

## Sol-Gel 공정으로 Plastic표면에 Glass박막 제조에 관한 연구

### Preparation of Glass Thin Film onto Plastic Surface by Sol-Gel Process

양 천 회\*

Chun-Hoi Yang

(1997년 12월 19일 접수, 1998년 2월 27일 채택)

#### ABSTRACT

Sol-gel derived silica films were prepared by dip-coating onto polymethylmethacrylate with Tetraethoxysilane(TEOS) as starting materials. Film properties such as viscosity and thickness were investigated as a function of dip speed, waterprecursor ratio, sol aging time. IR spectra of the gel films prepared from TEOS at various R are given. At small values of R the absorption peaks assignable to C-H vibration in  $-OC_2H_5$  groups are observed around 3000 and 1500-1300  $cm^{-1}$ . These bands indicate that the  $-OC_2H_5$  groups are retained in the gel at small values of R because of incomplete hydrolysis of TEOS. Film behaviour was interpreted in terms of the dependence of hydrolysis and condensation rates on the interplay between sol pH and water-precursor ratio. Film thickness was found to increase by approximately a factor of two as waterprecursor ratio increased from two to six. Film thickness also increased with sol pre-polymerisation time. Surface quality was correlated with processing conditions.

#### 1. 서론

졸-겔법은 액상에서 가수분해에 의해 졸의 겔화 과정을 거쳐 목적하는 산화물을 제조하는 방법이다<sup>1,2)</sup>. 이 방법에 의한 코팅기법은 금속의 부식억제와 세라믹 및 반도체의 박막코팅공정에

중요하게 이용되고 있을 뿐만 아니라 최근에는 방음벽이나 산업안전경 재료인 플라스틱 소재에 표면 경도를 높여 안전성과 내구성이 보강된 복합재료를 만드는데 광범위하게 연구가 진행되고 있다<sup>3,4)</sup>.

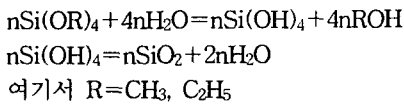
유리 대체용 광학 플라스틱으로서는 오래전

\* 대전산업대학교 화학공학과

부터 Polymethylmethacrylate(PMMA)가 가장 많이 사용되고 있는데, 이것은 PMMA가 다른 유기 고분자 물질 중에서 투명성이 우수하기 때문에 안경렌즈를 비롯하여 자동차 헤드램프, 투명한 방음벽, 산업안전경 등에 이용되고 있으나 표면이 부드러워 실제로 이용하는 데는 어려움이 없지 않기 때문에 내후성과 내마모성등 보다 안전성이 향상된 재료 개발이 요구되고 있다.

졸-겔법에서 일반적으로 사용되고 있는 출발 물질인 알콕시드와 물은 실온에서 서로 섞이지 않고 두 층으로 분리되기 때문에 공통 용매로 알코올을 첨가하여 세 물질이 서로 혼합되게 하므로써 가수분해를 수행시킨다<sup>5)</sup>.

가수분해에 필요한 물의 양은 다음 반응식에서 나타낸 이론적인 양보다 더 많은 양을 사용하는 것이 일반적이다<sup>6)</sup>.



이들 반응에서 가수분해 반응이 완결되기 전에 축합반응이 시작되는 것으로 알려져 있다. 그리하여 물과 TEOS의 몰비(H<sub>2</sub>O/TEOS=R)에서 R=2정도면 가수분해에 필요한 물의 양은 축합공정에서 물이 또 생기기 때문에 이론적으로는 충분한 것으로 알려져 있다. 그러나 이들 반응은 중간 생성물들이 형성되기 때문에 R=2에서는 가수분해 반응이 완전히 완결되지 못한다.

용액의 pH는 가수분해와 축합공정 속도에 밀접한 관련이 있는 것으로 알려졌는데 산촉매는 겔화에 걸리는 시간은 길게하는데 반해 가수분해 속도는 빠르고, 염기성 촉매는 가수분해 속도는 느리지만 겔화 하는데 걸리는 시간이 짧기 때문에 축합반응은 빠르게 일어난다. pH가 2이하로 낮고 물과 TEOS의 몰비(R)도 R<2로 낮으면 겔화에 의한 pore size가 2nm이하인 미세구조가 형성된다<sup>7)</sup>. 그러나 pH>2이상이고, R>2 이상의 조건에서는 보다 큰 pore의 겔이 형성되며 특수한 pH영역에서는 R값의 증가로 가수분해 속도가 아울러 증가하기 때문에 pH의 결정이 매우 중요하게 대두되고 있다.

졸-겔법에 의해 제조된 glass의 제조공정 변

수는 R값 이외에도 알콕시드의 형태, 촉매의 성질, 졸의 숙성시간과 숙성온도, 건조시간과 건조온도등 다양하다. 숙성된 졸로부터 제조된 필름은 보다 안정성이 향상되고 높은 다공성을 갖는 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>.

본 연구는 출발용액의 pH를 2로하고, 물과 TEOS의 몰비(R=H<sub>2</sub>O/TEOS) R=2,4,6,7에서 플라스틱 표면에 glass박막을 제조했을 때 졸의 숙성시간과 R이 겔화 과정에서 박막성질에 어떤 영향을 미치는지를 조사하여 보고하고자 한다.

## 2. 이 론

### 2.1 SiO<sub>2</sub> glass 생성기구

졸-겔공정에 의한 SiO<sub>2</sub> glass 필름은 실리콘 알콕시드를 전구물질로 하여 가수분해와 축합 및 열처리 공정을 거쳐 제조된다. 필름은 알콕시드로부터 만든 졸로부터 dip 혹은 spin 코팅에 의해 제조되며, 필름의 두께는 dip코팅을 행할 때 끌어 올리는 속도에 따라 달라진다.

SiO<sub>2</sub> 필름 제조를 위한 알콕시드는 Methyltriethoxysilane(MTES) CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Methyltrimethoxysilane(MTMS) CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Tetraethylorthosilicate(TEOS) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 등이 사용되는데 TEOS를 사용했을 때 다음과 같이 가수분해와 축합반응에 따라 제조된다.

- 1) 가수분해 반응
 
$$\text{Si-OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SiOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \dots\dots\dots (1)$$
  - 2) 알코올 축합반응
 
$$\text{Si-OC}_2\text{H}_5 + \text{Si-OH} \leftrightarrow \text{Si-O-Si} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \dots (2)$$
  - 3) 물 축합반응
 
$$\text{Si-OH} + \text{Si-OH} \leftrightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \dots\dots\dots (3)$$
- 가수분해에 사용된 물이 과량이면 가수분해가 완전하게 일어나 Si-O-Si의 강한 3차원 망상구조가 형성되나 겔이 건조될 때 큰 수축으로 인하여 표면에 크랙이 생기게 된다<sup>9)</sup>. 이러한 크랙 생성 현상은 겔의 건조속도와 pore size비율에 따라 나타나는 미소한 힘 때문에 생긴다<sup>10)</sup>. 건조 초기단계에서는 증발속도가 크기 때문에 이들 힘은 크게 나타나지만 건조 마지막 단계에서는 증발속도가 작아져 이들 힘 역시 작아지게

된다. 크랙을 줄이는 기본적인 기술은 겔속에 있는 액상 물질의 증발속도를 조절하여 크세로 겔(xerogel)의 벌크밀도를 낮게하므로써 전체적으로 수축을 줄이는 것이다. 겔의 전체 수축량은 겔이 형성되는 동안 그의 물리화학적 조건에 따르게 되기 때문에 초기 졸의 조성이 건조속도를 지배하게 된다<sup>11)</sup>. 따라서 사용된 촉매형태와 알콕시드, 알코올, 물의 몰비는 겔 수축을 조절하는데 매우 중요하다<sup>12)</sup>.

## 2.2 졸-겔 전이에서 온도의 영향

졸-겔 전이는 밀폐된 용기 안에서 수행하게 되는데 겔화 시간은 다음 방정식으로 나타낸다<sup>13)</sup>.

$$1/t_{gel} = A \exp(-E/RT)$$

여기서  $t_{gel}$  = 겔화 시간

A = Arrhenius 상수

E = 활성화 에너지

일반적으로 온도가 높아지면 겔화에 걸리는 시간이 짧아지고 건조하는 동안 수축을 일으키게 된다<sup>14)</sup>. 이것은 졸입자의 표면에 있는 실라놀이 축합반응에 따라 탈수가 일어나며 수축하게 되는데 이 반응은 온도 증가에 따라 가속되게 된다. 높은 증발 속도에서 나타날 수 있는 표면 응력을 피하기 위해서는 건조속도를 조심스럽게 조절하면서 수행해야 한다. 일반적인 방법으로 용기 커버에 달린 작은 구멍을 통해서 천천히 증발되도록 해야한다<sup>15)</sup>.

## 2.3 졸-겔 전이에서 촉매의 영향

졸-겔공정에서 가장 중요한 변수의 하나는 출발용액의 pH이다. 실리카의 isoelectric point는 전자 이동도(mobility)와 표면전하(surface charge)가 "0"인 점으로 이때 pH는 대략 2인 것으로 알려져 있다. 이 pH값은 염기성 촉매(pH>2)와 중합공정에서의 산촉매(pH<2)사이인데 졸-겔전이 공정에서 일반적으로 사용되는 촉매는 HCl과 HNO<sub>3</sub> 같은 것으로 친전자반응(electrophilic reaction)을 통해 가수분해가 촉진되는 것으로 알려져 있다<sup>16)</sup>. 가수분해는 출발용액의 pH가 7보다 감소함에 따라 가수분해속도

는 증가되지만 축합반응의 속도는 pH=2 부근에서 속도가 가장 느리게 된다<sup>17)</sup>. 이와 같이 산 촉매하에서 제조된 졸은 매우 긴 겔화 시간이 요구되나 생성된 겔이 건조하는 동안 수축이 크게 일어나지 않는다는 특징이 있다<sup>18)</sup>.

## 3. 실험방법

### 3.1 시 편

SiO<sub>2</sub> glass박막코팅을 위한 시편재료는 투명 플라스틱인 Polymethylmethacrylate(PMMA)를 사용하였다. 시편은 두께 3mm의 PMMA를 3cm×3cm크기로 잘라 15%-NaOH용액에 약 10분간 침적시켜 에칭 시킨 후 탈이온수와 초음파 세척기에 의해 세척한 후 건조하여 사용하였다.

### 3.2 졸 용액을 이용한 glass박막 제조

Glass film제조를 위한 알콕시드는 98% Tetraethylorthosilicate(TEOS), Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (Aldrich Co.)를 사용하였고, 에틸알코올과 염산 등은 국내 시판용(덕산약품)을 사용하였다.

졸은 촉매로 HCl을 사용하여 pH=2를 유지시키면서 물과 에탄올을 공통용매로 하여 TEOS를 가수분해 시켜 만들었는데, 물/TEOS의 몰비 R=2,4,6,7로 하였다.

졸-겔법에 있어서 박막의 질은 원료물질의 가수분해 정도에 의해 결정되어 지는데 본 실험에서는 우선 알콕시드를 규정량의 절반에 해당하는 무수 에틸알코올로 뭍혔다. 그 후 나머지 절반에 해당하는 에틸알코올에 물과 염산을 첨가한 후 이것을 앞에서 제조한 졸에 미량씩 일정 시간 간격으로 주입하여 가수분해 속도를 조절하였다. 가수분해에 사용한 물은 탈 이온화 된 증류수를 사용하였다.

졸은 1시간동안 자석교반기에 의해 교반한 후 시간을 각각 달리하여 숙성시켰는데, 70℃에서 최대로 150시간 동안 숙성시켰다. 본 실험에서는 5시간동안 숙성시킨 졸용액을 코팅용액으로 사용하였다.

Dip-coater의 속도는 0.1~1.8 mm/sec.의 범위에서 dip-speed를 조절하면서 코팅을 실시하였

으며 필름은 90°C에서 1시간동안 건조시켰다. 박막 두께측정은 Ellipsometer(Rudolph Auto E1 III)<sup>19)</sup>을 사용하여 측정하였고, I.R. 스펙트럼은 FT-IR(Bruker IFS 66)에 의해 측정하였다.

Fig. 1은 dip-coating에 사용한 장치를 나타낸 것이고, Fig. 2는 dipping 과정에 따른 공정도를 나타낸 것이다.

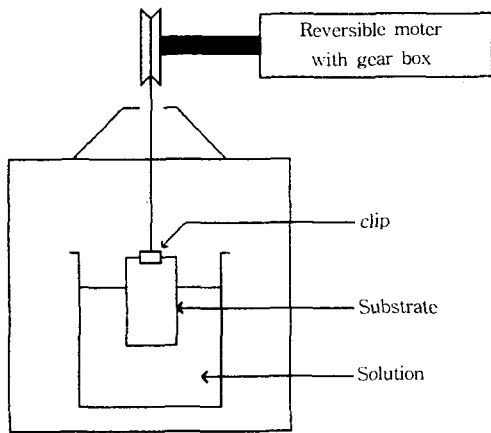


Fig. 1 Schematic illustration of the apparatus for dip-coating

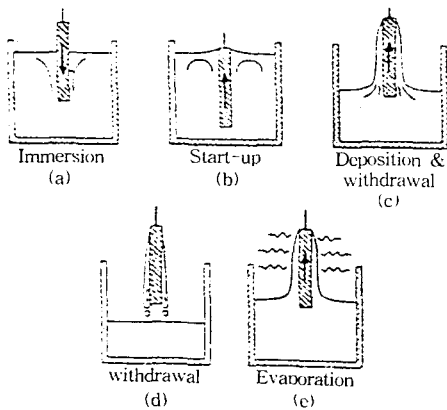


Fig. 2 Dipping process diagram

#### 4. 결과 및 고찰

Fig. 3은 알콕시드에 대한 물의 몰비(R)를 각각 달리하여 TEOS로부터 얻은 실리카 필름의 적외선 스펙트럼(IR Spectrum)이다.

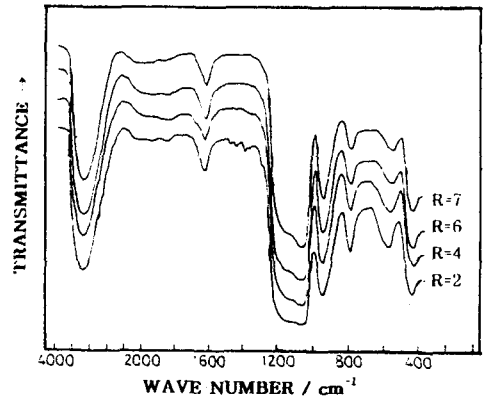
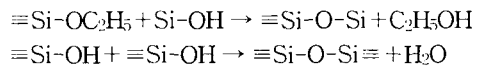


Fig. 3 IR Spectrum of TEOS derived SiO<sub>2</sub>-film gels prepared at different molar ratios of water to alkoxide R

1160 cm<sup>-1</sup>과 1090 cm<sup>-1</sup> 주위의 강한 흡수 밴드는 Si-O-Si 비대칭 신축진동에 의한 피크이다. 몰과 TEOS의 몰비 R값이 적으면 -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>에서 C-H 진동에 의해서 나타난 흡수 피크는 3000 cm<sup>-1</sup>과 1500-1300 cm<sup>-1</sup> 주변에서 관찰된다. 이들 밴드는 -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>가 R값이 적은 경우 아직 겔상에 남아있다는 것을 암시하고 있는데 이것은 가수분해가 완전히 일어나 않았기 때문이다<sup>20)</sup>.

950 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수 밴드는 Si-OH 신축 진동에 의한 것이며 790 cm<sup>-1</sup>과 450 cm<sup>-1</sup>은 Si-O-Si의 대칭 신축 진동과 굽힘 진동을 각각 나타낸 것인데<sup>21)</sup> 이것은 다음과 같은 축합 반응에 의해 생긴 것으로 판단된다.



560-580 cm<sup>-1</sup>에서 관찰된 피크는 4-fold 실록산 링을 나타낸 것이다<sup>22)</sup>. 3200-3500 cm<sup>-1</sup> 파수 범위의 흡수 피크는 O-H 결합의 신축 진동에 의한 피크이며 1640 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수 피크는 H-O-H 결합의 굽힘방식(banding mode)에 의한 것인데 이것은 다음과 같이 TEOS의 가수분해에 의해 생성된 것으로 판단된다.

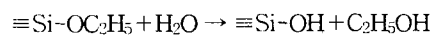


Fig. 4는 몰과 TEOS의 몰비 R=4인 졸용액의 숙성시간에 따른 점도변화를 나타낸 것이다. 시간 경과에 따라 수분과 알코올의 증발로 점도

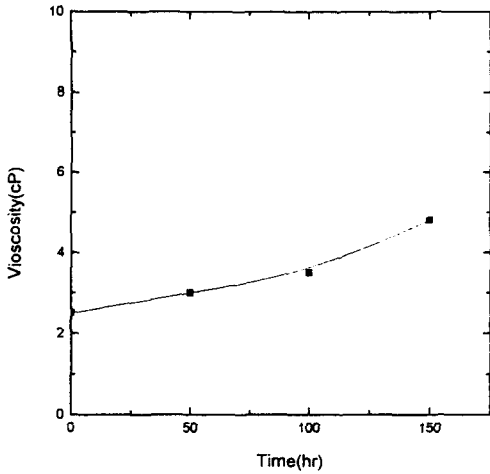


Fig. 4 Viscosity of coating solution as a function of aging time

상승을 예상할 수 있으나 완전히 밀봉해 두었기 때문에 그 양은 많지 않으리라 생각되고 오직 가수분해와 축중합에 따른 경우로 판단된다. 이 그림에서 보면 처음 제조된 졸의 점도는 2.5 cP정도 이었으나 숙성시간에 따라 점도는 완만하게 상승하였다. 숙성시간을 150시간으로 했을 때 점도는 5 cP까지 상승하였다. 100시간 이후 점도 상승곡선이 약간 급하게 나타난 것은 겔화에 따른 축합 공정이 가속되기 때문으로 판단된다.

Fig. 5은 70°C에서 5시간 동안 숙성시킨 졸로 제조한 박막두께를 dip-speed에 따라 나타낸 것이다.

이 그림에서 보면 박막두께는 dip-coater에서 시편을 끌어올리는 속도에 많이 의존한다. R=4, 6, 7의 경우 거의 같은 수준으로 두께가 변화되었으나 R=2의 경우 dip-speed 0.8 mm/s까지는 R=4와 거의 비슷한 두께상승을 보이지만, 그 이상 속도가 빨라지면 R=2인 경우는 다른 경우에 비해 두께의 변화가 둔화된다. 1회 코팅으로 얻은 두께는 R=6인 경우 가장 두꺼웠지만 R=7에서는 오히려 얇아지는 것으로 나타났는데 이것은 물이 많아지면 졸이 묽어져 표면장력이 상대적으로 작아지기 때문으로 판단되었다.

Fig. 6는 R=2, 4, 6시료를 70°C 항온장치 내에

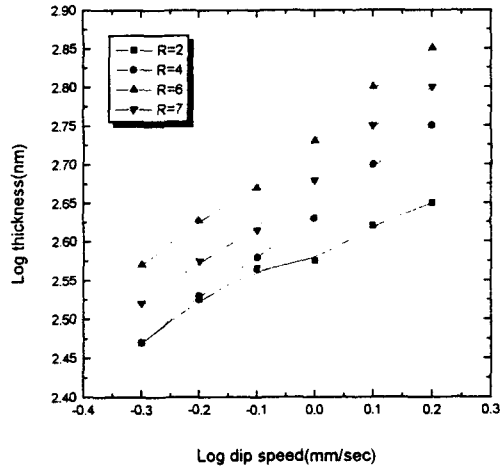


Fig. 5 Plots of thickness versus withdrawal speed for films fabricated at R=2,4,6 and 7 aged for 5hr at 70°C

서 각각 다른시간으로 숙성시켰을 때 그 숙성시간에 따른 박막두께의 변화를 나타낸 것인데 dip-speed는 1 mm/sec로 고정시켰다.

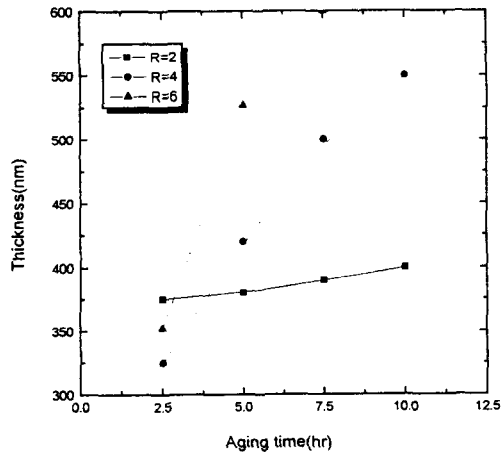


Fig. 6 Film thickness as a function of aging time for R=2, 4 and 6

Fig. 6에서 나타난 바와 같이 R=4와 6인 경우 숙성시간이 긴 졸용액을 사용하게 되면 박막 두께도 아울러 두꺼워지는데 R=6인 경우 그 영향이 가장 컸다. R=2인 경우 초기 박막 두께는 가장 두꺼웠으나 숙성시간이 길어짐에 따른

두께 변화가 그다지 크지 않았다. 이것은 R=2 인 경우 가수분해에 필요한 물의 양이 부족하면 가수분해 진행이 불완전하게 된다고 하는 Keefer<sup>6)</sup>의 보고와 관련이 있는 것으로 생각된다. 대부분 박막두께는 졸의 점도에 비례하는데 숙성 시간이 길어지면서 가수분해와 축중합 반응이 진행되어 결과적으로 점도가 증가하게 된다. 졸의 숙성은 깨끗한 표면을 얻기 위해 필요하지만 10시간을 초과하게 되면 박막 표면에 크랙이 생겨 거칠어진다.

물이 과량이 되면 가수분해가 일어나 Si-O-Si 의 3차원 망상구조가 빨리 형성되나 겔이 건조될 때 큰 수축으로 인하여 크랙이 생기는 것으로 판단된다.

Fig. 7는 물과 TEOS의 몰비값 R에 대한 두께변화를 나타낸 것인데, 70°C에서 5시간 숙성시킨 pH=2인 졸 용액을 사용하여 dip-speed 1 mm/sec.로 수행한 것이다.

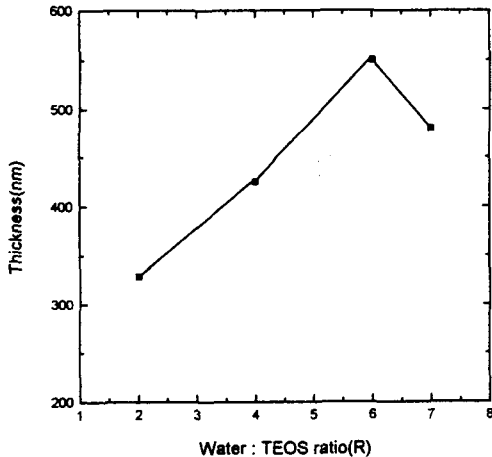


Fig. 7 Film thickness as a function of R for films aged for 5hr and dipped at 1mm/sec

pH=2에서 R의 증가에 따라 가수분해는 축합반응보다 빨라지지만 R=7에서는 가수분해에 필요한 물의 양 초과로 졸이 묽어져 그림에서 나타난 것과 같이 두께의 상승이 감소되는 것으로 판단되었다.

Keefer<sup>6)</sup>는 pH=2.5에서 겔화하여 제조된 박막두께는 이론적인 물의 필요량 R=4보다 물의

양이 많아지면 겔화에 걸리는 시간이 길어지므로 말미암아 두께는 R값 상승으로 감소한다고 했으나 본 실험에서는 R=6까지는 증가하고 R=7 이상에서 감소되는 것으로 나타났다. 물의 양이 많아지면 가수분해는 빨라지나 과량의 물에 따른 표면장력 저하가 박막두께의 감소로 나타난 것으로 판단된다.

### 5. 결론

졸-겔 공정으로 실리카 필름을 TEOS로부터 PMMA표면에 dip-coating에 의해 제조했을 때 dip-speed, 졸의 숙성시간, 그리고 물과 TEOS의 몰비(R)등이 졸의 점도와 필름 형성에 어떤 영향을 미치는지를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) R값의 변화에 따른 IR스펙트럼에서 3000과 1500-1300  $cm^{-1}$ 부근의 흡수밴드는  $-OC_2H_5$ 에 있는 C-H신축 진동으로 이것은 R값이 적으면 TEOS의 가수분해가 완결되지 못하였다.
- 2) 졸의 점도와 박막 성질은 졸의 pH 및 R의 상호 작용에 따라 졸의 가수분해 와 축합공정에 큰 영향을 미친다.
- 3) 졸의 숙성시간과 dip-speed 및 R값이 증가하면 코팅막이 두꺼워진다.
- 4) 박막 표면 성질은 제조 공정조건과 서로 관련이 깊다.

본 연구는 1996년 대전산업대학교 기성회 연구비 지원에 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- 1) D.W. Johnson; "Sol-Gel Processing of Ceramic and Glass", Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 64, pp. 1597~1602, 1985.
- 2) D.E. Clark; "Ultrastructure Processing of Ceramics Glass and Composite", Wiley, New York, 1984.
- 3) H. Dislich; "Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Performs, Electronics and

- Specially Shapes”, edited by L. C. Kellin, Noyes, Park Ridge, New Jersey, 1988.
- 4) S. Sakka ; “Treatise on Materials Science and Technology”, Academic Press, New York, Vol. 22, p. 129, 1982.
  - 5) C.J. Brinker and G.W. Scherer ; “Sol-Gel Science”, Academic Press, New York, 1990.
  - 6) K.D. Keefer ; “The Effect of Hydrolysis Conditions on the Structure and Growth of Silicate Polymer”, Better Ceramics Through Chemistry, ed. C.J. Brinker and D.R. Ulrich, pp. 15~24, North-Holland, 1984.
  - 7) C.J. Brinker, G.C. Frye, K.J. Ward and C. D. Ashley ; “Ultrastructure Processing of Advanced Materials”, ed. D.R. Uhlman and D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1992.
  - 8) S. Wallace and L.L. Hench, “The Processing and Characterization of DCCA Modified Gel-Derived Silica”, Better Ceramics Through Chemistry, ed. C.J. Brinker and D.R. Ulrich, pp. 47~52, North-Holland, 1984.
  - 9) S. Sakka, K. Kamiya and Y. Yamamoto ; “Formation of Sheets and Coating Films From Alkoxide Solution”; J. of Non-Cryst. Solids, Vol. 63, pp. 223~235, 1984.
  - 10) I. Strawbridge and P.F. James ; “Thin Silica Films Prepared by Dip-Coating”, J. Non-Cryst. Solides, Vol. 82, pp. 366~372, 1986.
  - 11) S. Sakka ; “Glass and Glass-Ceramics Form Gel”, J. of Non-Cryst. Solids, Vol. 73, pp. 651~660, 1985.
  - 12) 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. of Non-Cryst. Solids, Vol. 48, pp. 31~46, 1982.
  - 13) D.C. Bradley ; “Metal Alkoxide” Progress in Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, Division of John Willy & Sons, Inc. Vol. 2, p. 303, 1960.
  - 14) R.C. Mehrotra ; “Synthesis and Reactions of Metal Alkoxides”, J. of Non-Cryst. Solids, Vol. 100, pp. 1~15, 1988.
  - 15) M. Guglielmi and G. Carturan ; “Precursors for Sol-Gel Preparations”, J. of Non-Cryst. Solids, Vol. 100, pp. 16~30, 1988.
  - 16) B.E. Yoldas ; “Preparation of Glass and Ceramics from Metal-Organic Compounds”, J. of Materials Science, Vol. 12, pp. 1203~1208, 1977.
  - 17) Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao and T. Misono ; “Preparation of a Gel-Like Silica Glass by the Condensation of Silicic Acid in Organic Solvents”, J. Ceramic Soc. Jpn, Vol. 95, pp. 672~675, 1989.
  - 18) L.C. Klein and G.J. Garvey ; “Effect of water on acid and base catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate(TEOS)” Better Ceramics Through Chemistry, ed. D.R. Ulrich, pp. 33~40, North-Holland, 1984.
  - 19) H.G. Tompkins ; “A Users Guide to Ellipsometry”, Academic Press, New York, 1993.
  - 20) N. Colthup, I. Daly and S. Wiberley ; “Introduction to infrared and spectroscopy”, 3rd Ed., Academic Press, Boston M.A., ch.3, 1990.
  - 21) S. Sakka and T. Yoko ; “Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glass”, edited by R. Reisfeld and C.K. Jorgensen, Vol. 77, (Spring, Berlin), 1992.
  - 22) H. Yoshino, K. Kamiya and H. Nasu ; “IR Study on the Structure Evolution of Sol-Gel Derived Silica Gels in the early Stage of Conversation to Glasses”, J. of Non-Cryst. Solids, Vol. 126, pp. 68-78, 1990.