

Effect of Wetting Angle and Powder Content on the Optical Properties of Self-Assembled SiO₂ 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 May 26, 2005; Accepted June 8, 2005)

기판의 접촉각과 분말량이 자기조립을 통해 형성된 SiO₂ 광자결정의 광특성에 미치는 영향

오용택 · 김명순* · 신동찬[†]

조선대학교 신소재공학과

*조선대학교 화학과

(2005년 5월 26일 접수; 2005년 6월 8일 승인)

ABSTRACT

This study investigated the effects of the substrate and powder content on the fabrication of SiO₂ photonic crystals by evaporation method. Photonic crystals were self-assembled on quartz, Corning 1737 glass, slide glass, and ITO glass to verify the effects of the wetting angle and surface morphology. The powder contents of the solution were varied from 0.2 to 2.0 wt%. The number of photonic crystal layers increased according to the decrease of wetting angle and surface roughness. The resultant photonic crystals showed the best optical characteristics when the number of photonic crystal layers was within 40 and 50. In addition, the intensity peak of Fabry-Perot fringes increased when the wetting angle was large and the particle size was small. Photonic crystals coated on ITO glass showed the highest reflectance peak of 63% relative intensity.

Key words : Photonic crystal, SiO₂ contents, Wetting angle, Self-assembly, Reflectance

1. 서 론

Yablonovitch와 Lopez에 의해 광자결정에 대한 개념이 제시된 이후 응용을 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 규칙적인 배열의 광자결정을 제조하는 방법으로는 물리적인 방법인 lithography 기술과 화학적으로 제조된 콜로이드 입자의 자기조립에 의한 방법 등이 있다. 이중 콜로이드 입자의 자기조립을 응용하는 방법은 간단한 구조를 응용하여 다양한 소자를 구현할 수 있고 제조공정이 간단하며 가격이 저렴하기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다.⁴⁻⁷⁾

자기조립에 의해 광자결정을 형성시키는 방법으로는 중력에 의한 자연 침강법,⁸⁾ 정전기적 반발력을 이용한 방법,⁵⁾ 물리적인 제한을 통한 방법⁹⁾들이 보고되고 있다. 중력을 이용한 자연 침강법은 용액에 단분산된 입자를 자연 침강에 의해 면심입방체를 형성하는 방법이기 때문에

광자결정을 형성하기 위해서는 많은 시간이 소요되고 표면 형상이나 두께를 조절하기 어렵다.⁸⁾ 정전기적 반발력을 이용한 방법은 대면적 구조형성에 유용하지만 온도, 입자의 균일성, 각 입자의 천하, 농도 등의 제한적인 조건이 요구되고 결정화를 했을 경우 정전기적 반발력에 의해 일정한 거리를 유지하는 문제점을 가지고 있다.⁵⁾

최근에 두께 조절이 용이하고 우수한 결정화를 짧은 시간에 할 수 있는 고액체면의 메니스커스를 이용하는 방법이 보고되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 이 방법은 기판과 콜로이드 용액 사이에 형성된 메니스커스를 수직 혹은 수평으로 천천히 이동하면 콜로이드 용액의 농도 및 메니스커스의 이동속도에 따라 두께를 조절할 수 있다. 그러나 이 방법은 형성되는 광자결정의 결정화도가 lithography법에 비해서 좋지 않다는 단점을 가진다.

본 연구에서는 고액체면의 메니스커스를 응용한 증발법을 이용하여 자기조립 방법으로 광자결정을 형성시키는 공정에 영향을 미치는 물리적 인자에 대해서 고찰하였다. 접촉각이 다른 4종류의 slide glass, ITO glass, quartz, Corning 1737 glass 등을 사용하여 생성된 광자결정의 특성을 비교하였다. 또한 용액 중의 분말량을 변화시켜서

[†]Corresponding author : Dong-Chan Shin

E-mail : dcsin@chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7191 Fax : +82-62-236-3775

접촉각과 관련하여 광자결정형성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 시약은 TEOS(Tetraethylorthosilicate, 99.9%), EtOH(99.999%), NH₄OH(28% NH₃ in water)와 초순수 제조 장치에 의해 정제된 증류수를 사용하였다. 단분산 구형 SiO₂ 나노분말은 Stöber process¹³⁻¹⁶를 이용하여 제조하였다. 반응온도는 45°C와 55°C였고, TEOS는 0.4 mol, NH₃는 0.7 mol, H₂O/EtOH 몰 비는 0.3과 0.5의 조건에서 제조하였다. 단분산 구형 SiO₂ 입자는 반응온도 45°C에서 H₂O/EtOH 몰 비를 0.3으로 하여 제조된 350 nm, 55°C에서 0.5로 하여 제조된 205 nm 크기를 갖는 두 가지 분말을 사용하였다.

광자결정을 형성하기 위한 기판은 slide glass, Corning

1737 glass, quartz, ITO가 3000 Å 증착된 glass 등의 4 종류가 사용되었다. 기판의 표면에 부착되어 있는 유기물이나 불순물을 제거하기 위해서 실험에 사용되는 4종류의 기판을 EtOH과 아세톤을 사용하여 초음파로 세척하였다. 단분산 SiO₂ 나노분말은 0.2~2.0 wt%까지 분산량을 변화시켜 EtOH 중에서 초음파를 이용하여 균일하게 분산시켰다. 분산된 SiO₂ 나노분말은 압력 조절이 가능한 건조기를 사용하여 80°C에서 6.8×10^4 Pa의 압력을 가한 상태에서 EtOH를 증발시키면서 고액계면의 메니스커스를 이용한 자기조립법으로 광자결정 층을 형성하였다.¹⁷ 코팅된 기판은 대기 중에서 전기로를 사용하여 300°C에서 열처리를 행하였다.¹²

전처리된 4종류 기판의 표면 특성은 에틸렌글리콜을 사용하여 접촉각계(Surfactech, Goniostar 200)를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 표면 형상 및 거칠기는 AFM(PAIS, XE-100)을 이용하여 RMS(Root Mean Square) 거칠기 값

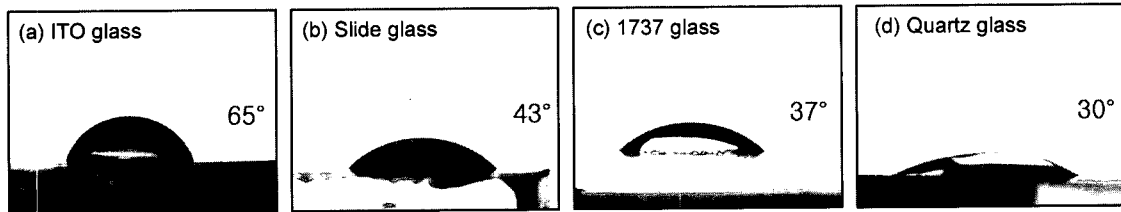


Fig. 1. Wetting angle of (a) ITO glass, (b) slide glass, (c) Corning 1737 glass, and (d) quartz glass substrate using ethylene glycol liquid droplet.

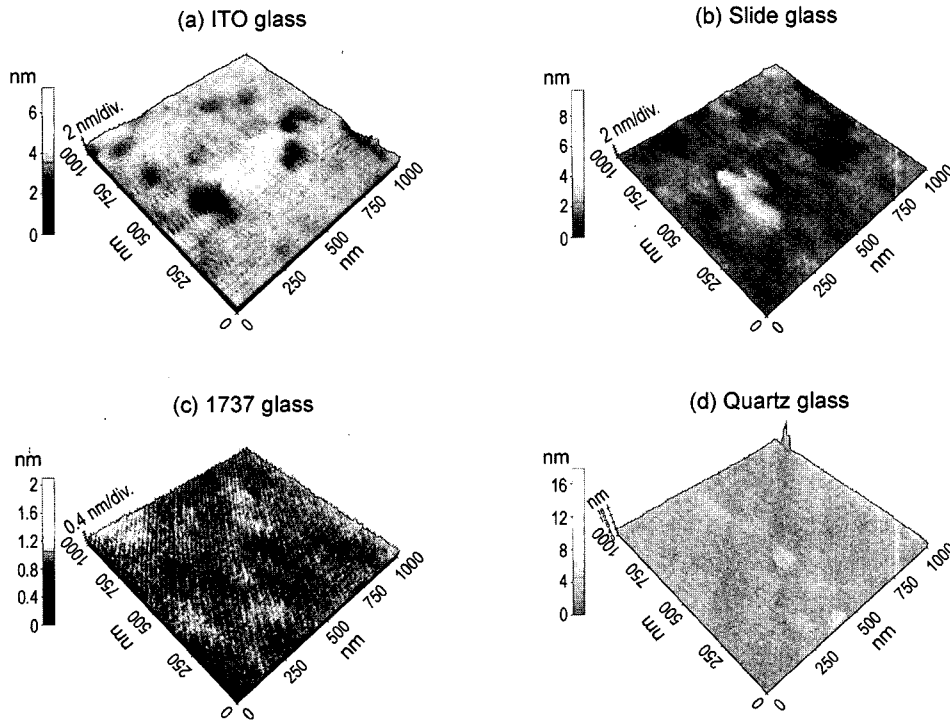


Fig. 2. AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of (a) ITO glass, (b) slide glass, (c) Corning 1737 glass, and (d) quartz glass substrate.

으로 평가하였다. AFM 측정 방식은 tapping mode로 하였다. 단분산 구형 SiO₂ 나노 분말의 형상, 크기와 광자결정의 미세구조는 FE-SEM(Hitachi, S-4700)을 이용하여 관찰하였다. 광자밴드갭에 의해 나타나는 광특성은 분광계(Hitachi, UV-4100)를 이용하여 300~1500 nm의 파장영역에서 반사율을 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ITO glass, slide glass, Corning 1737 glass, quartz glass 등의 기판을 전처리하여 기판 표면의 접촉각을 측정한 결과를 보여준다. Fig. 2(a)의 ITO가 코팅된 표면의 경우는 65°로 접촉각이 가장 높게 나타났으며, (b)의 slide glass는 43°, (c)의 Corning 1737 glass는 37°, (d)의 quartz glass는 30°로 가장 낮은 값을 나타냈다. 기판의 접촉각은 ITO glass > slide glass > Corning 1737 glass > quartz glass 순으로 작아졌다.

Fig. 2는 Fig. 1의 기판의 종류에 따라 AFM으로 기판 표면의 미세구조 및 표면 거칠기를 분석한 결과이다. Quartz glass, Corning 1737 glass, slide glass에서는 RMS 거칠기 값이 0.10, 0.19, 0.250 nm로 매우 평탄한 표면 구조를 가지고 있으나 ITO 경우에는 ITO가 코팅된 면에서 RMS 거칠기 값이 0.499 nm로 가장 높은 값을 나타내었다.

Fig. 3은 기판의 종류에 따른 접촉각과 표면의 거칠기 값을 그래프로 나타낸 것이다. 기판의 접촉각은 표면의 거칠기 값에 비례하여 증가하였다. 접촉각이 크다는 것은 액체의 표면장력이 크고 고체의 표면에너지가 작다는 것을 의미한다. 따라서 접촉각이 커지면 기판의 젖음성이 감소하고 작게 되어 입자의 부착이나 흡착도가 감소하기 때문에 증발법을 응용하여 광자결정을 형성시킬 때 코팅막의 두께에 영향을 미치게 된다.

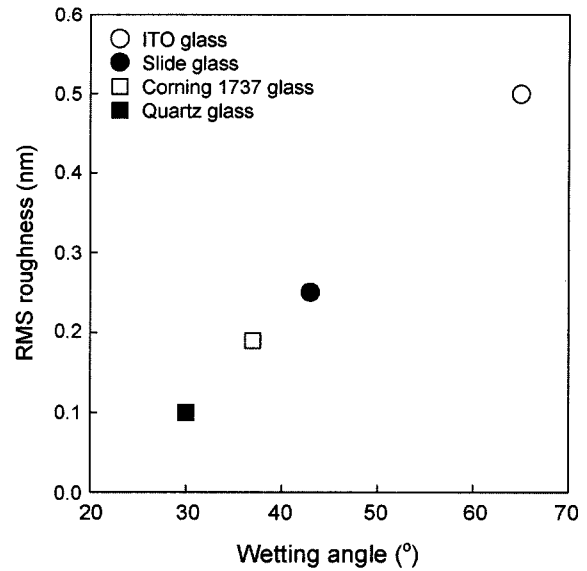


Fig. 3. RMS roughness vs. wetting angle for substrates.

Fig. 4는 4종류의 기판 위에 350 nm와 205 nm를 0.2~2.0 wt%까지 분말량을 변화시켜 광자결정을 형성시킨 시편의 반사율을 측정 후 각각의 기판 중에서 반사율 값이 가장 높게 나타나는 조건을 나타낸 것이다. 350 nm 입자크기를 사용한 경우, quartz glass 기판에서는 분말량이 0.4 wt%에서 반사율 값이 43%로 가장 높게 나타났으며, Corning 1737 glass에서는 0.8 wt%에서 45%, slide glass에서는 0.8 wt%에서 50%, ITO glass에서는 1.8 wt%로 분산시켜 코팅한 기판에서 56%로 가장 높은 반사율 값을 나타냈다.

입자크기가 205 nm로 작은 경우에도 350 nm 입자를 사용한 경우와 같은 경향으로 나타났으며 quartz glass 기판에서는 분말량이 0.2 wt%에서 반사율 값이 25%로 가장

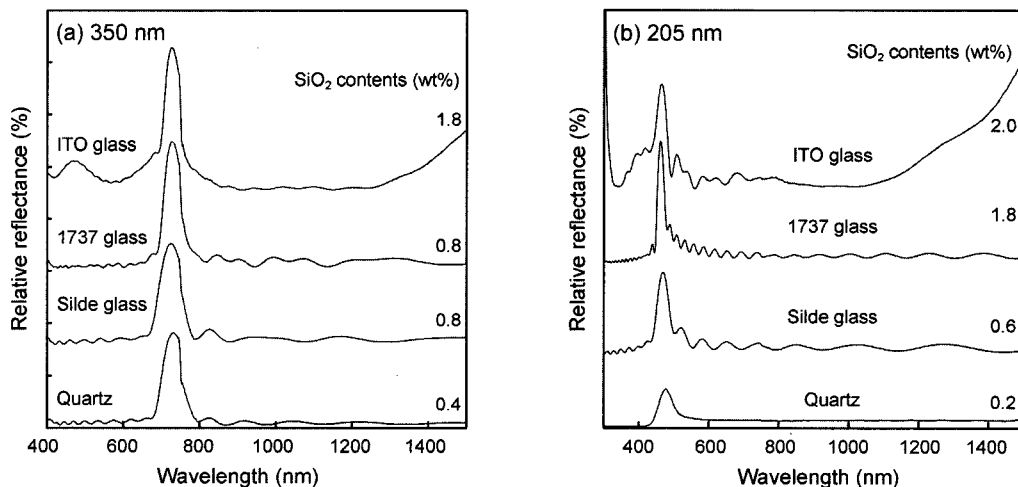


Fig. 4. Reflectance variations of self-assembled samples according to SiO₂ contents and type of substrates.

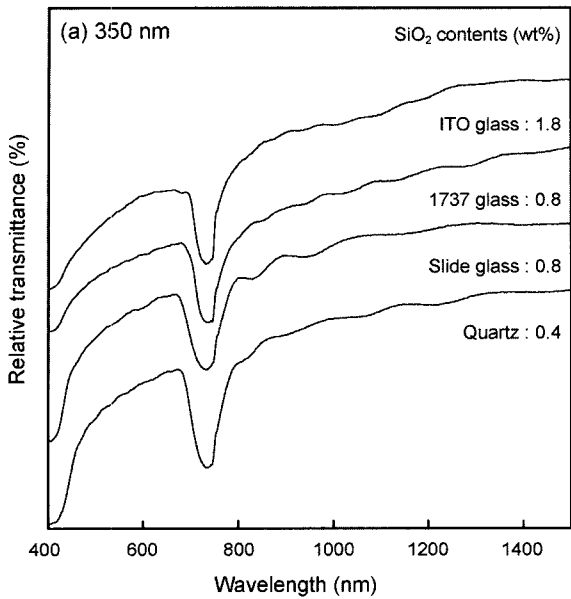


Fig. 5. Transmittance variations of self-assembled samples according to SiO₂ contents and type of substrates.

높게 나타났으며, Corning 1737 glass에서는 1.8 wt%에서 53%, slide glass에서는 0.6 wt%에서 37%, ITO glass에서는 2.0 wt%에서 반사율 값이 63%로 가장 높게 나타났다.

Fig. 5는 Fig. 4(a)의 반사율에 대한 투과율의 변화를 나타낸 것이다. 각각의 투과율의 반치폭은 ITO가 44 nm, Corning 1737 glass가 51 nm, slide glass가 67 nm, quartz가 68 nm로 접촉각이 큰 기판에서 작은 값을 나타냈다. 빛의 회절에 의해 나타나는 Fabry-Perot fringe 피크는 투과율 및 반사율 반치폭이 작고 접촉각이 큰 기판에서 피크의 폭이 작고 강하게 나타났다. 또한 입자가 205 nm로 작은 입자를 사용하여 광자결정을 형성시킨 시편에서 강하게 나타났다. Colvin 등⁶⁾은 같은 입자에서 두께가 두꺼울수록 Fabry-Perot fringe의 거리가 가깝고 이들의 최대피크들은 더 작아진다고 보고하였다. 본 실험에서도 Colvin 등의 주장과 일치하는 결과를 얻었으며 Fabry-Perot 피크의 강도가 우수하다는 것은 광자결정의 광특성이 우수하며 곧 결정특성이 우수하다는 것을 의미한다.

단분산 콜로이드 SiO₂ 나노 입자크기에 따른 광자결정에 의해 나타나는 광밴드갭 피크는 이론적인 Bragg 회절

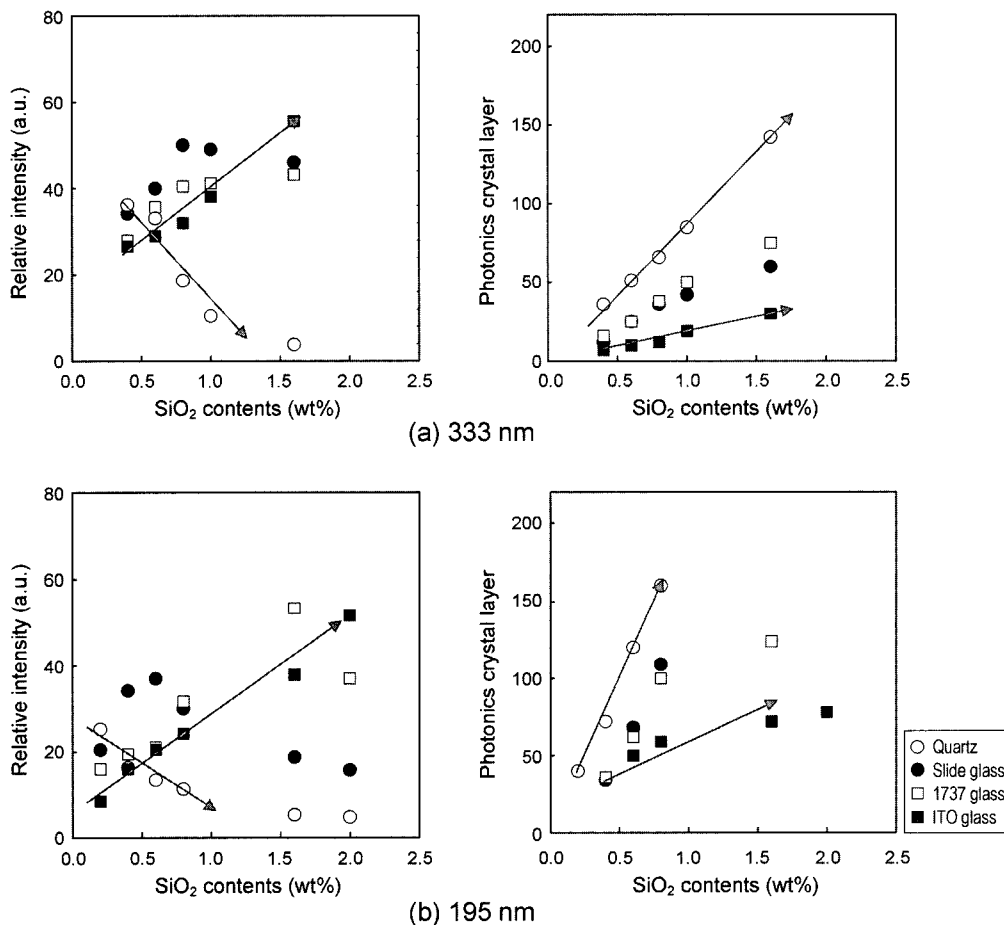


Fig. 6. Change of relative reflectance and the number of photonic crystal layer of photonic crystals according to SiO₂ contents and type of substrates.

식으로 구할 수 있다.¹⁸⁻²⁰⁾ 계산에 의하면 205 nm와 350 nm의 입자가 최대회절을 일으키는 파장은 448 nm와 765 nm으로 실험값과 잘 일치하고 있다.

Fig. 6은 분말량을 0.2~2.0 wt%까지 변화시켜 4종류의 기판 위에 광자결정을 형성시킨 후 광자결정 층수와 반사율을 그래프로 나타낸 것이다. 기판의 접촉각이 크고 입자가 작을수록 광자결정 층의 두께는 증가하였다. 입자 크기에 관계없이 광자결정의 두께가 40~50층 사이가 되면 반사율 강도가 증가하고 그 이상으로 층수가 증가하면 반사율 강도는 감소하였다. 따라서 입자크기에 따라 광자결정 층의 형성은 다르지만 quartz의 경우에는 0.3 wt%, slide glass의 경우에는 0.8 wt%, Corning 1737 glass의 경우에는 1.0 wt%, ITO glass의 경우에는 2.0 wt%의 분말을 분산시켰을 때 40~50층의 광자결정이 형성되었으며 반사율 값 또한 가장 높은 값을 나타내었다.

Fig. 7은 입자크기가 350 nm인 분말을 0.8 wt% 분산시켜 광자결정을 형성시킨 후 기판의 접촉각 변화에 따른 반사율과 광자결정 두께 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 접촉각이 30°인 quartz기판에서는 광자결정 두께가 66층이고, 반사율은 23%였고, 37°인 slide glass기판에서는 44층과 53%의 반사율을 보이고, 42°인 Corning 1737 glass에서는 30층과 42%의 반사율, 65°인 ITO glass에서는 12층과 30%의 반사율을 나타내었다. 이와 같이 동일한 조건에서 접촉각이 작을수록 광자결정 층의 두께는 증가하였고 광자결정 층수가 40층을 형성한 기판에서 가장 높은 반사율 값을 나타냈다. 따라서 사용되는 기판의 접촉각을 측정하면 광자결정 층의 두께와 그에 따른 광학적 특성도 예측할 수 있다.

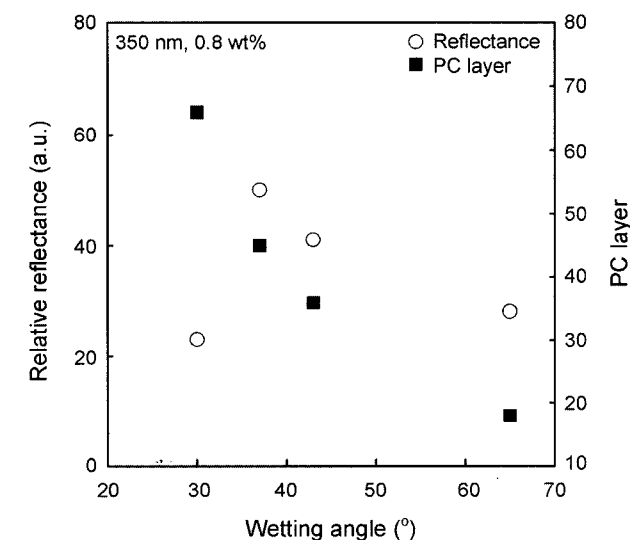


Fig. 7. Variation of relative reflectance intensity and the number of PC layer of coated samples according to the wetting angle.

4. 결 론

Stöber process법에 의해 제조된 단분산 구형 SiO₂ 나노분말을 사용하여 자기조립 방법으로 광자결정을 형성할 때 기판의 접촉각과 용액 중의 분말량이 광특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 광자결정을 형성하기 위하여 기판으로 사용된 quartz, Corning 1737 glass, slide glass, ITO glass 등의 접촉각은 quartz < Corning 1737 glass < slide glass < ITO glass 순서로 증가하였으며 표면 RMS 거칠기 값도 0.10, 0.19, 0.25, 0.499 nm로 증가하였다. 접촉각이 크다는 것은 액체의 표면장력이 크고 고체의 표면에너지와 젖음성이 작게 되어 입자의 부착이나 흡착도가 감소하게 된다. 동일한 조건에서 증발법에 의해 형성된 광자결정 층의 두께는 접촉각이 작을수록 증가하였다. 350 nm와 205 nm 입자크기를 사용하여 분말량을 0.2~2.0 wt%으로 변화시켜 형성된 광자결정 층은 기판과 관계없이 40~50층의 광자결정이 형성되었을 때 가장 광특성이 우수하였다. 또한 접촉각이 크고 입자크기가 작고 균일할수록 Fabry-Perot fringes 피크의 강도가 좋고 광자결정의 광특성이 우수하였다. 이러한 기판 접촉각 효과는 광자결정 층의 두께를 예측할 수 있을 뿐만 아니라 자기조립에 의해 광자결정을 형성시킬 때 공정을 제어할 수 있다는 장점으로 작용할 수 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, T. J. Gmitter, and R. M. Leung, "Photonic Band Structures: The Face-Centered-Cubic Case Employing Nonspherical Atoms," *Phys. Rev. Lett.*, **67** 2295-98 (1991).
4. T. F. Krauss and R. M. DelaRue, "Photonic Crystals in the Optical Regime-Past, Present and Future," *Prog. 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. 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).
7. 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).
8. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications," *Adv. Mater.*, **12** 693-713 (2000).
9. M. Holgado, G. Santamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cin-

- tas, H. Miguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, and C. Lopez, "Electrophoretic Deposition to Control Artificial Opal Growth," *Langmuir*, **15** 4701-04 (1999).
10. R. M. Amos, J. G. Rarity, P. R. Tapster, T. J. Shepherd, and S. C. Kitson, "Fabrication of Large-Area Face-Centered-cubic Hard-Sphere Colloidal Crystals by Shear Alignment," *Phys. Rev. E*, **61** 2929-35 (2000).
 11. J. H. Moon, S. Kim, G. R. Yi, Y. H. Lee, and S. M. Yang, "Fabrication of Ordered Macroporous Cylinders by Colloidal Templating in Microcapillaries," *Langmuir*, **20** 2033-35 (2004).
 12. Y. T. O, M. S. Kim, and D. C. Shin, "Effect of Heat-Treatment on the Optical Properties of Self-Assembled SiO₂ Photonic Crystals(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** 127-31 (2005).
 13. 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).
 14. 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).
 15. K. S. Kim and W. S. Kim, "Study on Nucleation and Growth Rates of SiO₂ Particles in the Supersaturation Solution Produced by TEOS," *HWAK KONGHAK*, **37** 56-63 (1999).
 16. H. Ko, H. W. Lee, J. S. Kim, and J. H. Moon, "Process Development of Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Colloidal Particles(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** 981-87 (2002).
 17. M. S. Kim, S. J. Hong, Y. T. O, B. G. Lee, and D. C. Shin, "Optical Properties of a SiO₂ Photonic Crystal Layer Fabricated by Seeded Growth of Spherical Nanoparticle," *The 21th Korea-Japan International Seminar on Ceramics*, 387 (2004).
 18. Y. H. Ye, S. Badilescu, and V. V. Truong, "Large-Scale Ordered Macroporous SiO₂ Thin Films by a Template-Directed Method," *Appl. Phys. Lett.*, **81** 613-18 (2002).
 19. 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).
 20. H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vazquez, and R. Mayoral, "Photonic Crystal Properties of Packed Submicrometric SiO₂ Spheres," *Appl. Phys. Lett.*, **71** 1148-50 (1997).