

졸겔법으로 제조된 Ag나노입자가 함유된 석영유리박막의 광학특성

정채환, 부성재, 김복현*, 손동훈*, 주성민*, 한원택*
 한국생산기술연구원(KITECH) 광주연구센터
 *광주과학기술원(GIST) 정보통신공학과
 Tel: 062-6006-161 E-mail: chjeong@kitech.re.kr

Abstract: 졸겔공정을 이용하여 Ag나노입자가 형성된 석영유리계 유리박막을 제조하였다. Dip-coating 과정 및 소결처리를 거쳐 60 ~ 275nm 두께의 박막을 제조하였고, TEM 분석 결과 2 ~ 5nm 크기의 Ag나노입자가 유리박막에 형성된 것을 확인하였다.

1. 서 론

금속나노입자가 함유된 유리는 10^8 esu 정도의 큰 공진형(resonant type) 3차 비선형 광학계수와 수십 ps 정도의 빠른 응답속도를 가지고 있다. 이러한 장점들은 광논리회로나 광스위치와 같은 능동형 광응용소자로 응용가능성을 보이고 있어 최근까지 많은 연구가 수행되어 왔다 [1-2].

금속나노입자가 함유된 유리박막 제조법으로는 spin coating 법, spray 법 및 dip coating 법 등이 있으며, 유리 제조에 사용되는 졸겔(sol-gel) 전구체로 TEOS(tetraethyl orthosilicate)가 가장 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 TEOS 기반의 졸겔법을 이용하여 Ag이온이 함유된 실리카계 용액을 제조하여 석영유리 기판 위에 dip coating한 후, 열처리를 통하여 Ag나노입자가 형성된 석영유리 박막을 형성하였고 이의 광학특성을 연구하였다.

2. 실험

Dip coating 을 위하여 Ag이온이 함유된 졸겔용액은 TEOS, C₂H₅OH 및 H₂O 에 AgNO₃를 첨가하여 400 rpm 에서 30분간 혼합하여 준비하였다. 이때 촉매로서 HNO₃를 첨가하여 균일한 유리 망목형성을 유도하였다. 제조된 졸겔용액의 성분비는 TEOS: AgNO₃: C₂H₅OH: H₂O: HNO₃ = 1: 0.12: 10: 10: 0.2 이었고, 이 졸겔용액을 상온(~25 °C)에서 48시간 동안 보관 후 다시 80°C에서 30분간 숙성(aging)시켰다. 인상속도에 따른 박막 두께변화를 관찰하기 위하여 두께 1mm의 석영유리 기판을 1.59 ~ 12.25 cm/min 범위에서 dip-coating 하였다. 코팅된 유리박막을 drying oven 을 사용하여 60, 150 °C 에서 각각 30 min 동안 건조시켰다. 건조된 샘플은 전기로에 넣고 550°C 에서 120min 동안 열처리하여 유리화 및 Ag나노입자가 형성되도록 하였다. 비교를 위하여 Ag가 첨가되지 않은 유리박막을 동일한 방법으로 만들고 특성을 비교하였다.

Ag이온의 첨가상태를 확인하기 위하여 150°C에서 건조된 유리박막을 비편광 632.8 nm He-Ne laser를 광원으로 사용하여 Raman 스펙트럼을 측정 및 분석하였다. 550°C 열처리 후 샘플의 UV-VIS-NIR 광흡수스펙트럼(Verian, Cary 5000)을 측정하였으며 TEM 분석을 통하여 Ag나노입자의 모양 및 크기를 확인하였다. 또한 표면분석기(Tencor, Alpha Step-600)를 사용하여 코팅된 박막의 두께를 측정하였다.

3. 결 과

그림 1(a) 에 인상속도에 따른 코팅된 유리박막의 두께 변화를 나타내었다. 1.59 cm/min의 인상속도에서는 박막두께가 60 nm 인데 반해 12.25 cm/min 의 인상속도에서는 박막의 두께가 257 nm로 증가하였다. 이러한 인상속도에 따른 박막두께 변화는 이론식 $t = A \cdot v^{1/2}$ (t : 박막두께, v : 인상속도, A : 비례상수)에 잘 근사되는 것을 볼 수 있었다.

Ag이온이 첨가된 유리박막의 Raman 스펙트럼을 그림 1(b) 에 나타내었다. 460, 490, 605, 800, 1060, 및 1200 cm⁻¹ 부근에서 Ag이온이 첨가되지 않은 박막과 마찬가지로 Si-O bond의 stretching 및 bending vibration 모드에 의한 피크가 관찰되었다. 또한 820, 940 및 1044 cm⁻¹ 에서 Ag이온에 의한 뾰족한 피크 및 1200 ~ 1800 cm⁻¹ 영역에 이르는 폭이 넓은 밴드가 추가적으로 관찰되었다. 이는 Ag함유에 의한 non-bridging oxygen (NBO, ≡Si-O-Ag)의 생성에 기인한다 [4, 5].

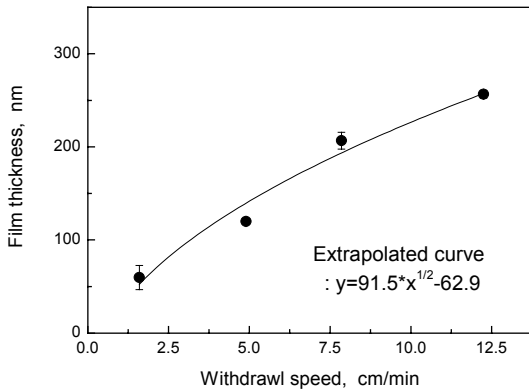
그림 2(a)에는 dip-coating시 인상속도에 의한 Ag나노입자가 형성된 유리박막의 광흡수 스펙트럼을 나타내었다. 455nm 를 피크로 하는 광흡수밴드를 확인할 수 있는데, 이는 Ag나노입자의 표면 플라즈몬 효과에 의한 것이다 [3]. 인상속도가 증가할 수록 박막의 두께가 증가하므로 455 nm 에서의 흡수피크 크기가 점차 증가하였다. 그리고 인상속도가 감소할수록 피크의 위치가 단파장 쪽으로 이동하였으며 그 크

한국광학회 하계학술발표회

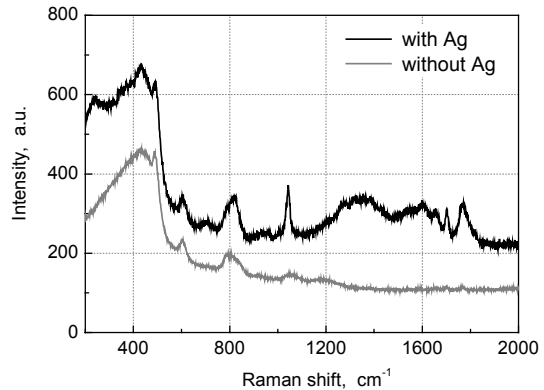
기는 15 nm 정도였다. 이는 박막두께 변화에 따라 건조 및 소결이 Ag나노입자 형성에 영향을 주었기 때문으로 보인다. 인상속도가 12.25 cm/min 인 졸겔박막의 TEM 사진을 그림 2(b)에 나타내었고, 2 ~ 5nm 의 Ag나노입자가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

TEOS 및 AgNO₃를 원료로 졸겔공정을 이용하여 Ag나노입자가 형성된 석영유리계 유리박막을 제조하였다. Dip-coating 시 인상속도에 따른 박막의 두께변화와 광흡수변화를 관찰하였고, 제조된 박막의 TEM 분석 결과 2 ~ 5nm 크기의 Ag나노입자가 유리박막에 형성된 것을 확인하였다.



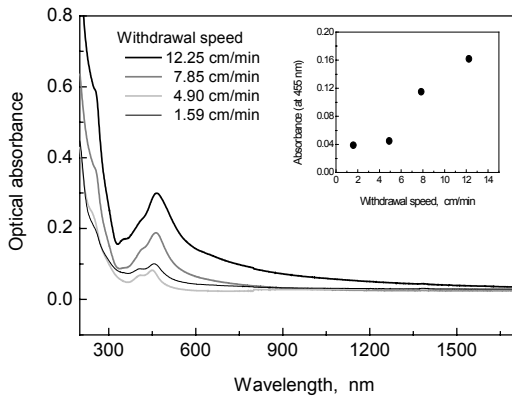
(a)



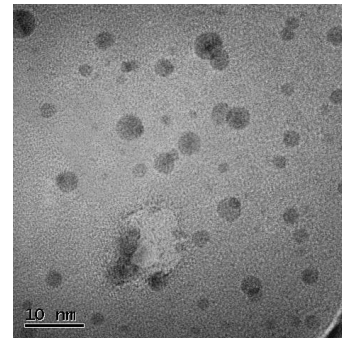
(b)

그림 1. (a) 인상속도에 따른 박막의 두께 변화

(b) Dip-coating 법으로 제조된 Ag 함유 유리박막 (인상속도: 12.25 cm/min) 및 Ag가 함유되지 않은 유리박막의 Raman 스펙트럼



(a)



(b)

그림 2. (a) 인상속도에 따른 유리박막의 UV-VIS-NIR 광흡수스펙트럼, Inset: 인상속도에 따른 455nm 광흡수밴드의 크기 변화

(b) Ag나노입자가 함유된 유리박막(인상속도, 12.25 cm/min)의 TEM 사진.

감사의 글

본 연구는 한국생산기술연구원의 첨단부품소재기술개발사업(No.03-JN-1-0017)과 Brain Korea-21 정보기술사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. E. M. Vogel et al., Phy. Chem. of Glasses, Vol. 32, p. 231 (1991).
2. G. Battaglin, SPIE, Vol. 3405, p. 533 (1996).
3. G. De. et al., J. Non-Crystal. Sol., Vol. 194, p. 225 (1996).
4. T. -G. Kim et al., J. Mater. Res. Vol. 19, p. 1400 (2004).
5. B. H. Kim et. al., J. Nanoscience and Nanotechnology, 2006, to be published.