CLEAN TECHNOLOGY, Vol. 18, No. 1, March 2012, pp. 38~42

청정소재제품기술

초임계 증착법을 통한 실리카와 타이타니아 역 오팔의 제조

유혜민, 임종성*

서강대학교 화공생명공학과
121-742 서울시 마포구 신수동 1번지

(2011년 10월 28일 접수; 2011년 12월 19일 수정본 접수; 2011년 12월 19일 채택)

Fabrication of Silica and Titania Inverse Opals via Supercritical Deposition

Hye Min Yu, and Jong Sung Lim*

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University
1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received for review October 28, 2011; Revision received December 19, 2011; Accepted December 19, 2011)

요 약

정보 전달의 수단으로의 빛을 제어하는 기술에 대한 연구가 활발한 가운데, 최근 가장 각광 받고 있는 것이 광결정(Photonic crystals)을 갖는 물질이다. 이를 합성하는 다양한 방법 중에서 초임계 증착법(Supercritical deposition)을 사용하면, 복잡한 내부 구조물까지의 반응물의 침투가 용이하여 신속하고 효율적인 공정이 가능하다. 본 논문에서는 비독성, 비인화성 등으로 친환경 초임계 용매인 초임계 이산화탄소(Supercritical carbon dioxide) 분위기 하에서 고분자 콜로이드 주형에 금속 알콕사이드를 코팅하는 방법으로 매크로 기공을 갖는 역 오팔(Inverse opals) 구조물을 합성하였다. 반응온도와 압력은 40 ℃와 80 bar로 고정하였으며, 반응 시간과 반응물의 비율을 조절하여 역 오팔의 구조의 변화를 살펴보았다. 실험에는 금속 알콕사이드로써 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)와 Titanium (IV) isopropoxide (TTIP)가 사용되었으며, 각각을 통하여 실리카와 타이타니아 역 오팔을 합성할 수 있었다.

주제어 : 초임계 증착법, 초임계 이산화탄소, 역 오팔, 실리카, 타이타니아

Abstract : Photonic crystals (PCs) are highly ordered porous materials which have been much attention because of its potential for controlling the light sauces. There are many methods for synthesizing this kind of materials among them we chose the supercritical deposition. With this method the reactants can easily infiltrate into the complex structure. In this paper, supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) was used as a reaction medium, which is known as a sustainable solvent due to its nontoxic and noninflammable characteristics. We coated the colloidal template with metal alkoxide by using $scCO_2$ and then obtained macro-porous inverse opals. The reaction was carried out at 40 ℃ and 80 bar. We synthesized two different inverse opals which called silica and titania inverse opals by use of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and titanium isopropoxide (TTIP) as a precursor, respectively.

Keywords : Supercritical deposition, Supercritical carbon dioxide, Inverse opals, Silica, Titania

1. 서 론

첨단 정보 산업의 눈부신 발전이 이루어지고 있는 현재, 더 빠르게 더 많은 정보를 효율적으로 전달하기 위해 다양한 광전소자(Photoelectronic device)의 개발에 대한 연구가 활발하다. 이는 정보전달의 궁극적인 수단으로서 여겨지고 있는 빛을 제어하는 기술이 미래의 핵심 기술임을 보여준다. 다양한 소재 중에서 최근 가장 주목 받고 있는 것이 미시적 공간에서 광자를 자유롭게 제어할 수 있는 광결정(Photonic Crystals)을 갖는 물질이다[1]. 특정파장영역대의 빛을 선택적으로 투과하거나 반사시킬 수 있는 광결정의 성질을 이용하면, 빛을 완전히 가두거나 진행방향을 조절할 수 있기 때문에 광섬유, 광도파로, 광집적회로, 광촉매, 광학 센서 등 빛을 이용하는 거의 모든 분야에서 응용이 가능하다[1-3]. 빛의 파장 크기 수준의 주기로 굴절률이 반복되는 결정구조는 이러한 성질을 가질 수 있으며, 3차원 콜로이드 구조체가 가장 기본적이며 연구에 주로 응용되는 물질이다[4]. 또한, 콜로이드 구조체의 기공을 굴절률이 큰 물질로 채워 역전시킨(Inverted) 형태의 다공체, 즉 역 오팔(Inverse opals) 역시 광결정을 가진 물질로 밝혀져 그 합성에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로 다공체의 기공의 직경에 따라서 2 nm 보다 작은 경우는 마이

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: limjs@sogang.ac.kr

크로, 2~5 nm이면 메조, 50 nm 이상이면 매크로 기공으로 분류하는데[5], 본 연구진에서는 매크로 기공을 갖는 역 오팔의 제조에 대한 실험을 하였다.

역 오팔을 합성하는 방법에는 졸-겔법(sol-gel method), 원자층 증착법(Atomic layer deposition), 화학 기상 증착법(Chemical vapor deposition), 졸-겔법(Sol-gel method), 전기화학적 증착법(Electrochemical deposition), 초임계 증착법(Supercritical deposition) 등이 있는데[6,7], 그 중에서 본 연구에서는 초임계 증착법이 사용되었다.

초임계 유체는 액체와 기체의 중간적인 성질을 갖기 때문에, 일반적인 액상을 통한 반응보다 구조체 내부로의 확산에 용이하다. 다양한 유체 중에서 초임계 이산화탄소(Supercritical carbon dioxide)는 낮은 임계온도와 압력 조건(T_c=31 ℃, P_c= 73.8 bar)[8]을 가지며 표면장력이 거의 없으며 적은 점도와 높은 확산계수를 갖는다는 점에서 가장 흔히 쓰이는 용매이다. 또한, 다양한 산업활동에서 부가적으로 발생되는 이산화탄소를 회수하여 용매로 사용할 수 있다는 점과, 적은 비용, 비독성, 비인화성 용매라는 점에서 이를 사용한 합성법은 지속가능하며 청정한 기술이라고 할 수 있다[9].

본 논문에서도 초임계 이산화탄소가 반응 유체로써 사용되었으며, 이에 용해력을 갖는 금속 알콕사이드[10]를 전구체로 사용한 역 오팔의 합성에 대한 내용을 다루고 있다. 주형으로는 고분자 콜로이드가 사용되었으며, 두 가지 금속 알콕사이드를 초임계 이산화탄소에 용해시켜 실리카와 타이타니아 역 오팔을 제조하였다.

2. 실 험

2.1. 재 료

주형이 되는 고분자 기판을 만들기 위해 직경이 1 μm인 폴리스타이렌(Polystyrene, PS) 콜로이드 용액(Aldrich, 99%)을 구입하였으며, 반응 유체로써 이산화탄소(동아가스, 99.5%)를 사용하였다. 최종적으로 얻고자 하는 역 오팔의 성분에 따라 실리카 전구체로 tetraethyl orthosilicate (TEOS, Aldrich, 90%)가, 타이타니아 전구체로는 titanium (IV) isopropoxide (TTIP) (Aldrich, 97%)가 사용되었다. 또한, 증류수와 에탄올(Dae Jung, 94.0%)이 함께 사용되었다.

2.2. 실험 장치

실험에 쓰인 장치의 개략도를 Figure 1에 나타내었다. 본 실험에서는 Batch type의 Air Bath가 사용되었으며 Air Bath의 온도를 조절하여, 간접적으로 내부 Vessel의 온도 조건을 설정할 수 있도록 하였다. 실제로 반응이 이루어지는 곳은 Vessel이며, needle valve를 통해 이산화탄소가 내부로 주입된다. 이 때, 이산화탄소는 냉각기와 순환펌프에 의해서 고압의 액체 상태로 운반되어 라인을 타고 내부에 이르게 된다. 원하는 압력에 이른 후에는 밸브를 잠가 일정 압력 조건을 유지시킬 수 있다. 반응이 끝난 후에는 Vent line을 따라서 반응 기체를 제거할 수 있으며, 샘플의 소결 작업은 전기로(furnace)를 사용하였다.

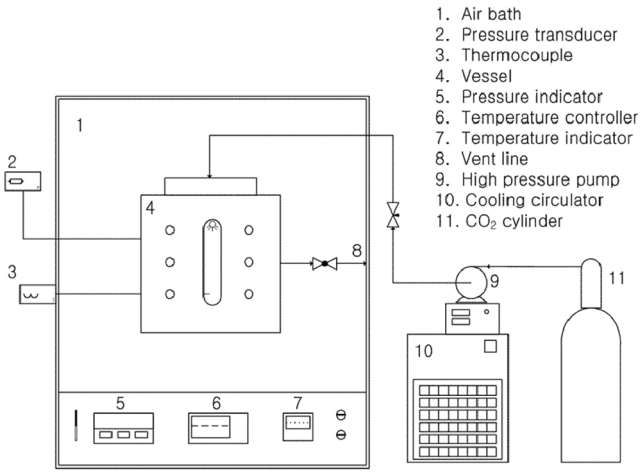

Figure 1. A schematic diagram of apparatus for fabricating inverse opals in $scCO_2$.

샘플의 표면 분석을 위해서는 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI S-4800)이 사용되었다. 또한, 실험을 통해 합성된 역 오팔의 결합 특성은 FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, FTS-60, BIO-RAD)을 사용하여 측정하였다.

2.3. 실험 방법

먼저, 1 μm의 직경을 갖는 PS 콜로이드 용액을 유리판 또는 웨이퍼(wafer) 위에 코팅한 후 건조를 시켜 PS 기판을 준비한다. 반응기를 실험하고자 하는 온도로 맞춘 후, 유리 바이알에 반응에 필요한 물질들을 넣어서 준비한다. 실리카 역 오팔의 제조를 위해서는 PS 기판, TEOS 용액, 증류수를 각각의 바이알에 넣어야 하며, 타이타니아 역 오팔의 경우에는 PS 기판, TTIP 용액, 에탄올을 담아서 준비한다. 이렇게 각각의 실험에 맞게 준비한 반응물들을 셀 안에 넣어주고 실험 온도를 확인한 후, 실험하고자 하는 압력에 이를 때까지 이산화탄소를 주입하여 원하는 코팅 시간만큼 온도와 압력 조건을 유지시켜 준다. 본 실험에서는 40 ℃, 80 bar에서 코팅반응을 진행하였으며, 이는 선행연구로 진행된 PS 기판의 안정성[11]에 부합하는 조건이다.

반응이 모두 끝난 후에 이산화탄소는 needle valve를 통해 손쉽게 제거되며, 금속 알콕사이드 전구체로 코팅된 기판을 전기로에서 소결함으로써 역 오팔 구조를 얻을 수 있었다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 연구는 기존의 상온, 상압에서 이루어지는 액상 코팅방법과 달리, 초임계 조건 하에서 코팅 반응이 진행된다. 주형으로 사용되는 PS는 고분자 물질로, 온도와 압력에 따른 물성의 변화가 수반될 수 있다. 초임계 이산화탄소가 고분자 물질 내에 들어가면서 내부에서 부풀림 현상이 일어날 수 있으며, 그에 따른 유리전이온도의 감소 등으로 인한 구조의 변화가 생길 수 있다[12,13]. 그렇기 때문에 본 실험에 앞서서 PS 기판의 안정성

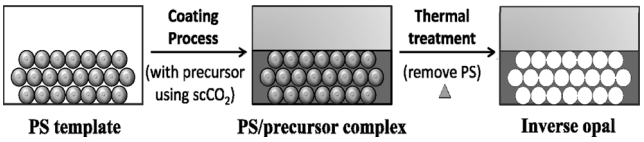

Figure 2. The fabricating process for inverse opals in $scCO_2$.

평가가 필요한데, 이는 선행연구에 의해서 이루어졌다. 선행연구에서 얻어진 결과는 40 ℃, 80 bar, 30분 정도까지는 PS 주형이 원형에 가까운 형태를 유지할 수 있음을 보여준다[11]. 이 결과를 바탕으로 본 연구에서는 온도와 압력의 조건을 40 ℃와 80 bar로 고정하고 코팅이 이루어지는 시간을 변수로 두어 역 오팔의 합성 반응을 진행하였다. 또한, 전체적인 역 오팔 합성의 과정을 Figure 2에 간략하게 나타내었다.

3.1. 실리카 역 오팔

초임계 이산화탄소 분위기 하에서 역 오팔의 제조에서 가장 중요한 요인 중의 하나는 전구체가 분해되어 기판에 코팅되는 시간이다. 반응 시간이 길어질수록 코팅이 두껍게 될 것으로 예상하고 실험을 진행하였다. 실리카 역 오팔을 합성하기 위한 반응 조건으로는 40 ℃와 80 bar에서 반응 시간(20분, 30분, 1시간, 2시간)을 조절하여 실험을 하였으며, 그 중에서 가장 좋은 결과를 보인 20분 동안 반응하여 얻어진 결과물을 Figure 3에 나타내었다.

먼저 Figure 3(a)에서 볼 수 있듯이 PS 기판은 면심입방구조(face centered cubic) 로 구형의 입자가 규칙적으로 정렬이 되어 있다. 반응기 안에서 초임계 이산화탄소에 용해된 실리카 전구체와 증류수가 균일하게 섞여서 PS 구조의 비어있는 틈새(void)로 침투하게 된다. 이렇게 빈 공간에 침투한 전구체와 증류수는 PS 입자 표면에서 서로 반응하게 되고, 일정 시간이 지난 후 반응기의 밸브를 통해 반응 용매인 이산화탄소

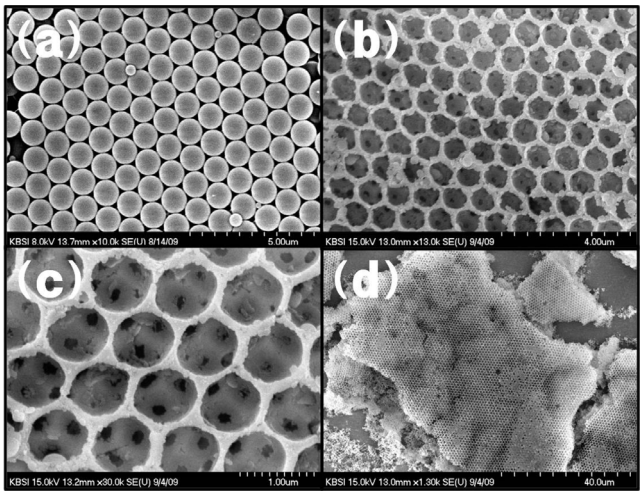

Figure 3. SEM images of the (a) polystyrene template and (b-d) silica inverse opals obtained at 40 ℃, 80 bar with reaction time of 20 min (shown with different magnifications: (b) 13.0 k, (c) 30.0 k, (d) 1.3 k).

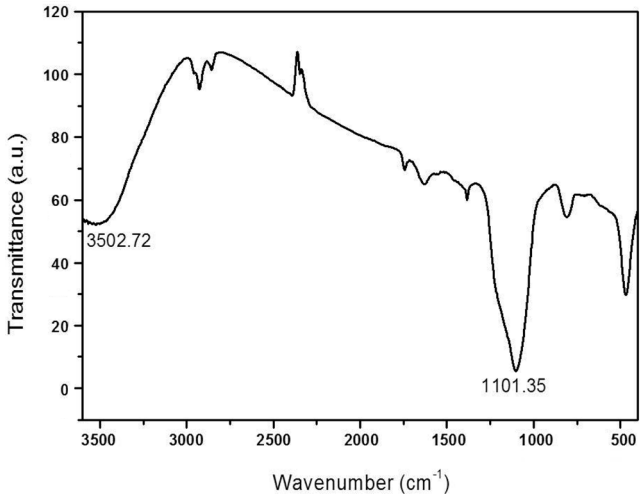

Figure 4. FT-IR spectrum of silica Inverse opals synthesized by using $scCO_2$.

와 부산물들을 제거해주면 기판에는 실리카 전구체와 PS의 복합체가 남게 된다. 이것을 500 ℃에서 1시간 동안 소결하여 얻어진 결과물이 실리카 역 오팔이며, Figure 3(b, c, d)의 SEM 사진을 통해 그 구조를 볼 수 있다. Figure 3(c)는 높은 배율로 역 오팔 구조를 살펴본 사진으로, 주형 입자가 가지고 있던 구형이 잘 유지되었음을 보여준다. 사진에서 보이는 구형 입자의 사이로 보이는 검은 빈 공간은 입자와 입자간의 연결 지점(neck)으로, 이를 통해 초임계 이산화탄소에 용해된 전구체가 3차원 구조물 내부까지 깊숙하게 침투하여 코팅이 되었음을 알 수 있다. 또한, Figure 3(d)를 보면, 대면적에서 역 오팔 구조가 구현되었으며, 3차원의 역 오팔 구조가 생긴 것을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 본 실험을 통해 합성된 실리카 역 오팔의 화학적 조성과 결합을 확인하기 위해 FT-IR을 분석한 결과이다. Figure 4에서 나타난 피크 중에서 주목해야 할 것은, 1101.35 cm^{-1}와 3502.72 cm^{-1}의 주파수 대에서 보이는 두 피크이다. 이 피크들은 각각 Si-OH의 진동모드와 Si-O-Si 결합, Si-OH 치환기를 나타내는 것이다. 따라서, 우리는 초임계 이산화탄소 내에서 TEOS를 이용하여 합성한 역 오팔이 실리카로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

3.2. 타이타니아 역 오팔

초임계 증착법을 통한 실리카 역 오팔의 합성이 가능함을 확인한 후, 또 다른 금속 알콕사이드를 사용하여 타이타니아 역 오팔의 합성에 대한 실험을 진행하였다. 타이타니아는 실리카보다 굴절율이 큰 물질로, 높은 화학적 안정성과 빛에 의한 활성이 좋은 비독성 물질로, 태양전지나 광촉매, 촉매 지지체 및 센서로의 응용가능성이 높은 것으로 평가된다[14]. 그러나, 타이타니아 전구체의 경우 실리카 전구체에 비해 물과의 반응성이 매우 커서 초임계 이산화탄소 안에서 적절한 반응 조건을 만들어주는 것에 어려움이 있다. 때문에 본 연구진에서는, 실리카 역 오팔의 실험과 달리, 반응물로써 직접 증류수

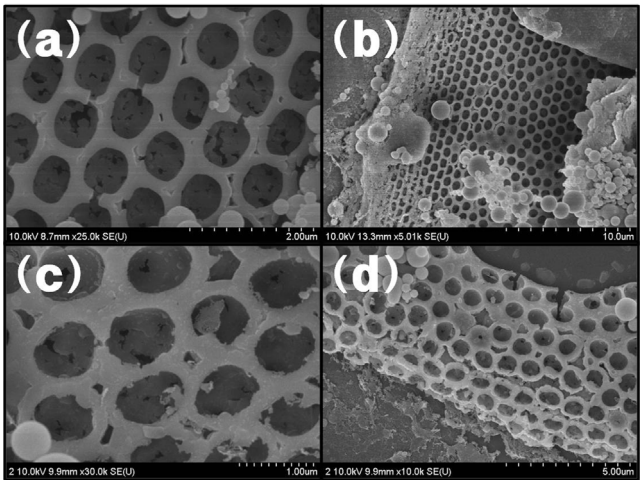

Figure 5. SEM images of the titania inverse opals obtained at 40 ℃, 80 bar and TTIP/ethanol ratio: 2:1 with the variable reaction time, (a, b) 30 min (shown with different magnifications: (a) 25.0 k, (b) 5.0 k) and (c, d) 60 min (shown with (c) 30.0 k, (d) 10.0 k).

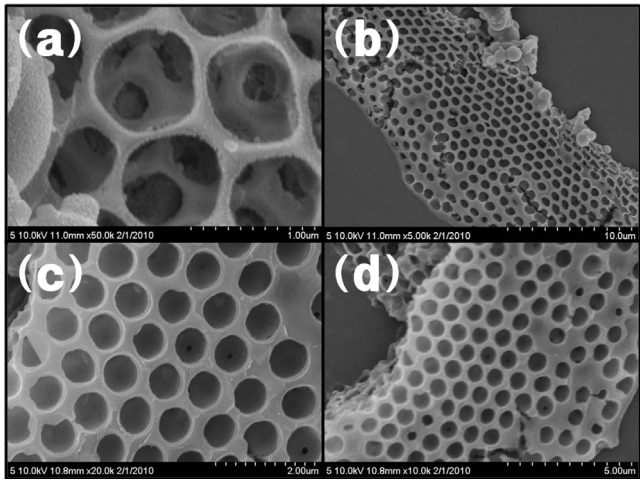

Figure 6. SEM images of the titania inverse opals obtained at 40 ℃, 80 bar and TTIP/ethanol ratio: 5:1 with the variable reaction time, (a, b) 30 min (shown with different magnifications: (a) 50.0 k, (b) 5.0 k) and (c, d) 60 min (shown with (c) 20.0 k, (d) 10.0 k).

를 넣지 않고 일정량의 수분을 함유하고 있는 94%의 에탄올을 대신 사용하여 그 반응성을 조절하고자 하였다. 이와 같은 초임계 증착법을 이용한 타이타니아 역 오팔의 제조는 본 연구진에 의해 최초로 시도되는 것으로, 앞서 실험한 실리카 역 오팔의 합성과 비슷한 조건을 설정하여 실험을 진행하였다.

본 실험에서는 TTIP와 에탄올의 비율을 달리하여 40 ℃와 80 bar의 조건에서 30분과 60분 동안 반응을 시켜 타이타니아 역 오팔을 얻을 수 있었는데, 첫 번째 경우는, TTIP와 에탄올의 비율을 2:1로 하여 실험한 것으로, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)와 (b)는 30분 동안 코팅을 한 후, 소결을 통해 PS 입자를 제거한 후 얻어진 타이타니아 역 오팔의 구조이다. 대체적으로 PS 입자 원형의 구형은 어느 정도 유지가 되는 것으로 보이지만, 역 오팔 구조물 위로 타이타니아 입자의 덩어리가 생성되어 기공을 다소 막는 모습을 보였다. 또한, 60분 동안 반응시킨 결과 Figure 5(c), (d)와 비교했을 때, 구조체의 연결부분이 좀 더 견고하고 벽(wall)의 두께가 두꺼워진 것을 볼 수 있다. 그러나, 앞서 실험한 실리카 역 오팔에서 볼 수 있었던 입자간의 연결 지점이 타이타니아에 의해 뒤덮힌 것을 알 수 있다. SEM 사진을 통해 분석한 타이타니아 역 오팔의 기공 크기는, 30분 반응한 경우에 690~790 nm 정도의 분포를 보였으며, 60분 반응한 경우에는 680~770 nm 사이의 분포를 보였다. 30분과 60분 반응을 통해 기공의 크기에는 큰 차이가 없었으나, 반응시간이 길어질수록 3차원 내부에 반응물이 쌓이는 결과를 보였다.

또 다른 비율로 실험한 결과가 Figure 6에 나타나 있다. 이는 TTIP와 에탄올의 비율을 5:1로 달리하여 실험한 결과로, Figure 6(a)와 (b)는 30분, Figure 6(c)와 (d)는 60분 동안 반응하여 얻어진 역 오팔 구조물이다. 이 결과 역시 앞서 실험한 2:1 비율의 실험과 비슷한 경향을 보였다. 이 경우에는 30분 반응 시 기공의 분포가 780~830 nm 사이이며, 60분 반응의 경우 680~730 nm 사이의 기공 크기 분포를 보였다. 시간이 지날수록 구조물의 벽이 두꺼워지고 반응물이 내부에 더 많이 쌓이는 것을 알 수 있었다. 하지만 2:1의 반응에 비해, 5:1의 비율로 반응을 시킨 것이 30분 동안 코팅을 하였을 때 입자간 연결 지점을 확인할 수 있어 3차원 내부까지 좀 더 균일하게 코팅이 가능한 것으로 생각된다. 또한, 2:1의 비율로 코팅을 한 경우, 60분 반응을 했을 때는 반응물이 더 많이 쌓여 기공의 수축이 더 많이 일어났다.

위와 같은 과정을 거쳐 합성한 타이타니아 역 오팔의 결정구조와 결합을 확인하고자 FT-IR 분석을 진행하여 Figure 7에 나타내었다. Figure 7을 보면, 888.54 cm^{-1}와 1076.57 cm^{-1}의 주파수 대역에서의 피크를 확인할 수 있는데, 이는 역 오팔 내부의 Ti-O-Ti 결합의 비대칭적인 진동모드에 기인한 것

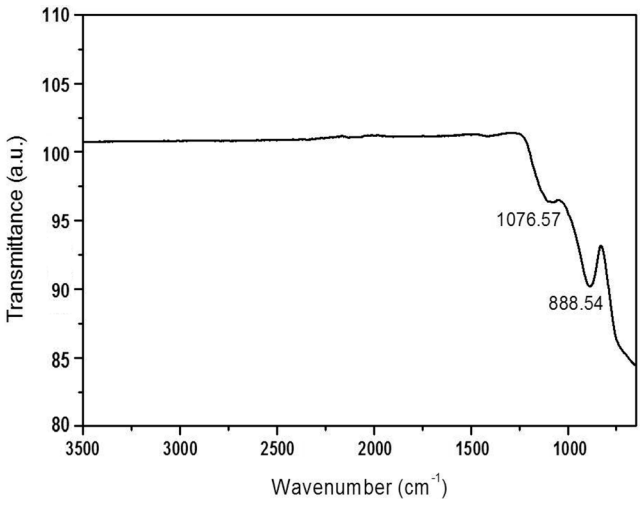

Figure 7. FT-IR spectrum of titania inverse opals synthesized by using $scCO_2$.

이다. 따라서 본 실험에서 초임계 증착법으로 제조한 역 오팔이 Ti-O-Ti 결합을 갖는 타이타니아로 이루어졌음을 확인하였다.

4. 결 론

본 논문에서는 빛을 제어할 수 있는 소재로써 최근 가장 주목 받고 있는 광결정 구조물의 합성에 대하여 논하였다. 또한, 그린공정에 대한 시대적 흐름에 부합하는 친환경・지속가능한 합성법으로써 초임계 증착법을 제시하였다. 다양한 초임계 유체 중에서 낮은 임계 온도와 압력을 가지며 에너지 절감 효과를 동반할 수 있는 초임계 이산화탄소를 사용하여 실리카와 타이타니아 전구체의 초임계 분위기 하에서의 고분자 주형에의 코팅이 가능함을 보였다. 또한, 주형 고분자의 제거를 통해 매크로 기공을 가지는 규칙적이며 잘 정렬된 실리카와 타이타니아 역 오팔 구조를 구현하였다. 초임계 증착법을 통한 역 오팔의 합성을 통하면 그 반응 조건을 다양하게 조절함으로써 보다 신속하게 목적에 맞는 코팅의 두께나 기공의 크기 및 구조를 갖는 결과물을 얻어낼 수 있다.

감 사

이 연구는 서강대학교 특별연구비 지원에 의하여 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yang, S.-M., and Yi, G.-R., “Three-Dimensional (3D) Photonic Bandgap Crystals: Fabrication and Applications,” *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **41**(3), 277-285 (2003).
2. Joannopoulos, J. D., Villeneuve, P. R., and Fan, S., “Photonic Crystals: Putting a New Twist on Light,” *Nature*, **386**, 143-149 (1997).
3. Stein, A., and Schroden, R. C., “Colloidal Crystal Templating of Three-dimensionally Ordered Macroporous Solids: Materials for Photonics and Beyond,” *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci*., **5**, 553 (2001).
4. Choi, B. G., Bae, G. J., and Hwang, Y., “Fabrication and Application of Nano-Colloid,” *Kisti, nanotechnology report* No. 25, 2005.
5. Sing, K. S., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., and Siemienewska, T., “Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity” *Pure Appl. Chem*., **57**, 603-619 (1985).
6. Moon, J. H., and Yang, S., “Chemical Aspects of Three-Dimensional Photonic Crystals,” *Chem. Rev*. **110**(1), 547-574 (2010).
7. King, J. S., Graugnard, E., and Summers, C. J., “TiO_2 Inverse Opals Fabricated Using Low-Temperature Atomic Layer Deposition,” *Adv. Mater*., **17**(8), 1010-1013 (2005).
8. McHugh, M. A., and Krukonis, V. J., “Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice,” Butterworths : Boston (1986).
9. Sim, Y. S., Shim, J. J., and Ra C. S., “Synthesis of a Fluorene Carbonate from Fluorenyl Epoxide Using Supercritical Carbon Dioxde,” *Clean Technol*., **16**(4), 239-244 (2010).
10. Spuhl, O., Herzog, S., Gross, J., Smirnova, I., and Arlt, W., “Reactive Phase Equilibria in Silica Aerogel Synthesis: Experimental Study and Prediction of the Complexphase Behavior Using the PC-SAFT Equation of State,” *Ind. Eng. Chem. Res*., **43**, 4457-4464 (2004).
11. Yu, H. M., Kim, A. R., Moon, J. H., Lim, J. S., and Choi, K. Y., “Stability of PS Opals in Supercritical Carbon Dioxide and Synthesis of Silica Inverse Opals,” *Bull. Korean Chem. Soc*, **32**(7), 2178-2182 (2011).
12. Tomasko, D. L., Li, H., Liu, D., Han, X., Wingert, M. J., Lee, J. L., and Koelling, K. W., “A Review of CO_2Applications in the Processing of Polymers,” *Ind. Eng. Chem. Res*., **42**(25), 6431-6456 (2003).
13. Cabanas, A., Enciso, E., Carbajo, M. C., Torralvo, M. J., Pando, C., and Renuncio, J. A. R., “Synthesis of SiO_2-Aerogel Inverse Opals in Supercritical Carbon Dioxide,” *Chem. Mat*., **17**(24), 6139-6145 (2005).
14. MA, Y., Chen, J-F., Ren, Y., and Tao, X., “Transition Metal-doped Titania Inverse Opals: Fabrication and Characterization,” *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **370**, 129-135 (2010).