

## 표면장력 제어를 이용한 실리카 박막의 제조

이재준 · 김영웅 · 조운조\* · 김인태 · 제해준\*\* · 박재관

한국과학기술연구원 복합기능세라믹스연구센터

\*광기술연구센터

\*\*세라믹공정연구센터

### Preparation of Silica Films by Surface Tension Control

Jae-Jun Lee, Young-Woong Kim, Woon-Jo Cho\*, In-Tae Kim, Hae-June Je\*\* and Jae-Gwan Park

Multifunctional Ceramics Research Center,

\*Photonics Research Center,

\*\*Ceramic Processing Research Center Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650

(1999년 4월 20일 받음, 1999년 6월 23일 최종수정본 받음)

**초 록** 테오스(TEOS)을 출발물질로 사용하여 건조조절제(DCCA; Drying Control Chemical Additives)를 첨가하지 않고, 솔-겔 법을 이용하여 Si(001) 단결정 기판 위에 실리카 박막을 제조하였다. 박막은 스�핀 코팅 방법으로 테오스 = 1 몰, 염산 = 0.05 몰의 조건하에 메탄올, 증류수의 첨가량을 변화시키면서 겔화 완료시간, 박막의 두께, 균열 발생 여부, 박막의 결정성 등을 조사하였다. 그 결과 솔의 겔화 완료시간은 메탄올 첨가량이 8 몰일 때 가장 긴 640시간이었다. 코팅된 박막의 두께는 메탄올 첨가량이 많아질수록 감소하였다. 소결은 승온 속도 0.6°C/min으로 500°C에서 1시간 행하였으며, 메탄올 첨가량이 0.8 몰, 2 몰일 때는 표면에서 균열이 발생하여 worm-like grain 구조를 가졌고, 메탄올 4 몰인 경우에는 국부적으로 균열이 발생하였으나, 메탄올 양이 8 몰 이상에서는 균열이 발생하지 않았다. 즉, 솔-겔 공정에서 균열 방지를 위해 첨가되는 건조조절제(DMF)를 첨가하지 않고도 용매인 메탄올과 증류수 혼합비를 조절, 표면장력을 제어함으로써 균열 없는 박막을 제조하였다.

**Abstract** Silica films were prepared on Si single crystal substrates by a sol-gel process without DMF using TEOS as a starting material. Films were fabricated by spin coating technique. For films having a composition of TEOS : HCl (1 : 0.05 mol), gelation time, the thickness of films, the formation of cracks and the microstructure of the films were investigated as a function of the molar ratio of CH<sub>3</sub>OH and H<sub>2</sub>O. With 8 mol CH<sub>3</sub>OH, the longest gelation time was measured to be 640 hr. The thickness of the coated films was decreased with increasing content of CH<sub>3</sub>OH. The films were sintered at 500°C for 1 hr with a heating rate of 0.6°C/min. The coated films showed worm-like grains and partially cracked microstructures at an amount of CH<sub>3</sub>OH 2 mol and 4 mol. The addition of more than 8 mole of CH<sub>3</sub>OH resulted in crack-free silica films. This suggests that crack-free films can be fabricated by controlling the surface tension energy of the sol solutions without DMF.

### 1. 서 론

미세 전자공학, 광학, 생체재료분야에서 고순도 산화물 박막의 필요성이 요구되면서 이들 분야에서 솔-겔 법을 응용하려는 연구도 함께 진행되어 왔다. 일반적인 박막 제조 방법에는 스퍼터링(Sputtering), 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition), 레이저 증착(Laser Ablation), 솔-겔 법이 있다. 솔-겔 법은 고순도 박막 제조가 가능하며, 분자 단위 수준의 혼합으로 균일한 박막을 얻을 수 있고, 낮은 소성온도에서 박막을 제조할 수 있으며, 스퍼터링이나 CVD 등과 같은 다른 제조 방법에 비해 경제성이 뛰어나 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-6)</sup>

통상 솔이 겔화(gelation)되는 과정에서 용액의 첨가 비율, 반응온도, 반응용기의 형태 등은 파괴, 균열 형성 및 표면조도의 악화, 잔류 응력, 박막의 불균일, 박막과 기판 계면에서의 반응 등에 큰 영향을 준다.<sup>7-13)</sup> 이와 같은 현상은

각 물질의 적절한 혼합으로 용액의 점도, 표면 장력, 선구 물질의 농도 등을 조절하여 극복될 수 있다.<sup>7,14)</sup>

박막 건조시 발생하는 응력은 건조 속도, 기공의 크기 및 분포, 겔의 특성과 상관 관계가 있으며 겔의 기공들에서 압력 구배가 존재할 때 발생한다.<sup>15,16)</sup> 박막 균열 방지 방법에는 화학 첨가제(건조조절제, DCCA), 큰 기공, 숙성(aging), 초임계 건조(supercritical drying), 동결 건조(freeze drying) 등이 있다.<sup>17)</sup> 건조조절제는 물질간의 계면 에너지를 감소시키고 증류수와 알콜 같은 휘발성 구성물을 골고루 확산되게 하여 모세관 압력을 줄여 주는 역할과 함께 기공의 크기를 크게 하고 크기의 분포를 좁게 만드는 역할을 한다.<sup>18)</sup>

솔-겔 법에 의해 박막을 제조할 때 종래 박막제조 방법은 건조조절제(DCCA; drying control chemical additive)를 사용하여 겔이 건조, 소결되는 과정에서 모세관 현상에 의해 코팅된 박막의 파괴, 균열, 표면 조도의 악

화 등이 발생하는 것을 방지하였으나 박막 형성과정에서 건조조절제를 모두 증발시키기 위해 시간과 에너지가 많이 소모되는 문제점이 있다. 건조조절제를 첨가하지 않는 경우 원료물질 (금속 알콕사이드), 용매, 증류수, 젤화 촉진제 (촉매)로 구성되며, 이때 촉매의 첨가량을 극소화 (0.05 몰)하면 용매와 증류수의 혼합비에 의하여 솔 용액의 표면장력을 제어하여 건조조절제 첨가 없이도 양질의 박막 제조가 가능하다. 따라서, 건조조절제를 증발시키기 위한 공정이 불필요하여 제조공정을 단축함과 아울러 에너지를 절감할 수 있고 전기전도도의 변화에 의한 소자 특성의 재현성을 향상시키는 효과가 있다. 건조조절제를 사용하여 박막을 제조하여 소자에 응용하는 경우에는 박막에 잔존하는 건조조절제에 의해 광 신호를 흡수하거나 산란시켜 광 손실을 가져올 가능성이 커진다.

본 연구에서는 광학적으로 균일하고 산란과 흡수를 극소화한 광학 소재 기술로서 비정질 실리카 박막을 단결정 실리콘 기판 위에 건조조절제 (DMF)을 첨가하지 않고도 솔-젤 법을 이용, 스핀 코팅<sup>17-19)</sup>으로 제조하였다. 테오스와 염산의 양을 고정시킨 상태에서 표면장력 (surface tension)을 제어하기 위하여 용매인 메탄올과 가수분해제인 증류수의 혼합비를 조절하여 코팅하였고, 이에 따른 젤화 시간 (gelation time), 박막의 두께 (thickness), 표면 형상 및 균열 발생 여부 (crack & fracture), 박막의 결정성 등을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 원료 및 조성

본 연구에서 실리카 박막을 제조하기 위해 사용한 원료의 화학식, 순도 및 기능을 표 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 테오스는 테오스 정제시 부산물로 발생하는 2량체와 3량체가 잔류분으로 다량 함유된 것으로 순도 (wt% of monomer)는 약 93.5였다. 촉매로 사용된 염산은 1급 시약을, 메탄올은 특급 시약을 사용하였으며, 가수분해원으로 탈 이온화된 증류수(Di-water)를 사용하였다.

표 2에 각 용액의 조성을 나타내었으며 메탄올은 0.8-20 몰, 증류수는 4 몰, 테오스와 염산은 각각 1 몰과 0.05 몰로 고정하여 실험하였다.

2.2. 솔 합성

표 1에 5종의 출발물질을 이용하여 실리카 솔과 박막을 제조하는 공정을 그림 1에 나타내었다. 테오스에 메탄올, 증

Table 1. The chemical formula and function of starting materials.

Starting materials	Chemical formula	Purity	Function
TEOS	(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>4</sub> Si	93.5 wt%	Dispersoid
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	99.99 wt%	Solvent
DI- Water	H <sub>2</sub> O	-	Hydrolysis
Hydrochloric Acid	HCl	35%	Catalyst

Table 2. The experimental compositions of samples for manufacturing of Silica films.

Sample name	Composition			
	TEOS	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	HCl
D1	1	0.8	4	0.05
D2	1	2	4	0.05
D3	1	4	4	0.05
D4	1	8	4	0.05
D5	1	20	4	0.05

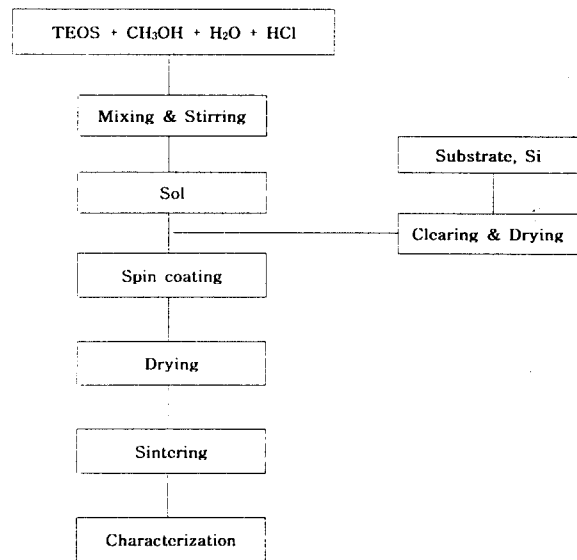


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure.

류수와 염산 혼합 비율을 변화시키면서 실험하였다. 용기에 테오스를 넣은 후, 메탄올을 첨가하고, 증류수와 희석된 염산은 주사기를 이용, 1 ml/min의 속도로 투입하였다. 이때 자석식 교반기를 사용하여 일정한 교반 속도 (600 rpm)를 유지했고, 교반 시간은 40시간으로 일정하게 유지하였으며, 온도는 특별한 장치 없이 상온에서 실험하였다. 합성된 솔은 용기에 알루미늄 호일을 사용하여 밀봉하고 젤화를 진행시켰으며, 알루미늄 호일에 미세 구멍 (pin-hole)을 뚫어 용매의 증발을 촉진하였다.

2.3 박막 제조 및 특성 분석

실리카 박막을 제조하기 위해 기판은 단결정 (001) 실리콘 기판을 사용하였다. 실리콘 기판은 박막을 코팅하기 전에 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 초음파 세척을 각각 5분간 행한 후, 건조하여 사용하였다.

혼합 용액을 주사기를 사용해 뽑아낸 후, 부유물을 제거하기 위해 0.2µm syringe filter를 주사기에 부착한 후, 스핀 코터 위의 기판에 용액을 분사해 3000 rpm의 속도로 1분간 회전시켜 박막을 형성 한 후, 박막 특성의 변화를 측정하였고, 코팅된 박막은 메탄올, 증류수의 끓는점을 고려하여 60°C, 100°C 에서 각각 1시간씩 유지하여 건조하였다. 이 때 승온 속도는 0.6°C/min로 하였다. 소결은 500°C

에서 1시간 시행했으며 승온 속도는  $0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였다.

젤화 완료시간 측정 방법은 혼합 용액을 동일한 크기의 용기에 넣고 상온에서 방치하면서 젤화 완료시간을 측정하였다. 용기의 마개는 알루미늄 호일을 사용하였고 용매의 휘발이 용이하게 하기 위해 알루미늄 호일에 미세 구멍을 뚫었다. 이 때 젤화 완료시간은 용액을 일정시간 간격으로 관찰하여 솔의 유동성이 없어진 상태를 젤화 완료시간으로 하였다. DMF 첨가 여부와 메탄올 양에 따른 실리카 박막의 표면 형상 변화를 광학 현미경 (Olympus, BH2)으로 분석하였다.

박막의 표면 조도 및 두께는 Surface profilometer (Tenker, Alpha-step 500)로 측정하였다. 측정 방법은 코팅된 각 시편의 반쪽 부분에 포토리지스터(photo-resistor)를 코팅한 후,  $90^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 포토리지스터를 경화시킨다. 시편의 반쪽이 포토리지스터로 코팅된 시편을 BOE (buffered oxide etch; 6:1) 식각 용액에 담겨서 포토리지스터가 코팅되지 않은 반쪽 부분에 코팅된 실리카 박막을 식각한다. 시편을 세척한 후, 포토리지스터를 아세톤으로 제거한 후 또다시 세척하면, 실리카 박막이 반쪽만 코팅된 시편을 얻을 수 있다. 이 시편의 수평, 수직 방향으로 2 mm 넓이로 주사하여 박막의 두께를 측정하였다. 박막의 조도는 두께 표준편차 (Standard Deviation)로 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 건조조절제 (DMF)를 첨가시키지 않은 경우, 메탄올 첨가량에 따른 젤화 완료시간을 조사하기 위해, TEOS :  $\text{H}_2\text{O}$  : HCl = 1 : 4 : 0.05의 조성에서 메탄올을 0.8 몰에서 20 몰까지 변화시킨 D-series 용액에 대한 실험 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 메탄올 양이 증가함에 따라 젤화 완료시간은 직선적으로 증가하여 8 몰일 때 (D4 용액) 642시간이었고, 메탄올 양이 20 몰일 때는 (D5 용액) 다시 430시간으로 감소하는 경향을 보였다. 메탄올이 8 몰인 D4 용액에서 젤화 완료시간이 길어지는 이유는 DMF는 용액의 균일한 혼합을 도와주는 역할을 하므로 가수분해 반응을 촉진시키는데, DMF를 첨가하지 않을 경우에는 반응 사이트 (site)의 말단기 사이의 접촉이 메탄올 첨가량이 증가할수록 용이하지 않게 되어 젤화 완료시간이 장기화되는 것으로 생각되며, 메탄올 첨가량이 8 몰 이상인 경우에는 과잉 메탄올이 가수분해제인 증류수의 균일한 혼합을 촉진시켜 다시 젤화 완료 시간이 감소하는 것으로 생각된다.

그림 3 (a), (b), (c), (d), (e)는 TEOS :  $\text{H}_2\text{O}$  : HCl = 1 : 4 : 0.05에 메탄올을 0.8 몰에서 20 몰까지 증가시킨 D-series 솔로 코팅한 박막의 소결 후 구조변화를 광학 현미경 사진으로 나타낸 것이며, 그림 3 (f)은 DMF를 첨가한 TEOS : DMF :  $\text{CH}_3\text{OH}$  :  $\text{H}_2\text{O}$  : HCl = 1 : 2 : 4 : 4 : 0.05 (mol) 용액으로 코팅한 박막의 광학사진이다. 박막 코팅 직후 및 상온 건조 공정까지의 표면 구조 변화는 관찰되지 않았고, 균열이 없고 균일한 표면을 가지고 있었으나,

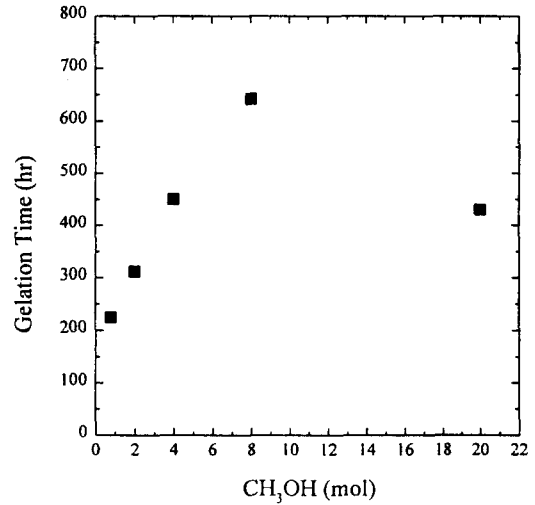


Fig. 2. Variation of gelation time with methanol contents in D-series solutions.

$0.6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로  $500^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 소결한 후의 박막구조는 큰 변화를 보였다. DMF를 첨가하지 않는 경우, 메탄올 양이 2 몰 이하에서는 소결과정에서 균열이 발생하여 worm-like grain 구조를 가졌고, 메탄올 양이 4 몰인 경우에는 소결시 국부적으로 균열이 크게 발생하였다. 그러나 메탄올 양이 8 몰 이상인 경우에는 소결과정에서도 균열이 발생하지 않고 표면이 평탄한 박막을 얻을 수 있었다. 반면에 DMF를 첨가한 경우에는 소결 후 박막 표면에서 균열이 발생하지 않았다. 출발 용액에 건조조절제인 DMF가 포함되지 않은 경우 메탄올과 물이 젤 속의 기공에 액체 상태로 채워지게 된다. 젤이 건조되고 소결될 때 메탄올의 선택적인 증발로 인해 기공 안에 남아 있는 액체의 조성이 변하게 되어 물이 과다한 조성으로 바뀌게 된다. 따라서, 남아 있는 액체의 표면 장력은 증가하게 되며, 이로 인해 기공 수축이 촉진되어 균열이 발생하게 되는 것으로 생각된다.

표 3과 그림 4에 각 물질의 표면 장력, 끓는점과 메탄올과 증류수 혼합비에 따른 표면장력변화를 나타내었다. 표 3에 나타낸 것과 같이 물과 formamide가 DMF나 메탄올에 비해 표면장력과 끓는점이 더 크고 높음을 알 수 있다. 이것은 그림 4에서와 같이 메탄올 첨가량이 많아질수록 표면 장력이 감소함을 의미하며, 표면장력 감소는 기공 속에 남아 있는 물질에 의한 응력 발생을 억제하여 균열 발생을 억제하는 것으로 보인다. 그래서, DMF를 첨가하지 않은 경우에는 DMF를 첨가한 경우보다 메탄올 첨가량을 2-4 몰 정도 많이 첨가함으로써 선택적인 증발에서 오는 물의 과다 잔류를 억제하고 용액의 표면장력을 감소시켜 균열이 없고 평탄한 박막을 얻을 수 있었다.

그림 5는 DMF를 첨가하지 않은 경우의 메탄올 첨가량에 따른 박막의 표면조도를 나타내는 알파-스텝 측정 결과이다. 메탄올 첨가량이 많을수록 표면조도가 개선되며 D4, D5 용액으로 코팅한 박막의 두께 표준편차 (Standard Deviation) 6 nm 이하였다.

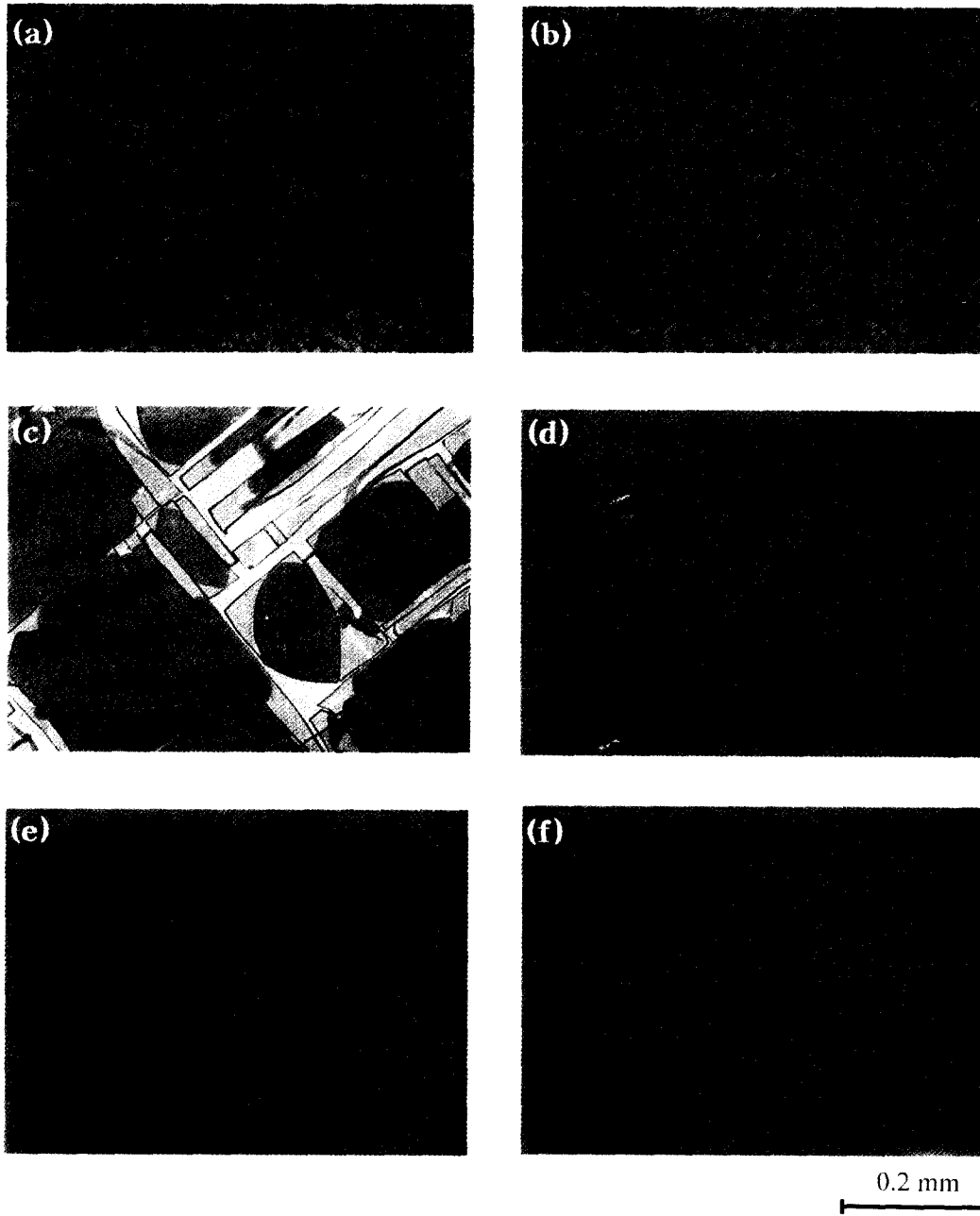


Fig. 3. Optical photographs of Silica films prepared with D-series solutions (a) D1, (b) D2, (c) D3, (d) D4, and (e) D5, and (f) D2 + 2 mol DMF, and sintered at 500°C for 1 hr.

Table 3. Surface tension at 20 °C and boiling point of various liquid solvents.

Solvent	Formula	Surface tension, $\gamma$ (dyne/cm)	Boiling point (°C)
DMF	HCN(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>    O	35.8	153
Formamide	HCNH <sub>2</sub>    O	58.2	210
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	22.6	65
Water	H <sub>2</sub> O	72.8	100

그림 6에 메탄올 첨가량에 따르는 박막두께의 변화를 나타내었다. 코팅된 박막의 두께는 메탄올 양이 증가함에 따라 900에서 200 nm로 계속 감소하는데, 이것은 원료물질인 테오스의 점도가 약 520 sec<sup>-1</sup> shear rate 에서 6.0 포아즈 (poise), 메탄올은 8.6 포아즈로 메탄올 (순수한 증류수의 점도는 0.01 포아즈)의 점도가 더 높기 때문에 메탄올 양이 증가함에 따라 용액의 점도가 증가하기 때문이다. 술의 점도와 박막 두께의 정성적인 상관관계는 용액에 미치는 외력 ( $\sigma_0$ ), 용액과 기관의 표면 장력에 의한 장력 ( $\sigma_{sl}$ ), 기체와 기관의 계면에 작용하는 장력 ( $\sigma_{sv}$ ), 두께 (t), 점도 ( $\eta$ ), 기타물질 및 환경함수 (A), 및 가중치 (n)일 때 다음 식 (1)과 같이 표현된다.<sup>20)</sup>

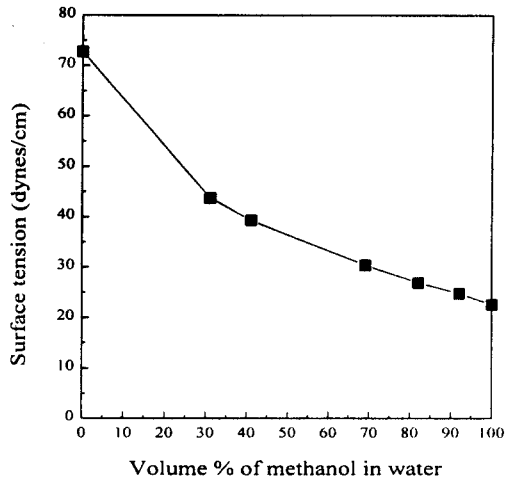


Fig. 4. Variation of surface tension with methanol contents in water.

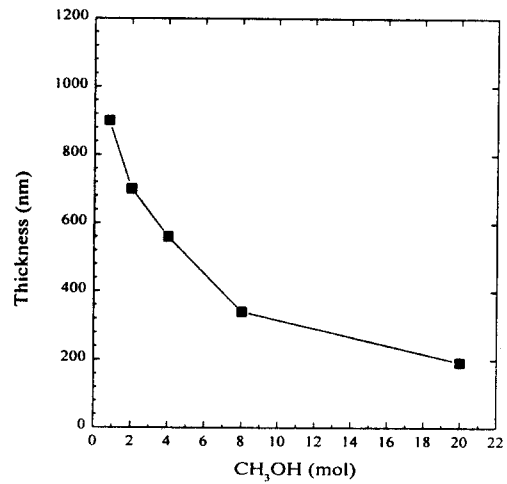


Fig. 6. Thickness variation of Silica films, prepared with DMF-free D-series solutions, and sintered at 500°C, as a function of methanol content.

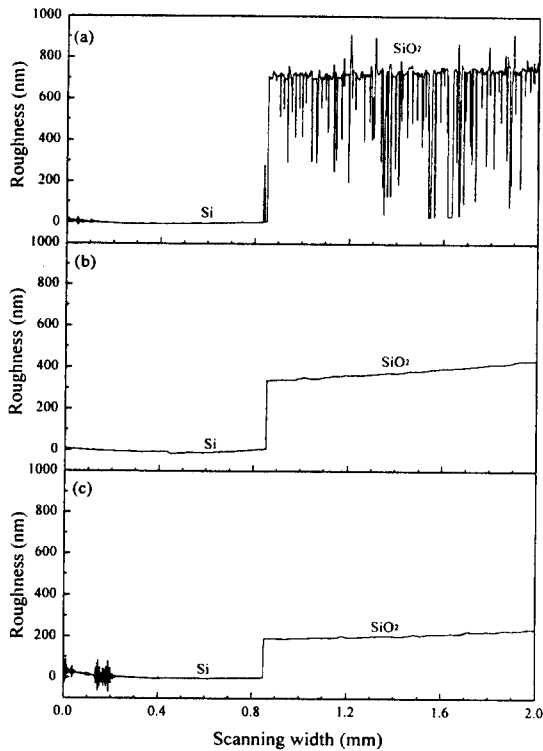


Fig. 5. Thickness and surface roughness of SiO<sub>2</sub> films coated with DMF-free D-series solutions, (a) D2, (b) D4, (c) D5, and sintered at 500°C.

$$t \propto Af(\eta, \sigma_{SL}, \sigma_{SV}, \sigma_O) \tag{1}$$

$$\propto A [\eta / ((\sigma_{SV} + \sigma_O) - \sigma_{SL})]^n$$

즉, 박막의 두께는 점도가 크면 두꺼워지고, 외력이 크면 얇아지며, 용액의 표면 장력이 크면 두꺼워진다. 따라서 용액에 미치는 외력, 용액과 기판의 표면 장력에 의한 장력, 기체와 기판의 계면에 작용하는 장력, 물질 및 환경함수가 일정할 때 용액의 점도를 변화시키면 박막의 두께를 조절할 수 있다.<sup>20)</sup>

D4, D5 용액으로 코팅한 박막을 500°C에서 1시간 동안

소결한 후, X선 회절 분석 결과 모두 비정질상을 확인할 수 있었으며, 이러한 비정질 특성은 광소자 제조시 발생 할 수 있는 산란과 흡수에 의한 광 손실을 최소화 할 수 있는 장점이 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 광학적으로 균일하고 산란과 흡수를 극소화한 광학 소재 기술로서 비정질 실리카 박막을 단결정(001) 실리콘 기판 위에 솔-젤 법을 이용, 스핀 코팅으로 제조하였다. 통상 솔-젤 공정에서 균열 방지를 위해 첨가되는 건조조절제(DMF)를 첨가하지 않고도 용매인 메탄올과 증류수 혼합비를 조절하여 표면장력을 제어함으로써 균열 없는 박막 제조가 가능하였다.

젤화 완료시간은 직선적으로 증가하여 8몰인 D4 용액에서는 642시간이었고, 8몰 이하나 이상의 조성 용액에서는 감소하였다. 코팅된 박막 표면에서의 균열은 DMF를 첨가한 경우에는 발생하지 않았으며, DMF를 첨가하지 않는 경우에는 메탄올 양이 2몰 이하에서는 소결 과정에서 균열이 발생하여 worm-like grain 구조를 가졌고, 메탄올 양이 4몰인 경우에는 소결시 국부적으로 균열이 크게 발생하였다. 그러나 메탄올 양이 8몰 이상인 경우에는 소결과정에서도 균열이 발생하지 않고 표면이 균일한 박막을 얻을 수 있었다. 메탄올 첨가량이 8몰에서 20몰로 증가함에 따라 코팅되는 박막의 두께는 얇아졌으며, 박막의 두께 표준편차(Standard Deviation)는 6nm 이하였다. 코팅 후 박막의 건조는 60°C, 100°C에서 각각 1시간씩 실행하였고, 소결은 승온속도 0.6°C/min, 소결온도 500°C, 소결 시간 1시간의 조건으로 실행함으로써 건조조절제를 첨가하지 않고도 균열 없는 박막을 성공적으로 제조하였다.

#### References

1. Allan J. Bruce, "Ceramic Transactions ; Solid State Optical Materials," J. Am. Ceram. Soc., Vol.

- 28, 685-695 (1994).
2. J.L. Jackel, E.M. Vogel, and J.S. Aitchison, "Ion-Exchanged Optical Waveguides for All Optical Switching," *Appl. Opt.* Vol. **29**, 3126-3129 (1990).
  3. T. Aoki and Y. Nishimura, "Technical Trends on Electromechanical Devices," *IEICE Trans Electron.*, Vol. E77-C, No. **10**, 1536-1544 (1994).
  4. J.D. Mackenzie, "Applications of The Sol-Gel Process," *J. of Non-Cryst. Solids*, Vol. **100**, 162-168 (1988).
  5. J.D. Mackenzie, *J. of Non-Cryst. Solids*, Vol. **48**, 1 (1982).
  6. G. Ti, Z. Wu, and M. Sayer, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> Thin Films by Sol-Gel Process : Electrical, Optical, and Electro-Optic Properties," *J. Appl. Phys.*, Vol. **64**, No. 5, 2717-2724 (1988).
  7. G. Yi and M. Sayer "Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films," *Ceram. Bull.*, Vol. 70, NO. 7, 1173 (1991).
  8. T.W. Dkleva and G.L. Geoffroy, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. **71**, No. 5, 280-282 (1988).
  9. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, "Chemical Modification of Alkoxide Precursors," *J. of Non-Cryst. Solids*, Vol. **100**, 65-76 (1988).
  10. R. T. Sanderson, *Science* Vol. **114**, 670 (1951).
  11. K.C. Chen, T. Tsuchiya, and J.D. Mackenzie, *J. Chem. Phys.* Vol. **81**, 227-237 (1986).
  12. J.D. Mackenzie, *Science of Ceramic Chemical Process*, Wiley, New York, 1986, Ch. 12.
  13. E.J.A. Pope, and J.D. Mackenzie, "Sol-Gel Processing of Silica," *J. of Non-Cryst. Solids*, Vol. **87**, 185-198 (1986).
  14. W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* Vol. **11**, 45 (1943).
  15. G.W. Scherer, "Aging and Drying of Gels," *J. of Non-Cryst. Solids*, Vol. **100**, 77-92 (1988).
  16. C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press, Inc., 1990, pp. 407-509.
  17. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press, Inc., 1990, pp. 453-509.
  18. E.J.A. Pope, and J.D. Mackenzie, "Sol-Gel Processing of Silica," *J. of Non-Cryst. Solids*, Vol. **87**, 185-198 (1986).
  19. L.C. Klein, *Sol-Gel Optics : Processing and Applications*, Kluwer Academic Publisher, 1994, pp. 147-158.
  20. T. Adachi and S. Sakka, *J. of Non-Cryst. Solids*, Vol. **99**, 118-128 (1988).
  21. R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., 1987-1988, pp. F-34.