

## 자기조립을 통해 형성된 실리카 광자결정의 광특성에 미치는 열처리 효과

오용택 · 김명순\* · 신동찬†

조선대학교 신소재공학과

\*조선대학교 화학과

(2004년 10월 20일 접수; 2004년 11월 10일 승인)

### Effect of Heat-Treatment on the Optical Properties of Self-Assembled SiO<sub>2</sub> Photonic Crystals

Yong-Taeg O, Myung-Soon Kim,\* and Dong-Chan Shin†

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

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

(Received October 20, 2004; Accepted November 10, 2004)

#### 초 록

열처리가 단분산 구형 SiO<sub>2</sub> 나노 분말의 자기조립을 통하여 형성된 광자결정 박막의 광특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 광밴드갭에 의해 나타나는 반사율 피크는 열처리 온도가 증가함에 따라 단파장 쪽으로 이동하였고, 빛의 회절에 의해 나타나는 Fabry-Perot fringes 피크의 강도도 증가하였다. 또한, 반사율의 절대값도 250~300°C 사이에서 열처리 한 시편에서 가장 높은 값을 나타내었다. 미세구조 분석에 따르면 저온열처리를 통하여 입자크기와 결함량이 줄어들고 결정의 치밀도는 증가하였다.

#### ABSTRACT

We examined the effect of low temperature heat-treatment on the optical properties of the photonic crystals self-assembled using a monodispersed spherical SiO<sub>2</sub> nanoparticle. When the heat treatment temperature increased, the reflectance peak, which is induced by the photonic band gap, moved to a shorter wavelength direction, and the peak intensity of Fabry-Perot fringes also increased. The highest reflectance peak intensity was obtained in the sample heat-treated at 250~300°C. The heat-treatment reduced the average particle size and the quantity of defects, and increased the packing density of the photonic crystal.

**Key words :** Stöber process, Photonic crystal, Heat treatment, Reflectance, Self-assembly, Nanoparticle

#### 1. 서 론

광자결정(Photonic Crystal: PC)은 1987년에 Yablonovitch와 John에 의해 처음으로 개념이 제안되어 1991년에 마이크로파 영역에서 광밴드갭을 나타내는 3차원 광자결정을 제작하여 증명한 후 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>1-2)</sup> 광자결정은 유전상수가 서로 다른 물질들을 주기적으로 배열하여 전자기파의 에너지 스펙트럼에 광밴드갭이 형성되도록 하는 것이다. 광밴드갭 내에 속하는 주파수를 갖는 전자기파가 광자결정 내로 입사하면 매질 내로 전파되지 못하고 반사된다. 또한 광자결정의 주기성을 깨뜨리는 국소적인 결함을 인위적으로 만들어 결함 준위에 해당하는 주파수의 전자기파와 결함간의 속박상태 즉 micro-

cavity를 구현할 수 있다.

이러한 광자결정은 가시광선, 적외선, 밀리미터파, 마이크로파, 전파를 포함하는 넓은 주파수 영역의 전자기파에 적용될 수 있는 기술로서 특히 적외선, 밀리미터파, 마이크로파 영역에서 실용화될 가능성이 매우 크다.<sup>3)</sup> 하지만 아직까지는 3차원의 주기성을 가지는 광자 결정의 제작이 어렵기 때문에 보다 쉽게 제작이 가능한 2차원 광자결정을 응용한 연구가 많이 이루어지고 있다.<sup>4,5)</sup> 특히 콜로이드 입자의 자기조립을 응용하는 방법은 간단한 구조를 응용하여 다양한 소자를 구현할 수 있고 제조공정이 간단하며 가격이 저렴하기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.<sup>6-9)</sup>

그러나, 자기조립 방법은 필수적으로 결함의 생성이 불가피하여 광특성이 나빠지는 단점을 가진다. 본 연구에서는 단분산 콜로이드 SiO<sub>2</sub> 분말의 자기조립을 통해 광자결정을 형성하고 저온 열처리가 결함 및 광특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

†Corresponding author : Dong Chan Shin  
E-mail : dcshin@chosun.ac.kr  
Tel : +82-62-230-7191 Fax : +82-62-236-3775

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 시약은 TEOS(Tetraethylorthosilicate, 99.9%), EtOH(99.999%),  $\text{NH}_4\text{OH}$ (28%  $\text{NH}_3$  in water)와 초순수 제조장치에 의해 정제된 증류수를 사용하였다. 단분산 구형  $\text{SiO}_2$  나노분말은 Stöber process<sup>10-12)</sup>를 이용하여 제조하였다. 반응온도는  $60^\circ\text{C}$ 였고, TEOS는 0.4 mol%,  $\text{NH}_3$ 는 0.7 mol%로 각각 고정하고,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  몰 비를 0.1과 0.3으로 변화시켰다.

먼저 삼각플라스크에 증류수,  $\text{NH}_4\text{OH}$  및 전체량의 1/2의 에탄올을 혼합하고 남아있는 1/2양의 에탄올과 TEOS를 혼합한 용액을 정량펌프를 이용하여 일정한 속도로 플라스크에 적정하면서 반응을 시켰다. 반응 온도는 water bath(fisher isotemp heating circulators)를 통하여  $60^\circ\text{C}$ 로 유지하였고, 질소 분위기하에서 magnetic stirrer로 교반시키면서 80분간 반응시켰다. 생성된 콜로이드 실리카 분말은 원심분리기를 이용하여 에탄올로 세척하고 초음파로 분산시키는 과정을 3회 반복하였다. 세척이 완료된 분말은  $80^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 건조시켜 크기가 다른 분말을 얻었다.

제조된 단분산 구형 실리카 입자는 슬라이드 유리기판을 사용하여 자기조립 시키기 위해서 증발법(Evaporation with Capillary Extraction)을 이용하였다. 먼저 실험에 사용되는 슬라이드 유리기판과 비이커의 표면에 부착되어 있는 유기물이나 불순물을 제거하기 위해서 에탄올을 사용하여 초음파로 세척하였다. 평균입자크기가 다른 두 가지의 단분산 콜로이드 나노분말을 EtOH 중에 각각 0.4 wt%, 0.8 wt%로 첨가하여 초음파 중에서 균일하게 분산시켰다. 분산된  $\text{SiO}_2$  나노분말은 압력 조절이 가능한 건조기를 사용하여  $80^\circ\text{C}$ 에서  $6.8 \times 10^4$  Pa의 압력을 가한 상태에서 EtOH를 증발시켜 슬라이드 유리기판 위에 자기조립을 통하여 광자결정 층을 형성하였다.<sup>13)</sup> 형성된 시편은 전기로에서  $150\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 열처리하였다.

단분산 구형  $\text{SiO}_2$  나노 분말의 형상, 크기와 광자결정의 미세구조는 FE-SEM(Hitachi, S-4700)을 이용하여 관찰하였다. 광밴드갭에 의해 나타나는 광특성은 분광계(Hitachi, UV-4100)를 이용하여 300~1500 nm의 파장영역에서 반사율을 측정하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 반응온도  $60^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  몰 비가 0.1과 0.3인 조건에서 제조된 단분산 구형  $\text{SiO}_2$  나노 분말의 SEM 사진을 보여준다.  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  몰 비가 작은 0.1에서는 365 nm, 0.3에서는 275 nm로 몰 비가 3배정도 증가함에 따라 110 nm정도 입자 크기가 작아지는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 275 nm와 365 nm 크기의  $\text{SiO}_2$  입자를 EtOH

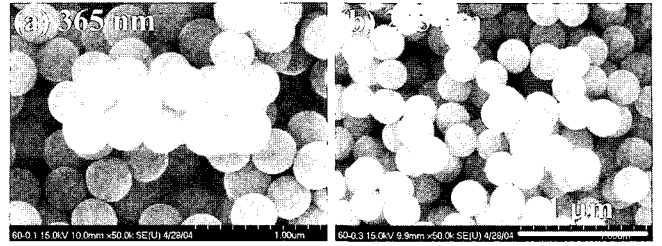


Fig. 1. SEM micrographs showing the average size change of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles by the  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  ratio change. The volume ratios of TEOS and  $\text{NH}_3$ , are 0.4 mol% and 0.7 mol%, respectively.

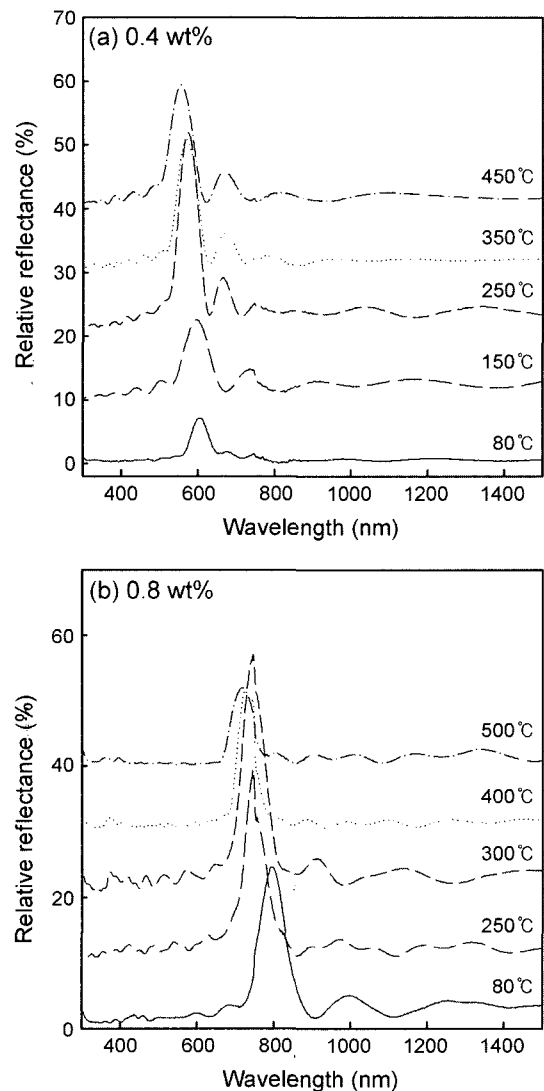


Fig. 2. Reflectance change of self-assembled samples according to the variation of heat-treatment temperature.

중에 0.4 wt%와 0.8 wt%를 분산시켜 각각 7층과 17층으로 코팅된 광자결정의 반사율이 열처리에 따라 변화하는 경향을 보여준다. Fig. 2(a)는 275 nm 입자를 사용한 시편

을 150~450°C 사이에서 열처리한 후 반사율을 측정된 결과이다. 열처리 전의 시편에서는 7%의 반사율을 나타내었으나 150°C에서 열처리 함으로 반사율 강도는 12.5%로 상승하였고 250°C에서는 32%, 350°C에서는 21%, 450°C에서는 19.5%로 열처리 전보다 증가되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2(b)에 365 nm 입자를 사용하여 250~500°C 사이에서 열처리한 시편의 반사율 변화를 보여준다. 열처리 전의 시편에서는 22%의 반사율을 나타내었고 250°C에서 열처리하면 반사율 강도는 30%로 상승하였으며 300°C에서는 37%, 400°C에서는 23%, 500°C에서는 11%의 값을 나타내었다. 300°C에서 최대값을 보인 후에 온도가 증가함에 따라 반사율은 급격히 감소함을 알 수 있다.

두 가지 시편에서 빛의 회절에 의해 나타나는 Fabry-Perot fringe 피크는 열처리한 시편에서 강하게 나타났다. Colvin 등<sup>8)</sup>은 같은 입자에서 두께가 두꺼울수록 Fabry-Perot fringe의 거리가 가깝고 이들의 최대피크들은 더 작아진다고 하였다. 본 실험에서도 Colvin 등의 주장과 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

단분산 콜로이드 SiO<sub>2</sub> 나노 입자크기에 따른 광자결정에 의해 나타나는 광밴드갭 피크는 아래의 이론적인 Bragg 회절식으로 구할 수 있다.<sup>14-16)</sup>

$$\lambda_{max} = 2d_{111}n_{eff}\sin\theta \quad (1)$$

$$n_{eff} = \sqrt{n_{SiO_2}^2 \times f_{SiO_2} + n_{air}^2 \times (1 - f_{SiO_2})} \quad (2)$$

$$d_{111} = \sqrt{2/3}D \quad (3)$$

여기에서  $n_{SiO_2}$ 는 SiO<sub>2</sub>의 최적 충전밀도를 갖는 FCC(111) 구조의 굴절률,<sup>17)</sup>  $n_{air}$ 는 공기의 굴절률,  $f_{SiO_2}$ 는 SiO<sub>2</sub>의 전체부피,  $\theta$ 는 빛의 입사각,  $D$ 는 SiO<sub>2</sub>의 입자크기이다. 식 (1), (2)와 (3)을 이용하여 계산하면 275 nm와 365 nm의 입자가 최대회절을 일으키는 파장은 587 nm와 780 nm으로 계산값과 실험값이 잘 일치하고 있다.

Fig. 3은 열처리 온도에 따른 반사율의 강도값을 나타낸 것이다. 입자크기와 분산량에 관계없이 코팅온도 80°C에서 광자결정을 형성한 시편보다 열처리 온도가 증가함에 따라 300°C까지는 피크의 강도가 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 코팅온도인 80°C에서는 광자결정 층이 두꺼운 시편에서 반사율 피크가 더 높게 나타났으나, 열처리 온도가 250°C와 300°C로 증가하면서 상대적으로 반사율 피크의 차는 크지 않았다.

Fig. 4는 열처리온도에 따른 기관의 반사율 피크 측정값과 Bragg 회절식에 의한 계산값의 위치 변화를 보여준다. 이론적인 Bragg 회절식에 이용된 입자크기는 열처리한 시편의 표면을 SEM를 통하여 평균입자 크기를 측정된 결과를 사용하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 Bragg 회절식의 계산값과 광밴드갭에 의해서 나타나는 피크의

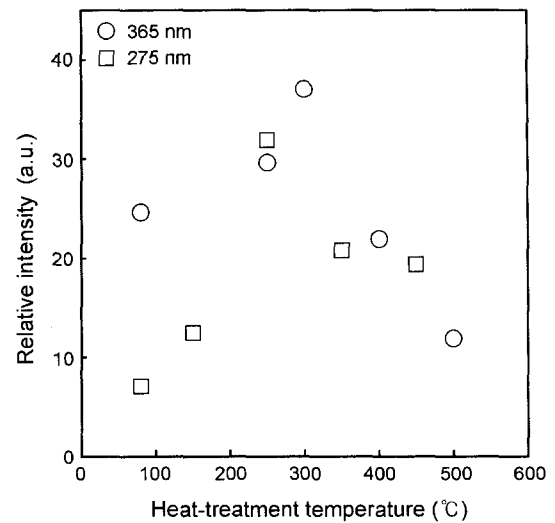


Fig. 3. Relative intensity changes of reflectance peak of self-assembly samples by heat-treatment.

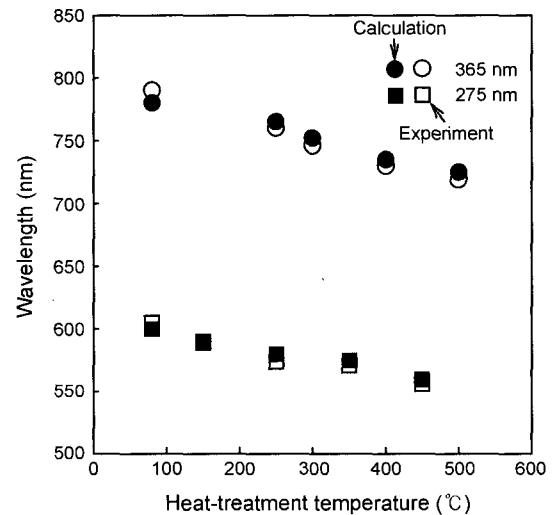


Fig. 4. Variation of the reflectance peak position by heat-treatment temperature. Open circle and square denote experimental value and closed circle and square denote calculated value.

위치는 입자크기와 분산량 즉 광자결정 층의 두께에 관계없이 같은 기울기를 가지며 감소하는 것을 알 수 있다.

온도증가에 따른 밴드갭의 이동과 고온에서 반사율이 감소하는 원인을 고찰하기 위하여 열처리 온도에 따른 미세구조를 고찰하였다. Fig. 5에서 365 nm 크기의 입자를 사용하여 0.8 wt%을 분산시켜 80°C에서 코팅한 시편과 300°C에서 열처리한 시편의 표면과 단면을 SEM으로 관찰하여 결함의 감소여부를 확인하였다. 80°C에서 코팅한 시편 (a)의 표면을 보면 광자결정이 다수의 결함을 가지고 있고 입자간의 치밀도도 떨어진다는 것을 관찰할 수 있다. 반면에 300°C에서 열처리한 (b)의 시편은 치밀하고

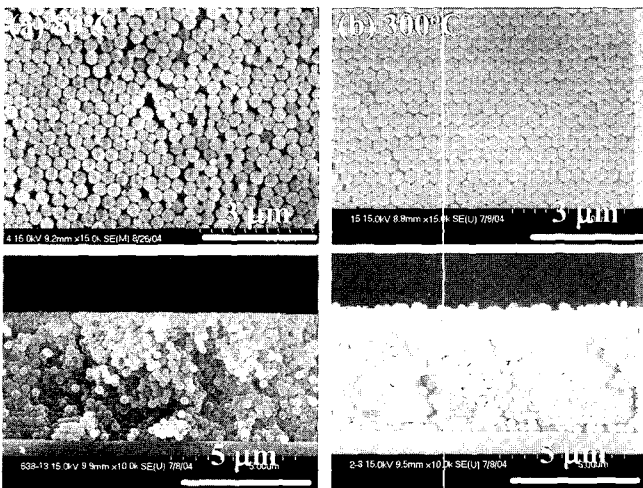


Fig. 5. SEM micrographs showing surface and cross-sectional morphology of samples (a) as-coated and (b) annealed at 300°C.

결함이 줄어든 것을 볼 수 있다. 또한 단면에서도 열처리 전의 시편보다는 열처리한 시편에서 광자결정 층이 잘 형성되어 있는 것을 알 수 있다. Figs. 2와 3에서 열처리에 따른 반사율의 증가는 위와 같은 결함감소에 기인함을 알 수 있다.

Fig. 6은 365 nm 입자크기를 0.8 wt% 분산시켜 광자결정을 형성시킨 시편의 미세구조를 나타낸다. 밴드갭의 이동은 식 (1)을 참조하면 입자크기의 감소, 굴절률의 감소, 층진밀도의 감소가 원인이 될 수 있다. 고배율의 SEM 사진에서 입자의 평균크기를 측정해보면 250°C에서 열처리한 시편은 358 nm, 300°C에서는 352 nm, 400°C에서는 344 nm, 500°C에서는 339 nm로 입자의 평균크기는 열처리 온도가 증가함에 따라 작아지는 것을 알 수 있다. 이때 결정구조의 층진 밀도 변화는 없는 것으로 확인되었다. Stöber process를 통하여 제조된 입자는 일반적으로 치밀하지 못한 구조를 가진다고 알려져 있다. 따라서 열처

리를 통하여 입자의 밀도가 높아지면서 크기가 감소하고 굴절률은 증가할 것이다. 따라서 Fig. 6에서 보여주는 것처럼 열처리온도가 증가함에 따라 광밴드갭이 단파장 쪽으로 이동하는 이유는 입자크기의 감소에 의한 효과임을 알 수 있다.

광자결정의 표면을 저배율로 보면 열처리 온도에 따라서 광자결정을 형성하고 있는 입자 표면의 OH기의 증발로 인한 수축과 불안정한 구조가 안정한 위치로 이동하면서 생기는 균열이 생성된다. 이들 균열을 온도별로 보면 250°C에서 열처리한 시편에서는 약 180 nm, 300°C에서는 350 nm, 400°C에서는 600 nm, 500°C에서는 1200 nm로 열처리 온도가 증가함에 따라 균열의 크기가 증가하는 것이 관찰되었다.

이와 같이 열처리온도가 80°C에서 300°C까지는 열처리를 통하여 결정구조내의 입자들이 FCC(111) 구조를 잘 형성하며 입자 수축과 결정구조의 치밀화에 따른 균열크기가 원래의 입자크기 보다 작기 때문에 반사율 피크에 영향을 받지 않고 증가하며, 그 이상의 온도에서는 Fig. 6에서 보여주는 것처럼 열처리 온도가 증가함에 따라 입자크기는 작아지고 균열크기는 원래의 입자크기보다 증가하기 때문으로 균열에 의한 산란에 의해 반사율 피크는 감소하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

Stöber process법에 의해 제조된 단분산 구형 SiO<sub>2</sub> 나노분말을 사용하여 자기조립을 통하여 광자결정을 형성시킨 후 열처리 온도가 광특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 두께에 따라서 250°C와 300°C에서 열처리한 시편의 경우가 표면과 단면구조상에서 결함이 줄어들고 치밀한 구조를 가짐을 알 수 있었다. 결정구조가 우수한 열처리 시편은 높은 반사율 값을 보여주었다. 이러한 열처리는 재료자체의 신뢰성 향상과 기관과의 접착성 향상을

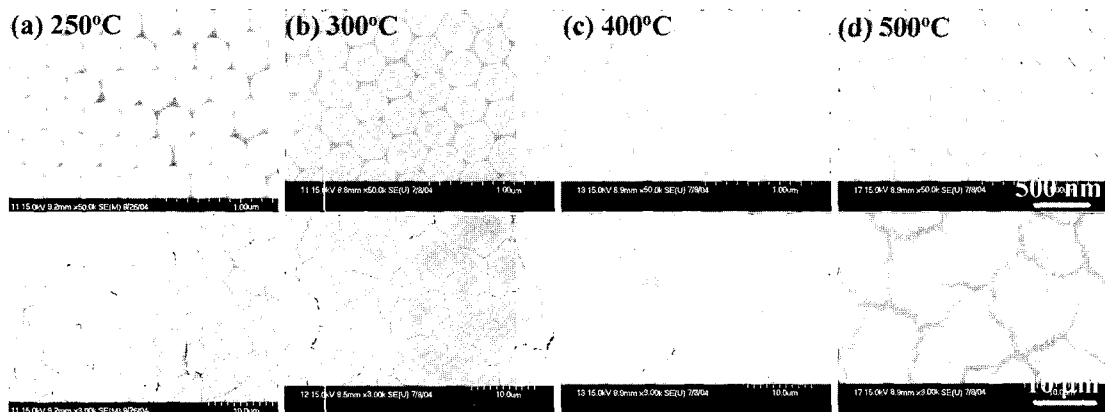


Fig. 6. SEM micrographs of heat-treated samples at the ranges of 250°C and 500°C.

유발하여 응용에 유리한 장점으로 작용할 수 있다. 한편, 열처리를 통해 형성되는 균열의 크기를 줄이는 것이 앞으로 해결해야 할 중요한 과제로 남아 있다.

## REFERENCES

1. E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid State Physics and Electronics," *Phys. Rev. Lett.*, **58** 2059-62 (1987).
2. C. Lopez, "Materials Aspects of Photonic Crystals," *Adv. Mater.*, **15** 1679-704 (2003).
3. E. Yablonovitch and T. J. Gmitter, "Photonic Band Structures: The Face-Centered Cubic Case," *Phys. Rev. Lett.*, **63** 1950-54 (1989).
4. T. F. Krauss and R. M. De La Rue, "Photonic Crystals in the Optical Regime-Past, Present and Future," *Progress in Quantum Electronics*, **23** 51-96 (1999).
5. S. H. Im, Y. T. Lim, D. J. Suh, and O. O. Park, "Three-Dimensional Self-Assembly of Colloids at a Water-Air Interface: A Novel Technique for the Fabrication of Photonic Band Gap Crystals," *Adv. Mater.*, **14** 1367-69 (2002).
6. E. Palacios-Lidon, A. Blanco, M. Ibisate, F. Meseguer, and C. Lopez, "Optical Study of the Full Photonic Band Gap in Silicon Inverse Opals," *Appl. Phys. Lett.*, **81** 4925-27 (2002).
7. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications," *Adv. Mater.*, **12** 693-713 (2000).
8. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, "Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness," *Chem. Mater.*, **11** 2132-40 (1999).
9. Y.-H. Ye, F. LeBlanc, A. Hache, and V.-V. Truong, "Self-Assembling Three-Dimensional Colloidal Photonic Crystal Structure with High Crystalline Quality," *Appl. Phys. Lett.*, **78** 52-4 (2001).
10. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid and Interface Sci.*, **26** 62-9 (1968).
11. K.-S. Kim and W.-S. Kim, "Study on Nucleation and Growth Rates of SiO<sub>2</sub> Particles in the Supersaturation Solution Produced by TEOS," *Hwak Konghak*, **37** 56-63 (1999).
12. H. Ko, H.-W. Lee, J.-S. Kim, and J. Moon, "Process Development of Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Colloidal Particles," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** 981-87 (2002).
13. M. S. Kim, S. J. Hong, Y. T. O, B. G. Lee, and D. C. Shin, "Optical Properties of a SiO<sub>2</sub> Photonic Crystal Layer Fabricated by Seeded Growth of Spherical Nanoparticle," *The 21th Korea-Japan International Seminar on Ceramics*, **387** (2004).
14. Y.-H. Ye, S. Badilescu, and V.-V. Truong, "Large-Scale Ordered Macroporous SiO<sub>2</sub> Thin Films by a Template-Directed Method," *Appl. Phys. Lett.*, **81** 613-18 (2002).
15. K. P. Velikov, T. van Dillen, A. Ploman, and A. van Blaaderen, "Photonic Crystals of Shape-Anisotropic Colloidal Particles," *Appl. Phys. Lett.*, **81** 838-40 (2002).
16. H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, and R. Mayoral, "Photonic Crystal Properties of Packed Submicrometric SiO<sub>2</sub> Spheres," *Appl. Phys. Lett.*, **71** 1148-50 (1997).
17. H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, and R. Mayoral, "Photonic Crystal Properties of Packed Submicrometric SiO<sub>2</sub> Spheres," *Appl. Phys. Lett.*, **71** 1148-50 (1997).