

광결정 구조를 위한 비등방성 콜로이드 입자의 제조와 조립

이기라 · 김승현 · 정대웅

광결정 또는 광자결정(photonic crystals)은 1980년대 후반 당시 미국의 물리학자 Sajeev John과 Eli Yablonovitch가 제안한 독특한 광학 성질을 갖는 물질로서 “빛의 파장에 해당하는 주기적인 구조를 갖는 물질은 그 주기에 해당하는 특정 파장영역을 손실 없이 반사할 수 있다”는 이론 연구 결과가 발표되고 이후 마이크로파 영역에 해당하는 구조물을 사용하여 실험적으로 증명함으로써 본격적인 연구가 시작되었다.¹ 최근에는 가시광 영역으로 확장하여 특정 파장의 반사 특성을 이용한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 이 외에도 흑체복사가 광결정 구조를 갖는 금속물질에서는 복사 파장이 변한다는 사실이 발견되어 이를 이용하여 열광전지 등의 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다.²

이와 같은 주기적인 광결정 구조를 가시광 영역에서 구현하기 위한 제조 방법으로 미세식각법(microlithography), 홀로그래피 식각법(holographic lithography), 콜로이드 자기조립법 등이 보고되어 왔다. 이중 콜로이드 자기조립법은 저비용으로 대면적에 광결정 구조를 구현할 수 있다는 장점 때문에 많은 주목을 받아왔다. 본 글에서는 콜로이드 자기조립법의 단위체로 사용되는 균일한 크기의 콜로이드 입자에 관해 최근 연구 동향을 정리하고 향후 연구 방향을 논의하고자 한다.

1. 구형의 콜로이드 입자

어떤 형태의 단위체를 조립하여 규칙적인 구조를 구현하기 위해서는 우선 단위체의 형태가 일정해야 하며 3차원 공간에서는 구형의 입자가 유리하다. 앞서 설명한 바와 같이 초기에 광결정 구조가 제안되고 이를

가시광 영역에서 구현하는 단계에서는 구형의 균일한 입자가 주로 사용되었다.

콜로이드 상태의 구형의 균일한 입자의 제조 방법은 수십 년 전부터 알려져 왔다. 특히, 고분자 입자의 경우는 Vanderhoff 등이 1950년대에 발견한 이후로 다양한 고분자로부터 매우 균일하게 다양한 크기로 합성할 수 있으며, 그 표면 또한 다양한 물질로 조절될 수 있다.³ 폴리스티렌(PS) 또는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 입자가 대표적인 예이다.

균일한 크기의 구형의 고분자 입자합성 방법으로 주로 사용되는 방법은 유화중합(emulsion polymerization)법이다. 유화중합은 물을 용매로 사용하며 단량체(monomer)가 에멀전 상태로 있고 계면활성제와 라디칼 개시제가 물에 녹아 있는 상태에서 서서히 단량체가 물에 녹으면서 확산되어 계면활성제가 모인 구형의 미셀로 이동하고 이 과정에서 개시제와 단량체가 만나서 중합이 시작된다. 연속적인 단량체의 공급으로 입자가 계속 성장하게 되고 최종적으로 균일한 입자가 얻어지게 된다.



김승현

2011
2011~ 현재
충북대학교 공업화학(학사)
충북대학교 공업화학(석사과정)



이기라

1997 연세대학교 화학공학(학사)
1999 KAIST 화학공학(석사)
2003 KAIST 화학공학(박사)
2004 University of California, Santa Barbara (박사후 연구원)
2004~2006 LG화학기술연구원 선임연구원
2006~2009 한국기초과학지원연구원 선임연구원
2009~ 현재 충북대학교 공업화학(학사) 조교수



정대웅

2011
2011~ 현재
충북대학교 공업화학(학사)
충북대학교 공업화학(석사과정)

Asymmetric Colloidal Particles for Photonic Crystals

충북대학교 공업화학(학사) (Gi-Ra Yi, Seung-Hyun Kim, and Dae-Woong Jung, Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, 410 Seongbong-ro, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea)
e-mail: yigira@chungbuk.ac.kr

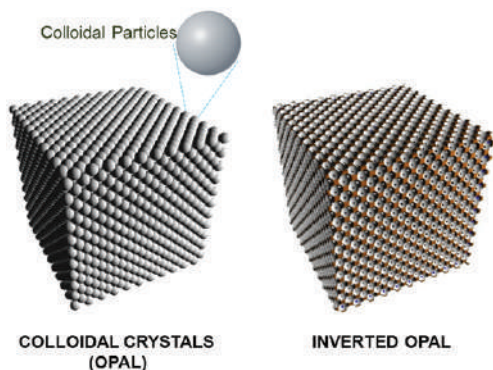


그림 1. 균일한 구형 입자로부터 형성된 콜로이드 결정(또는 오팔)과 역오팔 구조.

다. 최근에는 계면활성제가 없는 경우에도 단량체가 용액상에서 중합이 진행되고 개시제에 있는 이온에 의해 중합체가 안정화되면서 입자로 형성이 되는 무유화제 중합법(surfactant-free emulsion polymerization)도 많이 이용되고 있다. 무유화제 중합법은 계면활성제를 사용하지 않음으로써 입자의 표면을 단순화할 수 있고 개시제의 종류 또는 공중합이 가능한 공단량체(co-monomer)를 사용하여 표면 성질을 쉽게 제어할 수 있다는 장점이 있다. (무)유화 중합법은 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 입자의 합성에 주로 사용되어 왔으며, 이들 입자를 핵(seed)으로 이용하여 추가로 성장함으로써 더 큰 입자도 합성할 수 있다. 한편 분산중합법(dispersion polymerization)은 주로 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 입자에 사용되며, $1\ \mu\text{m}$ 이하의 입자를 합성한 예는 매우 드물다. 잘 알려진 대로 단량체를 녹일 수 있는 용매를 사용하여 균일한 혼합물 상태에서 계면활성제를 추가로 투입하고 중합을 실시함으로써 중합체가 형성되면서 형성된 중합체의 사용 용매에 대한 용해도가 떨어지면 석출되어 나오고 이들이 성장하면서 입자가 얻어지게 되며, 계면활성제가 입자 간의 결합을 막아주어 입자의 크기분포를 매우 좁게 만들어 준다.

고분자 이외의 무기 물질의 경우는 주로 졸겔(sol-gel) 법이 사용되어져 왔으며, 실리카, 티타니아 등의 금속산화물 입자들이 보고되어 왔다. 실리카 입자는 1960년대 후반 Stöber 등이 합성 방법을 발표한 이후 많은 연구자들이 이를 활용하여 연구하고 있다.⁴ 최근에는 $100\ \text{nm}$ 이하의 크기 영역에서도 매우 균일한 입자의 합성법이 보고된 바 있다.⁵ 비슷한 방식으로 티타니아 입자도 균일하게 합성할 수 있다.⁶

이러한 구형의 입자는 오팔 또는 역오팔(inverted opals) 구조를 제조하여 광결정 연구를 수행하고 있으며 최근에는 균일한 입자를 무질서한 구조로 제조하여 반사색의 각도 의존성을 극복하기 위한 연구가 보고되고 있다.⁷ 한편, 구형의 입자로 얻을 수 있는 결정 구조는 면심입방구조(face-centered cubic structure)로서 광학특성이 제한적이므로 보다 우수한 광학특성을 갖는 새로운 결정 구조를 위해서는 아래 정리한 바와 같이 비구형의 형상이나 표면 성질을 갖는 콜로이드 입자를 제조해야 한다.

2. 콜로이드 집합체 및 패치 입자

구형의 입자는 변형을 위해 초기에 주로 시도된 방법은 표면 코팅에 의한 코어-셸 입자, 기계적인 연신에 의한 타원형의 입자를 이용하는 것이었다. 그러나 이러한 구조들은 구형에 의해 조립될 수 있는 구조를 크게 벗어나지 못하므로, 보다 새로운 비구형의 단위체들이 많이 논의되었

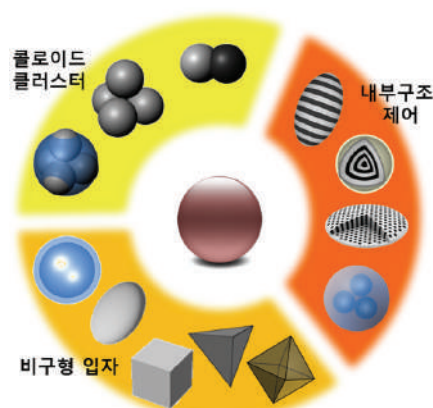


그림 2. 다양한 형태의 비구형 입자의 종류와 분류.

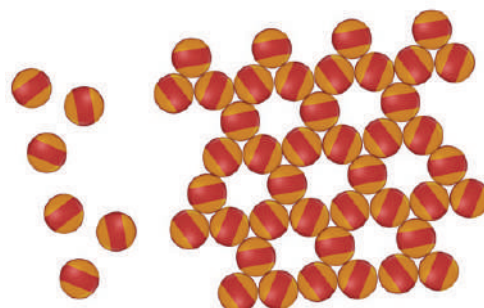


그림 3. 표면에 선택적인 금속 증착과 표면처리를 한 구형의 입자를 이용한 빈공간이 있는 2차원 구조(Kagome lattice)의 자기조립 현상.¹¹

다. 이 결과 중에 대표적인 것이 구형의 입자가 조립된 콜로이드 집합체 또는 클러스터(colloidal clusters)이다. 기관 위에 패턴을 제작하고 입자 분산액을 코팅하면서 선택적으로 패턴으로만 입자가 들어가게 함으로써 2차원 콜로이드 집합체를 제조하였다. 당시 미국의 워싱턴 대학의 Xia 그룹에서 보고하였으며, 다양한 형태의 2차원 집합체를 얻을 수 있음이 보고되었다. 하지만, 그 종류가 2차원에 국한되고 기관 위에 제조함으로써 생산성이 낮은 등의 문제점이 있어 이를 활용한 응용 연구까지 많이 진행되지는 못했다. 생산성 문제를 극복하기 위하여 이후 기관 위에 패턴 대신에 에멀전을 틀로 하여 그 안에 고분자 입자를 가두는 방식으로 입자들이 3차원 공간에서 조립될 수 있음이 Manoharan 등에 의해 보고되었다.⁸ 이 방법은 이후 다른 종류의 입자로도 같은 형태의 콜로이드 클러스터가 얻어질 수 있음이 보고되었다.⁹ 콜로이드 클러스터는 특히 4개가 모인 경우 사면체 형태의 집합체가 얻어지는데 이를 구형의 입자와 조립되어 다이아몬드 또는 새로운 결정 구조가 형성될 수 있다.¹⁰ 또한, 에멀전 내부에 입자와 함께 다른 물질을 동시에 조립함으로써 그림 2에서 보인 패치 입자가 제조 가능함도 보고되었다. 이러한 패치 입자는 입자들 간의 선택적 결합을 유도하여 다양한 형태의 결정 구조를 제조할 수 있게 된다. 그러나 아직 대량생산을 포함한 몇 가지 실험적인 문제들로 인하여 콜로이드 클러스터들을 이용한 새로운 3차원 구조의 광결정 구조로 조립된 연구는 아직 보고된 바 없으며 여전히 연구 중인 상태로, 기대한 만큼 빠르게 진행되지 못하고 있다. 대부분 계산 결과나 방향에 대한 논의 수준에 머물고 있다.¹¹

최근에는 그림 3에 원편에 보인 바와 같이 입자의 표면을 선택적으로 기능화하고, 이를 이용하여 기존의 콜로이드 입자로 조립할 수 없는 새로운 구조인 가고메(Kagome)라 부르는 대나무 바구니 문양의 구조가

조립 가능함이 보고된 바 있다.¹² 기판 위에 입자를 배열시키고 선택적으로 특정 방향으로만 금속 물질을 증착하는 방법으로 입자를 제조하여 앞서 소개한 방법과 같이 대량 생산이 가능한 것은 아니지만, 입자의 표면 기능화를 통한 새로운 콜로이드 구조체가 가능함을 보인 연구 결과로 향후 관련 연구의 시작점이 될 것으로 보인다. 이 연구팀은 이러한 입자를 2차원 평면 구조가 아니라 나선형의 선형 구조 등을 관찰하여 다양한 조립구조에 대한 가능성을 제시하기도 하였다.¹³

3. 비구형 콜로이드 입자

클러스터 이외에 새로운 결정 구조를 구현하기 위해서 연구되고 있는 분야는 비구형입자들로서 육면체 입자나, 땅콩모양 등의 입자를 산화철(hematite)로 제조하여 이를 조립하는 연구가 최근 많이 보고되고 있다. 땅콩모양, 타원체 모양의 조립과 구조에 관한 실험 연구는 Liddell 그룹 등에서 보고하였으나 아직까지 비구형 입자의 단순 조립으로 그 구조의 다양성과 조절이 어려운 상황이다.¹⁴ 한편, 비구형의 고분자 입자도 제조할 수 있다. 이미 관련 제조방법도 이미 보고된 바 있으나 입자크기가 대부분 1 μm 이상이어서 광결정에 적용하기 어려웠으나 최근 제조 방법을 변형하여 수 백 나노미터 크기로 합성할 수 있음이 보고되었다.¹⁵ 구체적으로 가교된 구형의 입자에 다른 종류의 단량체를 뿜어내고 이를 중합하면 가교된 기존 입자가 표면으로 돌출되어 나오게 함으로써 눈사람 모양 또는 아령모양의 입자를 제조할 수 있다.^{15,16} 이러한 입자를 이용하여 결정구조로 조립하려는 시도가 많이 있었지만 비등방성 때문에 기존 조립 방식으로는 결정 구조를 얻지 못하고 대부분 무질서한 구조만 얻어졌는데, 최근 전기장 등의 외부 힘에 의해 입자들의 방향을 결정하고 그 상태에서 농도를 높여 결정을 얻을 수 있음이 보고되었다. **그림 4**는 아령 모양의 입자(dumbbell)에 전기장을 가하여 결정을 제조한 경우와 타원체의 자성 입자에 자기장을 가한 예이다.¹⁷

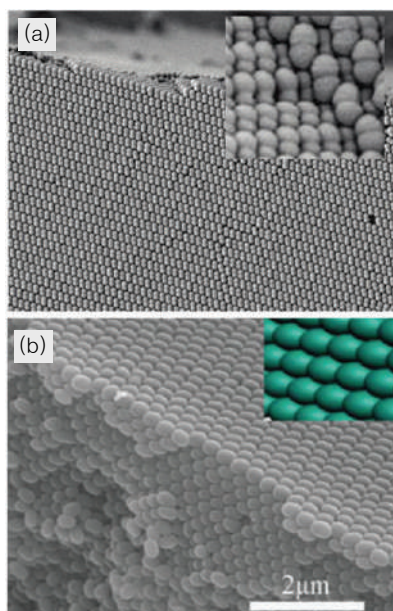


그림 4. (a) 전기장 하에서 조립된 아령모양의 고분자 입자의 결정체,¹⁶ (b) 자기장 하에서 코팅하여 조립된 타원체 모양의 산화철-실리카 코어-셸 입자의 결정체.¹⁷

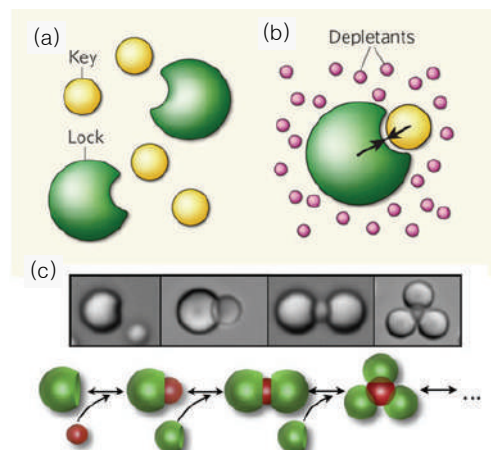


그림 5. (a), (b) 효소의 결합과정과 유사한 홈이 파인 입자와 홈의 형태와 맞는 입자의 결합과 (c) 이를 활용한 형태가 변할 수 있는 집합체의 형성 과정.¹⁸

한편, 효소반응과 같이 비구형의 형상대로 입자들이 조립될 수 있음을 이용한 연구 결과도 최근 보고되었다.¹⁸ **그림 5**에 보인 바와 같이 홈이 있는 입자를 제조하고 이 홈의 크기와 맞는 구형입자가 서로 결합되는 결과인데, 홈이 있는 입자를 자물쇠(lock), 홈과 크기가 맞는 구형이 입자를 열쇠(key)입자로 표기하였다. 입자들이 처음에는 안정하게 있으나 매우 작은 크기의 입자를 혼합하게 되면 작은 크기의 입자의 엔트로피를 증가시키기 위해 구형입자와 홈이 있는 입자의 결합을 유도하게 된다. 엔트로피에 의한 이러한 힘을 고갈력(depletion force)이라 부른다. **그림 5(c)**에 보인 바와 같이 홈이 있는 입자가 이미 결합된 구형입자와 다시 결합하게 되고 크기 비에 따라 이 과정이 반복하게 되면 다양한 집합체가 형성된다. 특히, 이러한 형태의 클러스터는 입자들의 위치가 환경에 따라서 변형될 수 있으므로 형태가 조절 가능한 입자 집합체(reconfigurable colloids)로 이를 활용한 새로운 구조체 연구가 가능할 것으로 기대하고 있다. 또한, 홈을 두 개 이상으로 만들게 되면 집합 구조가 클러스터가 아닌 연속적인 결정 구조로 확대될 수 있다.

4. 내부구조가 조절된 콜로이드 입자

입자의 외부 형상뿐만 아니라 내부 구조도 제어할 수 있다. 앞서 소개한 바와 같이 입자 집합체의 외부를 비대칭적으로 다른 물질로 코팅하여 내부가 비등방성인 코어-셸 입자를 제조하고 이들을 전기장 또는 자기장에 의해 방향성을 조절하여 이들로 이루어진 광결정의 광학 특성을 제어하고자 하는 방법, 속이 빈 구 내부에 입자가 있도록 함으로써 외부장에 따라 입자의 위치를 조절하고자 하는 방법 등이 보고되어 왔다.¹⁹⁻²²

그림 6은 등방성 코어-셸 입자로부터 눈사람 모양의 입자를 제조하고 다시 셸을 만든 후에 내부의 고분자를 제거함으로써 움직일 수 있는 입자를 갖는 속이 빈 눈사람 모양의 입자를 만든 결과이다.²³

한편, 수백 마이크로미터 크기영역에서는 미세유체소자를 이용한 단량체로 이루어진 액적을 제조하고 이를 다시 광경화를 통하여 고체 입자로 변환하는 과정을 이용하여 디스크, 타원체, 막대 형태의 다양한 형상의 입자를 제조하거나, 구형이지만 두 가지 다른 물질이 반구 형태로 붙어 있거나 액적 내부에 다시 기름방울을 넣은 후에 최종적으로 기름방울을 제거함으로써 속이 빈 구를 여러 개 포함하는 입자를 제조하는 등 상대적으로 간단하게 다양한 형태의 입자들이 보고된 바 있다.^{24,25}

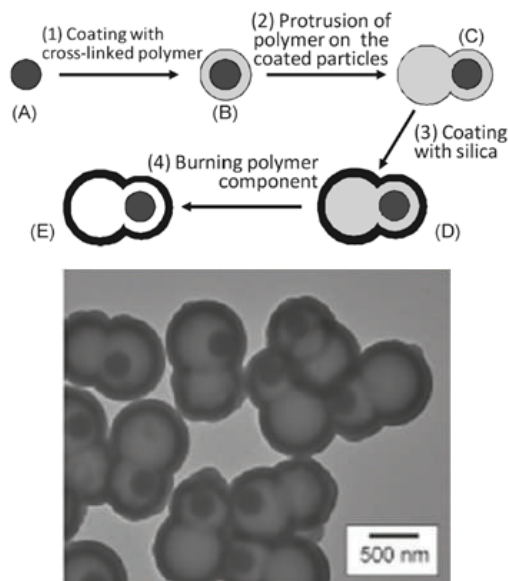


그림 6. 구형의 입자를 포함한 눈사람 모양의 속이 빈 입자의 제조과정과 전자현미경 사진.¹⁹

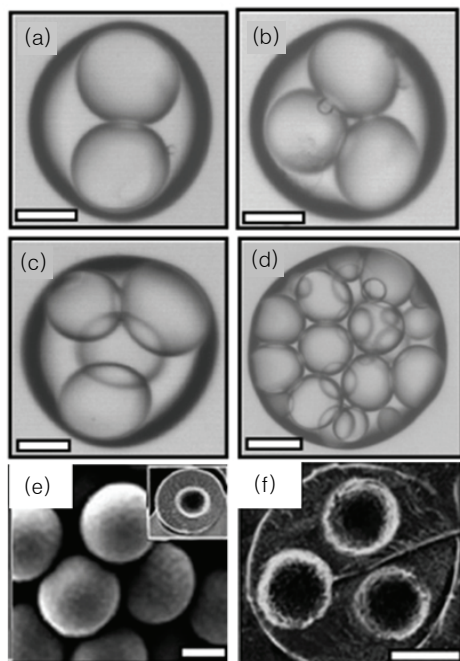


그림 7. 미세유체 소자를 이용하여 제조된 이중에멀전의 (a-d) 광학현미경 사진과 (e-f) 중합후에 얻어진 다공성 입자의 전자현미경 사진(scale bar: 40 μm).²⁵

블록 공중합체로 이루어진 입자를 제조하여 블록 공중합체의 분자구조에 따라 내부 구조가 다양하게 형성됨을 보이는 연구도 최근 본 연구를 포함하여 몇 개 연구팀에서 보고되었다.²⁶ 블록 공중합체는 자기조립 현상에 의해 나노구조를 갖게 되는데 에멀전 안에서 갇히게 되면 그 안에서 자기조립이 일어나게 되고 독특한 구조의 미세입자가 얻어지게 된다. 특히, 에멀전의 안정화제로 사용한 계면활성제가 내부의 블록 공중합체와 상호작용하면서 그림 2에 나타난 바와 같이 비구형의 타원체나 디스크 형태의 입자가 얻어질 수 있다. 특히, 블록 공중합체 중 한 부분을 오존 처리 등의 방법을 이용하여 선택적으로 제거하거나 새로운

물질을 투입함으로써 나노구조화된 하이브리드 콜로이드 입자로 발전할 수 있다.

5. 결론

지금까지 자기조립 방식으로 광결정을 제조할 때 사용될 수 있는 단위체로서 구형의 입자에서 클러스터, 비구형 입자, 그리고 내부 구조가 제어된 입자까지 관련 연구 동향을 살펴보았다. 위에 소개한 연구분야는 지난 십여년간 발전되어온 연구 분야로서 새로운 광결정 구조뿐만 아니라 조립원리 측면에서 유사한 100 nm 이하의 나노입자의 조립구조까지 영향을 미칠 수 있으므로 그 파급효과는 매우 광범위하다고 할 수 있다. 최근, 다양한 분야의 연구자들이 참여하면서 그 발전 속도가 빨라지고 있어 애초에 기대했던바 대로 비구형 입자를 활용하여 다양한 광결정 구조가 구현될 것으로 기대한다.

참고문헌

1. E. Yablonovitch, *Sci. Am.*, **285**, 47 (2001).
2. J. G. Fleming, S. Y. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, and K. M. Ho, *Nature*, **417**, 52 (2002).
3. J. W. Vanderhoff, J. F. Vitkuske, E. B. Bradford, and T. Alfrey, *J. Polym. Sci.*, **20**, 225 (1956).
4. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Coll. Interf. Sci.*, **26**, 62 (1968).
5. T. Yokoi, Y. Sakamoto, M. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, and T. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13664 (2006).
6. H. K. Yu, G.-R. Yi, J.-H. Kang, Y.-S. Cho, V. N. Manoharan, D. J. Pine, and S.-M. Yang, *Chem. Mater.*, **20**, 2704 (2008).
7. S.-H. Kim, S. Y. Lee, S.-M. Yang, and G.-R. Yi, *NPG Asia Mater.*, **3**, 25 (2011).
8. V. N. Manoharan, M. T. Elsesser, and D. J. Pine, *Science*, **301**, 483 (2003).
9. G.-R. Yi, V. N. Manoharan, E. Michel, M. Elsesser, S.-M. Yang, and D. J. Pine *Adv. Mater.*, **16**, 1204 (2004).
10. A.-P. Hynninen, J. H. J. Thijssen, E. C. M. Vermolen, M. Dijkstra, and A. van Blaaderen, *Nature Mater.*, **6**, 202 (2007).
11. G. Doppelbauer, E. Bianchi, and G. Kahl, *J. Phys.: Condens. Matter*, **22**, 104105 (2010).
12. Q. Chen, S. C. Bae, and S. Granick, *Nature*, **469**, 381 (2011).
13. Q. Chen, J. Whitmer, S. Jiang, S. C. Bae, E. Luijten, and S. Granick, *Science*, **331**, 199 (2011).
14. S. H. Lee and C. M. Liddell, *Small*, **5**, 1957 (2009).
15. I. D. Hosein, S. H. Lee, and C. M. Liddell, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3085 (2010).
16. J. D. Forster, J.-G. Park, M. Mittal, H. Noh, C. F. Schreck, C. S. O'Hern, H. Cao, E. M. Furst, and E. R. Dufresne, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 5960 (2010).
17. T. Ding, K. Song, K. Clays, and C.-H. Tung, *Adv. Mater.*, **21**, 1936 (2009).
18. S. Sacanna, W. T. M. Irvine, P. M. Chaikin, and D. J. Pine, *Nature*, **464**, 575 (2010).

19. A. F. Demirors, A. van Blaaderen, and A. Imhof, *Chem. Mater.*, **21**, 979 (2009).
20. T. Chen, M. Yang, X. Wang, L. H. Tan, and H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 11858 (2008).
21. K. Kamata, Y. Lu, and Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2384 (2003).
22. Z. W. Seh, S. Liu, S.-Y. Zhang, K. W. Shah, and M.-Y. Han, *Chem. Commun.*, **47**, 6689 (2011).
23. D. Nagao, C. M. van Kats, K. Hayasaka, M. Sugimoto, M. Konno, A. Imhof, and A. van Blaaderen, *Langmuir*, **26**, 5208 (2010).
24. S.-H. Kim and D. A. Weitz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **123**, 8890 (2011).
25. Z. Nie, W. Li, M. Seo, S. Xu, and E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8058 (2005).
26. S.-J. Jeon, G.-R. Yi, and S.-M. Yang, *Adv. Mater.*, **20**, 4103 (2008).