

상압하에서의 실리카 에어로겔의 합성 및 박막코팅 (I)

양희선 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과
(1996년 11월 13일 접수)

Synthesis of Silica Aerogel and Thin Film Coating at Ambient Pressure (I)

Hee-Sun Yang and Se-Young Choi

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received November 13, 1996)

요 약

TMCS(Trimethylchlorosilane)로 표면개질한 습윤겔을 에탄올에 재분산시켜 코팅용 재분산 실리카 졸을 제조하였고 제조된 재분산 졸을 실리콘 기판에 스핀 코팅한 후 상압 하에서 건조(80°C) 및 열처리(>250°C)하여 열처리 온도에 따른 박막의 물성 변화를 관찰하였다. 습윤겔의 재분산시 안정한 재분산 실리카 졸의 제조를 위한 최적 재분산 조건을 습윤겔:에탄올=1 g:110 ml로 하였고 이렇게 제조된 재분산 실리카 졸의 농도와 점도는 각각 0.11 M, 2.0-2.2 cP였으며 평균 졸 입자크기는 약 30 nm 정도였다. 1500 rpm, 10회 스핀 코팅한 후 80°C에서 2시간 건조, 450°C에서 2 시간 열처리에 의하여 굴절율이 약 1.14, 두께가 400 nm 정도인 균열이 없는 박막을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Wet gel with surface modification by TMCS was redispersed in EtOH and redispersed silica sol for coating was prepared. After spin coating of redispersed sol was conducted on silicon substrate, processes of drying(80°C) and heat treatment(>250°C) were followed at ambient pressure. The influence of heat treatment on properties of film was observed, changing temperature at heat treatment. The optimum redispersion condition for stable silica sol was wet gel:EtOH=1 g:110 ml and the concentration and viscosity of redispersed silica sol with average particle size of 30 nm were 0.11 M, 2.0-2.2 cP respectively. Crack-free thin film with the refractive index of 1.14 and thickness of 400 nm was obtained through drying at 80°C and subsequent heat treatment at 450°C for 2 hrs respectively after spin coating of 1500 rpm, 10 times.

Key words : TMCS, Surface modification, Redispersion, Ambient pressure, Heat treatment, Silica thin film, Spin coating

1. 서 론

에어로겔은 지금까지 알려진 고체 중에서 가장 높은 기공률을 갖는 물질로서 유기물 또는 무기물을 출발물질로 하여 제조되며, 보통 실리카 에어로겔은 졸겔법을 통해 화학적으로 균일한 조성을 가진 colloid 상태의 실리카 졸이 겔로 전이하는 과정에서 수 nm 단위의 입자들에 의하여 3차원적 망목 구조를 형성하면서 90% 이상의 매우 높은 기공률을 가진다. 에어로겔 합성은 금속 알콕사이드인 TEOS(Tetraethoxysilane)를 출발물질로 알코올/물 용매 하에서 가수분해(hydrolysis)와 축합반

응(condensation)을 거쳐 금속 산화물의 미립자를 colloid 상태로 용매에 분산시킨 졸을 먼저 제조하고 이를 겔 상태로 전이시킨 다음, 겔 골격의 구조변화 없이 용매를 건조시키는 공정이다.

현재까지는 이러한 에어로겔의 합성에 있어서 많은 에너지가 요구되며, 고압으로 인한 위험부담이 크고, 연속공정이 불가능한 autoclave를 이용하는 고온/고압의 초임계조건법에 의해서만 합성이 가능했으므로 실용화에 어려움이 있었다.¹⁾ 이러한 문제점을 해결하고자 이소프로판올과 같이 초임계점이 낮은 용매를 선택하여 초기 졸 상태의 용매와 치환시킴으로써 액체와 기체의 계

면이 사라지는 초임계점을 낮추어 좀 더 낮은 온도와 압력 하에서 에어로겔을 제조하고자 하는 노력이 최근에 이루어 지고 있으나^{2,3)} 용매의 치환공정에 많은 시간이 소요될 뿐만 아니라 초임계점을 낮추는 데에도 한계가 있기 때문에 상업적 응용에는 그다지 적합한 공정이라고 할 수 없다. 따라서 초임계건조법에서의 단점들을 해결하며 연속공정을 가능케 하는 상압 하에서의 에어로겔 합성의 필요성이 대두되었다.⁴⁾

졸에서 겔로의 전이과정에서 가수분해 및 축합반응은 연속적으로 진행되기 때문에 습윤겔 상태의 겔 내부에는 불완전한 축합반응으로 인해 겔 표면에 상당량의 -OH 기들이 존재하게 되며 건조시 용매가 증발하면서 식 (1)에서와 같은 모세관력의 작용으로 겔 표면에 존재하는 -OH 기들이 공간적으로 서로 가까워짐에 따라 추가적으로 축합반응을 일으킴으로써 Si-O-Si 결합이 연속적으로 형성되기 때문에 건조 이후의 겔은 매우 치밀한 구조를 갖게 된다.^{5,6)}

$$\Delta P = 2 \gamma \cos \theta / r \tag{1}$$

Δ : 모세관력, r : 기공반경, ρ : 표면장력, θ : 접촉각

그러나 이러한 -OH 기를 습윤겔 상태에서 표면개질 공정에 의해 서로 반응성이 없는 종으로 겔 표면을 개질시키면 건조시 용매의 증발에 따른 모세관력이 작용할 지라도 추가적인 축합반응을 억제해 줄 수 있게 되어 건조 이후에도 구조적으로 습윤겔의 상태를 유지할 수 있게 된다. 이렇게 표면이 개질된 습윤겔을 코팅에 적합한 졸로 제조하기 위해서는 특정의 분산용매 하에서 습윤겔을 재분산시켜 일정한 크기 분포를 갖는 졸입자를 형성시켜야 한다. 이렇게 제조된 재분산 졸은 코팅후 건조시 용매가 증발함에 따라 졸 입자들의 aggregation에 의해서 막을 형성하게 된다.

한편 열처리 공정에서 기공 내부의 기체는 고상의 실리카 겔 골격에 비하여 상대적으로 높은 열팽창성을 가지고 있고 또한 겔 골격 내에서의 기체가 갖는 낮은 투과성(permeability)으로 팽창된 기체는 겔 골격에 상당한 압력을 가하게 되면서 실리카 겔 골격의 열팽창을 유도하게 되어(spring back effect)⁷⁾ 표면이 개질된 겔은 열처리를 통해 이러한 가역적인 팽창효과로 본래의 습윤겔의 구조를 다시 갖게 된다.

낮은 유전상수(<1.7), 굴절률(<1.1), 열손실계수(<0.5 W/m²K)와 높은 비표면적(>1000 m²/g)과 같은 실리카 에어로겔의 우수한 물성으로 인해 에어로겔 박막의 응용범위는 다양하여 극저 유전상수를 갖는 금속 층간 유전체, 반사 방지 코팅막, flat panel displays, sensors, superinsulated architectural glazing 등에

응용이 가능하다.⁷⁾ 특히 최근 반도체분야에 있어서 소자 제조의 고집적화에 따른 다층화(Multi-Level Metallization)구조가 요구되고 있으나, 배선물질층간 절연막의 유전상수의 한계가 집적화에 있어서 새로운 장애요인으로 대두되고 있으며 이러한 층간 절연막의 높은 유전상수는 소자에 있어서 RC time delay 및 electromigration 등의 문제점을 야기시키고 있어서 현재 소자 공정에서 사용되는 유전율 약 3.9인 열산화막 SiO₂보다 훨씬 더 낮은 유전재료(유전율<1.5)의 개발이 시급한 실정이다.¹⁾

본 연구에서는 높은 기공률을 갖는 실리카 에어로겔 박막을 상압 하에서 합성하기 위하여 건조시 비가역적인 수축의 원인이 되는 -OH 기를 습윤겔 상태에서 미반응성의 -CH₃로 표면을 개질함으로써 건조시 모세관력에 의한 수축으로 생성되는 Si-O-Si 결합을 억제하고자 하였고 표면개질된 습윤겔을 재분산시켜 코팅용 재분산 졸을 제조하여 스핀 코팅후 건조 및 열처리를 통해 고기공률의 실리카 에어로겔 박막을 형성시키고자 하였으며 형성된 실리카 에어로겔 박막이 갖는 특성을 비교측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 실리카 졸 및 습윤겔의 합성

본 연구의 전체적인 실험공정도는 Fig. 1과 같다.

실리카 졸은 먼저 낮은 pH 영역에서 가수분해 반응을 촉진시킨 후, 염기성 분위기 하에서 가수분해와 축합반응을 가속화시키는 2단계 공정을 통하여 합성되었다. 1단계에서는 가수분해 초기에 물과 TEOS(Tetraethoxysilane, Aldrich Co. USA)간의 분리를 방지하기 위해서 TEOS를 에탄올(Ethyl alcohol, Duksan Co. Korea)에 충분히 용해시키고 후에 제조되는 습윤겔이 높은 기공률을 갖도록 하기 위하여 TEOS의 완전 가수분해에 필요한 H₂O/TEOS의 몰비인 4보다 훨씬 낮은 몰비인 1로 한 후 염산을 촉매로 가수분해를 촉진시켰다. 2단계에서는 높은 기공율을 갖는 습윤겔을 얻기 위해서 1단계에서 제조한 용액에 과량의 에탄올을 첨가함과 동시에 축합반응이 최대를 나타내는 pH 영역 7을 유지하도록 NH₄OH를 촉매로 첨가하였으며, 졸 제조시의 전체적인 조성은 다음과 같다. 1단계에서는 TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:1:1:0.0007(mole ratio)로 하고 2단계에서 0.05 M NH₄OH:EtOH:1-step stock solution=1:11:10(vol% ratio)로 하는 2단계 졸제조법에 의해 안정한 졸을 제조하였다. 이렇게 제조된 졸은 상온에서 약 24시간이 경과한 후 습윤겔로 전이하였다.

습윤겔로 전이된 후 추가 축합반응에 의한 자발적인 수축 현상인 synerisis를 거친 습윤겔은 습윤겔 내부에

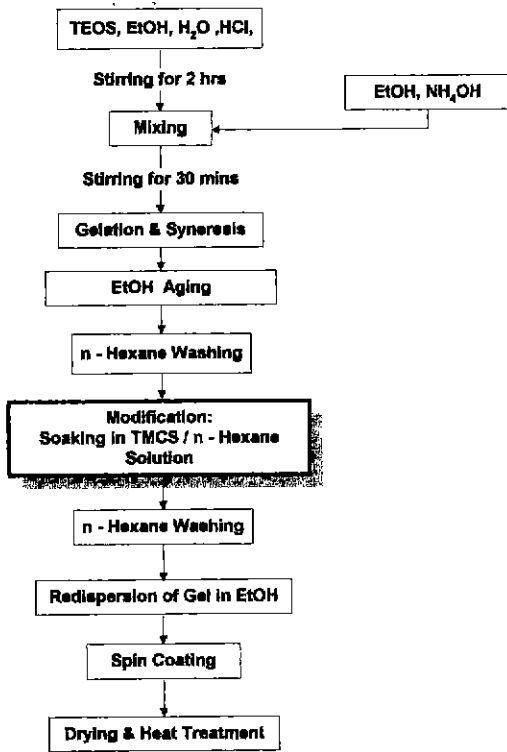


Fig. 1. Flowchart for preparation of SiO_2 aerogel thin film.

존재하는 미반응물 및 물의 제거와 동시에 습윤겔의 골격을 강화할 목적으로 과량의 에탄올에 담가 상온에서 24 시간동안 세척 및 숙성을 하였다. 이어서 표면개질에 사용되는 silane coupling agent인 TMCS(Trimethylchlorosilane, Lancaster Co. England)와 반응하지 않으면서 TMCS의 용해도가 좋은 비극성 유기용매인 n-Hexane (Duksan Co. Korea)에 넣어 50°C, 24시간 동안 습윤겔 내의 용매를 치환하였다.

기공 내의 용매가 n-Hexane으로 치환된 습윤겔을 6 vol%의 TMCS/n-Hexane 용액에 넣어 50°C에서 24시간 표면개질하였다. 표면개질의 진행정도는 건조시 OH 기들 사이의 추가적인 축합반응을 방해하므로 보다 많은 개질이 가능한 silane coupling agent의 선정이 요구된다. 표면개질된 습윤겔을 다시 상온의 n-Hexane 안에서 24 시간 동안 유지 세척을 하여 습윤겔 기공 내의 용매를 n-Hexane으로 최대한 균일하게 치환시켰다.

2.2. 습윤겔의 재분산과 재분산 졸의 제조

코팅용 재분산 졸의 제조를 위해 초음파 세척기(28 kHz, 100 W, Chosun, Korea)를 이용한 sonication에 의해 재분산을 하였다. 스핀 코팅 공정에서 가장 중요한

변수는 졸의 점도로서 본 연구에서는 가능한 높은 농도와 점도를 갖는 안정한 재분산 졸의 제조를 위하여 습윤겔 1g을 기준으로 하여 에탄올의 첨가량을 늘려 가면서 재분산을 하였다. 이때 에탄올에 재분산되는 습윤겔의 양에는 한계가 있기 때문에 안정한 재분산 졸의 제조를 위한 습윤겔과 에탄올 양의 비를 적정화하였으며 또한 0.5에서 12까지 pH 영역을 변화시켜 가면서 재분산 졸의 pH에 의한 영향을 비교관찰하였다.

2.3. 재분산 졸의 스핀 코팅, 건조 및 열처리

$2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 실리콘 기판을 에탄올 및 증류수로 세척한 후 스핀 회전수를 1000, 1500, 2000 rpm, 코팅 횟수를 5, 10, 15번으로 변화시키면서 재분산 졸을 코팅하였다. 재분산 졸은 매우 낮은 점도와 농도를 가지고 있기 때문에 막의 균일성을 유지할 수 있는 범위 내에서 최저의 스핀 회전수로 1500 rpm을 선택하였고 코팅 횟수 역시 10회 이상을 넘게 되면 막 상태가 양호하지 못하게 되기 때문에 코팅조건을 1500 rpm, 10회 반복 코팅으로 한 후 건조 및 열처리하였다. 80°C에서 건조시킨 막을 280°C까지 2 K/분, 280-450°C 까지 1 K/분의 승온속도로 가열한 후 각각의 온도에서 120분간 유지하여 열처리를 하였다.

2.4. 특성 분석

작열감량법과 점도계(Brookfield LVT B, Brookfield Laboratories Inc., U.S.A.)를 이용하여 재분산 졸의 물농도와 절대점도를 각각 측정하였고 재분산된 졸 입자크기 분포를 알아보기 위하여 particle size analyzer(PAR-III, Otsuka, Japan)를 이용하였다. Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analysis (TG/DTA-92, Setaram, France)와 Fourier Transmission Infrared spectrometry (FT-IR-300Z, Jasco, Japan)을 이용하여 열처리시 구조와 성분의 변화를 분석하였다. 주사전자현미경(SEM, Hitachi, H600, Japan)으로 스핀 코팅시의 스핀 회전수와 코팅 횟수에 따른 실리카 에어로겔의 막 두께와 표면의 미세구조를 확인하였다. 제조된 막의 열처리 온도에 따른 굴절률의 변화를 알아보기 위하여 Ellipsometer(L117, Gaertner corp. U.S.A.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 습윤겔과 표면개질

상압 하에서 고기공률을 갖는 실리카 에어로겔 박막을 제조하기 위해서는 졸의 제조에서부터 표면개질, 재분산, 스핀 코팅, 건조 및 열처리 공정사이에 내재된 많

은 공정 변수들에 대한 정확한 이해와 제어가 요구되어진다.

실리카 졸은 합성시 온도가 높을수록 겔화시간이 빨라지는 경향을 나타내었고 1단계에서 산성촉매의 첨가량을 일정하게 하면서 2단계에서 첨가되는 염기성촉매량의 조절을 통하여 최종 실리카 졸의 pH 영역을 7부근으로 유지시켰다. 이는 실리카 겔의 경우 pH 영역 7부근에서 축합반응이 최대로 일어나 습윤겔로의 전이가 빠르게 진행되기 때문이다.⁵⁾ 2단계에서 높은 기공률을 갖는 습윤겔의 합성을 위하여 추가로 첨가되는 에탄올의 양이 많을수록 겔화시간은 다소 길어짐을 알 수 있었는데 이는 에탄올이 증가함에 따라 졸 내에 존재하는 monomer, dimer, oligomer들의 상호 평균거리가 증가하여 최종 polymeric network 형성을 위한 상호 연결에 오랜 시간이 걸리기 때문이다. 본 연구에서는 실리카 졸을 균일하게 분산시키기 위한 혼합 시간과 작업상 시간을 고려하여 실리카 졸의 제조온도를 상온으로 고정하고 2단계에서 추가되는 에탄올의 양을 1-step stock solution/EtOH을 10/11(vol% ratio)로 하여 습윤겔에 큰 기공률을 갖도록 하였다.

겔화후 추가적인 축합반응에 의한 습윤겔의 자발적인 수축현상인 syneresis를 거쳐 습윤겔은 에탄올 하에서의 숙성공정을 거치게 되는데 습윤겔은 이러한 숙성공정을 통해 내부에 완전히 종료되지 않은 가수분해와 축합반응이 추가적으로 진행됨으로써 습윤겔의 골격이 강화되고 또한 겔 내의 기공분포가 균일해지게 된다.^{8,11)} 표면개질전 겔은 다시 n-Hexane 내에서 세척공정을 거치게 되는데 이는 습윤겔 내에 존재하는 에탄올, 여러 미반응물질과 축합반응으로 생성되는 물을 최대한 n-Hexane으로 치환시킴으로써 상압 하에서의 에어로겔 합성공정의 중요한 단계인 TMCS에 의한 표면개질을 용이하게 하는 효과를 가지게 한다. 이러한 n-Hexane에 의한 세척공정은 용매간의 상호 확산에 의존하며 이때 n-Hexane으로의 완전한 치환은 기대하기 어렵지만 가능한 한 용매치환을 극대화하기 위하여 과량의 n-Hexane을 사용했다.

실리카 습윤겔의 표면을 개질시킬 때 silane coupling을 사용하는데 이때 silane 화합물이 결합되기 위해서는 개질하고자 하는 물질 표면에 반드시 표면 -OH 기가 존재해야 하며 이 -OH 기는 n-Hexane 용매 속에 녹아있는 TMCS와 같은 유기 silane 화합물과 접촉하여 silane 화합물의 alkyl기 또는 chloro 치환기(substituent group)와 약한 수소결합을 형성하게 된다.⁹⁾ 표면에 silane과 수소결합이 형성된 물질을 일정온도에서의 건조과정을 거치면 표면과 Si 사이에 O를 가교로 하는 새로운 공유결합이 형성되면서 silane coupling이 이루어지

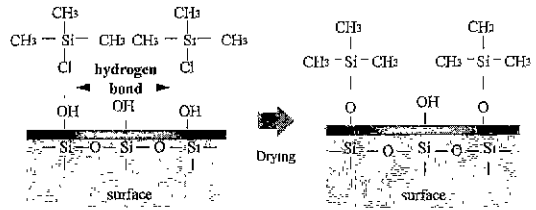


Fig. 2. Schematic diagram of surface modification with TMCS.

게 된다. 건조시 용매의 증발에 따라 발생하는 모세관력으로 인해 겔 표면에 존재하는 -OH 기들은 서로 가까워짐에 따라 습윤겔 내부에서는 추가적으로 축합반응이 발생하여 Si-O-Si 결합을 형성하면서 비가역적 수축을 유발하게 된다. 따라서 이러한 표면개질공정은 추가적인 축합반응의 원인으로 작용하는 이러한 반응성의 -OH 기들을 반응성이 없는 -CH₃ 기로 치환시켜 줌으로써 연속적인 Si-O-Si 결합의 형성을 억제하는데 있으며 이와 같이 습윤겔 표면의 -OH 기가 -CH₃ 기로 개질되는 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. Coupling 과정에서 습윤겔이나 용액 내에 수분이 존재하게 되면 표면 hydroxyl group과 치환기 사이의 수소결합을 방해하게 되므로 공정상에서 수분과 접촉을 최소화하는 것이 매우 중요하다. 또한 개질과정에서 n-Hexane 내 TMCS의 습윤겔 내로의 빠른 확산을 촉진시켜 주기 위하여 n-Hexane의 끓는점보다 낮은 50°C를 유지시켜 주면서 개질을 행하였다. 습윤겔의 표면개질시 n-Hexane 내 TMCS의 양을 6 vol%로 하여 표면개질하였으며 표면개질시에 습윤겔은 시간이 경과함에 따라 점점 투명해지는 것으로 표면개질의 진행을 확인할 수 있었다.

3.2. 실리카 습윤겔의 재분산과 재분산 졸

표면개질된 습윤겔을 n-Hexane에서 마지막 세척단계를 거친 후 재분산공정을 거치게 되는데 이때 표면개질된 습윤겔에 존재하는 TMCS의 수소결합에 영향을 미치지 않게 하기 위해서는 TMCS와 반응하지 않는 n-Hexane을 재분산용매로 사용하는 것이 이상적이지만, 본 연구에서 n-Hexane하에서는 재분산이 이루어지지 않았으며 에탄올을 재분산용매로 하여 초음파 세척기에 의한 sonication을 통해 습윤겔의 재분산이 이루어졌다. 안정한 재분산 졸 형성을 위한 습윤겔/에탄올 비를 1g/110 ml로 적정화하였으며 제조된 안정한 재분산 졸의 농도와 점도는 각각 0.11 M, 2.0-2.2 cP였으며 재분산 졸의 입자크기는 평균 30 nm 정도였다. 또한 재분산 졸의 pH 영역을 약 0.5에서 12까지 변화시켜 본 결과, pH 변화는 재분산 졸의 안정성에 거의 영향을 미치지

않는다는 것을 알 수 있었다. 에탄올은 수소결합을 하고 있는 TMCS와 어느 정도 반응하리라 사료되기 때문에 n-Hexane하에서의 재분산을 위한 분산제의 선택, 에탄올과 n-Hexane의 혼합용매 하에서의 재분산, TMCS가 약한 수소결합을 하고 있는 습윤겔 상태가 아닌 TMCS가 수소결합에서 공유결합으로 전이된 건조겔 상태에서의 재분산 등에 관해서 현재 연구중이다. 스펀 코팅에 적합한 졸과 비교해 볼 때 제조된 재분산 졸의 농도와 점도는 낮은 값을 가지고 있기 때문에 일정 두께를 얻기 위해서는 수 회에 걸친 반복 코팅이 불가피하며 더 높은 농도와 점도를 갖는 안정한 재분산 졸의 제조가 현재 연구중이다. Fig. 3은 particle size analyzer에 의해 제조된 재분산 졸의 입자 크기 분포를 나타낸 것이다. 그림은 입자크기가 28 에서 35 nm 사이에서 주로 분포되어

있는 비교적 균일한 콜로이드 입자로 이루어진 재분산 졸임을 보여주고 있다.

Fig. 4는 제조된 재분산 졸을 건조시켜 생성된 겔의 TG/DTA 결과를 나타낸 것으로, 140° 부근의 흡열피크는 건조겔의 표면에 존재하는 부착수의 탈착에 의한 것이며 310°C 부근에서의 강한 발열피크는 유기물의 산화에 기인한 것으로서 표면개질로 인한 겔 표면의 -CH₃ 등과 겔 내부의 미반응 잔존 유기물들의 열분해에 기인한 것으로 생각되며 이러한 유기물들이 제거되는 반응이 310°C 이상의 온도에서도 연속적으로 일어나기 때문에 TG 곡선상에서 5-7%의 추가적인 중량감소가 나타나게 된다.

3.3. 실리카 박막

본 연구에서는 건조된 실리카 박막을 2 K/min의 승온 속도로 280°C까지 가열한 후 다시 1 K/min로 각각 350, 450°C 까지 열처리를 실시하였다. Fig. 5는 열처리전과 열처리시 온도변화에 따라서 막의 조성의 피크의 상대 강도의 비교를 통한 조성의 양적 변화를 나타낸 FT-IR 측정결과이다. 그림에서 주목할만한 피크의 변화는 2960, 3450 cm⁻¹ 부근에서 나타났으며 온도의 증가에 따라 피크의 강도가 점점 감소하고 있음을 알 수 있다. 3450 cm⁻¹ 부근에서의 피크는 Si 표면에 결합되어 있는 -OH 기에 기인한 것이며 2960 cm⁻¹ 부근에서의 피크는 표면개질로 이루어진 -CH₃의 C-H 결합에 기인한 것이다. 즉 건조이후 -OH 기와 C-H가 모두 존재함을 알 수 있으며 표면개질 이후에도 어느 정도의 -OH 기가 존재함을 알 수 있었다. 이는 -Cl 기를 가지고 있는 TMCS로 실리카의 표면을 개질할 경우 -Cl 자체의 크기로 인하여 -Cl이

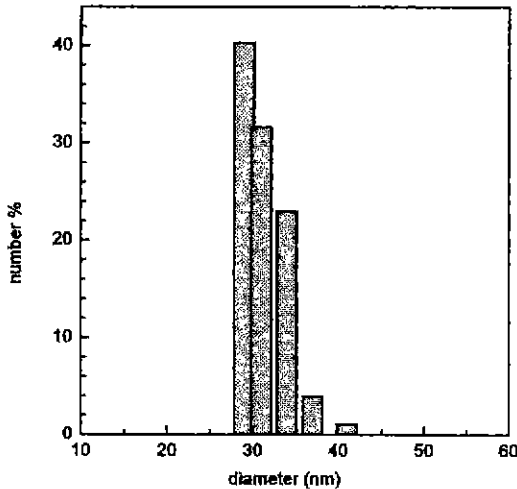


Fig. 3. Particle size distribution of r dispersed sol.

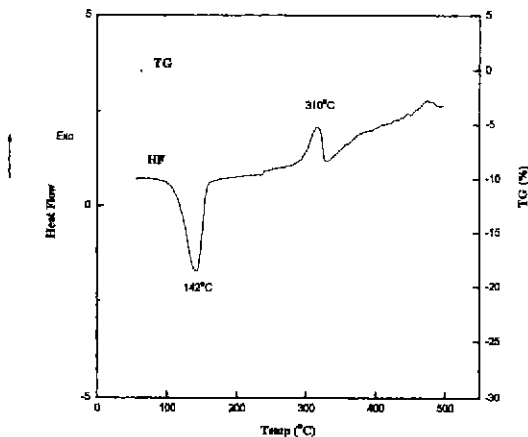


Fig. 4. TG/DTA curve for SiO₂ aerogel thin film.

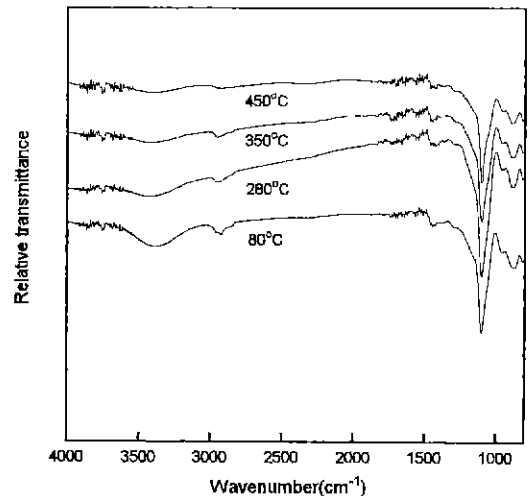


Fig. 5. FT-IR spectra of SiO₂ thin film according to temperature.

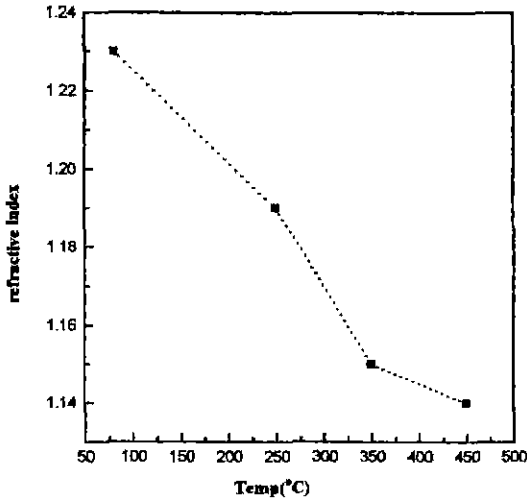


Fig. 6. Change of refractive index of SiO₂ thin film with temperature.

겔 표면의 -OH 기의 개질에 공간적인 방해작용을 하기 때문에(steric 효과) 하나의 -OH 기가 개질될 경우 인접하는 -OH 기는 개질이 어렵기 때문이며 따라서 개질시 최대 68% 이상은 어렵다고 보고되고 있다¹⁰⁾. 개질의 정도에 따라 건조시 -OH 기들 사이의 추가적인 축합반응을 억제하는 정도를 지배하므로 보다 많은 개질이 가능한 silane coupling agent의 선정이 요구되어지며 이에 대한 연구는 현재 진행중이다. 그림에서 열처리온도가 증가할수록 C-H에 의한 피크는 점점 감소하다가 450°C에서 열처리한 경우에는 거의 사라지게 되며 또한 -OH기 피크 역시 온도가 올라감에 따라 인근 -OH 기끼리의 반응으로 인해 피크가 사라지게 되는 경향을 볼 수 있다. 이는 TG/DTA 결과와 일치하는 것으로서 310°C 부근에서의 열분해에 의한 산화로 인해 온도가 올라감에 따라 C-H가 점차로 열분해되면서 450°C 부근에서는 거의 제거되는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 80°C로 건조된 박막과 280, 350, 450 °C로 열처리를 온도를 변화시킨 박막의 굴절률 변화를 나타낸 것이다. 1.23의 굴절률을 갖는 건조한 박막은 열처리 온도가 증가 할수록 점점 낮은 굴절률을 가지면서 최종적으로 450°C 까지 열처리함에 따라 1.14의 낮은 굴절률로 변하게 되었다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 표면개질로 인한 겔 표면의 -CH₃과 겔 내부의 미반응 잔존 유기물들의 열분해에 의해 제거됨과 동시에 기공 내 기체의 가열에 따른 팽창으로 고상의 겔 골격에 압력을 가하게 됨으로써 건조후 치밀해진 막이 재팽창하게 되는 spring back 현상으로 인해 더 높은 기공률을 갖는 겔로 변화하기 때문이라고 생각된다.

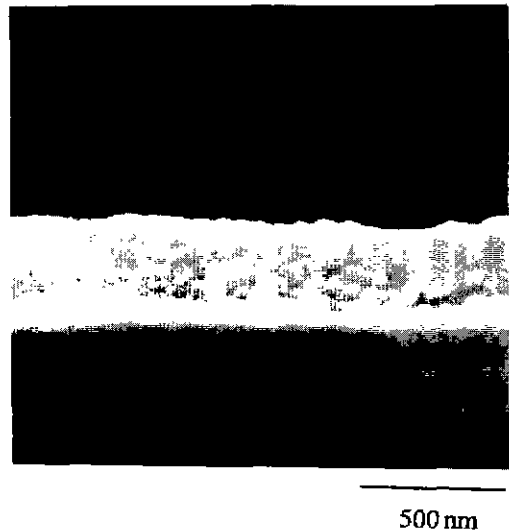


Fig. 7. Cross-sectional SEM photograph of silica film after 450°C heat treatment.

Fig. 7은 제조된 안정한 재분산 졸(0.11 M, 2.2 cP)로 1500 rpm, 10회 반복 코팅 한 후 450°C까지 열처리하여 얻어진 막의 단면을 보여 주는 SEM 사진을 나타낸 것으로 400 nm 정도의 두께를 가지고 있었다. Fig. 8은 2 단계 졸겔법에 의해 제조된 실리카 졸과 표면개질된 재분산 졸을 스핀 코팅에 의해 형성시킨 막을 450°C로 열처리한 막의 표면을 나타낸 사진이다. 먼저 표면개질과 재분산의 과정을 거치지 않은 실리카 졸을 가지고 코팅한 경우 실리카 겔 막 내부의 용매의 증발에 의한 모세관력이 작용하여 -OH 기들에 의한 영구적인 Si-O-Si 결합으로 비가역적 수축을 하게 됨에 따라 사진과 같이 매우 치밀한 구조를 가지게 된다. 반면에 표면개질공정을 거친 재분산 졸에 의해 형성된 막의 경우 재분산된 졸 입자들의 크기 차이나 스핀 코팅시 반복 코팅에 수반되는 문제점들에 기인하여 몇몇의 불균일한 기공들이 존재하지만 전체적으로 다공성의 morphology를 갖는 막임을 알 수 있다.

본 연구에서 제조한 겔의 경우 직접적인 기공률 측정이 곤란하여 막의 굴절률을 이용하여 다음과 같은 식 (2)에 의해 이론적인 기공률을 구할 수 있다.¹¹⁾

$$\text{기공률} = [(1.458 - n) / 0.458], n = \text{굴절률} \quad (2)$$

식 (2)에 따르면 450°C 까지 열처리한 막의 굴절률은 1.14로 기공률은 대략 70%에 해당되며 70%의 기공률을 가지고 에어로젤이라고 단정하기에는 다소 두리가 따른다고 볼 수는 있지만 박막의 형태로 90% 이상의 고기공률까지 접근하는 데 스핀 코팅에 의한 방법으로는 어느

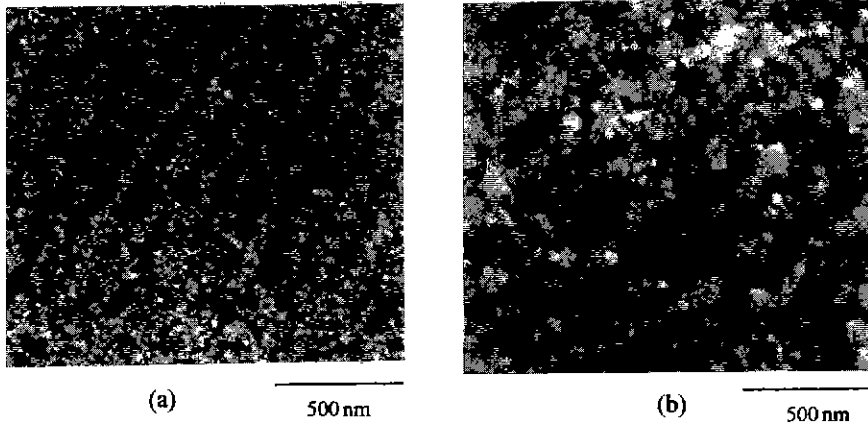


Fig. 8. Planar SEM photographs of silica film prepared with (a) silica sol (b) redispersed silica sol.

정도 한계가 있다는 것을 감안할 때 본 연구에서 합성한 박막을 에어로겔과 유사한 겔이라고 할 수 있으며 보다 높은 기공률의 에어로겔 박막 합성 연구가 진행중이다.

4. 결 론

1. 1 단계에서는 TEOS:EtOH:H₂O:HCl=1:1:1:0.0007(mole ratio)로 하고 2단계에서 0.05 M NH₄OH:EtOH:1-step stock solution=1:11:10(vol% ratio)로 하는 2단 제 졸겔법에 의해 안정한 졸 제조를 위한 조성과 습윤겔의 표면개질 조건을 확립하였다.

2. 에탄올을 재분산용매로 하는 재분산 졸의 최적 재분산 조건은 습윤겔:에탄올=1g:110 ml이고 이때 재분산 졸의 농도와 점도는 각각 0.11 M, 2.0-2.2 cP였으며 재분산 졸의 입자크기는 주로 28에서 35 nm 사이에 분포하고 있음을 알 수 있었다.

3. TG/DTA와 FT-IR분석을 통해 -CH₃기로 개질된 겔 표면을 확인하였고 열처리 온도에 따라 겔 표면에 존재하는 -OH기와 -CH₃기가 점점 감소함을 알 수 있었다.

4. 1500 rpm, 10회 반복 코팅에 의해 제조된 막을 450°C 까지 열처리하여 두께가 400 nm, 굴절율이 1.14, 이론적인 기공률이 약 70%인 에어로겔과 유사한 막을 제조하였다.

감사의 글

본 연구는 전자통신연구소의 반도체 선행기초기술 연구사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. W. Hrubesh and J. F. Poco, "Thin Acrogel Films for Optical, Thermal, Acoustic and Electronic Applications," *J. Non-Crystalline Solids*, **188**, 46-53 (1995).
2. P. H. Tewari, A. J. Hunt and K. D. Loffus, *Mater. Lett.* **3**, 363 (1985).
3. 김동준, 현상훈, "초임계 건조에 의한 실리카 에어로겔의 저압합성," *요업학회지*, **33**(5), 485-494, (1996).
4. Burtrand I. Lcc, "Chemical Processing of Ceramics," 314-315 (1994)
5. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science," Academic Press, (1990).
6. C. J. Brinker and R. Sehgal., "Sol-gel Strategies for Controlled Porosity Inorganic Materials" *J. of Membrane Science.*, **94**, 85-102 (1994).
7. Sai S. Prakash and C. Jefferey Brinker, "Silica Acrogel Film Prepared at Ambient Pressure by Using Surface Derivatization to Induce Reversible Drying Shrinkage," *Lett. to Nature.*, 374 (1995).
8. P. J. Davis and C. J. Brinker et al. "Pore Structure Evolution in Silica Gel during Aging/drying," *J Non-Crystalline Solids.*, **142**, 197-207 (1992).
9. E. P. Plucddemann, "Silane Coupling Agent," Plenum Press, New York, (1991).
10. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica," New York, (1979).
11. Ryoji Takahashi and Kazuki Nakanishi, "Effects of Aging and Solvent Exchange on Pore Structure of Silica Gels with Interconnected Macropores," *J. of Non-Crystalline Solids.*, **189**, 66-76 (1995)