Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 36, No. 5, pp.459~464, 1999.

세라믹/고분자 복합체의 열처리에 의한 탄소 함유 실리카 유리의 제조

김구대 · 이동아 · 박지애 · 문지웅
한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터
(1998년 7월20일 접수)

Preparation of Carbon-Containing Silica Glass by Heat Treatment of Ormosil

Goo Dae Kim, Dong A Lee, Ji Ea Park and Ji Woong Moon
Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea
(Received July 20, 1998)

초 록

세라믹/고분자 복합체를 졸겔법으로 합성하였으며, 그 복합체를 질소분위기에서 열처리함으로써 탄소를 함유한 실리카 유리를 제조하였다. 복합체의 합성시, 무기출발물질로는 TEOS(Tetraethyl orthosilicate) 가 사용되었고, 고분자 출발물질로는 PDMS(Polydimethyl siloxane)이 사용되었다. 450°C, 20시간의 열처리에 의해 PDMS 가 분해되면서, 이 분해에 기인한 탄소에 의해 복합체가 검게 변하였으며, 1050°C, 10시간의 열처리를 행함으로써 Si-O-C 결합을 가진 밀도 2.08 g/cm^{3}의 치밀화된 실리카 유리가 제조되었다. 제조된 유리의 미세구조는 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 유리제조 후의 SiO_xC_{4-x}의 구조는 XPS를 통하여 확인하였다. 치밀화과정은 온도에 따른 비표면적, 선수축률 및 부피밀도를 측정하여 분석하였다.

ABSTRACT

A carbon-containing silica glass was prepared from organically modified silicate(Ormosil) by heat treatment in N_2 atmosphere after the ormosil was synthesized using sol-gel method. The Ormosil was fabricated from the TEOS as the inorganic component and the PDMS as the organic component. The Ormosil changed to black-coloured glass by carbon decomposed from the PDMS when the Ormosil was heated to 450°C, 20hrs. A dense silicon oxycarbide glass with 2.08 g/cm^3 was obtained by heating the Ormosil at 1050°C, 10hrs. The microstructure of the carbon-containing silica glass was observed by SEM and the SiO_xC_{4-x} structure was confirmed by XPS measurement. The densification of the glass was studied by measurements of specific surface area, linear shrinkage, and geometric density.

Key words : Ormosil, Carbon glass, Silica glass, XPS, Heat treatment

1. 서 론

산화물 형태의 무기물질은 제조시, 건조나 열처리 공정 중 깨어지기 쉬운 단점이 있다. 이러한 무기물을 졸겔공정을 이용하여 유연성 및 다기능성을 가진 고분자와 반응시켜 무기 망목 구조를 변형시킨 신소재가 개발되고 있다. 이러한 물질들은 일반적으로 Ormosil(Organically modified silicate) 또는 Ormocers(Organically modified ceramics) 라 불리우며, Huang[1]과 Schmidt[2]등에 의해 여러 물질의 고분자와 세라믹을 반응시켜 다양한 Ormosil이 합성되었다고 보고되어 있다. 이렇게 제조된 물질들은 많은 결합 부분이 측면 고분자 군으로 종결되므로 졸겔공정의 단점으로 지적되고 있는 건조시의 깨어짐이 억제되어 유연한 기계적 물성을 나타낸다. 이러한 복합체는 Photochemical hole burning, Non-linear optics, Laser dye 그리고 Coating 등에 응용[3-8]되고 있지만 그 적용온도는 상온에 한정되어 있었다. 최근들어 열처리 공정을 통하여 Ormosil을 내화물[9]이나 초미립 금속상의 매트릭스[10]등으로 응용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

한편 실리카 유리에 탄소를 침투시켜 저열전도도 유리 및 결정화 저항 유리 그리고 산화저항 유리로 사용되는 탄소함유 유리(black glass)의 제조에는 다공성 실리카 유리의 기공내에 유기물을 함침하여 제조하는 방법이 주로 사용되어 왔다.[11] 구조 내에 탄소를 결합시킨 유리를 제조함에 있어 졸겔공정은 기존방법들에 비하여 많은 장점

을 갖고 있다. 졸겔법에 의해 실리카에 도입된 탄소는 구조적으로 결합되므로 열처리에 의한 탄소의 손실을 억제할 수 있게 되어 실리카 유리내에 탄소의 함유율을 높일 수 있다고 알려져 있다.[12]

실리콘을 함유한 고분자물질로부터 출발하여 가수분해, 축중합 및 열분해반응(pyrolysis)에 의해 silicon oxycarbide 유리를 만드는 연구도 *Corriu*[13]와 *Babonneau*[14] 등에 의해 연구되고 있다. 또한 Laine 등[15]에 의해 연구된 hydrosilylation 반응을 통해 비산화 분위기에서 고 탄소함량을 갖는 고밀도 탄소함유 유리의 제조 및 Leung[16]에 의해 연구된 *silicon-vinyl bond*를 가진 *cyclosiloxane* monomer의 반응에 의해 고밀도 black glass를 제조하는 연구도 진행되고 있다. 고분자 물질로부터 출발한 이들의 연구는 SiO_xC_{4-x} 구조를 형성시키고 비정질 탄소(free carbon)의 양을 줄이는 방법에 연구가 집중되고 있다.

본 연구에서는 실리카 유리에 탄소를 함유시키기 위해 이제까지 본 연구실에서 연구되어온[17,18] 무기/유기 복합체를 초기물질로 하여 열처리 조건을 제어하여 내부의 고분자 물질을 분해한 후 이때 생성된 탄소가 실리카 유리내의 실리콘에 결합되도록 실리카 유리를 제조하였다. 탄소함유 유리를 제조함에 있어 본 연구에서는 졸겔공정을 통하여 고분자 출발물질인 PDMS를 도입함으로서 무기출발물질만으로 실리카유리를 형성할 때 발생되는 건조시의 깨어짐과 같은 취약함이 보완될 뿐 아니라 실리콘과 탄소가 출발단계에서 결합된다는 두가지의 장점을 동시에 연구에 이용할 수 있었다. 제조된 탄소함유 실리카 유리의 미세구조는 주사전자 현미경으로 관찰하였으며, 제조된 유리내부에는 XPS를 통하여 SiO_3C 구조가 존재함을 확인할 수 있었다. 온도에 따른 실리카유리의 치밀화거동은 비표면적의 변화와 선수축률, 그리고 부피밀도의 변화로부터 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 무기/유기 복합겔의 제조

탄소함유 실리카 유리를 제조하기 위해 일차적으로 무기 출발물질인 TEOS(RG급, Fisher, USA)와 유기출발물질인 PDMS(RG급, Petrach, USA)의 무게비가 90/10인 복합겔을 합성하였다. 먼저 가수분해시 사용되는 물(DIW)은 TEOS 와의 몰비를 3으로 하고, 촉매인 염산(GR급, Junsei, Japan)은 HCl/TEOS의 몰비가 0.1-0.5 이 되도록 정하였다. 4몰의 iso-propanol(GR급, Junsei, Japan)과 1몰의 Tetrahydro furan(EP급, 동양화학, 한국) 혼합용매에 출발물질인 TEOS 와 PDMS가 혼합된 용액을 첨가하여 80°C에서 30분 동안 가수분해 및 축중합 반응을 시킨다. 복합체제조를 위한 출발물질의 조성 및 촉매량을 Table 1에 나타내었다. 가수분해 및 축중합된 시료를 일정한 용기에 넣고 밀폐하여 일주일 이상 젤화시킨 뒤 다시 공기중에서 2-3 주동안 건조하여 복합겔을 제조하였다.

Table 1. Compositions of Sols for Preparing the Ormosils

TEOS	PDMS (1700)	IPA*1	THF*2	H_2O	HCl
1 mol (90 wt%)	(10 wt%)	4 mole	1 mole	3 mole	0.1 mole 0.2 mole 0.3 mole 0.4 mole 0.5 mole

*1 : Iso-propanol
*2 : Tetrahydrofuran

2.2. 복합겔의 열처리

2.1 절에서 제조된 복합겔은 질소분위기에서 일차적으로 450°C 에서 20시간 동안 열처리된 후, 동일한 분위기에서 1050°C, 30분과 10시간까지 열처리되었다. 승온속도는 5°C/min로 전 열처리범위에서 동일하게 유지되었으며, 분위기를 유지시키기 위해 질소를 100 cc/min로 흘려 주었다. 복합겔의 열처리 조건을 결정하기 위하여 시차열분석(DTA, NETZSCH STA 409C)을 통하여 PDMS의 분해온도 부근에서의 중요한 온도들을 관찰하였으며 각 온도별로 복합체의 무게감량을 측정하였다. 각 온도별로 복합겔이 유리화되어가는 과정은 주사전자현미경(SEM, ISIDS-130, International Science Instrument INC)으로 관찰하였으며, 치밀화과정은 BET(Gemini 2375, Micromeritics)를 사용한 온도별 비표면적의 변화와 부피밀도 및 선수축률을 측정하여 분석하였다. 부피밀도는 시편의 체적과 무게를 측정하여 결정되었으며, 선수축률은 원통형 시편의 직경변화로 결정되었다 1000°C까지 열처리된 탄소함유 실리카 유리에 대하여 SiO_xC_{4-x} 결합의 정도 및 변화를 관찰하기 위해 패스에너지 23.5eV, 해상도(resolution) 0.05 meV의 조건에서 XPS(PHI 5700) 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

복합체를 불활성분위기에서 열처리할 때의 열분해 거동을 알아보기 위한 DSC/TG 분석결과는 Fig. 1과 같다. 겔을 열처리할 때 겔기공내에 있는 유기용매와 물리적 흡착수 제거는 일반적으로 100-200°C 부근에서 큰 폭으로 일어나지만 본 시편은 120°C에서 이미 건조된 것이므로 약간의 변화만이 나타났다. 400°C 부근에서 생기는

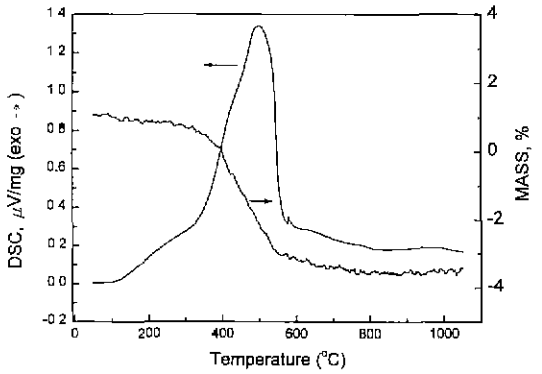

Fig. 1. DSC/TG curves of the Ormosil in N_2 atmosphere.

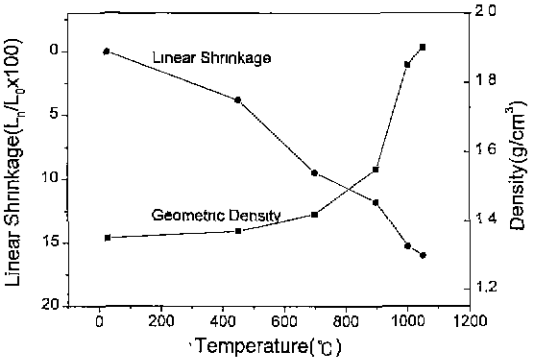

Fig. 2. Linear shrinkage and density of 0.1 molar ratio of HCl/TEOS of the Ormosil as a function of heat treatment temperature.

완만한 변곡형태와 감량은 PDMS의 분해에 의한 것으로 생각된다. 불활성분위기에서 열처리되었으므로 PDMS의 탄소가 이탈되면서 발생하는 산화반응이 관찰되지는 않는 것으로 생각된다. 500°C 부근의 큰 발열피크는 silanol(Si-OH)의 탈수축합에 의해 발생된 수분의 방출에 의한 것이라고 보고되어 있다.[19]

580°C 부근의 작은 발열 피크는 아래에 기술한 (I), (II)의 반응에서 예측할 수 있는 것처럼 500°C의 반응에 의해 발생된 물이 PDMS 분해반응에서 기인한 탄소와 결합반응을 일으키기 때문으로 생각된다.[11]

(I) $-Si-OH + HO-Si- \Leftrightarrow -Si-O-Si- + H_2O$

(II) $H_2O + C \Leftrightarrow CO + H_2$

$2H_2O + C \Leftrightarrow CO_2 + 2H_2$

Table 2에 복합겔로부터 실리카 유리로 되어가는 과정 중 열처리 온도에 따른 기공의 소멸정도를 나타내는 비표면적 값이 나타나있다. HCl/TEOS의 몰비를 다양하게 변화시킨 결과, 몰비가 0.5인 경우가 가장 비표면적이 크게 나타나서 그 감소률의 관찰이 용이하였다. Table 2에서 알 수 있듯이 상온에서의 다공성겔이 700°C가 되면 비표면적 값이 측정 최소한계치보다 작아 측정할 수 없었으며, 비표면적 값은 500°C-600°C 구간에서 가장 변화가 컸다. 열처리 온도변화에 따른 시편의 선수축률과 체적밀도 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 밀도변화 및 선수축률 변화에서 알 수 있듯이 치밀화의 진행은 900°C와 1000°C 사이에서 가장 크게 일어나며 1000°C와 1050°C 사이에서는 변화폭이 줄어들었다. 1050°C에서 30분동안 열처리한 시편의 밀도는 1.9 g/cm³였지만 동일온도에서 10시간동안 열처리함으로써 2.08 g/cm³의 밀도를 얻을 수 있었다(Table 3). 이것은 Leung 등[16]이 고분자를 출발물질로하여 제조된 silicon oxycarbide 유리 밀도인 2.1 g/cm³과 유사한 값을 가지며 용융에 의한 실리카 유리의 이론밀도[20]인 2.2 g/cm³ 보다는 낮은 값이다. 밀도변화 곡선에서는 고분자의 분해반응이 일어나는 500°C-700°C 범위 이상의 온도에서는 밀도가 큰 폭으로 증가되었음을 알 수 있었다(Fig. 2). 상온에서 HCl/TEOS의 몰비에 따라 밀도가 다른 시편을 1050°C에서 30분과 10시간 동안 열처리한 후 상온과 1050°C의 밀도를 비교한 결과가 Table 3에 나타나 있다. HCl/TEOS의 몰비에 따른 밀도의 경향을 보면 상온에서 측정된 값과 1050°C에서 열처리한 후 측정된 값이 동일함을 알 수 있으며, 상온에서 기공률이 작았던 시편에서 가장 치밀한 유리를 얻을 수 있었다. 또한 모든 조성의 시편에 대하여 1050°C에서 열처리한 경우 유지시간에 따른 밀도증가의 효과를 관찰할 수 있었다.

Table 2. Specific Surface Area of 0.5 Molar Ratio of HCl/TEOS of the Ormosil with Heat Treatment

Heating Temperature(°C)	Specific surface area(m^2/g)
Room temperature	572.59
400°C	456.85
500°C	115.68
600°C	6.64
700°C	0

Table 3. Geometirc Densities of the Ormosil with Various Molar Ratios of HCl/TEOS (nuit : g/cm^3)

Molar ratio(HCl/TEOS) / Heat treatment conditions	0.1	0.2	0.3	0.4
Room temp.	1.35	1.31	1.26	1.22
1050°C, 0.5 h	1.90	1.88	1.88	1.84
1050°C, 10 h	2.08	2.01	1.99	1.96

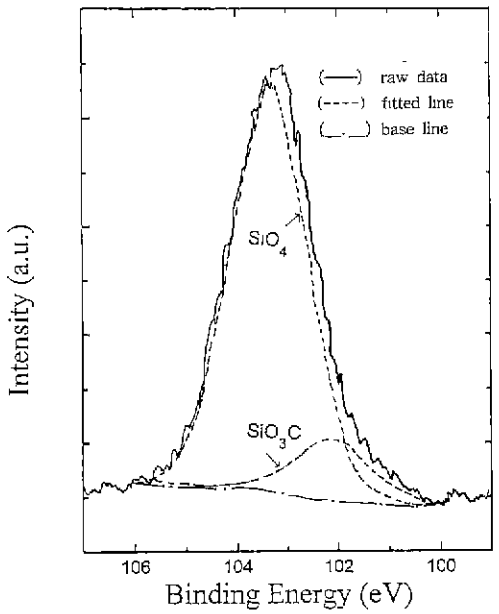

Fig. 3. Experimental Si2p core-level spectra of the carobn-containing silica glass heat treated at 1000℃ for 30 min.

전도성없는 시편은 XPS 분석시, 표면의 charging effect가 문제점으로 지적된다. 이 문제는 시편표면의 C-C 결합을 이루고 있는 탄소오염원(surface contamination carbon)에 의해 보정된다.[21] 본 연구에서 얻어진 복합체는 탄소를 함유하므로 O1s 선에 의해 보정하였다. 즉 O1s 는 두 개의 Si 원자와만 결합되므로 SiO_2의 결합에너지(532.5 eV)와 거의 일치하여 생각할 수 있다.[22] 본 연구에서 1000℃, 30분까지 열처리된 탄소함유 실리카 유리를 Si2p의 결합에너지로 XPS 분석한 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 1000℃ 열처리 후 Si-O 결합과 Si-O-C 결합이 존재하는 것이 관찰되었으며 SiO_4 결합(103.5±0.1 eV)에 비하여 SiO_3C 결합(102.7±0.1 eV)의 강도가 앙이 훨씬 낮게 나타났다.[22] 그러나 PDMS의 함유률을 높인 Ormosil을 제조하게 되면 탄소도입원의 양이 증가되므로 SiO_3C 결합강도를 높일 수 있을 것이라고 생각된다. 실제 Ormosil의 경우에는 탄소의 양 조절이 복합졸제조 시점에서 제어가능하므로 유리형성시 구조적으로 결합된 탄소의 양을 늘릴 수 있을 것이라고 생각된다. 물론 PDMS의 도입량이 많아지면 복합체의 상분리도 고려되어야 할 것이다.

상온에서 건조된 무기/유기 복합겔과 1000℃, 30분동안 열처리된 탄소함유 실리카 유리에서의 미세구조를 관찰하기 위해 시편의 파단면을 주사전자현미경으로 측정한 사진이 Fig. 4에 나타나있다. 겔 상태에서는 전 범위에 걸쳐 기공이 고르게 분포하며, 이 겔을 500℃로 열처리한 시편에서는 클러스터의 크기가 줄어든 것을 알 수 있으며, 1000℃로 열처리 시편은 500℃에서 열처리된 시편에 비해 더 치밀해진 구조를 가지고 있음을 보여준다.

불활성 분위기(N_2)에서 열처리된 무기/유기 복합겔의 열처리온도에 따른 형상이 Fig. 5에 나타나 있다. 상온에서 400℃ 까지는 열처리되어도 시편의 투명도와 색변화는 나타나지 않고 있다. 이것은 400℃이하의 열처리 조건에서는 PDMS의 분해에 의한 탄소의 도입이 일어나지 않음을 의미한다. 그러나 열처리온도가 500℃ 이상이 되면 검은 유리가 형성되기 시작하며 더우기 900℃-1000℃ 사이의 열처리범위에서 가장 큰 수축이 일어났음을 알 수 있었다. 900℃ 이상에서 열처리된 시편들이 크게 수축된 이유는 유리 내부에 남아있던 미세기공들이 소결에 의해 빠르게 소멸되면서 시편이 치밀화되었기 때문으로 생각되어진다.[23]

4. 결 론

무기/유기 복합체로부터 탄소 함유 실리카 유리를 제조

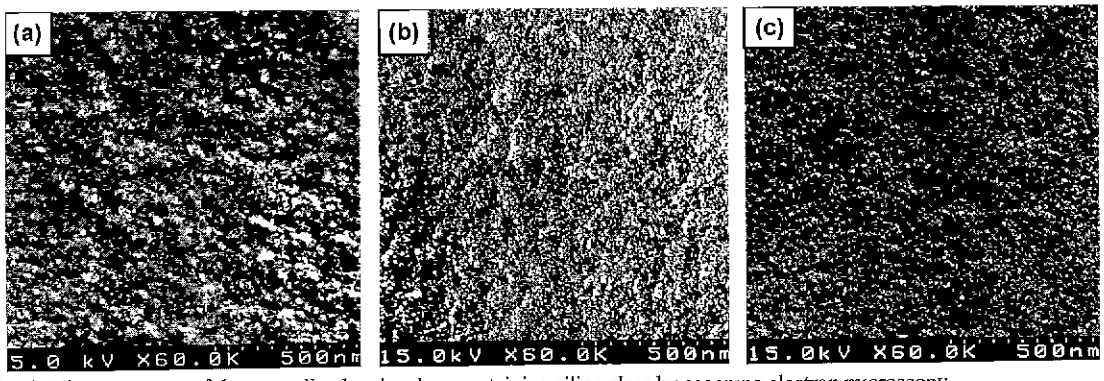

Fig. 4. Microstructures of the ormosil gel and carbon containing silica glass by scanning electron microscopy.

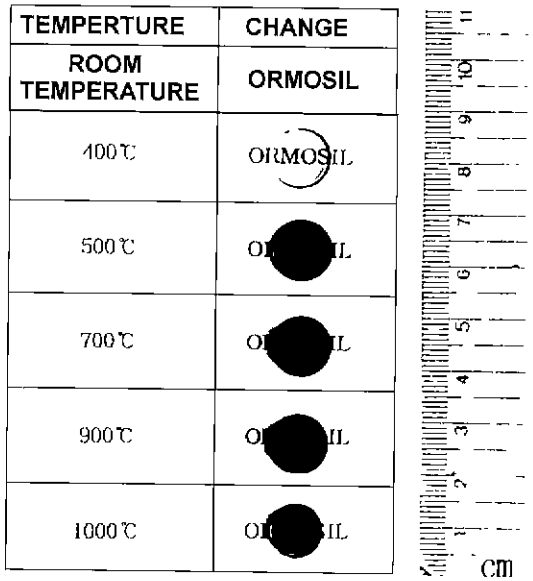

Fig. 5. Photograph of carbon-containing silica glass changed from the Ormosil gel.

한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 다공성 겔시편의 열처리온도에 따른 비표면적 변화률은 500°C-600°C에서 가장 크게 나타났으며, 열처리온도가 700°C 이상이 되면 비표면적 값이 너무 작아 측정할 수 없었다.

2. 복합겔의 열처리시 치밀화의 진행은 900°C와 1000°C 사이에서 가장 크게 일어나며 1000°C와 1050°C 사이에서는 변화폭이 줄어들었다. 1050°C에서 열처리한 시편의 경우, 유지시간이 30분인 시편의 밀도는 1.9 g/cm^3 였지만, 유지시간이 10시간인 시편인 경우, 2.08 g/cm^{3}의 밀도를 얻을 수 있었다.

3. HCl/TEOS의 몰비가 다른 여러 시편에 대하여 열처리를 행한 결과, 밀도의 변화가 뚜렷이 나타났다. 예를 들어 상온에서 가장 치밀했던 0.1 몰비의 겔시편이 열처리 후에도 다른 몰비의 시편보다 밀도가 가장 높았다.

4. 1000°C 열처리된 복합겔을 XPS 를 통해 Si2p의 결합에너지를 분석한 결과 Si-O 결합의 강도에 비하여 Si-O-C 결합의 강도가 낮게 나타났으며 Si-O-C 결합의 경우에는 SiO_3C 결합임을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1 H. Huang, B. Orler and G. L. Wikes, "Hybrid Materials Incorporating Polymer/Oligomeric Species with Inorganic Glasses by a Sol-Gel Process," *Polymer Bull.*, **14**, 557-564 (1985).

2. H. Schmidt, "New Type of Non-Crystalline Solids Between Inorganic and Organic Materials," *J. Non-Crystalline Solids*, **73**, 681-691 (1985).

3. A. Makishima and T. Tani, "Preparation of Amorphous Silicas Doped with Organic Molecules by the Sol-Gel Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C-72-C-74 (1996).

4. R. Reisfeld, R. Zusman, Y. Cohen and M. Eyal, "The Spectroscopic Behaviour of Rhodamine 6G in Polar and Non-polar Solvents and in Thin Glass and PMMA Films," *Chem. Phys. Lett.*, **147**, 142-147 (1988).

5. J. E. Selwyn and J. I. Steinfeld, "Aggregation Equilibria of Xanthene Dyes," *J. Phys. Chem.* **76**, 762-774 (1992).

6. D. A. Gromov, K. M. Dyumaev, A. A. Manenkov, A. P. Maslyukov, G. A. Matyushin, V. S. Nechitailo and A. M Prokhorov, "Efficient Plastic-host Dye Lasers," *J. Opt. Soc Am.*, **B2** 1028-1031 (1985).

7 V. V. Rodchenkova, S A. Tsogoeva, T. M. Muraveva, L. K. Denisov, and B. M. Uzhinov, "Effect of Polymer Matrix on Spectral and Lasing Characteristics of Rhodamine 6G." *Opt. Spectrosc. (USSR)*, **60**, 35-37 (1986).

8. G. D. Kim, D. A. Lee, J. W. Moon, J. D. Kim, and J. A. Park, "Synthesis and Applications of TEOS/PDMS Hybrid Material by Sol-Gel Process," *App. Organo. Chem.*, to be published.

9. J. D Mackenzie, Y. J. Chung, and Y. Hu, "Rubbery Ormosils and Their Applications," *J. Non-Crystalline Solids*. **147 & 148**. 271-279 (1992).

10. T. Burkhart. M. Mennig, H Schmidt and A. Licciallı, " Nano Sized Pd Particles in a SiO_2 Matrix by Sol-Gel Processing." *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **346** 779-783 (1994).

11. T.H. Elmer and H.E. Meissner, "Increase of Annealing Point of 96% SiO_2 glass on Incorporation of Carbon," *J. Am. Ceram. Soc.*. **59**(5-6), 206-209 (1976).

12. H. Zhang and C.G. Pantano, "Synthesis and Characterization of Silicone Oxycarbide Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(4). 958-963 (1990).

13. R J.P.Corriu, D. Leclercq. P.H. Mutin. and A. Vioux, "Thermogravimetric Mass Spectrometric Investigation of the Thermal Conversion of Organosilicon Precursors into Ceramics under Argon and Ammonia 1. Poly (carbosilane)." *Chem. Mater.*, **4**, 711-716 (1992).

14. F. Babonneau, K.Thorne. and J.D. Mackenzie, "Dimethyldiethoxysilane/Tetraethoxysilane Copolymers : Precursors for the Si-O-C System," *Chem. Mater.*, **1**, 554-558 (1989).

15. R. M. Laine, J.A. Rahn, K.A. Youngdahl, F. Babonneau, M.L. Hoppe, Z. Zhang, and J.F. Harrod.. "Synthesis and High-Temperature Chemistry of Methylsilsesquioxane Polymers Produced by Titanium-Catalyzed Redistribution of Methylhydridooligo- and -Polysiloxanes." *Chem Mater.* **2**, 464-472 (1990).

16. R. Y. Leung, S T. Gonczy, M. S. Shum. and J. J Zupancic, "Carbon-Containing Black Glass Monolith,"

U.S. Patent, No. 5,328,976, 1994.
17. 이동아, 김구대, 김현민, "고분자 silanol을 첨가한 TEOS 계의 Ormosil 특성(II)," 한국요업학회지, **30**(1), 34-40 (1993).
18. G.D. Kim, D.A. Lee, J.D. Kim, J.W. Moon, and H.L. Lee, "Effect of Microstructural Change on the Optical Property of Ormosil Embedded with Organic Molecules," *J. Sol-Gel Sci.& Tech.*, **10**, 283-289 (1997).
19. M. Yamane and S. Okano, "Low Temperature Synthesis of a Monolithic Silica Glass," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 87, 434-445 (1979).
20. 이정훈 역, 유리공학, pp 163, 반도출판사, 1989.
21. L. Porte and A. Satre, "Evidence for a silicon Oxycarbide Phase in the Nicalon Silicon Carbide Fibre," *J. Mater. Sci.*, **24**, 271-275 (1989).
22. R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, and A. Vioux, "29Si NMR and XPS Investigation of the Structure of Siliconeoxycarbide Glasses Derived from Polysiloxane Precursor," pp. 351-356 in Mat. Res. Soc. Symp. Proc, 346, Better Ceramics through Chemistry VI Edited by Brinker, C. Jeffrey et al. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, 1994.
23 L.C. Klein, T.A. Gallo, and G.J. Gavey, "Densification of Molithic Silica Gels Below 1000°C," J. *Non-Crystalline Solids*, **63**, 23-33 (1984).