

## 졸-겔법에 의한 나노 사이즈 Au 미립자 분산 ZrO<sub>2</sub> 박막의 특성

이승민<sup>†</sup> · 문종수

경남대학교 신소재공학부

(2003년 10월 2일 접수; 2003년 12월 2일 승인)

### Properties of Nano-sized Au Particle Doped ZrO<sub>2</sub> Thin Film Prepared by the Sol-gel Method

Seung-Min Lee<sup>†</sup> and Chong-Soo Mun

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

(Received October 2, 2003; Accepted December 2, 2003)

#### 초 록

대기 중에서 침전이 생기지 않고 코팅에 적합한 나노크기 Au 미립자가 분산된 ZrO<sub>2</sub> 용액을 제조하여, 딥-코팅법으로 SiO<sub>2</sub> 유리기판 위에 박막을 제조했다. 이 박막을 열처리하여 열분석, 엑스선 회절분석, 분광분석, 원자력간 현미경, 주사전자현미경 및 투과전자현미경 관찰 등을 통하여 박막의 특성을 조사하였다. ZrO<sub>2</sub> 박막은 500°C에서 정방정상으로 결정전이가 관찰되었고, 박막의 두께는 약 100 nm였다. 분산된 입자의 크기는 약 15~40 nm이며, 표면 거칠기는 0.84 nm로 우수한 막질을 나타냈다. 그리고 Au 입자의 표면플라즈마 공명에 의한 흡수피크를 630~670 nm 파장범위에서 확인할 수 있었다.

#### ABSTRACT

Thin film on SiO<sub>2</sub> glass was synthesized by a dip-coating method from the ZrO<sub>2</sub> sol which had dispersed nanosize Au particle under ambient atmosphere. After heat treatment of the prepared thin film, the characteristics were investigated by X-ray diffraction, UV-VIS spectrometer, Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). It was found that ZrO<sub>2</sub> thin film with 100 nm thickness was crystallized to tetragonal phase at 500°C. The size of dispersed Au particle was 15~40 nm and the film had a smooth surface with a roughness of 0.84 nm. The film showed nonlinearity characteristics with absorption peaks at 630~670 nm visible region because of the plasma resonance of Au metallic particles.

**Key words :** Sol-gel, Chelating agent, Heat treatment, Thin film

#### 1. 서 론

ZrO<sub>2</sub>는 내구성이 뛰어나며 물리적·화학적으로 많은 장점을 가지고 있는 것으로 알려지고 있다.<sup>1,2)</sup> 한편 ZrO<sub>2</sub>의 강도, 인성, 화학적 성질을 이용하여 산소센서, 유전체, 수소제조, 유리산업 등에 광범위하게 적용되고 있다.<sup>3-5)</sup> 금속 미립자를 분산시킨 박막은 큰 광학적 비선형성과 빠른 응답속도 그리고 특정 파장 영역에서의 우수한 투광성 등의 장점이 많아 정보화 시대의 필수재료로 크게 기대된다.<sup>6-13)</sup> 이 중에서 Au와 Ag의 반투명 금속막을 포함한 다층막은 선택흡수막이 열팽창 상태에 도달할 때, 이 막에서 방출된 에너지를 다시 이 막의 방향으로 반사시켜서 열흡수기 속에 가두는 선택투과막의 기능을 가지고

있다. 이러한 비선형 광특성을 가진 유리는 광통신에 필수적인 정보의 고속화 및 대용량화에 혁신적인 공헌을 해 줄 것으로 기대된다.

졸-겔법을 이용한 ZrO<sub>2</sub> 박막의 제조방법 중 dip-coating 법은 다른 제조법에 비하여 박막 층의 두께가 균일하고, 액체상태에서 용액을 혼합하여 막을 제조하기 때문에 다양한 조성으로 제조가 가능하며, spinning법과 비교하여 크고 복잡한 형상의 기판에 코팅이 가능한 장점을 가지고 있다.<sup>14-17)</sup> 그리고 막을 입힐 때 기질의 인장속도 및 반복 침지(dipping)에 따라 박막의 두께가 직선적으로 잘 조절할 수 있는 이점을 갖고 있다.

본 연구에서는 나노사이즈 Au 금속 미립자를 ZrO<sub>2</sub> 박막 중에 분산시켜, 비선형 광학재료의 새로운 기능성 재료로 이용되는 Au/ZrO<sub>2</sub> 박막을 제조하였다. 박막의 미세구조, 광학적 특성 등을 확인하기 위하여 열처리 후 X-선 회절분석과 분광분석, 원자력간 현미경, 주사전자현미경 및 투과전자현미경 관찰 등을 행하였다.

Corresponding author : Seung-Min Lee  
E-mail : yarra22@hanmail.net  
Tel : +82-55-249-2693 Fax : +82-55-248-5033

2. 실험방법

출발물질로는 Zirconium Butoxide ( $Zr(OC_4H_9)_4$ ), Nitric Acid ( $HNO_3$ ), Butanol ( $C_4H_9OH$ ), ethylacetoacetate (EAcAc),  $H_2O$ , Tetrachloroauric(III)( $HAuCl_4$ )를 사용하였으며 모두 특급 시약이었다. 지르코늄 부톡사이드는 대기중의 수분과 격렬한 반응성을 갖고 있어 가수분해 반응을 일으켜 침전이 생기기 쉽다.<sup>18)</sup> 본 실험에서는 지르코늄 부톡사이드의 가수분해에 대한 안정성을 높이기 위해서 킬레이팅 에이전트로 Ethylacetoacetate(EAcAc)를 사용하여 지르코니아 졸을 제조하였다. 지르코늄 부톡사이드(Zirconium *n*-Butoxide) 1몰에 대해 4몰의 부탄올로 희석하고 킬레이팅 에이전트로 EAcAc 1몰을 용액에 첨가한 후 상온에서 약 30분간 교반기로 서서히 교반하였다. 이 용액에 증류수 4몰과 남은 4몰의 부탄올과  $HAuCl_4$ 를 희석시킨 혼합용액을 적하하고, 최종적으로  $HNO_3$ 를 첨가하여 약 3시간 동안 교반하면서 대기중에서 안정한 졸을 합성하였다. 용액의 상태를 관찰하고 점도계(Model Brookfield DV-II+)로 정치시간 경과에 따른 점도변화를 측정하였다. 기관은 코팅하기 전 불순물 제거 및 코팅용액과 기관사이의 부착성을 향상시키기 위해 세척과정<sup>9)</sup>을 거친 후 실리카 유리기관을 사용하여 인상속도 3 cm/min 기관을 용액으로부터 끌어올려 코팅을 행하였다. 코팅된 박막은 공기 중 500°C 온도에서 10분간 열처리하였다. 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 1000°C까지 승온속도 10°C/min로 열분석을 행하였다. 박막 속에 생성된  $ZrO_2$  결정을 확인하기 위하여, 박막 X-선 회절장치(XRD, Philips PW1821)를 사용하여 Cu- $\alpha$ , 40 kV, 30 mA, step size 0.04의 측정조건으로 2 $\theta$ 는 10~80° 범위에서 X-선 회절분석을 행하였다. 그리고 분광분석기(UV-visible, Shimadzu, UV-1201)로 광 흡수특성을 조사하고, 박막 속에 분산된 금 나노입자 형상, 크기 및 표면상태 등의 미세구조를 조사하기 위하여 전계 방사형 주사전자현미경(FEG-SEM, Hitachi, S-450), 투과전자현미경(TEM, Philips, Tecnai 20) 그리고 원자력간 현미경을 사용하여 관찰하였으며, 이 때 정확도를 높이고자 EDS 분석을 병행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용 용액의 특성

Table 1의 조성으로 가수분해 후 용액의 상태를 육안으

Table 1. Composition of Reaction Solution (molar ratio)

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

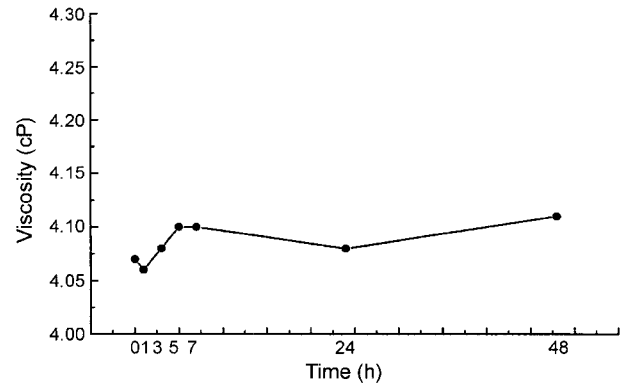


Fig. 1. Viscosity changes of the solutions occurring during hydrolysis reaction of various times (h).

로 관찰한 결과 제조된 용액은 투명하고 상당한 시간이 경과하여도 침전 생성 없이 안정한 상태를 유지하였다. 가수분해 후 점도 측정 결과 일정시간이 경과하여도 큰 변화가 일어나지 않았고 약 4 cP 정도를 나타내었으며 그 결과는 Fig. 1과 같다. 일반적으로 점도가 시간에 따라 큰 변화를 일으키지 않을 경우, 막의 코팅작업에 알맞은 안정한 용액으로 사용할 수 있는 것으로 알려지고 있다.<sup>20)</sup>

3.2. 열적 성질

박막의 열적 거동을 직접 관찰하는 것은 매우 어렵기 때문에 겔 분말을 이용하여 간접적으로 유추하는 방법을 이용하였다. 제조한 용액을 겔화시켜 시차열분석과 열중량분석을 행한 결과를 Fig. 2는 같다. 상온에서 1000°C까지 열분석을 행하여 관찰한 결과 전체적인 총 중량감소는 약 45.3% 정도였다. 80°C 부근에서 수분의 탈수 및 용매의 증발에 의한 흡열 피크가, 500°C 근방까지의 완만한 중량감소와 발열피크는 건조 겔체 중의 유기물질의 연소 반응에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고 520°C 부근에서의 약한 발열반응은 비정질에서 정방정(Tetragonal)  $ZrO_2$

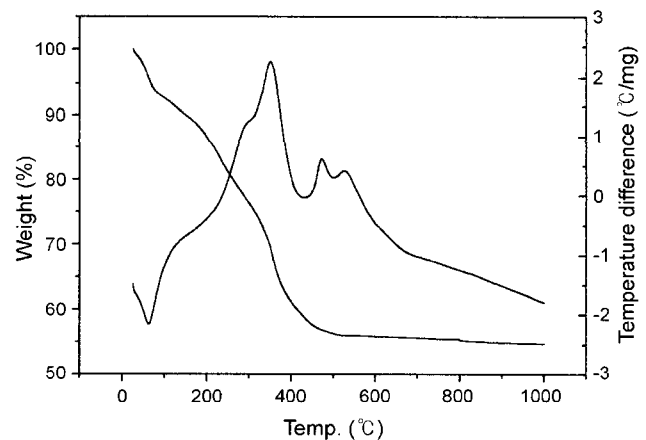


Fig. 2. TG and DTA curve of Au particle-doped  $ZrO_2$  gel.

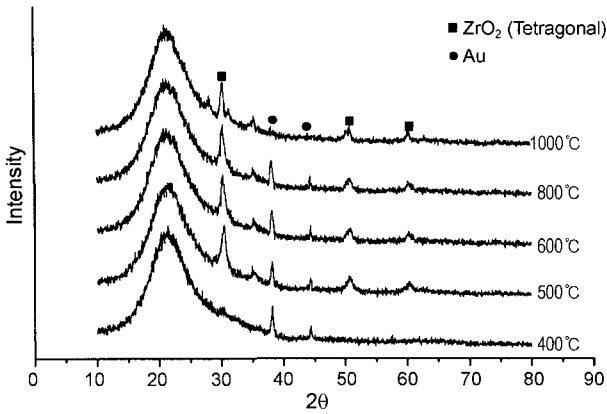


Fig. 3. XRD patterns of thin films heat-treated at each temperature.

로의 결정화에 의한 것<sup>21)</sup>으로 판단되는데, 이러한 결과는 XRD 분석결과로 확인된다.

3.3. 박막 엑스선 회절분석

박막의 결정화 거동을 확인하기 위하여 400, 500, 600, 800, 그리고 1000°C의 온도에서 10분간 열처리한 박막시료의 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 400°C에서 열처리한 박막은 비정질상으로 Au에 의한 피크만 확인이 되지만, 500°C부터 비정질상으로부터 결정화되어 tetragonal ZrO<sub>2</sub> 피크를 확인할 수 있었다. 이는 졸-겔법으로 ZrO<sub>2</sub> 박막을 제조할 경우 400~500°C의 낮은 온도범위에서 입방정(cubic) 또는 정방정(tetragonal)상의 ZrO<sub>2</sub> 막을 제조할 수 있다는 다른 연구자들의 보고<sup>22,23)</sup>와 일치함을 알 수 있다.

3.4. 자외선-가시광선 분광분석

박막시료들은 Fig. 4에 나타낸 결과와 같이 630~670 nm 파장의 범위에서 금 미립자의 표면플라즈마공명(Surface Plasma Resonance, SPR)에 의한 높은 비선형 광학특성을 나타내는 흡수피크가 관찰되었으며, 코팅횟수가 증가할수록 장파장측으로 흡수피크가 이동하는 이른바 red shift의

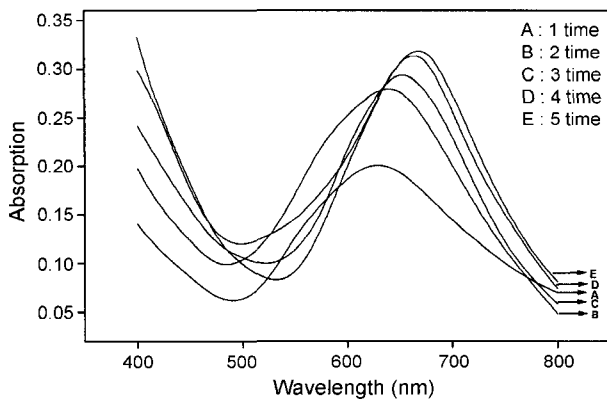
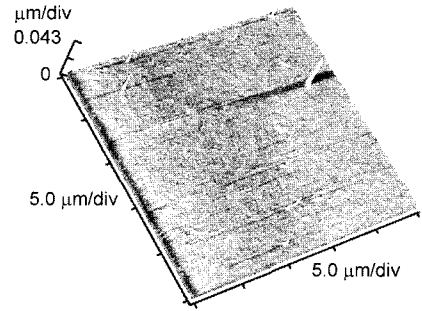
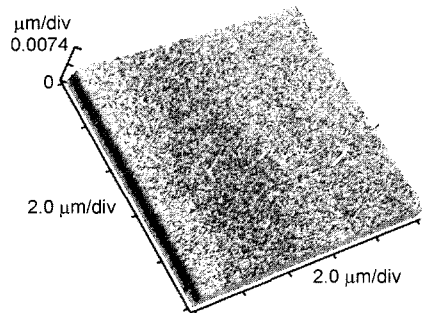


Fig. 4. Spectroscopy of thin films.



(a) Scan rate 0.7 Hz 25 μm size



(b) Scan rate 0.9 Hz 10 μm size

Fig. 5. AFM topography of the ZrO<sub>2</sub> thin films heat-treated at 500°C for 10 min.

경향이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 금 미립자의 굴절률과 유전상수 값의 증가에 의한 것으로 보이며, 이는 “광 흡수는 매질의 길이와 농도에 비례하여 증가한다”는 이론<sup>24)</sup>과 일치함을 알 수 있다.

3.5. 원자력간 현미경 관찰

Au를 분산시킨 ZrO<sub>2</sub> 박막의 나노 스케일의 표면상태를 관찰하기 위하여 500°C에 열처리한 박막으로 원자력간 현미경 관찰을 행한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 25 μm 사이즈, 10 μm 사이즈로 관찰한 결과 각 1.10 nm, 0.59 nm의 표면의 거칠기를 나타내었다. 장범위에서 단범위로 갈수록 표면의 거칠기 값이 점점 작아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과로부터 표면상태가 균일하면서 막질이 매우 우수한 것으로 추측할 수 있다.

3.6. 미세구조 관찰 및 EDS 분석

ZrO<sub>2</sub> 박막에 분산된 Au 미립자의 형상 및 크기 등의 미세구조 확인을 위하여 주사전자현미경, 투과전자현미경 관찰을 행한 결과는 Figs. 6, 7과 같다. Fig. 6에서 Au 입자들의 크기는 약 15~40 nm로 확인되었다. 이는 Kozuka 등이 입자의 크기가 작을수록 그리고 형태가 구형일수록 높은 표면플라즈마 공명을 유발한다고 발표한 결과<sup>25)</sup>와 일치하는 것으로 생각된다. 이때 금속입자가 구형인 경우에는 공명파장은 입사광의 편광방향에 의존하지 않지만,



Fig. 6. SEM micrograph of thin film.

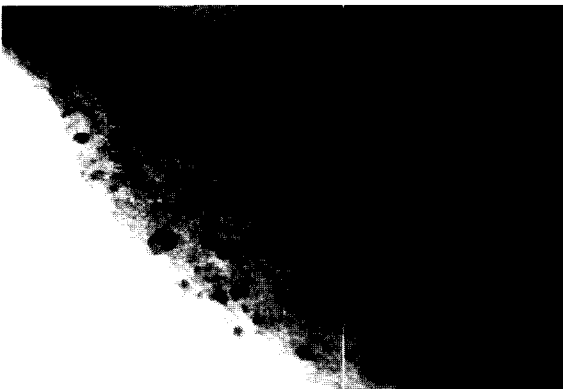


Fig. 7. TEM photograph of Au/ZrO<sub>2</sub> film.

금속입자가 구형이고 대다수의 입자가 같은 방향으로 향하고 있는 경우는, 입자의 장축에 평행한 편광 및 수직편광은 각각 장파장측, 단파장 측의 다른 파장에서 공명을 일으킨다. 이것은 일정방향으로 향하는 금속입자가 분산된 복합체에 있어서는, 입자광의 방향에 따라서 비선형성이 다른 것을 의미한다. 따라서 표면플라즈마 공명에 의해 일어난 광흡수가 편광면의 방향에 의존하는 것을 이용해서 이와 같은 재료를 이색성 편광자에 응용할 수도 있다.<sup>26)</sup>

Fig. 7의 투과전자현미경관찰결과에서 Au 입자는 비교적 넓게 분포하고 있었으며, ZrO<sub>2</sub> 막에서 Au 입자의 평균 크기는 약 30 nm였고, 40 nm 크기의 큰 Au 입자도 관찰되었는데, 이는 주사전자현미경관찰결과와 잘 일치하고 있다. 그리고 흑색의 구형 부분을 EDS로 성분 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었으며, Au에 의한 피크 값이 측정되는 것으로부터 Au가 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 8은 박막의 두께를 전자현미경으로 관찰한 사진으로 약 100 nm의 두께를 측정할 수 있었다.

#### 4. 결 론

졸-겔법으로 Au를 첨가시킨 ZrO<sub>2</sub> 졸을 제조하여 dip-

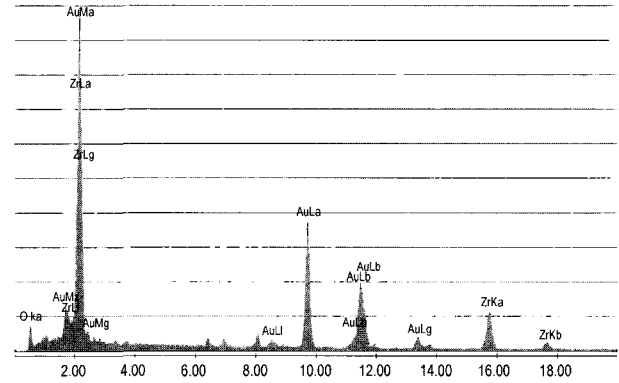


Fig. 8. EDS spectra of Au particle-doped ZrO<sub>2</sub> thin film.

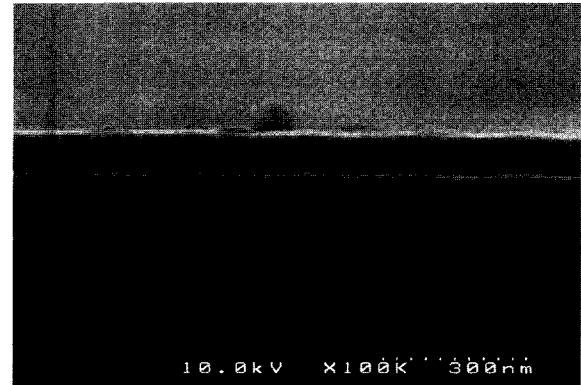


Fig. 9. Thickness of the ZrO<sub>2</sub> thin film.

coating법으로 ZrO<sub>2</sub> 박막을 제조하였다. 킬레이팅 에이전트로 EAcAc를 사용하여 대기 중에서 침전이 생기지 않는 안정한 졸 용액을 제조할 수 있었으며, 지르코니아 박막을 열처리하면 저온 열처리에서는 비정질이였지만, 500°C부터 준안정상인 정방정상으로 결정화되었다. 박막 표면의 SEM/TEM관찰 결과 Au 입자의 크기는 평균 30 nm였으며, 표면거칠기는 0.84 nm, 박막의 두께는 약 100 nm 정도고 EDS 분석을 통해 Au가 분산된 것을 확인할 수 있었다. 그리고 가시광선 영역인 630~670 nm 파장 부근에서 Au 입자의 표면 플라즈마 공명에 의한 흡수피크가 관찰되어 비선형광학성을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003학년도 경남대학교 학술연구조성비에 의하여 연구된 것임을 밝히며, 연구비 지원에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. S.-Y. Bae, H.-S. Choi, S.-Y. Choi, and Y.-J. Oh, "Sol-gel Processing for Epitaxial Growth of ZrO<sub>2</sub> Thin Films on Si(100) Wafers," *Ceram. Int.* **26** 213-14 (2000).

2. W. Huang and J. Shi, "Synthesis and Properties of ZrO<sub>2</sub> Films Dispersed with Au Nanoparticles," *J. Sol-gel Sci. and Tech.*, **20** 145-51 (2001).
3. A. Stamper, D. W. Greve, D. Wong, and T. E. Schlesinger, *Appl. Phys. Lett.*, **52** [20] 1746-48 (1998).
4. K.-D. Kim, D.-G. Shin, Y.-A. Cho, J.-S. Jeon, D.-S. Choi, and J.-J. Park, "Synthesis of YSZ Thin Films by PECVD," *J. Kor. Mater. Res.*, **9** [3] 234-39 (1999).
5. K.-D. Kim, Y.-A. Cho, D.-G. Shin, J.-S. Jeon, D.-S. Choi, and J.-J. Park, "Fabrication of Zirconia Thin Films by Plasma Enhanced Metal-organic Chemical Vapor Deposition," *J. Kor. Mater. Res.*, **9** [2] 155-62 (1999).
5. D. H. Auston, *et al.*, "Research on Nonlinear Optical Materials : An Assesment," *Appl. Opt.*, **26** [2] 90-1 (1987).
7. N. Peyghambarian and S. W. Koch, *Semiconductor Non-linear Materials in Nonlinear Photonics*, Springer Series in Electronics and Photonics **30** 7 (1990).
8. J. Matsuoka, R. Naruse, H. Nasu, and K. Kamiya, "Preparation of Gold Microcrystal-doped Oxide Optical Coatings Through Adsorption of Tetrachloroaurate Ions on Gel Films," *J. Non-cryst. Solids*, **218** 151-55 (1997).
9. K. M. Kim, H. S. Park, and C. S. Mun, "Preparation of CdS Doped SiO<sub>2</sub> Glass Coating Film by the Sol-gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [11] 897-904 (1993).
10. C. S. Mun, J. B. Kang, and K. M. Kim, "The Nonlinear Optical Properties of Cds-doped SiO<sub>2</sub> Glass Thin Film by the Sol-gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [12] 1353-64 (1996).
11. C. S. Mun, B. R. Jo, and B. S. Kang, "Properties of Te Fine Particle Doped SiO<sub>2</sub> Gel by the Sol-gel Method," *J. Kor. Mater. Res.*, **12** [8] 650-55 (2002).
12. C. S. Mun and S. M. Lee, "Synthesis of ZrO<sub>2</sub> Gel Dispersed with Au Fine Particles by the Sol-gel Method," *J. Kor. Mater. Res.*, **13** [4] 219-23 (2003).
13. C. S. Mun and S. M. Lee, "Fabrication and Properties of Au Fine Particles Doped ZrO<sub>2</sub> Thin Film by the Sol-gel Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [5] 475-80 (2003).
14. K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, and A. Morita, "Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds," *J. Am Ceram. Soc.*, **72** 1465-68 (1989).
15. S.-I. Hirano and K. Kato, "Preparation of Crystalline LiNbO<sub>3</sub> Films with Preferred Orientation by Hydrolysis of Metal Alkoxides," *Adv. Ceram. Mater.*, **3** [5] 503-06 (1988).
16. T. Murakata and S. Sato, "Control of Pore Size Distribution of Silica Gel through Sol-gel Process Using Inorganic Salts and Surfactant as Additives," *J. Mater. Sci.*, **27** 1567-74 (1992).
17. C. Sakurai and T. Fukui, "Preparation of Zirconia Coating by Hydrolysis of Zirconium Alkoxides with Hydrogen Peroxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [4] 1061-64 (1993).
18. K. Hong, I. K. Woo, and B. H. Kim, "A Study on the Improvement of Oxidation and Corrosion Resistance of Stainless Steel by Sol-gel Ceramic Coating(II) : Effect on Oxidation and Corrosion Resistance of CeO<sub>2</sub> Stabilized Zirconia Thin Film," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [1] 95-105 (1995).
19. B. H. Kim, K. Hong, and H. Y. Cho, "Preparation of Ferroelectric PZT Thin Film by Sol-gel Processing : (I) Synthesis of Stable PZT Sol Using Chelating Agent and Preparation of its Thin Film," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [7] 804-12 (1994).
20. C. S. Mun, "Science of Sol-gel," Kyungnam University Press, pp. 109-29 (1998).
21. B. H. Kim, K. Hong, and J. Namkung, "Fabrication of Sol-gel Derived Antireflective Thin Films of SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [5] 617-25 (1995).
22. A. Atta, P. K. Biswas, and D. Ganguli, "Preparation and Properties of Zirconia Coatings form Aquo-organic Solutions of Zirconyl Chloride Octahydrate," *Thin Solid Films*, **197** 187-93 (1991).
23. S. Jana and P. K. Biwawa, "Characterization of Oxygen Deficiency and Trivalent Zirconium in Sol-gel Derived Zirconia Films," *Mater. Lett.*, **30** 53-8 (1997).
24. H. Kozuka, G. Zhao, and S. Sakka, "Preparation of Ag/TiO<sub>2</sub> Composite Films by the Sol-gel Method," *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto Univ., **72** [2] 209-24 (1994).
25. H. Kozuka, "Sol-gel Optics IV," *SPIE*, 305-07 (1997).
26. H. Kozuka and S. Sakka, *Chem. Mater.*, **5** 222 (1993).