

3차원 콜로이드 광결정의 고속 제작 및 응용

이수진 · 임상혁†

경희대학교 화학공학과
446-701 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732
(2013년 6월 11일 접수, 2013년 7월 1일 수정본 접수, 2013년 7월 15일 채택)

Quick Fabrication of Three Dimensional Colloidal Crystals and Their Applications

Su Jin Lee and Sang Hyuk Im†

Department of Chemical Engineering, Kyung Hee University, 1732 Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin-si, Gyeonggi 446-701, Korea
(Received 11 June 2013; Received in revised form 1 July 2013; accepted 15 July 2013)

요 약

폴리스티렌 콜로이드 에멀전 용액에서 물이 증발하게 되면 순간적으로 폴리스티렌 콜로이드 입자들이 물 표면으로 튀어나오게 되며 이러한 입자들 간의 모세관력에 의해 자기조립이 일어나게 되는데, 폴리스티렌 입자의 경우 유효 밀도가 물 보다 작아 물 표면 위에 3차원 광결정을 형성하게 된다. 본 논문에서는 이러한 현상을 젖음성이 있는 제한된 공간을 가지는 구조를 가지는 유리기판 위에서 일어나도록 함으로써, 3차원의 폴리스티렌 콜로이드 결정이 고속으로 생성되고 기판위로 옮겨질 수 있도록 고안하였다. 고속으로 제작된 폴리스티렌 콜로이드 광결정은 폴리스티렌 입자의 크기 및 광결정 필름의 입사각을 조절하여 가시광 전체 영역의 빛을 선택적으로 반사하는 광필터로 적용해 보았다.

Abstract – On evaporation of water in polystyrene colloidal emulsion, the polystyrene colloidal particles are instantly protruded on the surface of water and are self-assembled by capillary force among the protruded particles. At the same time, the assembly of polystyrene colloidal particles is occurred on the surface of water owing to its lower effective density than water. Here we devised that the three-dimensional polystyrene colloidal crystals are quickly transferred onto the glass substrate by constructing wettable confined geometry on the glass substrate. We also applied the three-dimensional colloidal crystals to optical filters reflecting certain wavelength of light selectively by tuning the size of building blocks and incident angle of light.

Key words: Polystyrene, Colloidal Crystals, Photonic Crystals, Optical Filter, Water Surface

1. 서 론

3차원의 주기적으로 규칙적인 구조를 가지는 광결정은 전반사를 이용하는 광섬유와는 달리 광학적 손실을 최소화할 수 있어 광학적인 광 도파로, 광학용 필터, 센서, 태양전지 등 다양한 응용분야를 가지고 있어 많은 연구가 진행되었다[1-4]. 특히, 균일한 콜로이드 나노입자를 building block으로 사용하여 자기조립(self-assembly) 현상을 이용하는 bottom-up 방식의 콜로이드 광결정 제조 방법은 저가의 공정을 이용하여 대면적의 3차원 광결정을 얻을 수 있어 많은 관심을 받아 왔다[5-8]. 전통적으로 3차원 콜로이드 광결정을 제조하는 방법은 콜로이드 서스펜션(suspension)을 가만히 놓아 두어 자연적으로 중력에 의해 침전을 시켜서 결정을 형성하는 침전법(natural sedimentation) [9], 젖음성(wettable)이 있는 기판을 콜로이드 서스펜션 용액에 수직으로 침적한 후, 콜로이드 서스펜션의 용매가 증발함에 따라 기판 위에 결

정이 형성되는 대류조립법(convective assembly) [10] 및 외부 전기장을 이용하여 한쪽 기판 위에 결정을 형성하는 전기 영동법(electrophoretic deposition) [11] 등 다양한 콜로이드 광결정 형성 방법이 고안되었다. 전기 영동법을 제외한 나머지 콜로이드 광결정 형성 방법은 수 cm² 크기의 결정을 형성하기 위해서 1~2일 정도의 시간을 소요로 한다. 반면 전기 영동법은 빠른 공정시간 안에 3차원 콜로이드 결정을 형성할 수 있지만, 형성되는 콜로이드 결정의 완성도가 다소 떨어지는 단점이 있다.

Im et al.[5]은 표면이 음전하를 띠는 폴리스티렌(polystyrene) 콜로이드 서스펜션에서 용매를 증발시킬 경우, 수 분(minute) 내에 물 표면으로 튀어나온 폴리스티렌 나노입자 간의 모세관 힘(capillary force)에 의해 폴리스티렌 콜로이드 나노입자들 간의 인력에 의해 자기조립이 되고, 자기조립된 콜로이드 결정은 유효 밀도(effective density)가 물의 밀도보다 작게 되어 물 표면에서 콜로이드 결정이 계속 성장이 일어나는 것을 보고하였다. 따라서 본 논문은 젖음성이 있는 제한된 형태(wettable confined geometry)를 가지는 구조 속에 폴리스티렌 콜로이드 서스펜션을 주입한 후, 물을 증발시킴으로써 물 표

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: imromy@khu.ac.kr

‡ 이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

면에서부터 형성된 콜로이드 결정이 빠른 공정시간 안에 기판위로 옮겨질 수 있는 방법 및 이 방법을 통하여 얻어진 다양한 크기의 3차원 콜로이드 결정의 응용에 관한 것이다.

2. 실험

2-1. 폴리스티렌 콜로이드입자 합성

콜로이드 광결정 형성을 위한 빌딩블록인 콜로이드 나노입자는 emulsifier-free 에멀전 중합 방법을 통하여 합성하였다[12]. 직경이 180, 270, 350 nm인 폴리스티렌 콜로이드 나노입자의 합성을 위해 70 °C의 물자켓(water jacket) 반응기에 2차 증류수 450 g, sodium styrene sulfonate(0.5, 0.25, 0.09 g) 및 sodium hydrogen carbonate (0.25 g)를 넣고 10분간 교반 후, 스티렌 모노머(styrene monomer) 50 g을 주입하고 1시간 후 potassium persulfate 0.25 g을 넣고 18시간 동안 반응을 진행하여 폴리스티렌 나노입자를 제조하였다.

2-2. 3차원 콜로이드 광결정 제작 방법

가로×세로(1.5 cm×1.5 cm)의 자 형태의 양면 테이프(한쪽면에는 종이(3 M post it)가 붙어 있는, 두께=400 μm)를 유리판에 붙인 후, 5 중량 %의 폴리스티렌 콜로이드 서스펜션 200 μL를 자 형태의 confined geometry 안에 주입하고 70 °C의 convection oven에 10분간 넣어 두어 3차원 콜로이드 광결정을 제작하였다.

3. 결과 및 토의

3-1. 3차원 콜로이드 광결정 제작

폴리스티렌 콜로이드 용액을 convection oven에 넣으면, 용액 중 물이 증발하게 되고 물 표면위로 튀어나온 콜로이드 입자들은 모세관 인력에 의해 서로 자기조립을 하게 된다. 이때 물위에 형성되는 3차원 콜로이드 결정의 형성 속도는 물의 증발 속도에 의해 결정이 되며 대류가 잘 일어나는 convection oven의 온도를 제어함으로써 물의 증발 속도를 제어할 수 있다. Fig. 1(a)에서 물의 증발이 일어나

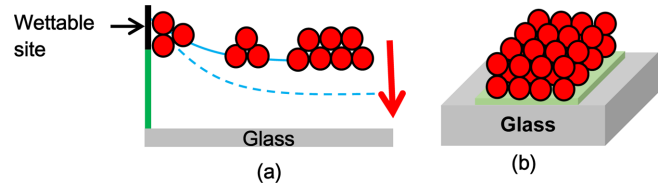


Fig. 1. Schematic illustration of (a) the quick formation of three-dimensional colloidal crystals on air-water interface and (b) finally deposited colloidal crystals on the glass substrate.

면, 젖음성이 있는 양면테이프 가장자리에서는 폴리스티렌 콜로이드 나노 입자들이 계면에 자기조립되어 결정을 형성하게 되고, 이때 생성된 콜로이드 결정은 양면테이프 가장자리에 고정화(pinning)되어 추가적으로 물이 증발하여도 계면의 contact line이 이동되지 않도록 고정시키는 역할을 한다. 이와 동시에 confined geometry의 중간에 위치하는 폴리스티렌 콜로이드 용액의 표면에서도 물의 증발에 의해 유효밀도($\sim 0.57 \text{ g/cm}^3$)가 물(밀도=1 g/cm^3)보다 낮은 3차원의 폴리스티렌 콜로이드 결정이 형성되게 되고 생성된 콜로이드 결정들은 모세관 인력에 의해 서로 응집되어 하나의 큰 콜로이드 결정을 형성하게 된다[5]. 추가적인 물의 증발이 일어나게 되면, 물 표면에 생성된 3차원 콜로이드 결정은 자연스럽게 기판위로 옮겨지게 된다(Fig. 1(b)).

Fig. 2(a)는 상기 scheme에 따라 제작된 폴리스티렌 콜로이드 결정의 사진을 나타낸 것으로 콜로이드 결정이 나타내는 반사색상은 콜로이드 입자들이 3차원의 정렬된 구조를 가짐을 보여준다. 폴리스티렌 콜로이드 입자들의 정렬상태를 살펴보기 위하여 SEM 표면 형상을 관찰하였으며 그 결과는 Fig. 2(b-d)에 나타내었다. 각각의 SEM 사진은 180, 270 및 350 nm의 직경을 가지는 폴리스티렌 콜로이드 입자가 fcc(face centered cubic) 구조의 (111) 방향으로 성장한 것을 보여 준다. 또한 10분의 매우 간단한 공정을 통하여 센티미터 크기의 3차원 콜로이드 결정을 고속으로 제작할 수 있음을 보여준다.

3-2. 3차원 콜로이드 광결정의 응용

상기의 고속 공정을 통하여 생성된 3차원 콜로이드 결정을 특정한

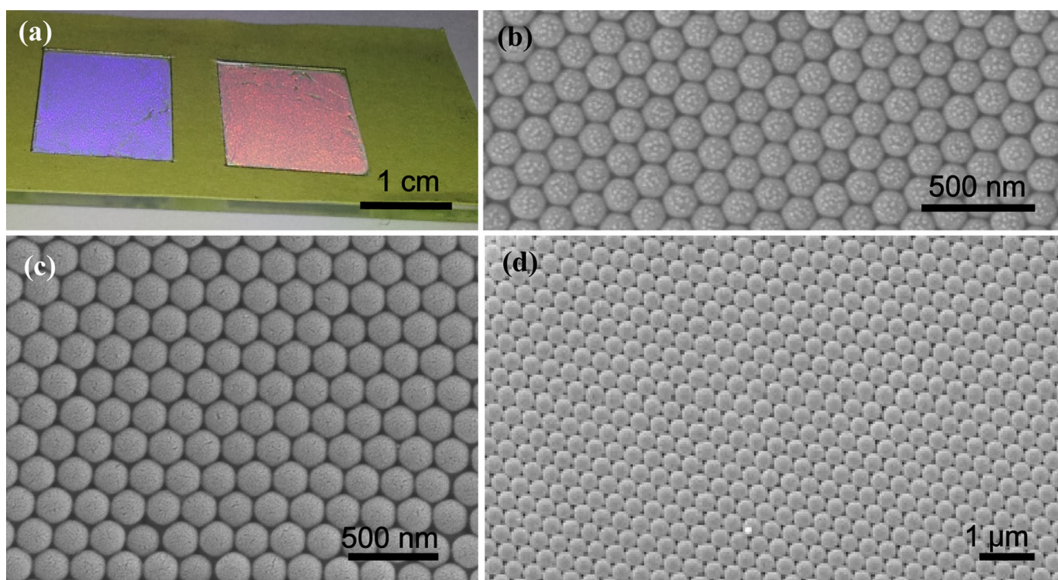


Fig. 2. (a) Photographs of three-dimensional colloidal crystals fabricated by quick formation method; and SEM surface images of colloidal crystals (b) 180 nm, (c) 270 nm, and (d) 350 nm.

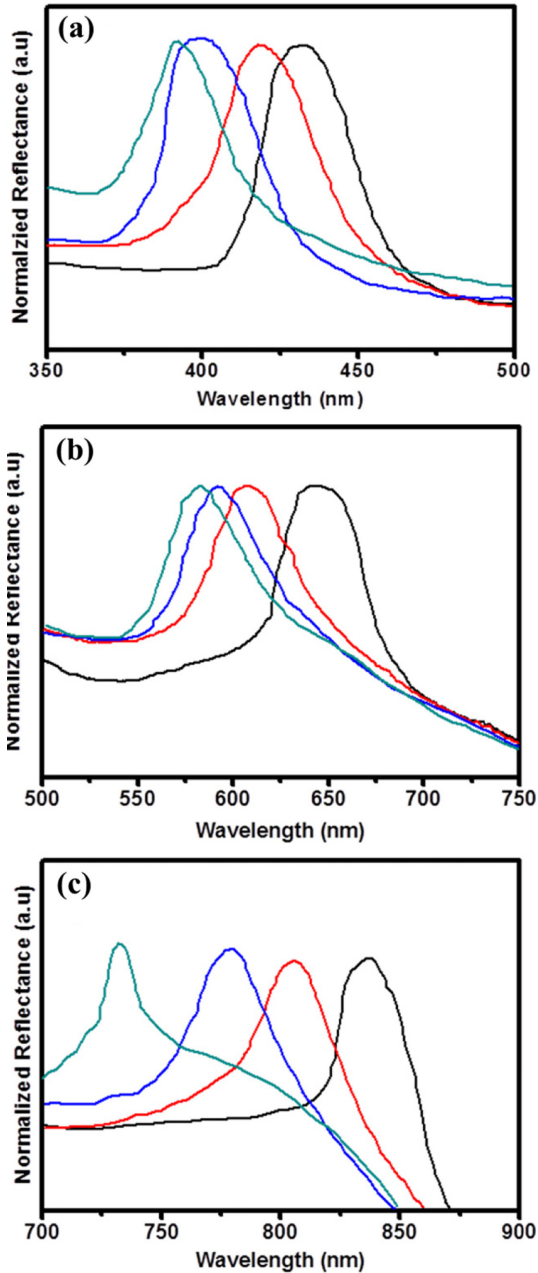


Fig. 3. Reflection spectra with incident angle of light in each (a) 180 nm, (b) 270 nm, and (c) 350 nm polystyrene building block based colloidal crystal film. Incident angle = 0, 20, 30 and 40°.

파장영역을 선택적으로 반사(투과) 시키는 band stop filter로 적용하기 위하여 반사율을 입사광의 입사각에 따라서 파장 별로 측정을 하였으며 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 입사각에 따른 광결정의 반사색은 식 (1) 및 (2)에 나타낸 것처럼, Bragg's equation에 의해 설명될 수 있다[13].

$$\lambda_{max} = 2 d_{111} (n_{average}^2 - \sin^2\theta)^{1/2} \quad (1)$$

$$n_{average}^2 = f_{PS} n_{PS}^2 + f_{Air} n_{Air}^2 \quad (2)$$

여기서, $n_{PS} = 1.59$, $n_{Air} = 1$, $n_{average}$ = the average refractive index, f = the filling ratio이고 fcc 구조를 가지는 폴리스티렌 광결정의 packing density는 0.74로 가정하였으며, d_{111} spacing은 $(2/3)^{1/2}D$ (D 는 폴리

스티렌 입자의 직경)이다. 따라서, 제조된 광결정의 광밴드 갭의 파장에 해당되는 first order diffraction peak인 λ_{max} 는 입사각(θ)과 fcc 구조의 (111) 면간의 거리(d_{111} spacing)에 의존함을 알 수 있다. 폴리스티렌 광결정면의 수직인 면에 대한 입사각이 커짐에 따라 반사되는 빛의 파장이 점점 짧은 파장영역으로 이동하는 것은 폴리스티렌 광결정의 (111) 면이 기판과 평행하게 형성되었음을 보여준다. 또한 고속 제작된 콜로이드 광결정은 콜로이드 입자의 크기 및 입사각의 제어를 통해서 쉽게 가시광선 전체영역의 반사색상을 구현할 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

폴리스티렌 콜로이드 용액에서 물이 증발할 경우, 물 표면에 유효 밀도가 물보다 낮은 3차원 콜로이드 결정이 생성되는 현상을 wettable confined geometry를 가지는 기판 위에 적용함으로써 고속 공정으로 3차원 콜로이드 결정을 기판 위에 형성할 수 있었다. 고속 공정을 통하여 형성된 3차원 콜로이드 광결정은 building block인 폴리스티렌 입자의 크기 및 광결정 필름에 입사하는 광의 입사각에 따라 가시광선 전체 영역의 반사색상을 얻을 수 있었다. 가시광선 영역뿐 아니라 근적외선 영역까지 폭넓은 파장영역에서 선택적으로 특정한 파장의 빛을 반사할 수 있는 광필터는 태양전지용 광전극, 광촉매, 및 근적외선용 광 검출소자 등 다양한 분야로의 적용이 가능할 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

References

1. Vogelaar, L., Nijdam, W., van Wolferen, H. A. G. M., de Ridder, R. M., Segerink, F. B., Flück, E., Kuipers, L. and van Hulst, N. F., "Large Area Photonic Crystal Slabs for Visible Light with Waveguiding Defect Structures: Fabrication with Focused Ion Beam Assisted Laser Interference Lithography," *Adv. Mater.*, **13**, 1551-1554(2001).
2. Lončar, M., Doll, T., Vučković, J. and Scherer, A., "Design and Fabrication of Silicon Photonic Crystal Optical Waveguides," *J. Lightwave Technol.*, **18**, 1402-1411(2000).
3. Vlasov, Y. A., Bo, X.-Z., Sturm, J. C. and Norris, D. J., "On-chip Natural Assembly of Silicon Photonic Bandgap Crystals," *Nature*, **414**, 289-293(2001).
4. Park, S. H. and Xia, Y., "Assembly of Mesoscale Particles over Large Areas and Its Application in Fabricating Tunable Optical Filters," *Langmuir*, **15**, 266-273(1999).
5. Im, S. H., Lim, Y. T., Suh, D. J. and Park, O. O., "Three-Dimensional Self-Assembly of Colloids at a Water-Air Interface: A Novel Technique for the Fabrication of Photonic Bandgap Crystals," *Adv. Mater.*, **14**, 1367-1369(2002).
6. Im, S. H., Kim, M. H. and Park, O. O., "Thickness Control of Colloidal Crystals with a Substrate Dipped at a Tilted Angle into a Colloidal Suspension," *Chem. Mater.*, **15**, 1797-1802(2003).

7. Im, S. H., Park, O. O. and Kwon, M. H., "Multiple-Layered Colloidal Assemblies via Dipping Method with an External Electric Field," *Macromol. Res.*, **11**, 110-114(2003).
8. Lee, J. A., Ha, S. T., Choi, H. K., Shin, D. O., Kim, S. O., Im, S. H. and Park, O. O., "Novel Fabrication of 2D and 3D Inverted Opals and their Application," *Small*, **7**, 2581-2586(2011).
9. Míguez, H., Meseguer, F., López, C., Blanco, L., Moya, J. S., Requena, J., Mifsud, A. and Fornøs, V., "Control of the Photonic Crystal Properties of fcc-Packed Submicrometer SiO₂ Spheres by Sintering," *Adv. Mater.*, **10**, 480-483(1998).
10. Jiang, P., Bertone, J. F., Hwang, K. S. and Colvin, V. L., "Single-Crystal Colloidal Multilayers of Controlled Thickness," *Chem. Mater.*, **11**, 2132-2140(1999).
11. Rogach, A. L., Kotov, N. A., Koktysh, D. S., Ostrander, J. W. and Ragoisha, G. A., "Electrophoretic Deposition of Latex-Based 3D Colloidal Photonic Crystals: A Technique for Rapid Production of High-Quality Opals," *Chem. Mater.*, **12**, 2721-2726(2000).
12. Yi, G.-R., Moon, J. H. and Yang, S.-M., "Ordered Macroporous Particles by Colloidal Templating," *Chem. Mater.*, **13**, 2613-2618 (2001).
13. Dimitrov, A. S., Dushkin, C. D., Yoshimura, H. and Nagayama, K., "Observations of Latex Particle Two-Dimensional-Crystal Nucleation in Wetting Films on Mercury, Glass, and Mica," *Langmuir*, **10**, 432-440(1994).