

총 설

Nano-Bio 융합 연구를 위한 콜로이드 공학

문준혁 · 이기라* · 이상엽** · 소재현*** · 김영석**** · 윤여균* · 조영상***** · 양승만*****†

서강대학교 화공생명공학과
 121-742 서울시 마포구 신수동 1
 *한국기초과학지원연구원 서울센터
 136-713 서울시 성북구 인촌로 56
 **연세대학교 화공생명공학과
 120-749 서울시 서대문구 신촌동 134
 ***특허청
 302-701 대전광역시 서구 선사로 139 정부대전청사
 ****전자부품연구원
 463-816 경기도 성남시 분당구 야탑동 68
 *****삼성종합기술원
 446-712 경기도 용인시 농서동 산 14
 *****한국과학기술원 생명화학공학과
 305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
 (2008년 4월 3일 접수, 2008년 5월 3일 채택)

Colloidal Engineering for Nano-Bio Fusion Research

Jun Hyuk Moon, Gi-Ra Yi*, Sang-Yup Lee**, Jae-Hyun So***, Young-Seok Kim****, Yeo-Kyun Yoon*, Young-Sang Cho***** and Seung-Man Yang*****†

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

*Korea Basic Science Institute, 56 Incheon St. Sungbuk-Gu, Seoul 136-713, Korea

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

***Korea Intellectual Property Office, 139 Seonsaro, Seogu, Daejeon 302-701, Korea

****Korea Electronics Technology Institute, Information Display Research Center, 68 Yatap-dong, Bundang-gu, Gyeonggi-do 463-816, Korea

*****Samsung Advanced Institute of Technology, San 14, Nong-seo dong, Giheung-gu, Yongin, Gyeongki 449-711, Korea

*****Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,

373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701 Korea

(Received 3 April 2008; accepted 3 May 2008)

요 약

콜로이드는 거시적으로 균일한 성질을 갖는 입자분산계이다. 콜로이드 입자는 다양한 입자분산계의 모델로서 많은 기초연구가 이루어져 왔을 뿐만 아니라, 산업적으로 다양하게 응용이 되었다. 최근에는 나노-바이오 관련 연구에 적용되어 새롭게 각광을 받고 있는 나노 소재중 하나이다. 본 총설에서는 입자 분산계의 정의 및 분류에 대해 간략히 기술하고, 나노-바이오 응용을 위한 표면 성질 및 표면 개질방법에 대해 다룰 것이다. 또한, 기존의 구형의 입자분산계에서 더 나아가, 모양과 크기가 제어된 입자 분산계의 합성에 관한 최근 결과를 소개하였다. 마지막으로, 콜로이드 입자의 나노-바이오 응용분야로서, 금속 콜로이드 잉크와, 3차원 콜로이드 결정을 활용한 나노-바이오 센서, 및 2차원 콜로이드 구조를 이용한 패터닝작과 응용 연구에 대해 살펴보았다.

Abstract - Colloids are a heterogeneous system in which particles of a few nanometers to hundreds micrometers in size are finely dispersed in liquid medium, but show homogeneous properties in macroscopic scale. They have attracted much attention not only as model systems of natural atomic and molecular self-assembled structures but also as novel structural materials of practical applications in a wide range of areas. In particular, recent advances in colloidal science have focused on nano-bio materials and devices which are essential for drug discovery and delivery, diagnostics and biomedical applications. In this review, first we introduce nano-bio colloidal systems and surface modification of colloidal

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smyang@kaist.ac.kr

‡ 이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

particles which creates various functional groups. Then, various methods of fabrication of colloidal particles using holographic lithography, microfluidics and virus templates are discussed in detail. Finally, various applications of colloids in metal inks, three-dimensional photonic crystals and two-dimensional nanopatterns are also reviewed as representative potential applications.

Key words: Colloid, Surface Modification, Anisotropic Particles, Virus Templates, Colloidal Inks, Photonic Crystals, Surface Plasmon Resonance

1. 서 론

콜로이드는 다상계(multi-phase system)로 약 10마이크론 이하의 크기를 갖는 고체 입자 및 액체가 다른 용매에 분산되어 있는 것으로 복합유체라(complex fluids)고도 한다[1]. 실생활에서 흔히 접할 수 있는 예로는 페인트, 혈액과 우유 등이 있으며, 반도체 공정에서 기관의 평탄화를 위한 CMP(chemical and mechanical polishing)공정에서 사용되는 유-무기입자를 포함한 입자분산계는 산업적 이용의 대표적인 예이다. 콜로이드는 다상계이지만, 거시적인 관점에서 균일한 성질을 보이는데, 이것은 미세한 콜로이드 입자가 분산계에 안정하게 분산되어 있기 때문이다. 콜로이드 입자는 분산용액상에서 입자간의 정전기(electrostatic), 입체장애(steric hindrance) 또는 정전기-입체장애(electro-steric hindrance)을 포함한 상호반발력에 의해 안정하게 분산되어, 입자와 분산매와의 밀도차이에서 오는 입자의 침강 또는 부유현상, 그리고 입자 사이의 정전기적 뭉침 현상에 의한 안정성 저하를 막을 수 있다. 기존의 콜로이드 입자 분산계에 대한 연구는 콜로이드 입자의 분산 안정화와, 안정화된 콜로이드 입자 분산계의 흐름장 내에서의 유동 특성 및 미세 구조 변화(microstructure change)를 관찰함으로써, 콜로이드 입자들 사이의 상호작용을 규명하며, 나아가 이를 제어하여 원하는 물성을 얻기 위하여 진행되어 왔다.

콜로이드는 입자를 구성하는 성분에 따라 크게 유, 무기, 금속, 반도체 및 생체 콜로이드로 구분할 수 있는데, 각기 다른 주요한 응용분야가 있으며, 최근의 연구는 주로 차세대 의료 및 전자부품 소재를 개발하는데 초점이 맞춰져 있다(Table 1). 유, 무기 콜로이드를 함유한 나노복합재료는 이미 기계적특성이 향상된 나노소재로서 많은 응용이 있어왔으며[2], 자성을 지닌 금속 나노콜로이드의 경우에는 의료용 조영제 및 약물전달체로 연구가 활발히 진행되고 있고 [3], 양자점(quantum dot)등의 광학적 발광이 가능한 콜로이드는 디스플레이용 고효율성 소재로의 적용이 가능하다[4]. 또한 금속용 콜로이드의 경우에는 잉크젯 프린팅 기술과 접목하여, 플렉서블(flexible) 디스플레이용 전극을 형성하기 위한 금속 잉크로 개발이 진행되고 있다[5].

콜로이드는 입자 분산계 자체를 이용하는 것 뿐 만 아니라, 콜로이드 입자가 이온 결정체 및 패턴을 기반으로 하여, 새로운 연구가 다양하게 이루어지고 있다. 이 중 대표적인 것이 콜로이드의 자기 조립(self-assembly) 현상을 이용하는 연구이다[6]. 콜로이드 자기

조립 현상은 균일한 입자 분산계에서 입자의 농도가 증가하는 경우 엔트로피에 의해 결정형의 격자구조가 형성되는 현상을 말하는 것이다. 또한, 빛의 파장과 비슷한 크기를 갖는 입자를 이용하는 경우, 얻어진 3차원 콜로이드 결정 구조는 원자의 결정구조에서 전자밴드 이론의 개념과 유사하게 광밴드갭(photonic bandgap) 특성을 지니기 때문에, 다양한 광학소자로의 응용이 가능하다. 한편, 콜로이드 나노입자의 2차원 패턴을 이용하여 바이오센서를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있는데 이 경우 입자의 표면을 생체물질에 선택적으로 반응하도록 하는 표면 개질 과정이 중요하다[7].

본 글에서는 최근 이루어지고 있는 콜로이드를 이용한 나노-바이오 응용 연구에 대해 살펴보고자 한다. 이를 위해, 콜로이드계의 안정성 및 콜로이드 입자의 표면개질(surface modification)에 관해 간략히 소개하고, 새로운 형태의 콜로이드 입자 합성 방법으로 패터닝 기술과 바이오 콜로이드를 통한 입자형성방법을 살펴보고자 한다. 또한 콜로이드의 응용분야로 광학소자형성과 응용 및 차세대 전자부품용 콜로이드 잉크에 대한 기술로 본고를 마무리 할 것이다.

2. 본 론

2-1. 실리카 콜로이드 입자의 제조 및 표면개질

세라믹 콜로이드 입자 중에 대표적인 예는 실리카 콜로이드 입자로 스토버 등이 제안한 솔-겔법(sol-gel method)을 이용하여 주로 제조한다. 이 경우에 실리카 전구체의 가수분해와 축중합 반응을 통하여 간단히 고순도의 단분산 구형 콜로이드 입자를 제조할 수 있으며, 표면 개질(surface modification)을 통해서 콜로이드 입자 분산계 내에서 콜로이드 입자의 특성을 효과적으로 바꾸거나, 새로운 특성을 부여할 수 있다 [8-11]. 이를 통해서, 촉매, 세라믹, 염료, 제약, 그리고 유화 및 정밀 화학 분야에 기초가 되는 많은 연구들이 수행되어 왔다.

초기의 콜로이드 연구는 이러한 구형의 단분산 입자들과 입자들 사이에서 작용하는 상호 작용들이 적은 저농도의 이상계(ideal system)에 대해서 주로 이루어졌다. 즉, 실제 자연계에서 존재하는 콜로이드와 같이 다양한 크기와 형태를 갖는 입자 분산계의 물성을 예측하기 위한 모델로 적용되었다. 이를 통해, 콜로이드 입자사이의, 단거리-상호작용(short-range interaction)만이 존재하는 강체구(hard sphere)와 장거리-상호작용(long-range interaction)이 존재하는 연체구(soft sphere)의 유연학적 특성, 분산 안정화와 같은 콜로이드 입

Table 1. Organic, inorganic, metal, bio and semiconductor colloids and their applications

Materials	Examples	Applications
Organic, Inorganic	SiO ₂ , TiO ₂ , ZnO, ZrO, polystyrene, polymethylmethacrylate, polyglycidylmethacrylate	Colloid self-assembly, Nanocomposites, Gel
Metallic	Cu, Ag, Au, Fe	Drug targeting, Biosensors, Metal ink for patterning
Bio	Peptide, Virus	Biocompatible materials, Drug delivery system
Semiconductor	CdSe, CdS, PbSe, ZnSe	Quantum effect devices, Display, Solar cell

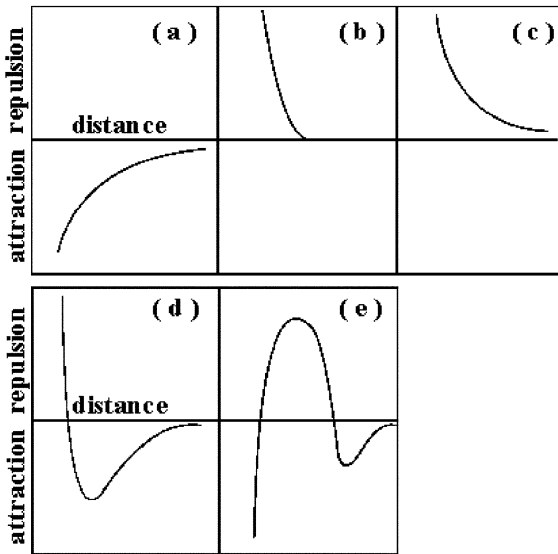


Fig. 1. Typical interaction forces between colloidal particles (a) van der Waals attraction, (b) Steric repulsion due to adsorbed macromolecules, (c) Electrostatic repulsion due to the presence of the like charges on the particles and a dielectric medium, (d) Combination potential of (a) and (b), (e) Combination potential of (a) and (c).

자 분산계에 관한 연구가 본격적으로 수행되었다[12, 13].

일정한 크기를 갖는 콜로이드 입자 분산계에서 콜로이드 입자들은 입자간 상호작용력에 의해서 분산 혹은 응집하게 되는데, 이러한 상호작용력은 Fig. 1에서와 같이 정전기, 입체장애에 의한 반발력과 van der Waals의 인력의 합으로 표현되는 Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek(DLVO) 이론에 의해서 설명될 수 있다. 한편, 이러한 고전적인 콜로이드 입자간의 상호작용은 콜로이드 입자의 표면 개질을 통해서 매우 다양하고 급격하게 변화될 수 있는데, 실리카의 콜로이드의 경우에는 표면의 수산화기(-OH)를 통해 다양한 관능기(functional group)을 도입하는 표면개질이 가능하다. 콜로이드 입자의 표면 개질은 일반적으로 콜로이드 입자의 합성이 어느 정도 이루어진 후에 진행되는 것이 일반적이지만, 특별한 기능을 부여하기 위해서 입자의 합성 단계에서 표면의 개질이 동시에 이루어지기도 한다.

표면 개질은 넓게는 콜로이드 입자 표면과의 화학적 혹은 물리적 상호작용을 통해 표면 전하 및 친/소수성과 같은 콜로이드 입자의 표면특성을 조절하는 모든 방법을 통칭하지만, 여기서는 콜로이드 입자 표면에 존재하는 관능기와의 화학적인 반응을 통해서, 입자의 표면 특성 혹은 구조를 변화시키는 방법에 한해서 살펴보고자 한다.

무기물로 이루어진 입자를 포함한 콜로이드는 앞에서 언급한 바와 같이 솔-겔법에 의한 금속-유기 화합물의 가수분해 및 축중합반응을 통해서 다양한 다성분계의 복합화합물이 제조될 수 있다. 특히, $Si(OR)_4-xR^i(x(R^i=alkyl, vinyl, amine \text{ 등}))$ 의 구조를 갖는 organosilane을 이용한 유-무기 복합재료가 그 대표적인 예인데, 이와 같은 organosilane을 이용하는 경우 전구체(precursor)의 친-소수 및 관능기 유무의 특성에 따라 표면이 개질된 실리카 입자의 제조가 가능하다. 일반적인 솔-겔방법에 의해 제조된 실리카 입자는 표면이 실록산기(siloxane group, $\equiv Si-O-Si \equiv$) 또는 실라놀기(silanol group, $\equiv Si-OH$)의 형태로 되어 있으며, 실라놀기는 수산화기의 형태에 따라 isolated, vicinal, geminal 형태로 존재함이 알려져 있다[14]. 실

리카 입자의 표면개질은 실라놀기를 통해 이루어지며, polyethylene glycol(PEG)와 같은 고분자의 흡착, cetyl trimethyl ammonium bromide(CTAB)와 같은 양이온성 계면활성제의 정전기적 친화력을 이용한 흡착, 또는 실라놀기와 반응이 가능한 3-amino-propyltriethoxy silane과 같은 coupling agent를 통한 화학적 결합에 의해 표면의 관능기를 바꾸거나, 표면의 친수-소수 성질을 조절할 수 있다[15]. 한편, 이러한 organosilane은 실리카 계열 뿐 아니라 aluminum, titanium 또는 zirconium 계열의 coupling agent가 있으며 이를 이용하여 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아와 같은 다양한 콜로이드 입자의 표면개질을 할 수 있고, 다양한 용매 내에서 안정성을 향상시킬 수 있는 장점을 갖게 되며, UV 또는 전자빔에 의한 가교와 같은 물리적 구조의 변화까지 가능해진다[16, 17]. 표면 개질 기술은 최근 들어 분자 전자 소자에 관한 연구로 연결되었는데, 특히 무기 전자 소자 표면을 유기 단분자(self-assembled monolayer)로 개질하여 분자들을 검출하는 센서 소자를 제조하는데 적용되고 있다. 특히, Au, Ag, Pt 등의 입자들은 티올(-SH)그룹의 강한 흡착 또는 반응에 의해 개질 될 수 있으며, 티올을 포함한 단분자로서 다양한 관능기를 도입할 수 있다. 금 입자 표면에 DNA를 코팅하여 바이오 센서 소자로서의 응용을 대표적 분야로 들 수 있다[18, 19].

이상에서 대표적인 무기 콜로이드인 실리카 콜로이드 입자의 합성과 표면개질에 대해 간략히 살펴보았다. 실리카 입자는 제조 방법 및 용매에 의한 표면 처리에 따라 실라놀 그룹의 분포 및 표면 농도가 달라지므로 정밀한 표면개질을 위해서 최적화가 필요하다. 또한 표면 개질은 콜로이드계의 안정성 뿐 만 아니라, 나노바이오 분야에 적용을 위해 필요한 다양한 관능기를 도입할 수 있는 기술이라고 할 수 있다.

2-2. 고분자 콜로이드 입자의 제조

구형의 균일한 크기를 갖는 고분자 라텍스 입자의 합성 방법은 구형의 실리카 입자의 제조와 마찬가지로 이미 다양한 입자의 합성 방법이 확립되어 있다. 특히, 최근에는 비구형 입자를 제조하기 위한 연구가 진행 중이며, 리소그래피 기술을 이용한 입자 합성 방법이 많이 보고되고 있다.

단분자 고분자 콜로이드 입자의 합성은 precipitation, suspension, dispersion, minisuspension, emulsion, miniemulsion 방법 등을 이용하여 합성한다[20]. 에멀전 중합의 경우 일반적으로 수용액에 지용성 단량체(monomer), 수용성 열 개시제(thermal initiator), 안정화제(surfactant or stabilizer)를 첨가하며, 이 때 반응물의 온도가 상승하여 개시제가 분해되어 형성되는 라디칼에 의해 단량체의 중합이 일어나 seed를 형성하게 되며, 동시에 단량체가 수용액상으로 확산되면서 입자가 커지게 된다. 이때 안정화제는 입자의 표면에 흡착하거나, 또는 고분자 반응에 참여하여, 입자간 응집 현상을 억제하게 된다. 입자의 크기는 중합법 및 개시제, 안정화제의 농도에 따라 제어할 수 있으며, 수십 나노미터에서 수 마이크로미터까지 조절이 가능하다. 최근에는, 대량생산이 이루어지고 있으며 여러 회사에서 표준 크기 입자로 제품으로 출시되고 있다. 콜로이드 입자의 크기는 수십 나노미터에서 수 마이크로미터까지이며, 분산도는 1%미만이고, 표면에 기능기(functional group)도 hydroxy, carboxyl, amine 그룹을 선택할 수 있다.

이와 같은 용액상 중합을 통한 고분자 콜로이드 입자의 합성은 일반적으로 입자의 모양이 구형인 등방형 입자를 생성한다. 최근에

는 구형이 아닌 막대나 삼각형과 같은 비구형 입자에 대한 관심이 증가하고 있는데, 이것은 구형입자에 비해, 산란 등의 광학적 특성 및 배향성을 통해 유체의 물성을 다양하게 제어할 수 있기 때문이다. 예를 들어, 막대 형태의 고분자들이 분산된 액정(liquid crystal) 고분자의 경우에는 배향성을 가지고 있으므로, 결정상의 경우에도 nematic, smectic 등의 상이 추가로 존재하며, 방향에 따라 굴절률이 다른 복굴절 성질을 가지므로, 이와 같은 성질을 이용하여 편광판(polarizer) 등의 광학재료에 응용이 되고 있다. 또한, 자기조립체 형성을 통한 광자결정의 제조에서, 비등방성 입자를 적용하는 경우 구형입자의 결정형태를 극복하여 다른 형태의 격자구조를 생성할 수 있고, 따라서 광밴드갭특성을 제어할 수 있기 때문에 많은 연구 및 전산모사가 이루어지고 있다[21].

기존의 고분자 중합법에 근거한 비등방성 입자의 제조는 여러 단계의 고분자 중합을 통해 형성될 수 있음이 연구논문을 통해 발표되었다. 하버드 대학의 Weitz 그룹에서는 Fig. 2에서와 같이 고분자 seed 입자를 합성하고, seed 입자 내에 단량체를 도입하고 중합하는 과정을 반복하여, dimer, trimer 형태의 입자단위체를 형성하고, 또한 trimer 내에서의 입자배열도 제어할 수 있는 기술에 대해 연구 결과를 보고하였다[22]. Fig. 3은 polystyrene(PS)와 polymethylmethacrylate (PMMA) 입자가 접합되어 있는 입자의 현미경 사진이다[23]. 이 경우에는 가교된 PS를 콜로이드 입자를 합성하여 seed를 형성하고, 콜로이드 용액에 MMA를 첨가하게 되면, 지용성인 MMA가 seed내로 확산되어 침투하게 된다. 이때 seed 입자내의 MMA를 가교시켜 PMMA 입자를 형성하는 경우, PS와 PMMA가 서로 섞이지 않는 성질로 인해 서로 상분리가 일어나게 되어 아령모양의 입자가 형성된다. 이 연구결과는 서로 표면 성질이 다른 두 개의 입자를 접합할 수도 있으므로, 계면활성제와 비슷한 역할을 할 수 있고 따라서, 이 종의 액상을 안정화하거나, 또는 새로운 자기조립형태의 구현에 적용될 수 있다.

비구형 입자를 합성하기 위한 다른 방법으로 포토리소그래피(photo lithography)공정을 이용한 기술을 들 수 있다. 이는 기존의 합성방법을 탈피한 새로운 기법으로, 기판에 포토리소그래피를 기술로 패턴을 형성하고, 패턴을 기판에서 떼어내어 용액 중에 분산하여 콜로이드 입자를 얻는 방법이다. Fig. 4는 홀로그래피 식각공정을 통해 막대형태의 콜로이드 입자를 합성하기 위한 개념도와 합성된 콜로이드 입자의 광학현미경 및 전자현미경 사진이다[24]. 이 경우에는 기판에 추후 패턴을 분리하기 용이하게 하기 위한 이형제

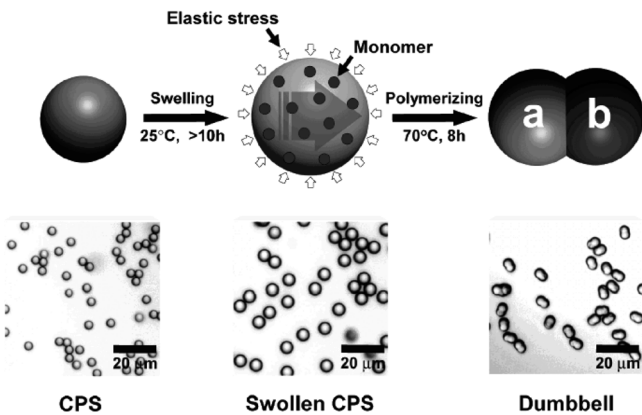


Fig. 2. Multiple swelling process for the synthesis of anisotropic dumbbell particles.

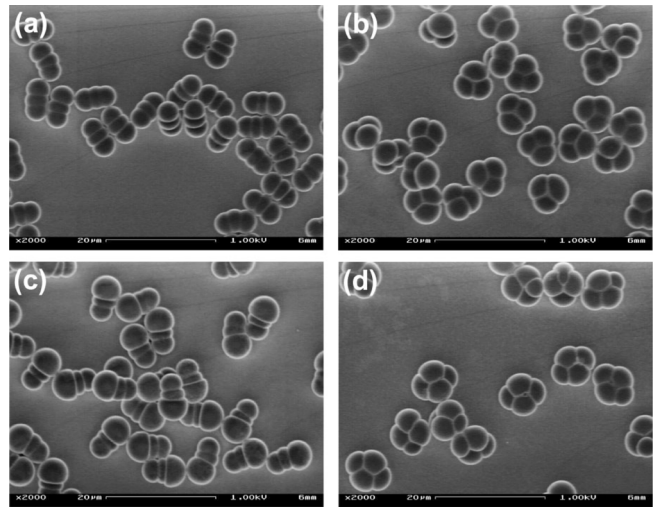


Fig. 3. SEM images of dimers and trimers with different particle geometries.

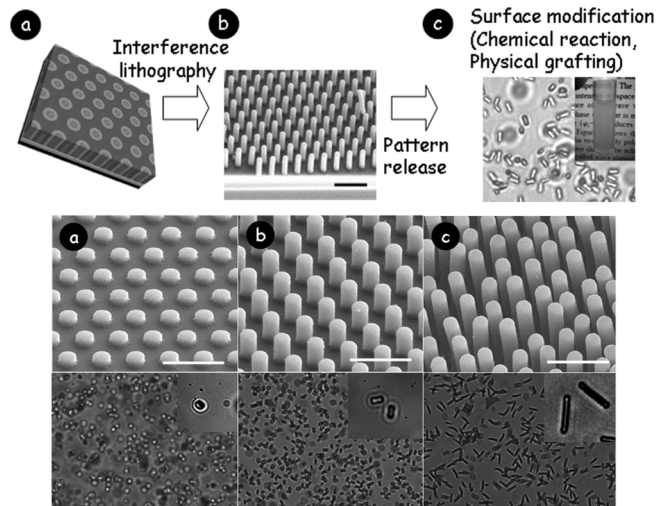


Fig. 4. Synthesis of rod-like anisotropic colloidal particles by holographic lithography. SEM and optical microscope images of anisotropic rod particles with different aspect-ratio.

(pattern-release agent)를 코팅하고, 그 위에 negative-type 포토리지스트(photoresist)을 코팅한다. 이 때 홀로그래피 패턴을 조사하여, 독립된 실린더 형태의 단위 패턴을 갖는 2차원 패턴을 형성한다. 홀로그래피패턴은 세기의 분포가 사인함수(sinusoidal) 형태이므로, 패턴 형성 시 빛의 조사량에 따라 입자의 크기를 조절 할 수 있게 된다. 따라서, 실린더의 직경은 조사량의 세기로, 길이는 감광제의 두께로 조절이 가능하다. 패턴을 한 후에는 이형제를 제거하여 패턴을 용매에 분산시키고, 세정과정을 거쳐 콜로이드 입자를 형성하게 된다. 한편, 입자의 안정성을 위해 정전기적 반발력과 같은 입자간 상호작용력의 조절이 필요하다. 논문에서는 입자를 이루는 포토리지스트 표면에 에폭시기를 이용하여, 산에 의해 에폭시기가 분해되어 수산화기를 형성하는 과정을 통해 정전기적 반발력을 형성하였다. 이 연구결과는 입자를 합성하기 위해 반도체 공정기술을 적용한 것으로서, 용액 합성법 보다 수율이 높지 않다는 단점이 있으나, 입자의 크기 및 모양을 자유롭게 조절할 수 있고, 표면 개질을 통해 안정한 콜로이드 계를 형성할 수 있고 나아가 DNA 및 다른

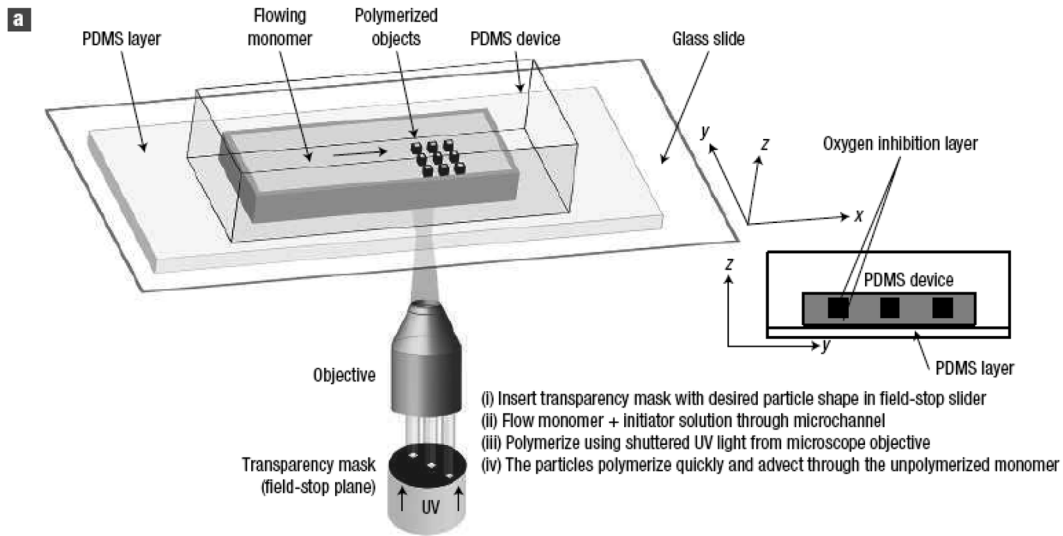


Fig. 5. Microfluidic synthesis of various-shaped colloidal particles.

종류의 관능기로 치환할 수 있어, 향후 많은 연구가 이루어 질 것으로 기대한다.

한편, MIT의 Doyle그룹은 Fig. 5에서와 같이 미세유체소자 (microfluidic device)를 이용하여 다양한 모양을 갖는 입자를 형성하는 연구결과를 발표하였다[25, 26]. 여기서는 미세유체 소자와 포토리소그래피를 접목하였는데, 미세유체소자내의 미세관에 광중합이 가능한 고분자 단량체를 흘리고, 동시에 여러 가지 형태의 마스크를 이용한 포토리소그래피로 다양한 형태의 입자를 형성하였다. Fig. 6은 poly(ethylene glycol) diacrylate를 고분자 단량체로 이용하고, 광-라디칼 중합을 통해 얻은 입자의 현미경 사진이다. 특히, 포토리소그래피 공정에서 마스크 패턴의 형태 뿐만 아니라, 단량체의 유속에 따라서도 입자의 크기와 모양이 조절될 수 있다. 이 방법은 앞서 소개한 반도체 공정을 이용한 기술과 마찬가지로, 수율 면에서 용액 합성법에 비해 현저하게 떨어진다는 단점이 있으나, 정밀하게 모양이 제어된 단위 입자를 형성하기에 적합한 공정이라고 할 수 있다. 한편, 형성된 입자가 고분자 단량체 용액상에 그대로 남게 되어, 추후 분리과정을 통해 입자를 회수해야 한다는 공정상 어려움이 해결되어야 할 문제이다.

이상에서, 비구형 고분자 입자를 합성하기 위한 최근 연구결과에 대해 간략히 살펴보았다. 이들 방법은 기존의 등방형의 콜로이드 입자의 합성방법에 비해, 여러 단계를 거쳐야 하고 또한 대량생산의 측면에서의 한계가 있지만, 제어된 형태의 콜로이드 입자를 비교적 간단히 제조할 수 있는 혁신적인 기술로 평가되어 많은 연구가 이루어 질 것으로 기대한다.

2-3. 바이러스 주형을 이용한 금속 및 무기 콜로이드의 합성

앞서 소개한 화학적인 합성법 방식과 달리 생물 분자를 이용하여 금속 및 무기 콜로이드를 제조하는 기술이 최근 주목 받고 있다. 이는 기존의 물리, 화학적 합성법에 의한 콜로이드 입자가 형상이나 기능이 상대적으로 단순하고 제한적이어서 고도로 조직화된 생물 분자가 가지고 있는 특징을 이용하여 이러한 한계를 극복하려는 시도에서 출발한다. 기존의 화학합성법에 의한 단순 입자와 비교하여 생물분자들이 가지고 있는 특징들은 아래와 같다[27-29].

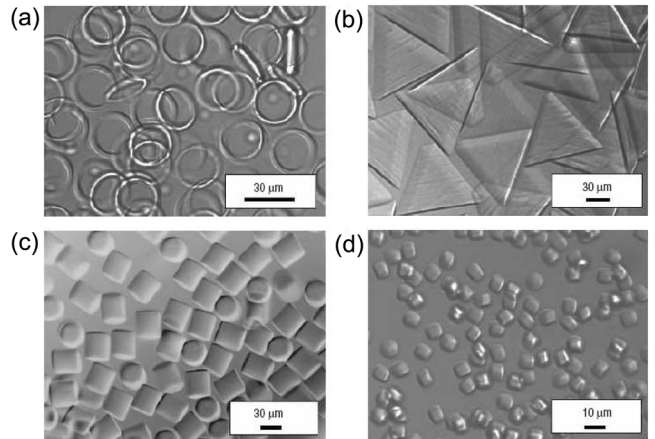


Fig. 6. Optical microscope images of various-shaped colloidal particles by continuous-flow microfluidic lithography.

- (i) 효소 등에서 관찰되는 특정 물질에 대한 반응 활성화
- (ii) 바이러스 또는 DNA에서 관측되는 자기 조립(self-assembly) 특성
- (iii) 진화를 통해 구현된 안정된 구형 또는 원통형 등의 복잡 구조
- (iv) 항원-항체 반응 및 펩타이드 서열 등에서 발견되는 선택적 결합성

이 중 특히 생물 분자의 복잡 구조는 다양한 형상의 콜로이드 제조에 매우 유리한 특성으로 생물입자 분산상에 수용성 금속 또는 무기물 전구체(precursor)를 혼합 후 생물입자를 효소반응성 또는 선택적 결합특성을 가진 주형(template)으로 이용하여 다양한 복잡 구조를 갖는 전도성 또는 반도체성 무기물질을 제조하는 기술이 많이 연구 되고 있다. 본문에서는 여러 가지 생물분자들 중 특히 바이러스를 이용하여 콜로이드를 합성하는 관련 기술에 관해 논하고자 한다.

바이러스를 주형으로 이용하여 콜로이드 입자를 합성하는 기술은 바이러스의 복잡구조를 이용하는 것에서 출발하는데 일반적으로 구형, 선형 또는 원통형의 바이러스가 이용된다. 바이러스는 그 구조 및 유전정보 등이 잘 알려진 생물분자로서 생화학분야에서 생물 구조 및 유전자 조작 모델로서 주로 연구되어졌다. 바이러스를 주형으로 이용하는 경우, 기존의 계면활성제의 자기조립에 의해 구현된 구형 또는 원통형 미셀(micelle) 주형과 비교하여 훨씬 물리적으로

안정하며 또한 생물학적 반응조건에 따라서 3차 구조의 변형을 유도할 수 있어 기존의 미셀 자기 조립체에 비해 우수한 주형 특성을 갖는다.

구형 바이러스가 주형으로 이용되는 대표적인 예로서는 식물성 바이러스인 cowpea chlorotic mottle virus (CCMV)를 들 수 있다. Douglas와 Young은 RNA (nucleic acid)를 제거한 CCMV의 내부를 구형 주형으로 이용하여 균일한 18 nm 크기의 텅스텐 입자를 제조하였는데, 이때 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 CCMV가 수소이온농도에 따라 3차 구조를 변화시키는 특성을 이용하였다[30]. CCMV는 6.5 이상의 높은 수소이온농도에서 capsid protein사이의 상호 작용력이 변화하여 swelling이 일어나 3차 구조체 사이에 기공이 형성되는데, 이 기공을 통해 수용성 금속 이온이 CCMV 내부로 들어가 내부 공간에서 금속이온으로 환원되며 구형 금속 또는 금속 산화물 나노입자를 만들게 된다[31, 32]. 이 연구 결과는 생물분자가 주형으로 사용될 경우, 생물분자의 구조변화가 이용될 수 있음을 보이는 사례이다. 현재는 CCMV이외에 cowpea mosaic virus (CPMV) 등이 나노입자 제조 및 2차원 패터닝 등의 연구에 응용되고 있다 [33-35].

구형 바이러스에 비해 원통형 또는 선형 바이러스의 응용 연구는 더욱 활발한데, 이는 이러한 바이러스들이 나노선 또는 나노튜브 제조를 위한 주형으로 쉽게 이용될 수 있기 때문이다. 대표적인 원통형 바이러스로는 tobacco mosaic virus (TMV)를 들 수 있는데, TMV는 인체에 무해하고, 단백질 및 유전자 서열이 규명되어 있어 유전자 조작을 통한 변형을 상대적으로 쉽게 이룰 수 있는 장점이 있다. TMV를 이용한 나노튜브 및 나노선의 제조는 처음 Mann 그룹에 의해 시도되었다[35, 36]. 천연(wild-type) TMV를 주형으로 금속 이온이 해리된 콜로이드 상에서 금속이온의 환원 반응을 이용하여 표면에 귀금속 또는 금속 황화물 클러스터(cluster)를 도포하였다. 그러나, 천연 TMV가 이용되는 경우, 환원된 금속 클러스터 사이 또는 클러스터와 TMV표면 사이의 결합력이 존재하지 않으므로 안정된 나노튜브가 형성되었다고 보기 어렵다. 이러한 문제점은 TMV 외부의 capsid protein이 유전자 조작을 통해 개질된 변형 TMV를 이용하여 극복되었다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 Culver와 Harris 그룹은 TMV 표면에 강한 금속 결합력을 가진 시스테인(cysteine)기를 도입함으로써 금속 클러스터를 TMV 주형 표면에 고정시킨 후 전기 전도성을 가진 나노선 또는 넓은 표면적을 갖는 전극 제조 등 실제 디바이스에 응용이 가능하도록 하였다[38-40]. 원통형 바이러스를 이용하는 무기/금속 나노소재의 제조 연구는 현재도 활발히 진행 중이다.

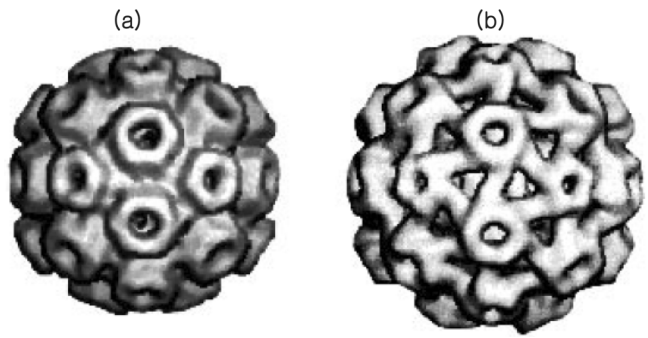


Fig. 7. Structural change of CCMV depending on the concentration of hydrogen ions (a) Low pH, and (b) High pH.

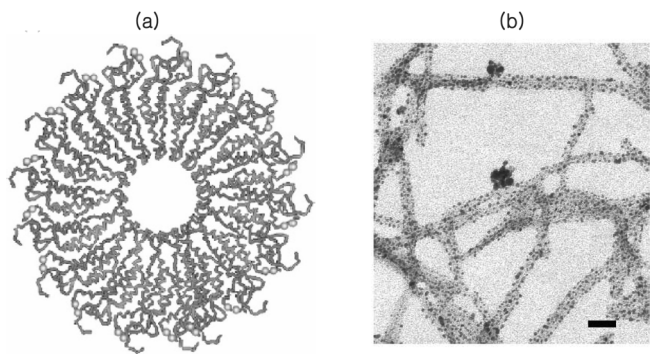


Fig. 8. Synthesis of nanowire colloids by gene-modified TMV (a) Cross-sectional image of TMV, (b)TEM image of nanowire by TMV (scale bar: 100 nm).

선형 바이러스를 이용한 주형으로는 대표적으로 박테리오파이지 (bacteriophage)를 예로 들 수 있다. 박테리오파이지는 대장균과 같은 박테리아 내에서 쉽게 증식이 가능하며, 생화학 분야의 유전자 연구에 이용되는 대표적 모델로서 유전자 조작 기법 및 분석 연구가 활발히 이루어져있는 바이러스이다. Belcher 그룹은 이러한 유전자 조작 기법을 통해 만들어진 다양한 박테리오파이지를 주형으로 이용하여 다양한 반도체성 나노선을 제조하였다[41]. 이를 위해 먼저 특정 무기 재료 성분에 대해 강한 결합력을 갖는 펩타이드 서열을 찾아내고, 이후 phage display 기법을 이용, 변형된 박테리오파이지를 선별, 배양한 후, 그 표면에서 반도체 재료를 결합 혹은 성장시키는 방법을 취하였다[42]. 주목할 점은 이렇게 유전자 변형된 박테리오파이지를 이용하면 무기물의 결정 성장이 조절된다는 점이다. 즉, Fig. 9에서와 같이 무기 전구체가 해리된 수용액 속에서 박테리오파이지는 무기물 결정에 대해 강한 친화력을 가지며, 동시에 성장하는 무기 입자의 결정 구조까지 조절할 수 있다. 이러한 특징으로 인해 현재 반도체 나노선 또는 전도성 금속 나노선의 제조 연구가 진행되었으며 이를 배터리 전극으로 이용하는 사례가 발표되었다[43].

한편, 선형 바이러스의 콜로이드 상에서의 상전이를 이용하여 액정구조(liquid crystalline structure)를 지닌 박막을 만드는 기술도 관련 응용 연구로서 활발히 진행중이다. 특히 앞서 연구된 무기물 또는 금속과의 결합 특성을 이용하여 제조된 바이러스-무기물 혼성 소재를 이용하여 액정 상을 지닌 금속 또는 반도체 박막을 제조하는 기술은 향후 박막 전극 또는 디스플레이 소자 제조 기술로서 주목받고 있다[44, 45]. 콜로이드 상에서의 상전이는 특히 비등방성 (anisotropic) 입자인 선형 또는 원통형 바이러스에서 나타나는데, 분산된 바이러스 입자의 농도와 이온농도 증가에 따라 분산된 바이러스들은 나란히 길이 방향으로 배향되며 무정형 (isotropic phase)에서 cholesteric 또는 smectic 액정상으로 상전이 되는 특성을 나타낸다 [46]. 일반적인 콜로이드 현상과 같이 입자의 농도가 증가할 수록, 그리고 이온농도가 증가하여 입자간 반발력이 감소할수록 이러한 상전이 현상은 촉진된다. 이러한 액정구조로의 전이는 실제 간단한 방법으로 구현될 수 있는데, 바이러스 분산액을 서서히 증발시킴으로써 선형 바이러스의 자발적인 배향을 유도하여 액정 특성을 갖는 박막 제조가 가능하다.

이상에서 제시한 바이러스 주형을 이용한 각종 금속/무기 소재 제조 및 응용 연구 이외에 이러한 제조 공정 자체에 대한 이론 연구

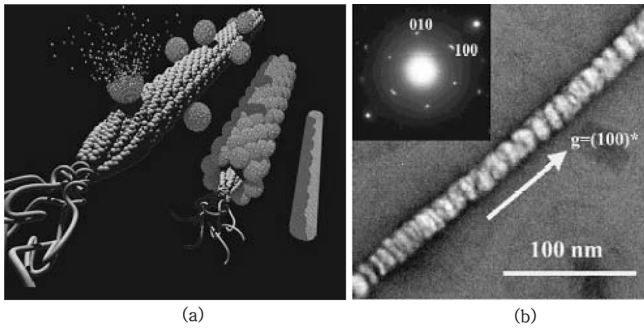


Fig. 9. Synthesis of semiconductor nanowires by bacteriophage templates. (a) Schematic images of the synthesis, (b) ZnS nanowires.

가 진행 중이다. 앞서 서술한 바와 같이 바이러스 주형에 기반을 둔 소재 제조 공정은 바이러스 주형이 분산된 콜로이드 상에서 진행되므로 공정에 대한 물리적 해석이 가능하다. 특히 바이러스와 같이 나노미터 크기의 주형을 이용하는 경우 주형 입자간의 응집을 방지하는 것이 중요한데, 응집 조절을 통해 분산 안정성이 확보된 바이러스-무기 나노선 혹은 나노 입자를 얻을 수 있다. 이를 위해 콜로이드 이론에 입각한 바이러스 분산 시스템의 해석을 통해 최적의 분산 조건을 결정하는 것이 필요하다. 일반적으로 무기 전구체가 용해된 수용액 중에 분산된 생물분자 간에 작용하는 콜로이드 힘은 정전기적 척력(electrical repulsion), 반데르발스 인력(van der Waals attraction), 그리고 분산 용액의 특성에 따라 혐수성 인력(hydrophobic interaction) 등이 있다. 정전기적 척력은 일반적으로 DLVO 이론에 의해 해석되나, 구형이 아닌 원통형과 같은 비등방성 입자의 경우 배향의존성이 있으므로 이론적 해석이 쉽지 않다. 이러한 콜로이드 힘들을 고려하여 TMV 주형을 이용하여 금속 나노튜브를 제조할 때, 주형의 응집을 최소화하는 최적화된 조건을 찾는 연구가 진행되고 있다[47].

이상에서 바이러스를 이용한 주형 공정의 장점과 최근 연구결과를 간략히 살펴보았다. 이와 같은 장점 이외에 바이러스와 같은 생물분자를 주형으로 이용하는 공정의 단점으로는 기존의 화합물들에 비해 생물분자의 배양과 분리 기간이 오래 걸리고 그로 인해 상대적으로 수율이 낮다는 점이다. 아울러 유기용매가 분산상으로 사용되는 경우 대부분 생물학적 활성을 잃으므로 사용할 수 있는 용매가 현재까지는 제한적이다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 현재 생물분자의 특성을 모방한 생물모방분자의 제조와 응용에 대한 관심이 증가되고 있다. 바이러스 및 생물분자에 관한 연구는 향후 약물전달 시스템과 같은 소량, 고부가가치 산업으로의 적용가능성이 크고, 또한 유전자조작 및 유전정보가 미래의 지식 정보사회의 중요 기술이므로 향후 지속적인 발전 가능성을 내포하고 있다.

2-4. 나노 금속 콜로이드 잉크

콜로이드의 응용분야로 최근 많은 연구가 이루어지고 있는 분야 중 하나는 금속나노입자 코팅을 통해, 디스플레이, RF 소자 등의 전극에 사용되는 금속패턴을 형성하는 것이다. 전극 형성을 위한 나노금속 콜로이드로는 Ag 나노입자가 주로 연구되고 있고 최근에는 Au과 Cu 나노입자에 대해서도 다양한 합성 방법이 보고되고 있다[48]. 나노 금속입자 콜로이드는 잉크로 적용될 수 있을 뿐만 아니라, 나노 금속 입자의 상대적으로 큰 비표면적(surface-to-volume

ratio)으로 인해, 일반 금속보다 낮은 녹는점을 갖을 수 있다는 현상이 보고되어, 패턴을 제조하고 필요한 전도도를 얻기 위한 소결공정의 온도를 200 °C 이하로 낮출 수 있다는 장점이 있다. 또한, 이 경우 비교적 저온에서도 금속입자끼리의 결합을 형성할 수 있어 플라스틱 등의 기판에도 적용이 가능하므로 substrate-free 패턴링이 가능하며, 특히 차세대 플렉서블 디스플레이(flexible display)에 적합한 공정으로 평가되고 있기 때문에 산업적으로 많은 연구가 이루어지고 있는 분야이기도 하다[49].

이와 같은 나노 금속 콜로이드는 잉크젯 등의 패턴링 방식과 결합하여 원하는 디자인의 패턴을 형성할 수 있다. 잉크젯 프린팅은 Fig. 10에서와 같이 그라비아, 플렉소 프린팅 처럼 항상 주형을 통해 인쇄하는 방식이 아니라, 패턴 이미지에 직접 프린팅하기 때문에 다양한 전극패턴을 쉽게 제조할 수 있는 장점이 있다[50]. 또한, 기존의 노광/식각, 고온/진공 증착 등 여러 고가의 복잡한 공정을 사용하는 일반적인 반도체 공정에 비하여 공정 최소화, 독성 폐기물 최소화, 설계 및 제조 요구시간 단축, 대형화 가능 등의 장점이 있다. 본문에서는 주로 잉크젯용 나노금속입자를 중심으로 단계별로 요구되는 기술에 대해 알아보도록 한다.

나노금속입자 잉크는 금속입자 표면의 산화를 억제할 수 있어야 하며, 표면 특성과 분산성을 동시에 향상하기 위한 분산안정제의 제어, 또한 점도와 고순도화 등이 요구된다. 이러한 특성의 제어는 미세선폭의 전극 패턴의 제작과 낮은 비저항 전극을 위해 매우 중요하다. 먼저, 금속 나노입자를 합성하는 방법에는 여러 가지가 보고되었는데, 화학적 방법을 이용한 입자 제조 방법에는 기체상에서 수소 등의 환원제를 넣어 금속 전구체를 환원시키는 기체 환원법이 있고[51], 고온 환원 분위기에서 전구체를 환원시키는 에어로졸 열분해 방법[52], 가장 흔하게 쓰이는 액상법인 공침법 등이 있다[53]. 이 중에서 액상 환원법은 제조 공정이 간단하고, 계면 활성제, 농도, 온도, pH 등에 따라 입자 크기 조절이 가능하며 비교적 크기 분포가 균일하게 합성할 수 있어 널리 쓰이고 있다. 예를들어, Ag나노입자의 경우에는 액상법으로 유기용매내에서의 분해(decomposition)와 역마이스셀(reverse micelle)의 광화학적 환원 및 폴리올(polyol)방법 등이 보고되었다[54-56]. 이중 폴리올 용매를 이용한 합성방법은 균일한 크기의 나노입자를 형성할 수 있어 많이 연구가 이루어지고 있다. 폴리올 방법은 ethylene glycol등의 용매에 polyvinylpyrrolidone 등의 안정화제를 첨가한 후, silver nitrate(AgNO₃) 등의 은 전구체를 가열하여 환원시켜 나노 입자를 얻는 방법이다. 특히, Moon그룹에서는 Fig. 11과 12에서와 같이 전구체의 첨가시 조건에 따라 나노입자의 크기를 조절 할 수 있음을 발표하였다[57].

여러 방법을 통해 제조된 나노금속 입자는 입자의 크기 및 형상,

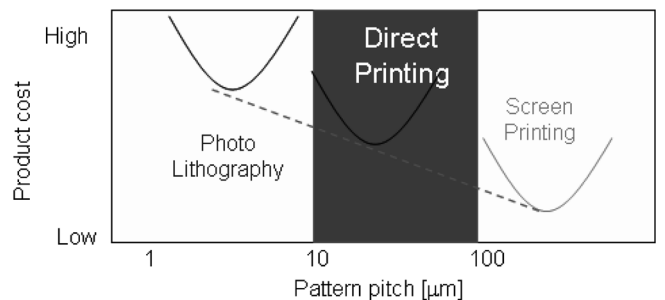


Fig. 10. Comparison of product costs for various printing methods including photolithography, direct printing and screen printing.

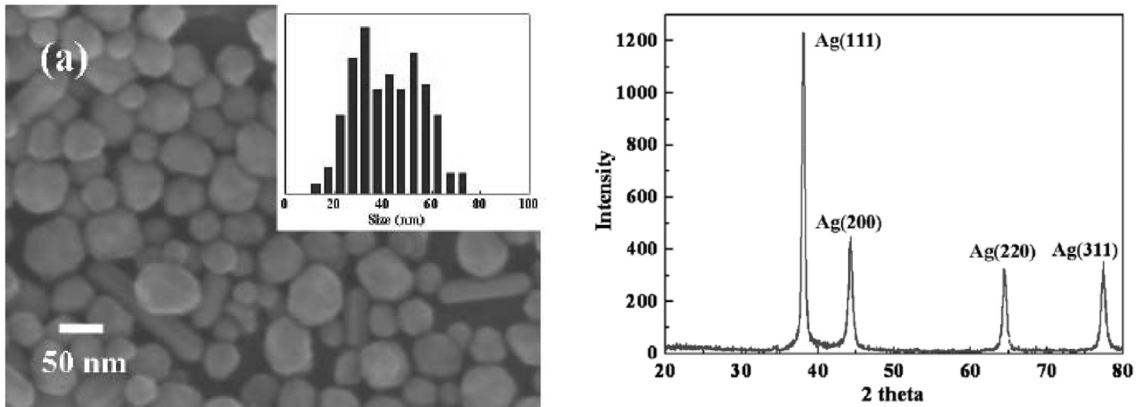


Fig. 11. Synthesis of Ag colloids by polyol method. (a) SEM images of Ag nanoparticles and their XRD patterns.

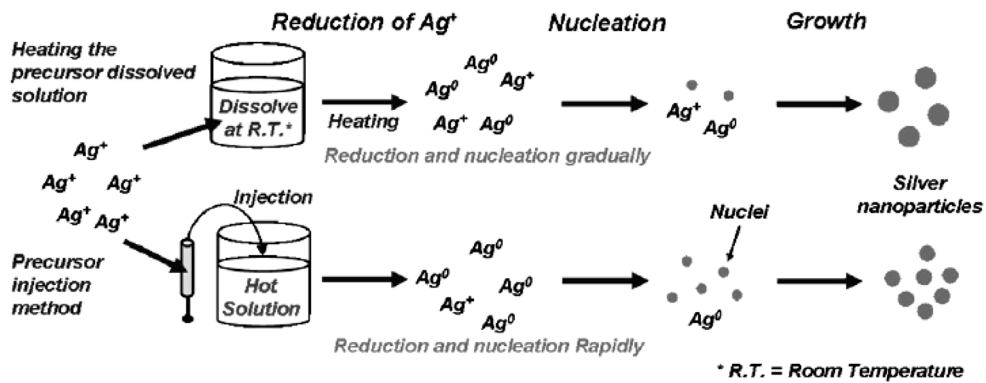


Fig. 12. Schematic illustration of Ag nanoparticles by using two different injection methods.

금속조직의 특성이 서로 다르게 나타나기 때문에 입자의 제조방법에 따라 잉크의 특성도 달라지게 된다. 현재 제조되고 있는 입자는 대부분 50~100 nm 정도에서 크기조절이 가능하나 안정성과 200 °C 이하의 공정에서 전극을 형성하기 위해서는 20 nm 이하의 크기를 가지는 입자를 대량생산할 수 있는 기술이 필요하다[58].

한편, 잉크젯 프린팅 방식에 적용하기 위해 필요한 잉크의 점도는 5 cps에서 20 cps가 적당한 것으로 알려져 있다. 잉크의 점도는 크게 나노금속입자의 농도와 용매의 선정에 따라 조절이 가능한데, 일반적으로 고농도의 금속 나노입자를 포함한 콜로이드를 기반으로 한다. 이것은 콜로이드 잉크의 농도가 높을 수록 프린팅시 밀접한 나노입자를 형성할 수 있고 따라서 형성된 금속막의 저항을 낮출 수 있기 때문이다. 한편, 고농도의 콜로이드는 일반적으로 분산 및 저장안정성이 떨어지기 때문에 분산제의 선정이 중요하다. 분산제는 콜로이드 용액의 안정성 뿐만 아니라, 금속막 형성시, 나노입자 사이에 불순물로 작용하여, 저항을 높게 할 수 있으므로 최적화가 필요하다[59]. Ag 및 Au 나노입자의 경우는 말단기가 티올기로 치환된 alkylthiol이 대표적인 분산제로 많이 쓰이고 있으며, 아민기로 치환된 단분자들도 사용가능하다. 최근에는 ammonium carbonate, ammonium carbamate 등을 사용하여 아민-전이금속착화합물을 형성하여 안정화하는 연구 결과가 발표되었다. 한편, 적절한 용매의 선정 또한 중요하며 이는 입자가 용매에 분산되는 분산성, 잉크젯 프린팅 기술에 적합한 잉크 용매로서의 점도, 증기압 및 표면장력 등을 고려해야 한다. 일반적으로 증기압은 150 mPa, 표면 장력은 약 15~60 mN/m의 범위가 적절한 것으로 알려져 있다.

잉크가 표면에 패턴을 형성한 이후에 용매가 건조되면 남아있는

나노 금속 입자가 막을 형성한다. 전기 전도도, 내구성 등 기능성 잉크의 실제 성능에서 중요한 부분은 이때 형성된 막의 특성과도 밀접한 관련이 있다. 바인더와 levelling agent 등의 첨가체에 따라서 기판에 형성된 패턴의 형상이 달라지기 때문이다. 이와 같이 나노 금속입자를 이용한 잉크는 제조부터 패턴 형성에 이르기까지 콜로이드 기술에 의존한다고 할 수 있다. 끝으로, 전극배선용 나노금속 잉크기술은 Fig. 13에서 정리한 것처럼 잉크젯 프린팅 뿐만 아니라, roll-to-roll 공정에 까지 적용 가능하며, 이를 통하여 디스플레이 장치 및 플렉서블 일렉트로닉스에 적용될 것으로 보인다. 또한, 태양 전지, solid state lighting 태양전지용 전극, RFID용 배선, optical modulator 등의 제조에 파급효과가 클 것으로 예상된다. 특히, 이러한 나노입자 기반의 전극 형성 기술은 바이오센서를 값싸게 제조할 수 있는 기반 기술이 될 수 있다[60].

2-5. 콜로이드 광자결정

앞서 설명한 바와 같이 여러 가지 방식으로 균일하게 제조된 콜로이드 입자는 표면 개질 또는 다양한 방식으로 안정화된 콜로이드 용액을 이용하여 콜로이드 결정(colloidal crystals)형성에 적용할 수 있다. 이를 위한 전통적인 방법은 Fig. 14에 보인 바와 같은 딥코팅 방식으로 기판 위에 콜로이드 용액을 코팅하는 것으로 용매가 증발하면서 콜로이드 입자가 기판 표면에 결정화 된다. 이 방식은 매우 간단한 공정이지만 대면적에 콜로이드 결정을 제조하기 위해서는 오랜 시간을 필요로 하고 코팅과정에 미칠 수 있는 요인이 매우 많아 여러 가지 형태의 결함을 보여 왔다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근에 제안된 방식은 표면의 관능기를 도입하여 입자간의 끌어

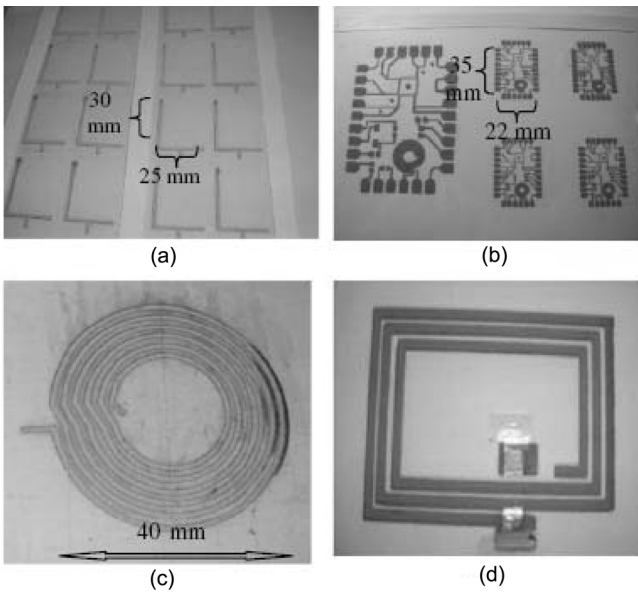


Fig. 13. Various electrode patterns by ink-jet printing of silver inks. (a) Mobile phone antennas, (b) Wiring boards, (c) Inductive coil, and (d) RFID antenna.

당기는 힘인 반데르발스(van der Waals)힘을 최소화 하고 정전기적 반발력을 최대화 하여 일정 농도 이상에서 용매 내에서 결정구조를 얻는 것으로 용매를 증합하거나 pH 또는 온도를 조절하여 젤 상태로 만들어 이를 고정화하는 것이다.

이러한 콜로이드 결정은 결정내 결합이 현저하게 적으며, 대면적으로 제조할 수 있으므로 결정구조가 갖는 광밴드갭 특성이나 3차원 구조체가 갖는 높은 비표면적이 중요한 다양한 분야로의 많은 응용 연구가 이루어지고 있다. 특히, 미량의 생체 시료를 선택적으로 감지하고자 하는 연구가 최근 들어 활발히 이뤄지고 있는데 비표면적이 넓어 생체시료가 표면의 기능기와 쉽게 결합할 수 있고 이러한 결합이 콜로이드 결정구조의 광학특성의 변화를 유도하여 눈으로 쉽게 판단 할 수 있으므로 바이오 및 화학물질 감지소자로 응용 가능성이 매우 높아 바이오 및 나노 연구자들의 많은 관심을 받고 있다.

Peng Jiang은 최근 발표한 논문에서 실리카 입자와 굴절률이 같은 증합가능한 용액에 실리카 입자를 분산하고 기판 위에 스핀 코팅함으로써 대면적의 콜로이드 결정 필름을 제조할 수 있음을 보고 하였다[61]. 특히, 용액 내에 UV 중합 개시제를 사용함으로써 UV의 선택적인 조사에 의해 2차원 패터닝이 가능하며 다양한 형태의 콜로이드 입자 패턴을 쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다. 또한 최근 연구결과는 스핀코팅과정 없이도 용액 내 입자가 결정화 됨을 밝히고 농도만을 조절하여 반사색 조절될 수 있음을 보였으며 Fig. 15와 같이 필름 형태 뿐만 아니라 구형 등의 다양한 광결정 구조도 제조될 수 있음을 관찰한 바 있다. 이 방법을 통해, 3차원 결정구조 뿐만 아니라 콜로이드 입자를 기판 위에 2차원 결정구조로도 쉽게 만들 수 있다[62, 63].

Asher 그룹은 수용성 콜로이드 용액을 제조하고 이온농도를 조절하여 콜로이드 입자가 결정형으로 배열하게 한 다음 수화젤을 추가하여 콜로이드 결정 구조를 고정화 시키고 pH나 온도에 따라 부피가 변하는 수화젤의 성질을 이용하여 콜로이드 결정의 주기를 조절하여 광밴드갭에 의한 반사파장을 조절하였다[64-67]. 기계적 안정

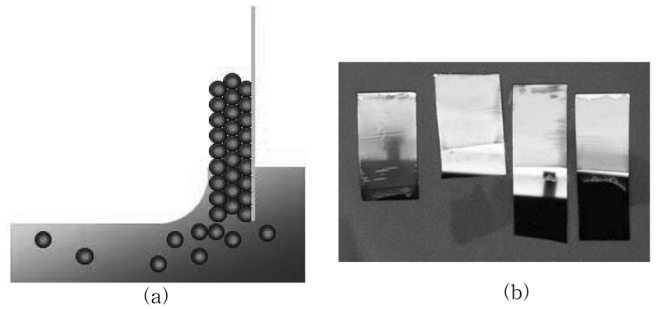


Fig. 14. (a) colloidal assemblies by vertical dip-coating and (b) colloidal crystal film.

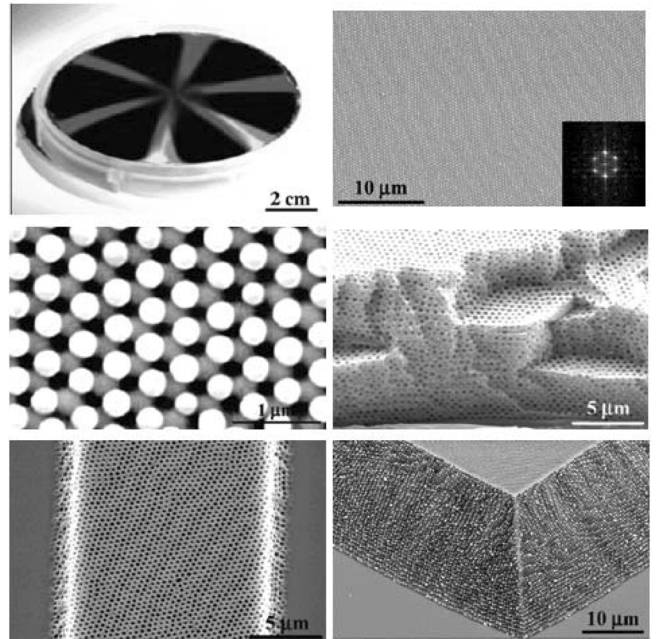


Fig. 15. Spin-coated colloidal particles and polymer resins. The colloidal particles and resins can be selectively removed.

성을 확보하기 위하여 poly(hydroxyethyl methacrylate) 와 같은 수화젤을 가교시킬 수도 있다. 앞서와 같이 이 방법도 대면적의 콜로이드 결정을 제조하는데 매우 유용한 방법이다. Fougler그룹도 비슷한 방식으로 콜로이드 결정 복합체를 제조하며 전기장을 이용하여 콜로이드 결정의 입자간 거리를 조절하는 연구결과를 보고하였다 [68-71].

앞에서 소개한 대면적의 광결정 제조 기법은 빛과 관련된 다양한 분야에 적용될 수 있는데 현재 시장을 형성하고 있거나 가능성이 있는 분야는 아래 Table 2에 나타난 바와 같다. 이중 광감지소자(optical sensing)분야가 나노-바이오 응용분야에 해당한다고 할 수 있다. 대표적인 감지소자로 고분자 젤에 고정화된 콜로이드 결정 내부에 각종 화학물질과 결합할 수 있는 기능기를 도입하여 금속 이온 감지 및 생체물질의 감지에 적용한 연구 결과를 들 수 있다. 여기서는 감지하고자 하는 물질이 침투함으로써 고분자 젤의 부피가 늘어나 광밴드갭에 의한 반사파장이 증가하기도 하고 감지하려는 화학물질이 젤 내부의 기능기와 결합하여 수축이 일어나 반사파장이 감소하기도 한다. 특히, 글루코오스를 감지할 수 있는 연구 결과는 당뇨병 환자의 몸 상태를 눈으로 바로 확인할 수 있다는 점 때문에 매우 중요하다. Fig. 16에서 보인 바와 같이 렌즈에 광결정 감지소

Table 2. Global market for photonic crystals and their applications (\$ Millions)

	2006	2007	2008	2013	CAGR%2008-2013
Light Emission	1.0	6.0	12.0	295.0	90
Information Tech	0.5	2.5	7.0	211.8	98
Optical Sensing	1.5	2.4	5.0	24.0	37
Energy Conversion	-	-	2.0	54.8	94
Light Energy Delivery	1.5	3.0	5.0	80.8	74
Other Applications	-	-	1.0	5.0	38
Total	4.5	13.9	32.0	666.4	84



Fig. 16. Glucose sensors based on three-dimensional colloidal photonic crystals.

자를 설치하여 글루코오스 수치를 쉽게 확인할 수 있다. 이 밖에도 유해 물질인 금속 이온들도 눈으로 쉽게 감지할 수 있어서 수질 오염 여부를 판단할 수 있게 한다.

Ozin 그룹은 콜로이드 결정을 모세관 내부에 형성시키고 그 사이에 검출하고자 하는 이온이 들어있는 용매를 흘리면서 반사색과장을 측정하여 농도를 측정하게 한다. 이 경우 반사과장의 변화가 크지 않기 때문에 눈으로 확인하기 매우 어렵고 분광기를 통해 분석이 가능하다[72]. 비슷한 방식으로 미세유체 채널 내부에 콜로이드 결정을 제조하여 이를 이용하여 물질의 굴절률을 측정할 수 있는 방법과 최근에는 홀로그래피 법을 이용하여 제조한 역전된 오팔 구조를 이용하여 유체의 굴절률을 평가하는 방법이 보고된 바 있다 [73, 74].

콜로이드를 이용하지는 않았지만 채널 내에 선패턴을 제작하고 단백질을 표면에 고정화 시키고 면역글로블린(Immunogloblin)과의

상호작용을 빛을 이용하여 측정할 수 있는 결과가 보고되었다. 일반 단백질 칩을 광결정 위에 구현하면 측정 효율이 매우 높아진다는 사실도 최근 보고되었다[75]. 최근 Sailor 그룹은 1차원 구조 뿐만 아니라 2차원 구조를 식각기법으로 제조하여 2차원 광자결정 구조를 형성하고, 다공성 실리콘을 이용하여 단백질 분해효소 (protease)의 활성도를 광학적인 방법으로 측정한 연구 결과를 보고 하였다[76]. 3차원 광자결정 구조의 이용은 아직 많이 이루어지지 않고 있으나, 더 다양하고 효과적으로 바이오 물질을 검출할 수 있을 것으로 생각된다.

2-6. 콜로이드 기반 생체감지소자

앞서 소개한 콜로이드 결정을 제조기법을 이용하여 쉽게 기관위에 2차원 콜로이드 결정을 제조할 수 있다. 이후 이미 알려져 있는 몇 단계의 반도체 식각 공정을 통해 기관 위에 마이크로미터 이하 크기의 규칙적인 구조를 대면적에 쉽게 제작할 수 있다. 이와 같은 기술은 나노입자리소그래피(nanosphere lithography), 콜로이드리소그래피(colloidal lithography) 등으로 알려져 있다. 이러한 구조는 다양한 패턴 제작에 응용될 수 있는데, 특히, 금속 물질의 2차원 패턴을 쉽게 제작함으로써 빛과 금속 표면의 전자의 결합인 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR) 현상으로 선택적으로 특정 파장의 빛을 흡수하는 현상을 관찰하게 된다. 이러한 표면 플라즈몬 공명 현상은 금속 패턴 형태에 크게 영향을 받으며 표면에 흡착된 분자에 의해서도 민감하게 반응하므로 미량의 생체물질 및 화학물질을 검출하고 자하는 감지소자로 매우 유용하다.

Van Duynne 그룹은 기관 위에 콜로이드 입자를 2차원 결정구조로 만들고 이를 마스크로 사용하여 금속 패턴을 제작할 수 있음을 보고 하였다. Fig. 17에 보이는 바와 같이 다양한 금속 물질의 패턴을 제작할 수 있으며, 모양을 조절하여 국부 표면 플라즈몬 공명에 의한 흡광 위치를 쉽게 변화시킬 수 있다[77, 78]. 이를 응용하면 화학물질 및 알츠하이머(Alzheimer) 병의 바이오마커의 검출이 가능하다[79].

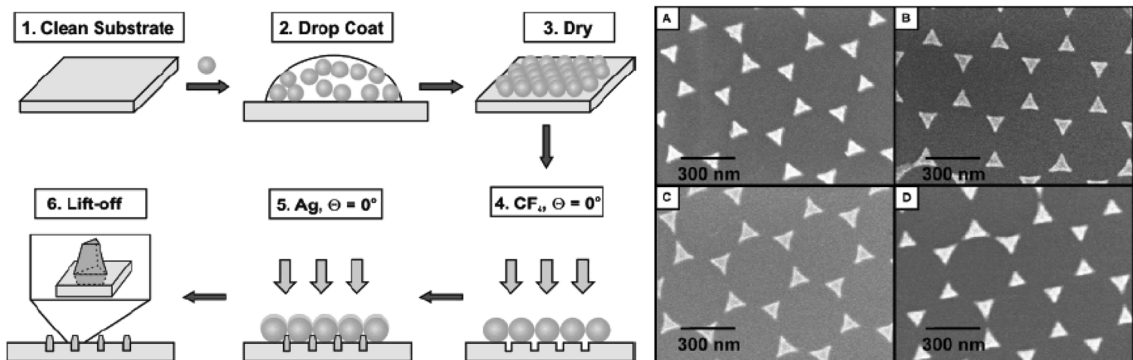


Fig. 17. Schematics of fabricating nanopatterns by two-dimensional colloid templates and SEM images of metal patterns.

한편, 이러한 금속 패턴 구조를 이용하면 측정하고자 하는 분자의 라만 산란(Raman scattering) 세기가 평탄한 기판에서 얻을 수 있는 값보다 107배 이상까지도 높아지는 현상이 일어나게 된다. 이러한 연구 결과는 라만 산란 세기가 너무 낮아 적용분야가 매우 제한적이던 라만 분광학이 다양한 물질의 분석에 실제적으로 적용될 수 있는 중요한 연구계기가 되었다. 특히, 최근에는 생체시료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 라만 산란 측정법에서 표면구조에 의한 라만 산란 증가 값을 아래와 같이 정의하고 이를 SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) enhancement factor라 부른다[80].

이러한 표면 구조에 의한 라만 산란 세기가 커짐을 응용하여 다양한 화학물질 및 생체 시료의 감지소자를 개발하려는 연구가 시도되고 있는데 최근에 글루코오스를 검출 할 수 있는 감지소자를 콜로이드 결정 구조를 이용하여 제조한 연구 결과가 보고된 바 있다 [81, 82].

3. 결 론

본문에서는 나노-바이오 융합연구를 위해 최근 진행 중인 콜로이드 기반 연구 분야에 대해 소개를 하였다. 콜로이드는 입자분산계로서 단위입자들의 물성을 조절하여 거시적인 콜로이드계의 물성을 조절할 수 있는 대표적 나노소재로서 많은 연구가 이루어지고 있다. 이와 같은 콜로이드의 합성을 위해서는 입자간의 상호 반발력의 조절을 통해 안정성 확보가 필요하고, 따라서 입자의 표면개질기술이 중요하다. 또한 입자의 표면 개질은 바이오-나노 분야의 응용을 위한 가교역할을 하는 중요한 과정이기도 하다. 콜로이드 입자의 모양을 조절하는 것은 보다 실제적인 콜로이드 모델 뿐만 아니라 콜로이드 용액의 물성을 효과적으로 제어하기 위해 필요하다. 최근에는 리소그래피 방법을 통해 다양한 합성 방법이 보고되고 있다. 또한, 생분자가 가지고 있는 특징을 이용하여 보다 복잡하고 다양한 콜로이드의 합성 및 응용연구가 가능하다. 이와 같은 콜로이드 입자는 최근 다양한 분야로 적용이 되고 있으며, 특히, 콜로이드 금속잉크의 제조는 프린팅 기술과 접목하여 차세대 디스플레이 및 전자부품의 전극형성에 적용이 가능한 경제적인 기술로 각광을 받고 있다. 또한, 콜로이드 입자로 이루어진 2차원, 3차원 결정 및 패턴을 이용하여, 광밴드갭 및 표면 플라즈몬 효과를 이용한 바이오센서 소자에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 마지막으로, 콜로이드를 이용한 연구는 기존의 대량생산 기반의 저부가가치 상품에서, 나노패턴형성기술과 의료용 나노기술 등의 고부가가치 소재를 위한 차세대 기술로 응용되고 있어, 앞으로 바이오-나노 관련 연구를 위한 핵심 연구 분야라고 할 수 있겠다.

감 사

본 논문은 학술진흥재단의 소규모연구회 지원사업을 통해 작성되었으며, 문준혁은 2008년도 서강대학교 교내연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Jones, R. A. L., "Soft Condensed Matter," Oxford University Press, New York(2002).

2. Jiguet, S., Bertsch, A., Judelewicz, M., Hofmann, H. and Renaud, P., "SU-8 Nanocomposite Photoresist with Low Stress Properties for Microfabrication Applications," *Microelectronic Eng.*, **83**, 1966-1970(2006).
3. Huh, Y., Jun, Y., Song, H., Kim, S., Choi, J., Lee, J., Yoon, S., Kim, K., Shin, J., Suh, J. and Cheon, J., "In Vivo Magnetic Resonance Detection of Cancer by Using Multifunctional Magnetic Nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12387-12391(2005).
4. Coe, S., Woo, W., Bawendi, M. and Bulovic, V., "Electroluminescence from Single Monolayers of Nanocrystals in Molecular Organic Devices," *Nature*, **420**, 800-803(2002).
5. Kraus, T., Malaquin, L., Schmid, H., Riess, W., Spencer, N. D. and Wolf, H., "Nanoparticle Printing with Single-particle Resolution," *Nature Nanotech.*, **2**, 570-576(2007).
6. Hynninen, A., Thijssen, J. H. J., Vermolen, E. C. M., Dijkstra, M. and van Blaaderen, A., "Self-assembly Route for Photonic Crystals with a Bandgap in the Visible Region," *Nature Mater.*, **6**, 202-205(2007).
7. Taton, T. A., Mirkin, C. A. and Letsinger, R. L., "Scanometric DNA Array Detection with Nanoparticle Probes," *Science*, **289**, 1757-1760(2006).
8. Bridger, K., Fairhurst, D. and Vincent, B., "Nonaqueous Silica Dispersions Stabilized by Terminally-Grafted Polystyrene Chains," *J. Colloids Interface Sci.*, **68**, 190-195(1979).
9. van Helden, A. K., Jansen, J. W. and Vrij, A., "Preparation and Characterization of Spherical Monodisperse Silica Dispersions in Nonaqueous Solvents," *J. Colloids Interface Sci.*, **81**, 354-368(1981).
10. Philipse, A. P. and Vrij, A., "Preparation and Properties of Nonaqueous Model Dispersions of Chemically Modified, Charged Silica Spheres," *J. Colloids Interface Sci.*, **128**, 121-136(1989).
11. Stober, W., Fink, A. and Bohn, E., "Controlled Growth of Monodisperse Silica Sphere in the Micron Size Range," *J. Colloids Interface Sci.*, **26**, 62-69(1968).
12. Pugh, R. J. and Bergstrom, L., "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing," Marcel Dekker, New York(1994).
13. Ottewill, R. H. and Rennie, A. R., "Modern Aspects of Colloidal Dispersions," Kluwer Academic Publishers, Netherlands(1998).
14. Kiselv, A. V. and Lygin, V. I., "Infrared Spectra of Surface Compounds," Wiley, New York(1975).
15. Jal, P. K., Patel, S. and Mishra, B. K., "Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions," *Talanta*, **62**, 1005-1028(2004).
16. Blitz, I. P., Blitz, J. P., Gun'ko, V. M. and Sheeran, D. J., "Functionalized Silicas: Structural Characteristics and Adsorption of Cu(II) and Pb(II)," *Colloids and Surfaces A*, **307**, 83-92(2007).
17. Grudzien, R. M., Grabicka, B. E. and Jaroniec, M., "Effect of Organosilane/Polymer Ratio on Adsorption Properties of Periodic Mesoporous Ethane-silica," *Colloids and Surfaces A*, **300**, 235-244(2007).
18. Natan, A., Kronik, L., Haick, H. and Tung, R. T., "Electrostatic Properties of Ideal and Non-ideal Polar Organic Monolayers: Implications for Electronic Devices," *Adv. Mater.*, **19**, 4103-4117(2007).
19. Sandstrom, P. and Akerman, B., "Electrophoretic Properties of DNA-Modified Colloidal Gold Nanoparticles," *Langmuir*, **20**,

- 4182-4186(2004).
20. Lee, J.-D., So, J.-H. and Yang, S.-M., "Rheological Behavior and Stability of Concentrated Silica Suspensions," *J. Rheology*, **43**, 1117-1140(1999).
 21. Caruso, F., "Colloids and Colloid Assemblies," Wiley-VCH(2004).
 22. Lu, Y., Yin, Z.-Y. and Xia, Y., "Colloidal Crystals Made of Polystyrene Spheroids: Fabrication and Structural/Optical Characterization," *Langmuir*, **18**, 7722-7727(2002).
 23. Kim, J.-W., Larsen, R. J. and Weitz, D. A., "Uniform Nonspherical Colloidal Particles with Tunable Shapes," *Adv. Mater.*, **19**, 2005-2009(2007).
 24. Kim, J.-W., Larsen, R. J. and Weitz, D. A., "Synthesis of Nonspherical Colloidal Particles with Anisotropic Properties," *J. Am. Soc. Chem.*, **128**, 14373-14377(2006).
 25. Moon, J. H., Kim, A. J., Crocker, J. C. and Yang, S., "High-throughput Synthesis of Anisotropic Colloids via Holographic Lithography," *Adv. Mater.*, **19**, 2508-2512(2007).
 26. Dendukuri, D., Pregibon, D. C., Collins, J., Hatton, T. A. and Doyle, P. S., "Continuous Flow Lithography for High-Throughput Microparticle Synthesis," *Nat. Mater.*, **5**, 365-369(2006).
 27. Pregibon, D. C., Toner, M. and Doyle, P. S., "Multifunctional Encoded Particles for High-throughput Biomolecule Analysis," *Science*, **315**, 1393-1396(2007).
 28. Zhang, S., "Fabrication of Novel Biomaterials through Molecular Self-Assembly," *Nature Biotech.*, **21**, 1171-1178(2003).
 29. Sarikaya, M., Tamerler, C., Jen, A. K.-Y., Schulten, K. and Baneyx, F., "Molecular Biomimetics: Nanotechnology through Biology," *Nature Mater.*, **2**, 577-585(2003).
 30. Niemeyer, C., "Nanoparticles, Proteins, and Nucleic Acids: Biotechnology Meets Materials Science," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 4128-4158(2001).
 31. Douglas, T. and Young, M., "Host-Guest Encapsulation of Materials by Assembled Virus Protein Cages," *Nature*, **393**, 152-155(1998).
 32. Douglas, T. and Young, M., "Virus Particles as Templates for Materials Synthesis," *Adv. Mater.*, **11**, 679-681(1999).
 33. Douglas, T., Strable, E., Willits, D., Aitouchen, A., Libera, M. and Young, M., "Protein Engineering of a Viral Cage for Constrained Nanomaterials Synthesis," *Adv. Mater.*, **14**, 415-418(2002).
 34. Blum, A. S., Soto, C. M., Wilson, C. D., Cole, J. D., Kim, M., Gnade, B., Chatterji, A., Ochoa, W. F., Lin, T., Johnson, J. E. and Ratna, B. R., "Cowpea Mosaic Virus as Scaffold for 3-D Patterning of Gold Nanoparticles," *Nano Lett.*, **4**, 867-870(2004).
 35. Cheung, C. L., Camarero, J. A., Woods, B. W., Lin, T., Johnson, J. E. and De Yoreo, J. J., "Fabrication of Assembled Virus Nanostructures on Templates of Chemoselective Linkers Formed by Scanning Probe Nanolithography," *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6848-6849(2003).
 36. Portney, N. G., Martinez-Morales, A. A. and Ozkan, M., "Nanoscale Memory Characterization of Virus-Templated Semiconducting Quantum Dots," *ACS-Nano*, in press(2008).
 37. Shenton, W., Douglas, T., Young, M., Stubbs, G. and Mann, S., "Inorganic-Organic Nanotube Composites from Template Mineralization of Tobacco Mosaic Virus," *Adv. Mater.*, **11**, 253-256(1999).
 38. Dujardin, E., Peet, C., Stubbs, G., Culver, J. N. and Mann, S., "Organization of Metallic Nanoparticles Using Tobacco Mosaic Virus Templates," *Nano Lett.*, **3**, 413-417(2003).
 39. Lee, S., Royston, E., Culver, J. N. and Harris, M. T., "Improved Metal Cluster Deposition on a Genetically Engineered Tobacco Mosaic Virus Template," *Nanotechnology*, **16**, s435-s441(2005).
 40. Lee, S., Choi, J., Royston, E., Janes, D. B., Culver, J. N. and Harris, M. T., "Deposition of Platinum Clusters on Surface-Modified Tobacco Mosaic Virus," *J. Nanosci. Nanotech.*, **6**, 974-981(2006).
 41. Royston, E., Ghosh, A., Kofinas, P., Harris, M. T. and Culver, J. N., "Self-Assembly of Virus-Structured High Surface Area Nanomaterials and Their Application as Battery Electrodes," *Langmuir*, **24**, 906-912(2008).
 42. Mao, C., Solis, D. J., Reiss, B. R., Kottmann, S. T., Sweeney, R. Y., Hayhurst, A., Georgiou, G., Iverson, B. and Belcher, A. M., "Virus-based Toolkit for the Directed Synthesis of Magnetic and Semiconducting Nanowires," *Science*, **303**, 213-217(2004).
 43. Whaley, S. R., English, D. S., Hu, E. L., Barbara, P. F. and Belcher, A. M., "Selection of Peptides with Semiconductor Binding Specificity for Directed Nanocrystal Assembly," *Nature*, **405**, 665-668(2000).
 44. Nam, K. T., Kim, D., Yoo, P. J., Chiang, C., Meethong, N., Hammond, P. T., Chiang, Y. and Belcher, A. M., "Virus-Enabled Synthesis and Assembly of Nanowires for Lithium Ion Battery Electrodes," *Science*, **312**, 885-888(2006).
 45. Lee, S., Mao, C., Flynn, C. E. and Belcher, A. M., "Ordering Quantum Dots Using Genetically Engineered Viruses," *Science*, **296**, 892-895(2002).
 46. Lee, S., Lee, S. K. and Belcher, A. M., "Virus-based Alignment of Inorganic, Organic, and Biological Nanosized Materials," *Adv. Mater.*, **15**, 689-692(2003).
 47. Baus, M., Rull, L. F. and Ryckaert, J. P., Observation, Prediction and Simulation of Phase Transitions in Complex Fluids: Proceedings of NATO Advanced Study Institute, Varenna, Italy, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht(1995).
 48. Lee, S., Culver, J. N. and Harris, M. T., "Effects of CuCl₂ Concentration on the Aggregation and Mineralization of Tobacco Mosaic Virus Biotemplate," *J. Colloid Interface Sci.*, **297**, 554-560(2006).
 49. Scholz, D. L., Curtis, C. J. and Ginley, D. S., "Surface Chemistry of Copper Nanoparticles and Direct Spray Printing of Hybrid Particle/Metallorganic Inks," *Electrochem. Solid-State. Lett.*, **4**, C58-C61(2001).
 50. Safael, A., Shandlz, M. A., Sanjabi, S. and Barber, Z. H., "Modelling the Size Effect on the Melting Temperature of Nanoparticles, Nanowires and Nanofilms," *J. Phys.: Condens. Mater.*, **19**, 216216-216225(2007).
 51. Sirringhaus, H., Kawase, T., Friend, R. H., Shimoda, T., Inbasekaran, M., Wu, W. and Woo, E. P., "High-resolution Inkjet Printing of All-polymer Transistor Circuits," *Science*, **290**, 2123-2126(2000).
 52. Yamada, M., Maesaka, M., Kurihara, M., Sakamoto, M. and Miyake, M., "Novel Synthetic Approach to Creating PtCo Alloy Nanoparticles by Reduction of Metal Coordination Nano-polymers," *Chem. Commun.*, 4851-4853(2005).
 53. Kim, J. H., Germer, T. A., Mulholland, G. W. and Ehrman, S. H., "Size-Monodisperse Metal Nanoparticles via Hydrogel-Free Spray Pyrolysis," *Adv. Mater.*, **7**, 518-521(2002).

54. Xia, Y. and Sun, Y., "Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles," *Science*, **13**, 2176-2179(2002).
55. Esumi, K., Tano, T., Torigoe, K. and Meguro, K., "Preparation and Characterization of Bimetallic Palladium-copper Colloids by Thermal Decomposition of Their Acetate Compounds in Organic Solvents," *Chem. Mater.*, **2**, 564-567(1990).
56. Huang, H. H., Ni, X. P., Loy, G. L., Chew, C. H., Tan, K. L., Loh, F. C., Deng, J. F. and Xu, G. Q., "Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N-vinylpyrrolidone)," *Langmuir*, **12**, 909-912(1996).
57. Kim, D., Jeong, S. and Moon, J., "Synthesis of Silver Nanoparticles Using the Polyol Process and the Influence of Precursor Injection," *Nanotech.*, **17**, 4019-4024(2006).
58. Kamyshny, A., Ben-Moshe, M., Aviezer, S. and Magdassi, S., "Ink-Jet Printing of Metallic Nanoparticles and Microemulsions," *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 281-288(2005).
59. Bidoki, S. M., Lewis, D. M., Clark, M., Vakorov, A., Millner, P. A. and McGorman, D., "Ink-jet Fabrication of Electronic Components," *J. Micromech. Microeng.*, **17**, 967-974(2007).
60. Shipway, A. N., Lahav, M. and Willner, I., "Nanostructured Gold Colloid Electrodes," *Adv. Mater.*, **12**, 993-998(2000).
61. Jiang, P. and McFarland, M. J., "Large-Scale Fabrication of Wafer-Size Colloidal Crystals, Macroporous Polymers and Nanocomposites by Spin-Coating," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13778-13786(2004).
62. Jiang, P., Prasad, T., McFarland, M. J. and Colvin, V. L., "Two-Dimensional Nonclose-Packed Colloidal Crystals Formed by Spincoating," *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 011908(2006).
63. Sun, C. H., Linn, N. C. and Jiang, P., "Templated Fabrication of Periodic Metallic Nanopyramid Arrays," *Chem. Mater.*, **19**, 4551-4556(2007).
64. Xu, X., Goponenko, A. V. and Asher, S. A., "Polymerized Poly-HEMA Photonic Crystals: pH and Ethanol Sensor Materials," *J. Am. Chem. Soc.*, in press (2008).
65. Ben-Moshe, M., Alexeev, V. and Asher, S., "Fast Responsive Crystalline Colloidal Array Photonic Crystal Glucose Sensors," *Anal. Chem.*, **78**, 5149-5157(2006).
66. Walker, J. P. and Asher, S. A., "Acetylcholinesterase-Based Organophosphate Nerve Agent Sensing Photonic Crystal," *Anal. Chem.*, **77**, 1596-1600(2005).
67. Alexeev, V. L., Das, S., Finegold, D. N. and Asher, S. A., "Photonic Crystal Glucose-Sensing Material for Noninvasive Monitoring of Glucose in Tear Fluid," *Clinic. Chem.*, **50**, 2353-2360(2004).
68. Shim, G. H., Han, M. G., Sharp-Norton, J. C., Creager, S. E. and Foulger, S. H., "Inkjet-printed Electrochromic Devices Utilizing Polyaniline-silica and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-silica Colloidal Composite Particles," *J. Mater. Chem.*, **18**, 594-601(2008).
69. Ying, Y., Shim, G. H., Lawrence, J. R., Carroll, J. B., Roeder, R. D., Houchins, J. M., Huebner, C. F. and Foulger, S. H., "Functionalization of Crystalline Colloidal Arrays through Click Chemistry," *Adv. Mater.*, **19**, 3507-3512(2007).
70. Xia, J., Ying, Y. and Foulger, S. H., "Electric-Field-Induced Rejection-Wavelength Tuning of Photonic-Bandgap Composites," *Adv. Mater.*, **17**, 2463-2467(2005).
71. Lawrence, J., Shim, G., Jiang, P., Han, M., Ying, Y. and Foulger, S. H., "Dynamic Tuning of Photoluminescent Dyes in Crystalline Colloidal Arrays," *Adv. Mater.*, **17**, 2344-2349(2005).
72. Li, Jianzhao, Peter, Heman, Christopher, Valdivia, Vladimir, Kitaev, and Geoffrey, Ozin, "Colloidal Photonic Crystal Cladded Optical Fibers: Towards a New Type of Photonic Band Gap Fiber," *Optics Express*, **13**, 6454-6459(2005).
73. Lee, S.-K., Yi, G.-R. and Yang, S.-M., "High-speed Fabrication of Patterned Colloidal Photonic Structures in Centrifugal Microfluidic Chips," *Lab Chip*, **6**, 1171-1177(2006).
74. Lee, S.-K., Park, S.-G., Moon, J. H. and Yang, S.-M., "Holographic Fabrication of Photonic Nanostructures for Optofluidic Integration," *Lab Chip*, **8**, 388-391(2008).
75. Choi, C. J. and Cunningham, B. T., "A 96-well Microplate Incorporating a Replica Molded Microfluidic Network Integrated with Photonic Crystal Biosensors for High Throughput Kinetic Biomolecular Interaction Analysis," *Lab Chip*, **7**, 550-556(2007).
76. Orosco, M. M., Pacholski, C., Miskelly, G. M. and Sailor, M. J., "Protein-Coated Porous-Silicon Photonic Crystals for Amplified Optical Detection of Protease Activity," *Adv. Mater.*, **18**, 1393-1396(2006).
77. Willets, K. A. and Van Duyne, R. P., "Localized Surface Plasmon Spectroscopy and Sensing," *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 267-97(2007).
78. Hicks, E. M., Lyandres, O., Hall, W. P., Zou, S., Glucksberg, M. R. and Van Duyne, R. P., "Plasmonic Properties of Anchored Nanoparticles Fabricated by Reactive Ion Etching and Nanosphere Lithography," *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4116-4124(2007).
79. Zhao, J., Zhang, X., Yonzon, C., Haes, A. J. and Van Duyne, R. P., "Localized Surface Plasmon Resonance Biosensors," *Nanomedicine*, **1**, 219-228(2006).
80. Shah, N. C., Lyandres, O., Walsh Jr. J. T., Glucksberg, M. R. and Van Duyne, R. P., "Lactate and Sequential Lactate-Glucose Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy," *Anal. Chem.*, **79**, 6927-6932(2007).
81. Zhang, X., Shah, N. C. and Van Duyne, R. P., "Sensitive and Selective Chem/bio Sensing Based on Surface-enhanced Raman Spectroscopy (SERS)," *Vibrational Spectroscopy*, **42**, 2-8(2006).
82. Arsenault, A. C., Clark, T. J., von Freymann, G., Cademartiri, L., Sapienza, R., Bertolotti, J., Vekris, E., Wong, S., Kitaev, V., Manners, I., Wang, R. Z., John, S., Wiersma, D. and Ozin, G. A., "From Colour Fingerprinting to the Control of Photoluminescence in Elastic Photonic Crystals," *Nature Mater.*, **5**, 179-184(2006).