

## Effect of annealing temperature on surface properties of chemical solution derived silicate fiber

Kyu-Seog Hwang<sup>†</sup>, Sang-Bok Kim, Young-Hwan Lee, Seung-Wook Jang, Jeong-Sun Oh\*, Jun-Hyung An\*\* and Byung-Hoon Kim\*\*

*School of Automotive and Mechanical Engineering, Nambu University, Gwangju 506-824, Korea*

*\*Department of Chemistry, College of Natural Science, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea*

*\*\*Department of Ceramic Eng., Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea*

(Received May 14, 2003)

(Accepted October 6, 2003)

**Abstract** In this work, chemical-solution derived silicate fibers were prepared by mixing tetraethyl orthosilicate, ethanol, distilled water, and hydrochloric acid in order to investigate surface roughness of fiber. Silicate fibers were drawn by using a viscous solution after evaporation at 80°C. The dried gel fibers were finally annealed at 1000°C, 1100°C, 1200°C and 1300°C for 60 min in dried air (flow rate = ~200 ml/min). The crystallinity of the heat-treated silica fiber was analyzed by the X-ray diffraction  $\theta$ -2 $\theta$  scan. A field emission-scanning electron microscope and an atomic force microscope were used to evaluate surface properties. The silicate fiber annealed at 1300°C showed high value of root mean square roughness and had a relatively inhomogeneous surface structure.

**Key words** Silicate fiber, Surface roughness, Atomic force microscope

## 화학적 용액법으로 제조한 실리케이트 섬유 표면 특성에 미치는 열처리 온도의 영향

황규석<sup>†</sup>, 김상복, 이영환, 장승욱, 오정선\*, 안준형\*\* 김병훈\*\*

남부대학교 자동차기계공학부, 광주, 506-824

\*조선대학교 화학과, 광주, 501-759

\*\*전남대학교 세라믹공학과, 광주, 500-757

(2003년 5월 14일 접수)

(2003년 10월 6일 심사완료)

**초 록** 본 연구에서는 섬유의 표면 거칠기를 조사하기 위하여 tetraethyl orthosilicate, 에탄올, 증류수 및 염산의 혼합 용액을 이용하여 실리케이트 섬유를 제조하였다. 80°C에서 증발시킨 점성용액으로부터 섬유를 인상하여 제조하였으며, 건조된 겔 섬유는 건조공기를 흘려보내며(flow rate = ~200 ml/min) 1000°C, 1100°C, 1200°C 및 1300°C로 60분간 최종열처리를 행하였다. 열처리된 섬유의 결정화도는 X-선 회절  $\theta$ -2 $\theta$  분석을 통하여 행하였으며, 표면 특성을 조사하기 위하여 전계 방사 주사 전자현미경과 원자간력 현미경을 이용하였다. 1300°C로 열처리된 실리케이트 섬유는 높은 root mean square 거칠기 값을 보였으며, 비교적 불균질한 표면 구조를 가지고 있었다.

### 1. 서 론

졸-겔법은 여러 가지 다양한 벌크체, 분말, 박막 및 섬유의 제조에 널리 연구가 되어져온 제조법이다. 특히 균질한 고순도 섬유를 제조하는데 있어서, 실리카 졸의 유

동성과 제조 공정에 관한 연구가 널리 행해져 왔다[1-5]. 졸-겔법을 이용하여 섬유를 제조함에 있어서 촉매, pH, 용매 및 금속 알콕사이드에 대한 물의 비율 등의 여러 가지 인자의 변화에 따라, 각각 다른 겔 구조가 만들어진다.

섬유를 방사하기 위하여 방사용 졸이 가져야할 가장 일반적인 특징은 물과 금속 알콕사이드의 비가 낮아야 하는 것이며(약 2 이하), 이는 졸이 방사성을 가질 수 있는 가장 중요한 인자인 선형 실리카 고분자의 형성과

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-62-970-0110

Fax: +82-62-972-6200

E-mail: khwang@mail.nambu.ac.kr

깊은 관계가 있다[6-7]. 따라서 본 연구에서는 물과 알콕사이드의 비를 2로 고정하여 졸의 제조를 행하였다.

잘 제어된 표면이나 계면이 요구되는 여러 가지 다양한 응용물들에 있어서, 대부분의 경우에 재료의 표면 특성이 매우 중요한 인자로 작용한다. 특히 생체재료로서 섬유를 사용하고자 할 때, 여러 가지 표면에 관한 특성 중에서 실리카 섬유의 표면 미세 형상과 표면 거칠기에 관한 정보들은 섬유의 골 유도성과 밀접한 관련을 갖고 있다[8-11]. 그러나 아직까지 졸-겔법으로 제조한 실리카 섬유의 표면 미세 형상과 표면 거칠기에 관한 상세한 연구는 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 실리카 섬유를 졸-겔법을 이용하여 제조하고, 이를 각각 다른 온도로 열처리하여 원자간력 현미경을 이용하여 섬유의 표면 미세 형상과 표면 거칠기를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

실리카 섬유는 실리콘 알콕사이드(Tetraethyl orthosilicate, TEOS,  $C_8H_{20}O_4Si$ , Merck, Germany)를 출발 원료로 제조 하였다. 화학반응의 촉매로서 염산(Hydrochloric acid, HCl)을 그리고 용매로써 에탄올( $C_2H_5OH$ , EtOH)을 사용 하였다. 먼저 TEOS에 에탄올을 첨가하여 교반하였고, 여기에 증류수, 염산 및 에탄올 혼합 용액을 천천히 첨가하면서 격렬히 교반하였고, 완전히 첨가가 끝난 후 1 시간 동안 교반을 유지하였다. 교반이 완료된 후, 제조된 용액을 농축기로 80°C에서 농축하여 데시케이터에 보관 하였다. 반응에 사용한 출발 물질의 몰 비는 각각 TEOS : EtOH :  $H_2O$  : HCl = 1 : 2 : 2 : 0.07로 하였다.

농축된 졸이 겔화하기 전 섬유를 방사할 수 있는 점도에 이르렀을 때, 직경 5 mm의 유리봉으로 인상하여 겔 섬유를 제조하였고, 건조기에서 80°C로 건조하여 휘발물질을 휘발하여 겔 섬유의 고화를 촉진하였다. 겔 섬유는 튜브형 전기로에서 건조공기를 흘려 넣으며(~200 ml/min) 1000°C, 1100°C, 1200°C 및 1300°C의 온도로(승온 속도: 2~3°C/min) 60분 동안 최종 열처리하여 실리카 섬유를 제조하였다.

실리카 섬유의 X-선 회절 패턴은 실온에서  $CuK\alpha$  X-선을 이용한 X-선 회절(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Co., D-Max-1200, Japan) 분석기를 이용하여 분석하였으며, 섬유의 파단면은 전계 방사 주사형 전자현미경(Field emission-scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, S-4700, Japan)을 이용하여 관찰 하였다. 열처리된 실리카 섬유의 표면 미세 형상과 표면 거칠기를 관찰하기 위하여 원자간력 현미경(Atomic force microscope, AFM, SPM-Digital Instruments, Nanoscope Multimodel

SPM, U.S.A.)을 이용하였고, 모든 영상은 공기 중에서 탭핑 모드로 기록하였다. 이 때 실리콘 캔틸레버의 공명 진동수는 250~300 kHz를 사용하였다. 또한 열처리 온도에 따른 섬유의 화학구조 변화를 밝히기 위하여 푸리에 적외선 분광 분석(FTIR, Fourier transform Infrared reflection spectrophotometer, Nicolet 520P, Nicolet Ins., U.S.A.)을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 여러 가지 온도로 열처리한 실리카 섬유의 X-선 회절 패턴 변화를 나타냈다. 1200°C 이하로 열처리한 섬유는 비정질의 X-회절 패턴을 나타냈으나, 1300°C에서는 (100) ( $2\theta = 20.7^\circ$ )과 (101) ( $2\theta = 26.9^\circ$ ) 반사면의 실리카 결정구조가 나타나기 시작하였다.

Fig. 2에 1300°C로 1시간 동안 최종 열처리한 실리카 섬유의 파단면을 나타냈다. 섬유의 파단면은 원형으로 열처리 후에 섬유의 용융에 의한 형태의 변형은 일어나지 않았으며, 섬유의 직경은 약 ~90  $\mu m$  정도였다. 본

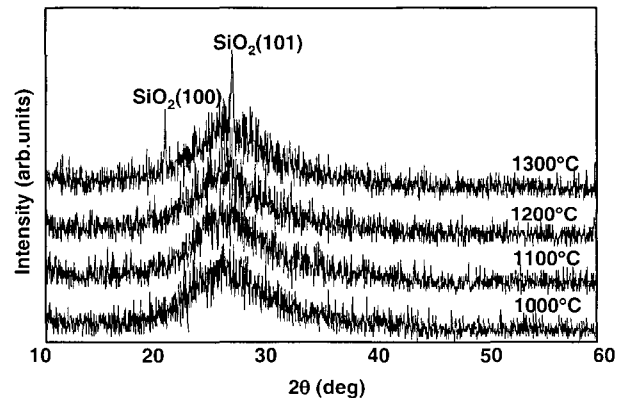


Fig. 1. XRD patterns of fibers after annealing at various temperatures.



Fig. 2. FE-SEM image of a fiber heat-treated at 1300°C.

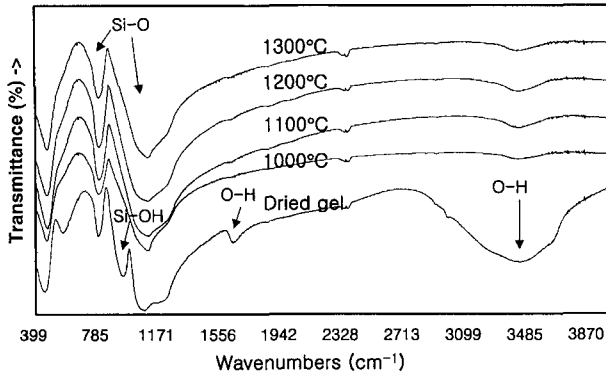


Fig. 3. FTIR spectra of fibers as a function of annealing temperature.

논문에 사진을 게재하지는 않았지만 1000°C, 1100°C 및 1200°C로 열처리한 섬유 단면 및 형상도 비슷한 경향을 보였으며, 본 연구에서 제조한 섬유들의 평균 직경은 약 50~100  $\mu\text{m}$  정도의 범위에 있었다.

Fig. 3에 실리카 섬유의 열처리 온도에 따른 FTIR 스펙트럼 변화를 나타냈다. 섬유의 크기가 마이크로 단위로 작아서 섬유 형태로 직접 분석이 어려웠으므로, FTIR 분석 시에는 열처리된 섬유를 마노 유발에서 미분하여 KBr과 혼합한 후, 펠릿으로 제조하여 분석에 이용하였

다. 80°C로 24시간 건조된 겔 섬유에 존재하던  $1600\text{ cm}^{-1}$ 와  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  부근의 O-H 밴드의 진동에 의한 흡수 피크가[12] 1000°C 이상의 열처리에서는 거의 나타나지 않고 있으며,  $930\text{ cm}^{-1}$  부근의 Si-OH 결합에 의한 흡수 피크가[13] 열처리에 의해 완전히 사라졌음을 잘 나타내고 있다. 또한 넓게 퍼진 형태로 존재하던  $790\text{ cm}^{-1}$ 와  $1100\text{ cm}^{-1}$  부근의 O-Si-O와 Si-O-Si 본드의 신축 진동에 의한 흡수 피크가[12] 열처리 온도가 상승함에 따라서 피크의 골이 깊어진 형태로 변화하였다. 이는 열처리 온도의 증가에 따라 겔 내에 존재하던 휘발물이 휘발함과 동시에 실리카와 산소에 의한 결합의 정도가 증가하고 있음을 나타낸다. 그러나 1300°C의 열처리에서도  $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  부근의 O-H 결합에 의한 약한 강도의 흡수 피크가 관찰된다. 이는 섬유의 열처리 후에 보관과 이동과정에서 발생 가능한 공기 중에 존재하는 수분의 흡수 때문인 것으로 생각된다.

열처리 온도의 변화에 따른 실리카 섬유의 표면 거칠기와 표면 미세 형상의 변화를 분석하기 위하여, AFM 분석을 실시하였다. Fig. 4에 열처리 온도 변화에 따른 실리카 섬유의 AFM 사진( $1\times 1\ \mu\text{m}$ )을 나타냈다. 1200°C 이하로 열처리한 섬유 표면은 매우 균질한 형상을 하고 있었고, 결정의 3차원적인 out-growth는 발견하기 어려

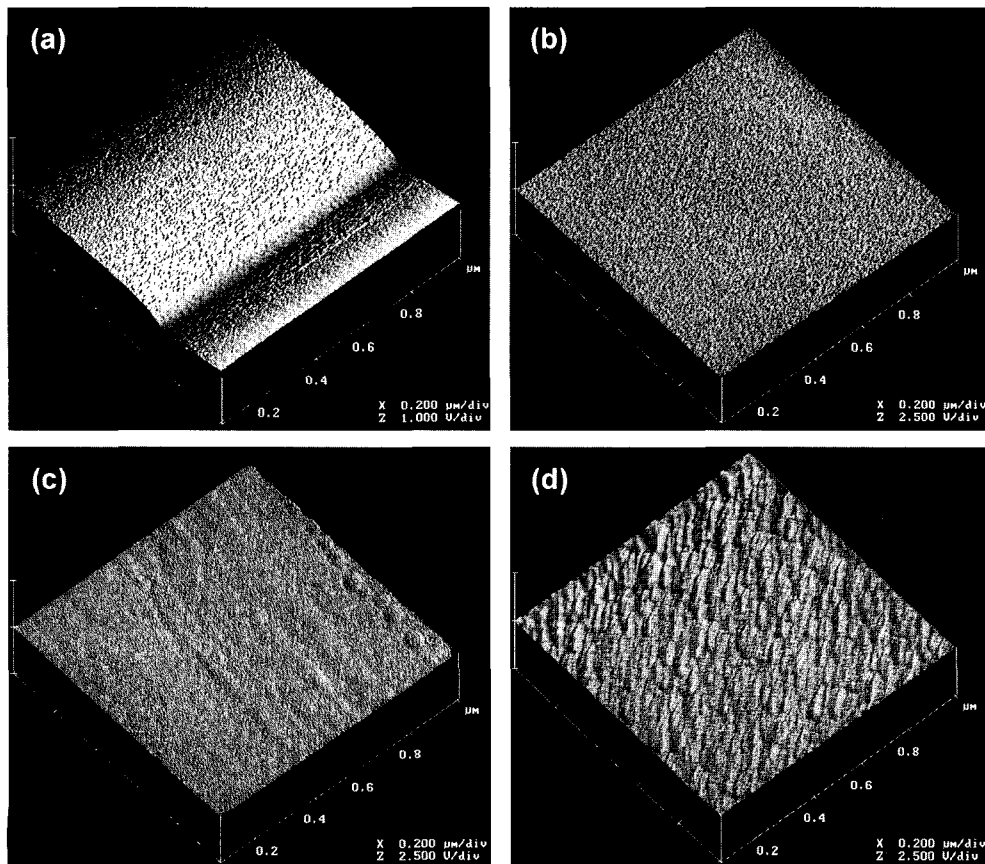


Fig. 4. AFM images of fibers after annealing at 1000°C (a), 1100°C (b), 1200°C (c) and 1300°C (d).

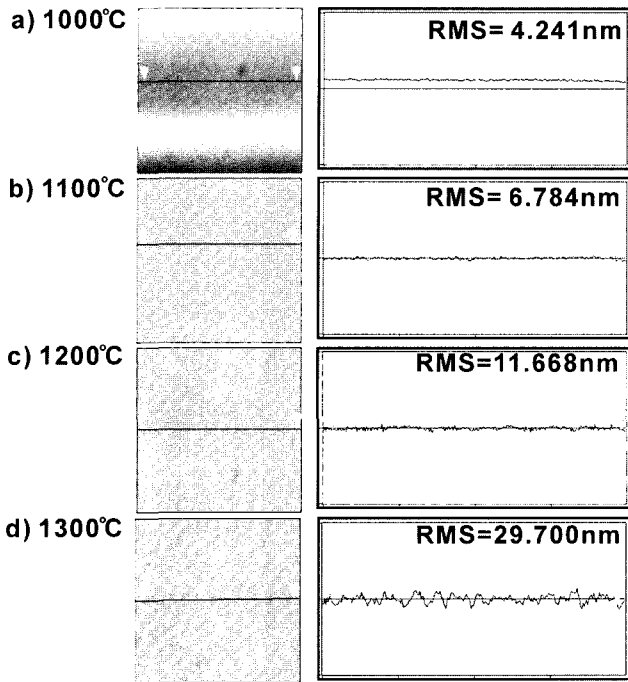


Fig. 5. AFM top-view images and roughness profiles of fibers after annealing at 1000°C (a), 1100°C (b), 1200°C (c) and 1300°C (d).

웠으나, 1300°C로 열처리한 실리카 섬유는 낮은 온도로 열처리한 섬유보다 거친 표면 구조를 가지고 있었다.

섬유의 표면 정보를 보다 자세히 얻기 위하여 표면 거칠기 분석을 실시하여 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 4의 결과와 유사하게 1200°C 이하로 열처리한 실리카 섬유는 매우 낮은 root mean square(RMS) 거칠기 값을 나타냈으며, 열처리 온도가 1300°C로 증가함에 따라 섬유의 RMS 거칠기는 증가하는 경향을 보였다. Fig. 1에 나타낸 XRD 결과에 따르면 1300°C에서부터 실리카 결정의 구조가 확인 되었으며, 이에 따라 실리카 섬유의 내부와 표면에서 일어난 결정의 생성과 성장이 1300°C로 열처리한 실리카 섬유의 RMS 거칠기를 증가시킨 것으로 생각된다.

AFM 데이터로부터 보다 자세한 섬유의 표면 정보를 얻기 위하여, power spectral density(PSD) 함수를 이용하여 표면 분석을 행하였다. 넓은 공간 주파수 범위를 나타내기 위하여 PSD 함수는 0.1 μm×0.1 μm, 1 μm×1 μm 및 8 μm×8 μm 크기로 스캔한 AFM 데이터를 조합한 결과를 나타내었다.

일반적으로 광학표면(optical surface)을 평가하는데 있어서 표면의 거칠기 특성을 공통적으로 주로 사용되는 변수(parameter)인 RMS 거칠기 값으로 표현한다. 이 RMS 거칠기는 best-fit line으로부터 데이터의 표준편차(standard deviation) 값으로, 표면 품질에 대한 개념을 직관적으로 나타내주며, 진폭한계(bandwidth-limited) 특성이 정량적으로 적절히 계산되어진다면 표면 거칠기를

나타내는데 있어서 매우 적절한 표현법이다. 그러나 표면의 거칠기 특성을 좀더 자세히 분석하기 위해서는 spectral roughness analysis가 이루어져야 한다. 이때 PSD 함수는 표면의 실제 공간요소(X-Y-Z dimension)를 공간 주파수(spatial frequency)의 배열로 Fourier 변환하여 대수함수로 나타내기 때문에 실제로 표면에 다양한 크기와 높이로 분포되어 있는 산과 골을 자세히 표현해 주며, 표면 거칠기 단면(roughness profile)의 높이 편차뿐만 아니라 거칠기의 횡적 분포(lateral distribution)까지 나타내 준다[14]. 따라서 표면 상태를 RMS 거칠기 값만으로 나타내는 것 보다 훨씬 더 총괄적으로 표현해 주며, 특히 super polishing된 표면이나 epitaxial silicon 같은 매우 평탄한 표면의 평가에 많이 사용된다. 최근에 들어서 AFM 데이터로부터 얻어진 PSD 곡선을 이용한 광학 표면에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[15].

Fig. 6에 열처리 온도 변화에 따른 실리카 섬유의 PSD 곡선 변화를 나타냈다. 1300°C로 열처리한 실리카 섬유의 경우 PSD 곡선이 1 μm<sup>-1</sup> 이하의 낮은 공간 주파수 영역에서 현저히 증가하여 그 기울기가 커지고 있어, 표면에 성장된 입자가 존재하며 그 높낮이의 차가 커져서 표면이 거칠어진 상태임을 알 수 있으며, 이는 앞의 XRD와 RMS 거칠기 결과와도 잘 일치한다. 그러나, 1200°C 이하로 열처리한 실리카 섬유의 경우에는 표면의 PSD 곡선은 1 μm<sup>-1</sup> 이하의 낮은 공간 주파수 영역에서 전체적으로 낮은 값을 보이며 그 기울기도 완만해져 있다. 이는 낮은 열처리 온도로 인하여 결정 성장이 많이 일어나지 않은 결과, 1300°C로 열처리한 섬유보다 표면 거칠기가 향상된 것으로 생각된다.

재료를 생체에 적용하는데 있어서, 일반적으로 재료의 표면 형상 변화와 이에 따른 in vitro 골 유도성에 관한 연구가 근래에 널리 행해지고 있다[16, 17]. Park과

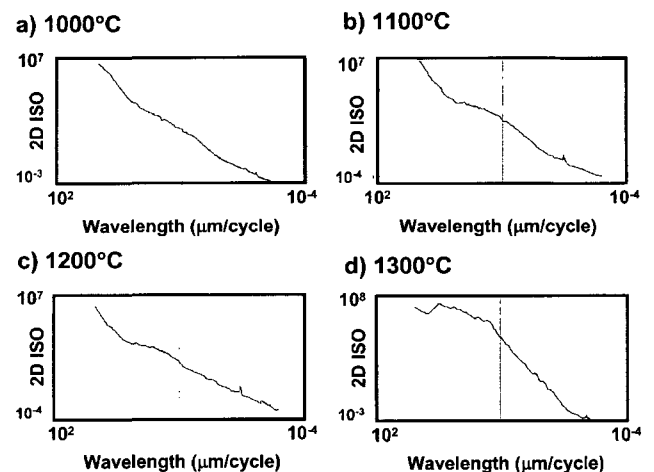


Fig. 6. PSD curves of fibers after annealing at 1000°C (a), 1100°C (b), 1200°C (c) and 1300°C (d).

Peltora 등은 생체재료에 있어서 재료 표면의 거칠기가 증가 할수록 생체용액 내의 Ca 및 P 이온들과 접촉 가능한 재료의 표면적이 커져서, 재료의 골유도성이 향상된다는 결과를 보고한 바 있다[16, 17]. 그들의 연구 결과에 의하면 열처리된 실리카 섬유를 유사 생체 용액 (SBF, simulated body fluid)에 침적하였을 때, *in-vitro* bioactivity의 조절에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 나노미터 단위의 섬유 표면 미세구조였다. 그러나 섬유의 기계적 강도를 높이기 위하여 열처리온도를 증가시키면 치밀한 조직의 섬유를 얻을 수 있는 반면에, 섬유의 표면적이 감소함에 따라 생체 용액 내에서 섬유 표면의 반응성은 낮아지므로 재료와 생체조직과의 계면에 있어서 결합력은 약해지게 되어서 생체재료의 특성에는 좋지 않은 영향을 주는 것이 일반적이다[17].

지금까지 열처리 온도에 따른 섬유의 표면 거칠기에 대한 기계적 강도와 *in vitro* bioactivity에 관한 실험 결과가 없으므로, 본 연구의 결과를 생체재료로 이용하기 위하여 향후 연구를 통하여 이들 사이의 상관관계를 밝히려 한다. 한편, Peltora 등에 따르면[17] 섬유의 표면 거칠기의 증가가 골유도성의 증가와 비례한다고 하였으므로, 본 연구에서 제조한 실리카 섬유들 중에서 1300°C로 열처리한 섬유가 생체재료로 사용 시 생체 조직과의 결합력 증진에 가장 유망할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

화학적 용액법을 이용하고 TEOS, 에탄올, 증류수 및 염산을 사용하여 실리카이트 섬유용 졸을 제조하였다. 농축된 졸에서 인산된 겔 섬유를 각각 1000°C, 1100°C, 1200°C 및 1300°C의 온도로 60분 동안 열처리하여 실리카이트 섬유를 제조하였다. XRD 분석에 의하면 1200°C 이하의 열처리 온도에서는 섬유가 비정질적인 특성을 보였고, 섬유를 1300°C의 온도로 열처리 하였을 때 실리카 결정이 나타났으며, 섬유의 외형은 둥근 형태의 원형을 유지하고 있었다. AFM을 이용하여 섬유의 표면을 관찰한 결과, 1300°C로 열처리한 섬유는 높은 RMS 거칠기 값을 나타냈으며 PSD 곡선의 기울기가 증가되어 있었다. 그러나, 1200°C 이하의 온도로 열처리한 섬유는 낮은 RMS 거칠기 값을 나타냈고, 이에 따라 균질한 표면 특성을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 보건복지부 보건의료기술진흥사업의 지원에 의하여 이루어진 것임(02-PJ3-PG3-31402-0006).

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Kamiya and T. Yoko, "Synthesis of SiO<sub>2</sub> glass fibers from Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH-HCl solutions through sol-gel", J. Mater. Sci. 21 (1986) 842.
- [2] S. Sakka and K. Kamiya, "The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the formation of glass fibers and films", J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 31.
- [3] S. Sakka and T. Yoko, "Fibers from gels", J. Non-Cryst. Solids 147&148 (1992) 394.
- [4] B.G. Muralidharan and D.C. Agrawal, "Sol-gel derived TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> fibres", J. Sol-Gel Sci. & Tech. 9 (1997) 85.
- [5] C.M. Whang and H.T. Eun, "Preparation of MgO-ZrO<sub>2</sub> fibers by sol-gel method and their characterization", J. Kor. Ceram. Soc. 31(10) (1994) 1147.
- [6] H.G. Sowman, "A new era in ceramic fibers via sol-gel technology", Ceram. Bull. 67 (1988) 1911.
- [7] C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", San Diego, CA, USA: Academic Press Inc. (1990) 204.
- [8] T. Kokubo, S.B. Cho, K. Nakanishi, N. Soga, C. Ohtsuki, T. Kitsugi, T. Yamamuro and T. Nakamura, "Dependence of bone-like hydroxy-apatite formation on structure of silica gel", Bioceram. 7 (1994) 49.
- [9] S.B. Cho, K. Nakanishi, T. Kokubo, N. Soga, C. Ohtsuki, T. Nakamura, T. Kitsugi and T. Yamamuro, "Dependence of apatite formation on silica gel on its structure: effect of heat treatment", J. Am. Ceram. Soc. 78 (1995) 1769.
- [10] M. Jokinen, M. Patsi, H. Rahiala, T. Peltola, M. Ritala and J.B. Rosenholm, "Influence of sol and surface properties on *in vitro* bioactivity of sol-gel derived TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films deposited by dip-coating method", J. Biomed. Mater. Res. 42 (1998) 295.
- [11] T. Peltola, M. Jokinen, H. Rahiala, E. Levanen, J. B. Rosenholm, I. Kangasniemi and A. Yli-Urpo, "Calcium phosphate formation on porous sol-gel derived SiO<sub>2</sub> and CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> substrates *in vitro*", J. Biomed. Mater. Res. 44 (1999) 12.
- [12] K.T. Jung, Y.H. Chu, S. Haam and Y.G. Shul, "Synthesis of mesoporous silica fiber using spinning method", J. Non-Cryst. Solids 298 (2002) 193.
- [13] M. Nogami and Y. Morita, "Studies on the formation of noncrystalline films from metal alkoxides by means of infrared spectroscopy", Yogyo-Kyokai-Shi 85(2) (1977) 59.
- [14] K.S. Hwang and Y.J. Park, "Annealing effect on in-plane alignment and surface morphology of epitaxial Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> thin films", J. Mater. Res. 16 (2001) 2519.
- [15] U. Bertocci, J. Frydman, C. Gabrielli, F. Huet and M. Keddam, "Analysis of electrochemical noise by power spectral density applied to corrosion studies", J. Electrochem. Soc. 145(8) (1998) 2780.
- [16] J.Y. Park, C.H. Gemmell and J.E. Davies, "Platelet interactions with titanium: modulation of platelet activity by surface topography", Biomater. 22 (2001) 2671.
- [17] T. Peltora, M. Jokinen, S. Veittola, H. Rahiala and A. Yli-Urpo, "Influence of sol and stage of spinnability on *in vitro* bioactivity and dissolution of sol-gel-derived SiO<sub>2</sub> fibers", Biomater. 22 (2001) 589.