HWAHAK KONGHAK Vol. 41, No. 3, June, 2003, pp. 277-285

총 설

3차원 광밴드갭 결정: 제조와 응용

양승만† · 이기라

한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
(2002년 10월 17일 접수, 2003년 1월 3일 채택)

Three-Dimensional (3D) Photonic Bandgap Crystals: Fabrication and Applications

Seung-Man Yang† and Gi-Ra Yi

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
(Received 17 October 2002; accepted 3 January 2003)

요 약

미시적 공간에서 광자를 자유롭게 제어할 수 있는 소재인 광결정은 광통신과 광컴퓨터에 쓰이는 채널드롭 필터(channel drop filter), 광파가이드(optical waveguide), 나노레이저(nanolaser)와 같은 핵심소자의 기본 재료일 뿐만 아니라 차세대 마이크로디스플레이의 칼라화소로 활용될 수 있다. 본 글에서는 3차원 광결정의 기본 개념과 지금까지 제안된 제조공정을 소개하고 응용분야에 대해 살펴본다. 광결정 제조 공정 중 화학공학자들의 관심을 끌 수 있는 콜로이드 자기조합체(self-assembly)의 3차원 광결정으로의 응용에 대해 중점적으로 소개하고자 한다.

Abstract – Photonic crystals are referred to as semiconductors for light and can control the flow of photons in microscopic space since semiconductors do the flow of electrons in ULSI(Ultra Large Scale Integration) circuits. Therefore, photonic crystals have attracted enormous attention due to their potential applications including channel-drop filters, nanolasers, optical waveguides and others that are required for the development of next-generation optical telecommunication devices and optical computers. Photonic crystal balls at micrometer scales can be also used as full-color pixel sources in the pioneering microdisplay devices. Here, we review fundamental concepts of photonic crystals, several approaches to fabrication of three-dimensional photonic crystals, and their potential application areas. In particular, we emphasize the colloidal self-assembly scheme that is the most attractive to chemical engineers among several synthetic methods.

Key words: Photonic Crystals, Photonic Band Gap, Colloidal Crystals, Templating

1. 서 론

우리가 지향하는 미래의 정보화 사회는 다양한 정보를 고속으로 전송하고 처리함으로써 실현될 수 있다. 이를 위해, 현대 과학 기술의 근간을 이루어 온 전자 소자 산업은 최근까지 고집적화 및 대용량화 등의 노력을 기울여 왔다. 그러나 전자 자체가 지닌 질량과 전하로 인하여 매질과의 상호작용이 커지고 진행속도가 느려져 새로운 정보 전달 매체의 필요성이 대두되고 있다. 현재, 이미 그 속도와 용량 면에서 우수함을 입증 받은 광자(photon)가 그 대안으로 제시되고 있으며, 바야흐로 21세기는 빛의 세계가 될 것으로 기대하고 있다. 광전자소자(photonic devices)는 21세기 정보화 사회를 실현시키는데 필요한 핵심적인 차세대 소자로서 미시적 공간에서 광자를 자유롭게 제어할 수 있는 소재, 즉, 광결정(photonic crystal)을 바탕으로 하고 있다. 1991년 당시 Nature의 편집장인 Maddox는 다음과 같은 표현으로 광결정의 중요성을 설명하였다[1]. "If it were possible to make dielectric materials in which electromagnetic waves cannot propagate at certain frequencies, all kinds of almost-magical things would be possible." 여기에서 언급한 바와 같이 특정파장영역대의 빛을 투과시키지 않고 선택적으로 완전히 반사할 수 있는 특성은 빛을 완전히 가두거나 원하는 방향으로 전달할 수 있으며 이는 광결정이 광통신 산업의 핵심소재인 에너지증폭이 필요 없는 광섬유와 광파가이드(optical waveguide), 채널드롭 휠터(channel-drop filter)를 비롯한 광전소자와 미래의 산업으로 주목받고 있는 광컴퓨터를 구성하는 소자를 제조하는데 필요한 소재 및 표시소자 등, 빛을 이용하는 거의 모든 기기에 응용된다[2, 3]. 광결정이 완전히 반사할 수 있는 빛의 파장영역대를 광밴드갭(photonic band gap)이라 하며 이는 반도체의 전자에너지 밴드갭과 개념적으로 같은 것으로서 광자의 에너지는 파장에 반비례하므로 광밴드갭은 광결정 내부에 존재할 수 없는 광자의 에너지 밴드갭으로 볼 수 있기 때문이다. 이와 같은 유사성으로 인하여 광결정을 빛의 반도체(semiconductors for light)라 부

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: smyang@mail.kaist.ac.kr

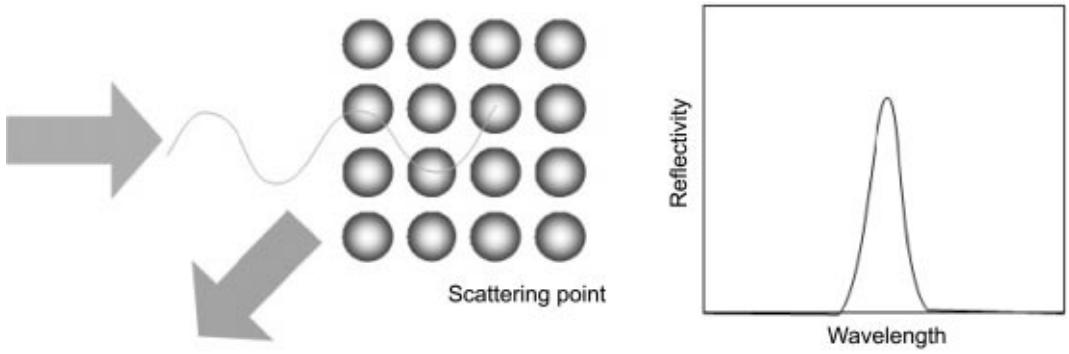


Fig. 1. Schematic of multiple light scattering in a photonic crystal and its reflectance as a function of the wavelength.

르기도 한다[4].

본 글에서는 전 방향에 대해 완전반사(omnidirectional perfect reflection) 성질을 보이는 3차원 광결정의 제조와 응용 가능 분야에 대해 살펴보고, 화학공학자가 핵심적으로 기여할 수 있는 콜로이드를 이용한 광결정 기술 분야에 대해서 실제 예를 들어 논의 할 것이다.

2. 광결정(Photonic Crystals)의 개념

광결정(photonic crystals)은 서로 다른 굴절률(또는 유전상수)을 갖는 물질이 규칙적으로 배열되어 결정격자를 이루고 있는 물질로서, 결정형태의 물질이 빛을 완전히 반사하는 성질을 보이는데서 지어진 이름이다(Fig. 1)[5, 6]. 빛이 조사되었을 경우 광결정 내부에 각각의 규칙적인 격자점에 의해 산란되는 빛(scattered light)사이에 간섭(interference)현상이 중첩적으로 일어나 전체적으로 빛이 그 물질 내부로 투과하지 못하게 된다. 따라서 물질에 흡수 하지 않는 한 조사된 빛은 완전히 반사될 수 있다. 빛의 산란 현상은 광학 해석기기의 발달로 인하여 산란된 빛의 세기와 분포가 입자의 크기와 형상에 관련이 있음이 알려지기 시작한 이후 광학현미경으로 볼 수 없는 1 μm미만의 나노입자 분산계의 크기와 구조분석에 활용되어왔는데, 최근에는 빛을 제어하기 위한 주요 원리인 광밴드갭 이론에 기초이론으로 이용되고 있는 것이다.

이러한 산란 빛의 간섭현상을 종합적으로 해석하는 것은 19세기 물리학자 Maxwell이 세운 방정식을 통해서 할 수 있다. 일반적으로 Maxwell 방정식은 전자기장이 상호작용을 하는 경우에는 쉽게 풀리지 않지만, 광결정과 같은 빛을 흡수하지 않는 반복구조에 대해서는 수치해법을 통해 광결정에 대한 특성을 파악할 수 있다. Yablonovitch와 John[7, 8]는 1987년에 각각 독립적으로 빛을 흡수하지 않는 주기적 물질 구조는 특정 파장에 대하여 반사성질을 가짐을 처음으로 이러한 Maxwell식을 이용하여 이론적으로 그 존재를 예측하였고, 이후 마이크로파에 대해 실험적 증명이 이루어졌다[9]. 광결정 연구에서 가장 관심을 가져야할 핵심물성은 광밴드갭(photonic bandgap)인데, 이는 특정한 광결정 구조에 존재할 수 없는 광자의 에너지 밴드갭으로서 이는 반도체의 전자에너지 밴드갭과 개념적으로 같다. 한편, 광자의 에너지는 파장에 반비례하므로 광밴드갭은 특정 광결정 구조가 완전히 반사시킬 수 있는 빛의 파장 영역대로 볼 수 있다. 광밴드갭은 광결정 내부에 배열된 두 물질 사이의 굴절률 차이 또는 물질이 배열된 격자의 주기에 따라 변화한다. 우리가 논하고 있는 3차원의 경우 광밴드갭은 보이는 광결정 구조를 찾는 것도 매우 어렵다. DBR(Dielectric Bragg Reflection) 거울과 같이 1차원의 경우 주기적 구조만을 가지면 광밴드갭을 얻을 수 있지만, 2차원 또는 3차원의 광결정 구조의 경우에는 각 차원에 맞는 결정 구조를 갖추더라도 완전 광밴드갭을 구현하는 조건은 매우 까다로우며, 실제적인 제작방법이 다양하지 못하는 것도 3차원 광밴드갭으로 연구되고 있는 구조를 제한하고 있다. 실제로 오팔의 경우 3차원 결정 구조임에도 불구하고 광밴드갭을 측정해 보면 완전한 광밴드갭을 보이지는 못하고 있다. 즉, 전 방향(omnidirectional)에 대해 반사율이 100%인 빛의 파장대가 존재하지 않는다. 이는 이론적으로 증명된 것으로 실험에서도 단순히, 면심입방체 결정에서 실리카가 가장 밀집되게 배열하고 있는 [111] 평면에 수직인[111] 방향으로 투과하는 빛에 대해서만 밴드갭을 보이는 것으로 보고 되어 있다. 참고로, 이와 같이 모든 임의의 방향으로 진행하는 빛에 대해서는 밴드갭이 없으나 특정한 방향으로 입사하는 빛에 대해서만 반사성을 보이는 경우 이때 완전히 반사되는 빛의 파장영역대를 유사 밴드갭(pseudo-bandgap)이라 한다[10].

따라서 광전소재로 활용되기 위한 3차원 광결정의 구현을 위한 연구는 굴절률이 효과적으로 배열된 격자구조의 이론적 탐색을 바탕으로 그 구조의 효율적인 제조에 대한 연구를 주로 하고 있으며, 최근에는 광밴드갭의 조절(tuning) 또는 확장을 위한 비흡수 고굴절률 재료의 적용에 관한 연구들도 이루어지고 있다.

3. 밴드갭 엔지니어링(Bandgap Engineering)

앞서 설명한 바와 같이 실용성이 있는 광결정을 제조하기 위해서는 빛과 빛이 투과하는 매질의 상호작용을 해석하여야 하는데, 매질이 빛을 흡수하지 않는 경우 전 · 자기 모드가 독립적인 Maxwell 방정식을 이용하여 전산모사를 하게 된다. 입자가 면심입방체의 결정격자로 공기의 공동(cavity)이 매질 속에 배열된 즉, Fig. 2(a)와 같은 역전된 오팔(inverse opal)은 이러한 전산 모사를 통해 모든 방향에 대해 광밴드갭을 가지는 것을 Fig. 2(c)와 같이 확인할 수 있다[11, 12]. 역전된 오팔구조에 대한 자세한 해석 결과에 따르면, 이와 같은 역전된 오팔 구조가 완전한 3차원 밴드갭을 갖기 위해서는 매질과 공기의 굴절률 비가 최소한 2.8이상이 되어야 하는데, 이러한 물질은 실제로 가시광 영역에서 빛을 흡수하지 않는 타이타니아(TiO_2) 등을 이용하여 제조될 수 있다. 역전된 오팔을 만드는 방법은 콜로이드 주형법(templating)에서 상세히 다루기로 한다. 한편, 현재 광통신에서 쓰이는 파장이 1.4-1.6 μm인 범위이므로 이 영역의 광결정의 제조는 광통신 연구자에게 매우 중요한 연구 주제이다. 여러 물질 가운데, 실리콘은 이 파장 영역내의 빛을 흡수하지 않으며 굴절률이 대략 3.4정도로서 광통신 광결정을 위해 매우 적합한 물질임을 알 수 있다. 특히 현재의 전자소자가 실리콘 반도체를 사용하고 있으므로 실리콘을 매질로 사용한 광결정은 광전소자로의 특성과 제조방법 면에서 응용 가능성이 크다고 할 수 있다. 실제로 Fig. 2(b)에 나타낸 전자현미경 이미지는 실리콘을 매질로 하여 제조된 광결정으로서 매우 주목 받았으며, 빛의 반사특성으로 측정한 결과 역시 Fig. 2(c)를 보면 모든 방향으로 특정파장대의 빛을 거의 99% 반사시킬 수 있음을 보여주고 있다[12, 13].

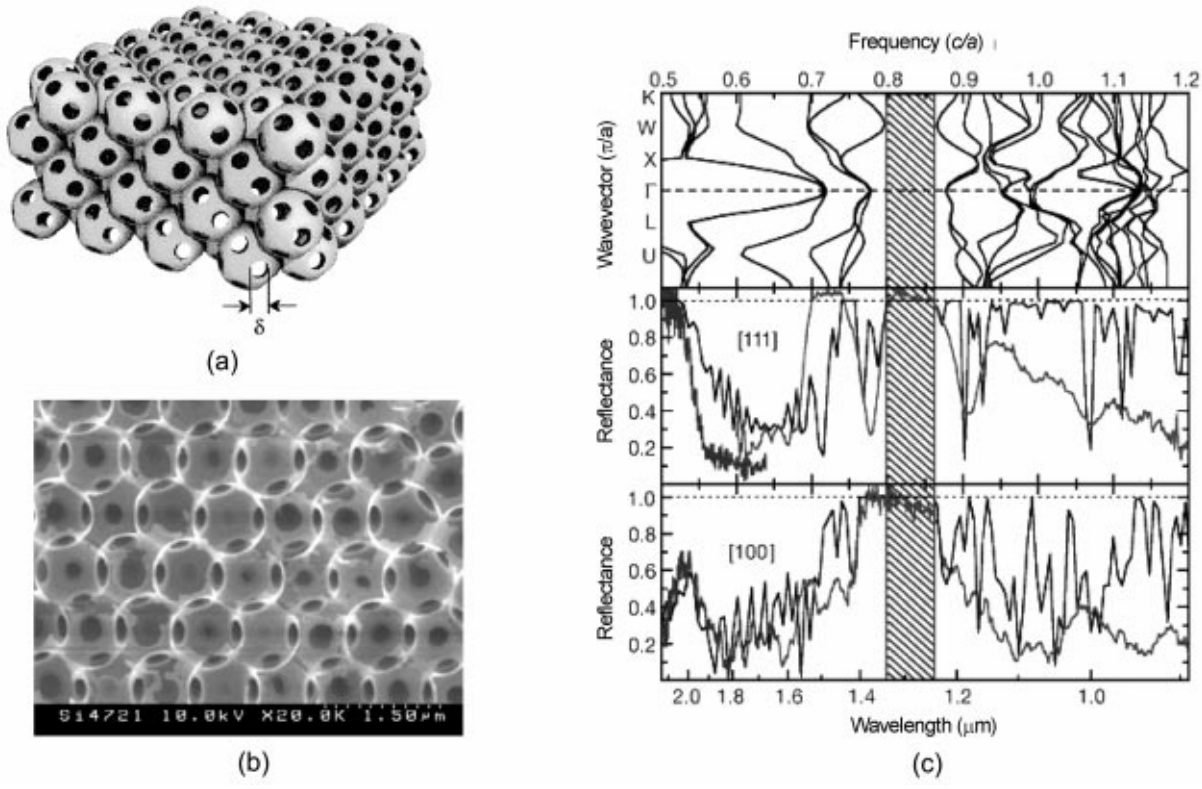


Fig. 2. (a) Schematic of inverse opaline structure [11] and (b) scanning electron micrograph of silicon inverse opal [12], (c) band diagram of silicon inverse opal [13].

이러한 역전된 오팔 구조의 가시광 영역에서의 3차원 광밴드갭을 구현할 수 있는 가능성에 불구하고, 오팔의 광밴드갭은 실제 광학소자로서 응용되기에는 충분히 넓지 못하다는 단점이 있어 이를 극복하기 위하여 폭이 넓은 밴드갭을 보이는 물질의 구조를 구현해 내려는 시도로 여러 가지 모델들을 제시되어 왔다. 그 결과 구가 면심입방체의 결정격자구조로 배열된 것보다는 다이아몬드의 탄소원자가 배열된 것과 같은 사면체(tetrahedron) 구조를 갖는 것이 가장 넓은 밴드갭을 갖는 것으로 알려져 있다. 최근의 광결정 실험 연구는 다이아몬드 구조를 갖는 물질을 구현하는데 집중되고 있으며, 그 가능성을 보여준 결과들을 다음의 광결정 제조에서 차례대로 살펴볼 것이다[14]. 이밖에도 반도체 공정을 이용한 다양한 3차원 광결정 구조에 대한 모델이 제시되어 왔지만, 복잡한 제조공정 등의 현실적 문제로 크게 주목 받지 못하고 있다. 그러나 만일 누군가가 획기적으로 간단한 제조 공정을 찾는다면, 앞서 설명한 오팔과 같이 다시 한번 주목 받을 가능성도 배제할 수 없으므로 모든 광밴드갭 엔지니어링, 또는 광결정 모델 연구는 매우 중요하다 하겠다.

4. LiGA기술을 이용한 광결정 제조

실제로 다이아몬드 구조를 실험적으로 구현하기는 콜로이드 결정과 달리 매우 어려우므로, 지금까지 알려진 기술은 주로 미세가공기술(LiGA; Lithographe, Galvanoformung, Abformung)인 식각법에 바탕을 두고 있다. 그 중 가장 대표적인 결과로는 최근에 Cuisin 등[15]이 Fig. 3(a)와 같이 고굴절률을 갖는 유전체의 표면 위에 점원(point circle)들을 삼각형정렬(triangular array)을 이루며 배열하도록 패턴을 만든 후 각 점원 위에서 3개의 서로 다른 방향으로 심층 x-선 식각법(deep x-ray lithography)으로 구멍을 내어 Fig. 3(b)의 SEM 이미지와 같은 구조를 얻을 수 있음

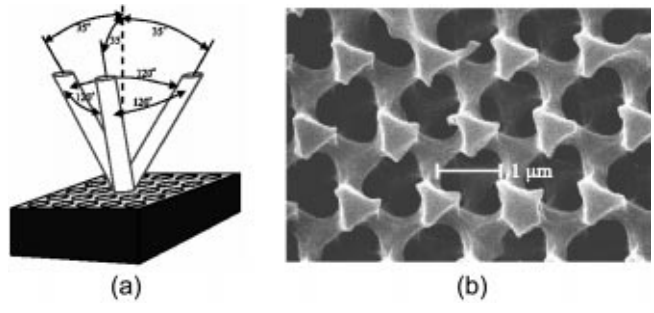


Fig. 3. (a) Schematic of the fabrication of diamond-like photonic crystals by deep X-ray lithography and (b) its scanning electron micrograph [15].

을 보인 것이다. 이 구조는 원래Yablonovitch에 의해 처음 제안된 것으로서 세 개의 x-선 빔이 마주치는 부분에서는 공기의 공동이 크게 형성되고 이들은 서로 연결되어 있으며 큰 공동은 다이아몬드에서 탄소원자와 같은 격자위치에 놓이게 된다. 실제 공동이 정확히 구가 아니므로 변형된 다이아몬드 구조이지만, 계산 결과에 따르면 실리콘으로 형성된 Yablonovitch구조의 광결정은 면심입방체의 실리콘 역전 오팔에 비하여 약 4배 이상 넓은 광밴드갭을 보인다. 한편 이러한 전체 구조를 빔에 의해 식각하는 방식과 달리 층별로 쌓아 가면서 능동적으로 광전자기능을 발현할 수 있는 점 또는 선형공간(point or line defects)을 한꺼번에 제조하는 방식도 실험적으로 보고 되었는데, 이를 적층법(layer-by-layer assembly)으로 통칭한다. 이 방법은 Kyoto 대학팀에서 보고한 소위 웨이퍼 융융(wafer fusion)법이 대표적인 예이다[16, 17]. 여기서는 실리콘과 같이 굴절률이 큰 유전체를 식각법을 써서 여러 개

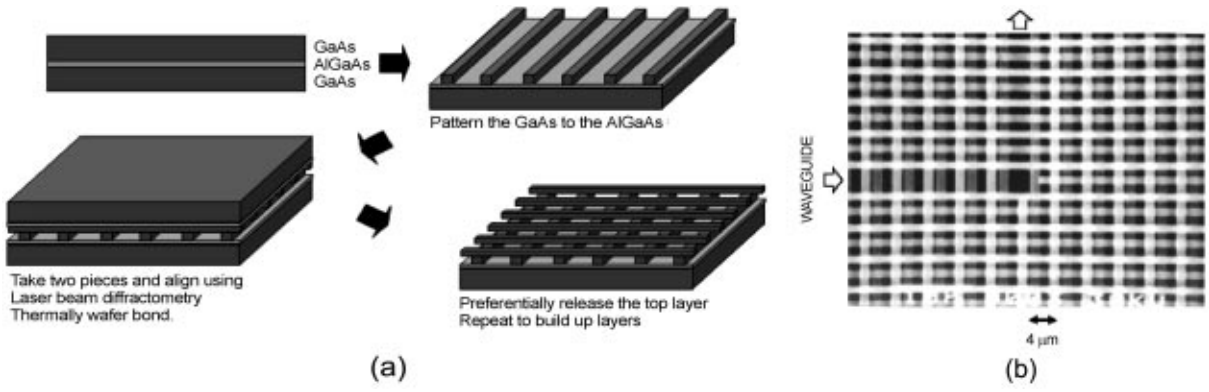


Fig. 4. (a) Schematic procedure for the fabrication of photonic crystal by wafer-fusion method and (b) scanning electron micrograph of its waveguide structure [16, 17].

의 막대기 모양으로 만들고 일정한 간격으로 막대기를 평면 위에 나란히 배열하여 층층이 쌓게 된다. 두 번째 층의 막대기들은 첫 번째 층의 막대기에 직각 방향으로 쌓고 세 번째 층의 막대기는 첫 번째 층과는 나란하게 쌓는데 막대와 막대가 만나는 점에 다이아몬드 구조의 탄소위치로 하기 위해 Fig. 4(a)와 같이 세 번째 층의 막대기들의 위치가 첫 번째 층의 막대기들 사이의 공간 위에 오도록 쌓도록 하였다. 마찬가지로 네 번째 층의 막대기들은 두 번째 층의 막대기와 나란하게 배열되어 있으며 위치는 두 번째 막대기들 사이 공간 위에 위치한다. 각 층을 쌓을 때마다 열을 가하여 막대기들이 용융상태에서 서로 접합이 되도록 한다. 이와 같이 4 층마다 같은 구조가 되도록 유전체 막대기를 반복적으로 쌓으면 의도했던 대로 다이아몬드 구조의 넓은 광밴드갭을 보이게 된다.

적층법은 층층이 쌓아나가는 공정이므로 쉽게 빛이 전파해 갈 수 있는 점 및 선형공간을 설계·제작할 수 있어서 광파가이드와 같은 광소자의 제조가 용이한 장점이 있다. Fig. 4(b)는 웨이퍼 용융법으로 제조된 광결정을 이용하여 설계된 실리콘 광파가이드의 전자현미경 이미지를 나타낸다. 광결정의 밴드갭의 위치와 너비는 막대기의 굵기, 배열주기 및 굴절률에 따라 변화한다. 실리콘 광결정의 밴드갭 범위 내에 있는 빛이 그림과 같이 왼편으로 입사되면 이 광결정이 밴드갭 범위 내의 빛은 완전히 반사하므로 설계된 꺾인 통로로만 진행하게 될 것이다. 이와 같이 광결정 소자를 이용하면 아주 좁은 공간에서 빛의 진행방향을 임의로 바꿀 수 있으며 빛을 가둘 수도 있다. 물론 광섬유(optical fiber)를 이용해도 빛의 방향을 바꿀 수 있으나 이는 전반사에 의존하므로 미세공간에서는 적용할 수 없다. 이와 같이 웨이퍼 용융법이 여러 가지 장점이 있는데도 불구하고 아직까지 실용화에 어려움을 겪는 이유는 공정이 복잡하고 비싸다는 점 때문이다.

간편하고도 경제성이 있는 LiGA기술로 주목받고 있는 것이 홀로그래피(holography)를 이용한 식각법이다. 이 기술은 여러 광원으로부터 오는 빛이 만나서 만드는 간섭무늬를 감광성 고분자 photoresist(PR)에 만든 후 중합되지 않는 부분을 녹여 내어 광결정 구조를 만들어 낸다 [18, 19]. Fig. 5(a)와 같이 4개의 광원으로부터 오는 빛은 면심입방체 구조의 간섭명암무늬를 만들므로 이를 음성 PR에 투사하면 밝은 무늬부분에서만 감광에 의한 광중합이 일어날 것이다. 현상액으로 감광이 안된 부분을 제거하면 고분자로 이루어진 오팔을 얻을 수 있다. 이 고분자 오팔 사이공간을 증착법(CVD)이나 그 밖의 방법을 써서 굴절률이 큰 실리콘이나 TiO_2로 채운 후 열을 가하여 고분자를 분해·제거하면 실리콘 역전오팔을 얻을 수 있다. 이 방법은 결함이 없는 단결정을 얻을 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라 공정이 간단하여 실용성이 클 것으로 기대된다.

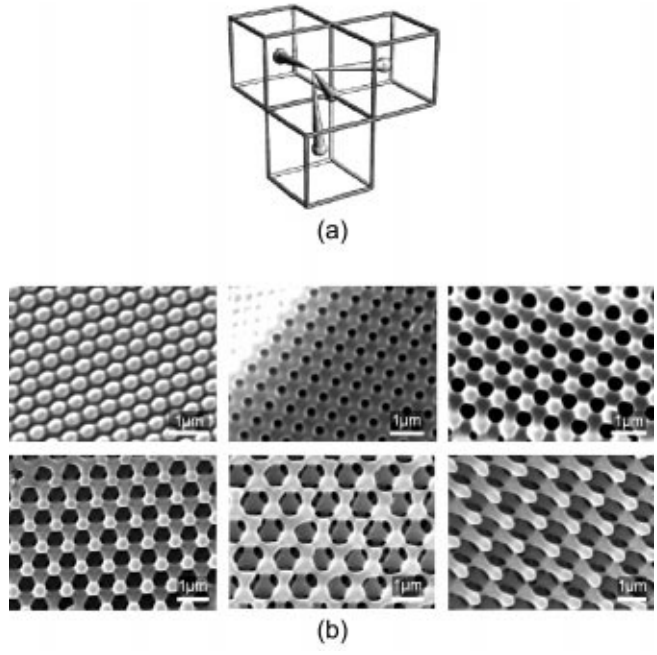


Fig. 5. (a) Beam arrangement for an fcc interference pattern and (b) scanning electron micrographs of various polymeric photonic crystal structures fabricated by holographic lithography with different filling ratios [18].

5. 콜로이드 주형법(Colloidal Templating)

앞서 설명한 특수한 파장영역대의 빛에 대한 산란점의 집합은 매질에 분산된 일정한 크기의 콜로이드 입자를 침강이나 증발을 통해 서서히 결정화시킴으로써 얻을 수 있다. 콜로이드 결정(colloidal crystals)이라고 부르는 이 구조물은 Fig. 1의 오른편 그래프와 같이 특정 결정 방향으로 입사된 빛 중 특정한 파장의 빛에 대해서만 높은 반사율을 보임을 쉽게 예측할 수 있다. 그러나 앞서 설명한 바와 같이 콜로이드 입자의 집합구조는 3차원 구조이긴 하지만 방향에 따라 반사되어 나타나는 빛의 파장영역대(색)가 모두 다르다. 즉, 모든 방향에 대해 공통적으로 반사되는 빛의 영역, 즉, 3차원 광밴드갭 특성을 갖는 구조가 아니다. 따라서 이미 살펴본 바와 같이 이 변형된 구조, 즉 공동이 매질 속에 격자구조로 배열된 콜로이드 결정의 역전된 구조물을 제조할 수 있어야 하겠다. 최근 광결정 실험연구자들은 이러한 구조를 구현해 내기 위하

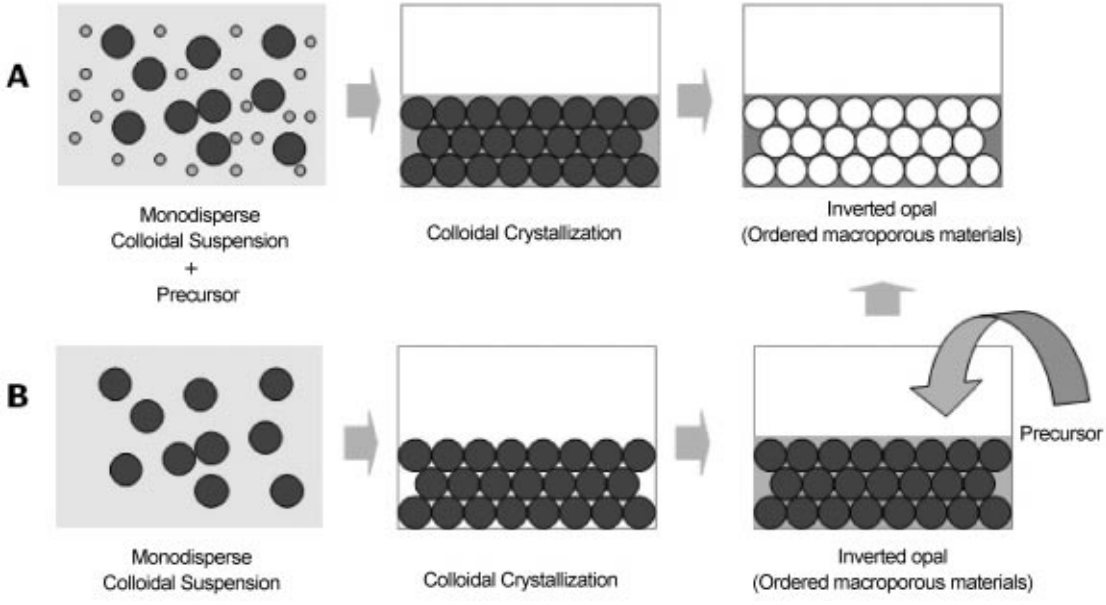
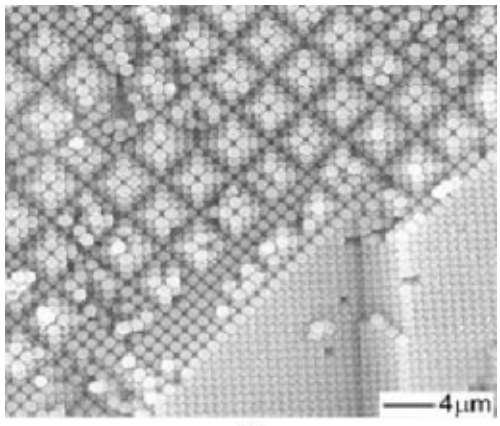


Fig. 6. Schematics of colloidal templating for 3D photonic crystals.

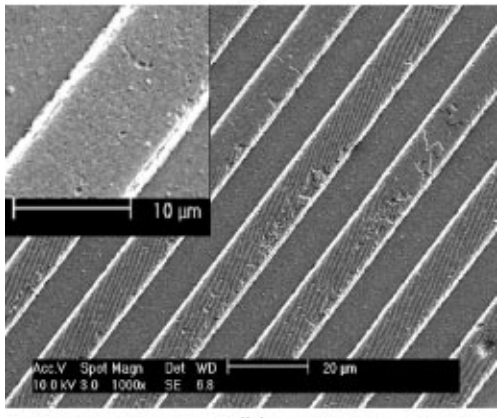
여 여러 가지 방법들을 제시해 왔는데 그 중 콜로이드 주형법(colloidal templating)은 3차원 광결정을 제조할 수 있는 가장 주목받고 있는 방법이다[20-26]. 이를 다시 구체적으로 살펴보면, Fig. 6과 같이 콜로이드 주형공정 A와 B공정으로 간단히 도식화할 수 있다. 이 중 공정 B가 지금까지 널리 쓰이는 것으로서 제어하려는 빛의 반파장 정도(수백 나노미터 크기)의 지름을 갖는 크기가 균일한 PS나 PMMA와 같은 고분자 수지로 이루어진 단분산 콜로이드 구들을 결정격자를 이루도록 배열한 다음, 결정의 격자입자 사이의 공간을 높은 굴절률을 가지며 빛을 흡수하지 않는 TiO_2(rutile)와 같은 세라믹으로 변환될 수 있는 전구체(precursor)로 채우고 반응을 진행시킨 후, 내부의 격자입자는 열을 가하거나 용매를 이용하여 선택적으로 제거함으로써 Fig. 2(b)와 같은 역전된 오팔구조를 얻는 것이다. 공정 B에서 콜로이드 결정 사이공간을 세라믹 전구체로 채우지 않고 증착법을 이용하여 실리콘과 같은 고굴절률 유전체로 채울 수 있다. 한편, 공정 A에서는 빛의 반파장 정도의 지름을 갖는 단분산 콜로이드 구와 아주 미세한 수십 나노미터 크기의 세라믹 나노입자를 동시에 분산시킨 후 분산계를 농축하면 큰 고분자 구들이 격자위치로 배열되면서 결정화함과 동시에 작은 나노입자들은 그 사이공간을 채우게 된다. 이 때 열을 가하면 고분자 구들은 분해되어 제거되고 나노입자들은 소결되어 매질을 형성한다. 공정 A는 B에 비하여 간단한 장점이 있으나 결함이 없는 단결정 상태의 광결정을 얻기 위해서는 각 상의 열 수축 또는 팽창 정도와 콜로이드 결정의 공극률(void fraction)을 고려하여 큰 고분자수지 입자와 세라믹 나노입자의 부피분율(volume fraction)을 정확히 계산하여 분산시킬 수 있어야 한다.

앞서 언급한 바와 같이 우리가 광결정을 이용하여 가시광선 영역의 빛을 제어하려면 광결정의 매질로 채워지는 물질은 빛을 흡수하지 않는 산화물질이어야 한다. 그러나 대부분의 산화물질은 굴절률이 낮으므로 위와 같은 면심입방체 결정구조로는 넓은 밴드갭을 기대할 수 없다. 특히, 콜로이드 결정이 결함을 포함하고 있는 경우에는 유효한 광밴드갭이 사라지는 문제점을 보이고 있다. 앞서 언급한 실리콘 역전오팔도 파장이 대략 1.2 μm 이하의 빛을 흡수하는 경향이 있으므로 가시광선 영역에서 광밴드갭을 가지지 못한다. 일반적으로, 콜로이드 결정은 내부에는 필연적으로 의도하지 않은 내부 결함(defect)을 포함하고 있으며 단결정의 크기가 매우 작다는 문제점을 가지고 있으므로, 콜로이드 주형법으로 제조된 3차원 광결정은 실용성에 한계를 지닐 수밖에 없다. 따라서 3차원 광결정을 구현하기 위해서는 콜로이드 결정의 결함을 줄일 수 있는 새로운 방법을 고안하거나 보다 넓은 광밴드갭을 갖는 구조를 찾아야 한다. 이를 해결하기 위한 방안의 하나로서 제한된 공간(confined geometry)에서 콜로이드 결정이 일어나도록 유도하여 결함생성을 억제하는 시도가 진행되고 있으며 최근에 많은 주목을 받고 있다. 제한 공간으로는 마이크로머시닝으로 제작되는 미세패턴이 주로 쓰이며 설계된 미세패턴 속에서 나노단위체가 자기조립을 하도록 유도하여 원하는 구조와 배향을 갖는 결정을 집적할 수 있다. 능동적 광전기능을 발현하는 점 및 선형공간과 같은 인위적인 결함을 만들기 위해서는 물리적 장애가 되는 형태의 패턴을 설계·도입하면 되는 것이다. 이렇게 함으로써 콜로이드 결정이 갖고 있는 제반 문제를 해결함과 동시에 광결정 내부에 광전기능을 발현할 수 있는 능동적 공간을 설계할 수 있게 한다. 워싱턴 대학의 Xia그룹이 이러한 연구를 주도하고 있는데, Fig. 7(a)와 같이 정확히 크기가 결정된 패턴을 광식각법 또는 화학식각법을 이용하여 제조하고 그 위에 콜로이드 결정을 원하는 형태로 성장 시킬 수 있다[27]. 한편 미세패턴을 이용하여 Fig. 7(b)에 나타낸 것과 같은 마이크로미터 크기의 선폭을 가진 콜로이드 광결정칩(photonic crystal chip)을 제조할 수 도 있다. 한편, 이러한 패턴을 이용하여 Fig. 7(c)와 같은 콜로이드 집합 단위(colloidal clusters)를 얻을 수도 있다. 이 결과는 Xia 그룹에서 보고한 것으로 균일한 미세 패턴을 광식각법(photolithography)으로 제조하는 연구를 수행하고 물의 증발과정에서 계면을 적절히 조절하여 균일한 형태의 콜로이드 집합단위체를 얻을 수 있음을 보고 하였다[28]. 이러한 콜로이드 집합 단위는 새로운 광결정으로 제조에 적용 가능할 것으로 기대하고 있다.

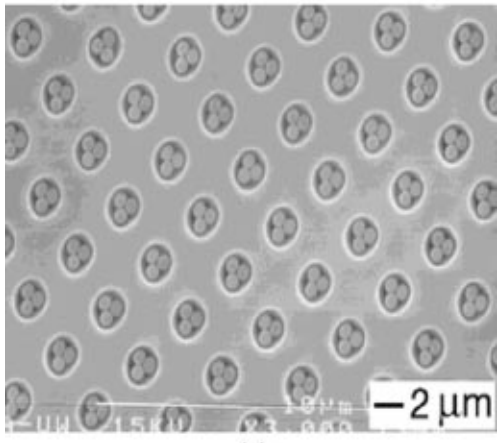
식각법으로 제조된 미세패턴 대신에 수 마이크론 크기의 미세한 액적(droplet)을 제한 공간으로 활용할 수도 있다. 즉, 콜로이드 구들을 포함하고 있는 현탁액(suspension)을 적절한 방법을 써서 액적으로 분산시키고 그 속에서 콜로이드 구들이 결정화가 진행되도록 하면 최종적으로 콜로이드 광결정구(photonic balls)를 얻을 수 있다. 이 과정에서 가장 중요한 관점은 어떻게 하면 균일한 크기의 액적을 얻을 수 있느냐는 것이다. 균일한 액적을 제조하는데 주로 쓰이는 방법으로는 전기분무법(electrospray), Fig. 8(a)와 같은 마이크로피펫을 이용한 전단분쇄(shear rupture), 미세유체소자(microfluidic device)를 이용한 방법이 있다[29-31]. 이 공정들은 액적의 계면이 제공하는 제한 공간의 영향으로 집합



(a)



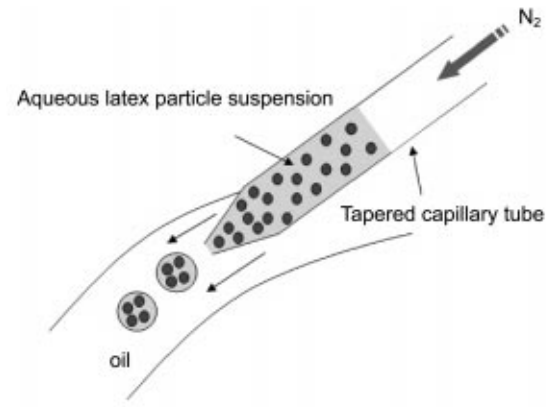
(b)



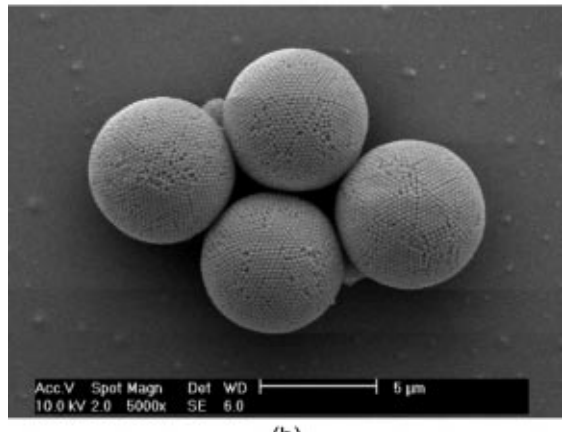
(c)

Fig. 7. (a) Colloidal crystals with (100) plane surface were grown in large area on micropatterned substrates [27]. (b) colloidal photonic crystal chip that was assembled inside microchannels. (c) self-assembled colloidal clusters [30].

단위 내에 결함이 적은 결정을 얻을 수 있다는 장점을 지니고 있으므로, 콜로이드 결정을 좀더 키워 Fig. 8(b)와 같이 마이크론 크기의 광결정구로 만들 수 있다[30]. 한편, 최근에 들어 이와 같은 크기가 균일한 광결정구를 효과적으로 제조할 수 있는 방법 중에 하나로 이중주형법(double templating)이 보고 되었다[32]. 이중주형법에서는 1단계 주형공정에서는 수 마이크론 크기의 속이 빈 구(hollow spheres)를 서로 연결되도록 배열하고 2단계 주형공정에서는 속이 빈 구를 제한 공간으로 사용하여 그 속에서 콜로이드 광결정구를 성장시키는 것이다. 이러한 마이크론



(a)



(b)

Fig. 8. (a) Schematic of the generation of spherical photonic crystal balls and (b) their scanning electron micrograph [30].

크기의 광결정구는 이를 구성하는 콜로이드 입자의 크기에 따라 선택적으로 서로 다른 파장의 빛을 반사할 수 있는 특성이 있으므로 광결정구를 배열하여 차세대 미세표시소자에서 자연색을 발현할 수 있는 화소용 소재로 응용할 수 있는 것으로 알려져 있다.

콜로이드 결정의 제조는 광결정 구조의 구현과 직접 관련이 있는 것으로 여러 가지 도구들을 이용하여 그 문제점들이 하나 둘씩 해소되어 왔음을 알 수 있다. 최근에는 이러한 콜로이드 결정 내에 결함을 자유자제로 생성할 수 있는 방법이 보고 되었는데, 콜로이드 결정 내에서 이광자중합(two-photon polymerization) 반응을 일으키는 것이다. 일리노이대학의 Braun그룹에서 보고한 이 방법은 완전한 3차원 광파가이드를 설계·제작할 수 있음을 시사하는 논문으로 Nature에 하이라이트로 소개되기도 했다[33, 34]. 이를 자세히 살펴보면, Fig. 9(a)에 나타낸 바와 같이 제어하려는 빛의 반파장 크기의 지름을 갖는 실리카 구로 이루어진 콜로이드를 미세패턴 위에서 성장시켜 결함이 없는 결정을 만든 다음 이광자중합을 일으키는 단량체와 개시제를 결정의 공간에 채운다. 3차원 결정내부의 설계된 공간에서만 이광자중합이 일어날 수 있도록 Fig. 9(b)와 같이 공촛점현미경(confocal microscope)을 통하여 펨토초 레이저(femtosecond-laser)를 조사한 후 미반응 부분을 용매로 제거한다. 마지막 단계에서는 콜로이드 결정의 빈 공간을 증착법을 써서 실리콘으로 채우고 실리카 구는 불산(HF)으로 제거하고 이광자중합으로 형성된 고분자는 열분해하면 Fig. 9(c)와 같은 광파가이드를 최종적으로 얻는다. 이렇게 얻은 광결정은 밴드갭 이내의 파장을 갖은 빛을 완전히 반사시키므로 Fig. 9(d)에 나타낸 바와 같이 형성된 채널을 통하여 광신호가 손

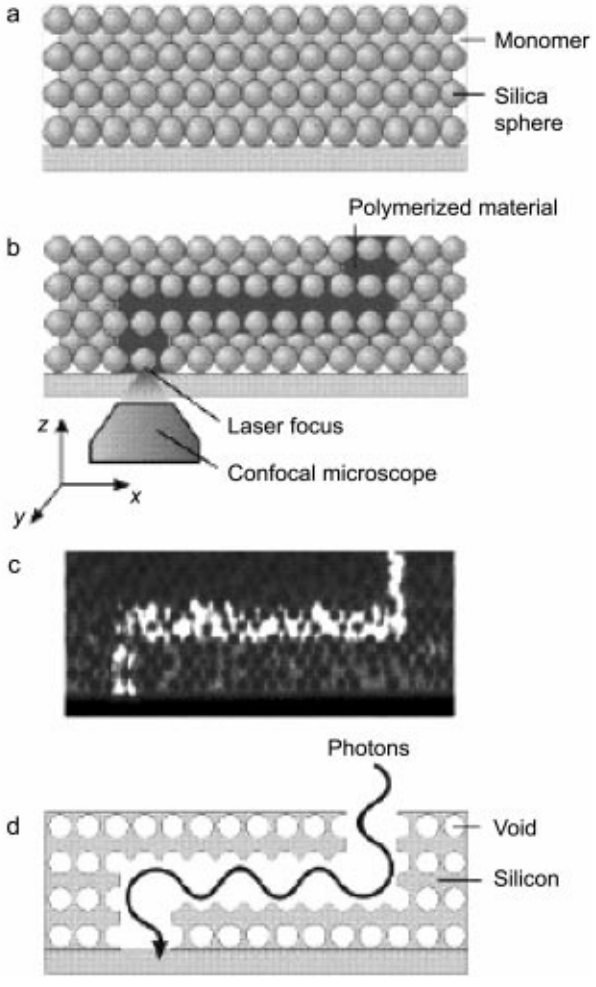


Fig. 9. Photonic crystal waveguide by two-photon polymerization inside colloidal crystals [34].

실되지 않고 전달될 수 있다.

지금까지 광결정 구조의 제조에 관한 연구를 정리해 보았다. 앞에서 언급한 바와 같이, 이론적 계산에 따르면, 다이아몬드 격자구조나, 타원형 나노단위체의 면심입방구조가 보다 더 넓은 광밴드갭을 보유함으로써 광전자소자로서 응용가치가 높은 것으로 알려져 있다. 현재까지 LiGA를 이용한 공정, 웨이퍼 용융공정이 제한적이나마 이를 실증적으로 보인 예이다. 그러나 이러한 공정들은 실제 산업화에 필요한 소자의 대량 생산을 실현하기에는 복잡하고 비경제적인 공정이다. 이를 극복하기 위해 도입된 것이 콜로이드 주형법인데 현재까지 단순 구형 입자의 면심입방구조, 이의 역전구조가 성공적으로 제조되었다. 앞으로의 연구 방향은 콜로이드 집합체 공정을 이용하여 다이아몬드 구조와 같은 광밴드갭이 넓은 광결정을 제조하는 것으로 이에 대한 연구가 한참 진행중이다. Fig. 10에 보인 나노로봇을 이용한 광결정 제조 공정은 그 하나의 예이다[35]. 비록 공정자체가 복잡하고 반복적이어서 경제적인 면에서 크게 주목 받지 못하지만, 콜로이드를 이용한 첫 실험적 연구 결과라는 측면에서 매우 의미 있는 보고라 하겠다.

6. 생물분자를 이용한 콜로이드 결정 제조

물리적인 방법에 의존하지 않고 생물분자의 인지능력에 기초한 광결정 구조의 설계에 대한 연구도 시작되었는데, DNA와 같은 생물분자의 자기조립 패턴을 이용하려는 시도가 그 대표적인 예이다[36, 37]. 생물

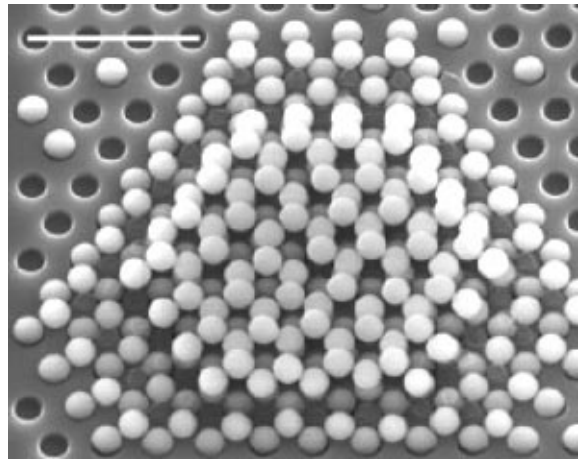


Fig. 10. Diamond-like photonic crystals fabricated by nanorobotic manipulation of microspheres. Scale bar is 5 and the diameter of particles is 0.9 [35].

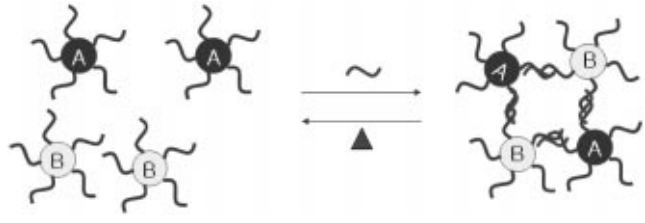


Fig. 11. Schematic of DNA-mediated colloidal crystallization of nanospheres.

체의 DNA를 구성하는 단량체인 핵산에는 아데닌(A), 구아닌(G), 티민(T), 시토신(C) 등과 같은 4개의 염기가 존재하며 이들 상호간의 상보적(A-T, G-C)이고 선택적인 수소결합에 의해 DNA의 이중 나선 구조가 형성된다는 점은 현대 분자 생물학의 가장 핵심적인 연구 성과 중 하나라고 할 수 있다. 이러한 염기의 상보성을 나노입자 결정체의 제조에 적용할 때 매우 규칙적인 나노입자의 배열을 효율적으로 얻을 수 있다. 즉, 특정한 염기서열(sequence)을 가진 올리고뉴클레오티드(oligonucleotide)를 나노입자 표면에 흡착시킨 뒤 흡착된 염기서열과 상보적으로 결합할 수 있는 염기서열을 지닌 또 다른 올리고뉴클레오티드를 활용하여 콜로이드 상태로 제조된 나노입자를 서로 결합시켜 이들 입자를 규칙적으로 배열할 수 있는 것이다. 구체적으로 Fig. 11과 같이 DNA를 이용한 나노입자의 결정화 과정을 도식화할 수 있다. 우선, 두 종류의 나노입자(A, B)의 표면에 상보성이 없는 염기서열을 가진 두 종류의 올리고뉴클레오티드를 흡착시킨 후 이를 분산매상에 분산시킨다. 이 때 나노입자와의 흡착을 유도하기 위하여 올리고뉴클레오티드의 말단을 흡착시키려는 표면의 특성에 따라 아민기, 카아복실기 또는 티올기와 같은 관능기(functional group)로 치환하여야 한다. 금 입자의 경우에는 말단기를 티올기로 치환한 올리고뉴클레오티드를 주로 사용한다. 입자에 흡착된 올리고뉴클레오티드들이 상보성이 없으므로 두 종류의 입자들이 응집되지 않고 안정한 분산계를 이루게 된다. 한편, 흡착에 사용한 두 종류의 올리고뉴클레오티드와 상보성이 있는 염기서열을 양끝에 지닌 연결매개자(linker) DNA를 안정화된 분산상에 첨가하면 상보성이 있는 염기서열끼리의 수소결합에 의하여 나노입자 A, B가 교대로 연결되어 결정격자를 이룰 것이다. 이와 같이 DNA를 이용한 결정은 온도를 높여 주면 다시 재분산이 일어나게 된다. 이러한 방식으로 제조된 나노결정체는 광결정 물질이나 센서 등을 위한 소재로 활용될 수 있으며 DNA의 선택적 결합 특성을 이용한 박막 등을 제조하여 전자 표시소자, DNA 칩 등 유용한 소자를 제조할 수 있다. Fig. 12는 이러한 방식을 마

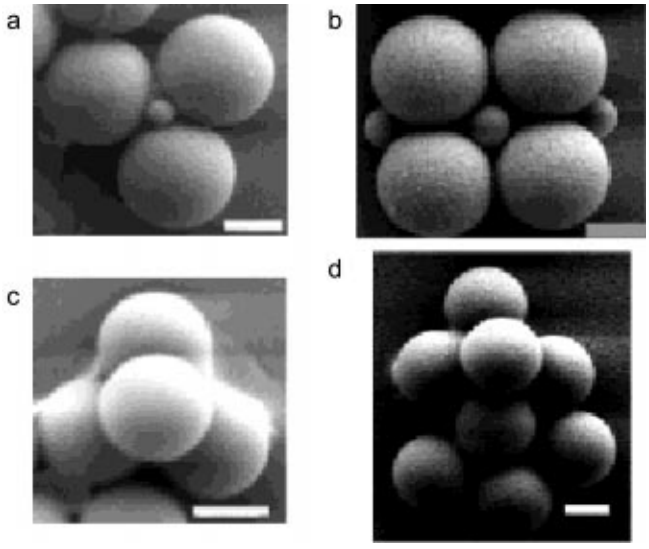


Fig. 12. Scanning electron micrographs of sample set of colloidal building blocks assisted by DNA as linker molecules. (a, b) partially formed, (c) completely formed, and (d) larger aggregates. Scale bar is 400 nm [37].

이크로입자에 적용시킨 결과로서 두 가지 크기의 마이크로 입자가 정해진 방식으로 집합되었음으로 보였다[37]. 아직 정확한 콜로이드 구조까지 제어된 결과는 아니지만, 광결정 제조를 위한 효과적인 방법으로서의 가능성을 충분히 시사한 보고이다.

7. 전 망

현대 IT산업의 근간을 이루어 온 전자소자산업은 최근까지 고집적화를 위한 노력을 기울여 왔으나, 전자가 지닌 물리적 제한성으로 인하여 대략 2010년경에는 집적도와 정보처리속도의 한계에 이르게 된다. 이로 인하여 광전자산업의 중요성이 더해 가고 있으며, 이를 위한 광통신 소자의 개발과 나아가 광컴퓨터를 위한 기반기술 개발은 기술선진국을 지향하는 우리에게 시대적 요구라 하겠다. 광결정은 앞서 제시된 바와 같이 정보전자산업과 표시소자산업에 막대한 기술 수요가 있을 것으로 기대된다. 광결정의 이론적, 실험적 가능성을 처음으로 제시한 Yablonovitch는 최근 Scientific American에 발표한 총설에서 자기조립형 광결정의 응용분야로써 정보전자 산업의 핵심소자인 광결정섬유, 나노레이저, 초백색 도료(ultrawhite pigment), 라디오 주파수 안테나, reflectors, light-emitting diodes(LED), 광전자회로(photonic integrated circuits)등을 들었다[4]. 광결정 공정은 현대 과학기술 연구 흐름이 그러하듯이 물리학, 화학, 전자공학 등의 다양한 원리를 종합적으로 적용해야한다. 그 중 광결정 제조공정으로 가장 주목 받고 있는 콜로이드 자기조합 기술은 그 핵심 기반 기술 분야인 입자의 제조와 집합체 형성 기술이외에 반응공학, 유체역학 등의 화학공학의 핵심 기본 이론을 근간으로 하고 있기 때문에 화학공학자들이 기여할 수 있는 부분이 매우 많다. 21세 가장 주목받는 핵심 기술로 인식되고 있는 광결정 기술 분야(사이언스지의 1999년도 12월 17일 호 참조)에 화학공학자들이 많은 관심을 가지고 기술적인 기여를 할 수 있기를 바란다.

감 사

본 연구는 21세기 프론티어사업으로 설립된 지능형 마이크로시스템 사업단의 지원으로 이루어졌음을 밝힙니다.

참고문헌

1. Maddox, J., *Nature*, **348**, 481(1990).
2. Joannopoulos, J. D., Villeneuve, P. R., Fan, S., *Nature*, **386**, 143(1997).
3. Ryu, H.-Y., Park, H.-G., Lee, Y.-H., *IEEE Journal of Selected Toptics in Quantum Elec.* **8**, 891(2002).
4. Yablonovitch, E., *Sci. Am.* **285**, 35(2001).
5. Johnson, S. G., Joannopoulos, J. D., "Photonic Crystals: The Roads from Theory to Practice," Kluwer Academic Publishers, Massachusetts(2002).
6. Joannopoulos, J. D., Meade, R. D., Winn, J. N., "Photonic Crystals: Molding the Flow of Light," Princeton University Press, New Jersey (1995).
7. Yablonovitch, E., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059(1987).
8. John, S., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2488(1987).
9. Yablonovitch, E., Gmitter, T. J., Knight, P. L.: *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2259(1991).
10. Yi, G.-R., Yang, S.-M., *J. Opt. Soc. Am. B*, **18**, 1156(2001).
11. John, S., *Phys. Rev. E.* **58**, 3896(1998).
12. Blanco, A., Chomski, E., Grabtchak, S., Ibisate, M., John, S., Leonard, S. W., Lopez, C., Meseguer, F., Mondia, J. P., Ozin, G. A., Toader, O., van Driel, H. M., *Nature*, **405**, 437(2000).
13. Vlasov, Y. A., Bo, X. Z., Sturm, J. C., Norris, D. J., *Nature*, **414**, 289 (2001).
14. Garcia-Santamaria, F., Lopez, C., Meseguer, F., Lopez-Tejeira, F., Sanchez-Dehesa, J., Miyazaki, H. T., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2309 (2001).
15. Cuisin, C., Chelnokov, C., Lourtioz, J.-M., Decanini, D., Chen Y., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 770(2000).
16. Noda, S., Tomoda, K., Yamamoto, N., Chutinan, A.: *Science*, **289**, 604 (2000).
17. Noda, S.: *Physica B*, **279**, 142(2000).
18. Cambell, M., Sharp, D. N., Harrison, M. T., Denning, R. G., Turberfield, A. J., *Nature*, **404**, 53(2000).
19. http://www.itg.uiuc.edu/publications/forums/2001-12-13/2002-04-25/index.htm.
20. Imhof, A., Pine, D. J., *Nature*, **389**, 948(1997).
21. Velev, O. D., Jede, T. A., Lobo, R. F., Lenhoff, A. M., *Nature*, **389**, 447(1997).
22. Braun, P. V., Wiltzius, P., *Nature*, **402**, 603(1999).
23. Subramania, G., Constant, K., Biswas, R., Sigalas, M. M., Ho, K.-M., *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3933(1999).
24. Subramanian, G., Manoharan, V. N., Thorne, J. D., Pine, D. J., *Adv. Mater.* **11**, 1261(1999).
25. Yan, H., Blanford, C. F., Holland, B. T., Parent, M., Smyrl, W. H., Stein, A., *Adv. Mater.* **11**, 1003(1999).
26. Vlasov, Y. A., Yao, N., Norris, D. J., *Adv. Mater.*, **11**, 165(1999).
27. Yin, Y, Xia, Y. N., *Adv. Mater.*, **14**, 605(2002).
28. Yin, Y, Xia, Y. N., *Adv. Mater.*, **13**, 267(2001).
29. Yi, G.-R., Moon, J. H., Yang, S.-M., *Adv. Mater.*, **13**, 1185(2001).
30. Yi, G.-R., Manoharan, N., Klein, S., Brzezinska, K. R., Pine, D., Lange, F. F., Yang, S.-M., *Adv. Mater.*, **14**, 1137(2002).
31. Thorsen, T., Roberts, R. W., Arnold, F, H., Quake, S. R., *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4163(2001).
32. Yi, G.-R., Moon, J. H., Manoharan, V. N., Pine, D. J., Yang, S.-M., *J. Am. Chem. Soc.*, **124,** 13354(2002).
32. Lee, W., A. Pruzinsky, A., Braun, P., *Adv. Mater.*, **14**, 217(2002).

33. Taton, T. A., Norris, D. J., *Nature*, **416**, 685(2002).
34. Garcia-Santamaria, F., Miyazaki, H. T., Urquia, A., Ibisate, M., Belmonte, M., Shinya, N., Meseguer, F., Lopez, C., *Adv. Mater.*, **14**, 1144(2002).
35. Mirkin, C. A., *Inorg. Chem.*, **39**, 2258(2000).
36. Storhoff, J. J., Lazaorides, A. A., Mucic, R. C., Mirkin, C. A., Letsinger, R. L., Schatz, G. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4640(2000).