

# 솔-젤 나노하이브리드 재료의 제조 및 응용

글 \_ 김준수, 배병수  
KAIST 신소재공학과

## 1. 서론

최근 국가의 과학 정책뿐만 아니라, 각종 연구 기관의 지향하는 연구목표는 기술의 융합을 통해 미래의 기술 경쟁력을 갖추기 위함에 초점이 맞추어지고 있다. 이러한 기술의 융합은 기존의 재료가 갖지 못한 다양한 기능을 함유하는 최첨단 소재의 개발이 선행되어야 한다. 즉, 기존의 소재를 대체하여 우수한 성능을 나타내며, 각 소재의 장점을 부각시키고 단점을 보완할 수 있는 두 가지 이상의 물성이 융합된 복합재료(하이브리드 재료)의 개발이 요구되고 있다. 특히, 유-무기 하이브리드 재료는 기존의 유기물과 무기물이 갖는 장점을 이용하고, 단점을 최소화할 수 있는 소재로서, 전기, 광학, 세라믹 소재 등의 다양한 분야에서 주목을 받고 있으며, 활발한 연구가 진행 중이다<sup>6)</sup>.

오늘날까지 인류가 삶의 번영과 편의를 위한 과학 발전을 하면서 다양한 용도로 개발하여온 재료들은 주로 크게 플라스틱, 고무 등과 같은 유기물과 유리, 스틸, 반도체 등의 무기물로 이루어져 있다. 그리고 과학 기술이 더욱 발전하면 할수록, 기존의 것보다 경제적이면서 동시에 다양한 기능과 우수한 성능을 함유한 재료가 산업 시장에서 요구되고 있기 때문에, 하이브리드 재료에 대한 연구의 중요성은 더욱 부각되고 있다.

일반적으로, 유기물 재료의 특징은 유연성이 우수하고 용액 반응이 가능하며, 재료의 제조가 비교적 낮은 온도에서 진행되기 때문에 경제적이지만, 열적 안정성이 약

하고 굴절률이 일반적으로 낮은 광학 특성을 갖고 있다. 반면, 무기물 재료는 강도가 우수하고, 굴절률도 높은 특성을 가지며, 각 무기 원소에 따라 광학 및 전기적 특성을 띠기 때문에 다양한 분야에 응용되고 있지만, 매우 높은 온도의 반응 과정이 필요하거나, 상대적으로 고가의 진공 장비를 통한 제조가 요구되는 점이 단점으로 작용되고 있다. 이렇게 유기물과 무기물의 상반된 특성을 모두 동시에 내포하는 소재는 존재하기 어렵다. 하이브리드 재료의 기술은 이러한 상반된 물질들의 융합을 통해 단점을 보완하는 것에 일차적인 목표를 두고 나아가 유-무기의 화학적 결합을 통한 새로운 특성을 도출할 수 있다.

초기의 유-무기 하이브리드 소재의 융합기술은 유기물과 무기물의 열특성 상 각각 저온과 고온의 서로 다른 온도에서 반응이 진행된 후, 물리적인 혼합을 통하여 제조하였다. 이러한 하이브리드 재료의 타입을 Class I(nanocomposite)으로 정의하며, 이는 구성성분인 유기물과 무기물이 단순히 물리적으로 혼합된 형태이며, 약한 반데르발스 결합이나 수소결합에 의한 나노복합체이다. 그러나, 이것은 성분간의 상분리를 일으키기 쉽기 때문에 균일한 형태의 재료를 구현하기 어려웠다.

솔-젤 반응은 저온에서, 화학 전구체들로부터 반응을 진행할 수 있기 때문에 이러한 상분리를 방지함으로써, 매우 균일한 유-무기 하이브리드 재료를 제조할 수 있게 한다<sup>7-17)</sup>.

두 상이 솔-젤 반응을 통해 화학적인 반응을 통해 강한 공유결합을 이루어 유-무기 성분들이 연결됨으로써 균일

한 재료를 얻게 되는데, 이러한 하이브리드 재료를 Class II(nano-hybrid)로 분류한다<sup>18)</sup>. 이러한 Class II 하이브리드의 제조 방법으로는 유기물들의 망목구조를 우선 형성시킨 후, 무기 망목구조를 형성하는 순차적인 제조 방법 혹은 그 반대 순차의 제조 방법이 있다. 유기 관능기를 포함하는 유기알콕시실란의 솔-젤 반응은, TEOS(tetraethoxysilane)를 사용하는 일반적인 솔-젤 반응과는 다른 양상을 보이고 솔-젤 반응으로 형성되는 실록산 결합이 유기물과 균일하게 분포되어야 하기 때문에, 사용되는 유기알콕시실란의 종류에 따라 정밀한 솔-젤 반응의 조절이 필요하다.

본 논문에서는 유기 관능기(비닐기, 에폭시기, 페닐 등)을 동시에 포함하는 출발 물질(precursor)을 가지고 먼저 솔-젤 반응을 통해 유기 올리고실록산 수지를 형성한 후, 형성된 나노 입자들의 유기 관능기를 가교하여, 경화시킴으로써, 최종적으로 균일한 솔-젤 나노하이브리드 재료(Hybrimer)를 제조하였다. 상기의 방법을 통해 제조된 하이브리드 재료는 유기 관능기 및 무기물의 종류 그리고 조성에 따라 다양한 특성을 나타내며, 특히, 자유 라디칼 중합 반응(free radical polymerization), 양이온 중

합 반응(cationic polymerization), 수소규소화 반응(hydrosilylation reaction), 싸이올-엔 반응(thiol-ene reaction) 등과 같은 다양한 경화 기구에 따라, 하이브리드의 구조와 특성이 변화됨으로써, 재료의 응용 목적에 맞는 재료의 선택 폭이 넓으며 우수한 특성을 나타낸다.

## 2. 솔-젤 나노하이브리드의 제조

### 2.1. 솔-젤 반응에 의한 유기 올리고실록산 수지의 합성

솔-젤 반응은 금속 알콕사이드와 물을 사용하여 무기 망목구조를 형성시키는 가수 솔-젤 반응과, 물을 사용하지 않고 실란올(silaneol)과 같은 hydroxyl기를 포함하는 전구체를 사용하거나(양성자성 축합 반응) ether, ester 또는 alkyl halide를 포함하는 전구체를 이용하는(비양성자성 축합 반응) 비가수 솔-젤 반응으로 분류할 수 있다.

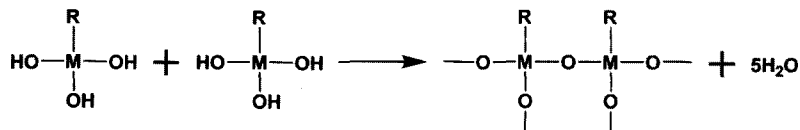
가수 솔-젤 반응은 물을 사용함으로써 매우 간단하게 축합 반응을 진행시킬 수 있고, 다양한 전구체에 적용이 가능한 장점을 가지고 있다. 그러나, 솔-젤 반응은 크게 hydrolysis와 condensation 반응을 통하여 진행되는데, 가수 솔-젤 반응의 경우, 이러한 두 가지 과정이 동시에

#### (a) 가수 솔-젤 반응 (Hydrolytic sol-gel reaction)

##### Hydrolysis



##### Condensation



#### (b) 비가수 솔-젤 반응 (Non-hydrolytic sol-gel reaction)

##### Condensation

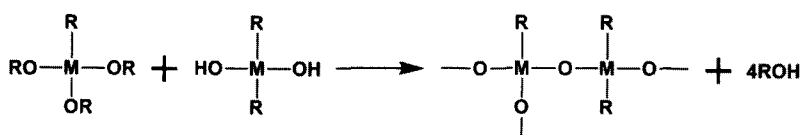
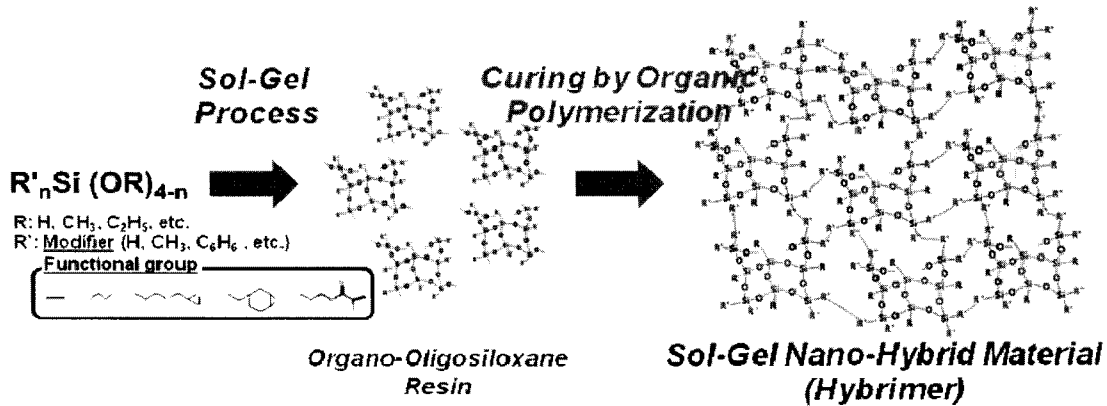


Fig. 1. Synthesis of organic oligosiloxane resins by (a) hydrolytic and (b) non-hydrolytic sol-gel process.



**Scheme 1.** Fabrication of the sol-gel nano-hybrid material(hybrimer) by a sol-gel process.

이루어지기 때문에 전체적인 솔-젤 반응을 제어하기가 매우 어렵다. 그리고 물을 사용하게 되면, 잔존하고 있는 실란을 그룹 때문에 재료의 전기 및 광통신 응용 측면에 있어서 제한을 가져온다. 반면, 비가수 솔-젤 반응을 이용하면, 물을 사용하지 않기 때문에, 이러한 단점을 차단할 수 있으며, 출발 물질들의 조성에 따른 배합으로 솔-젤 반응을 조절할 수 있다. 그렇지만 비가수 솔-젤 반응은 전구체로부터 물이 없이 축합 반응이 진행되어야 하기 때문에, 특정한 관능기를 포함하는 전구체가 사용되어야 하며 또한, 경우에 따라서 상대적으로 높은 온도의 열을 필요로 하는 경우도 있다. Fig.1은 이러한 (a)가수 및 (b)비가수 솔-젤 반응을 통해 유기 올리고실록산 수지가 합성되는 과정을 나타낸다.

Scheme 1에서와 같이, 본 연구에서는 초기의 다양한 유기 관능기를 갖는 출발 물질들을 사용하여, 물을 사용하는 가수, 또는 hydroxyl기를 포함하는 전구체를 사용하는 비가수 솔-젤 반응을 통하여, 유기 올리고실록산 수지를 합성하였다. 상기의 방법은 매우 축합도가 높은 유기 관능기가 수식된 올리고실록산 수지를 100°C 정도의 비교적 낮은 온도에서 합성할 수 있게 한다.

이렇게 합성된 수지는 용액 상태이기 때문에 적합한 용매에 희석하여, 스핀(spin) 코팅, 딥(dip) 코팅, 바(bar) 코팅 등 다양한 방법으로 코팅하여, 나노미터에서 마이크로미터 단위까지의 두께로 박막을 형성시킬 수 있다. 또한, 캐스팅을 통해, 마이크로미터 단위 이상의 두께까

지 자유로운 형태의 벌크 형태로 제조가 가능하다. 상기와 같이 코팅 또는 캐스팅된 수지는 유기 관능기의 화학 반응을 진행시킴으로써, 빛(UV)이나 열에 의하여 경화되어 최종적인 솔-젤 나노하이브리드 재료(Hybrimer)를 제조할 수 있다<sup>19-23)</sup>.

가수 및 비가수 솔-젤 반응을 통해, 합성된 수지는 조성에 따라 <sup>29</sup>Si NMR spectroscopy의 분석을 통하여, 하기의 식을 이용하여 축합도(degree of condensation)를 계산할 수 있다.

$$\text{Degree of condensation} = \frac{D^1 + 2D^2 + T^1 + 2T^2 + 3T^3}{2(D^0 + D^1 + D^2) + 3(T^0 + T^1 + T^2 + T^3)} \times 100$$

합성된 수지 내에 존재하는 Si 원자의 결합 구조에 따른 chemical shift에 의하여, D종과 T종으로 분류되어 관측된다. Si 원자는 총 4개의 최외각전자를 전자를 갖는데, 이 중 실록산 결합(Si-O-Si) 구조를 갖는 개수에 따라, D종 및 T종으로 나뉜다. 가수 솔-젤 반응은 물을 통하여 축합 반응이 진행되는 반면, 비가수 솔-젤 반응은 D종의 유기 실란디올을 사용하여 축합 반응을 진행시킬 수 있다. 그렇기 때문에, 비가수 반응을 통한 올리고실록산 수지는 D종과 T종을 모두 포함한다. 그리고 MALDI-TOF(matrix-assisted laser desorption ionization) 분석을 통해, 축합 반응에 따른 분자량을 비교할 수 있으며 또한, Raman spectroscopy를 이용하여, 솔-젤 반응을 통해 합성된 올리고실록산 수지의 분자 구조를 분석할 수 있다.

Scheme 1과 같이 제조된 유-무기 하이브리드 재료는

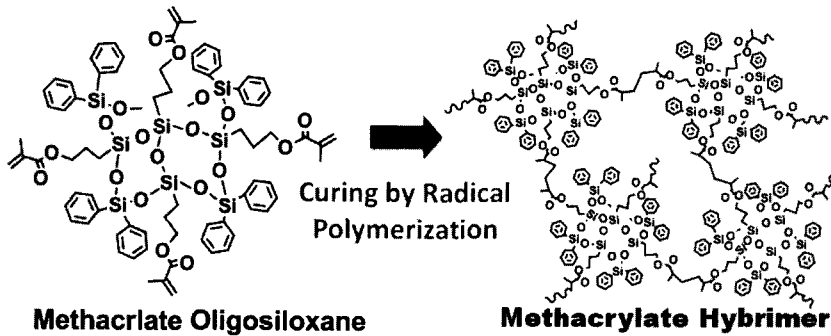


Fig. 2. Fabrication of the sol-gel nano-hybrid material(methacrylate hybrimer) by a free radical polymerization.

솔-젤 반응을 통해 형성된 유기 올리고실록산 수지가 유기 관능기에 의한 경화 반응으로 화학적으로 공유결합을 이루고 있다. 이는 단순한 물리적 혼합을 통한 하이브리드 재료인 Class I 타입이 아닌, 재료의 균일성이 우수하고 상분리가 일어나지 않으며, 유기물의 특성과 함께 무기물의 장점을 고르게 함유한 Class II 타입의 재료이다. 또한, 출발 물질의 조성을 변화시킴에 따라, 특성을 쉽게 조절할 수 있으며, 특히, 유기 관능기를 변화시킴으로써, 다양한 경화 기구를 적용할 수 있다. 이러한 경화 기구는 무엇보다, 재료의 최종 물성에 큰 영향을 주는데, 다음은 상기의 솔-젤 나노하이브리드 재료의 다양한 경화 기구에 대하여 살펴보기로 한다.

## 2.2. 고분자 중합 반응을 통한 경화

### 2.2.1 자유 라디칼 중합(Free Radical Polymerization)을 통한 경화

자유 라디칼 중합은 개시제에 의하여, 메타크릴레이트를 유기 관능기로 갖는 올리고실록산 수지가 개시(initiator), 진행(propagation), 종결(termination)의 과정을 통하여, 진행되는 경화 기구이다. 이러한 경화 반응은 보통 365nm의 자외선 빛(UV)을 통하거나, 또는 열을 통해 개시 반응을 시작하여, 이루어질 수 있다. 자유 라디칼 중합을 위한 개시제로는 benzoyl peroxide와 같은 peroxide 형태나 hydroperoxide가 가장 많이 사용된다. 이러한 반응을 통해, Fig.2와 같이, 솔-젤 반응을 통해 합성된 메타크릴레이트를 포함하는 올리고실록산 수지는 경화될 수 있다<sup>19,23)</sup>.

### 2.2.2 양이온 중합 반응(Cationic Polymerization)을 통한 경화

양이온 중합 반응은 개시제가 분해되어, 양이온과 짝이온(counterion)인 음이온을 형성한다. 불포화 탄화수소나 고리 구조의 전자쌍이 형성된 양이온을 공격하여 결

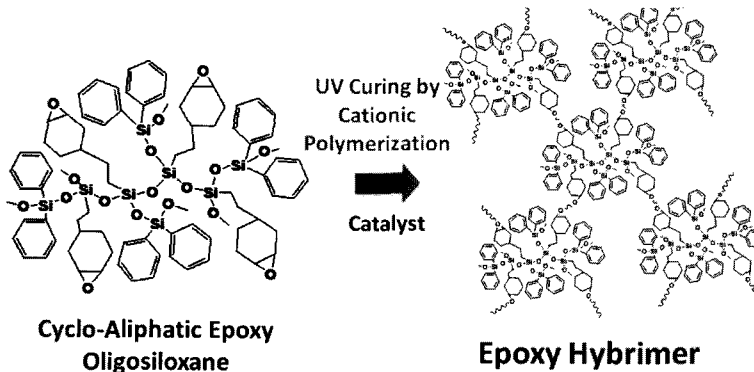


Fig. 3. Fabrication of sol-gel nano-hybrid material(epoxy hybrimer) by a cationic polymerization.

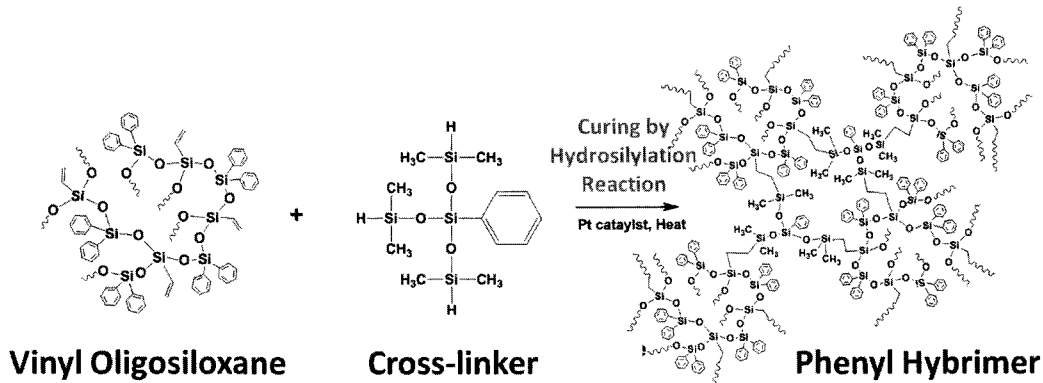


Fig. 4. Fabrication of the sol-gel nano-hybrid material(phenyl hybridimer) by a hydrosilylation reaction.

합되고 이러한 반응이 계속해서 반복되면서 중합 반응이 진행된다<sup>24)</sup>. 솔-젤 반응을 사용하여, 합성된 지환식에폭시 그룹을 유기 관능기로 포함하는 올리고실록산 수지를 합성한 후, 이를 개시제와 함께 양이온 중합으로 광경화함으로써, Fig.3과 같이 솔-젤 나노하이브리드 재료를 제조할 수 있다<sup>21,25)</sup>.

### 2.2.3 수소규소화 반응(Hydrosilylation Reaction)을 통한 경화

수소규소화 반응은 실리콘 화학의 Si-C 결합을 위한 합성에 있어서 가장 중요한 반응 중의 하나이다<sup>26)</sup>. 특히, 이러한 실리콘 화합물은 높은 열안정성, 탄성적인 특성, 다양한 화합물에 대한 내구성, 그리고 합성의 용이성을 보이기 때문에 많은 응용 가능성을 갖고 있다. 수소규소화 반응은 응용에 맞는 하이브리드 소재의 제조에 있어서 매우 편리하며 유용한 방법이다. 또한 화학적으로 내구성이 강하기 때문에 다양한 유기 관능기를 갖는 화합물과도 반응을 이루며, 다양한 특성을 나타낼 수 있는 선택성을 갖고 있다. 비닐기를 포함하는 올리고실록산 수지는 수소규소 결합(Si-H)을 최소한 두 가지 이상 갖는 중간체와 함께 백금 촉매 하에서 열을 가함으로써, 가교되어, 매우 투명하며 열안정성이 높은 솔-젤 나노하이브리드 재료를 제조할 수 있다<sup>27)</sup>.

상기의 Fig. 4에서와 같이, 수소규소화 반응을 통해 제조된 솔-젤 나노하이브리드 재료는 경화를 진행시키기 위하여, 열이 필요하다. 열경화된 재료는 매우 투명하며, 굴절률( $n=1.56@632.8\text{nm}$ )이 높기 때문에 광학 소재로의

응용이 기대된다. 또한 열안정성이 우수하기 때문에, 장시간 높은 온도에서 구현되는 소자의 봉지재료의 응용 또한 연구가 진행되고 있다.

### 2.2.4 싸이올렌 반응(Thiol-Ene Reaction)을 통한 경화

싸이올렌 반응을 통한 경화를 통해 솔-젤 나노하이브리드 재료를 제조할 수 있다. 싸이올렌 반응은 싸이올 그룹과 탄소의 이중결합이 라디칼 반응을 통해 가교 결합되는 반응이다. 이를 통해, 솔-젤 반응을 통해 합성된 올리고실록산 수지들이 서로 가교되어 경화됨으로써, 최종적으로 솔-젤 나노하이브리드 재료가 제조될 수 있다. 일반적인 빛에 의한 광 중합은 개시제로부터 발생하는 라디칼이 산소에 의해서 효율적으로 저하되기 때문에, 반드시 질소 분위기를 형성해야 한다. 하지만, 싸이올렌 반응은 이러한 산소의 영향을 덜 받기 때문에 일반 공기 중에서도 반응이 가능하며, 반응 속도가 빠르다.

상기와 같이 싸이올렌 반응은 높은 수율을 나타내며, 아주 작은 양의 촉매만이 요구되며, 반응 속도가 빠르기 때문에 벌크 상태나 솔벤트가 있는 환경에서도 반응이 진행된다. 그리고 물과 산소에 민감하지 않기 때문에 반응 환경의 제약이 약하다. 이러한 장점과 물성으로 고분자의 네트워크 형성에 적용되어 광학, 생체 의학, 생물 유기 화학 및 센싱 분야에 응용되어 왔다<sup>29,30)</sup>.

본 논문에서는 상기의 싸이올렌 반응을 통해 Fig. 5와 같이, 솔-젤 반응을 통해 합성된 비닐기 및 싸이올기를 포함하는 올리고실록산 수지를 경화시킴으로써, 싸이올-

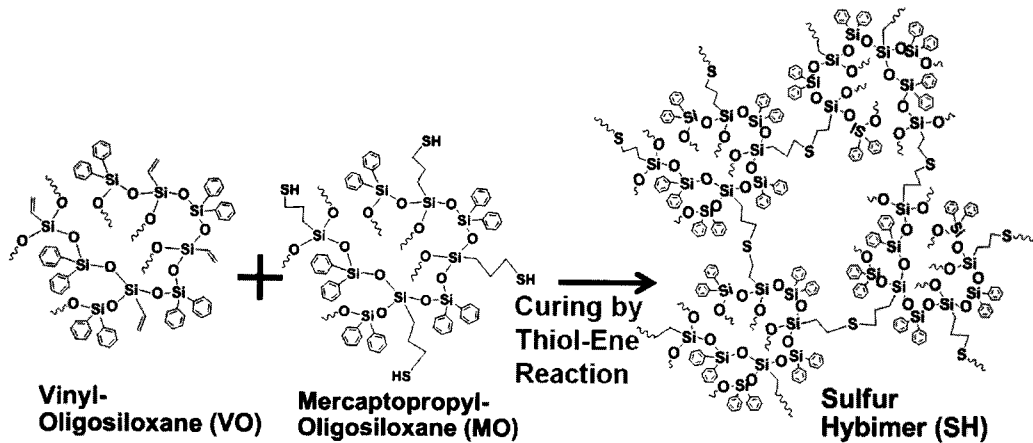


Fig. 5. Fabrication of the sol-gel nano-hybrid material (sulfur hybrid) by a thiol-ene reaction.

엔 반응의 특징을 갖는 솔-젤 나노하이브리드 재료를 제조하였다. 싸이올-엔 반응을 통해 경화된 네트워크 구조는 thioether 결합으로 이루어져 있기 때문에 최종 생산물의 유연성을 높여주고 유리전이온도를 낮추는 효과가 있다. 또한, 상기의 싸이올-엔 반응은 산소의 영향에 덜 민감하기 때문에 일반적인 라디칼 중합과는 다르게 산소가 존재하는 환경에서도 중합 반응이 가능하다. 이것은 광경화 조건을 위하여, 추가적인 분위기 형성을 할 필요가 없기 때문에 산업적으로 큰 장점이 될 수 있다. 또한, 황 원소의 포함으로 굴절률이 높으며 ( $n=1.59 @632.8\text{nm}$ ), 매우 투명하며 유전상수가 ( $\epsilon=4.134 @1\text{MHz}$ ) 일반적인  $\text{SiO}_2$  보다 높기 때문에, 용액 반응이 가능한 다양한 광학 및 유전막 재료로 응용될 수 있다<sup>31)</sup>.

### 3. 솔-젤 나노하이브리드 재료의 특징

이 단락에서는 제조된 솔-젤 나노하이브리드 재료가 갖는 일반적인 특성에 대하여 논하고자 한다. 솔-젤 나노하이브리드 재료는 무엇보다 솔-젤 반응을 통하여, 유기물과 무기물의 조성을 응용에 적합하도록 조절할 수 있다는 것이 큰 장점이며 또한, 유기 관능기의 다양한 경화 기구를 적용하여, 기능성을 제어할 수 있는 점이 큰 특징이라고 할 수 있다.

#### 3.1. 광학 특성

솔-젤 나노하이브리드 재료는 솔-젤 반응을 통해 형성된 무기물로 인하여, 열적 안정성이 우수하면서, 높은 투명성을 유지할 수 있다. 또한, siloxane 결합뿐만 아니라, Ti, Zr, Ta, Hf, Al 등의 금속알루미늄을 출발물질로 사용하면, 다양한 금속 원소들의 복합 무기 구조체를 형성 시킴으로써, 특성을 조절할 수 있다<sup>32-40)</sup>. 예를들면, Zr 및 Si를 포함하는 금속알루미늄을 이용하여, 메타크릴레이트가 수식된 올리고실록산을 제조한 후, 이를 자유 라디칼 중합을 통해 경화한 솔-젤 나노하이브리드 재료의 Zr 조성에 따른 굴절률 및 유전상수의 제어가 가능하다<sup>41)</sup>.

솔-젤 나노하이브리드 재료는 가시광선 영역 ( $400\sim700\text{nm}$ )에서 약 90%의 우수한 투과율을 나타내며, 150, 180 및  $200^\circ\text{C}$ 의 고온에서 각각 장시간 노출되어도 높은 투과율을 보인다. 또한, 동시에 굴절률도 약 1.56 ( $@632.8\text{nm}$ )로 높은 값을 보이기 때문에 광소자를 보호하며, 빛의 추출률을 최대화할 수 있는 장점이 있으므로, LED 봉지재와 같은 투명 봉지재 응용 등에 적합한 특성을 나타낸다<sup>27)</sup>. 일반적으로, 에폭시와 같은 고분자들이 광소자에 적용되어 사용되나, 소자로부터 발생되는 열로 인하여, 열분해됨에 따라 노랗게 변색(황변)되어 소자의 수명을 감소시키는 문제가 발생된다. 특히, LED는 휴대폰, LCD의 백라이트뿐만 아니라, 향후 조명 시장으로 응용을 확대되기 위해서, 반드시 높은 파워를 필요로 하게 되고, 이로 인한 높은 열에 내구성이 강한 재료가 더욱 요구되고 있는 실정이다. 또한, 광손실, 복굴절률이 낮고 굴

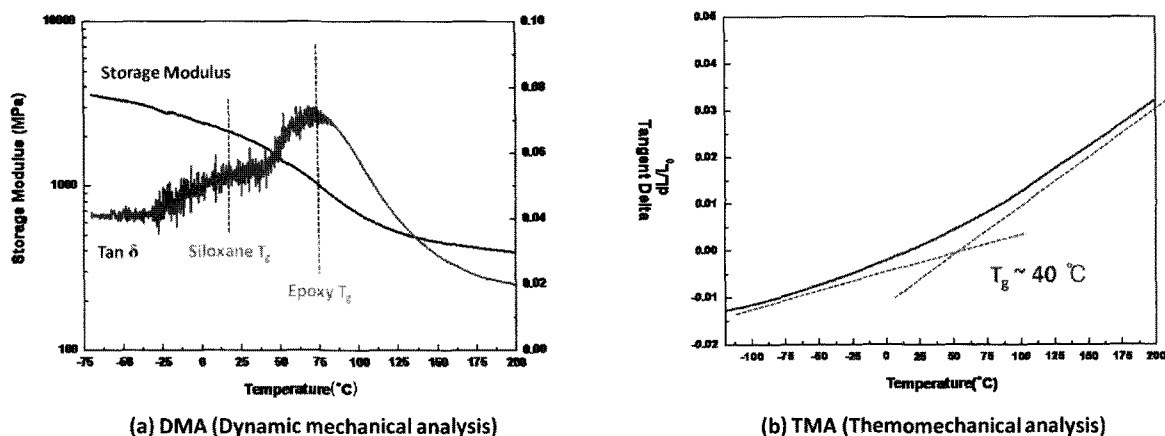


Fig. 6. (a) DMA(dynamic mechanical analysis) and (b) TMA(thermomechanical analysis) of the sol-gel nano-hybrid material.

질질의 조절이 용이하기 때문에, 다양한 광학 재료로 응용이 가능하다.

### 3.2. 열특성

광 또는 열을 통해 경화된 솔-젤 나노하이브리드 재료는 그 유기 관능기와 경화 기구의 종류에 따라, 분자들의 다른 네트워크를 형성하게 된다. 다음의 Fig. 6은 (a) DMA(dynamic mechanical analysis)와 (b) TMA(thermomechanical analysis)를 통해, 솔-젤 나노하이브리드 재료의 열특성을 확인하였다.

Fig. 6의 (a)와 같이, 솔-젤 나노하이브리드는 실록산 네트워크(무기물)과 유기 관능기의 결합으로 구성된 복합 구조이기 때문에, 두 가지의 유리전이온도가 나타난다. 약 20°C 부근에서 실록산 네트워크, 그리고 약 70°C

에서 유리 관능기(에폭시)의 경화로 형성된 고분자에 의해 유리전이온도가 나타난다. 또한 Fig. 6 (b)의 TMA의 결과에서는 이러한 무기물과 유기물의 치밀한 결합 구조로 인하여 열팽창계수가 일반적인 고분자와 같이 급격히 변화하지 않으며, 완만함을 확인할 수 있다.

### 3.3. 전기적 특성

Fig. 7은 저유전율 코팅을 위해 제조된 플로린네이트를 포함하며, 자유 라디칼 중합으로 경화된 솔-젤 나노하이브리드 재료의 단면 SEM 이미지와 절연막으로서의 절연 특성을 나타낸다. 누설전류밀도는 1MV/cm에서 4nA/cm<sup>2</sup> 그리고 1MHz에서 loss tangent는 약 0.01의 낮은 값을 나타내었다. 그리고 2.54(@1MHz)의 낮은 유전상수의 특성은 높은 투명도와 열안정성과 함께 LCD의 TFT pas-

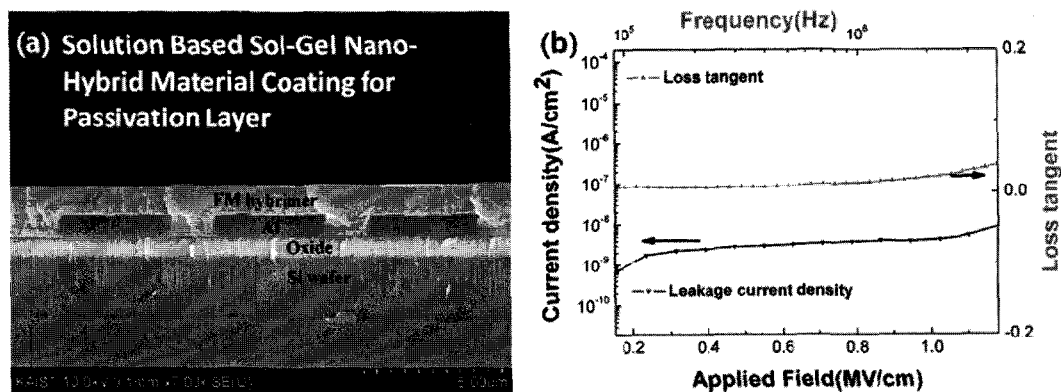


Fig. 7. (a) SEM image of the cross section of a device coated by the sol-gel nano-hybrid material as the low-k passivation layer, (b) the leakage current density and the loss tangent of the sol-gel nano-hybrid material.

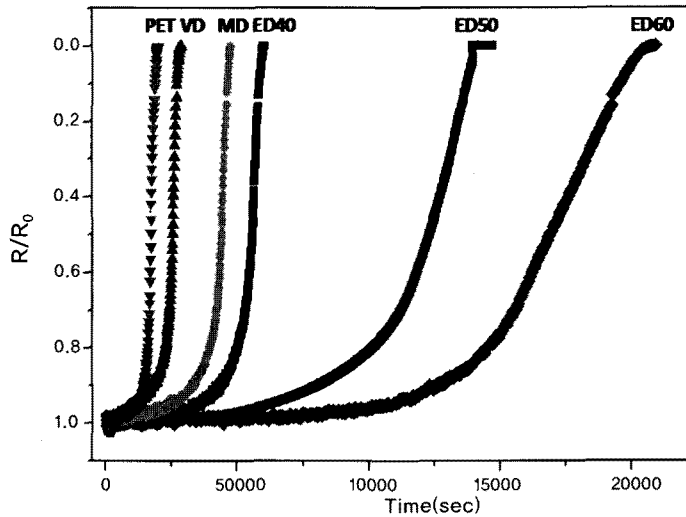


Fig. 8. The gas barrier test of the sol-gel nano-hybrid material. The changes of the resistivity ( $R/R_0$ ) depending on time(sec) is plotted on the graph.

sivation layer로 이용되기에 적합하다<sup>42)</sup>.

### 3.4. 가스 차단막(Barrier) 특성

지환식에폭시를 포함하며, 양이온 중합에 의하여 광경화된 솔-젤 나노하이브리드 재료의 수분 가스 차단막의 특성을 평가하기 위하여, 칼슘테스트를 실행한 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. 칼슘테스트는 유리기판 위에 칼슘 layer를 증착하고, 그 위에 솔-젤 나노하이브리드 재료를 코팅하여, 100%의 상대습도에 노출되었을 때, 칼슘의 전기 저항을 측정함으로써, 코팅된 재료의 수분 차단 특성을 평가하는 방법이다.

상기의 Fig. 8과 같이, 솔-젤 반응의 조절로 축합도를 최대화하였을 때, 재료의 최종 밀도를 증가시켜 가스의 path-way를 최소화시킬 수 있기 때문에, 수분 차단의 효과를 증가시킬 수 있다. 또한 지환식에폭시를 이용한 솔-

젤 나노하이브리드의 경우, 기판과의 접착력이 우수하고 양이온 중합으로 인해 발생하는 -OH의 형성은 투과하는 수분과 반응하여, 더 이상의 투과를 방지할 수 있기 때문에, 수분 차단막의 특성을 향상시킬 수 있는 우수한 재료이다<sup>25)</sup>.

### 3.5. 정리

다음의 Table 1은 크게 솔-젤 나노하이브리드 소재의 경화 기구에 따른 특성을 정리하였다. 각각의 유기 관능기에 따라, 경화 기구를 변화시킬 수 있으며, 특성을 변화시켜 응용에 적합한 기능을 구현할 수 있다. 예를 들면, 열안정성이 크게 요구되며 동시에 높은 투과율이 필요한 응용에는 비닐기를 포함하는 올리고실록산의 수소규소화 반응을 이용하여 경화시킴으로써 적용할 수 있다. 하기의 Table 1에는 대략적인 특성을 기술하였으나, 표기

Table 1. The Characteristics of The Sol-gel Nano-hybrid Material(hybrimer) Depending on Curing Mechanism

유리 관능기	무기물 네트워크	경화기구	투과율 (%)	굴절률 (@632.8)	절연특성 ( $nA/cm^2 @ 1MV/cm$ )	유전상수 (@1MHz)	열안정성 (°C)	유리전이온도 (°C)
메타크릴레이트/플로린네이트	지르코늄 실로산	자유라디칼 중합	89	1.42-1.59	4.0	2.54-2.96	330	60
지환식에폭시	실록산	양이온중합	90	1.56	3.0	2.45	380	120
비닐기	실록산	수소규소화반응	90	1.56	8.05	3.62	440	40
싸이올기및 비닐기	실록산	싸이올-엔 반응	88	1.59	2.79	4.13	360	50



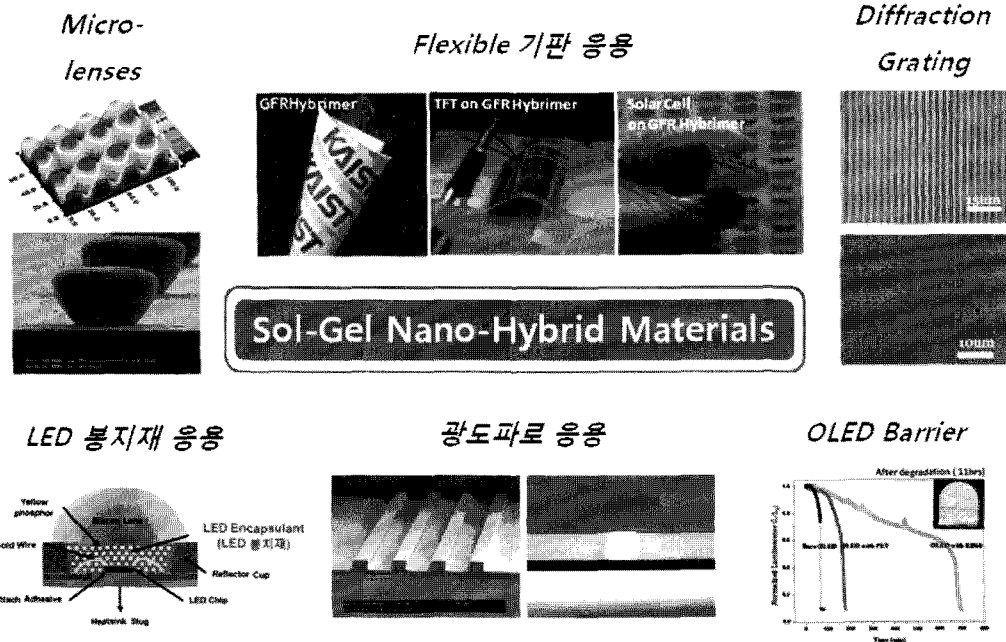


Fig. 9. Various applications of the sol-gel nano-hybrid material(hybrimer).

된 조성만이 아니라, 응용에 맞도록 조성물의 다양한 배합한 것이 솔-젤 반응의 가장 큰 장점이라고 할 수 있겠다.

#### 4. 솔-젤 나노하이브리드 재료의 응용

솔-젤 반응을 통한 다양한 유기 관능기를 포함하는 올리고실록산 수지들은 광 또는 열경화되어 솔-젤 나노하이브리드 재료로 제조되어 상기 Fig. 9와 같은 다양한 응용에 적용될 수 있다. 이러한 솔-젤 나노하이브리드 재료는 탁월한 투광도, 내광성 및 내열성을 나타내고 광학응용에 적합한 굴절률과 경도를 가지며, 성형 시 수축률이 적어 광학 렌즈, 광소자, 디스플레이, LED 등의 다양한 응용에 사용할 수 있는 이상적인 재료이다.

광경화가 가능하기 때문에 반응 측면에서 장점이 있으며, 정밀한 광학설계를 위한 저수축률의 재료가 제조될 수 있기 때문에 광학 렌즈로 응용될 수 있다. 또한, glass fabric과 함께 복합체를 형성함으로써, 열팽창계수를 낮추어 디스플레이의 유리 기판 대신에 유연성이 우수하며, 경량의 기판을 제조할 수 있다<sup>43)</sup>. 이는 차세대 디스플레이로 기대되는 flexible 디스플레이의 기판으로 응용될

수 있는 큰 잠재력을 갖고 있다. 그리고 빛의 회절 및 간섭, 반사를 이용할 수 있는 회절 격자(diffraction grating)로 사용될 수 있으며, 광추출 효율을 최대화하고, LED와 같은 광소자로부터 발생되는 열로부터 안정해야 하는 LED 봉지재 그리고 굴절률의 제어를 통해 광통신에 응용되는 광도파로에 응용될 수 있다. 또한, 높은 투과율과 함께 우수한 가스 차단막의 특성을 함유함으로써, OLED와 같은 디스플레이나 유기 태양전지 등의 차단막으로 응용성이 크다.

상기 언급한 응용들에 국한되지 않으며, DSSC(dye-sensitized solar cell)의 안정성을 강화한 전해질, Organic TFT의 유전막 등 다양한 기능성을 부여한 솔-젤 나노하이브리드 재료가 제조 가능하다<sup>44,45)</sup>. 또한, 이러한 유-무기의 융합 기술을 응용할 수 있는 솔-젤 반응을 사용하면, 그 응용은 더욱 확대될 가능성을 가지고 있다

#### 5. 결론

나노 사이즈의 유기물과 무기물이 혼합된 하이브리드 형식의 재료는 구조재료 및 코팅재료로 산업적으로 응용

이 이미 되고 있을만큼, 나노기술의 가장 대표적인 성과로 평가받고 있다. 본 연구를 통해 제조된 솔-젤 나노하이브리드 재료는 물리적인 혼합이 아닌, 솔-젤 반응을 통해 유기물과 무기물이 분자 단위에서 화학적으로 결합되어 상호의 특성을 보상할 수 있어서 기존의 재료를 능가하는 재료이다. 특히, 유기물과 무기물의 상계면 없이 분자결합으로 구성되기 때문에 매우 투명하기 때문에, 높은 투명성이 유지되는 광소자 및 디스플레이 재료로 폭넓게 응용이 가능하다.

솔-젤 반응을 통해, 합성되는 올리고실록산 수지는 메타크릴레이트, 에폭시기, 비닐기 및 싸이올기 등의 유기 관능기를 포함함으로써, 그에 따른 다양한 경화 기구가 적용될 수 있다. 각 화학적 경화 기구마다, 특성이 구현되기 때문에 응용성이 크다. 이처럼 무기물 네트워크를 솔-젤 반응을 통해 제조할 수 있다면, 유기물은 그 유기 관능기들을 제어함으로써 다양한 경화 기구를 적용하여, 결과적으로 각각의 특성을 모두 응용할 수 있다. 솔-젤 나노하이브리드 재료는 유-무기 각각의 특성을 모두 이끌 수 있는 하이브리드 소재로서, 광학 렌즈, 광소자, 디스플레이, LED뿐만 아닌, 특정 분야에 국한되지 않고 다양한 응용에 사용할 수 있는 투명 유전체 재료로서, 향후 더욱 폭넓은 응용 분야로의 확장이 기대된다.

### 참고문헌

1. S. Katayama, Flexible Ceramics. In: Makishima A (ed) The Latest Technology of Nano Hybrid Materials, CMC, Tokyo, 327 (2005).
2. J. D. Mackenzie, Applications of Sol-gel Methods for Glass and Ceramics Processing. In: L. L. Hench, D. R. Ulrich (eds) Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Wiley, New York, 15 (1984).
3. A. C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer, Boston, 1 (1998).
4. J. D. Wright, N. A. J. M. Sommerdijk, Sol-Gel Materials Chemistry and Applications. Gordon and Breach Science, Amsterdam, 1 (2001).
5. G. L. Wilkes, B. Orler, H. H. Huang, "Ceramics" Hybrid Materials Incorporating Polymeric/oligomeric Species into Inorganic Glasses Utilizing a Sol-gel Approach, Polym. Prepr., **26** 300 (1985).
6. G. Philipp, H. Schmidt, *J. Non Cryst. Solids*, **63** 283 (1984).
7. H. Krung, H. Schmidt, *New J. Chem.*, **18** 1125 (1994).
8. J. D. Mackenzie, Y. J. Chung, Y. Hu, *J. Non Cryst. Solids*, **147/148** 271 (1992).
9. K. Izumi, T. Tanaka, Y. Uchida, N. Tohge, and T. Minami, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** 724 (1993).
10. D. Avnir, S. Braun, O. Lev, D. Levy, and M. Ottolenghi, "Organically Doped Sol-gel Porous Glasses: Chemical Sensors, Enzymatic Sensors, Electrooptical Materials, Luminescent Materials and Photochromic Materials". In: Klein LC, (ed) Sol-Gel Optics: Processing and Applications, Kluwer, Dordrecht, 539 (1994).
11. A. Selliner, P. M. Weiss, A. Nguyen, Y. Lu, R. A. Assink, W. Gong, and C. J. Brinker, *Nature*, **349** 256 (1998).
12. S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, **416** 304 (2002).
13. A. Stein, B. J. Meide, R. C. Schroden, *Adv. Mater.*, **12** 1403 (2000).
14. A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.*, **13** 3151 (2001).
15. J. F. Remenar, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, S. M. Kim, R. D. Miller, C. Nguyen, M. Trollsas, and D. Y. Yoon, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **511** 69 (1998).
16. Y. Park, M. Nagai, *Solid State Ionics*, **145** 149 (2001).
17. K. Tsuru, Y. Aburatani, T. Yabuta, S. Hayakawa, C. Ohtsuki, and A. Osaka, *J. Sol Gel Sci. Tech.*, **21** 89(2001).
18. G. Phillip, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** 31 (1986).
19. Y. J. Eo, J. H. Kim, J. H. Ko, and B. S. Bae, *J. Mater. Res.*, **20** 401 (2005).
20. T. H. Lee, J. H. Kim, Bae, B. S. Bae, *J. Mater. Chem.*, **16** 1657 (2006).
21. K. H. Jung, B. S. Bae, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108** 3169 (2008).
22. S. C. Yang, J. H. Kim, J. H. Jin, and B. S. Bae, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **47** 757 (2009).
23. J. S. Kim, S. C. Yang, B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **53** 434 (2009).
24. J. V. Crivello, S. Liu, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **38** 389 (2000).
25. K. H. Jung, J. Y. Bae, S. J. Park, S. Yoo, and B. S. Bae, *J. Mater. Chem.*, **21** 1977 (2011).
26. J. F. Harrod, A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** 1776 (1964).
27. J. S. Kim, S. C. Yang, B. S. Bae, *Chem. Mater.*, **22**



- 3549 (2010).
28. T. Posner, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **38** 646 (1905).
  29. H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.*, **113** 2056 (2001).
  30. H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** 2004 (2001).
  31. J. S. Kim, S. C. Yang, H. J. Park, and B. S. Bae, *Chem. Commun.*, **47** 6051 (2011).
  32. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, Metal Alkoxides, p.150, Academic, London, 1978.
  33. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, p.42, Academic, Boston, 1990.
  34. N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya, The Chemistry of Metal Alkoxides, p.107, Kluwer, Boston, 2002.
  35. A. Yamamoto, S. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.*, **79** 4344 (1959).
  36. H. Uchhashi, N. Tohge, and T. Minami, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **97** 396 (1989).
  37. D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, Metal Alkoxides, p.209, Academic, London, 1978.
  38. C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. p.52, Academic, Boston, 1990.
  39. N. Yamada, I. Yoshinaga, and S. Katayama, *J. Mater. Chem.*, **7** 1491 (1997).
  40. N. Yamada, I. Yoshinaga, and S. Katayama, *J. Sol Gel Sci. Tech.*, **17** 123 (2000).
  41. J. Y. Bae, S. C. Yang, J. H. Jin, K. H. Jung, J. S. Kim, and B. S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **58** 114 (2011).
  42. J. H. Oh, S. Y. Kwak, S. C. Yang, and B. S. Bae, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** 913 (2010).
  43. J. H. Jin, J. H. Ko, S. C. Yang, and B. S. Bae, *Adv. Mater.*, **22** [40] 4510 (2010).
  44. K. H. Jung, J. Y. Bae, H. G. Yun, M. G. Kang, and B. S. Bae, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3** [2] 293 (2011).
  45. S. Y. Kwak, C. G. Choi, and B. S. Bae, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12** [8] G37 (2009).

●● 김준수



- 2006년 한양대학교 화학과 학사
- 2005년-2007년 LG필립스LCD(現 LG디스플레이) 공정Engineer
- 2008년-현재 한국과학기술원 (KAIST) 신소재공학과 석박통합과정

●● 배병수



- 1986년 서울대학교 무기재료공학과 학사
- 1988년 미국 Drexel Univ. 재료공학과 석사
- 1993년 미국 University of Arizona. 재료공학과 박사
- 1994년-현재 한국과학기술원 (KAIST) 교수