

졸-겔법에 의한 Au 미립자 분산 ZrO₂ 겔의 합성

문종수 · 이승민[†]
경남대학교 신소재공학부

Synthesis of ZrO₂ Gel Dispersed with Au Fine Particles by Sol-Gel Method

Chong-Soo Mun and Seung-Min Lee[†]

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

(2002년 11월 28일 받음, 2003년 4월 1일 최종수정본 받음)

Abstract Zirconia gels dispersed with fine Au particles have been prepared by the sol-gel method. Starting solution with Zr(OC₄H₉)₄, C₄H₉OH, H₂O, HNO₃, HAuCl₄ was used to prepare gels in several molar ratio. After hydrolysis, viscosity of solutions as 4~5 cP and gelling time of sols were spent about 9 days. As the heat-treatment temperature was increased, ZrO₂ had the phase transition from tetragonal to monoclinic at 750°C. Heat-treatments of the gel have performed at 500, 700, 750, 800, 1000 and 1100°C for 3 hrs, respectively. We have investigated TG-DTA, X-ray diffraction patterns, SEM and EDS. The size of Au fine particles dispersed in the heat-treated gel was about 0.15~0.23 μm and the shape was most sphericity.

Key words Sol-Gel, ZrO₂, Au Fine particle, Tetragonal

1. 서 론

졸-겔법을 이용하여 금속 알콕사이드의 가수분해에 의해 안정된 용액을 제조한 후 겔화 시키는 방법에 의하여 다양한 종류의 세라믹스들이 제조되고 있다. 특히 졸-겔법은 적당한 매트릭스에 광학물성을 나타내는 나노크기의 귀금속을 분산시키는 데 있어서 알맞은 방법으로 알려지고 있다.¹⁻⁵⁾ 일반적으로 금속미립자를 분산시킨 산화물 박막은 높은 3차 비선형 광학효과, 선택적인 광 흡수와 투과성 그리고 촉매 효과 때문에 많은 관심을 모으고 있어 이 방면의 다양한 연구가 수행되고 있다.⁶⁻¹⁵⁾ 비교적 저온에서 세라믹스를 합성할 수 있는 졸-겔법은 금속 미립자를 높은 비율로 함유시키는 복합체 막의 제조를 용이하게 하는 것으로 알려져 있고, 금속 입자의 크기와 형상을 제어하면 막에 다양한 광학적 성질을 제공한다는 것이 보고되고 있다. 그 중 금속입자의 형상에 있어서 3차 비선형성의 근원인 플라즈마 공명의 경우, 금속입자가 구형인 경우에는 공명파장은 입사광의 편광방향에 의존하지 않지만, 금속입자가 장구형(長球形)이고 모든 입자가 같은 방향으로 편향되어 있는 경우에는 입자의 장축에 평행한 편광 및 수직인 편광은 각각 장파장 쪽, 단파장 쪽이 다른 파장으로 공명을 일으킨다. 이것은 일정한 방향으로 나란한 장구 금속입자가 분산된 복합체에서 입사광의 방향에 따라 비선형성이 다른 것을 의

미한다.¹⁶⁻²⁰⁾

ZrO₂ 막은 다른 매트릭스보다 매우 뛰어난 기계적 강도와 화학적인 안정성, 알칼리 저항성 및 광 도파로 응용에 있어서 뛰어난 매우 높은 굴절률 등 우수한 특성을 갖고 있으므로 유리위에 박막을 형성하여 일반유리가 갖는 단점을 극복할 수 있다. 특히 Tetragonal Zirconia 박막은 조밀구조, 회로에서의 저소비전력, 소형화, 대량생산 등의 박막고유의 장점으로 인해서 많은 연구자들의 제조 시도가 있었다.²¹⁻²³⁾ 그리고 금속의 나노입자를 분산시킨 금속산화물 박막유리는 높은 3차 비선형감수율 $\chi(3)$, UV 또는 가시광선영역에서 발생하는 표면플라즈마 공명 흡수 등으로 인하여 비선형광학재료로 응용이 기대된다.⁸⁾

본 연구에서는 Au 금속미립자를 ZrO₂ 중에 분산시켜 비선형 광학재료로 이용 가능한 Au/ZrO₂ 유리박막의 제조에 필요한 기초자료의 확립을 위하여, 지르코늄 부톡사이드(Zr(OC₄H₉)₄)의 가수분해 조건과 겔화 과정 그리고 열처리 후의 X-선 회절분석, 전자현미경관찰 및 EDS 분석 등을 통하여 Au 미립자를 분산시킨 겔체의 특성을 조사하는데 그 목적을 두었다.

2. 실험 방법

본 연구에서 출발원료로 사용한 금속알콕사이드는 Zirconium Butoxide(Zr(OC₄H₉)₄)이었고, 가수분해에서 물은 고차 증류수, 촉매로는 Nitric Acid(HNO₃), 알콜용매로는

[†]E-Mail : yarra22@hanmail.net

Butanol(C_4H_9OH), 아세틸 아세톤($CH_3COCH_2COCH_3$), 그리고 금 미립자공급 원료로 Tetrachloroauric(III) ($HAuCl_4$)를 사용하였으며, 이들은 모두 특급 시약이었다. Fig. 1과 같은 순서로 실험을 행하였으며, 시료제조를 위하여 가수분해할 때 사용한 출발원료의 조성은 Table 1에 나타내었으며 최종조성은 Table 2와 같다.

Table 1과 2에 나타낸 조성으로 반응은, 각각 먼저 용매인 부탄올의 일부에 금속알콕사이드와 아세틸아세톤을 가하여 교반기로 서서히 교반하면서 용해시켰다. 이 용액에 물을 가하고 상온에서 계속 교반시킨 후, 나머지 용매와 $HAuCl_4$ 를 용해시킨 용액을 희석시킨 금속알콕사이드

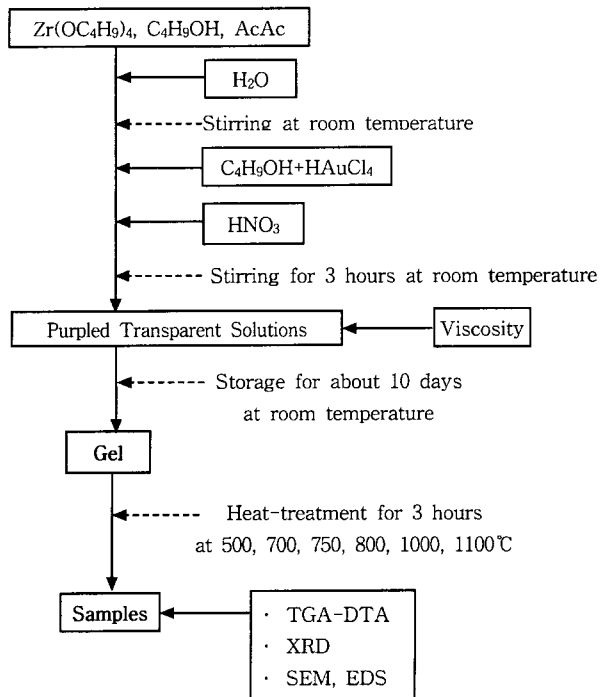


Fig. 1. Process for preparation of Au fine particles dispersed in ZrO_2 gels.

에 첨가하고 여기에 HNO_3 촉매를 첨가하여 혼합시켜 주면, 촉매의 작용으로 반응액은 보라색의 반투명 용액이 된다. 이 후 약 3시간 동안 교반을 계속하면서 가수분해와 중·축합반응을 행하였다. 먼저 용액이 겔화되기 전에 용액의 점도가 시간이 경과함에 따라 어떻게 변화하는가 조사하기 위하여 일정 시간 간격을 두고 출발용액의 조성에 따라서 얻어지는 졸 용액 각각에 대하여 점도계(Brookfield DV-II⁺)를 사용하여 점도측정을 행하였다. 가수분해반응이 완료된 용액을 비이커에 옮겨 담아 상온에서 2주 이상 정치시켜 졸을 겔화시켜 특성측정을 위한 시료로 하였다. 겔의 열처리과정 중의 열적 변화 거동을 측정하기 위하여 시차열분석기 TG/DTA(SDT 2960, TA Instrument, U.S.A)를 사용하여 Al_2O_3 를 표준시료로 상온에서 $1300^\circ C$ 까지 승온속도 $10^\circ C/min$ 로 열분석을 행하였다. 그리고 열처리 온도에 따른 겔체의 결정화 거동을 관찰하기 위하여 여러 단계의 열처리를 행한 후 엑스선 회절장치(XRD, Philips, PW3710)로 회절패턴을 관찰하였다. 측정조건은 $Cu-K\alpha$, 40 kV, 30 mA, step size 0.04° 이었고, 측정범위 2θ 는 $10\sim 80^\circ$ 에서 행하였다. 시료의 열처리 후 입자의 모양과 입자의 크기 등 미세구조를 확인하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi S-450)을 사용하여 관찰하였으며, 정확도를 높이고자 에너지 분산 스펙트럼(EDS)분석도 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가수분해반응과 점도 측정

Table 1의 조성에 따라 혼합용액을 가수분해하여 얻은 졸의 상태와 상온에 방치하여 시간의 경과에 따라 생성되는 겔의 상태를 관찰한 결과는 Table 3에 나타났다.

가수분해 반응 후 겔화 과정 중의 졸의 점도변화를 시간의 경과에 따라 측정한 결과는 Fig. 2와 같다.

Table 3에 나타낸 바와 같이, 전 조성 영역에서 투명

Table 1. Compositions of Reaction Solutions

	$Zr(OC_4H_9)_4$	H_2O	C_4H_9OH	HNO_3	$CH_3COCH_2COCH_3$	(mole ratio)
A	1	2	2	0.03	1	
B	1	2	4	0.03	1	
C	1	2		0.03	1	
D	1	4	2	0.03	1	
E	1	4	4	0.03	1	
F	1	4	8	0.03	1	
G	1	8	2	0.03	1	
H	1	8	4	0.03	1	
I	1	8	8	0.03	1	

Table 2. Final composition of reaction solution

$Zr(OC_4H_9)_4$	H_2O	C_4H_9OH	HNO_3	$CH_3COCH_2COCH_3$	$HAuCl_4$	(mole ratio)
1	4	8	0.03	1	0.025	

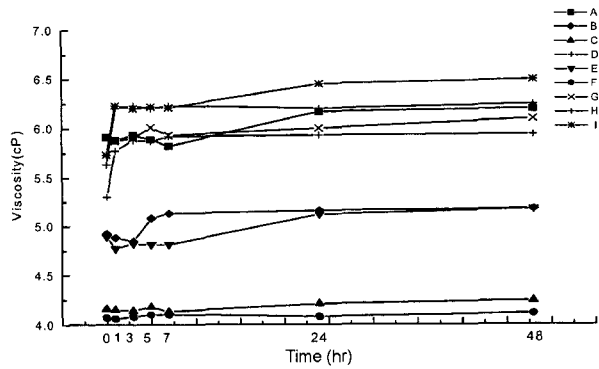


Fig. 2. Viscosities of the reaction solutions after hydrolysis at various times.

한 졸이 생성되었으며, 상당한 시간이 경과하여도 졸은 안정한 상태를 유지하였다. 일주일 정도가 지난 후 졸은 조성에 따라 겔화하기 시작하여 대부분의 조성의 졸은 9일 후에 겔화가 완전히 진행되었다. Fig. 2에서 관찰할 수 있는 바와 같이 용액의 점도는 시간의 경과에 별로 영향을 받지 않았다. 하지만 가수분해반응에 사용한 물의 양이 비교적 많은 H, I 조성의 용액은 점도도 상당히 높았는데, 이러한 결과는 가수분해반응에 있어서 사용한 물의 양이 많기 때문에 가수분해속도가 빨라 중합체의 생성속도가 증가하기 때문이라고 추측된다. 그 외의 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 생각된다. 일반적으로 점도가 이와 같은 범위에서 시간에 따라 큰 변화가 일어나지 않을 경우, 박막의 코팅조건에 알맞은 안정한 용액으로 사용할 수 있으므로 이 용액은 비선형 광학박막의 제조에 있어서 매우 경제적인 방법인 딥 코팅법에 적합한 것으로 알려지고 있다.⁶⁾ Table 3와 Fig. 2의 결과에서 Zr(OC₄H₉)₄, H₂O, C₄H₉OH의 양을 상대적으로 변화시킨 모든 조성의 실험에서 얻어지는 졸에서 외관적인 차이는 발견할 수 없었다. 따라서 지금까지 연구들에서 광학적 기능박막을 제조하기 위하여 기관에 딥 코

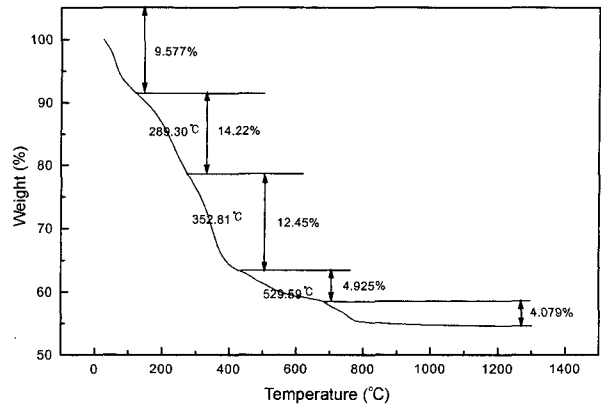


Fig. 3. TGA curves of the ZrO₂ gel.

팅할 때 균질한 코팅에 알맞은, 비교적 표면장력이 큰 물을 가능한 적게 사용한 조성인, F용액을 선택하여 졸을 겔화시켜 여러 가지 특성을 측정하는 시료로 선정하였다.

3.2. 열적 성질

선정된 조성의 용액을 겔화시켜 얻어진 건조 겔체를 열 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 상온에서부터 1300°C 까지 열분석을 행하여 관찰한 결과 전체적인 열중량감소는 약 45.25% 정도였다. 200°C 이하의 온도범위에서 일어나는 중량감소는 습윤겔 중의 물분자의 증발에 의한 것이고, 200~800°C 근방까지의 중량감소는 건조겔체 중의 유기물질의 연소반응에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 800°C 이후에서는 별다른 중량감소를 보이지 않았으며, 이는 tetragonal ZrO₂의 monoclinic ZrO₂ 결정전이에 따른 결과로서, 이러한 결과는 X선 회절패턴 분석결과와 일치하는 것으로 확인할 수 있다.

3.3. X-선회절분석

겔화시킨 시료를 500, 700, 750, 800, 1000 그리고 1100°C의 열처리를 한 후 X-선 회절분석을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Au가 첨가된 시료들의 회절분석결과 500°C에서부터 Au에 의하여 나타나는 피크를 확인할 수 있고, 이러한 결과로부터 ZrO₄ 겔 속에 Au가

Table 3. Appearance of reactoin solutions (hr)

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

*tran: transparent solution, gel : gelation

저온에서부터 분산되는 것을 확인할 수 있다. 또 온도가 높아질수록 Au에 기인하는 높은 피크를 관찰할 수 있었다. 그리고 700°C 이하에서는 tetragonal ZrO₂ 결정을 확인할 수 있었으나 750°C 이상에서는 tetragonal ZrO₂ 결정이 monoclinic ZrO₂ 결정으로 전이하는 것이 관찰되었는데, 이것은 특이한 경우로 다른 사람들의 연구보

고에서도 확인되고 있다.³⁻⁵⁾

3.4. 전자현미경 관찰

전자현미경으로 열처리한 겔체의 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 5 및 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서는 열처리온도가 700°C로 낮은 상태이기 때문에 아직 완전히 결정화되지 않은 겔 응집체를 확인할 수 있으며, Fig. 6에서는 ZrO₂ 표면에 넓게 분산되어 있는 작은 구형의 Au 입자가 관찰되는데, 이는 Fig. 7의 EDS분석 결과에서 명확하게 확인할 수 있다. 그리고 전자현미경 분석에 의해 Au 입자들의 크기는 약 0.15~0.23 μm 정도인 것을 알 수 있다.

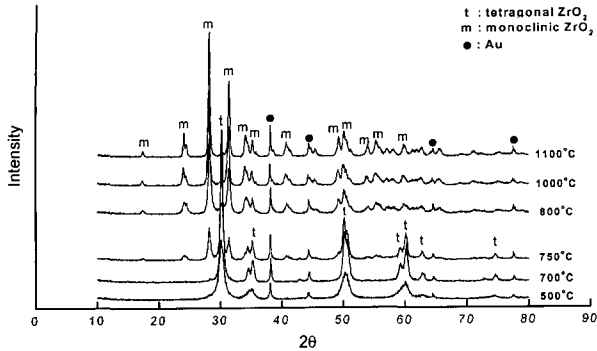
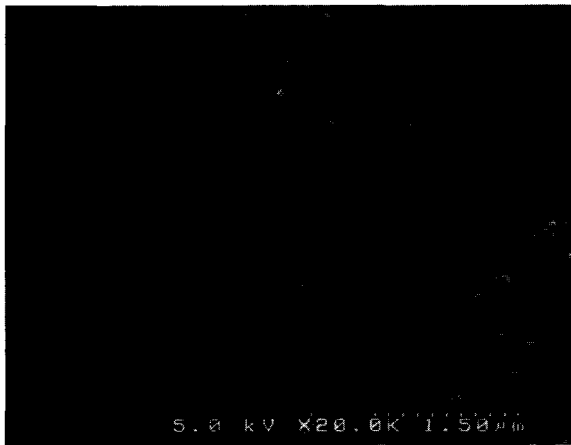


Fig. 4. XRD Patterns of ZrO₂ gel Heat-treated at various temperatures.



(a) x 2000

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



(a) x 2000

Fig. 6. SEM micrographs of gels heat-treated at 800°C.

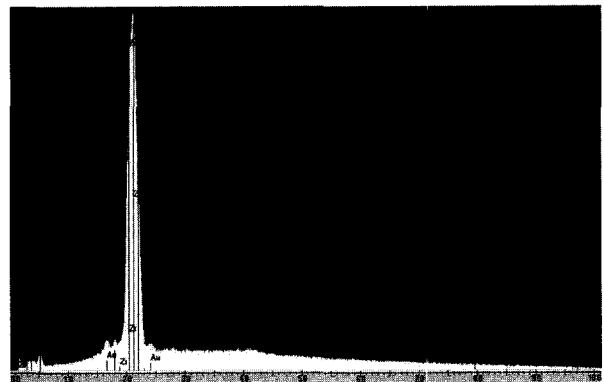


Fig. 7. EDS spectrum of Au fine particles dispersed in ZrO₂ gels heated-treated at 800°C.

4. 결 론

Zr(OC₄H₉)₄의 가수분해 용액에 H₂AuCl₄를 첨가하여 Au 입자를 분산시킨 ZrO₂ 겔을 제조하여 점도측정, 열분석, X-선 회절분석 그리고 전자현미경에 의한 미세구조 관찰 등 몇 가지 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. H₂AuCl₄를 첨가한 졸의 겔화는 모든 조성의 용액에서 거의 9일 이상 소요되었다.
2. 졸의 안정성은 Zr(OC₄H₉)₄:H₂O:C₄H₉OH:CH₃COC₂COCH₃의 비가 1:4:8:1의 조성의 용액에서 가장 양호하다.
3. 750°C 이상에서 tetragonal ZrO₂는 monoclinic ZrO₂로 전이하므로, tetragonal ZrO₂를 얻기 위한 열처리 온도는 750°C 이하가 가장 적합하다.
4. EDS 분석을 통해 Au 미립자가 분산되어 있는 ZrO₂ 겔을 합성할 수 있었다.
5. 열처리한 겔 속에 분산된 Au 입자는 거의 구형이며, 크기는 약 0.15~0.23 μm 정도였다.

감사의 글

이 논문은 2002학년도 경남대학교 학술연구조성비에 의

하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Seung-Young Bae, Hyun-Seok Choi, Se-Young Choi and Young-Jei Oh, "Sol-gel processing for epitaxial growth of ZrO₂ thin films on Si(100) wafers", *Ceramics International*, **26**, 213 (2000).
2. Xie-YQ, "Preparation of ultrafine zirconia particles", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(3), 768 (1999).
3. Huey-Chang Wang and Kwang-Lung Lin, "Characterization and metastability of alkoxy-derived tetragonal zirconia powder", *J. Mater. Sci.*, **26**, 2501 (1991).
4. Byung Ho Kim, Kwon Hong and Dong Won Shin, "A Study on the Improvement of Oxidation and Corrosion Resistance of Stainless Steel by Sol-Gel Ceramic Coating; (I) Synthesis of Zirconia Sol and Fabrication of Its Thin Film", *Journal of the Korean Ceramic Society*, **31**(9), 1060 (1994).
5. F. F. Lange, "Transformation Toughening", *J. Mater. Sci.*, **17**, 225 (1982).
6. 문종수 譯, "졸-겔법의 과학", 作花濟夫 著, 경남대학교 출판부, 109 (1998).
7. M. Nogami, K. Nagasaka, K. Kadono and T. Kishimoto, "Toughened Glass-Ceramics containing ZrO₂ and Al₂O₃ Prepared by the sol-gel process from Metal Alkoxides", *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 298 (1988).
8. Weimin Huang and Jianlin Shi, "Synthesis and properties of ZrO₂ Films Dispersed with Au Nanoparticles", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **20**, 145 (2001).
9. Jun matsuoka, Ryoto Naruse, Hiroyuki Nasu and Kanichi Kamiya, "Preparation of gold microcrystal-doped oxide optical coatings through adsorption of tetrachloroaurate ions on gel films", *J. Non-Cryst. Solids*, **218**, 151 (1997).
10. Lilia Castro and Patricio Reyes, Consuelo Montes De Correa, "Synthesis and characterization of Sol-Gel Cu-ZrO₂ And Fe-ZrO₂ catalysts", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **25**, 159 (2002).
11. Epitani-M, Giannini-C, Tapfer-L and Vasaneli-L, Sol-Gel synthesis and characterization of Ag and Au nanoparticles in SiO₂, TiO₂ and ZrO₂ Thin-Films", *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2385 (2000).
12. 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 (1988).
13. I. M. Miranda Salvado, C. J. Serna and J. M. Fernadex Navarro, "ZrO₂-SiO₂ Materials prepared by Sol-Gel", *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 330 (1988).
14. D. Ricard, Ph. Roussignol and Cha. Rlytzanis, *Opt. Lett.*, **10**, 511 (1985).
15. H. Dislich, in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, ed. by L. C. Klein, Noyes Publications, Park Ridge, 50 (1988).
16. J. Papp, H. S. Shen, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, *Chem. Mater.*, **5**, 284 (1993).
17. H. Kozuka and S. Sakka, *ibid*, **5**, 222 (1993).
18. Matsuoka. J, Mizutani. R, Nasu. H and Kamiya. K, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100**, 599 (1992).
19. Tseng, J. Y., Li, C-Y., Takada, T., Lechner, C. and Mackenzie, J. D., in *Sol-Gel Opics II*, *Proc. SPIE*, Vol. 1758, ed by J. D. Mackenzie, SPIE, Bellingham, 612 (1992).
20. Spanhel, L., Menning, M. and Schmidt, H., in *Proc. of the XVIIth Intern. Congr. on Glass*, **7**, 9 (1992).
21. A. Stamper, D, W, Greve, D. Wong and T. E. Schlesinger, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(20), 1746 (1988).
22. R. E. Klinger and C. K. Carniglia, *Appl. Optics*, **24**(19), 3184 (1985).
23. N. R. Shankar, H. Herman and S. P. Singhal, *Thin Solid Films*, **119**, 159 (1984).