

## 졸-겔법으로 제조된 Ag-SiO<sub>2</sub> 코팅막의 광학적 특성

전형준, 오성근, 이성철, 원형식\*, 송석호\*  
한양대학교 화학공학과, 물리학과\*

### Optical properties of Ag-SiO<sub>2</sub> coatings by Sol-Gel processing

Hyung-Jun Jeon, Seoung-Geun Oh, Sung-Chul Yi, Hyong-Sik Won\*, Seok-Ho Song\*  
Department of Chemical Engineering and Physics\*, Hanyang University

#### 서론

금속 나노입자가 분산된 유리는 높은 3차 비선형 광학계수를 가진다. 이것은 물질에 입사되는 광의 세기에 의존하는 것으로 picosecond 범위의 반응 속도를 가진다. 따라서, 금속입자가 분산된 광 재료는 광 스위치 디바이스로의 응용이 가능하기에 많은 연구가 진행되고 있다.[1] 지금까지 광학 재료로 이용되어지는 유리 매트릭스 내에 금속 나노입자를 만드는 방법으로는 ion implantation, ion exchange, sputtering, 그리고 sol-gel 법등이 있다.[2,3,4,5] 여기에 주로 사용되는 금속 나노입자로서는 Ag, Au, Cu, Co등이 있다. 상기 기술한 방법 중 sol-gel법은 금속 입자의 크기와 화학적 조성의 조절이 용이하기 때문에 새로운 조성의 재료 합성이 가능하고 균질성과 저온 합성 및 경제성도 얻을 수 있었어 많은 연구가 이루어지고 있으며 그 응용성도 광범위 하다.[6,7]

Sol-gel법으로 제조된 SiO<sub>2</sub>는 대기중에 매우 안정한 열역학적 특성을 지니므로 본 연구에서는 sol-gel법으로 Ag-SiO<sub>2</sub>의 복합체를 제조하여 유리표면에 코팅막을 형성시켜 제조된 Ag-SiO<sub>2</sub> 코팅박막의 광학적 특성을 소성온도에 따라 알아보았다. 코팅 박막에 파장이 488nm인 Ar-ion 레이저를 이용하여 회절격자를 제작하였으며, 도핑된 Ag의 양에 따른 격자의 특성을 조사하였다. 회절격자는 집적광학에서 deflector, filter, mirror, input/output coupler등으로 사용되는 중요한 것이다. 본연구에서는 Ag-SiO<sub>2</sub>박막에 있는 Ag이온들이 레이저와 반응하여 나노입자들을 생성하고 이것들이 격자를 형성한 것으로 사료된다.

#### 본론

##### 1. Ag-SiO<sub>2</sub> 코팅막 제조

Ag가 도핑된 실리카 필름을 제조하기 위해서 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>), silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>), distilled water (H<sub>2</sub>O), 2-ethoxyethanol (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)의 시료들로부터 0.5N HNO<sub>3</sub>를 가수분해 촉매로 사용하여 sol-gel법으로 제조하였다. TEOS:AgNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O:C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>의 몰비는 다음과 같이 1:0.24:3.75:2.2의 비율로 하였으며 TEOS의 가수분해를 위해 0.5N HNO<sub>3</sub>를 가수분해 촉매로서 용액의 pH를 3으로 조절하여 실온에서 4시간 반응하였다. 용매는 코팅 과정과 건조과정에서 필름 두께와 표면이 일정하게 유지하기 위한 시간을 얻기 위해 휘발도가 낮은 것을 사용하였다. 이렇게 제조된 Ag-SiO<sub>2</sub> precursor를 BK-7 glass에 코팅하기 위해서 먼저 코팅 기판인 유리의 표면에 있는 이물질을 제거하였다. BK-7 glass를 연성세제와 고온의 증류수로 예비 세척한 후 초음파 세척기를 사용하여 아세톤으로

세척한 다음 다시 증류수로 세척하는 과정을 마친 후 105°C의 건조기에서 건조하는 과정을 몇 차례 시행한 후 spin coating법으로 BK-7 glass의 표면에 Ag-SiO<sub>2</sub> 코팅막을 만들었다. Spin coating은 코팅기의 회전속도에 따라 코팅막의 두께가 차이가 날 수 있으므로 코팅 속도를 1500rpm 고정 하였으며, 코팅 된 박막의 두께는 stylus로 측정하여 1μm의 두께를 가지는 것을 알 수 있었다. 코팅 박막의 표면이 손상하지 않으면서 균일한 미세구조를 얻고 solidification 과정에서 급속한 수축으로 인한 균열들을 줄이기 위해 100°C 건조로에서 예비 건조 단계를 거친 후 레이저에 노출하여 격자를 제작하고, 그것을 600°C에서 소성하여 격자의 특성이 어떻게 변하는지 알아보았다. 또한, 예비 건조과정이 끝난후에 시료를 200~600°C에서 소성하여 온도에 따른 시료의 스펙트럼을 측정하였다.

## 2. 격자의 제작 및 특성 측정

격자의 제작은 488nm 파장의 Ar-ion 레이저를 시료에 간섭시켜서 제작하였다. 이때 사용한 레이저의 파워는 1.5W이며, 레이저 빔의 크기는 반경이 1mm이다. 격자를 박막에 형성하면서 633nm 파장의 He-Ne 레이저를 이용하여 1차 회절광의 회절특성을 실시간으로 조사하였다. 제작된 격자는 600°C에서 소성하였으며, 현미경으로 소성전과 소성후의 표면을 비교하였다

### 결과 및 고찰

Sol-gel법으로 제조한 Ag-SiO<sub>2</sub>를 spin coating 방법을 이용하여 BK-7 glass에 균일하고 투명한 코팅막을 형성할 수 있었다. 이렇게 제조된 필름을 200, 300, 400 그리고 600°C의 각기 다른 온도에서 소성 하였을 경우 온도에 따라 서로 다른 형태의 필름을 얻었다.

소성온도가 200°C일 경우에는 코팅면이 매우 짙은 갈색을 띠었으며 온도가 300~400°C에서는 갈색이 점점 열어 짐을 볼 수 있었고 500°C에서는 더욱 열어져 투명한 면과 공존하다가 600°C에서 다시 노란색을 띠었다. 소성 온도가 600°C 미만인 코팅 필름을 며칠 동안 실내에 자연 방치하여 두면 검게 (darkening) 변하였다. 이러한 이유는 도핑된 Ag가 기질 내에서 안정한 상태에 있지 않기 때문에 쉽게 주위 조건에 의해 산화되어서 나타나는 경우이다.[8] 그러나 소성 온도가 600°C이상일 경우에는 안정된 형태로서 그 표면적 특성이 변하지 않았다. Fig.1과 2에서 소성 온도에 따른 UV-Vis흡수 스펙트럼을 나타내었는데, 먼저 Fig.1에서 보는 것과 같이 Ag의 고유 피크는 나타나지 않고 상당히 광범위한 흡수스펙트럼을 나타내고 있다.

Fig.2에서는 온도가 올라 갈수록 피크의 폭은 점차 가늘어지고 파장이 410nm대에서의 Ag 고유의 흡수 피크를 나타내고 있다. 이러한 원인은 Ag<sup>+</sup> 이온이 공기 중에서 환원되기 위한 적당한 화학적 환경이 500°C까지는 제공되지 않았으나 600°C 이상인 조건에서 유기 잔존물의 연소를 포함한 주변 기질의 상호작용에 의해서 Ag<sup>+</sup>가 Ag<sup>0</sup>으로 환원되는 조건을 만족시켜 주기 때문이다.[6]

Fig.3은 Ag-SiO<sub>2</sub>박막에 도핑된 Ag양에 따른 격자의 회절특성을 조사한 것이다. Ag의 농도가 증가할수록 격자의 회절효율이 증가함을 알 수 있다. 또한, Ag가 전혀들어가지 않은 시료에서는 격자가 생성되지 않았다. 회절효율이 증가하다가 감소하는 부분을 볼 수 있는데 이것은 시료가 레이저의 에너지를 흡수하여 열적으로 소성되면서 Fig.3 (b)와 같이 633nm파장의 흡수가 증가하기 때문에 나타나는 것으로 사료된다. 이때 격자의 주기는 약 3μm였다. Fig.4는 Ag가 0.3mol ratio 들어간 시료에 격자를 형성하고 이것을 광학 현미경으로 관찰한 것으로 Fig 5(a)는 유리 표면에 Ag-SiO<sub>2</sub> 코팅막을 형성, 예비 건조 단계 후의 광학 현미경 사진이며 (b)는 격자를 형성시킨 직후이고, (c)는 이것을 600°C에서 소성한뒤

에 관찰한 것이다. Fig.4 (c)의 사진을 살펴 보면 격자가 600°C에서 소성한 뒤에도 여전히 존재함을 볼 수 있으며, 이것은 박막에 새겨진 격자가 Ag 나노 입자들에서 새겨져서 나타나는 현상으로 여겨진다. 보다 정확한 정보를 얻기 위해 격자가 형성된 시료를 SEM과, XRD 분석을 하여 격자가 Ag 나노입자들의 배열에 의하여 형성된것인지를 조사하였다.

### 참고문헌

1. G. Battagin, P. Cavelli, E. Cattaruzza, F. Gonella, and R. Polloni : Appl. Phys. Lett.. **78**, 25, 3953-3955 (2001)
2. E. Borsella, G. De Marchi, F. Caccavale, F. Gonella, G. Mattei, P.Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta, A. Miotello : J. Non-Cryst. Solids. **253**, 261-267 (1996)
3. N. Yanagihara, K. Uchida, M.Wakabayshi, Y. Uetake, T. Hara : Langmuir, **15**, 3038-3041 (1999)
4. I. Tanahashi, M.Yoshida, Y. Manabe, and T. Tohda : J. Mater. Res. **10**, 2, 362-365 (1995)
5. S. sakka, H. Kozuka : J. Sol-Gel Sci. Tech. **13**, 701-705 (1998)
6. G. De, A. Licciulli, C. Massaro, L. Tapfer, M. Catalano, G. Battaglin, C. Meneghini, and P. Mazzoldi : J. Non-Cryst. Solids. **194**, 225-234 (1996)
7. Mauro Epifani, Cinzia Giannini, Leander Tapfer, and Lorenzo Vasanelli : J. Am.Ceram. Soc **83**,2385-93 (2000)
8. B. Ritzer, M.A. Villegas and J.M. Fernandez Navarro : J. Sol-Gel Sci. Tech. **8**, 917-921 (1997)

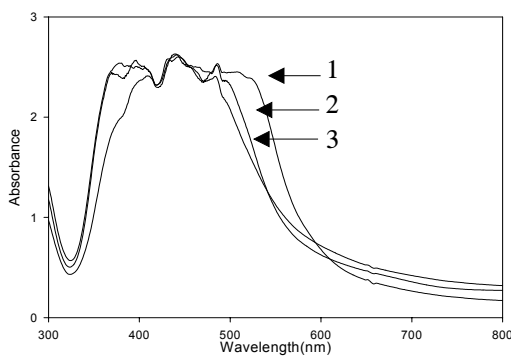


Fig 1. Absorption spectra of a silver-doped silica coating heated at (1) 200°C, (2) 300°C, and (3) 400°C

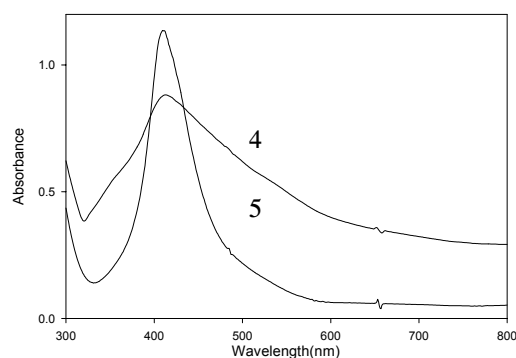


Fig 2. Absorption spectra of a silver-doped silica coating heated at (4)500°C and (5)600°C

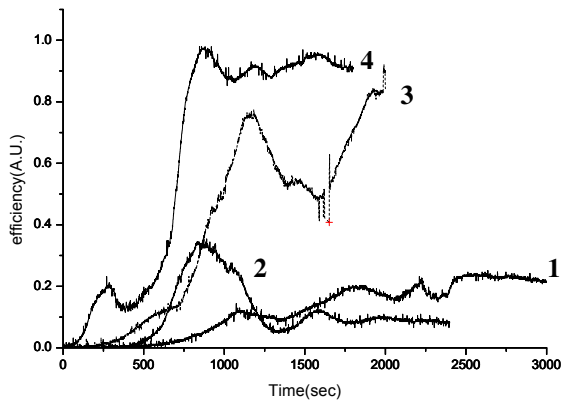
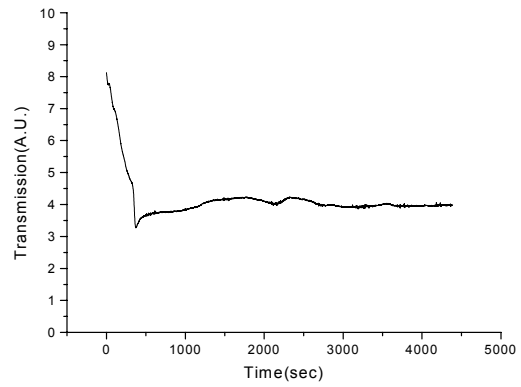


Fig 3. (a) Effect of increased  $\text{AgNO}_3$  mole ratio on efficiency Peak at (1)0.08 (2)0.16 (3)0.24 (4)3.0



(b) Transmission at 633nm while 1.5W 488nm laser illumination



Fig 4. (a) Optical microscope photograph of  $\text{Ag-SiO}_2$  Coating surface



(b) Optical microscope photograph of  $\text{Ag-SiO}_2$  coatings exposed to Ar-ion laser



(c) Optical microscope photograph of  $\text{Ag-SiO}_2$  gratings surface after annealing  $600^\circ\text{C}$