

Sol-Gel법과 그 응용에 관하여

원창환¹⁾

서 론

졸(Sol)-겔(Gel)법은 금속의 유기 또는 무기 화합물을 용액으로 만들어 용액중에서 생성된 화합물의 가수분해, 중축합 반응을 진행시켜 졸을 겔화하고 겔을 가열하여 산화물 고체를 제조하는 방법이다.^{1,2,3)} 이 방법에 의한 유리 및 세라믹스의 제조는 기존의 제조 방법에 비해 많은 장점을 가지고 있어 최근에 상당한 관심을 모으고 있다. 특히 고순도, 균일성, 저온합성 등의 잇점으로 인해 전자재료 분야에서도 이용되고 있는 추세이다.^{4,5)}

졸-겔법에 의한 무기재료의 합성 역사는 대체로 1946년 규산에스테르의 가수분해 반응을 이용하여 겔을 만든 연구가 시초이나⁶⁾ 현재의 졸-겔법에 대한 연구 활성화는 1970년 전후에 Dislich의 유리합성 연구와 Mazdiyansni 등의 소결다결정체를 제조하는 연구에서 시작된다고 볼 수 있다.^{7,8)} 그리하여 1980년 전후까지 미국, 일본, 유럽 등 선진 여러나라가 이 분야에 대해 활발한 연구를 진행시켰으며 현재는 졸-겔법을 주제로 하는 국제회의가 1981년부터 매 2년마다 개최되고 있다.⁹⁾ 매 회 발표되는 논문의 수는 매 년 증가하는 추세이며 발표 내용은 기초연구와 응용연구로 구분해 볼 때 86년까지 기초연구의 논문이 60~75%였으나 87년에는 약 50%로 응용연구가 활성화 되어 가는 경향을 보이고 있다.³⁾ 응용연구로서는 Bulk, Fiber, Coating Film, 소결체용 분말, 무기-유기 복합체, Aerosol 조제 등으로 이미 실용화 되고 있는 제품들도 있다. 예를 들면 Alumina 섬유, Silica-Alumina 섬유, 석영섬유, 반사 코팅막, 반사방지 코팅막, 석영판, 석영로드, 알루미늄 나 연마제 등이다.¹⁰⁾ 그외에도 광섬유를 포함한 기능성 유

리 및 세라믹스 제조를 위한 많은 연구가 현재 진행되고 있다.

졸-겔법의 출발원료 화합물은 크게 분류하면 금속 Alkoxide, 금속아세틸아세토산염, 금속옥살산염, 금속무기화합물, 산화물 등이 있으나 금속 Alkoxide가 반응성이 좋고, 가수분해와 중축합반응을 통해 금속-산소의 결합으로 된 중합체를 쉽게 생성하기 때문에 가장 많이 사용되고 있다.¹⁾ 따라서 본 해설에서도 금속 Alkoxide를 출발 원료로 하는 졸-겔법에 대해 그 원리와 응용을 간략히 기술하고자 한다.

졸-겔법의 원리와 응용

졸-겔법

졸-겔법이란 금속의 유기 및 무기 화합물의 용액으로부터 출발하여 용액중 화합물의 가수분해, 중축합에 의해 용액을 금속산화물 또는 수산화물의 미립자가 용해된 졸을 만들고 계속 반응을 진행시켜 겔화하고, 만들어진 다공질의 겔을 가열하여 비정질, 유리 다결정체를 제조한다. 다결정체를 만들 경우도 처음에 합성된 겔은 대개의 경우 비정질이므로 이를 처리해서 다결정체를 제조한다.

졸-겔법의 전형적인 제조는 용액에서 출발해 겔화하고자 하는 형상으로 성형한 후 가열에 의해 겔을 유리 또는 세라믹스로 바꾼다. 이와같은 전형적인 졸-겔법에 의해 SiO₂을 제조하는 예를 그림1에 나타내었다. Fig.1에서와 같이 처음에 목적으로 하는 산화물에 해당하는 금속 Alkoxide를 선택하고, 알콜을 첨가해 혼합용액을 만든다. 금속 Alkoxide가 고체인 경우 용매로 알콜류를

1) 충남대학교 공과대학 금속공학과 교수

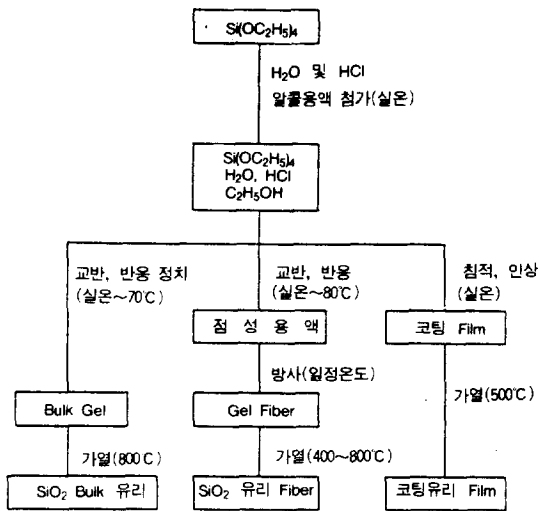
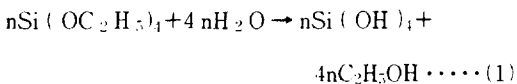


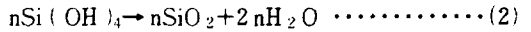
Fig. 1. 금속 alkoxide 를 원료로 하는 SiO₂ 유리의 bulk, 섬유 및 코팅막의 제작

선택해 용액을 만든다. 다음에 Alkoxide 의 알콜 용액에 가수분해에 필요한 물, 촉매로서 산(혹은 암모니아)을 알콜용액에 첨가해 출발용액을 제조한다. 산은 침전물 생성 또는 액상 분리를 방지해 균질 용액이 되도록 하는 역할(해교작용)을 하며 염산, 황산, 질산 등이 사용된다. 산을 가하는 대신에 알칼리(암모니아)을 가해서 pH 7 이상으로 하기도 한다. 또 목적에 따라서는 아세틸아세트산염 혹은 포름아미드와 같은 첨가물을 가하기도 한다.

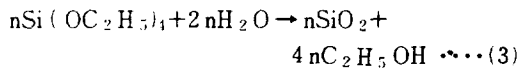
Alkoxide -물-산-알콜의 출발용액을 실온~80°C에서 교반하면서 Alkoxide 의 가수분해와 중축합을 진행시키면 규속산화물의 입자가 생성하여 용액은 졸로 되고, 반응이 더 진행되면 전체가 고화된 겔이 된다. 예를들면 테트라에톡시시란 (Tetraethoxysilane)의 가수분해는 다음의 반응식과 같이 쓸 수 있다.



생성된 Si(OH)₄은 반응성이 좋아 다음의 (2) 식과 같이 중합하여 ≡ Si-O-Si ≡로 연결된 SiO₂ 고체가 된다.



따라서 실제로 순수 반응은 다음과 같이 된다.



실제로는 가수분해 및 중축합 반응은 반응조건에 따라 변하며, 반응온도가 높을수록 빠르며 또 생성물의 알콜이 제거되면 용이하다.

가수분해 속도가 빨라서 물이나 산을 가해도 불균질하게 반응이 진행되는 경우에는, 반응을 공기 중에서 교반하면서 진행시켜 공기중의 수분을 이용하기도 한다. 그렇게 하면 용액은 수분을 서서히 흡수하여 수분이 용액내에 균질하게 혼입된다. 따라서 수분농도가 높은 부분이 생겨 침전이 불균질하게 되는 것을 방지할 수 있어 균질한 겔을 얻을 수 있다.

Fig.1의 아래 좌측은 bulk (수 mm 혹은 수 cm 이상의 치수를 갖는 원통 또는 판을 bulk 라함)를 제조할 경우를 나타낸 것이다. 출발용액 중에서 가수분해 및 중축합 반응이 진행되어 입자가 생기고 계속 진행함에 따라 용액의 점도가 증가하며 따라서 겔화가 진행되어 연한 bulk (습윤 겔)가 된다. 조성 및 반응의 제어를 적절히 하여 파괴나 균열이 생기지 않는 좋은 조건을 선택해 습윤 겔체를 건조하면 다공질의 건조 겔체가 된다. 이것을 적당한 온도까지 (SiO₂계의 경우는 800~1200°C 까지) 천천히 가열하면 bulk 유리가 된다. 즉 실리콘유리의 판 또는 로드(rod)가 된다.

Fig.1의 아래 중앙은 Fiber 을 제조하는 과정을 나타낸 것이다. 용액의 가수분해 및 중축합반응이 일어나면 Fig.2와 같이 용액(졸)의 점성이 증가하며 출발용액의 조성이 적당하면 용액은 방사성 (Spinnability)을 나타내 점도가 10 poise 이상이 되면 방사할 수가 있다. 방사된 겔-Fiber 을 가열하면 유리 Fiber 가 된다.

Fig.1의 아래 우측에는 Dip-Coating 법에 의해 코팅막을 제조하는 방법을 보여주고 있다. 이 경우는 가수분해, 중축합 반응이 진행되기 전의 점도가 수 Centipoise 이하의 용액중에 기판을 Dipping 한 후 꺼내어 겔-코팅막을 기판위에 형성해 이것을 가열함으로써 유리 또는 결정 코팅막을

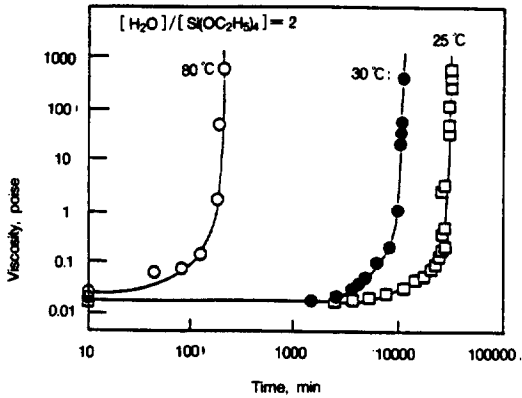


Fig. 2. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 용액의 점도에 미치는 시간의 변화

만든다.

이 방법은 1회 Dip-Coating 조작으로 두께 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 얇은 코팅막을 제조하는데 적합하다.

졸-겔법의 특징

졸-겔법이 활발히 연구되고 있는 것은 졸-겔법이 다음과 같은 특징이 있기 때문이다.

(1) 저온합성 가능

조건만 잘 선택하면 유리를 용융법보다 훨씬 낮은 온도에서 합성하며 또 세라믹스를 종래의 원료를 사용하는 경우에 비해 훨씬 저온에서 고밀도로 소결할 수 있다. 이것은 고온으로 가열할 수 없는 제품을 만들 경우 예컨대 고준위 방사성폐기물의 저온 유리화, IC용 세라믹스 기판의 배선후 소성등을 가능케 한다.

(2) 균질성 향상

용액에서 출발하므로 다성분계에서 원료가 분자상태, 원자상태로 혼합되어 유리에서는 전체의 균질성이 증가하고, 다성분계의 다결정 세라믹스에서는 어떤 입자도 회피하는 조성을 가지게 된다.

(3) 새로운 조성의 재료합성

결정화 및 상분리 때문에 종래의 유리 용융법으로는 균질한 유리로 되지 않는 조성을 유리화 할 수가 있다. 또 다성분계의 다결정 세라믹스에서는 출발시에 균질한 성분의 혼합이 이루어지므로 탄산염과 같은 지금까지의 원료분말을 사용하는 방

법에서는 얻을 수 없는 새로운 조성의 다결정체를 얻을 수 있다. 새로운 조성의 유리 예로는 $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ 계가 있다.²¹⁾ 고성능의 다결정체의 예로서는 LiNbO_3 세라믹스 코팅막이 있다.²²⁾

(4) 미립자 세라믹스의 합성

미립자에서 단분산성 재료를 만들 수 있기 때문에 입경상태로 고성능 소결체를 만들 수 있다.

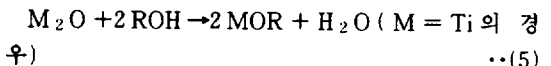
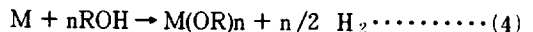
(5) 생산효율의 향상

기능성 재료의 합성에 사용되는 화학기상 증착법 및 Sputtering 등에 비해서 생산 효율을 높일 수가 있다. 기상법은 기상의 미립자가 대부분 deposit 되는 것은 아니며 많은 미립자가 분위기 가스와 함께 소실된다. 그러나 액상에서는 대부분의 원료가 고체 생성물로 될 가능성이 있기 때문에 효율향상이 기대된다.

금속 Alkoxide의 합성 및 반응

금속 Alkoxide는 반응성이 좋아 용액중에서 산소-금속-산소의 결합으로 이루어진 금속산화물 중합체, 즉 금속산화물 겔의 전구체(precursor)가 생성되므로 졸-겔법에 주로 사용된다. Table 1은 졸-겔법의 원료로서 금속 Alkoxide의 예를 나타낸 것이다. 금속 Alkoxide는 $\text{M}(\text{OR})_n$ 의 일반식으로 나타내며 여기서 M은 금속원소, R은 알킬기, n은 금속원소의 산화수를 나타낸다. 예컨대 M가 주기를료에 있어 1족원소 Na, R가 메틸기 CH_3 이면 나트륨메톡시드(NaOCH_3)가 된다. 이와같이 하여 바륨메톡시드 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 알루미늄부톡시드 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, 티타이소프로톡시드 $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 등을 만들 수 있다.

그 외에도 금속 및 알킬기의 종류에 따라 많은 종류의 금속 Alkoxide의 합성은 금속을 알콜중에 넣거나 금속의 산화물 또는 염화물을 알콜과 반응시켜 얻고 있으며, 이 때의 반응식은 다음과 같다.



식(4)의 방법은 가장 간단하며 금속 M과 알콜 ROH의 반응을 이용한 것이다. 알칼리 금속은 메

Table 1. 졸-겔법의 원료로서 금속 Alkoxide에

족	금속	Alkoxide에
단일금속 Alkoxide		
IA	Li, Na	LiOCH ₃ (고체), NaOCH ₃ (고체)
IB	Cu	Cu(OCH ₃) ₂ (고체)
IIA	Ca, Sr, Ba	Ca(OCH ₃) ₂ (고체), Sr(OC ₂ H ₅) ₂ , Ba(OC ₂ H ₅) ₂ (고체)
IIB	Zn	Zn(OC ₂ H ₅) ₂ (고체)
IIIA	B, Al, Ga	B(OCH ₃) ₃ , Al(<i>i</i> -OC ₃ H ₇) ₃ , Ge(OC ₂ H ₅) ₃ (고체)
IIIB	Y	Y(OC ₄ H ₉) ₃
IVA	Si, Ge	Si(OC ₂ H ₅) ₄ (액체), Ge(OC ₂ H ₅) ₄ (액체)
IVB	Pb	Pb(OC ₄ H ₉) ₄ (고체)
VA	P, Sb	P(OCH ₃) ₃ (액체), Sb(OC ₂ H ₅) ₃ (액체)
VB	V, Ta	VO(OC ₂ H ₅) ₄ (액체), Ta(OC ₃ H ₇) ₅ (액체)
VI B	W	W(OC ₂ H ₅) ₆ (고체)
란타네열	La, Nd	La(OC ₃ H ₇) ₃ , Nd(OC ₂ H ₅) ₃ (고체)
여러가지 Alkoxide기를 제조한 예		
	Si	Si(OCH ₃) ₄ (액체), Si(OC ₂ H ₅) ₄ (액체), Si(<i>i</i> -OC ₃ H ₇) ₄ (액체), Si(<i>t</i> -OC ₄ H ₉) ₄
	Ti	Ti(OCH ₃) ₄ (고체), Ti(OC ₂ H ₅) ₄ (액체), Ti(<i>iso</i> -OC ₃ H ₇) ₄ (액체), Ti(OC ₄ H ₉) ₄ (액체)
	Zr	Zr(OCH ₃) ₄ (고체), Zr(OC ₂ H ₅) ₄ (고체), Zr(OC ₃ H ₇) ₄ (고체), Zr(OC ₄ H ₉) ₄ (고체)
	Al	Al(OCH ₃) ₃ (고체), Al(OC ₂ H ₅) ₃ (고체), Al(<i>iso</i> -OC ₃ H ₇) ₃ (고체), Al(OC ₄ H ₉) ₃ (고체)
2중 금속 Alkoxide		
	La-Al	La[Al(<i>iso</i> -OC ₃ H ₇) ₄] ₃
	Mg-Al	Mg[Al(<i>iso</i> -OC ₃ H ₇) ₄] ₂ , Mg[Al(<i>sec</i> -OC ₄ H ₉) ₄] ₂
	Ni-Al	Ni[Al(<i>iso</i> -OC ₃ H ₇) ₄] ₂
	Zr-Al	(C ₃ H ₇) ₂ , Zr[Al(OC ₃ H ₇) ₂]
	Ba-Zr	Ba[Zr ₂ (OC ₂ H ₅) ₉] ₂

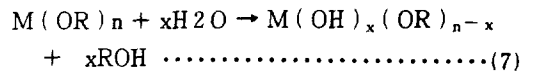
틸알콜이나 에틸알콜과 쉽게 반응하여 Alkoxide를 형성한다. Ba 금속을 에틸알콜중에 넣으면 Ba(OC₂H₅)₄가 알콜중에 생성된다. 식(5)의 방법은 금속이 Ti인 경우 반응식으로 산화물이 알콜과 반응하여 금속 Alkoxide를 생성한다. 식(6)은 금속 염화물 MCl_n과 알콜 반응을 이용한 것으로 식(4)의 반응으로 합성하기 어려운 Alkoxide 합성에 널리 이용되고 있다. 실리콘 Alkoxide Si(OR)₄은 이 방법으로 쉽게 합성된다. 금속

Table 2. 금속 Alkoxide의 화학반응

반응	반응식
가수분해	M(OR) _n +xH ₂ O→M(OH) _x (OR) _{n-x} +xROH 가수분해와 함께 다음의 증축합반응이 용이 (탈수) -M-OH+H-O-M→ -M-O-M+H ₂ O (탈알콜) -M-OH+R-O-M→ -M-O-M+ROH
알콜분해반응 (Alkoxide기 치환반응)	M(OR) _n +xR'OH→M(OR) _{n-x} (OR') _x +xROH M: 천연금속원소
금속할로겐화 물과의 반응	4NaOC ₂ H ₅ +TiCl ₄ $\xrightarrow{\text{Benzene}}$ Ti(OC ₂ H ₅) ₄ +4NaCl

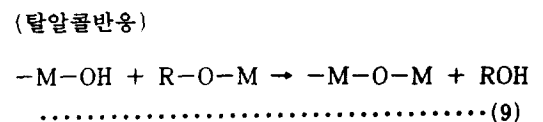
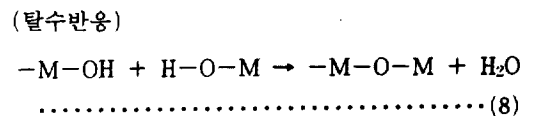
Alkoxide는 일반적으로 반응성이 좋아 공기와 접촉되는 것은 금물이다. 수분을 흡수하여 가수분해하며 더우기 탄산가스와 반응하여 변하기 때문이다.

금속 Alkoxide의 반응은 Table 2에 나타난 것 같이 가수분해, 알콜분해(alcoholysis), 금속 할로겐화물과의 반응이 있다. 가수분해는 금속 Alkoxide를 원료로 하는 졸-겔법의 기초가 되는 것으로 다음 식에 있어서



M: 금속, R: 알킬기

x=n라 하면, M과 결합하고 있는 모든 OR기가 가수분해 되는 것으로 되나 실제의 반응에서는 조건에 따라 x값은 변할 것으로 생각된다. 가수분해에 이어 증축합 반응이 진행되며 이 반응은 다음의 탈수반응과 탈 알콜반응으로 생각할 수 있다.



알칼분해는 Alkoxide 기의 치환반응에서 용매알칼의 알킬기가 Alkoxide의 알킬기와 다를 때에는 치환반응의 가능성을 고려할 필요가 있다. 금속할로겐화물과의 반응은 알칼리 Alkoxide에서 Zn, B, Al, In, Sn, Ti, Zr, V, Nb, La 등의 Alkoxide를 합성하는데 이용되고 있다.

졸-겔법의 응용

금속 Alkoxide를 출발원료로서 사용할 때 졸-겔법의 장점과 단점을 실용면에서 J.D. Mackenzie는 기술하였다.²² 이들 장점과 단점은 각각 Table 3과 Table 4에 나타내었다.

단점의 한가지로 원료(금속 Alkoxide)가 고가라

Table 3. 졸-겔법의 장점(종래방법을 기준)

항 목	유 리	소결체
1. 균일성	?	0
2. 고순도	?	?
3. 저온합성	0	0
(a) 에너지 절약	?	?
(b) 목적조성 획득	0	0
(c) 분상, 결정화 회피	0	-
4. 새로운 유리합성	0	-
5. 새로운 결정상	-	0
6. 새로운 특성	0	0
7. 막, 섬유등의 특수제품	0	0
8. 간단한 장치	0	-

Table 4. 졸-겔법의 단점

항 목	유 리	세라믹스
1. 원료고가	해당	해당
2. 공정중 수축 큼	제품에 따름	-
3. 세공잔류	제품에 따름	-
4. 탄소잔류	제거 가능	-
5. OH 잔류	제거 가능	-
6. 유-무기용액의 건강 장애	대책 가능	-
7. 공정상 장시간 필요	제품에 따름	-

는 것이다. Mackenzie는 졸-겔법으로 bulk(판 또는 봉)의 석영유리를 제조할 경우 제조비를 추정하여 그것을 종래 방법으로 제조한 석영유리 제품 및 기타 유리제품의 가격과 비교하였다. 그 결과 금속 Alkoxide를 출발원료로 하는 졸-겔법으로 유리를 제조하는 것이 유리한 것은 특수한 유리를 제조하는 경우라는 것을 보여 주었다. 이러한 장·단점을 생각한다면 졸-겔법은 특수한 유리 또는 특수한 세라믹스를 제조하는데는 응용할 필요가 있다.

Mackenzie는 졸-겔법의 응용에서 유망한 것을 항목으로 나누어 연구성과를 Proven, Possible,

Table 5. 졸-겔법의 응용

응 용 항 목	Proven	Possible	Potential
bulk 유리체	○		
저온합성 Fiber	○	○	
	○		
	○		
	○		
	○		○
코팅	○		
			○
			○
	○		○
다공질	○	○	
핵연료 방사성폐기물		○	○
			○
소결원료분말		○	

*Proven: 유일하게 가능한 방법

Possible: 충분한 실험실 규모의 연구결과, 성공확률 높음

Potential: 유망하나 data가 부족

Potential의 3가지로 나누어 나타내었다. Table 5는 Mackenzie의 의견을 기초로 Sakka의 견해를 가해서 나타낸 것이다.²¹⁾ 이 Table의 항목외에도 여러가지 중요한 응용면이 있을 것이다.

졸-겔법으로 제조한 Al₂O₃ 분말 특성

졸-겔법으로 제조된 투명 Al₂O₃ 소결체는 가시광 크기의 기공, 입계 등의 미구조상의 불균일성을 제거함으로써 투명화가 가능할 것이며, 또 이 방법으로 제조된 분말은 고순도이며 초미립자이기 때문에, 고유의 높은 표면에너지를 이용한 저온 소결용 재료로서의 가능성을 알아보기 위해 본 연구실에서 행한 실험 내용을 간략히 기술한다.²³⁾

Al-Alkoxide (Al(OC₃H₇)₃)를 사용하여 Alkoxide와 물의 몰비가 1:300이 되도록 하여 제조한 졸을 겔화하고 가열하여 Al₂O₃를 얻었으며

Stainless 기판에 Dip Coating 방법으로 투명한 Al₂O₃ 박막을 코팅하였다. Al₂O₃ 수화물의 가열변태 경로는 출발원료의 Al₂O₃ 수화물의 종류에 따라 다르며, 또 동일 수화물에서도 입경의 크기, 가열분위기 등에 따라 변태경로가 다르다. 지금까지 보고된 Boehmite에 관한 결과는 Fig.3과 같은 변태경로를 나타낸다.^{24,25)} 본 실험에서 얻어진

Table 6. Temperature dependence of textural properties of Al₂O₃ powder

Calcintion Temp.(°C)	Total pore volume(cm ³ /g)	Pore volume of radius radius(Å)(cm ³ /g)
500	0.267	0.049
600	0.268	0.040
800	0.220	0.035
1,000	0.214	0.036
1,200	0.179	0.163

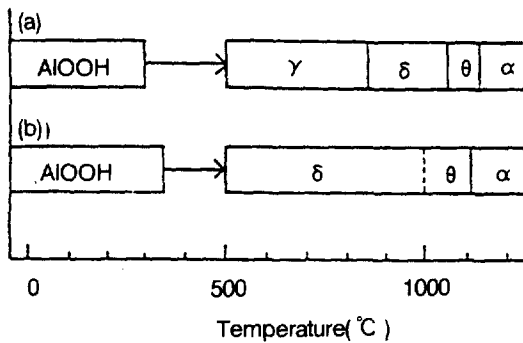


Fig. 3. Dehydration sequence of Boehmite in air

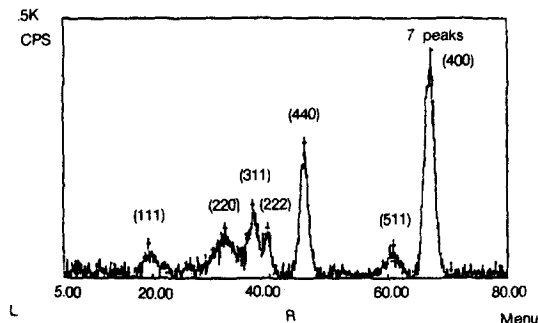


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the product at 800°C

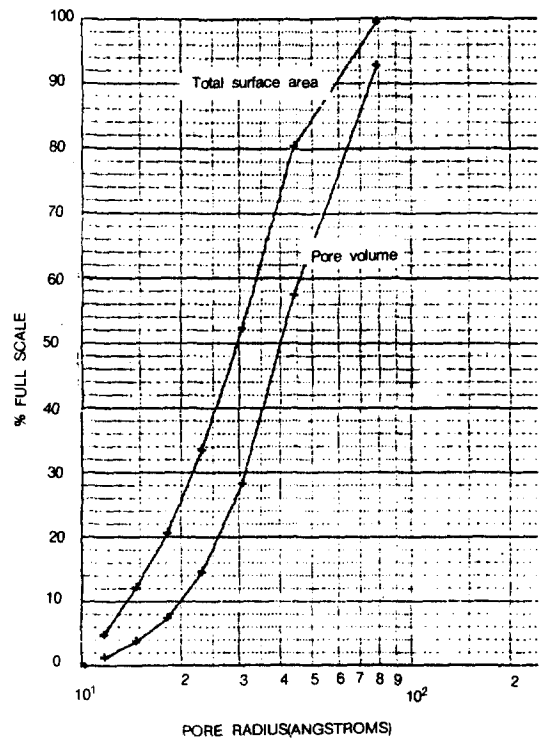
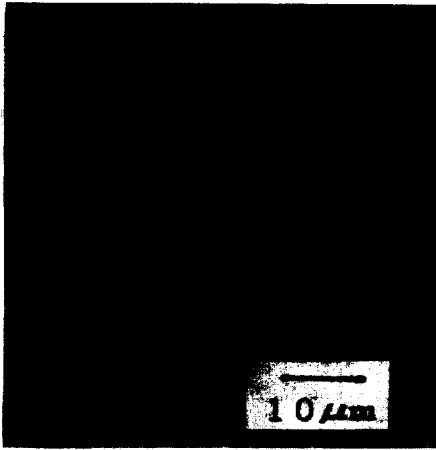
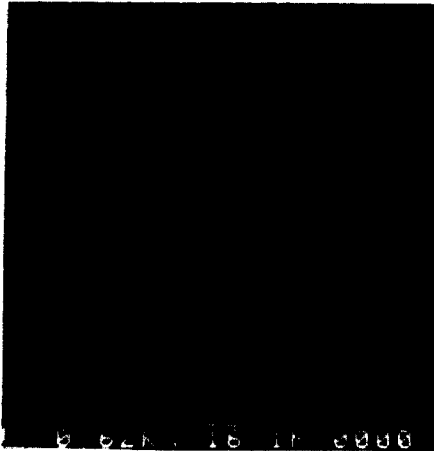


Fig. 5. Cumulative surface area and volume of micropore in the product (Calcination Temp. 800°C)



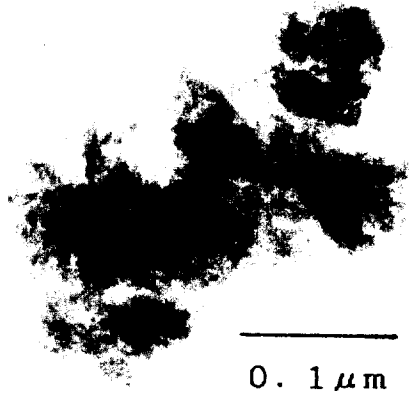
(a)



(b)



Photo 1. Microstructure of Al_2O_3 coating on stainless. a) cross section, b) surface cracked, c) surface(optimum condition)



0.1 μm

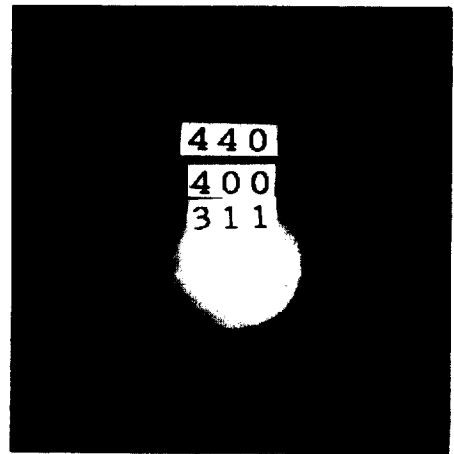


Photo 2. TEM microstructure and diffraction pattern of the product at 800 °C



(c)

Photo 3. SEM picture of fracture surface of the sintered product(sintering Temp.1600 °C . 2hrs).

겔의 변태경로는 Fig. 3의 a)와 같았고, 800°C에서 얻은 X-선 결정구조는 Fig. 4와 같이 γ - Al_2O_3 임이 확인되었다.

SiC를 발열체로 한 전기로를 사용하여 공기중에서 하소온도에 따른 합성 Al_2O_3 분말 중 개구 기공(Open Pore)의 전 체적과 80Å 이상크기를 갖는 기공체적을 Table 6에 나타내었다. 이 도표에서와 같이 하소온도가 증가함에 따라 전체의 기공체적은 감소하고 있지만 투명화에 영향을 미치는 80Å 이상의 기공을 가지는 기공체적은 하소온도 800°C까지는 감소하나 1000°C부터 증가하고 더우기 1200°C에서는 급격히 증가함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 기공의 대부분이 80Å 이하의 미세공으로 그 matrix 중에 분산이 극히 균일하기 때문에 높은 투명화가 이루어질 수 있다는 것을 암시하고 있다. 특히 하소온도 800°C의 경우 Fig. 5에서와 같이 평균기공이 약 35~40Å으로서 균일하게 matrix 중에 분포되어 있으며 대부분 80Å 이하임을 알 수 있다.

또한 투명 줄에 Stainless 기판을 담근 후 서서히 건조한 후 각 하소온도에 따른 Coating 막의 투명화를 조사하면 Al_2O_3 의 변태가 투명도에 매우 영향을 미침을 알 수 있었다. 즉 육안으로 보았을 때 하소온도 1100°C α - Al_2O_3 상의 석출이 시작할 때까지는 거의 변화없이 투명하였지만 α 상이 석출함과 동시에 투명 Al_2O_3 부분이 불균일한 유백색으로 변화가 일어났고, X-선 회절분석에서 α 상으로 확인된 1200°C에서는 완전히 유색으로 되어 불투명하였다. 특히 하소온도가 400°C에서의 Al_2O_3 박막의 광학 및 전자현미경 관찰은 Photo 1에 나타나 있다.

이 사진에 의하면 코팅면의 단면도 a)에서와 같이 약 10 μm 정도의 두께를 가진 Al_2O_3 막이 기판과 잘 부착되어 있으며 투명 줄의 점도, 건조 및 하소의 승온시간과 온도가 맞지 않을 경우 b)와 같이 표면에 크랙이 발생되었고, 상기조건이 적당할 때 c)와 같이 크랙이 전혀없고 기판과의 밀착도 우수한 투명 Al_2O_3 박막을 형성할 수 있었으며 차후 투명성 Al_2O_3 보호 피막에 대한 체계적 실험이 요구된다.

Table 6에서 하소온도가 800°C일 때 투명화가 가장 양호하다고 판단되므로 투과 전자현미경을

이용한 γ - Al_2O_3 의 모양과 회절 pattern 이 Photo 2에 나타나 있다.

이 사진에 의하면 10 nm 정도의 구형에 가까운 γ - Al_2O_3 입자들이 응집되어 있는 모습을 보이며, 이 때 ring pattern의 결정면은 Fig. 4의 X-선결과와 각 결정면들에 대한 peak에서 가장 강하게 나타난 (440), (400), (311)면만 나타났다. 또한 분말 합성조건, 즉 수용액의 pH, $\text{H}_2\text{O}/\text{ASB}$ 의 몰비, 반응온도를 변화시키고, 하소온도를 800°C로 고정했을 때 grain size와 lattice parameter에 미치는 영향을 Fig. 6, 7, 8에 각각 표시하였다. 이들 결과에 의하면 grain size는 수용액의 pH가 1.5까지, $\text{H}_2\text{O}/\text{ASB}$ 몰비가 600까지, 반응온도 80°C까지는 증가하여 최고치를 이루다가 그 이상에서는 감소하는 경향을 보이므로 grain size는 합성조건에 크게 영향 받음을 알 수 있었고, 반면 lattice parameter는 각 합성조건에 전혀 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

한편 본 실험에서 졸-겔법으로 제조된 고순도 초미분 Al_2O_3 분말에 대한 성형성과 소결성을 조사하기 위하여 각 하소온도별 green pellet bulk density를 Fig. 9에 도시하였다. 모든 green pellet의 성형압은 400kg/cm²이었고 첨가제는 전혀 없이 성형되었다. 이 그림에 의하면 bulk density는 하소온도가 증가함에 따라 증가하여 하소온도 1200°C에서 약 1.83의 bulk density를 나타내었다. 이들의 성형성은 Photo 2에서와 같이 Al_2O_3 입자들이 초미립이므로 표면적이 크기 때문에 양호한 것으로 생각한다. 또한 1200°C에서 하소한 산물을 400kg/cm²의 압력으로 성형한 green pellet을 300°C/hr로 승온하며 1600°C에서 2시간동안 소결한 소결체의 파단면은 Photo 3과 같다. 이 사진에서는 성형압이 작은 관계로 기공은 많지만 각 입자들은 소결이 잘 이루어져 있음을 알 수 있다. 이와같은 현상은 Al_2O_3 분말자체가 초미립이어서 표면에너지가 크고 표면에너지를 감소시키는 것이 소결의 driving force로 작용하기 때문에 소결이 잘 된다고 볼 수 있다. 따라서 분말자체가 초미립이고 고순도이므로 소결온도를 낮출 수 있는 가능성을 제시하고 있다고 사료되므로 차후 졸-겔법으로 제조된 합성분말의 저온소결이 체계적으로 이루어져야 할 것이다.

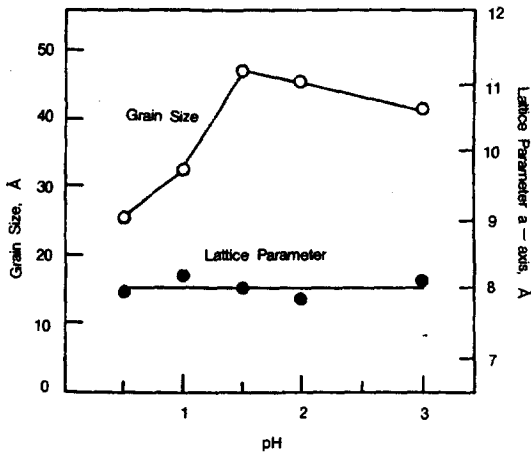


Fig. 6. Effect of pH on the grain size and lattice parameter of the product(Calcination Temp. 800 °C.)

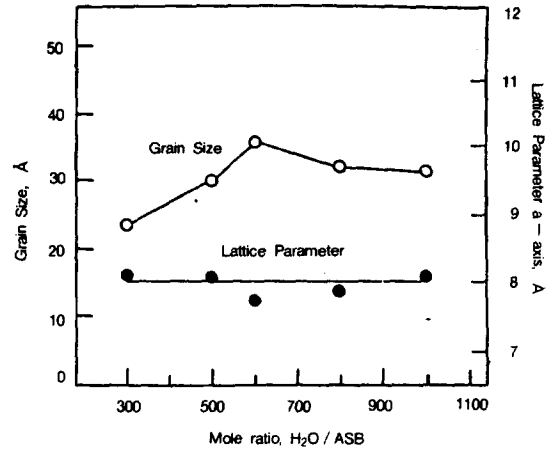


Fig. 8. Effect of reaction temperature on the grain size and lattice parameter of the product(Calcination Temp. 800 °C.)

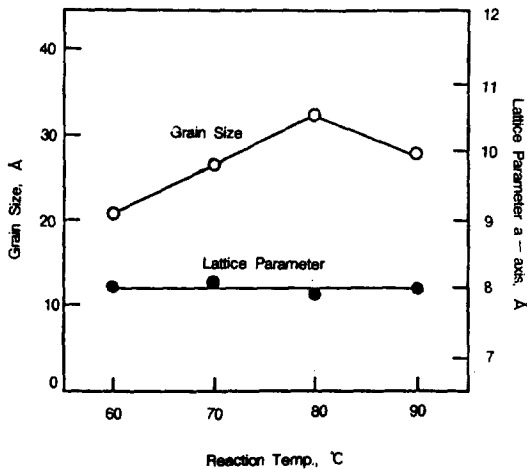


Fig. 7. Effect of the mole ratio on the grain size and lattice parameter of the product(Calcination Temp. 800 °C.)

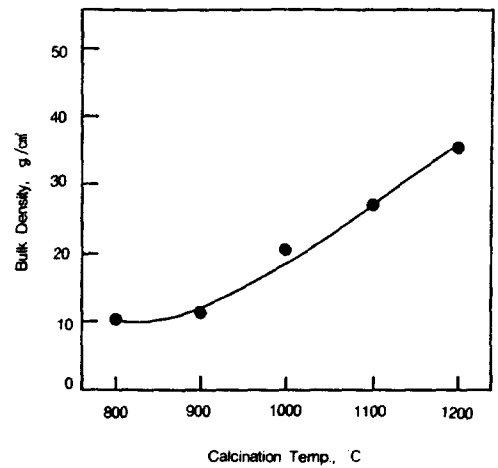


Fig. 9. Effect of calcination temperature on the bulk density of green pellets

결 언

출발원료로 금속 Alkoxide를 사용하는 졸-겔법의 원리와 응용에 관해 간략히 기술하였다. 졸-겔법은 기능성유리 및 세라믹스의 저온합성법으로 특히 초미립, 고순도, 고반응성 특성을 이용한 전자재료의 합성분야에서 많은 주목을 받고 있어 앞으로 더욱 더 발전할 것이며, 이에 관한 많은

기초연구와 응용연구가 기대된다.

참고문헌

1. 作花濟夫, (1986) 第80回 新材料研究會講演 report, 新材料研究會, 1
2. S. Sakka, (1985), *Am. Cerma. Soc. Bull.*, **64**, 1463-1466

3. 作花濟夫, (1988) *ゾルーゲル法の科學*, アグネ承風社, 1
4. 尾崎義治, 1981, *工業材料*, **29**, 85
5. 尾崎義治, 1981, *工業材料*, **29**, 101
6. 尾崎義治, 1987, *分體と工業*, **18**, 32
7. H.Dislich, 1985, *J.non-Crystal. Solids*, **73**, 599
8. H.Dislich, 1971, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **10**, 363
9. S.Sakka, 1982, *Teatise on Materials Science and Technology. 22. Glass III*, Ed.M.Tomozawa and R.Doremus, Academic Prees.N.Y.129
10. S.Sakka, 1985, *Ceram. Bull*, **64**, 1463
11. J. Zarzycki, 1984, *Glass Science and Technology vol.2* Ed. D.r Uhlmann and N.J.Kreidl. 207
12. K.S.Mazdiyansn, 1969, R.T.Dollff and J.S.Smith II, *J.Amer.Ceramic.Soc.* **52**, 523
13. Proc. Int. Norkshop on Glasses and Glass-ceramics from Gels (October 9-10, 1981) Padova. Italy. *J.Non-Crystalline Solids* **48**(1982)
14. Proc. Int. Wookshop on Glasses and Glass-ceramics from Sol - Gel (July 13-15) Kyoto, Japan (1987).
15. 田崎潤三, 尾崎義治, 水谷惟恭, 1981, *セラミックス*, **16**, 940
16. M. Yamane, S.Aso, S.Lkano and T.Sakaino. 1979, *J.Mater.Sci.* **14**, 607
17. S.Wallace and L.L.Hench. 1984, *Mat.RES-Soc. Symp. Proc.* **32**, Elsevier Science Publishing, 47
18. 新谷寛一, 作花濟夫, 1981, *日比*. **10**, 1571
19. 新谷寛一, 横尾俊信, 岩中雅文, 坂井章人, 作花濟夫, 1985, *ジルコニアセミックス*, **5**, 35
20. K.Kamiya, S.Sakka and Y.Tatemichi, 1980, *J.Mater. Sci.* **15**, 1765
21. S.Hirano and K.Kato. 1988, *J.Non-Crystal. Solids*, **100**, 538
22. J.D.Mackenzie. 1984, *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites.* ed L.L Hench and D.R.Ulrich. John Wiley & Sons. 15
23. 이정원, 원창환, 천병선, 1990, *대한금속학회지*, **28**, 18
24. 柳田博明, 1987, *ファインセラミックス 辭典*, 18
25. 조창국, 원창환, 천병선, 1990, *대한금속학회지*, **28**, 210