complex를 형성하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 따라서 지르코늄 알콕사이드에 킬레이팅 에이전트를 첨가함으로써 대기중에서도 안정한 코팅용 졸을 제조할 수 있으리라 예상할 수 있다. 특히 금속미립자를 분산시킨 산화물 박막은 높은 3차 비선형 광학효과, 선택적인 광흡수와 반사성, 그리고 촉매 효과 때문에 많은 관심을

[†]Corresponding author : Seung-Min Lee
E-mail : yarra22@hanmail.net
Tel : +82-55-249-2693 Fax : +82-55-248-5033

끝고 이 방면의 연구가 수행되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

그러므로 본 실험에서는 경제적인 면에서 박막 형성에 유리한 졸-겔 코팅방법으로 금 미립자를 ZrO₂ 중에 분산시켜 비선형 광학재료, 선택 흡수막 및 투과막 등의 새로운 기능성 재료로 이용이 기대되는 Au/ZrO₂ 나노복합체 박막을 제조하여 막 두께, 박막표면에 분산시킨 입자의 크기와 형상, 열처리 후의 X-선 회절분석, 분광분석 및 전자현미경 관찰등을 측정하여 특성을 조사 분석하는데 연구의 목적을 두었다.

2. 실험방법

본 실험에서 코팅용액 제조시 사용한 출발 원료는 Zirconium Butoxide(Zr(OC₄H₉)₄)이고, 가수분해에 있어서 물(H₂O)은 증류수, 촉매로는 Nitric Acid(HNO₃)를 사용했으며, 알콜용매는 Butanol(C₄H₉OH), 대기 중에서 안정한 졸을 합성하기 위하여 킬레이팅 에이전트로 Ethylacetoacetate (EAcAc), 그리고 금 미립자 공급을 위하여 Tetrachloroauric (III)(HAuCl₄)를 사용하였다. Fig. 1과 같은 순서로 실험을 행하였으며, 코팅용액 제조를 위한 사용원료의 조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타난 조성으로 반응은 각각 먼저 용매인 부탄올의 일부와 킬레이팅에이전트인 Ethylacetoacetate (EAcAc)에 금속알콕시이드를 가하여 교반기로 서서히 교반하였다. 이 용액에 물을 천천히 적하하고 상온에서 계속 교반시킨 후 나머지 용매와 HAuCl₄를 용해시킨 용액을 첨가하고 여기에 HNO₃ 촉매를 첨가하여 혼합하였다. 반응액은 보라색의 반투명 용액이 된다. 이 후 점도가 일정해질 때까지 약 3시간동안 교반을 계속하면서 가수분해와 중·축합반응을 행하였다. 교반이 끝난 용액에 실리카 유리를 기판으로 하여 딥-코팅법으로 코팅을 하였다. 실리카 유리 기판을 코팅용액에 침전시키고 인상속도 (withdrawl speed) 3 cm/min으로 제조하였다. 코팅막을 고착시키기 위한 열처리는 보통 300~500°C가 좋으며, 본 실험에서는 500°C에서 10분간 행하였다. 용액이 겔화되기 전에 가수분해 반응이 완료된 용액을 사용하여 용액의 점도가 시간의 경과에 따라 어떻게 변화하는지 조사하기 위해 일정 시간대 별로 점도계(Model Brookfield DV-II+)를 사용하여 점도측정을 행하였다. 온도를 달리하였을 때 박막 속에 생성된 ZrO₂ 결정의 결정상을 동정하고, 박막 표면에서의 금 미립자의 거동을 관찰하기 위하여 여러 단계의 열처리를 행한 후 엑스선 회절장치(XRD, Philips PW 1821)를 사용하여 Cu- α , 40 kV, 30 mA, Step size 0.04의 측정조건으로 2 θ 는 10~80° 범위에서 X-선 회절분석을

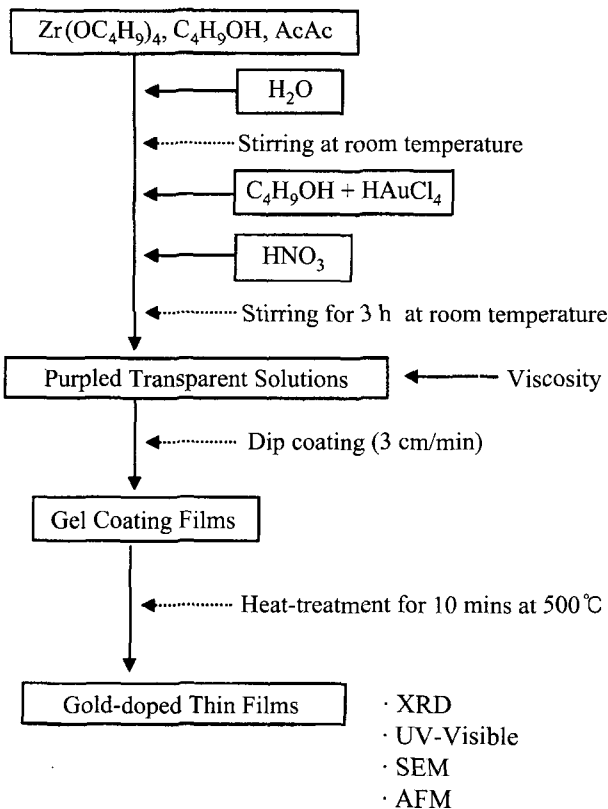


Fig. 1. Process for preparation of Au particles doped ZrO₂ films.

Table 1. Compositions of Reaction Solutions (Molar Ratio)

Solution	Comp.	Zr(OC ₄ H ₉) ₄	H ₂ O	HNO ₃	C ₄ H ₉ OH	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	HAuCl ₄
A					2		
B		1	2	0.03	4	1	0.025
C					8		
D					2		
E		1	4	0.03	4	1	0.025
F					8		
G					2		
H		1	8	0.03	4	1	0.025
I					8		

행하였다. 횡수별로 코팅한 박막의 광흡수도와 투과율은 300~800 nm의 범위에서 UV-VIS Spectrometer(UV-Visible, Shimadzu, UV-1201)를 사용하여 측정했다. 조성별 박막표면에서의 금 미립자의 형태와 입자의 크기 등 미세구조를 확인하기 위하여 전계 방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi, S-450)을 사용하여 관찰하였다. 그리고 시편표면의 삼차원 형상을 관찰하고 거칠기 등을 측정하기 위해 원자간력 현미경(AFM, Atomic Force Microscope)으로 관찰을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가수분해반응과 점도 측정

Table 1의 조성으로 혼합용액을 가수분해하여 얻은 졸의 점도 변화를 시간의 경과에 따라 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전 조성영역에서 투명한 졸이 생성되었으며, 상당한 시간이 경과하여도 졸은 안정한 상태를 유지하였다.

Fig. 2에서 관찰할 수 있는 바와 같이 일정시간 경과 후의 용액의 점도는 시간의 경과에 별로 영향을 받지 않았다. 하지만 가수분해 반응에 사용한 물의 양이 비교적 많은 H, I 조성의 용액은 점도가 상대적으로 높았는데, 이러한 결과는 가수분해반응에 있어서 사용한 물의 양이 많기 때문에 가수분해 속도가 빨라 중합체의 생성속도가 증가하기 때문이라고 생각된다.¹¹⁾ 그 외의 거의 모든 조성의 용액의 점도는 4~5 cP 정도였으며 48시간 후의 점도의 증가도 그다지 높지 않았다. 이는 가수분해 반응시 사용한 용매 C₄H₉OH의 양이 상대적으로 많아 가수분해 후 중합반응이 늦어지기 때문이라고 판단된다. 일반적으로 점도가 이와 같은 범위에서 시간에 따라 큰 변화가 일어나지 않을 경우, 박막의 코팅조건에 알맞은 안정한 용액으로 사용할 수 있으므로 이 용액은 비선형 광학 박막의

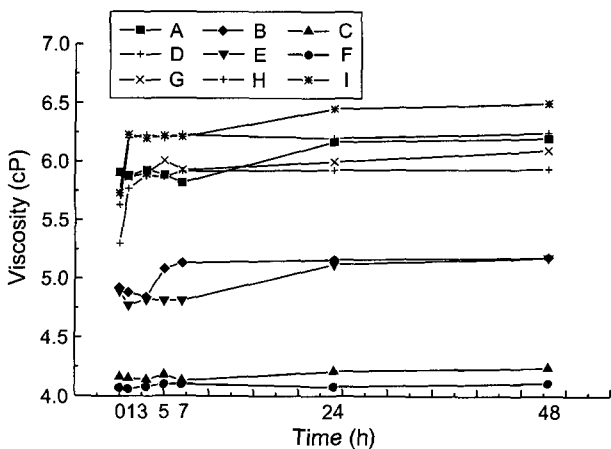


Fig. 2. Changes of the solution's viscosity after hydrolysis reaction according to various times(h).

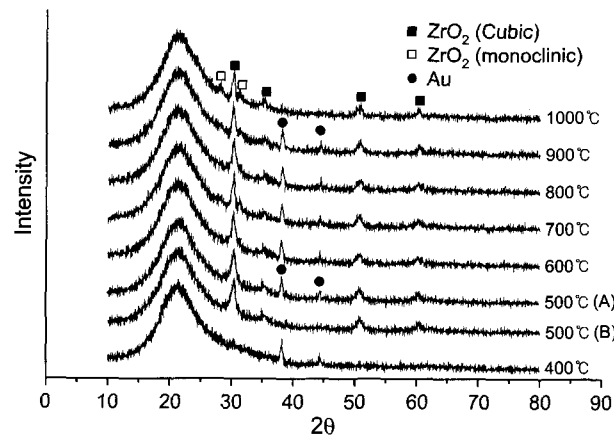


Fig. 3. XRD patterns of Au particle doped ZrO₂ thin films heat-treated at various temperatures.

제조에 있어서 매우 경제적인 방법인 딥-코팅법에 적합한 것으로 알려지고 있다.¹²⁾

따라서 여러 가지 조성으로 제조한 용액들 중에서 기판에 딥-코팅할 때 균질한 코팅에 가장 알맞은 조성인 F 용액을 선택하여 박막의 제조와 여러 가지 특성을 측정하는데 사용하는 용액으로 선정하였다. 이 조성의 용액으로 1~2회 코팅할 때까지는 옅은 초록색을 띠고 있었으나 횡수를 반복할수록 진한 초록색을 띠었다.

3.2. 엑스선 회절분석

Fig. 3은 코팅한 박막을 각각의 온도에서 열처리를 한 후 엑스선 회절분석을 행한 결과이다. 400°C에서 열처리한 XRD 피크에서는 Au에 의한 피크만이 보이지만 500°C에서는 큐빅(Cubic) ZrO₂ 피크를 관찰할 수 있었다. 이는 졸-겔법에서 400~500°C의 낮은 온도범위에서 큐빅(Cubic) 또는 테트라고널(tetragonal)상의 ZrO₂를 제조할 수 있다고 알려진 결과와 일치한다.^{13,14)} 900°C까지의 온도에서는 38.2°와 44.4°에서 Au 특유의 회절피크를 관찰할 수 있었지만, 1000°C에서는 아주 약한 피크가 관찰되었다. 이는 열처리온도가 1000°C로 상당히 높아 Au가 박막 표면에 노출되어 있어서 Au의 용융온도인 1063°C 보다 낮은 온도에서 용융 휘발되어 Au 입자에 의한 피크가 측정되지 않는 것으로 판단된다. 그리고 A와 B는 Au를 첨가시킨 박막과 Au를 첨가시키지 않은 ZrO₂ 박막을 500°C에서 각각 열처리한 XRD 피크를 나타낸다. A의 피크에서는 Au에 의한 피크를 확인할 수 있었지만, B의 피크에서는 Au에 의한 피크를 관찰할 수 없는데, 이 결과는 SEM 사진에서 확인되어진다.

3.3. 자외선-가시광선 분광분석

박막의 흡수율 측정을 위해 1회에서 5회까지 코팅횡수를 다르게 하여 300~800 nm의 범위에서 자외선-가시광선

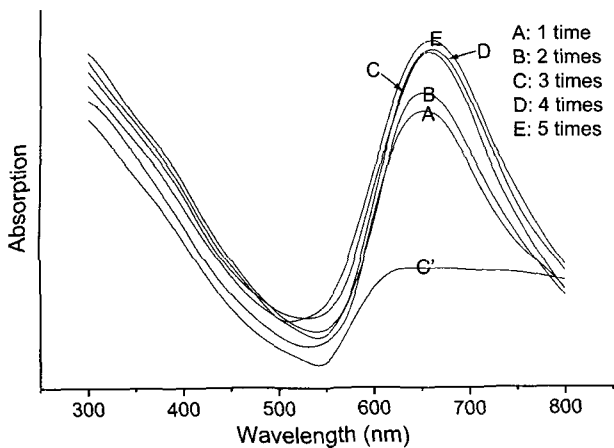


Fig. 4. UV-VIS absorption spectra of ZrO_2 thin films prepared with several coating times.

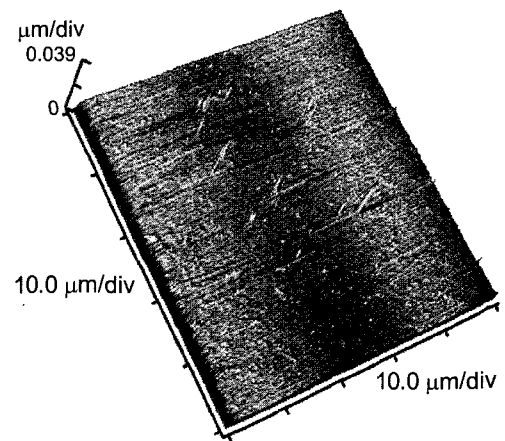
분광분석을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 관찰할 수 있는 바와 같이 가시광선 영역의 650 nm 부근에서 금 미립자의 표면 플라즈마 공명(Surface Plasma Resonance, SPR)에 의한 높은 비선형광학특성을 나타내는 흡수 피크를¹⁵⁻¹⁷⁾ 관찰할 수 있었다. 그러나 Au를 첨가시키지 않고 3회 코팅한 ZrO_2 코팅막(C)의 분광분석 그래프에서는 금 미립자의 표면 플라즈마 공명에 의한 흡수 피크를 관찰할 수 없었다. 그리고 코팅횟수를 증가할수록 적외선 파장 영역으로 피크가 이동하는 red shift 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 금 미립자의 굴절률과 유전상수 값의 증가로 인한 것으로 보이며,¹⁸⁾ 이는 Lambert-Beer's 법칙, 즉, “광흡수는 매질의 길이와 농도에 비례한다”는 이론과 일치하고 있다.

3.4. 원자력간 현미경 관찰

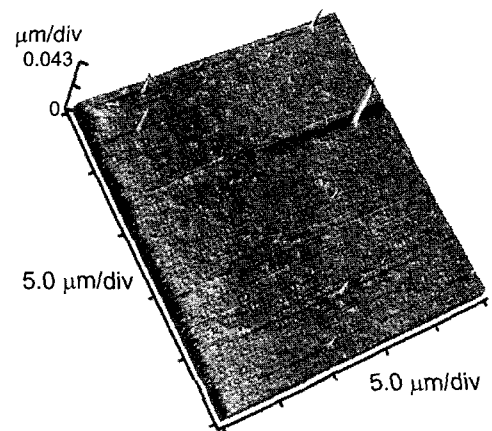
Fig. 5는 Au를 분산시킨 ZrO_2 박막을 $500^\circ C$ 에서 열처리하여 원자력간 현미경을 관찰한 결과이다. 주사속도(Scan rate)를 0.5 Hz $50 \mu m$ 사이즈, 0.7 Hz $25 \mu m$ 사이즈, 0.9 Hz $10 \mu m$ 사이즈로 표면의 거칠기를 관찰한 결과 각각 1.49 nm, 1.10 nm, 0.59 nm를 나타내었다. 장범위에서 단범위로 갈수록 표면의 거칠기가 점점 작아지는 것을 알 수 있는데 이러한 결과로부터 표면상태가 균일하면서 막질이 매우 우수한 것으로 확인할 수 있다.

3.5. 전자현미경 관찰

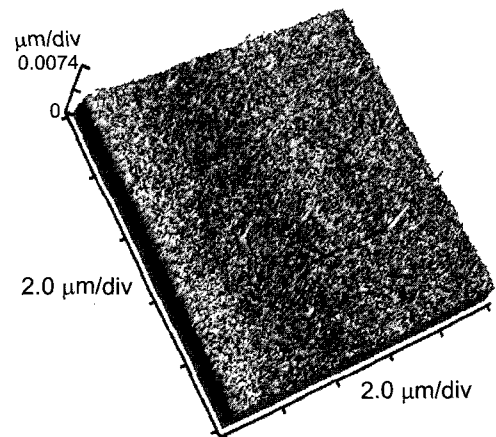
Fig. 6은 각각 Au를 첨가시키지 않은 용액(a)과 Au를 첨가시킨 용액(b)으로 박막을 제조하여 $500^\circ C$ 에서 10분 동안 열처리를 한 박막의 표면 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 결과이다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 Au를 첨가시키지 않은 용액으로 코팅한 박막 표면에서는 Au 입자를 관찰할 수 없지만, Au를 첨가시킨 용액으로 코팅한 박막의 경우에는 박막 표면에 구형의 Au 입자들이 넓게



(a) Scan rate 0.5 Hz $50 \mu m$ size



(b) Scan rate 0.7 Hz $25 \mu m$ size



(c) Scan rate 0.9 Hz $10 \mu m$ size

Fig. 5. AFM topography of the ZrO_2 thin films heat-treated at $500^\circ C$ for 10 min.

분포되어 있음을 확인할 수 있다. 이 Au 입자들은 엑스선 회절 분석을 통해 확인할 수 있다. 그리고 모든 형상이 구에 가까우며 전체적인 크기도 약 15-38 nm로 작았다. 이는 Kozuka 등¹⁹⁾이 입자의 크기가 작을수록 그리고 형태가

4. 결 론

Zr(OC₄H₉)₄의 가수분해용액에 Au를 첨가하여 졸-겔법에 의해 코팅용액을 제조하고, 딥-코팅 방법을 이용하여 금 미립자를 분산시킨 ZrO₂ 박막을 제조한 후 여러 가지 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지르코늄 알콕시이드를 부탄올로 희석시킨 용액에 킬레이팅 에이전트로 EAcAc(Ethylacetoacetate)를 사용하여 대기중에서 안정한 지르코니아 졸을 합성할 수 있었으며, 코팅용액의 조성은 Zr(OC₄H₉)₄: H₂O : C₄H₉OH : CH₃COCH₂COCH₃ : HAuCl₄ = 1 : 4 : 8 : 1 : 0.025의 몰 비로 제조하였을 때 가장 투명하고 균일한 용액을 얻을 수 있었다.
2. 제조된 박막의 결정은 큐빅(Cubic)이며, (1:1:1)면과 (2:0:0)면에 나타난 2θ=38.2°와 44.4°에서 금 특유의 회절피크를 확인할 수 있었다.
3. 광흡수 스펙트럼의 650 nm 부근에서 금 미립자의 표면플라즈마 공명에 의한 흡수 피크가 관찰되어 비선형 광학성을 확인할 수 있었다.
4. 제조된 박막의 표면 거칠기는 약 1.06 nm 내외로 박질이 우수하였다.
5. 박막 표면에 분산된 Au 입자의 크기는 약 15~35 nm 정도이며, 박막 두께는 약 100 nm였다.

감사의 글

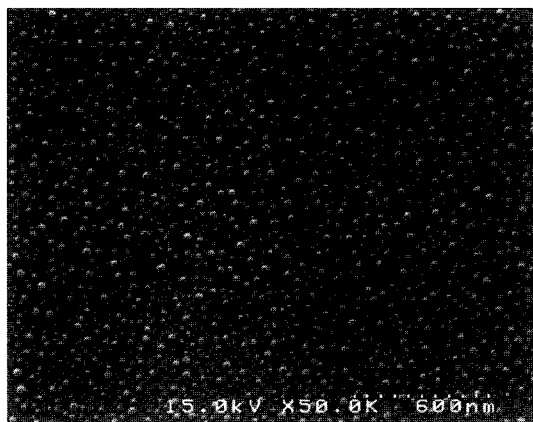
이 논문은 2002학년도 경남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. J. Bruce, "Ceramic Transactions; Solid State Optical Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, **28** 685-95 (1994).
2. J. L. Jackel, E. M. Vogel, and J. S. Aitchison, "Ion-Exchanged Optical Waveguides for all Optical Switching," *Appl. Opt.*, **29** 3126-29 (1990).
3. T. Aoki and Y. Nishimura, "Technical Trends on Electro-mechanical Devices," *IEICE Trans Electron.*, **E77-C** [10] 1536-44 (1994).
4. J. D. Machenzie, "Applications of the Sol-gel Process," *J. Non-Cryst. Solids.*, **100** 162-68 (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] 2717-24 (1988).
6. B. H. Kim and K. H. J. Namkung, "Fabrication of Sol-gel Derived Antireflective Thin Films of SiO₂-ZrO₂ System," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **32** [5] 617-25 (1995).
7. K. Yamada, T. Y. Chow, T. Horihata, and M. Nagata, "A Low Temperature Synthesis of Zirconium Oxide Coating Using Chelating Agents," *J. Non-Cryst. Solids*, **100** 316-20 (1988).
8. D. Ricard, P. Roussignol, and C. Flytzanis, "Surface-Medi-



(a) The thin film doped non Au



(b) The thin film doped Au

Fig. 6. SEM micrographs of thin film.

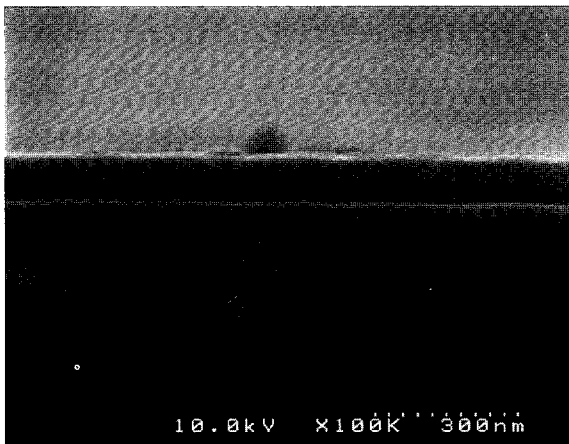


Fig. 7. Thickness of the ZrO₂ thin film.

구형일수록 높은 표면 플라즈마 공명을 유발한다고 발표한 결과와 일치한다. 그리고 자외선-가시광선 분광분석 그래프에서의 높은 비선형 광학특성을 나타내는 흡수피크는 이 구형의 금 미립자에 의한 것으로 사료된다. Fig. 7은 박막의 두께를 나타낸 사진이다. 500°C에서 10분간 열처리 후 코팅한 막의 두께는 약 100 nm 두께를 나타내었다.

- ated Enhancement of Optical Conjugation in Metal Colloids," *Opt. Lett.*, **10** 511-13 (1985).
9. Klien, Lisa C, "Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes," *Noyes Publications*, 50-53 (1988).
 10. J. Papp, H. S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, "Titanium(IV) Oxide Photocatalysts with Palladium," *Chem. Mater.*, **5** 284-88 (1993).
 11. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Hydrolysis and Condensation," *Sol-gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-gel Process.*, Academic Press, New York, 97-228 (1993).
 12. C.-S. Mun, "Science of Sol-gel," Kyungnam University press, 109-29 (1998).
 13. A. Atta, P. K. Biswas, and D. Ganguli, "Preparation and Properties of Zirconia Coatings Form Aquo-organic Solutions of Zirconyl Chloride Octahydrate," *Thin Solid Films* **197** 187-93 (1991).
 14. S. Jana and P. K. Biwawa, "Charcterization of Oxygen Deficiency and Trivalent Zirconium in Sol-gel Derived Zirconia Films," *Materials Lett.*, **30** 53-8 (1997).
 15. P. Innocenzi and K. Urabe, "Microstructural Characterization of Gold-doped Silica-titania Sol-gel Films," *Thin Solid Films*, **279** 23-8 (1996).
 16. B. Kutsch and H. Schmidt, "Investigations of the Electronic Structure of Nanoscaled Gold-colloids in Sol-gel Coatings," *J. of Non-Crystalline Solids*, **217** 143-54 (1997).
 17. H. Kozuka and S. Sakka, "Control of Optical Properties of Gel-derived Oxide Coation Films Containing Fine Metal Particles," *J. of Sol-gel Sci. and Tech.*, **2** 741-44 (1994).
 18. H. Kozuka, G. Zhao, and S. Sakka, "Preparation of Ag/TiO₂ Composite Films by the Sol-gel Method," *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **72** [2] 209-24 (1994).
 19. H. Kozuka, Sol-gel Optics IV, SPIE, 304-14 (1997).