

Sol-Gel 법으로 제조한 $B_2O_3-SiO_2$ 와 $Al_2O_3-SiO_2$ 박막의 특성에 관한 연구

황규석·김병훈·최석진

전남대학교 무기재료공학과

(1990년 2월 3일 접수)

Study on the Properties of $B_2O_3-SiO_2$ and $Al_2O_3-SiO_2$ Coating Films by the Sol-Gel Method

Kyu Suk Hwang, Byung Hoon Kim and Suk Jin Choi

Dept. of Inorganic Materials Eng., Chunnam National Univ.

(Received February 3, 1990)

요 약

실리콘 알콕사이드와 붕산 및 질산 알루미늄을 출발물질로 사용하고, dip-coating 기술을 이용하여 현미경용 soda-lime-silica 슬라이드 유리에 $B_2O_3-SiO_2$ 및 $Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리박막을 제조하였다. 졸의 점도와 인상속도에 따른 막의 두께를 측정하였고, 막의 조성과 열처리 온도가 투과율과 굴절율 등 막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. $nM_2O_3 \cdot (100-n) SiO_2$ ($M=B$ or Al)인 조성의 막에서 B_2O_3 는 20mol%까지, Al_2O_3 의 경우는 40mol%까지 투명한 막의 제조가 가능하였다. 가시영역에서 투과율은 각각 15mol% B_2O_3 와 32.5mol% Al_2O_3 를 함유하는 조성과 열처리 온도가 500°C일 때 최대값을 얻을 수 있었다. $B_2O_3-SiO_2$ 계에서 굴절율은 15mol% B_2O_3 를 함유하는 조성의 것이 최소치를 나타냈으며, $Al_2O_3-SiO_2$ 계에서는 32.5mol% Al_2O_3 를 함유할 때 최소치를 나타냈다. IR 스펙트라에서는 B_2O_3 조성증가에 따라 B-O와 Si-O-B 본드의 흡수피크 강도는 증가하였고 Al_2O_3 의 조성 증가에 따라 Si-O 본드의 흡수피크 강도는 감소하였다.

ABSTRACT

Glass films in the binary system $B_2O_3-SiO_2$ and $Al_2O_3-SiO_2$ were prepared on soda-lime-silica slide glass by the dip-coating technique from TEOS and boric acid or aluminum nitrate. Thickness of the films varying with viscosity and withdrawal speed were measured and effect of composition and firing temperature on the properties such as transmittance and refractive index were investigated. $nM_2O_3 \cdot (100-n)SiO_2$ ($M=B$ or Al) films containing up to 20mol% B_2O_3 and 40mol% Al_2O_3 were transparent. Maximum transmittance at visible range were obtained for the sample containing 15mol% B_2O_3 and 32.5mol% Al_2O_3 and heat-treated at 500°C, respectively. Refractive index of the film containing 15mol% B_2O_3 was minimum in the $B_2O_3-SiO_2$ binary system and minimal refractive index was appeared at the film containing 32.5mol% Al_2O_3 . In IR spectra, addition of B_2O_3 were increased absorption peak intensity of B-O and Si-O-B bond and addition of Al_2O_3 were decreased absorption peak intensity of Si-O bond, respectively.

1. 서 론

졸-겔법을 이용한 dip-coating 기술은 박막층의 두께가 균일하고, 다양한 조성의 박막제조가 가능한 점 등의 강점¹⁻⁵⁾ 을 가지고 있어서 1960년경에 Schroeder⁶⁾ 등에 의해 유리나 플라스틱에 광학적 특성을 부여하는 것을 시점으로 이 기술에 대한 연구⁷⁻⁸⁾가 활발히 수행되고 있다.

한편 van Uitert⁹⁾ 등에 의하면 $B_2O_3-SiO_2$ 계 유리는 굴절율의 극소치를 보이는 조성이 존재하므로 실리카계광통신 섬유유리의 cladding 물질로 사용이 가능하며, 또 큰 에너지 갭을 보여서 실리콘을 주로 하는 전자재료의 보호막으로 사용될 수 있음이 보고 되었다^{7,10)} 그러나 B_2O_3 의 함량이 증가하면 조해성이 커질뿐만 아니라 일반 용융법으로는 제조하기 어렵다. Tohge¹¹⁾ 등은 TEOS(Tetraethyl Orthosilicate)와 Boron Alkoxide, 그리고 Nogami¹⁵⁾ 등은 TEOS와 Aluminum Alkoxide를 사용하여 졸-겔법으로 $B_2O_3-SiO_2$ 및 $Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리박막을 제조한 결과를 보고하였다. 그러나 붕소 및 알루미늄의 알콕사이드는 겔화속도가 TEOS보다 훨씬 빨라서 균질한 졸을 제조하기에는 어려움이 많다.

따라서 본 연구에서는 $B_2O_3-SiO_2$ 와 $Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리박막을 졸-겔법을 이용하여 제조함에 있어서 붕소와 알루미늄의 공급원료로 알콕사이드 대신 가용성이며 TEOS와 균질한 혼합이 용이한 붕산과 질산 알루미늄을 사용하였고 Dip-coating 법을 이용해 박막을 제조하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료의 제조

사용원료는 SiO_2 의 공급원으로서 특급시약 TEOS(Wako 사)를 사용하였고 B_2O_3 와 Al_2O_3 의 공급원로서는 물과 알콜에 가용성인 특급시약 H_3BO_3 와 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Junsei 사)를 사용하였으며, 각 시료의 조성은 Table 1에 나타냈다. 졸의 제조는 먼저 TEOS와 에탄올을 교반하면서 혼합한 후 촉매로 사용한 질산 수용액을 아주 서서히 첨가하였다. 여기에 H_3BO_3 또는 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 용해시킨 후 24시간 보존하여 침전물의 생성여부를 확인하고, 졸의 농도와 점도를 조절하기 위하여 메탄올을 첨가하여 10분간 교반한 후 세척된 슬라이드 유리 위에 박막을 도포했다. 졸의 혼합비는 물비로 TEOS : EtOH : MeOH : H_2O : HNO_3 (60%) = 1 : 1.57 : 13.50 :

Table 1. Composition of the Samples in the $B_2O_3-SiO_2$ and $Al_2O_3-SiO_2$ System.

Sample No	Composition (mol%)		
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3
B 5	95	5	—
B 10	90	10	—
B 15	85	15	—
B 20	80	20	—
Al 5	95	—	5
Al 10	90	—	10
Al 15	85	—	15
Al 25	75	—	25
Al 32.5	67.5	—	32.5
Al 40	60	—	40

4.9 : 0.07이었으며, 졸 제조시와 박막 도포시의 온도는 20-25°C였다. 졸 점도의 경시변화를 조사하여 점도가 박막제조에 적당하다고 생각되는 약 4 centipoise 일때 시편의 인상속도를 약 10cm/min로 하여 도포 하였다. 도포가 끝난 시료는 500°C에서 30분간 열처리 하였다. 이때 승온 속도는 10-20°C/min 였다.

2.2. 물성 측정

2.2.1. 두께와 점도변화

인상속도에 따른 박막의 두께변화는 박막에 에리한 힘을 생성시킨 후 Tencor 사제 α -Step 200 Surface Profilometer를 사용하여 막의 두께를 측정하였고, 졸의 점도변화는 모세관 점도계와 Rotating Viscometer로 측정했다.

2.2.2. 굴절율

B_2O_3 와 Al_2O_3 의 물분율을 변화시켜서 졸을 제조한 후 Silicon wafer(Korsil 사)위에 박막을 도포하여 Ellipsometry (Rudolph Auto EL-III)로 굴절율 변화를 측정했다.

2.2.3. 가시영역에서의 투과율

조성피 열처리 온도에 따른 투과율 변화를 측정하였다. 두께 1mm의 슬라이드 유리에 약 0.15 μ m의 박막을 코팅한 시료에 대해 코팅하지 않은 슬라이드 유리를 비교기준으로 사용하여, Kontron 사의 Uvikon 860 Spectrophotometer로 400-600nm 영역에서 측정했다

2.2.4. 적외선 투과율

조성변화에 따른 적외선 스펙트라를 관찰하기 위해 코팅에 사용된 졸을 고화시켜서 70°C에서 48시간 건조한 후

열처리하여 KBr 법을 이용, JASCO 제 A-202 IR Spectrophotometer 로 분석했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 점도변화

B₂O₃-SiO₂ 및 Al₂O₃-SiO₂계의 졸제조 후 시간에 따른 점도변화를 Fig.1과 2에 나타냈다. 두 성분계 모두 졸제조 후 3일까지는 커다란 점도변화를 찾아볼 수 없었다. B₂O₃-SiO₂계에서는 조성에 관계없이 점도는 시간에 직선적으로 비례하여 증가하였고, 걸림없는 박막제조가 용이한 4 centipoise 이하의 점도를 유지했다. Al₂O₃-SiO₂계에서는 Al₂O₃의 함량이 15mol%까지는 점도가 시간에 직선적으로 비례하여 증가하였으나 25mol% 이상의 경우에는 점도가 시간에 따른 직선적인 증가율에서 벗어나 급격히 증가했다. 이는 질산 알루미늄에 함유된 수분이 가

수분해 속도를 증가시킨 결과로 생각되며, 졸제조 후 약 3-5일까지 4 centipoise 이하의 점도를 유지했다.

3.2. 인상속도에 따른 두께 변화

Fig.3과 4는 B₂O₃-SiO₂와 Al₂O₃-SiO₂계 박막의 인상속도 변화에 따른 두께 변화이다 박막의 두께는 Landau-Levich¹²⁾의 법칙과 일치하게 인상속도가 빨라지면 직선적으로 증가하였다. B₂O₃-SiO₂계 박막의 두께가 조성에 의해 거의 영향을 받지 않았으나, Al₂O₃-SiO₂계의 경우에는 Al₂O₃의 몰백분율이 증가함에 따라 막의 두께가 증가하였는데 이는 질산 알루미늄 자체에 함유된 수분으로 인하여 증가된 졸의 점도가 막의 두께증가를 일으킨 것으로 생각된다.

3.3. 굴절율 변화

van Uitert⁹⁾ 등의 보고에 의하면 16mol% B₂O₃일때 굴절율의 극소치를 보였으나, 본 실험에서는 Fig.5와 같이 B₂O₃의 몰백분율에 따라 굴절율이 감소하다가 15mol%

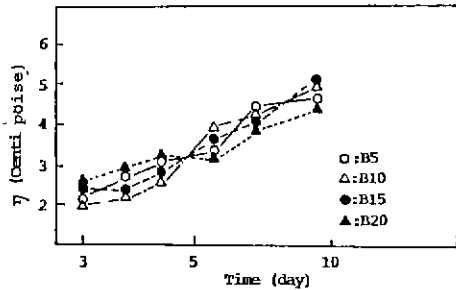


Fig. 1. Change of viscosity of B₂O₃-SiO₂ coating solution as a function of time from sol(at 25°C).

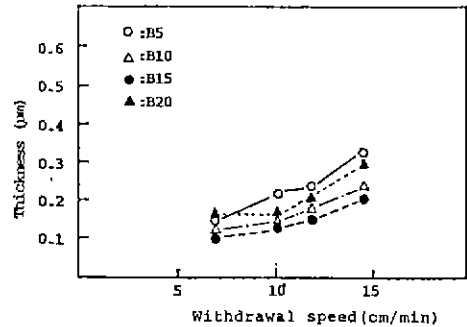


Fig. 3. Thickness variation of B₂O₃-SiO₂ films as a function of withdrawal speed.

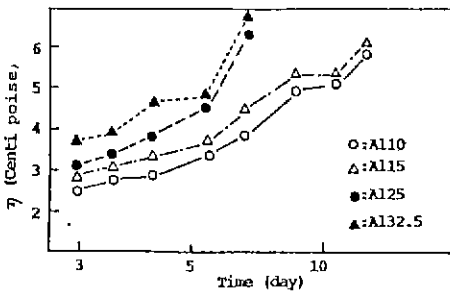


Fig. 2. Change of viscosity of Al₂O₃-SiO₂ coating solution as a function of time from sol(at 25°C).

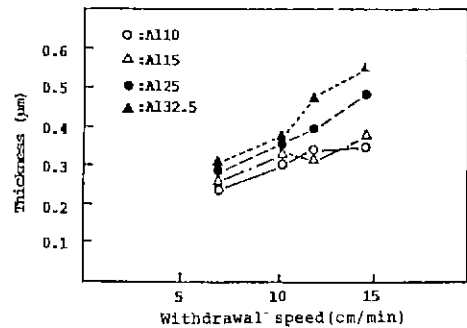


Fig. 4. Thickness variation of Al₂O₃-SiO₂ films as a function of withdrawal speed.

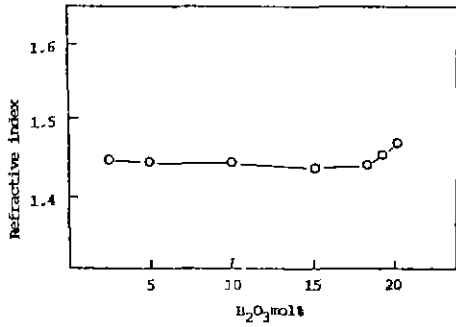


Fig. 5. Refractive index of B₂O₃-SiO₂ films as a function of the molar proportion of B₂O₃.

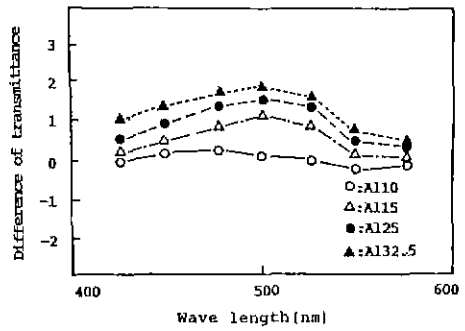


Fig. 8. Difference of transmittance between coated and uncoated slide glasses.

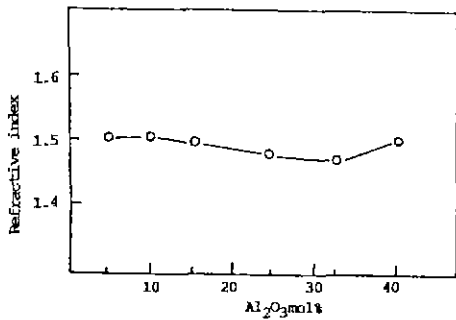


Fig. 6. Refractive index of Al₂O₃-SiO₂ films as a function of the molar proportion of Al₂O₃.

B₂O₃에서 최소치를 나타냈다. Al₂O₃의 몰백분율에 따른 Al₂O₃-SiO₂계 막막의 굴절율 변화는 Fig. 6과 같으며, 32.5mol% Al₂O₃일 때 굴절율이 가장 낮았다

3. 4. 가시영역에서의 투과율

Fig. 7과 8은 각각 B₂O₃-SiO₂와 Al₂O₃-SiO₂계로 코팅

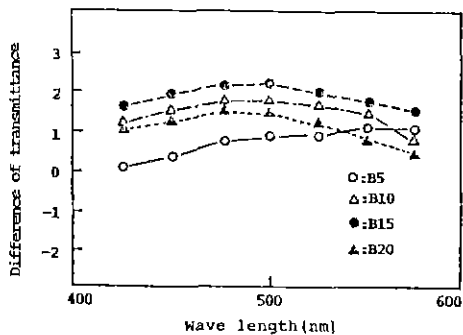


Fig. 7. Difference of transmittance between coated and uncoated slide glasses.

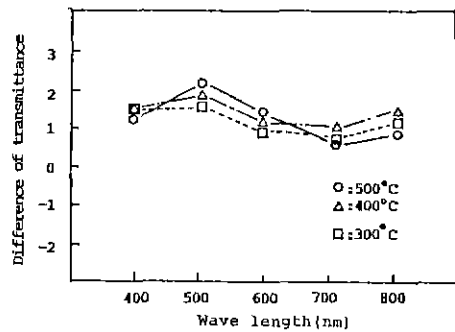


Fig. 9. Difference of transmittance for 15mol% B₂O₃-85mol% SiO₂ film heat-treated at various temperature.

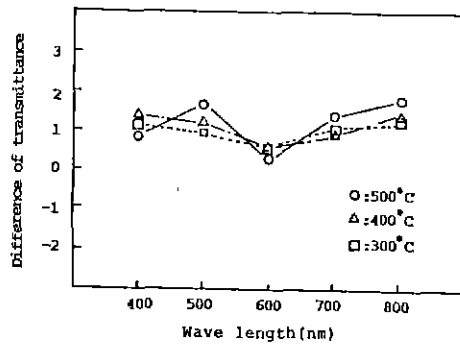


Fig. 10. Difference of transmittance for 32.5mol% Al₂O₃-67.5mol% SiO₂ film heat-treated at various temperature.

히려 투과율이 저하되었는데 이는 알질의 굴절률 증가경향과 잘 일치한다. 최대 투과율은 15mol% B_2O_3 일 때 97.9%(at 500nm), 32.5mol% Al_2O_3 일 때 97.5%(at 500nm)였다. Fig.9와 10은 300°C에서 500°C 까지 열처리한 시료의 투과율 변화를 나타냈으며, 두 성분계 모두 투과

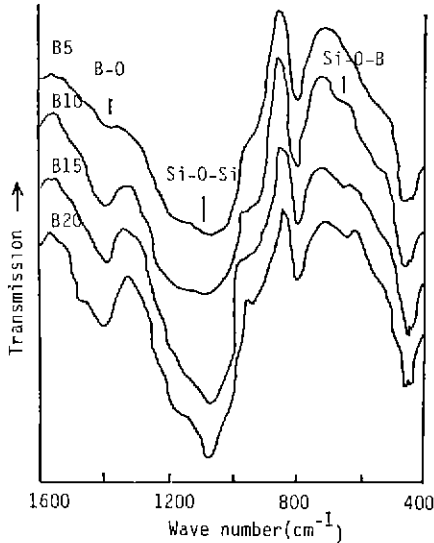


Fig.11. IR spectra of $B_2O_3-SiO_2$ gels heated at 500°C

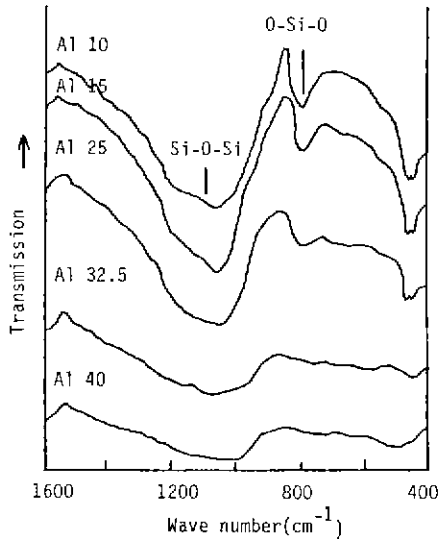


Fig.12. IR spectra of $Al_2O_3-SiO_2$ gels heated at 500°C

율의 온도의존성은 큰 차이를 보이지 않았지만, 500°C로 열처리 했을 때 500nm에서의 투과율이 가장 높았다.

3.5. 적외선 투과율

Fig 11과 12에 조성변화에 따른 IR 흡수피크변화를 나타냈다 Fig.11은 $B_2O_3-SiO_2$ 2성분계의 IR 흡수 스펙트라인데 B_2O_3 의 조성증가에 따라서 $1400cm^{-1}$ (B-O 본드)와 $690cm^{-1}$ (Si-O-B 본드)의 흡수피크가 점차로 증가하는 것을 볼 수 있으며 Fig 12는 $Al_2O_3-SiO_2$ 2성분계의 경우로서 10mol% Al_2O_3 의 Si-O-Si 본드($1100cm^{-1}$)가 Al_2O_3 의 조성증가에 따라 점차로 약해지면서 32.5mol% Al_2O_3 에서는 $1030cm^{-1}$ 로 이동하는 경향이 있는데 이것은 SiO_2 사면체구조에 Al이 치환해 들어가 생긴 것으로 이는 Okada¹³⁾의 Lopez¹⁴⁾의 결과와 잘 일치한다.

4. 결론

TEOS와 H_3BO_3 그리고 TEOS와 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 를 이용하여 $B_2O_3-SiO_2$ 및 $Al_2O_3-SiO_2$ 2성분계 유리박막을 졸-겔법으로 제조하였으며, 그물성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) B_2O_3 는 20mol%, Al_2O_3 는 40mol%까지 함유하는 투명한 유리박막의 제조가 가능했다.
- 2) 박막을 코팅하면 전체적으로 투과율은 2-3% 향상되었고, 500nm에서의 투과율은 15mol% $B_2O_3-85mol%$ SiO_2 의 경우에는 97.9%였고, 32.5mol% $Al_2O_3-67.5mol%$ SiO_2 에서는 97.5%로서 각각 최대치를 나타냈다.
- 3) 열처리 온도가 높아질수록 투과율은 점차 증가했고, 500nm에서의 투과율은 열처리 온도가 500°C일 때 최대였다.
- 4) $B_2O_3-SiO_2$ 계에서는 15mol% B_2O_3 를 함유하는 경우에 굴절률이 최소였고, $Al_2O_3-SiO_2$ 계에서는 Al_2O_3 의 몰분율이 32.5mol%일 때 굴절률이 가장 낮았다.
- 5) IR Spectra는 $B_2O_3-SiO_2$ 계의 경우 분산의 양이 증가할수록 Si-O-B 결합과 B-O 결합의 흡수피크 강도가 증가하였고, $Al_2O_3-SiO_2$ 계의 경우에는 알루미늄의 양이 증가하면 Si-O 결합의 흡수피크 강도가 감소하였다.

REFERNECS

1. H. Dislich, "Glassy and Crystalline Systems from

- Gels, Chemical Basis and Technical Application," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 237-41(1984).
2. P. Hinz, H. Dislich, "Anti-Reflecting Light-Scattering Coating Via the Sol-Gel Procedure," *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 411-16(1986).
 3. H.K. Pulker, "Coatings on Glass Substrates," *Thin Solid Films*, **77**, 203-12(1981).
 4. L.E. Scriven, "Better Ceramics Through Chemistry III," edit. by C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich, M.R. S, Pennsylvania, pp. 717-29(1988).
 5. S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, Y. Yamamoto, "Formation of Sheets and Coating Films from Alkoxide Solutions," *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 225-35(1984).
 6. H. Schroeder, "Physics of Thin Films, Vol.5," edit. by G. Hass, Academic Press, New York, pp. 87-141(1969).
 7. H.K. Pulker, "Coatings on Glass," Elsevier, Amsterdam, pp. 391-96(1984).
 8. D.R. Uhlmann, G.P. Rajendran, "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics," edit. by J.D. Mackenzie, D.R. Ulrich, Wiley, New York, pp. 241-253(1988).
 9. L.G. van Uitert, "Borosilicate Glasses for Fiber Optical Wave Guide," *Mat. Res. Bull.*, **8**, 469-76(1973).
 10. N. Tohge, A. Matsuda, T. Minami, "Preparation of $B_2O_3-SiO_2$ Coating Film by the Sol-Gel Method," *Yogyo-Kyokai-shi*, **95**(2) pp.182-85(1987).
 11. N. Tohge, A. Matsuda, T. Minami, "Coating Films of $20B_2O_3 \cdot 80SiO_2$ by the Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (1) C-13-C-15, (1987).
 12. I. Strawbridge, P.F. James, "Thin Silica Films Prepared by Dip-Coating," *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 366-72(1986).
 13. K. Okada, N. Otsuka, "Characterization of Spinel Phase from $SiO_2-Al_2O_3$ Xerogels and the Formation Process of Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (9) 652-56(1968).
 14. T. Lopez, M. Asomoza, L. Razo, R. Gomez, "Study of the Formation of Silicoaluminates by the Sol-Gel Method, by means of IR, DTA and TGA," *J. Non-Cryst. Solids*, **108**, 45-48(1989).
 15. M. Nogami, Y. Moriya, "Studies on the Formation of Noncrystalline Films from Metal Alkoxides by Means of Infrared Spectroscopy," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85** (2) 59-65(1977).