

Bragg 구조를 갖는 Polystyrene 박막필름의 제조방법과 그들의 광학적 특성 조사

조성동[†]

Preparation of Polystyrene Thin Films Containing Bragg Structure and Investigation of Their Photonic Characteristics

Sungdong Cho[†]

Abstract

Polystyrene thin films containing Bragg structures have been successfully obtained by the removal of DBR porous silicon films from the DBR structured porous silicon/polystyrene composite film in HF/H₂O mixture solution and by replicating the nano-structures of porous silicon containing Bragg structure. Polystyrene thin films containing Bragg structures displayed unique optical reflection resonances in optical reflection spectrum. This optical reflection band was resulted from the interference of reflection wavelength at Bragg structure of polystyrene thin films. The wavelength of reflection resonances could be modified by the change of Bragg structure of the master. Polystyrene thin films containing Bragg structures were flexible and maintained their optical characteristics upon bending. The Polystyrene thin films replicate the photonic features and the nanostructure of the master.

Key words : Bragg, Polystyrene, Reflections, Films

1. 서 론

Photonic band gap 소재는 Yablonovitch와^[1] John이^[2] 광결정(photonic crystal)에 의한 발광과 빛의 조절 및 광가둠(light confinement) 등에 대한 아이디어를 소개 하면서부터 매우 흥미있는 분야로 발전하기 시작했다. 광특성은 소재의 서로 다른 굴절률을 주기적으로 변화 시켜서 일차원, 이차원 또는 삼차원으로 만들 수 있다. 한 방향에서의 광가둠은 서로 다른 굴절률을 가진 재료를 층으로 배열하여 이를 수 있다. 예를 들어 이차원 배열은 드릴로 구멍을 낸 소재나 육각형의 높은 굴절률을 갖는 실린더 기둥들을 배열하고 photolithography 기술을 사용해서 이를 수 있다.^[3]

삼차원의 광결정을 만드는 방법은 크게 두 가지가 개념이 있는데 그 첫째로 반도체 공정으로부터 알려진

기술이다. 이런 방법으로 만들어진 삼차원 구조는 적외선을 다루는데만 이용된다. Yablonovitch는 이런 개념을 소위 “yablonivites”라 불리는 실린더 형태로 뚫린 소재에 적용하였다.^[4] 다른 방법으로는 “woodpile”구조라 불리는 것으로 wafer-fusion과 laser-beam을 이용하는 방법으로 최근 실리콘으로부터 woodpile 구조를 이용하여 완벽한 근적외선 파장의 photonic band gap을 구현하였다.^[5,6]

두 번째 방법으로는 나노미터 크기의 입자를 자기조립하는 방법이다.^[7] 이 경우 삼차원의 광결정은 콜로이드의 결정에 의하여 만들 수 있다. 만일 그입자들이 단일 분포도를 갖는다면 인공 opal처럼 cubic closest packed 결정을 형성한다. 인공 opal은 가시영역의 빛을 반사한다. 이들은 silica나^[8] polystyrene 고분자,^[9] 다른 탄화수소를 주사슬로 하는 고분자로,^[10] 만들 수 있다. 최근에는 poly(methyl methacrylate) (PMMA) 콜로이드를 이용하여 고분자 opal 필름을 만든 것도 보고된 바 있다.^[11]

앞에서 서술한 고분자 광결정들은 고분자 bead를 이용하여 만든 것으로 그 광학적 특성인 반사피크의 반

조선대학교 화학과 (Department of Chemistry, Chosun University, Gwangju, 501-759, South Korea)

[†]Corresponding author: sdcho@chosun.ac.kr
(Received : September 3, 2010, Revised : September 17, 2010,
Accepted : September 27, 2010)

치폭(full width at half maximum, FWHM)이 매우 크다는 단점이 있다. 본 논문에서는 이를 극복하기 위해 새로운 방법으로 반치폭이 보다 적은 고분자 광결정을 다공성 실리콘을 이용하여 만드는 방법과 그 광학적 특성을 보고하였다. 다공성 실리콘(porous Silicon, PSi)은 30년 전에 Uhlir와 Turner^[12,13]에 의해서 합성되어 졌고, 1990년대에는 L. T. Canham^[14]에 의해 발광 특성이 발견되었다. 단결정 실리콘 웨이퍼에 hydrofluoric acid를 용매로 사용하여 양극으로 일정한 전류를 주게 되면 표면에 수십에서 수백 마이크로 크기의 기공들이 생겨나게 되며, 이 때 나노크기의 기공들은 흘러주는 전류의 세기와 형태, 사용하는 용매의 부피비, 실리콘 웨이퍼에 첨가된 불순물의 양에 따라 달라진다. 이렇게 합성된 다공성 실리콘은 매우 좋은 반사성을 가지고 있어 전자 산업 분야에서 그 응용 가능성이 높은 물질로 인식, 많은 연구가 진행되어지고 있다. 또한, 다공성 실리콘의 독특한 가시광 영역에서 빛을 발산하는 현상이 발견되면서 발광소자로서의 개발도 활발하게 연구되어 지고 있다.^[15-19] 이러한 광학적 특징을 갖는 다공성 실리콘은 넓은 표면적을 가지고 있으며, 그 표면을 화학적으로 처리가 용이하다.^[20-22] 또한 기공을 이용한 굴절률의 변화에 따른 광학적 신호를 이용하여 생물학적, 화학적인 센서로서 이용이 가능하며 낮은 가격과 낮은 소비전력, 상온에서 실험이 가능한 이점을 가지고 있어 많은 관심을 받고 있다.^[23] 하지만 다공성 실리콘은 전자연마(electrochemical) 작업을 통해 얻은 필름은 공기 중에서 쉽게 깨지는 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 고분자 복합체로 만들면 유연적이고 탄력적인 상태가 되어 다루기가 매우 쉬워진다.^[24-25] 하지만 고분자 복합체 필름은 실리콘 금속의 존재 때문에 생물학적인 센서로서 사용이 부적합하다. 그리하여 우리는 이러한 단점을 보완하기 위해 다공성 실리콘을 모체로 하여 음의 구조를 갖는 광결정 고분자를 제작하였다. 제작된 광결정 고분자는 DBR 다공성 실리콘의 구조를 가지고 있을 뿐만 아니라 특정한 파장영역에서 광반사성을 가지고 있고 현재 개발된 발광성 고분자보다 매우 작은 반치폭을 가지고 있어 센서로서 이용 가치가 매우 높을 것으로 기대된다.

2. 실험

2.1. Bragg 구조를 갖는 다공성 실리콘 주물의 합성

DBR(Distributed Bragg reflector)을 이용한 다공성 실리콘의 합성 방법은 순수한 p++- type의 실리콘 웨이퍼(B doped)를 galvanostat (Keithley 2420)을 사용

하여 사각파의 전류를 흘려주어 전기화학적 식각방법을 통해 합성된다. 일정한 패턴의 기공(pore)과 깊이(depth)를 갖는 다공성 실리콘을 합성하기 위한 식각 용매로는 hydro fluoric acid (48% by weight: Aldrich Chemicals)와 ethanol (Aldrich Chemicals)을 3:1의 부피비로 혼합하여 사용하였으며 전류를 걸어주는 방식은 높은 전류와 낮은 전류를 사각파로 교대로 걸어 주었다. 흘려준 전류는 5 mA·cm⁻²에 90초, 50 mA·cm⁻²에 3초를 주었으며 30번 반복하여 수행하였다. 또한 전극으로는 양극은 알루미늄을 음극으로는 백금을 사용했으며, 이 모든 공정은 Teflon cell에서 수행하였다. 식각 후에는 ethanol과 아르곤 가스를 이용하여 세척하였다.

2.2. Bragg 구조를 갖는 다공성 실리콘 필름의 제작

분리된 DBR 다공성 실리콘 film을 열적 산화시키기 위해 furnace (Thermolyne F627030)을 이용하여 400°C에서 약 3시간 동안 넣어둔다. 산화된 다공성 실리콘 필름에 고분자를 casting 시킨다. 고분자는 polystyrene (Aldrich, Mw = 280,000) 7.44 g을 Toluene (Fisher Scientific) 20 mL에 녹인 중량비 30%을 사용하였다. Casting한 복합체 필름을 약 80°C 이하의 온도에서 20분간 열처리 작업을 수행한다. 그 후, HF : EtOH = 1:5 부피비로 혼합된 용액에 복합체 필름을 20분간 넣어 두면 DBR 다공성 실리콘 필름 부분이 제거된다. 제거되고 남아 있는 부분이 광결정 고분자 필름이다.

2.3. 광학측정기계와 데이터 수집

합성된 DBR 다공성 실리콘과 광결정 고분자의 반사스펙트럼을 측정하기 위해 tungsten - halogen lamp와 optical microscope가 장착된 Ocean Optics USB-2000 charge-coupled device spectrometer를 사용하였다. 다공성 실리콘의 열적 산화상태를 확인하기 위해 FT-IR (Nicolet 5700)을 사용 하였고 다공성 실리콘 필름의 제거 여부를 확인하기 위해 X-ray diffractometer (XRD, D/MAX-3C, Rigaku Co.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

다공성 실리콘은 기공이 수직으로 실리콘 웨이퍼 단면을 따라 형성되기 때문에 아주 훌륭한 주형으로 이용될 수 있다. 더 나아가 Bragg 구조를 다공성 실리콘은 그 깊이에 따라 서로 다른 굴절률이 층을 이루어 존재하는 실리콘 광결정으로 이를 주물로 하였을 경우 좋은 고분자 광결정을 제작할 수 있을 것으로 사료된

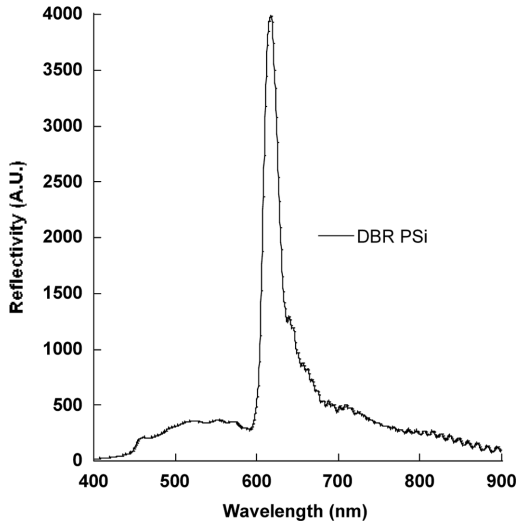


그림 1. 618 nm에서 반사피크를 보여주는 DBR 다공성 실리콘의 반사 스펙트럼.
Fig. 1. Reflection spectrum of DBR porous silicon showing reflection resonance at 618 nm.

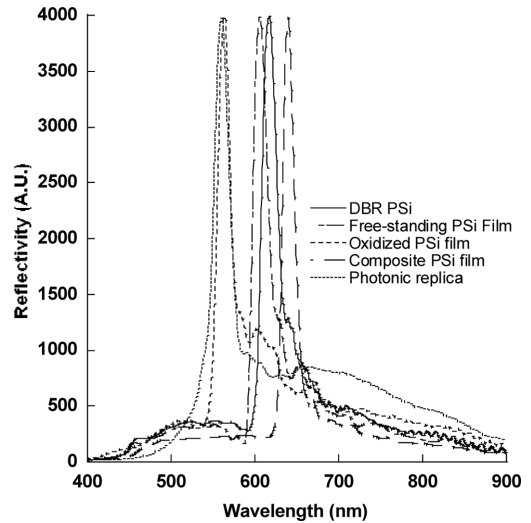


그림 2. 각각의 과정에서 관찰된 필름들의 반사 스펙트럼.
Fig. 2. Reflection spectra of films obtained from each preparation step.

다. 앞서 언급한 실험에 따라 전기화학적 식각을 통해 합성된 DBR 다공성 실리콘은 특정된 파장영역의 빛만 반사하는 스펙트럼을 나타낸다. 합성된 DBR 다공성 실리콘은 그림 1에서 보는 것과 같이 618 nm에서 최대 반사 피크를 나타내고 있으며 반치폭은 23 nm의 값을 가진다.

Bragg 구조를 갖는 다공성 실리콘을 주물로 사용하기 위해서는 실리콘 웨이퍼로부터 필름상태로 분리하는 작업이 필요하다. 이를 이루기 위하여 전자연마를 이용하여 분리한다. 분리된 다공성 필름은 약 400°C에서 다공성 실리콘 필름을 산화시켜 다공성 실리카 필름으로 만든다. 다음 과정으로는 polystyrene 고분자를 유기용매에 녹여 다공성 실리카 필름위에 코팅을 하여 건조시켜 다공성 실리카/고분자 복합체 필름을 제조한다. 건조된 다공성 실리카/고분자 복합체 필름을 HF 용액에 넣어 주물로 사용되었던 실리카 성분을 제거하면 Bragg 구조를 갖는 광결정 고분자 필름을 얻을 수 있다. 그림 2는 앞에서 서술한 각각의 과정에서 얻어진 필름들의 광학적 특성을 조사하기 위하여 얻은 반사 스펙트럼들이다. 분리된 다공성 실리콘 필름은 (free-standing porous silicon film) 전자연마를 하는 과정에서 전기화학적 식각의 영향을 받아 약 11 nm 정도 단파장으로 이동하는 것을 확인하였다. 다음으로 열적 산화를 해주었던 결과는 실리콘 금속이 SiO₂로 산화되어 pore안의 밀도가 감소하면서 굴절률이 감소하였기 때

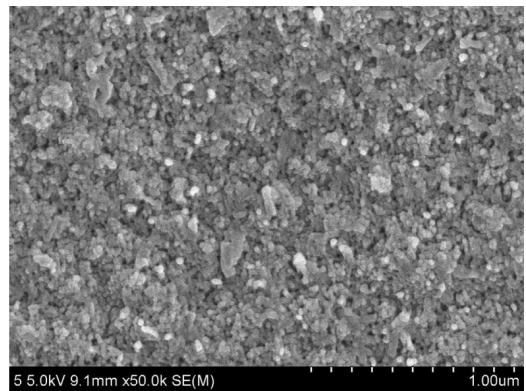


그림 3. Bragg 구조를 갖는 광결정 고분자 필름 표면의 FE-SEM 사진.
Fig. 3. FE-SEM image of photonic crystal polymer film having Bragg structure.

문에 단파장으로 약 43 nm 정도 이동하여 564 nm에서 그 반사피크를 확인하였다. 산화를 하는 이유는 고분자로 casting 시킨 후 다공성 실리카 필름의 제거하기 위함이다. 다공성 실리카/고분자 복합체 필름은 산화된 다공성 실리카 필름의 표면에 polystyrene을 casting 한 결과로 공기로 채워져 있는 pore에 고분자가 차 들어감으로서 밀도는 증가하고 굴절률이 증가되어 장파장으로 약 76 nm 정도 이동하여 640 nm에서 반사피크가 관찰되었다. 고분자 필름으로 채워져 있는 다공성 실리카/고분자 복합체 필름에 HF용매를 이용

하여 실리카 필름을 제거하면 Bragg 구조를 갖는 고분자만 남게 된다. 필름이 차지하고 있던 공간이 제거됨으로서 밀도가 증가하고 굴절률이 감소함으로서 단파장으로 79 nm 이동하여 산화된 다공성 실리카와 같은 561 nm에서 반사스펙트럼을 확인하였다.

Bragg 구조를 갖는 광결정 고분자의 표면 구조를 알아보기 위해 FE-SEM을 이용하여 표면 사진을 측정하여 그림 3에 나타내었다. 그림 3을 보면 고분자 필름 표면에 일정하게 기공이 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 고분자 마이크로 bead와 같은 알갱이들이 chacha하게 쌓여있는 구조를 하고 있음을 확인 하였다. 이 구조는 앞에서 bead를 이용하여 얻은 광결정 고분자 필름과 유사하였다.

4. 결 론

Bragg 구조를 갖는 다공성 실리콘을 주물로 이용하여 광결정 고분자 필름을 제작하였다. 제작된 광결정 고분자 필름은 다공성 실리콘이 가지고 있는 Bragg 구조를 가지고 있으며 광학적 정보 또한 그대로 가지고 있었다. 고분자의 종류를 다르게 사용하면 특정한 센서로 응용될 것이라 예상할 수 있다. 또한 생체친화적인 고분자를 이용할 경우 약물전달체로의 응용도 가능할 것이라 기대된다.

참고문헌

[1] E. Yablonovitch, "Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics", Phys. Rev. Lett. Vol. 58, p. 2059, 1987.

[2] S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices", Phys. Rev. Lett. Vol. 58, p. 2486, 1987.

[3] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. J. Gösele, "Hexagonal pore arrays with a 50?420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina", Appl. Phys. Vol. 84, 6023, 1998.

[4] E. Yablonovitch, "Photonic Crystals", J. Mod. Opt. Vol. 41, p. 173, 1994.

[5] S. Y. Lin, J. G. Fleming, D. L. Hetherington, B. K. Smith, R. Biswas, K. M. Ho, M. M. Sigalas, W. Zubrzycki, and S. R. Kurtz, Bur, "A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths", J. Nature Vol. 394, p. 251, 1998.

[6] S. Noda, K. Tomoda, N. Yamamoto, and A. Chutinan, "Full Three-Dimensional Photonic Bandgap Crystals at Near-Infrared Wavelengths", Science

Vol. 289, p. 604, 2000.

[7] Y. Xia, B. Gates, and Z.-Y. Li, "Self-Assembly Approaches to Three-Dimensional Photonic Crystals", Adv. Mater. Vol. 13, p. 409, 2001.

[8] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range", J. Colloid Interface Sci. Vol. 26, p. 62, 1968.

[9] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottewill, "Preparation and characterization of monodisperse polystyrene latexes: III. Preparation without added surface active agents", Colloid Polym. Sci. Vol. 252, p. 464, 1974.

[10] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, "Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications", Adv. Mater. Vol. 12, p. 693, 2000.

[11] M. Müller, R. Zentel, T. Maka, S. G. Romanov, and C. M. Sotomayor-Torres, "Cholesteric phases and films from cellulose derivatives", Chem. Mater. Vol. 12, p. 2508, 2000.

[12] A.Uhlir, "Electrolytic shaping of germanium and silicon", Bell syst. Tech. J. Vol. 35. p. 333, 1956.

[13] D. R. Turner, "Electroplishing silicon in hydrofluoric acid solution", J. Electrochem. Soc., Vol. 105, p. 402, 1958.

[14] M. I. J Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis, and J. D. Benjamin, "Microstructure and formation mechanism of porous silicon", Appl. phys. Lett., Vol. 46(1), p. 86, 1985.

[15] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", Appl. Phys. Lett., Vol. 57(10), p. 1046, 1990.

[16] A. G. Cullis and L. T. Canham, "Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystal-line silicon", nature, Vol. 353, p. 335, 1991.

[17] C. Tsai, K. H. Li, D. S. Kinosky, R. Z. Qian, T. C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, "Correlation between silicon hydride species and the photoluminescence intensity of porous silicon", Appl. Phys. Lett, Vol. 60(14), p. 1700, 1992.

[18] C. Tsai, K. H. Li, J. Sarathy, S. Shih, J. C. Campbell, B. K. Hance, and J. M. White, "Thermal treatment studies of the photoluminescence spectra of porous silicon boiled in water", J. Appl. Phys. Vol. 72(8), p. 3816, 1992.

[19] K. H. Li, C. Tsai, S. Shih, T. Hsu, D. L. Kwong, and J. C. Campbell, "The photoluminescence spectra of porous silicon boiled in water", J. Appl. Phys, Vol. 72(8), p. 3816, 1992.

- [20] R. Herino, "Properties of Porous Silicon", Short Run Press, London, p. 89, 1997.
- [21] V. S. -Y. Lin, K. Motesharei, K. -P. S. Dancil, M. J. Sailor, M. R. Ghadiri, "A porous silicon-based optical interferometric biosensor", *Science*, Vol. 278, p. 840, 1997.
- [22] K. -P. S. Dancil, D. P. Greiner, M. J. Sailor, "A porous silicon optical biosensor: Detection of reversible binding of IgG to a protein A-modified surface", *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 121, p. 7925, 1999.
- [23] G. Garcia Salgado. T. Diaz Becerril, H. Juarez Santiesteban, and E. Rosendo Andres, "Porous silicon organic vapor sensor", *optmat.* Vol. 29, p. 51, 2006.
- [24] Y. Y. Li, V. S. Kollengode, M. J. Sailor, "Porous silicon / Polymer Nanocomposite photonic crystals formed by Microdroplet Patterning", *Adv. Mater.* Vol. 17, p. 1249, 2005.
- [25] Y. -D. Koh, J. -H. Kim, J. -S. Park, S. -G. Kim, D. -S. Kim, S. -D. Cho, H. -L. Sohn, "1-D photonic crystals of free-standing DBR PSi for sensing and drug delivery applications", *J. of the Korean Sensors Society*, vol. 15, no. 6, p. 391, 2006.
- [23] G. Garcia Salgado. T. Diaz Becerril, H. Juarez San-