

졸-겔법에 의한 Te 미립자 분산 SiO₂ 겔의 특성

문중수 · 조범래* · 강봉상†

경남대학교 신소재공학부

*계명대학교 재료공학과

Properties of Te Fine Particle Doped SiO₂ Gel by the Sol-Gel Method

Chong-Soo Mun, Bum-Rae Jo* and Bong-Sang Kang†

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

*Department of Materials Engineering, Keimyung University, Daegu, 704-701

(2002년 7월 22일 받음, 2002년 8월 9일 최종수정본 받음)

Abstract SiO₂ gels containing dispersed fine Te metal particles have been prepared by the sol-gel method using a starting solution containing Tetraethoxy Silane (Si(OC₂H₅)₄), H₂O, Ethylalcohol (C₂H₅OH), Nitric Acid (HNO₃) and Tellurium Tetrachloride (TeCl₄) in a several molar ratio. Gelling time of sols was about 3 days and viscosity of solution was very low about 2~3 cP for 3 days. Heat-treatments of the gel have been performed at 500, 700, 900, 1100 and 1300°C for 1 hour, respectively. We have investigated TG-DTA, X-ray diffraction patterns and SEM of heat-treated gels. The size of Te fine particles dispersed in SiO₂ gel was about 0.8~1 μm and the shape was almost quadrangle.

Key words : Sol-Gel, SiO₂, Te, Fine Particles, quadrangle

1. 서 론

유리는 인류가 사용한 오래된 재료 중의 하나로 고대에는 장식품의 일종으로 사용되기 시작하였으며 유리가 갖는 투광성 기능을 이용한 건축재로 주로 사용되어왔다. 그리고 유리의 투광성을 이용한 제품은 렌즈 등의 전통적인 광학 유리 제품 외에 브라운관, PDP, LCD 등의 디스플레이용 유리뿐만 아니라 통신 및 정보처리를 위한 광섬유 및 레이저 발진용 유리, 광 메모리 유리 등으로 그 용도와 기능이 점차 증가하고 있다. 또한 최근에는 빛을 이용하여 정보를 주고받는 광통신 기술의 개발이 각광을 받고 있으며, 빛의 세기에 따라 빛이 지나는 매질의 광학적 특성이 변하는 빛의 비선형성을 이용한 광전자재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{1,2)}

기존의 비선형 광학 유리에는 II-VI족 반도체를 화합물을 이용하여 투명한 기지(matrix) 속에 입경이 수 nm 정도인 반도체 미립자를 분산시켜 유리 기지(glass matrix)의 깊은 퍼텐셜 에너지(potential energy)에 의해 전자 및 정공이 좁은 공간에 3차원적으로 파묻힘(confinement)으로써 나타나는 전자 및 여기자의 양자사이즈효과에 의해 큰 비선형성을 나타내었다. 또한 입력광의 강도·파장에 대응하는 굴절률 및 흡광계수의 변화를 이용하여 광 자신을 제어할 수 있는 광스위치 및 광에 대한 고속응답성을 나타내는 광쌍안정소자 그리고 광도파로와 같은 비선형광학 재료

로 응용되고 있다.^{3~5)}

일반적으로 금속 미립자를 분산시킨 산화물 박막은 높은 3차 비선형광학효과, 선택적인 광흡수와 반사성 그리고 촉매 효과 때문에 많은 관심을 끌고 있으며, 이 방면의 연구가 수행되고 있다.^{6~9)} 3차광학비선형형성의 근원은 금속 미립자의 플라즈마공명에 있지만, 플라즈마공명이 일어나는 광의 파장은 금속과 함께 산화물의 종류, 금속 입자의 크기 및 형상에 의하여 결정된다. 특히, 금속 입자의 형상에 있어서, 금속 입자가 구형인 경우에는 공명파장은 입자광의 편광 방향에 의존하지 않지만, 금속 입자가 장구형(長球形)이고 더욱이 모든 입자가 같은 방향으로 향하고 있는 경우에는 입자의 장축에 평행한 편광 및 수직인 편광은 각각 장파장 쪽, 단파장 쪽이 다른 파장으로 공명을 일으킨다. 이것은 일정방향으로 나란한 장구 금속 입자가 분산된 복합체에서 입자광의 방향에 따라 비선형이 다른 것을 의미하고 있다. 표면플라즈마공명에 의하여 일어나는 광흡수가 편광면의 방향에 의존하는 것을 이용하여 모두 이러한 재료를 이색성(二色性) 편광자에 응용하고 있다. Corning사는 유리 중에 은(Ag) 입자를 석출시킨 후 유리를 가열하여 잡아 늘어뜨리는 것만으로 장구입자가 배향하여 분산된 유리를 제조하고 있다.¹⁰⁾

Te를 함유한 유리의 경우에는 높은 굴절률과 낮은 융점, 높은 적외선 투과율, 높은 열팽창성, 적당한 화학적 내구성과 함께 분자구조 특성에 의한 높은 비선형성 때문에 반도체

† E-mail: jamesstein@mail.kyungnam.ac.kr

체를 이용한 비선형 광학 유리를 대체하는 것이 기대된다.¹¹
 .¹²⁾ 또한 유리의 제조법 중 저온 생성이 가능하고 균일성이 유지되면서 스퍼터링(sputtering)이나 화학기상증착법에 비해 생산효율이 높은 졸-겔법을 이용함으로써 제조를 쉽게 할 수 있다.¹³⁾

그러므로 본 연구에서는 Te 금속 미립자를 SiO₂ 중에 분산시켜 비선형 광학재료로 이용 가능한 Te/SiO₂ 유리 박막 제조의 기초 자료를 얻는데 목적을 두고, Tetraethoxy Silane, Si(OC₂H₅)₄의 가수분해 조건과 겔화하는 과정 그리고 금속 입자를 분산시켜 생성되는 겔체의 열처리과정 중의 특성변화 등을 조사하기 위하여 시차열분석, X-선 회절분석 그리고 전자현미경사진 등의 관찰을 통하여 행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 출발원료로 금속알콕시드는 Tetraethoxy Silane, Si(OC₂H₅)₄를 사용하였고, 가수분해에 있어서 물은 증류수(H₂O), 촉매로는 Nitric Acid, (HNO₃)를 사용했으며, 알콜용매는 Ethylalcohol, (C₂H₅OH), 그리고 Te 공급을 위한 원료로는 Tellurium Tetrachloride (TeCl₄)를 사용했으며 모두 특급시약이었다.

Fig. 1과 같은 순서로 실험을 행하였으며, 시료제조를 위하여 가수분해할 때 사용한 출발원료의 조성은 Table 1과 Table 2와 같다. 표에 따른 조성으로 반응은 각각 먼저 용매인 에틸알콜의 일부에 금속알콕시드를 가하여 용해시켰다. 용매의 일부에 Te 공급원인 Tellurium Tetrachloride를 용해시키고 나머지 용매와 Tellurium Tetrachloride를 용해시킨 용액을 희석시킨 금속알콕시드에 첨가한 후 물을 가하고 온도를 40℃로 유지시키면서 교반을 계속하였다. 이어서 HNO₃ 촉매를 첨가하여 혼합시켜 주면, 촉매의 작용으로 반응액은 황색의 반투명 용액이 되었다. 이후 3시간

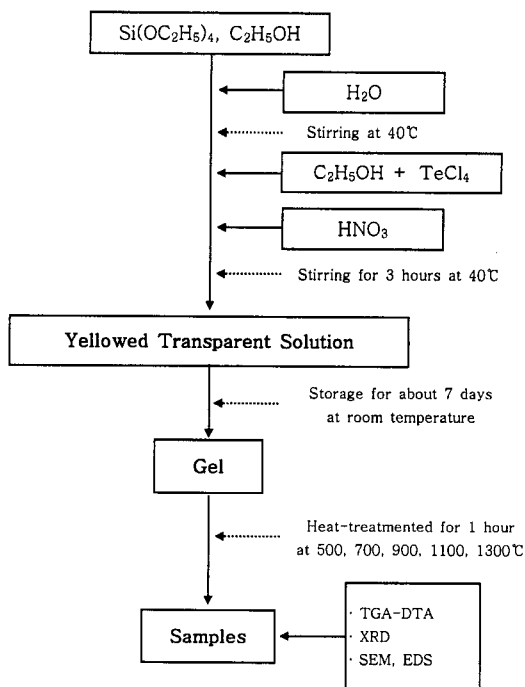


Fig. 1. Process for preparation of Te particles-doped SiO₂ gels

Table 1. Compositions of Reaction Solutions

	Si(OC ₂ H ₅) ₄	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HNO ₃
A	1	2	2	0.08
B	1	2	4	0.08
C	1	2	8	0.08
D	1	4	2	0.08
E	1	4	4	0.08
F	1	4	8	0.08
G	1	8	2	0.08
H	1	8	4	0.08
I	1	8	8	0.08

Table 2. Composition of Reaction Solution according to F (mole rate)

	Si(OC ₂ H ₅) ₄	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	HNO ₃	TeCl ₄
X ₁	1	4	8	0.08	0.1
X ₂	1	4	8	0.08	0.3
X ₃	1	4	8	0.08	0.5
X ₄	1	4	8	0.08	0.7

정도 온도를 유지하면서 교반을 계속하여 가수분해와 증축 합반응을 행하여 완전 투명 용액으로 되었다.

먼저 용액이 겔화되기 전에 용액의 점도가 시간이 경과함에 따라 어떻게 변화하는가를 조사하기 위하여 일정 시간 간격을 두고 출발용액의 조성에 따라서 얻어지는 졸 용액 각각에 대하여 점도계(Brookfield DV-II+)를 사용하여 점도를 측정했다.

그리고 가수분해반응이 완료된 용액을 비이커에 옮겨 담아 상온에서 10일 이상 정치하여 졸을 겔화시켜 특성 측정을 위한 시료로 했다.

겔의 열처리과정 중의 열적 변화 거동을 측정하기 위하여 조성별로 열분석기(TGA-DTA, TA Instrument, SDT2960)를 사용하여 Al₂O₃를 표준시료로 상온에서 1300℃까지 승온속도 10℃/min로 열분석을 행하였다. 또한 열처리 온도를 달리하였을 때 겔체의 결정거동을 관찰하기 위하여 여러 단계의 열처리를 행한 후 X-선 회절장치(XRD, Philips, APD System)로 회절패턴을 관찰하였다. 측정조건은 Cu-Kα, 40kV, 30mA, step size 0.04이었고, 측정범위로 2θ는 10~80°에서 수행하였다.

조성별 겔체의 입자 형태와 입자의 크기 등 미세구조 확인하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Topcon, ABT-32)를 사용하여 관찰하였으며, 이때 정확도를 높이고자 에너지 분산 스펙트럼(EDS, Beryllium Detector) 분석도 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 가수분해반응과 점도 측정

Table 1의 조성으로 혼합용액을 가수분해하여 얻은 졸의

Table 3. Appearance of reactoin solutions (hr)

	-	1	3	5	7	24	48	96	168	216
A	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	-	-
B	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	-	-
C	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	-	-
D	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel	-
E	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel	-
D	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel	-
G	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	-	-
H	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel
I	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	tran	gel	gel

*tran : transparent solution, gel : gelation

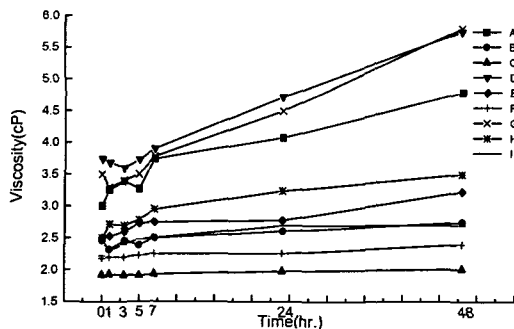


Fig. 2. Viscosities of the reaction solutions after hydrolysis at the various times (hour)

상태와 상온에 방치하여 시간의 경과에 따라 생성되는 겔의 상태를 관찰한 결과는 Table 3과 같다. 가수분해반응 후 겔화과정 중의 졸의 점도변화를 시간의 경과에 따라 측정된 결과를 Fig. 2에 나타냈다. Table 3에 나타난 바와 같이 전조성 영역에서 투명한 졸이 생성되었으며, 상당한 시간이 경과하여도 졸은 안정한 상태를 유지하였다. 4일 정도가 지난 후 졸은 조성에 따라 겔화하기 시작하여 대부분의 조성의 졸은 7일 후에 겔화가 완전히 진행이 되어 점도 측정이 불가능하였다.

Fig. 2에서 관찰할 수 있는 바와 같이 용액의 점도는 시간의 경과에 거의 영향을 받지 않았으며, 반응 후 몇일이 경과하여야만 점도가 상당히 높아지는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 가수분해반응에 사용한 물의 양이 비교적 많은 G, D 조성의 용액은 점도가 상당히 높았고, 24시간 후에 점도의 증가속도가 상당히 급속하게 상승하는 것을 확인할 수 있는데, 이러한 결과는 빠른 가수분해속도가 중합체의 생성속도를 증가시키기 때문이라고 추측된다. 그 외의 거의 모든 조성의 용액의 점도는 2~3 cP 정도로 비교적 낮고 48 시간 후의 점도의 증가도 그렇게 높지 않았다. 이는 가수분해반응 시에 사용한 용매 C_2H_5OH 의 양이 상대적으로 많아 가수분해 후 중합반응이 늦어지기 때문이라고 생각된다. 일반적으로 점도가 이와 같은 범위에서 시간에 따라 큰 변화가 일어나지 않을 경우, 박막의 코팅조건에 알맞은 안

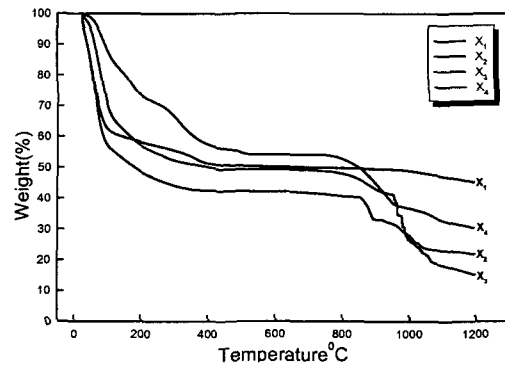


Fig. 3. TGA curves of the dry gels containing $TeCl_4$

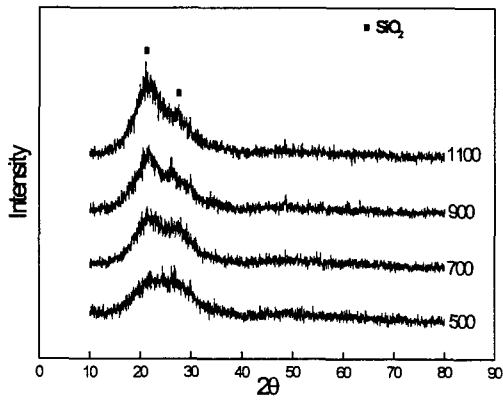
정한 용액으로 사용할 수 있으므로, 이 용액은 비선형 광학 박막의 제조에 있어서 매우 경제적인 방법으로 고려되는 딥코팅법에 적합한 것으로 생각된다.¹⁵⁾

Table 3와 Fig. 2의 결과에서 $Si(OC_2H_5)_4$, H_2O , C_2H_5OH 의 양을 상대적으로 변화시킨 모든 조성의 실험에서 얻어지는 졸에는 외관적인 차이는 별로 발견할 수가 없었다.

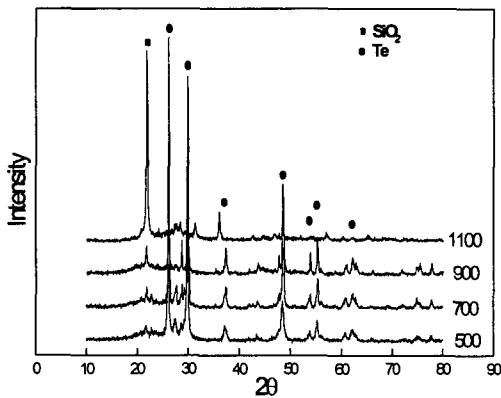
그래서 지금까지 연구들에서 광학적 기능박막을 제조하기 위하여 기판에 딥코팅할 때 균질한 코팅에 알맞은 비교적 표면장력이 큰 물을 가능한 적게 사용한 조성인 F 용액을 선택하여, Table 2와 같이 $TeCl_4$ 를 첨가하여 가수분해와 중합반응을 통하여 생성되는 졸을 겔화시켜 여러 가지 특성을 측정하는 시료로 선정하였다.

3.2 열적 성질

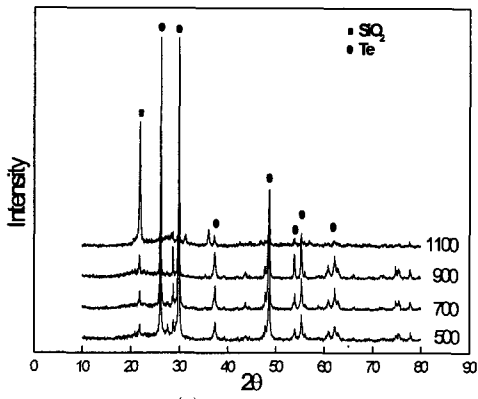
Table 2의 조성으로 가수분해시킨 용액을 겔화시켜 생성된 건조 겔체를 열분석한 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 상온에서 1200°C까지 열분석을 행하여 관찰한 결과 전체적인 열중량감소는 조성에 따라 40~90% 정도였다. 200°C 이하의 온도범위에서의 중량감소는 흡수 겔 중의 물분자의 증발에 의한 것이고, 200°C에서 800°C 근방까지의 완만한 중량감소는 건조 겔체 중의 유기물질의 연소반응에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 800°C 이후에서는 $TeCl_4$ 의 함량에 따라 감소량의 차이를 보이고 있다.



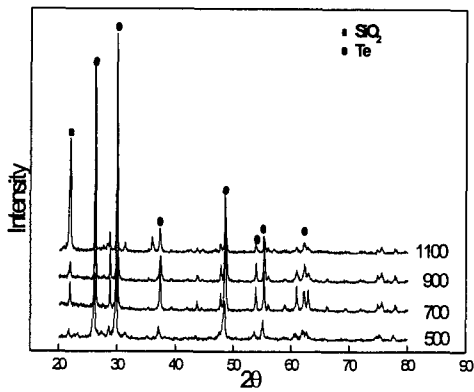
(a) 0.1 mol %



(b) 0.3 mol %

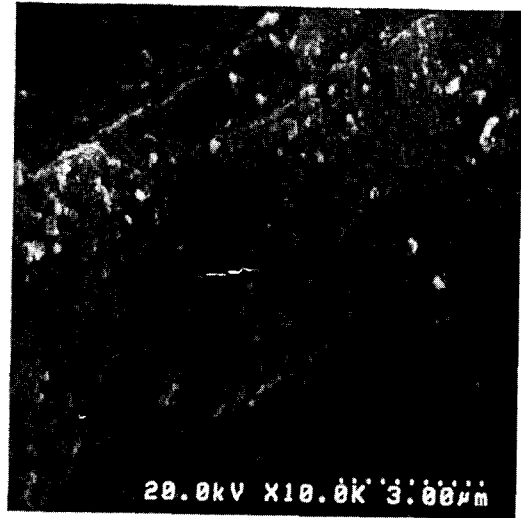


(c) 0.5 mol %

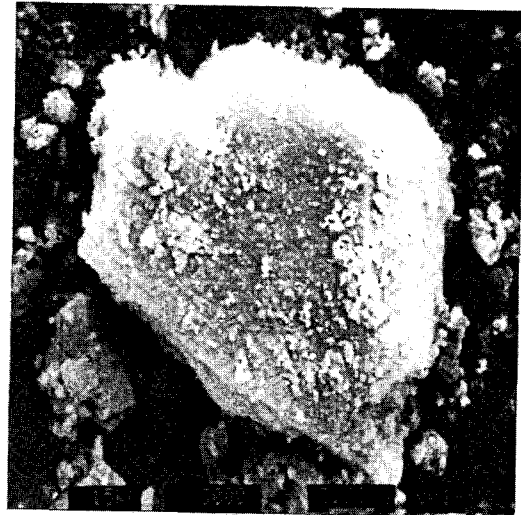


(d) 0.7 mol %

Fig. 4. XRD patterns of the Te particles doped SiO₂ gels heat-treated at various temperatures



(a) ×10000



(b) ×5000

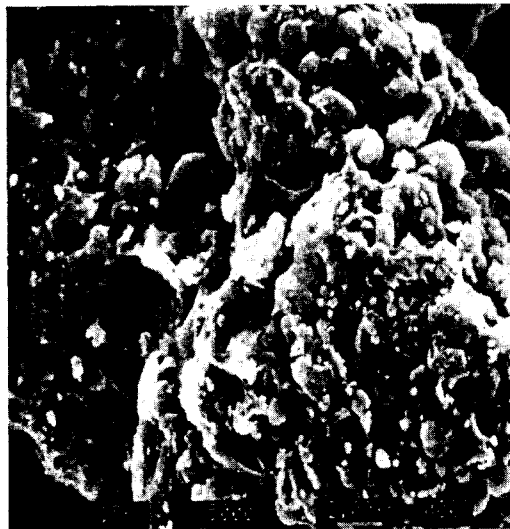


(c) ×5000

Fig. 5. SEM micrographs of gels heat-treated at 700 °C



(a) ×5000



(b) ×5000



(c) ×5000

Fig. 6. SEM micrographs of gels heat-treated at 1300°C

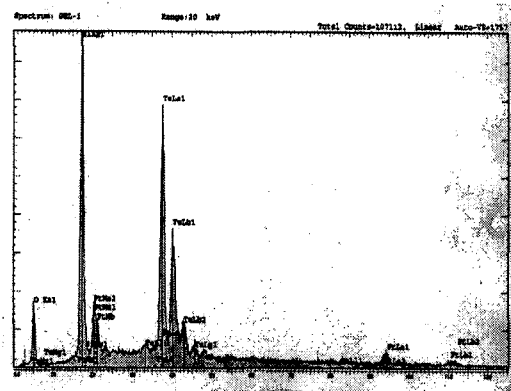


Fig. 7. EDS spectrum of Te particles doped SiO₂ gels heated-treated at 1300°C

이것은 Te 미립자의 생성과 관련이 있는 것으로 생각되며, 또한 X-선회절패턴 및 미세구조관찰의 결과와 일치하는 것으로 쉽게 확인할 수 있다.

3.3 X-선회절분석

Fig. 4는 Table 2에 의한 시료 겔을 몇 가지 단계의 열처리를 행한 후 X-선회절분석한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 4의 (a)를 보면 500, 700, 900 그리고 1100°C의 열처리한 시료들의 X-선회절패턴에서는 미소한 tridymite 피크 외에는 특별한 회절피크가 관찰되지 않았으며, 비정질 겔 특유의 소각산란현상을 관찰할 수 있다.

그러나 Fig. 4의 (b), (c) 그리고 (d)에서는 TeCl₄의 첨가량이 증가할수록 500°C에서부터 Te 미립자의 생성이 나타나는 피크를 볼 수 있다. 또한 700°C에서 20°부근에서 tridymite SiO₂에 기인한 약한 회절피크가 발견되며, 1100°C에서는 더욱 피크가 확연하게 나타나는데, 이는 졸-겔법으로 행하였기 때문에 보다 저온에서 SiO₂ 결정이 생성되는데 기인하는 것으로 추측된다.¹⁶⁾

3.3 전자현미경관찰

전자현미경으로 X₄ 조성의 용액을 겔화시켜 열처리한 후 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타냈다.

Fig. 5에는 열처리 온도가 700°C로 낮은 상태이기 때문에 아직 완전히 소결이 되지 않은 겔 응집체의 표면에 작은 Te 입자가 존재하는 것이 확인되며, Fig. 6에서는 열처리 온도가 1300°C로 상당히 높기 때문에 겔이 거의 소결되었다. 그리고 입자가 성장되어 있는 것을 알 수 있고, 성장된 SiO₂ 입자들 사이에 작은 다각형의 Te 입자가 관찰된다. 이는 Fig. 7의 EDS 분석결과에서 확인할 수 있으며, 전자현미경의 분석으로 입자의 크기는 약 0.8~1.0μm 정도임을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

Si(OC₂H₅)₄의 가수분해용액에 TeCl₄를 첨가하여 반응시킨 Te 입자를 분산시킨 SiO₂ 겔을 제조하는 실험을 행하여 점도측정, 열분석, X-선회절분석 그리고 전자현미경에 의한 미세구조관찰 등 몇 가지 성질을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 졸용액의 점도는 가수분해 할 때 첨가한 H₂O의 양에 많은 영향을 받아 첨가량이 증가할수록 점도도 증가하였다.
- 2) Te를 첨가한 졸의 겔화는 모든 조성의 용액에서 거의 7일 이상 소요되었다.
- 3) 졸의 안정성은 Si(OC₂H₅)₄ : H₂O : C₂H₅OH의 비가 1 : 4 : 8인 조성의 용액에서 가장 양호하였다.
- 4) 열처리한 겔 속에 분산된 Te 입자는 거의 다각형이고, 크기는 약 0.8~1.0 μm 정도였다.

감사의 글

이 논문은 2001년도 경남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. 小林孝嘉, 應用物理, 57 (1988).
2. Y.R. Shen, "The principles of nonlinear optics", John Wiley & Sons, Inc. (1984).
3. R.W. Hellwarth, Prog. Quant. Electron, 1 (1977).
4. F.B. Martin and J.R. Lalanne, Phys. Rev. A, 1275 (1971).
5. I. Thomazean, J. Etchepare, G. Grillon and A. Migus, J. Opt. Soc. Am. Lett. 10, 223 (1985).
6. D. Ricard, Ph. Roussignol, and Cha. Rlytzanis, Opt. lett., 10, 511 (1985).
7. H. Dislich, in Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Prforms, Electronics and Specialty Shapes, ed. by L.C. Klein, Noyes Publications, Park Ridge, 50 (1988).
8. J. Papp, H.S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight, and A. Wold, Chem. Mater., 5, 284 (1993).
9. H. Dozuka, and S. Sakka, ibid, 5, 222 (1993).
10. T.P. Seward III, SPIE, 464, 96 (1984).
11. E.M. Vogel, M.J. Weber and D.M. Krol, Phys. Chem. Glasses 32, 231 (1991).
12. H. Nasu, Y. Ibara and K. Kubodera, J. Non-Cryst Solids, 110, 229 (1989).
13. 文鍾守 譯, "Sol-Gel Science", 作花濟夫 著, Kyungnam University press, 24 (1988).
14. C.J. Brinker and G.W. Scherer, Hydrolysis and Condensation, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Process., Academic Press, Mew York, 97 (1993).
15. 文鍾守 譯, "Sol-Gel Science", 作花濟夫 著, Kyungnam University press, 109 (1988).
16. Kyung-Mun Kim, "A Study on the Preparation of CdS-doped Silica Glass Thin Films by the Sol-Gel Method", Kyungnam University Graduate School, 47 (1992).