

## 실리콘알콕사이드의 합성기술과 응용

노재성 · 양현수 · 조헌영 · 조태웅

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과  
(1993년 3월 19일 접수)

### Preparation and Application of Silicon alkoxide

Jae-Seong Rho, Hyun-Soo Yang, Heon-Young Cho, and Tae-Woong Cho

Dept. of Fine Chemicals Engineering and Chemistry  
College of Engineering, Chungnam National University  
(Received March 19, 1993)

**요 약 :** 실리콘알콕사이드는 실리카섬유와 박막재료 및 각종 세라믹스의 합성원료로서 필수적인 물질이 되었으며, 최근에는 16 MD램 이상의 초고도 전자제품의 VLSI용 박막 원료로 각광을 받게 되면서 그 중요성이 더한층 강조되고 있다. 따라서 본 논문에서는 실리콘알콕사이드의 각종 합성방법과 반응기구 및 응용분야 등을 요약 정리하고, 실리콘알콕사이드 합성에 관한 본 연구팀의 연구결과 및 문제점을 간략하게 소개하였다.

**Abstract:** Silicon alkoxides are used as a raw materials of silica fibers, coating films and fine ceramics. Specially, the alkoxides have been confirmed the best raw material for VLSI thin film of computers in recent years. Because, the impotence of silicon alkoxides are increasing more and more now a days. And so, in this report the synthetic methods, reaction mechanism, application fields of silicon alkoxides are summarized. Also, the results of our research and technical problems of silicon alkoxide preparation are introduced briefly.

### 1. 서 론

실리콘알콕사이드는 1846년 Ebelmen(Annaken, 1846, 57,331)이 4염화실리콘과 에탄올로부터 TEOS (Tetra Ethoxy Ortho Silicate)를 합성하여 세계에 최초로 소개하였으며[1, 2], 1920년 이후에는 D. C. Bradley[1,3-7]와 R. C. Mehrotra 등[8-12]이 실리콘알콕사이드를 비롯한 각종 금속알콕사이드의 물성 및 반응기구 등에 관한 많은 연구를 하였다. 그 후 실리콘알콕사이드는 주로 화학합성용 시약 혹은 촉매 등으로 사용되었을 뿐, 공업적으로 그다지 뚜렷한 주목을 끌지 못하였다.

그러나 1970년대에 들어서면서 금속알콕사이드를

사용하는 졸-겔법에 의한 요업재료의 합성방법이(1) 다성분계에서 화학적인 균일성이 증가되며(2) 비표면적이 큰 겔 혹은 입자를 생성할 수 있고(3) 분쇄나 가압단계가 없으므로 상대적으로 높은 화학적 순도를 유지할 수 있으며(4) 단순한 용액으로부터 상대적으로 용이하게 섬유, 입자, 도막 등을 만들 수 있는 여러 가지 장점이 있으므로, 미국·일본을 비롯한 선진국에서 세라믹스 분야에 각종 금속알콕사이드를 이용하는 연구가 활발하게 진행되었다[13].

특히, 1970년대 초반에 Dislich[14]가 실리콘알콕사이드로부터 저온에서 3차원망목구조를 갖는 다성분계 유리제조에 관한 연구를 발표하면서, TEOS는 졸-겔법에 의한 실리카섬유, 광섬유, 각종 세라믹스

등의 합성원료로써 필수적인 물질이 되었으며[15, 16], 최근에는 TEOS가 16MD램 이상의 초고도 전자제품의 VLSI 디바이스용 절연막 형성재료로 가장 우수함이 인정되는 등[17], 광화학재료는 물론 각종 정밀요업재료의 원료로써 실리콘알콕사이드의 중요성은 더한층 강조되고 있다[18-22].

그러나 국내에서는 최근 몇몇 금속알콕사이드의 응용기술에 관한 연구만이 일부 진행되고 있을 뿐, 아직까지 금속알콕사이드의 합성기술에 관한 연구는 거의 발표된 바 없으며, 모든 금속알콕사이드를 전량 수입하여 사용하고 있는 실정이다.

따라서 본문에서는 각종 금속알콕사이드 중에서 가장 대량으로 이용되고 있는 실리콘알콕사이드의 합성방법과 반응기구 및 문제점 등을 중심으로 요약 정리하고, 아울러서 실리콘알콕사이드 합성에 관한 본 연구팀의 연구결과 및 실리콘알콕사이드의 응용분야도 간략하게 소개하고자 한다.

## 2. 실리콘알콕사이드의 합성방법

D. C. Bradley[6]와 R. C. Mehrotra 등[12]에 의하면, 금속알콕사이드 합성방법의 선택은 일반적으로 관련된 금속의 전기양성도와 알코올의 특성에 의해서 결정되며, 지금까지 알려진 실리콘알콕사이드의 합성방법은 다음과 같이 요약된다.

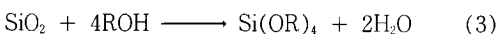
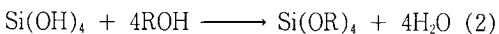
### 2.1. 알코올과 실리콘의 반응



알칼리금속 또는 알칼리토금속과 같이 강한 전기적 양성을 띠는 원소만이 이러한 반응이 일어나며, 마그네슘, 베릴륨, 알루미늄 등과 같이 전기양성도가 약간 적은 금속들은 iodine, mercury chloride, iodide 등과 같은 촉매하에서 상기한 반응이 진행된다.

R. C. Mehrotra[12]는 최근 알칼리금속염을 촉매로 사용하여 실리콘 분말과 에탄올을 직접반응 시켜서 실리콘알콕사이드를 합성하는데 성공하였다고 보고하였다.

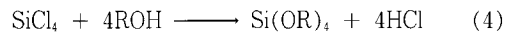
### 2.2. 실리콘산화물 혹은 산화물과 알코올의 반응



R. C. Mehrotra[12]와 Hiromichi Okamura 등[23]에 의하면, 상기와 같은 방법에서 실리콘 알콕사이드의 수율을 향상시키기 위해서는 반응과정에서 생성되는 알코올을 벤젠 혹은 톨루엔 등과 같은 유기용매를 사용하여 공비물을 만들어서 제거해야만 하며, 반응의 정도와 생성물의 특성은 때때로 알코올의 끓는점과 분기도 및 용매에 의해서 좌우된다고 하였다.

## 2.3. 실리콘할로겐화물과 알코올의 반응

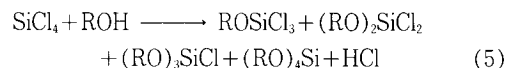
### 2.3.1. 직접반응



실리콘알콕사이드를 합성하는 가장 고전적이고 범용적으로 사용되는 방법으로, 불활성가스의 도입이나 환류방법에 의해서 반응계로부터 HCl를 제거시킴으로써 반응을 완결시킬 수 있다.

J. R. Wright 등[24]에 의하면, 1차알코올은 4염화실리콘과 직접반응에서 과잉 알코올을 사용하면 tetraalkoxysilane이 쉽게 얻어지며, 2차알코올 또한 염화실리콘과의 직접반응에 의해서 실리콘알콕사이드를 합성하는 것이 가장 좋지만, 1차알코올에서와는 달리 마지막 염소원소의 치환이 상당히 늦으므로 산흡수제를 사용하여 치환속도를 증가시키는 것이 좋다고 발표하였다.

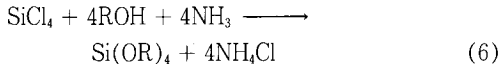
J. R. Wright 등[24]은 또한 tetrachlorosilane과 알코올의 몰비 및 구조에 의해서 다음 각 반응생성물의 농도가 좌우되며, 1차알코올과 2차알코올은 부반응이 없이 쉽게 반응하고, 직쇄상 1차알코올은  $-15^\circ\text{C}$ 에서도 어느 한 종의 생성물에 치우침이 없이 4가지 치환물질 모두가 생성된다고 발표하였다.



### 보기 1 : $\text{Si}(\text{OP}^i)_4$ 의 제조

Hiromichi Okamura와 H. Kent Bowen[23]는  $0^\circ\text{C}$ 에서 사염화실리콘(18g)을 이소프로판올(39.4g)에서 서서히 가한다. 격렬한 반응이 일어나면서 염화수소가 방출된다. 반응을 완결하고 염화수소를 완전히 제거하기 위하여 약 2시간 동안 용액에 건조한 질소가스를 통과시킨다. 과잉의 이소프로판올과 나머지 염화수소는 실온에서 12시간 동안 감압하에서 증발시켜서 제거한다. 진공증류(b.p.  $74^\circ\text{C}/13\text{mmHg}$ )한 최종 생성물은 16.6g(수율 59%)가 된다.

## 2.3.2. 암모니아를 HCl 흡수제로 사용하는 방법

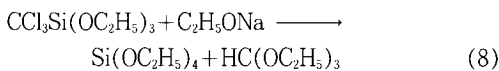
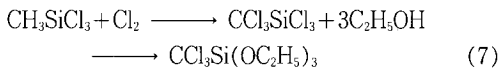


염소이온의 치환반응이 완전히 일어나지 않는 알콕사이드를 상업적인 생산을 하고자 할때 가장 유용하며, 암모니아나 피리딘 등이 HCl의 흡수제로 종종 사용된다. 이러한 반응에 의해서 형성된 고체 염화암모늄은 벤젠으로 세척한 다음 증류하여 제거한다. 따라서 탄화수소에 용해되지 않는 금속알콕사이드 합성시에는 암모니아 방법을 사용할수 없다고 R. J. Speer[25]는 지적하였다.

그리고 Hiromichi Okamura와 H. Kent Bowen[23]은 이와같은 합성방법이 성공적으로 수행되기 위해서는 절대적으로 무수조건(건조된 용매, 알코올, 암모니아 가스)이 요구되며, 실험실규모의 합성에서는 triethylamine이 다루기가 편리하므로 암모니아 가스 대용으로 사용해도 좋다고 제안하였다.

보기 2 : 피리딘을 HCl 흡수제로 사용한 TEOS의 합성

C. Tamborski와 H. W. Post[26]는 피리딘을 HCl 흡수제로 사용하고 무수알코올 286g을 1시간에 걸쳐서 주입하여, 다음과 같은 반응으로부터 실리콘알콕사이드를 합성하였다.

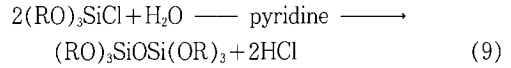


그러나 Miner 등[4]은 4염화실리콘, 피리딘, 3차 알코올로 알콕사이드를 합성한 결과  $\text{Si}(\text{OR})_4$ 는 얻지를 못하고,  $\text{SiCl}_3 \cdot \text{OR}$ ,  $\text{SiCl}_2 \cdot (\text{OR})_2$ ,  $\text{SiCl} \cdot (\text{OR})_3$ 만을 얻었다고 발표하였으며, 또한 J. Franklinn Hyde와 James W. Curry[27]는 피리딘 존재하에서 t-butyl alcohol과 4염화실리콘을 반응시키면, silicon tetra t-butoxide를 얻을 수 있는 것이 아니라, di 혹은 Tri-t-butoxy-chlorosilane이 얻어진다고 발표하였다.

보기 3 : 피리딘 존재하에서 헥사알콕시디실록산의 합성

J. R. Wright[24] 등은 또한 피리딘 존재하에서

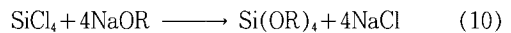
Trialkoxychlorosilane의 가수분해에 의해서 헥사알콕시디실록산을 합성하였으며, 디실록산의 수율은 반응온도에 좌우되고, 반응온도 50°C에서 최대수율을 얻는다고 발표하였다.



보기 4 :  $\text{NH}_3$ 가 함유된  $\text{C}_6\text{H}_6$ 에서 ROH와  $\text{SiF}_4$ 의 반응

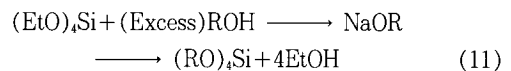
A. A. Ennan 등[28]은  $\text{NH}_3$ 가 함유된  $\text{C}_6\text{H}_6$ 에서 과잉의 ROH와  $\text{SiF}_4$ 를 70-5°C로 반응시켜서, 53-63%의  $\text{Si}(\text{OR})_4$ (여기서 R=Pr, iso-Pr, Bu, iso-Bu, n-C<sub>3</sub>H<sub>11</sub>)을 얻었으며, 이때  $\text{SiF}_4$ - $\text{NH}_3$ 의 비는 3:4로 하였다.

## 2.3.3. 나트륨알콕사이드를 사용하는 방법



Hiromichi Okamura와 H. Kent Bowen[23]에 의하면, 이와같은 반응은 벤젠 혹은 톨루엔과 같은 불활성 용매와 과잉의 알코올을 사용하여 실행해야 하며, J. S. Jennings[29]은 4염화실리콘과 에탄올을 반응시키면 즉시 TEOS가 얻어지지만, 4염화티타늄은 에탄올과 직접반응하지 않기 때문에 sodium ethoxide와 반응시켜서 테트라에톡시티타늄을 얻는다고 지적하였다.

한편, J. R. Wright 등[24]은 다음과 같은 반응도 만족스럽게 진행되지만, 이 반응은 4번째 에톡시기의 치환이 늦게 일어나므로 tetra-chlorosilane의 알코올 분해반응에 의한 실리콘알콕사이드 합성방법보다 못하다. 그러나 tetra-benzyloxysilane를 제조하기 위한 유일한 방법이라고 주장하였다.



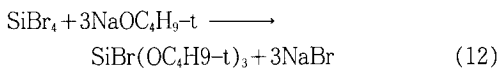
보기 5 : 나트륨알콕사이드를 사용한 실리콘알콕사이드의 합성

Klippert[27]는 나트륨알콕사이드와 4불화실리콘과 반응을 시켜서 TEOS를 얻었다. Fluorine 가스가 없는 TEOS의 수율을 높이기 위해서는 약간 과잉의 나트륨알콕사이드를 사용해야 하며, 상당기간 동안 환류반응시키는 것이 필요하다고 지적하였다.

### 보기 6 : sodium-t-butoxide에 의한 tetra-t-butoxysilane의 합성

Backer와 Klasen[27]은 4염화실리콘과 과잉의 sodium-t-butoxide를 석유에테르 존재하에서 170°C에서 15시간 동안 환류반응시켜서 tri-t-butoxy chlorosilane를 합성하였다.

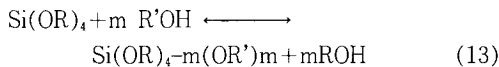
또한 H. Breederveld 등[30]은 4브롬화실리콘과 sodium-t-butoxide를 70°C, 석유에테르 존재하에서 반응시켜서 다음 반응식에서와 같이 tri-t-butoxy-bromosilane을 합성한 다음, 이 화합물을 과잉의 sodium-t-butoxide 존재하에서 220°C로 가열하여 tetra-t-butoxysilane(수율 37%)를 얻었다.



### 보기 7 : 4염화실리콘 과 sodium phenolates 의 반응

P. D. George 등[31]은 4염화실리콘과 sodium phenolates에 100g 페놀과 500-1000ml의 크실렌을 사용하여 0.5hr 반응시키고, 염화물을 제거하기 위하여 6시간 동안 환류한 다음, 침전물을 여과하고 크실렌을 증류제거하여 약 30% 정도의 수율로 실리콘알콕사이드를 얻었다.

## 2. 4. 간접적인 방법(알코올의 교환반응)



이 방법은 고급알콕사이드 유도체를 합성하는데 유용하지만, 고도로 분기된 알코올의 교환반응은 입체적인 장애 때문에 마지막 단계에서 느리게 진행되며, 생성물은 때때로 혼합알콕사이드가 얻어진다.

D. C. Bradley[6]와 M. Guglielmi [32] 등은 n-alkyl기의 연쇄가 길어질수록 금속알콕사이드의 가수분해성은 감소하며, 알코올의 발수성이 증가함에 따라서 알콕사이드의 가수분해 반응성은 감소하므로, 졸-겔공정에서 알코올 교환반응은 반응성이 다른 알콕사이드와 반응성을 맞추어서 균일한 목적물을 얻고자 사용한다고 지적하였다. 또한 D. F. Peocard 등[33]은 4염화실리콘으로부터 고급실리콘에스터는 합성하는 것 보다 알코올 분해반응에 의해서 고급실리콘에스터를 합성하는 것이 보다 유리하다고 발표하였다.

한편, R. C. Mehrotra[12]는 테트라알콕시실란이 티타늄, 지르코늄, 하프늄 알콕사이드와는 대조적으로

다른 알코올과 쉽게 그들의 알코올기를 교환하지 않는다고 지적하였다. 또한 D. C. Bradely 등[4]도 TEOS로부터 알코올 교환반응에 의해서 3차알콕사이드를 합성하려고 시도하였는데 성공하지 못하였으며, 이와 같이 테트라-3차알콕사이드가 합성되지 않는 이유는 실리콘 원자의 반경이 작기 때문이라고 설명하였다.

그러나 M. Guglielmi 등[19]은 1988년 실리콘알콕사이드의 알코올 분해반응은 일반적으로 늦게 일어나며, 산 혹은 염기가 촉매작용을 한다. 그리고 L. W. Kelts 등은 실리콘테트라메톡사이드(TMOS)와 에탄올의 반응을 연구하였으며, C. J. Brinker는 실리콘테트라에톡사이드(TEOS)와 프로판올의 반응을 연구하였다고 발표하였다.

Hiromichi Okamura와 H. Kent Bowen[23]에 의하면 알코올분해반응은  $S_N2$ 반응으로 추측되며, 따라서 이러한 합성방법에서는 반응속도와 가역반응성, 부반응성이 중요한 역할을 하게 되고, 반응을 완결시키기 위해서는 반응에 의해서 생성되는 알코올을 계속적으로 제거할 필요가 있다. 또한 R. C. Mehrotra [10]는 이와같은 증류조작에서 다음과 같은 장점 때문에 벤젠이 종종 사용된다고 발표하였다.

1) 반응 완결을 위한 고급알코올의 과잉량이 가장 적게 요구된다.

2) 반응시에 생성되는 저급알코올을 보다 낮은 온도에서 연속적으로 제거할 수가 있으므로 부반응을 최소화할 수 있다.

3) 분기된 알코올을 사용할 때에 수율저하를 야기하는 알킬염화물 및 물과 같은 부산물의 생성을 피할 수 있다.

4) 일정조성을 지닌 혼합알콕사이드를 얻을 수 있다.

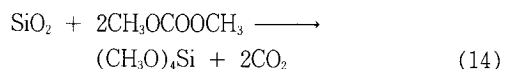
## 2. 5. 기타방법

### 2. 5. 1. Silicon sulphide와 알코올의 반응

R. C. Mehrotra[9]는 silicon sulphide와 알코올의 반응에 의해서 실리콘알콕사이드의 합성하였다.

### 2. 5. 2. 실리카겔로부터 TEOS의 합성

최근 小野嘉次 등[34]은 실리카겔(고체)에 촉매를 담지시키고, 500-600K에서 탄산디메틸(기체)을 통과시켜서 간단히 TMOS를 얻었다.



이 방법은 지금까지 다량의 전력을 소비하여 제조하는 실리콘 금속 혹은 실리콘할로겐화물을 사용하여 실리콘알콕사이드를 제조하는 방법에 비하여 에너지 소비성이 극히 적고, 염소 혹은 4염화규소와 같은 부식성 물질을 사용하지 않으며, 환경적으로도 무해한 물질만 사용하므로 큰 장점이 있다.

특히, 이 방법은 왕겨재와 같이 SiO<sub>2</sub>의 순도가 낮은 실리카 원료로부터 쉽게 실리콘알콕사이드를 얻을 수 있으므로, 장차 이 합성방법이 많이 이용될 것으로 기대된다.

3. 실리콘알콕사이드의 합성 반응기구

지금까지 실리콘알콕사이드의 합성반응 메카니즘은 주로 실리콘염화물과 알코올의 반응을 중심으로 연구되었다. 그러므로 실리콘염화물의 염소치환반응기구를 중심으로 정리하면 다음과 같다.

C. Sanchez 등[36]은 알코올에 대한 금속염화물의 반응성은 금속의 전기양성도가 증가함에 따라서 감소하며, 실리콘과 같이 전기음성도가 강한 원소들은 알콕시그룹에 의해서 할로겐이 완전히 치환되면서 chloride의 용매분해가 일어나므로, SiCl<sub>4</sub>는 EtOH와의 반응에 의해서 염소가 완전히 치환된 단분자성 Si(OEt)<sub>4</sub>로 전환된다고 지적하였다.

또한 Sidwick[12]는 이러한 반응은 초기에 알코올의 배위가 일어나고 다음에 염화수소가 제거된다고 주장하였다.

한편, D. C. Bradley 등[1]에 의하면, 이와같은 금속알콕사이드의 배위착물 형성과 전자 재배치 가능성은 fractional positive charge(δ<sup>+</sup>M), 원자반경(r<sub>M</sub>)과 금속 M의 최대공유결합성에 의해서 영향을 받는다. 즉 δ<sup>+</sup>M의 증가는 전자의 재배치를 용이하게 하는 반면, 원자반경의 증가와 최대공유결합성의 증가는 반대 효과가 있다.

구체적으로 몇몇 금속염화물과 알코올과의 반응으로부터 금속알콕사이드의 반응성을 계산해 보면 다음과 같다[1,5].

전기음성도의 차 : Si-Cl 1.2, Ti-Cl 1.4, Zr-Cl 1.4  
 δ<sup>+</sup>M값은 M-Cl결합의 이온결합성(%)과 원자 M과 Cl의 전기음성도 차와의 관계로부터 근사적으로 계산된다.

근사적으로 계산된 δ<sup>+</sup>Si=1.2e, δ<sup>+</sup>Ti=δ<sup>+</sup>Zr=1.6e  
 금속의 원자반경 : rSi 1.17 ; rTi 1.36 ; rZr 1.48 ; rTh 1.65

M-Cl 결합형성에너지 : Si-Cl 85.8Kcals, Ti-Cl 97.0Kcals, Zr-Cl 116.9 Kcals, Th-Cl 140Kcals

이온결합 해리에너지는 ((이온화에너지+M-Cl 결합형성에너지)-염소의 전자 친화력)에 의해서 근사적으로 계산할 수 있다.

이온화에너지 - Si 186.6 Kcals, Ti 156.9 Kcals, Zr 159.4 Kcals,

염소의 전자 친화력 - 86 Kcals

따라서 이온화결합에너지(이온결합해리에너지) : Si-Cl 186.9 Kcals, Ti-Cl 167.9 Kcals, Zr-Cl 190.3 Kcals

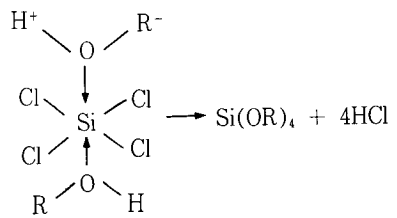
그러므로 4염화실리콘이 알코올과 반응할 때에는 배위에너지가 Si-Cl과 O-H결합을 해리시키는데 충분하므로 알코올에 의한 염소의 치환반응이 일어난다. 또한 R. C. Mehrotra[8]는 이와같은 이유 때문에 다른 금속알콕사이드와는 달리 TEOS는 HCl과 반응하지 않는다고 발표하였다.

한편, D. C. Bradely 등[5]에 의하면 실리콘, 티타늄, 지르코늄, 토륨 등의 염화물과 알코올의 반응성은 가설적인 반응성 함수 RM=δ<sup>+</sup>/rM<sup>4</sup>와 관계가 있으며, 강한 electron-releasing 알킬기를 가지고 있는 알코올이나 3차알코올과 반응시키면 alkyl chloride와 물을 형성하는 2차적인 반응이 수반된다.

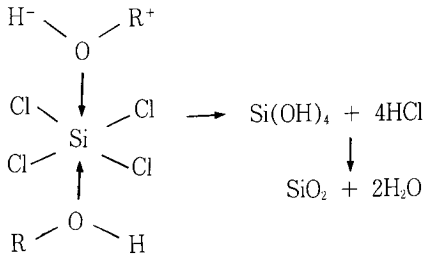
또한, Dudley Ridge와 Margaret Todd[35]는 4염화실리콘과 알코올의 직접반응에 의한 실리콘알콕사이드의 합성에서 강한 +I 혹은 -I 유도기를 가지고 있는 알코올들이 가장 격렬히 반응하며, n-알코올을 사용하였을 시에는 탄소연쇄가 증가함에 따라서 반응성이 감소한다. 그리고 이와같은 반응성의 차이는 다음과 같은 2가지 형태의 반응기구에 설명이 가능하다고 제시하였다.

즉, 실리콘 원자에 비공유전자쌍이 추가되면 전자 밀도가 증가하고, 실리콘-할로겐 결합이 약화된다.

그러므로 -I유도기를 지닌 알코올(ethylene chlorohydrin)은 반응기구(1)과 같이 반응하므로 실리카



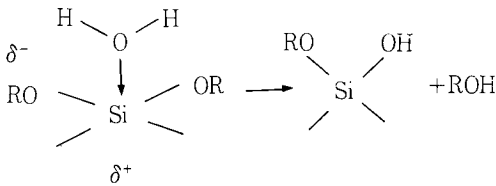
반응기구 (1)



반응기구 (2)

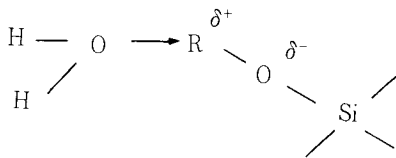
가 침전되지 않는다. 그러나 +I유도기를 지닌 알코올(tert-butyl alcohol)은 반응기구(2)와 같이 반응하게 되므로 반응과정중에서 실리카 분말이 생성되게 된다. 한편, 일반 알코올에서는 2가지 반응기구 모두에 의해서 실리콘알콕사이드 합성반응이 진행되며, 메틸기가 특히 강력하게 작용하는 알코올에서는 반응기구(2)가 지배적이 되므로 실리카분말이 형성되지만, 탄소연쇄가 증가하면 반응기구(1)에 의해서 반응이 진행되므로 실리카 분말의 형성이 감소한다.

또한, -I 유도기나 비반응성 치환기를 지닌 ortho-silicate는 실리콘 원자의 전자밀도가 적게 되므로 물분자의 비공유전자쌍에 의한 공격을 쉽게 받아서 반응기구(3)에서와 같이 알코올과 폴리머를 형성한다.



반응기구 (3)

그러나 +I 유도기를 지닌 실리콘알콕사이드가 습기에 노출되면, 물 분자중의 산소가 실리콘 원자를 공격하는 것이 아니라 반응기구(4)에서와 같이 탄소



반응기구 (4)

원자를 공격하여 -OH기가 붙은 실리케이트와 알코올을 형성시킨다. 이때 Si-O 결합이 C-O 결합 보다

강하며 탄소는 4배위 이상을 할 수 없으므로 R-O결합이 보다 쉽게 파열된다.

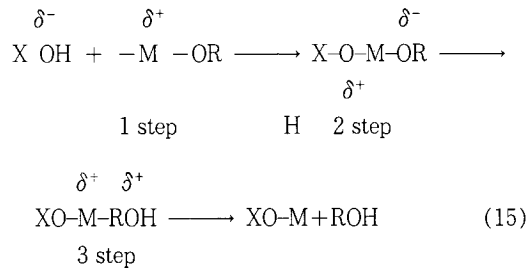
#### 4. 실리콘알콕사이드의 반응성

일반적으로 금속알콕사이드는 전기음성적인 알콕시 그룹이 존재하므로 금속원자가 친핵성 공격을 아주 쉽게 받게 되므로 반응성이 매우 높으며, 대부분의 금속알콕사이드는 수분, 열, 빛에 극도로 민감하게 반응한다. 또한 금속알콕사이드의 친핵적인 치환반응은 다음과 같이 3단계로 진행된다고 K. S. Mazdiyasi [16]와 C. Sanchez 등[36]은 설명하고 있다.

- 1) 양성으로 하전된 금속원자에 XOH 그룹의 친핵적인 첨가
- 2) 전이상태 M(OR)<sub>n</sub>(XOH) 내에서 들어오는 분자로부터 나가는 알코올시그룹으로의 양성자 전이
- 3) 양성으로 하전된 화학종의 탈리

여기서 X=H면 가수분해반응, X=M이면 축합반응, X=R'면 화학적인 전환반응을 의미한다.

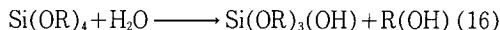
따라서 이와같은 화학반응은 부분하전모델(partial charge model)로 보다 정확하게 설명할 수 있으며,



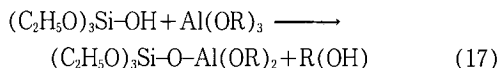
분자가 원자에 결합되었을때 일어나는 전자전이는 주로 원자들간의 전기음성도 차이에 의해서 좌우된다.

여러 가지 금속알콕사이드의 반응성에 관한 연구중에서 특히 TMOS와 TEOS의 가수분해반응과 축합반응은 알콕사이드로부터 정밀요업재료를 제조하는 주반응이므로 지금까지 많은 연구가 진행된 바 있으며, 실리콘알콕사이드의 가수분해반응은 일반적으로 알킬기의 길이가 증가함에 따라서 입체 장애 때문에 반응속도가 감소한다고 M. Guglielmi 등[32]은 지적하였다.

또한, 알루미늄 알콕사이드에 비하여 실리콘알콕사이드의 가수분해반응 속도는 일반적으로 훨씬 늦으며, 물이 불충분하면 다음 반응식에서와 같이 가용성인 실라놀 형태로 부분 가수분해된다.



이와같은 실라놀(예:  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si-OH}$ )은 유기용매에 가용성이며, 다른 금속알콕사이드와 다음 반응식에서 같이 쉽게 반응하여 균일한 혼합물을 형성하므로 고급 mulite등과 같은 정밀요업재료를 금속알콕사이드로부터 쉽게 얻을 수 있다고 B. E. Yoldas[13]는 설명하였다.



실리콘알콕사이드는 또한 글리콜, 에탄올아민, 아세트산, 유기에스터, 할로겐화물 등과 반응하지만 Ti보다 Si에 대한 친핵적 공격이 훨씬 어렵기 때문에 반응이 아주 늦게 진행된다.

## 5. 실리콘알콕사이드의 물성

금속알콕사이드의 독특한 특성과 유용성이 높은 이유는 휘발성이 있으며, 유기용매에 가용성을 나타내는 공유결합성 물질이기 때문이다. 그러나 이와같은 금속알콕사이드의 물성은 알킬기의 크기 및 형태, 원자의 반경, 원자가, 입체화학, 금속의 배위수 등에 의해서 크게 좌우된다[6, 12].

즉, Si-알콕사이드는 실리콘 원자의 크기가 작기 때문에 알콕시기의 연쇄길이와 분기도에 관계없이 단량체로 존재하므로 대기압하에서 증류분리가 가능하다. 또한 실리콘알콕사이드의 휘발성과 점도는 알킬기의 구조에 의한 입체적인 효과 및 알콕사이드 분자의 회합도와 밀접한 관련이 있으며, 중합도가 증가할수록 휘발성은 감소하고 점도는 증가한다고 D. C. Bradely[6] 와 M. Guglielmi 등[32]은 밝혔다.

금속알콕사이드의 분자량 및 회합도는 일반적으로 비점상승법(혹은 빙점강하법)에 의한 분자량결정법이 사용된다. 그러나 빙점강하법은 알콕사이드의 농도가 증가함에 따라 중합도가 크게 나타나고, 벤젠의 비점 부근에서 어느 정도의 휘발성이 있는 금속알콕사이드에는 사용할 수 없는 단점이 있으므로, 알콕사이드의 농도에 무관하게 분자량을 측정할 수 있는 비점상승법이 보편적으로 사용된다.

일반적인 금속알콕사이드의 표면장력은 약 20-28dynes/cm 정도가 되며, TEOS의 전기적(쌍극자) 모멘트 값은 1.10D(이론적인 값-2.11D)가 된다고

Table 1. Physical Properties of the Chemicals Used for Silicon Alkoxides

Chemicals	M. W.	B. P.	M. P.	d
SiCl <sub>4</sub>	169.89	59°	-70°	1.52(d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )
EtOH	46.02	78.5°	-114.1°	0.79(d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )
MeOH	32.04	64.7°	-97.8°	0.79(d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )
TEOS	208.3	169°	-	0.93(d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )
TMOS	152.2	121°	-	1.02(d <sub>4</sub> <sup>20</sup> )

R. C. Mehrotra[9]는 발표하였으며, 시중에서 유통되고 있는 SiCl<sub>4</sub>와 알코올 및 주요 실리콘알콕사이드의 물성은 표 1과 같다.

L. Radonjic 등[20]은 실리콘알콕사이드의 IR spectra에서 1080cm<sup>-1</sup> band는 Si-O 결합의 stretching vibration, 455cm<sup>-1</sup> band는 Si-O와 Si-O-Si 결합 변형의 vibrational mode, 800cm<sup>-1</sup> band는 tetrahedron(SiO<sub>4</sub>)의 링구조와 Si-O-Si 결합의 stretching mode, 3500과 1620cm<sup>-1</sup> band는 각각 하이 드록실기와 물분자의 stretching과 deformation mode, 950cm<sup>-1</sup> band는 Si-O(OH)결합의 stretching mode라고 분석하였다.

## 6. 실리콘알콕사이드의 용도

일반적으로 고온의 열처리 혹은 화학적인 처리에 의해서 요업재료를 얻는 고전적인 방법과 비교하여, 졸-겔법에 의한 무기재료 제조방법은 다음과 같은 장점이 있다[12, 34, 37].

- 1) 고순도의 요업재료 원료를 얻을 수 있다.
  - 2) 글라스 및 다결정 세라믹스를 저온에서 생성한다.
  - 3) 다성분 물질에서 분자크기 수준의 균질성을 쉽게 달성할 수 있다.
  - 4) 독특한 조성의 글라스 및 세라믹스의 조제가 가능하다.
  - 5) 20-50Å 크기의 미세하고 균일한 세라믹스 입자를 합성할 수 있다.
  - 6) 스퍼터링 및 화학기상증착법 보다 요업재료의 코팅 효율이 높다.
  - 7) 단성분계 및 다성분계 정밀요업재료의 필름이나 섬유를 저온에서 쉽게 제작할 수 있다.
  - 8) 세라믹스 제조과정중에 분쇄나 가압단계가 없으므로 상대적으로 높은 화학적 순도를 유지할 수 있다.
- 상기와 같은 일반적인 졸-겔법의 장점에 보다 알콕

사이드법은 특히 출발용액을 사용하여 dipping 혹은 spinning 절차에 의해서 박막을 얻는데 유용하며 [19], 용액으로부터 균일한 무정형 혹은 결정형 입자들의 공침에 의해서 분말을 얻고자 할때 독특한 특징을 지니고 있으므로 [19], 금속알루미늄산화물은 고도의 정밀성을 요구하는 뉴세라믹스 분말 [16, 18], monolithic겔과 박막 등을 만들기 위한 유기 전구체로서 응용성이 많다 [13, 32]. 실리콘알루미늄산화물이 응용되고 있는 주요분야만 간략하게 소개하면 다음과 같다.

### 6. 1. 전자재료분야(초 고순도 TEOS)

1990년 이전까지 반도체 디바이스에 가장 광범위하게 응용되고 있는 SiO<sub>2</sub>막 형성기법은 SiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>계를 원료로한 CVD 방법이였다. 그러나 1983년 이후 디바이스의 고밀도화·미세화에 의한 보다 고품질의 SiO<sub>2</sub>막의 필요가 증가됨에 따라서 TEOS를 원료로 한 CVD SiO<sub>2</sub>막 형성법이 활발하게 검토되었으며, 현재에는 16MDRAM 이상의 전자부품에서는 TEOS가 필수적으로 이용되고 있다. 이와같이 TEOS로 대표되는 알루미늄산화물을 원료로 한 CVD SiO<sub>2</sub> 막형성법이 무기실리콘화합물(SiH<sub>4</sub>)을 원료로 한 방법에 비하여 유리한 점을 前田和夫[17]는 다음과 같이 지적하였다.

- 1) 재료로서의 취급성 및 안전성이 높다.
- 2) 화학적으로 안정하다.
- 3) 원료가 액체이고, 정제에 의해서 고순도화가 가능하다.
- 4) 우수한 박막질의 SiO<sub>2</sub>가 얻어진다.
- 5) SiH<sub>4</sub>를 원료로 한 CVD SiO<sub>2</sub> 막 형성법으로는 0.8μm 이하의 미세한 pattern devise의 응용에 한계가 있다.
- 6) TEOS를 원료로 사용한 700°C 전후에서의 CVD법에 의해서 형성된 SiO<sub>2</sub>막이 극히 우수한 하지 단차피복성(matrix step coverage)을 가지며, 반도체 디바이스의 하지표면 형상에 충실한 막을 형성할 수 있다. 그러나 SiH<sub>4</sub>를 원료로한 방법에서는 하지표면의 요철부분 또는 평면과 측벽부분에서의 성장속도가 다르고, 표면을 충실하게 SiO<sub>2</sub> 막으로 피복하는 것이 불가능하다.

### 6. 2. 고순도·초미립자 세라믹스 원료분야(98-99% Si-알루미늄산화물)

정밀도업재료의 출발물질로서 금속알루미늄산화물을 열분해 하거나 가수분해시키면, 간단하게 500Å 이하

의 submicron 입자(단순 혹은 균질혼합물)를 얻을 수 있으며, 이와같은 입자들은 상대적으로 낮은 온도에서 높은 표면 반응성이 있으므로 이론밀도에 가까운 입자 충전성과 균일하고 미세한 grain size body를 얻을 수 있다. 따라서 고순도·초미립자(30-500Å) 세라믹스 원료를 제조하기 위한 알루미늄산화물 방법은 최근 그 응용범위가 점차로 확대되고 있다고 K. S. Mazdiyasi[14]는 최근 발표하였다.

### 6. 3. monolithic겔 및 기타분야(98-99% Si-알루미늄산화물)

실리콘알루미늄산화물의 가수분해반응과 축합반응을 이용하여 모노리틱 실리콘겔 제조에 관한 연구가 현재 활발하게 진행되고 있으며 [34], 기타 실리콘알루미늄산화물의 주요 사용분야로는 음극을 보호하기 위하여 사용되는 Zn-rich 코팅과 정밀메몰주조(lost wax process)를 위한 결합제 등이 있다 [32].

## 7. 실리콘알루미늄산화물 합성의 금후과제

### 7. 1. 수분제거기술

금속알루미늄산화물 합성시에 일반적으로 요구되는 주의사항은 알루미늄산화물이 물과 매우 민감하게 반응하므로 시약 준비과정에서부터 모든 반응공정을 통하여 수분의 접촉을 철저히 배제하고, 모든 시료물질과 장치를 완전히 건조하는 것이다. 따라서 모든 출발물질은 Karl Fisher 방법에 의해서 수분의 함량을 측정하고, glove box에서 취급할 것을 권장한다 [6, 12].

알루미늄산화물 합성시에 사용되는 알코올 및 각종시료의 일반적인 건조방법은 다음과 같다 [38, 39].

- 1) 메틸알코올과 에틸알코올은 마그네슘알루미늄산화물이나 알루미늄알루미늄산화물로 건조한 다음 분별증류하여 사용한다.
- 2) 이소프로판올과 그보다 고급 알코올들은 calcium hydride를 사용하여 종종 건조한다.
- 3) 벤젠, 톨루엔과 같은 비극성 용매는 나트륨 선상에서 건조시킨 후 증류하여 사용하며, 각종 건조제를 사용하는 방법들도 사용된다.
- 4) M.Guglielmi 등 [32]은 모든 3차알코올을 공비증류에 의해서 건조한 후, fenske helices가 충전된 70cm정도되는 증류관에서 분별증류를 하였다.
- 5) M.Guglielmi 등 [32]은 또한 t-부틸알코올은 생석회로 건조한 후, 나트륨상에서 증류하였으며, 피



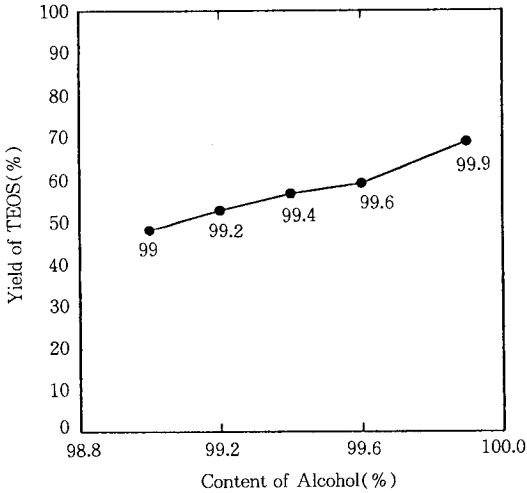


Fig. 1. Yields of TEOS according to the contents of EtOH.

Table 2. Yields of TEOS according to drying methods of EtOH(reagent grade)

알코올의 건조방법	결 과
(1) 시약용 EtOH(순도 : 94.9%)을 그대로 사용	TEOS 미분리
(2) 시약용 EtOH에 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 건조제만 처리한 후, 증류하여 사용	TEOS 미분리
(3) 시약용 EtOH에 K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 실리카겔, 제올라이트를 순차적으로 사용하여 건조한 후, 재증류하여 사용	TEOS 미분리
(4) 벤젠-물-EtOH 3성분계 공비혼합물 형성에 의한 EtOH의 수분제거	EtOH 미분리 (좁은 비점차)
(5) 시약용 EtOH로 제조한 crude TEOS에 벤젠을 첨가하여 TEOS를 증류회수하는 방법	TEOS 미분리

리딘은 BaO상에서 건조한 후 증류하였다.

본 연구팀이 알코올의 수분함량에 따른 TEOS의 수율을 알아보기 위하여, 무수알코올을 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 실리카겔, 제올라이트(흡착능이 강한 순서)를 순차적으로 처리하고 증류한 후, 일정량의 물을 가하면서 TEOS를 합성한 결과는 그림 1과 같이 나타났다.

즉, 물을 전혀 가하지 않은 무수알코올을 사용하였을 경우의 TEOS 수율은 약 70%되나, 물의 함량이 증가함에 따라서 수율은 점차적으로 감소하여, 물의 양이 1.0% 함유되어 있으면 TEOS의 수율은 48% 정도가 되고, 물의 양이 그 이상으로 증가하면 증류에 의해서 TEOS를 분리할 수가 없었다.

또한, 순도가 94.9% 정도되는 시약용 EtOH을 각종 건조 방법에 의해서 건조하여 TEOS를 합성해 본 결과는 표 2와 같이 요약되었다.

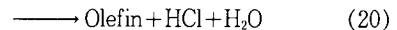
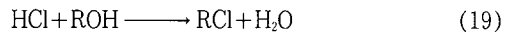
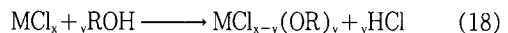
이와같이 실리콘알콕사이드의 수율은 시료의 수분 함량에 따라서 현격하게 좌우되며, 일반적인 건조방법에 의한 알코올의 건조는 실리콘알콕사이드의 수율 향상에 큰 영향을 주지 못함을 알 수 있다. 따라서 시료의 취급을 용이하게 하고, 실리콘알콕사이드의 제조단가를 낮출 수 있는 새로운 알콕사이드의 제조 공정개발이 요구된다.

7.2. 수율향상 기술

일반적으로 4염화실리콘과 알코올의 반응에 의해서 얻을 수 있는 TEOS의 수율은 70% 정도이며, orthosilicate의 수율은 n-propyl과 n-butyl 알코올을 사용하였을 때 가장 증가하며, 반응중에 형성되는 실리카분말은 메탄올을 사용할시에 가장 많고 탄소연쇄가 증가함에 따라서 감소한다[12, 19].

이와같이 금속염화물과 알코올의 직접반응에서 알코올의 구조에 따라서 알콕사이드의 수율이 변하는 현상을 D. C. Bradley[6]는 다음과 같이 설명하였다.

직쇄상 저급 지방족 알코올은 다음 반응식에서와 같이 금속염화물과 반응하여 곧바로 알콕사이드를 형성하지만, 강하게 전자-방출성을 나타내는 3차알코올이 금속염화물과 반응할 경우에는 초기에 금속염화물과 알코올의 반응에 의해서 생성되는 염산과 관련된 부반응에 의해서 수율이 감소된다.



즉, 에스테르반응이나 제거반응에 의해서 물이 형성되고, 이렇게 생성된 물은 생성된 알콕사이드와 가수분해반응과 축합반응을 일으키게 되므로 금속알콕사이드의 수율을 감소시키는 결과를 초래한다.

한편, D. F. Peooard 등[33]은 TMOS 합성시에 메탄올과 4염화실리콘의 몰비에 따라서 수율이 40-60%로 변하며, 이와같이 수율이 낮은 이유는 과잉의 메탄올을 사용함에 따라서 methylorthosilicate와 염화수소가 3상의 공비물(비점 : 69℃)을 형성하거나 과잉의 메탄올이 반응시에 생성되는 염화수소와 반응하여 물을 생성하고, 이와같이 생성된 물은 orthosilicate와 반응하여 polysilicate ester을 만들기 때문이

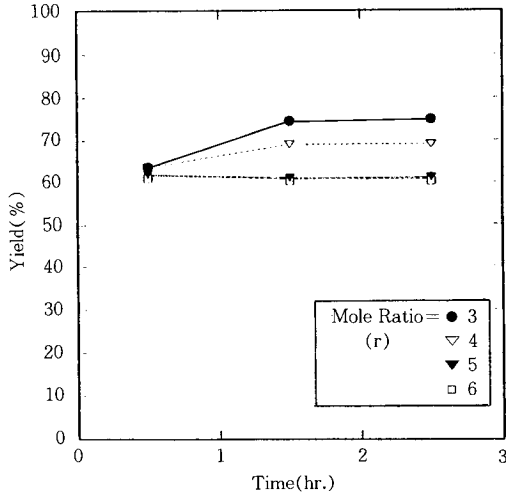


Fig. 2. Yield variations of TMOS for reaction time and mole ratios( $r = \text{MeOH}/\text{SiCl}_4$ ).

라고 설명하였다. 따라서 어름-염 육조에서 약간 과잉량의 메탄올에 신속하게 4염화실리콘을 가하고 즉각적으로 증류분리하면 수율이 약 80%로 향상된다고 보고하였다.

그러나 H. W. Post 등[38]은 1.5몰의 4염화실리콘에 6.65몰의 n-부탄올을 한방울씩 아주 서서히 가하는 방법으로 수율 84.07% 정도의 n-butyl orthosilicate 얻었다고 상반된 보고를 하였다.

또한, F. Augat와 F. Sufraga[40]은  $\text{HSiCl}_3$  또는  $\text{SiCl}_4$ 와 EtOH를 20~35°C에서 2중벽관을 통하여 투입하여 체류시간 30초로 하여 연속적으로 합성하고, 액체 생성물에서 HCl을 제거하기 위하여 70°C로 가열하였을 때  $\text{RSi}(\text{OEt})_3$ (여기서 R = H, Et, Ph, OEt)를 83~95% 정도의 수율로 얻는 방법으로 특허를 획득하였으며, Kalinin은 벤젠을 용매로 사용하면 실리콘알콕사이드의 수율을 61.2% 정도에서 82.5% 정도로 향상시킬 수 있다고 주장하였다.

그러므로 본 연구팀이 표 3에서와 같이  $\text{SiCl}_4$ 와 알코올의 몰비 변화와 반응시간에 따른 TMOS/TEOS의 수율변화를 알아본 결과는 그림 2, 3과 같이 나타났다.

즉, TMOS/TEOS 모두 신속하게 합성되며,  $\text{SiCl}_4$ :알코올의 몰비가 적을수록 알콕사이드의 수율은 증가하고, 몰비 r이 4 이하일 때만이 반응시간 2시간까지 반응시간이 증가함에 따라서 알콕사이드의 수율이 약간씩 증가되는 것으로 나타났다.

TEOS의 수율은 약 65~75%로 TMOS의 수율보다

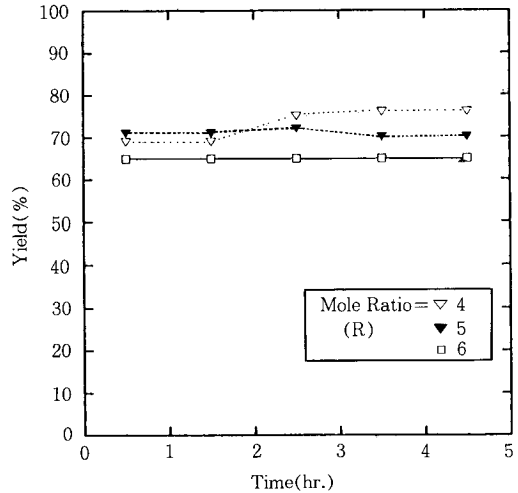


Fig. 3. Yield variations of TEOS for reaction time and mole ratios( $r = \text{EtOH}/\text{SiCl}_4$ ).

Table 3. Mole Ratios of  $\text{SiCl}_4$  against  $\text{CH}_3\text{OH}$  or  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  for TEOS · TMOS Synthesis and Sample Names

TEOS		TMOS	
$\text{SiCl}_4$ :EtOH mole ratio	Sample Name	$\text{SiCl}_4$ :MeOH mole ratio	Sample Name
1 : 3	TE 13	1 : 3	TM 13
1 : 4	TE 14	1 : 4	TM 14
1 : 5	TE 15	1 : 5	TM 15
1 : 6	T3 16	1 : 6	TM 16

약간 높은 것으로 나타났다.

또한, TEOS의 수율을 향상시켜 보고자 TEA (triethylamine)을 HCl 흡수제로 사용하여 실리콘알콕사이드를 합성하였으나 생성물로부터 TEOS를 분리회수할 수 없었으며, 실리콘염화물과 알코올이 너무 격렬하게 반응하므로 실험실 조건하에서는 4염화실리콘의 첨가속도를 증가시키는 방법은 불가능함을 알았다.

### 7.3. 순도향상기술

본 연구팀이 표 3과 같은 조건하에서 합성된 TMOS/TEOS의 순도를 알아보기 위해서 IR분석한 결과는 그림 4, 5와 같이 나타났다.

$\text{SiCl}_4$ :알코올의 몰비가 3인 조건하에서 합성한 알콕사이드는 TMOS/TEOS 표준시료와 다르게 IR의 파장이 650nm 정도되는 부근에서 실리실산으로 추정되는 이상 피크가 형성되는 반면,  $\text{SiCl}_4$ :알코올의

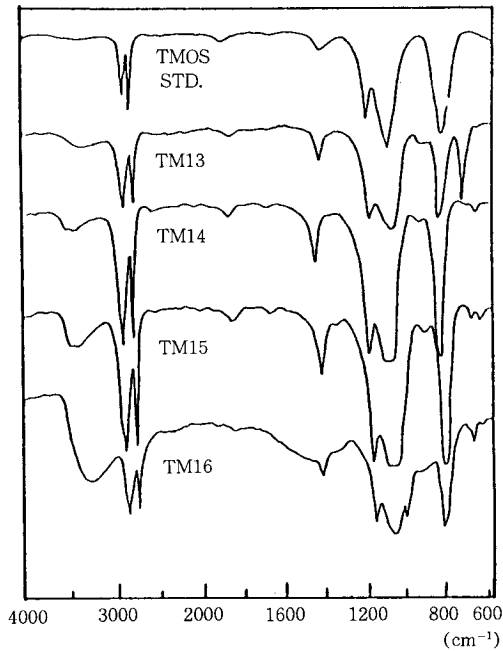


Fig. 4. IR spectra of TMOS synthesized at different mole ratios of MeOH/SiCl<sub>4</sub>.

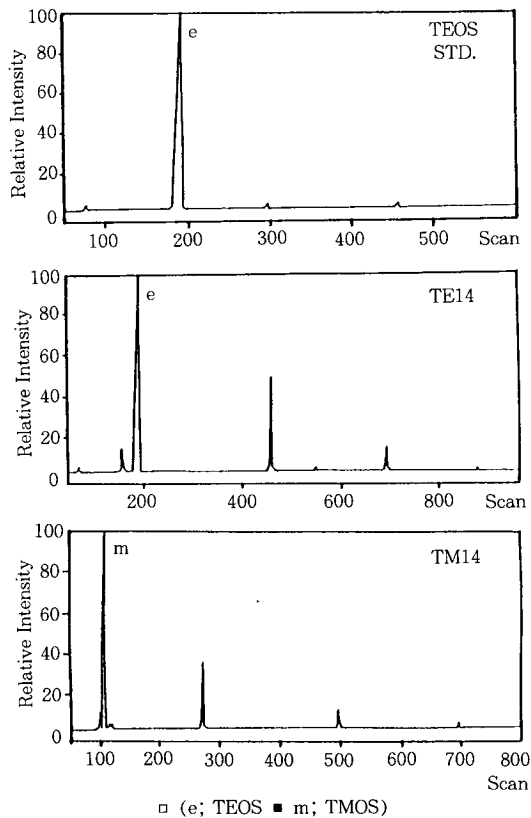


Fig. 6. GC MASS Spectra of TMOS/TEOS synthesized at different mole ratios of alcohol/SiCl<sub>4</sub>.

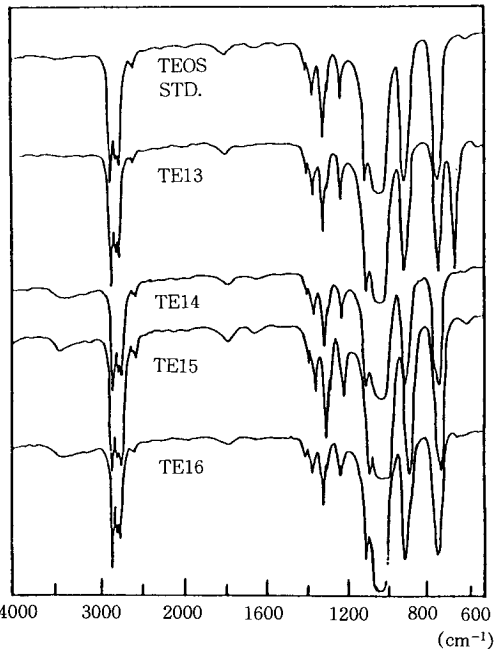
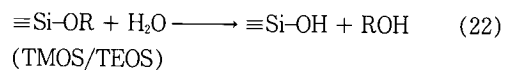
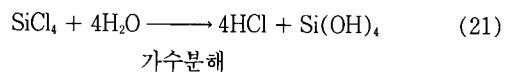


Fig. 5. IR spectra of TEOS synthesized at different mole ratios of EtOH/SiCl<sub>4</sub>.

몰비가 4 이상인 조건하에서 합성된 실리콘알콕사이드의 IR 스펙트럼은 표준시료와 같이 나타남을 볼 수 있다. 따라서 몰비가 4이하인 조건하에서 실리콘알콕사이드를 합성하면 불순물이 다량 혼입됨을 알 수 있다.

또한 몰비 변화에 따라서 합성된 알콕사이드의 불순물을 알아보기 위해서 GC MASS분석한 결과, 합성된 TMOS/TEOS에는 표준시료에는 존재하지 않는 불순물이 있음을 그림 6. 7에 알 수 있었으며, 이러한 불순물들은 다음에서 제시된 화학반응식에서와 같이 수분에 의해서 생성된 실라놀기나 실록산기를 지닌 물질인 것으로 보인다[3, 4, 38].



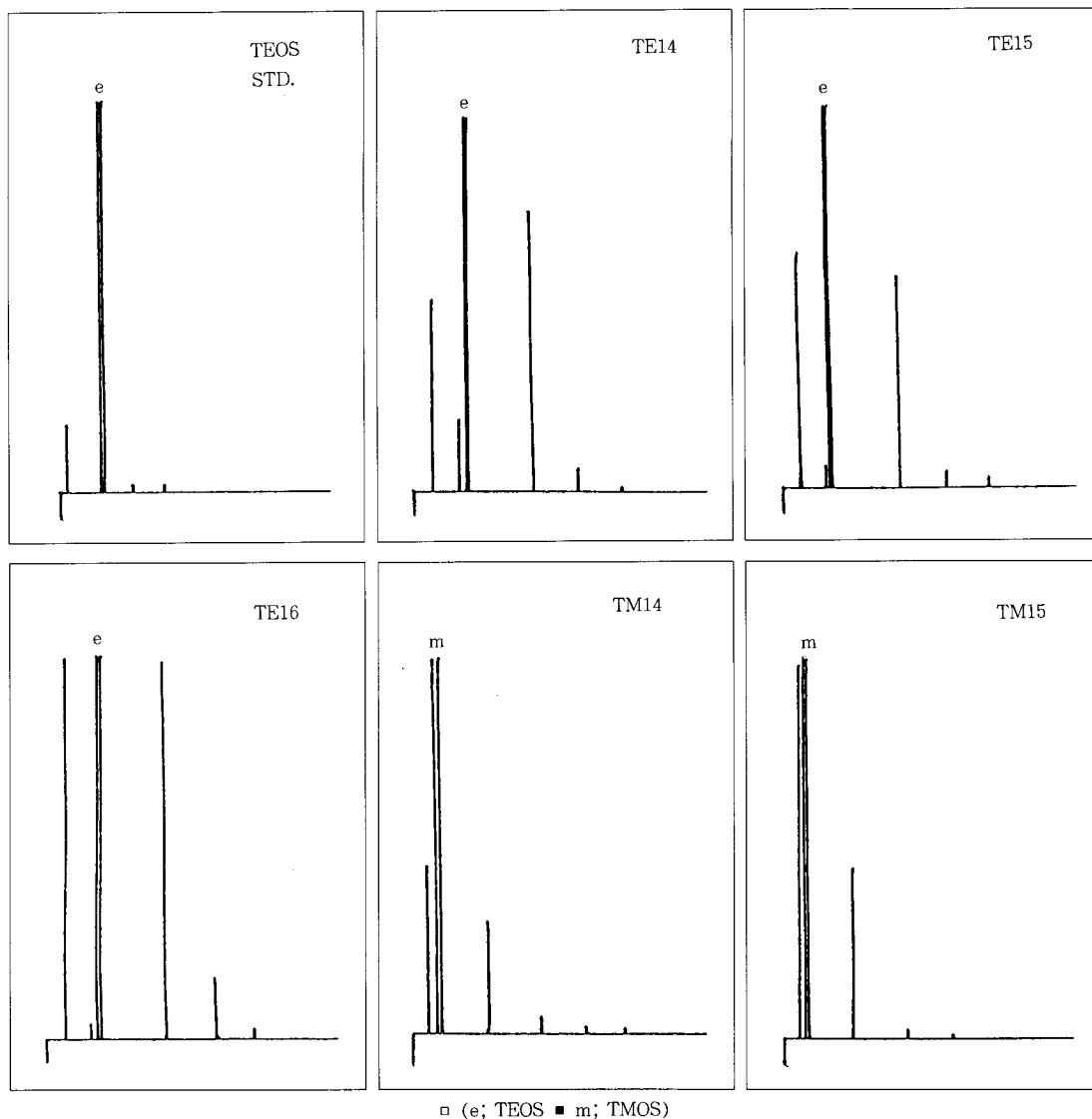


Fig. 7. GC-MASS spectra of TMOS/TEOS synthesized at different mole ratios of alcohol/SiCl<sub>4</sub>.

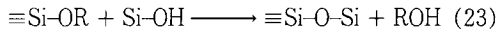
Table 4. The Results of GC-MASS Analysis of TMOS/TEOS Samples

TEOS		TMOS	
Sample Name	Purity	Sample Name	Purity
Reagent	99.2%	Reagent	-
TE 14	93.0%	TM 14	94.2%
TE 15	94.6%	TM 15	87.4%
TE 16	87.8%	TM 16	-

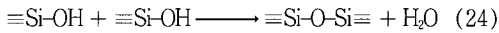
Table 5. Approximate Costs of Commercial TMOS/TEOS(1990)

Material	Purity(%)	Content(ml)	Price(W)
TEOS	>99.9999	250	130,000
	>99.0	250	76,000
	>98.0	250	7,000
TMOS	>99.9999	250	170,000
	>99.0	250	85,000
	>98.0	250	28,000

알코올 축합반응



물 축합반응



GC를 이용하여  $\text{SiCl}_4$ :알코올의 몰비 변화에 따라서 합성된 알콕사이드의 불순물을 분석한 결과는 표 4와 같이 요약된다.

한편, 실리콘알콕사이드는 순도와 중합도에 따라서 그 용도가 다르며, 유통가격이 현저히 차이(약 3-40 배)가 난다고 M. Guglielmi와 G. Carturan[32]는 지적하였으며, 본 연구팀이 최근 시중에서 유통되고 있는 TMOS/TEOS의 가격을 조사한 결과는 표 5와 같다.

지금까지 시행되고 있는 실리콘알콕사이드의 정제 방법으로는 주로 반복적인 분별증류방법이 사용되고 있다.

## 8. 결 론

실리콘알콕사이드는 최근 전자요업재료는 물론 정밀요업재료의 필수불가결한 원료이므로, 그 합성기술의 개발 또한 중요하다.

특히 최근 선진국에서는 폐기물을 이용하거나 각종 촉매를 이용하여 실리콘알콕사이드를 저렴하게 합성하는 기술이 개발되고 있음에도 불구하고, 금속 알콕사이드 합성에 관한 기술은 대부분 특허권으로 보호되어 있기 때문에 선진국들의 기술장벽을 뛰어넘기에 많은 어려움이 있다.

그러나 최근 국내에서는 공주지역 검상농공단지에 있는 韓國山中素材{KOREA YAMANACA}(주)가 일본 야마나카(주)로부터 저순도(99.0%) TEOS를 수입하여, 99.9999%~99.999999% 정도되는 초고순도 TEOS를 연간 약 5만톤 규모로 제조하여 국내 전자 3사에 공급하기 시작하였다.

따라서 우리는 빠른 시일 내에 실리콘알콕사이드 합성기술의 자립을 위해서 많은 노력을 해야하며, 아울러 순도가 98.0% 이하되는 저급 실리콘알콕사이드의 응용에 관한 연구에도 많은 관심을 두어야 할 것이다.

## 참 고 문 헌

1. D. C. Bradley, F. M. Abdel Halim, and W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* 3450(1950).
2. A. W. Dearing and E. Emmet Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **50**, 3058(1928).
3. D. C. BRADELY, R. C. Mehrotra, and W. Wardlaw, *J. of Chem. Soc.*, 4204(1952).
4. D. C. Bradely, R. C. Mehrotra and W. Wardlaw, *J. of Chem. Soc.*, 5020(1952).
5. D. C. Bradley, M. A. Saad and W. Wardsaw, *J. of Chem. Soc.*, 2002(1954).
6. D. C. Bradley, "Metal Alkoxides", Progress in Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, a division of John Willy & Sons, Inc. Vol.2, 303 (1960).
7. Donald C. Bradley, "Transition-Metal Dialkylamides and Disilylamides", *Accounts of Chemical Research*, **9**, 273(1976).
8. Ram Charan Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.*, **32**, 759(1955).
9. R. C. Mehrotra, *J. Am. Cem. Soc.*, **76**, 2266 (1954).
10. R. C. Mehrotra, *Inorganica Chimica Acta Reviews*, 99(1967).
11. R. C. Mehrotra, K. N. Mahendra and M. Aggrawal, *Proc. Indian Acad. Sci.(Chem. Sci.)*, **93**, 719(1984).
12. R. C. Mehrotra, *J. Non. Cryst. Solids*, **100**, 1 (1988).
13. B. E. Yoldas, *J. of Materials Science*, **12**, 1203 (1977).
14. Carl W. Turner, *Ceramic Bulletin*, **70**, 1487 (1991).
15. H. Dislich, *Angrew chem. Int, Ed. Engl.*, **10**, 363 (1971).
16. K. S. Mazdiyasn, *Ceramics International*, **8**, 42 (1982).
17. 前田和夫, "テトラエトキシシランによる $\text{SiO}_2$ 膜の形成", *化學工業*, **5**, 28(1992)
18. John D. Mackenzie, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**, 162(1988).
19. M. Guglielmi, G. Scarinci & N. Maliavsky, *Ceramics International*, **14**, 153(1988).
20. L. Radonjic and L. Nikolic, *Ceramics International*, **13**, 145(1987).
21. S. Sakka and K. Kamiya, 日本レオロジー學會

- 紙, 14(1986).
22. T. Okubo, M. Watanabe, K. Kusakabe and S. Morooka, 化學工學, **53**, 755(1989).
23. Hiromichi Okamura and H. Kent Bowen, *Ceramics International*, **12**, 161(1986).
24. J. R. Wright, R. O. Bolt, A. Goldschmidt and A. D. Abbott, *J of the Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1733 (1958).
25. Robert J. Speer, *J. Org. Chem.*, **14**, 655(1949).
26. Christ Tamborski and Howard W. Post, *J. Org. Chem.*, **17**, 1400(1952).
27. J. F. Hyde and James W. Curry, *J. Am. Cem. Soc.*, **77**, 3140(1955).
28. A. A. Ennan, B. M. Kats, A. V. *Chemical Abstract*, **75**, 109775(1971).
29. J. S. Jennings, W. Wardlaw and W. J. R. Way, *J. Chem. Soc.*, 637(1936).
30. H. Breederveld and H. I. Wateraman, *Rec. Trav. Chim.*, **73**, 871(1954).
31. P. D. George and Arthur E. Newkirk, *J. Org. Chem.*, **25**, 1645(1960).
32. M. Guglielmi and G. Carturan, *J. Non Crystal Solids*, **100**, 16(1988).
33. D. F. Peooard, W. G. Brown and W. C. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **68**, 73(1946).
34. 小野嘉夫, 鈴木榮一, 秋山正成, 化學と工業, **45**, 1876(1992).
35. D. Ridge and M. Todd, *J. Chem. Soc.* 2637 (1949).
36. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **100**, 65(1988).
37. S. Sumio, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 11(1985).
38. H. W. Post and C. H. Hofrichter, Jr., *J. Org. Chem.*, 572(1940).
39. S. Sugden and H. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 126 (1930).
40. F. Augat and F. Sufraga, Ger. Offen. Patent 2033 373, *Chemical Abstracts*, **74**, 12583(1971).