

콜로이드 자기 조립체를 이용한 광결정

박정호 · 구혜영 · 김동유

1. 서론

콜로이드 결정 (Colloid crystal)이란 용액 상에서 부유하는 작은 입자들의 자기 조립 (self-assembly)에 의해 형성된 주기적인 2차원 혹은 3차원 구조를 말한다. 이러한 결정 구조는 광학 필터나 스위치, 광 밴드 갭 재료, 바이오 센서 등의^{1,2} 과학 기술적인 응용을 비롯하여 액화 물질의 상 변화 등과 같은 물리적 현상을 규명함에 있어서 중요한 모델을 제시한다. 특히 최근에 콜로이드의 자기 조립체는 자연적으로 갖게 되는 주기적인 유전율 변화 때문에 빛의 진행 방향이나 특성을 조절할 수 있는 광자 결정 (Photonic Crystal) 구조 제작의 경쟁력 있는 접근 방법으로 각광 받고 있다. 콜로이드 자기 조립에 의한 광자 결정 제작은 리소그래피 방법에 비해 상대적으로 쉽게 구현이 가능하며, 해상도의 제한이 없기 때문에 입자의 크기에 따라 근 적외선 영역부터 자외선 영역, 심지어는 x-ray 영역에서 까지 활성이 있는 구조 제작이 가능하다는 점 등의

여러 가지 장점을 가지고 있다.³ 그러나 외부에서의 조절 없이 조립된 결정의 경우 리소그래피 방법에 의해 제작된 구조에 비해 결함이 많은 구조가 생성될 수 있으며, 보통의 자기 조립 방법에 의해서 생성되는 결정 구조로는 완전한 광 밴드 갭 (Complete photonic band gap)을 위해 필요한 결정 구조나 유전율 차를 구현할 수 없다는 문제가 있다. 이러한 문제점들의 해결 방안들에 대한 연구들이 활발히 진행되어 왔으며, 보다 완벽한 콜로이드 결정을 제작하는 데 있어 최근 몇 년 동안 눈부신 기술



구혜영

2002 중앙대학교 화학공학과 (학사)
2004 광주과학기술원 신소재공학과 (석사)
2004~ 현재 광주과학기술원 신소재공학과 (박사과정)



박정호

1999 부산대학교 화학공학과 (학사)
2002 광주과학기술원 신소재공학과 (석사)
2002~ 현재 광주과학기술원 신소재공학과 (박사과정)



김동유

1986 서울대학교 공업화학과 (학사)
1988 서울대학교 공업화학과 (석사)
1989~ 한국과학기술연구원 연구원
1991
1997 University of Massachusetts Lowell (박사)
1997~ University of Massachusetts Lowell (Post-Doc.)
1999
1999~ 광주과학기술원 신소재공학과 부교수

Photonic Crystals Based on Colloid Self-Assembly

광주과학기술원 신소재공학과 (Jeong Ho Park, Hye Young Koo, and Dong-Yu Kim, Department of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), 1 Oryong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-712, Korea) e-mail:kimdy@gist.ac.kr

적 진보를 이루어내었다. 본 논문에서는 이러한 콜로이드 자기 조립을 통한 결정 성장의 기본적인 원리와 광 밴드 갭에 대해 간단히 소개하고, 콜로이드 자기 조립체를 이용한 광자 결정 제작의 최근 연구 동향과 응용에 핵심을 두고 기술하기로 한다.

2. 콜로이드 결정 성장의 원리

광자 결정 제작 시 가장 많이 쓰이는 단분산 입자들로는 실리카나 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트 유액 입자 등이 있으며 콜로이드 용액의 안정성을 높이기 위해 보통 표면에 강한 전하를 띠는 물질로 표면 처리된 상태의 것이 널리 사용된다. 용매 상에 분산된 콜로이드가 기판 위에서 균일한 배열을 이루는 과정에는 콜로이드 입자 간의 정전기적 상호작용, 용매와 기판 사이의 젖음성 (wettability), 매니스커스 형성에 따른 입자 간 모세관 인력 (capillary attractive force), 용액 상 입자의 수력학적 운동 등의 여러 가지 힘이 동시에 작용하는 복잡한 과정이 수반된다. **그림 1**은 용액상의 단분산 입자들의 기판 근처에서의 자기 조립에 관한 모식도이다. 균일한 입자 배열을 이루는 과정은 크게 두 가지로 분류될 수 있다. (1) 필름 표면에서부터의 용매의 증발에 의한 입자의 대류적 이동이 얇게 젖은 액체 필름 쪽으로 일어나는 단계와 (2) 입자들 간의 상호

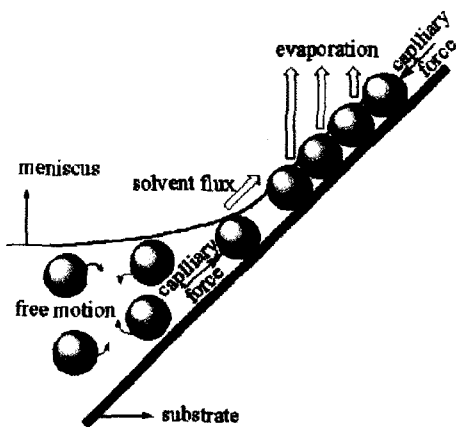


그림 1. 용액상 단분산 입자들의 기판 근처에서의 자기 조립에 관한 모식도. 용매의 증발에 의하여 결정 형성의 가장 자리부터 용매 층의 두께가 낮아지고, 층의 두께가 입자의 크기보다 낮아지면서 입자간의 모세관 인력이 크게 작용하여 조밀한 배열이 유도된다.

작용으로 인해 특정한 구조를 이루는 단계이다. 최근의 연구들에 의해 입자간의 상호 작용들 중 균일한 결정 형성에 크게 영향을 미치는 것은 정전기적 인력과 측면 모세관 인력 크게 두 가지로 제안되었고⁴ 이는 실험적 관찰을 통해 증명되었다. 마치 수영장에 떠 있는 찌꺼기나 쓰레기들이 시간이 지난 후 수영장 벽 쪽으로 몰리는 현상과 비교해 보면, 용액 상에서 기판 쪽으로 콜로이드 입자들이 모이게 되는 현상은 쉽게 이해가 가능하다. 어떤 경우에서든지 용액이 젖을 수 있는 기판과 접촉하여 있고 증발이 일어나게 되면, 용액 상에 포함되어 있는 물질들은 세 가지 상 (용매, 기판, 공기)이 접촉하는 계면의 근처에 모이게 되는 것이 열역학적으로 안정한 상태이다. 이 일반적인 현상은 콜로이드 용액 중의 기판 상에서 일어나는 자기 조립에도 그대로 적용 가능하며, 기판의 젖음성과 젖은 필름의 특성이 결정 형성에 주요한 요인이 된다. 이렇게 모이고난 입자들이 실제로 균일한 배열을 이루는 데 역할을 하는 주된 힘은 모세관 인력이며, 모세관 인력은 액체의 증발에 의해 액체 층의 두께가 입자의 크기보다 작아졌을 때 액체-기체 계면의 변형에 의해 유도된다.⁵ 이러한 단계를 거쳐 형성된 콜로이드 결정 구조 중에서 가장 안정하다고 알려진 구조는 면심 입방 (face-centered cubic) 격자 구조이다 (**그림 2**).⁷ 보통 특정한 외부 조건의 조절 없이 콜로이드 결정을 제작하는 경우 많은 선형 격자 결함을 비롯한 격자 결함을 피할 수 없는데, 면심 입방 구조와 hcp (hexagonal closed packing) 구조의 깃스 자유 에너지 차이가 거의 나지 않기 때문에 이 두 가지 격자가 가장 빈번하게 생성되며, 두 격자의 결정 도메인 사

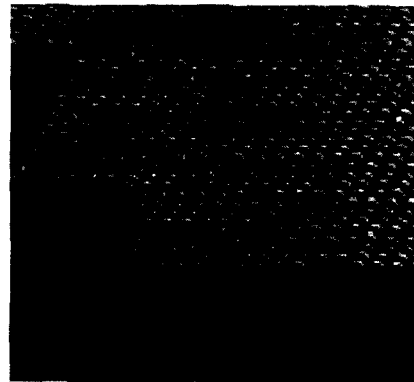


그림 2. 일반적인 용매 증발에 의해 생성된 면심 입방 콜로이드 결정 구조도.⁶

이의 계면에서 발생하는 선형 결함을 피할 수 없게 된다. 이 외에도 콜로이드 결정의 결함 유도의 주요한 원인으로는 콜로이드 입자 크기의 불균일성, 결정 형성 후 건조 시 혹은 주사 전자 현미경 관찰 시 발생하는 갈라짐, 입자와 기판 간의 불균일한 상호작용 등의 여러 가지 원인들이 있으며, 콜로이드 결정을 광자 결정에 실질적으로 응용하기 위해서는 이러한 결함이 없이 대면적으로 결정 구조를 유도하는 일이 핵심적인 기술이라고 할 수 있다. 따라서 완전한 밴드 갭 구현을 위해서 콜로이드 결정에 대해 연구되고 있는 동향들 중에, 결함이 없이 대면적인 완전한 결정 구조를 제작하는 것, 또는 임의적으로 특정 부위에 결함을 유도하는 것 등이 연구 동향의 중요한 흐름 중 하나이다.

3. 광 밴드갭 (Photonic Band Gap, PBG)

광 밴드갭 (photonic bandgap)은 그 개념이 기존의 반도체의 electronic band gap의 형성과 비슷하다. 결정 구조를 갖는 물질들은 그 물질을 구성하는 원자나 분자들의 규칙적인 배열로 인하여 주기적인 포텐셜 (potential)이 생겨 전자들의 움직임에 영향을 미친다. 이로 인하여 생기는 중요한 현상이 띠틈 (band gap)의 형성이다. 이렇게 형성된 띠틈은 특정한 에너지를 가진 전자의 진행을 막는 역할을 한다. 또한 격자 (lattice)의 포텐셜 에너지가 충분히 크다면 모든 종류의 에너지를 가진 전자들의 진행을 완전히 막을 수도 있다. 그 대표적인 예가 바로 반도체 (semiconductor)에서 전도띠 (conduction band)와 원자가띠 (valence band) 사이에 존재하는 완전한 띠틈 (complete bandgap)이다. 1987년 Yablonovitch와 John은 빛에 대해서도 동일한 띠틈 개념이 적용될 수 있다고 발표하였다.¹ 빛에 대하여 포텐셜로 작용하는 것이 유전체이므로 이를 주기적으로 배열하면 광자 띠틈 (photonic band gap)이 생겨 특정한 파장을 가진 전자기파를 선택적으로 통과시킬 수도 막을 수도 있다고 맥스웰 방정식 (Maxwell equation)을 이용하여 이론적으로 제안한 것이다. 이러한 제안은 1989년 Yablonovitch 그룹이 이차원 구조의 광자결정에서 광자 띠틈이 존재한다는 것을 실험적으로 증명해 보임으로써 현실화되었다.⁸ 그 후 1991년 같은 그룹이 마이크로파 주파수 영역에서 3차원 광자결정을 제작

하여 광자결정이 실제 소자로 응용될 수 있는 가능성을 제시한 이래 여러 곳에서 활발한 연구가 이루어지고 있다.⁹

이러한 광 밴드갭의 이론을 다른 관점에서 살펴보면 빛이 조사되었을 때 광자결정 내부에 각각의 규칙적인 격자 중심 (lattice center)에 의해 산란 (scatter)되는 빛들 사이에 간섭 (interference)의 중첩으로 인해 광자결정의 격자 크기와 비슷한 파장을 가지는 빛이 물질 내부 즉 광자결정 내부를 투과할 수 없게 된다. 즉 물질 자체의 흡수가 없는 이상 조사된 빛은 완전히 반사될 수밖에 없는 것이다. 이러한 산란광의 간섭현상을 종합적으로 해석하는 것은 전자기파의 전파에 관한 맥스웰 방정식 (Maxwell equation)을 이용함으로써 가능하다.¹⁰

광자띠간격과 함께 광자결정의 유용한 특성 중 하나는 결함 모드 (defect mode)이다. 사실상 대부분의 광자결정을 이용한 응용분야는 이 결함 모드를 이용한 것으로 광자결정 내에 주기성을 국소적으로 깨뜨려 결함을 인위적으로 형성시켜 그 국소 결함 주변으로 강한 국소 결함 모드 (localization of defect mode)가 발생하게 된다.¹¹ 이러한 결함 모드의 주파수는 결함을 어떻게 설계하는가에 따라 조절 가능하다. 이러한 결함 모드의 국소화 특성은 공진기 (resonator),¹² 광도파로 (waveguide),¹³ 광필터 (filter) 등의¹⁴ 광자결정 응용에 중요한 특성이 된다.

그리고 또 다른 광자결정의 특성으로 광자결정 내에서 빛의 파장에 대한 주파수의 변화 즉 분산 (dispersion)은 균일한 매질 내의 관계와는 매우 다른 특성을 가진다. 특히 광자띠간격 주위에서는 분산이 강하게 왜곡되는 현상이 발견되는데, 그 예로서 슈퍼프리즘 (superprism)과¹⁵ 광 감속 현상 (photon de-

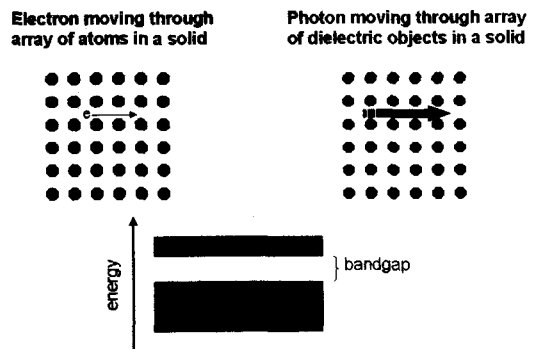


그림 3. Electronic band gap과 Photonic band gap.

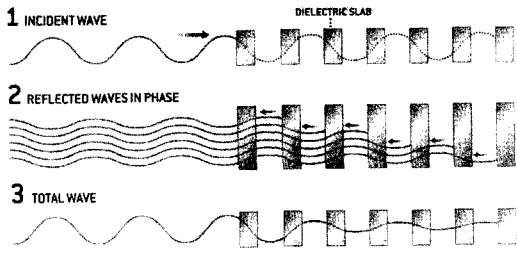


그림 4. Intuitive picture of photonic band gap (Yablonovitch, Scientific American Dec. 2001).

lay) 등이¹⁶ 있는데 이는 파장다중 분할 방식 (wavelength division multiplexing, WDM) 이나¹⁷ 광감속 도파관 (photon delay line) 등의¹⁸ 응용에 활용될 수 있을 것으로 예측되고 있다.

4. 콜로이드 결정 제작 방법

광결정 제조방법은 일반적인 2차원 광결정 제조방법인 나노가공기술 (LiGA; Lithograph, Galvanoformung, Abformung)과 같은 top-down 방식과 이차원 혹은 3차원 광결정을 얻을 수 있는 bottom-up 방식인 자기조립체기술 (self-assembly) 이 있다. 본 논문에서 다루고자 하는 대표적인 bottom-up 방식으로 가장 널리 알려진 콜로이드 결정은 화학적 방법을 통해 제작되는 수십~수백 나노 크기의 콜로이드 구 (colloidal sphere)의 자기조립체로서 주로 3차원 광자결정, 오팔 구조에 대한 연구 결과가 많이 보고 되고 있다. 이는 특정 주파수 영역대의 광원에 대한 산란 중심들의 집합을 매질에 분산된 단분산 (monodispersed) 크기의 콜로이드 입자를 침강 (sedimentation)이나 증발 (evaporation)을 통해 서서히 결정화시킴으로 얻을 수 있다. 이러한 콜로이드 자기조립체의 물질로는 주로 폴리스타이렌 (PS)이나 폴리 메틸메타크릴레이트 (PMMA) 등의 고분자가 주류를 이루어 왔으며 이러한 서브마이크론 크기의 단분산 입자의 제조는 precipitation polymerization, emulsion polymerization, dispersion polymerization, seeded polymerization, inversion emulsion polymerization, swelling polymerization, suspension polymerization 등과 이의 수정된 방법이 주로 이용되고 있으며 이는 1992년에 Arshady에 의해 자세히 정

리된 바 있다.¹⁹ 그밖에 실리카나 부분적으로 도핑된 실리카 등이 Stober-Fink-Bohn 방법 등으로²⁰ 주로 제조되며 최근 금속 입자나 산화물 입자 등으로 제조된 콜로이드 결정 등에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 위와 같은 방법으로 제조된 단분산 콜로이드 입자의 자기조립에 의해 결정화되는 기작에 대해서는 앞서 언급한 바 있다. 콜로이드 자기조립으로 광결정을 얻는 대표적인 방법을 간단히 요약하면 다음과 같다.

첫 번째로 침강법 (sedimentation)은 면심 입방 콜로이드 광결정 즉, 오팔을 얻는 가장 일반적인 방법으로 중력에 의해 입자들이 가라앉으면서 콜로이드 입자들이 가장 밀집된 구조로 패킹되어지는 것으로 입자들이 가장 안정한 자리를 찾아 충전 되는 것이다. 이러한 콜로이드 입자의 침강시 입자의 크기가 너무 작은 경우 침강이 일어나지 않거나 너무 큰 경우 입자들이 중력에 의해 기판에 급격히 달라붙음으로 하여 입자들 간에 자기 조립할 시간적인 여유가 없어진다. 따라서 결정의 질이 떨어지는 오팔을 얻을 수 있는데 이때 콜로이드의 표면에 약한 전하를 가짐을 이용하여 수직방향의 전기장을 걸어 주어 작은 입자의 경우 중력방향으로 침강되는 것을 가속화 시키며 큰 입자의 경우 중력의 반대 방향으로 전기장을 걸어주어 입자들이 가장 밀집된 구조로 충전 되는데 충분한 시간을 주는 방법이 있다.²¹ 이는 콜로이드 입자가 분산매 내에서 약한 음전하를 가짐을 이용하여 전기 영동법 (electrophoretic deposition)을 이용하여 분산매 내에 전극을 넣어두고 전기장을 걸어주어 콜로이드 입자를 기판에 적층시키는 방식으로²² 가해지는 전기장의 세기나 콜로이드 현탁액의 농도 등에 의해 광결정의 특성 변화에 대해서도 많은 결과들이 보고 되고 있다.

두 번째 evaporation induced vertical deposition (그림 1)으로 앞서 콜로이드 자기조립의 결정 성장 메커니즘에서 언급한 것과 같이 기판 표면에 형성된 공기와 콜로이드 현탁액 3상의 경계에 메니스커스 (meniscus)가 형성되고 여기서 콜로이드 입자간의 모세관 현상과 응집 및 정전기적 상호작용에 의해 기판에 콜로이드 결정을 형성시키게 되는 방법으로 콜로이드 용액의 농도, 기판의 표면 처리 정도, 콜로이드 분산매의 pH, 분산매의 증발 속도 및 분산매 내의 대류 정도 등에 의해 다양한 결정의 성장 메커니즘이 보고 되고 있다.²³

세 번째는 기존의 유기물 막막을 성장시키는 대표

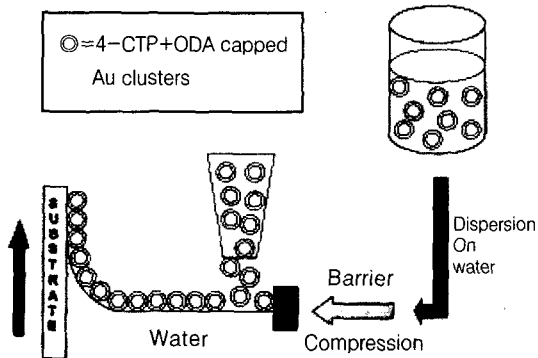


그림 5. 금 나노입자를 langmuir-Blodgett 방법으로 기판에 자기 조립하는 모식도.²³

적인 Langmuir-Blodgett 방법으로 단분자의 고분자 입자를 소수성 처리 후 공기-물(콜로이드 분산액) 계면에 단층으로 형성되도록 뿌린 후 수평 방향으로 물리적인 압축을 가하여 이러한 콜로이드 입자를 충전시킨 후 콜로이드 분산액에 수직으로 기판을 함침 시킴으로써 코팅하는 방법이다. 기판의 수직 함침의 반복에 따라 3차원의 콜로이드 결정층을 얻을 수 있다 (그림 5).²⁴

그리고 Xia 그룹에서 보고한 방법으로 공간적으로 제약된 셀 내에 콜로이드 결정을 만드는 것으로 두 개의 기판 사이에 적절한 두께를 가지며 분산액이 빠져 나갈 수 있는 미세 패턴이 형성된 공간체 (spacer)를 프레임에 두고 위쪽 기판에 부착된 콜로이드 현탁액 용기로부터 현탁액이 주입되어지고 아래쪽 기판에 입자들이 적층되어 지며 이때 분산액은 공간체에 형성된 패턴에 의해 증발해 나가게 됨으로써 결정이 형성시키는 방법이다. 이때 콜로이드 결정의 두께는 사용된 공간체의 두께에 의해 결정되어지며 공간체 프레임 내부의 면적에 따라 콜로이드 결정의 배향까지도 조절할 수 있다는 장점이 있다 (그림 6).²⁵

또한 모세관 현상을 이용하여 공간적인 제약을 가지는 패턴의 안쪽 내벽에 메니스커스를 형성하고 분산액이 증발함에 따라 콜로이드 입자가 결정을 이루며 증착되는 방법들을 이용한 연구 결과도 보고 되고 있다.²⁶

5. 콜로이드 광결정의 광밴드갭에 관한 연구 방향

5.1 밴드갭 엔지니어링 (complete or full photonic band gap)

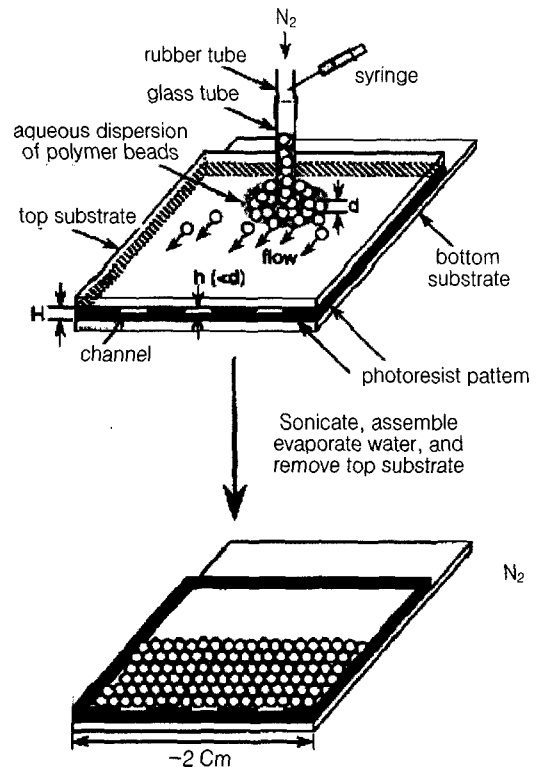


그림 6. 공간적으로 제한된 셀 내에 콜로이드 입자를 주입하여 광결정을 얻는 방법으로 특정 두께와 면적을 가지는 공간체 (spacer)에 물이 셀 외부로 증발해 나갈 수 있는 미세 패턴이 존재 하며 콜로이드 현탁액이 약한 질소 가스 압에 의해 외부에서 셀 내로 주입된다.²⁵

앞서 언급한 바 있듯이 광결정을 이용한 광소자의 응용분야에서 유용한 결합 모드의 도입에 있어 가장 이슈화 된 것은 완전 광밴드갭 (complete or full photonic bandgap)의 형성에 관한 것이다. 이는 일반적으로 자기 조립에 의한 콜로이드 광결정의 구조가 면심 입방 이므로 광결정의 결정 방향에 따라 광밴드갭의 주파수나 밴드갭의 크기가 다른 유사 밴드갭 (pseudo photonic bandgap) 특성에 기인하는 것으로 실제 광소자 제작에 있어 결정 방향에 관계없이 광밴드갭이 존재할 경우 상당한 이점이 있는 것을 감안할 때 많은 연구가 요구되었기 때문이다. 따라서 이러한 완전 밴드갭을 가지는 광자결정을 설계 및 제조하기 위한 많은 연구가 선행되었고 또 현재도 활발히 진행되고 있다. 특히 콜로이드 결정의 경우 그 구조 자체가 쉽게 얻을 수 있는 3차원 구조이므로 일반적으로 전자빔 리소그래피로 형성시키는 2차원 광자결정이 가지는 편광이

나 광밴드갭 주파수의 특성에 민감한 단점을 해결할 수 있는 새로운 해결 방안으로 제시되어 콜로이드 결정을 이용하여 재료 측면에서 많은 광 밴드갭 엔지니어링에 관한 연구 결과가 보고된 바 있다.

이러한 3차원 광자결정에서의 콜로이드 결정에 대해서 앞서 언급한 것처럼 콜로이드 입자의 오팔 구조는 3차원 구조이나 방향 즉 특정 결정 방향으로 입사된 빛에 따라 반사되는 빛의 주파수가 다르다. 즉 전 방향 (omnidirectional)에 대해 광밴드갭을 가지는 것이 아닌 유사 밴드갭 (pseudo band-gap)을 갖는다 (그림 7). 따라서 그림 7 (a)에서 보이는 것과 같이 자기조립된 오팔의 공기구멍에 굴절률이 높은 물질을 채워 넣고 기존의 오팔 물질을 선택적으로 제거하는 방법으로 구조를 역전시키고 동시에 충분한 굴절률 차를 주어 광밴드갭을 크게 하는 밴드갭 엔지니어링이 연구되어왔다. 이러한 역전된 오팔구조가 완전한 3차원 밴드갭을 갖기 위해서는 매질과 공기의 굴절률 비가 최소한 2.8 이상이 되어야 하는데 그림 7 (b)에서 보여 주는 것과 같이 실리콘은 굴절률이 3.4 정도로 완전한 3차원 광밴드갭을 가지며 광통신 영역인 1.4~1.6 μm 에서 흡수가 없으므로 (작동 파장이 가시광일 경우 타이타니아 (TiO_2)를 사용) 전 방향에서 광통신 파장에서의 빛을 99% 반사시킬 수 있는 결과를 보

여준다.²⁷ 또한 현재의 전자소자가 실리콘 반도체를 기본으로 하고 있으므로 실제 응용 측면에서 가치가 높다고 평가 되어지고 있다.

이러한 역전된 오팔 구조의 3차원 광밴드갭 구현 가능성에도 불구하고 실제 광학소자에 응용되기에는 밴드갭이 충분히 넓지 못하다는 단점이 있어 이를 극복하기 위한 새로운 물질 구조를 제안하려는 많은 시도들이 선행되어 왔다. 그 결과 앞서 언급한 바와 같이 다이아몬드의 탄소원자가 배열된 것과 같은 사면체 (tetrahedron) 구조가 가장 넓은 광밴드갭을 가짐이 보고되었고 그에 따라 이러한 광자결정 구조를 다이아몬드 구조로 구현하는데 많은 연구진들이 노력을 기울이고 있다. 그림 8은 나노 로봇 (Nano-robot)을 이용한 광자 결정 제조로서 그 공정 자체가 복잡하고 반복적이어서 경제적인 면에서 주목을 받지는 못하였으나 콜로이드를 이용한 첫 실험적 연구 결과라는 측면에서 의미 있는 보고라고 할 수 있다.²⁸

그밖에 콜로이드 입자를 코어-셸 구조를 만들어 일반적인 면심 입방, 면심 입방 구조로 적층시키면 광밴드갭이 코어 (금속 물질, 높은 굴절률)와 셸 (고분자 물질, 낮은 굴절률)의 반경 비에 따라 변화되며 이는 코어 셸이 아닌 균일한 입자로 이루어진 광결정에서 얻어지는 광밴드갭보다 상당히 향상되어 지며 특히, 특정한 반경비에서 상당히 넓은 광밴드갭을 가질 수 있음을 발표한 바 있다.²⁹ 이와 비슷한 연구로써 코어 부분은 비어 있고 셸 부분이 고분자 물질로 형성되어 있으며 오팔에 존재하는 interstitial void 부분을 굴절률이 높은 물질로 채운 후 광밴드갭이 향상되어 짐을 보인 연구 결과도 있다.³⁰ 이는 앞서 보여준 것과 반대의 굴절률 분포를 가지는 것으로써 앞선 결과가 코어 (금속)-셸 (고분자)-in-

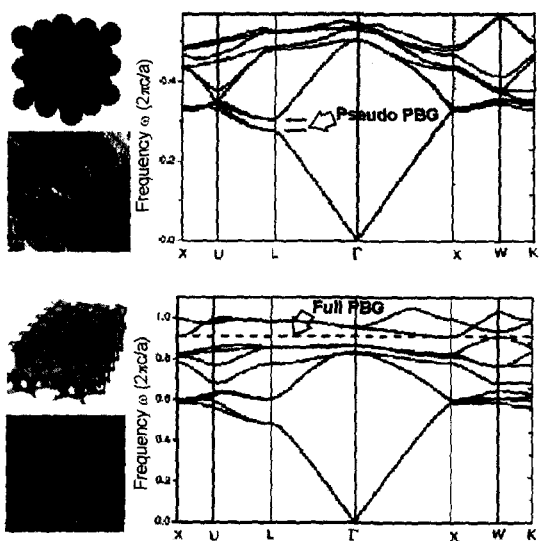


그림 7. (a) 유사 밴드갭을 가지는 오팔 구조의 모식도와 밴드 다이어그램 (b) 역전된 오팔구조 (inverse opaline structure)의 모식도와 실리콘 역전 오팔의 SEM 사진 및 실리콘 역전 오팔의 밴드 다이어그램.²⁷

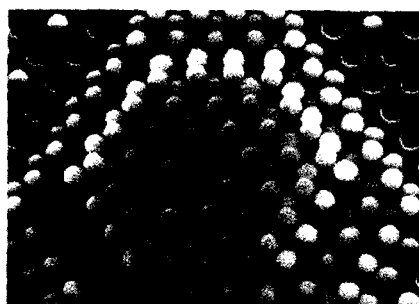


그림 8. 나노 로봇 (nanorobotic)을 이용하여 Diamond 구조를 가지는 콜로이드 광자결정의 SEM 사진 (나노 입자의 직경은 900 nm).²⁸

terstitial void (공기)의 오팔 구조라면 뒤에 것은 코어 (공기)-셸 (고분자)-interstitial void (금속)의 반대 구조로써 앞서 이론적인 설계에 의한 다이아몬드 구조의 시도에 비해 재료적인 측면에서의 시도라고 할 수 있다.

5.2 결정 격자의 조절 (콜로이드 에피택시)

광자 결정이 갖는 광 밴드 갭의 특정 파장 영역 대로의 조절이나 혹은 더 넓은 광 밴드 갭 구조의 제작을 위해서, 보통의 밀집된 콜로이드 결정 구조인 면심입방 구조 이외의 다른 격자 구조를 제작하는 연구가 이루어지고 있다. 콜로이드의 밀집된 자기 조립 형태를 가장 쉽게 조절할 수 있는 방법으로는 기판에 특정한 격자 무늬를 갖는 템플리트 (template)를 도입하여 특정 배향을 가지는 결정 구조를 유도하는 일이다.³¹ 예를 들어, van Blaaderen 등은 보통의 침전공정에 패턴이 있는 기판을 이용하여 (100)과 (110) 방향의 결정면으로 배향된 구조를 제조하였다.³² 이러한 패턴이 있는 기판을 템플리트로 이용한 경우는 Yodh, Ozin 그룹 등에 의해 활발히 연구되었으며 격자 무늬 이외에도 사인 곡선 모양의 단면 구조를 갖는 표면 요철 구조 등을 템플리트로 이용하여 새로운 콜로이드 결정 구조를 유도한 결과들이 보고 되었다.³³

이렇게 콜로이드 결정의 특정 배향이나 결정 구조를 유도하는 일을 분자 에피택시와 유사한 개념을 차용하여 콜로이드 에피택시 (Colloid epitaxy)라고 부르기도 한다. 템플리트를 이용하는 방법 외에 새로운 격자 구조를 제작하는 방법으로, 크기가 다른 두 가지 입자의 2원 (binary) 콜로이드 결정이 있다. van Blaaderen 등은 단순한 층 겹침 공정 (layer by layer)과 주의 깊게 조절된 건조 방법에 의해 **그림 10**과 같은 큰 입자로 구성된 단층에 작은 입자로 구성된 2원 콜로이드 결정을 제조하였다.³⁴ 이 밖에도 콜로이드 결정의 격자 크기를 조절하는 방법으로 구형의 입자 대신 타원 모양의 이방성 입자를 이용하는 방법이 있다.³⁵

광자 결정 구조에서 가장 중요한 목표 중의 하나는 가시 광선과 적외선 영역에서 충분히 큰 광 밴드 갭을 갖는 구조의 구현이라 할 수 있다. 이러한 목표에 부합하는 적절한 조립 격자 형태, 즉 가장 구형의 Brillouin zone을 갖는 면심 입방 구조나 다이아몬드 (diamond) 격자 구조에 큰 관심이 모아지고 있다. 보통의 면심 입방 격자 구조나 혹은 역전된 오팔 (inverse opal) 구조가 갖는 광 밴드 갭의 경우 여덟 번째와 아홉 번째 밴드 사이에서 나타나는 갭이 구조 내 결함의 존재에 매우 민감하게 닫히는 단



그림 9. 격자 무늬 혹은 요철 무늬를 가진 기판을 템플리트로 이용하여 콜로이드의 특정한 격자 구조를 유도한 것.³³



그림 10. 층 겹침 공정 (layer by layer)에 의한 2원 콜로이드 결정 구조 (왼쪽, 가운데)와 이온 빔에 의해 생성된 타원형 입자의 자기 조립 구조 (오른쪽). 두 가지 모두 콜로이드 광자 결정의 격자 크기를 조절하는 방법들 중의 예이다.^{34,35}

점이 있으며, 다이아몬드 격자 구조를 이룰 경우 이러한 문제점을 막을 수 있다. 그러나 다이아몬드 구조는 부피비가 약 34% 정도의 공기 함량이 많은 매우 불안정한 구조이기 때문에 일반적인 침전에 의한 조립 방법이나 템플리트를 이용한 방법으로는 제작하기 힘들다. 앞서 잠시 언급한바 있듯이 Lopez 등은 최근 나노 로봇을 이용하여 콜로이드 입자 하나 하나를 조립하는 방법으로 다이아몬드 구조를 제작한 바 있다.²⁸ 크기가 같은 고분자 라텍스 입자와 실리카 입자로 섞인 mbcc (mixed body-centered cubic) 구조를 만든 후에, 플라즈마 에칭을 통해 라텍스 입자를 선택적으로 제거하고 나면, **그림 5**와 같은 다이아몬드 격자 구조의 조립체가 형성된다.

이 밖에도 후반부에서 자세히 다룰 내용이지만 최근에는 하이드로겔이나 스웰링이 일어나는 고분자 등의 매트릭스 안에 콜로이드 결정 구조를 도입하고 외부의 조건을 변화시키며 고분자를 수축 혹은 팽창시키면서 콜로이드 결정의 격자 크기를 조절하고 따라서 광 밴드 갭의 위치를 조절하는 연구들도 활발히 진행되고 있다.³⁶

5.3 결정 내 결함 조절 및 결정 도메인의 대면적화

콜로이드 자기 조립체가 갖는 여러 가지 구조적 결함 (선 결함, 점 결함, 갈라짐, 빈 공간 등)은 이것이 광자 결정으로 실질적으로 응용되는데 많은 장애물이 되고 있다. 이러한 콜로이드 결정 내의 구조적 결함에 대한 연구는 크게 두 가지로 나뉜다. 첫째, 콜로이드 결정을 구조적 결함 없이 결정 도메인 하나의 크기를 광 소자로 응용 가능할 만큼 대면적화하는 것, 둘째, 특정 소자로 응용하기 위해 콜로이드 결정 구조체 내에 특정한 부위에 임의로 결함을 도입하는 것이다. 전자의 경우 Ozin 등이 최근 등온가열증발에 의한 자기조립 (isothermal evaporation induced self-assembly) 방법³⁷으로 결함이 없는 대면적의 콜로이드 결정을 제작하여 보고하였으며 (**그림 11**), 결정 도메인 하나의 크기는 점차 대면적화 되고 있는 추세이다. 후자의 경우 점 결함이나 선 결함, 판형 결함 등을 결정 구조 내의 원하는 위치에 도입하여 극미세 레이저나 광도파로, 광자 결정 마이크로 칩 등에 응용할 수 있다. 결함을 도입하는 방법으로는 이중광자 중합반응이나 레이저 등을 이용해 선택된 부분에만 다른 유전율을 가지는 물질을 도입하거나,^{38,39} 다른 크기의 입자 층 혹은 물질을 적층시켜서 판형 결함을 유도하는 방법 등이 있다 (**그림 12**).⁴⁰

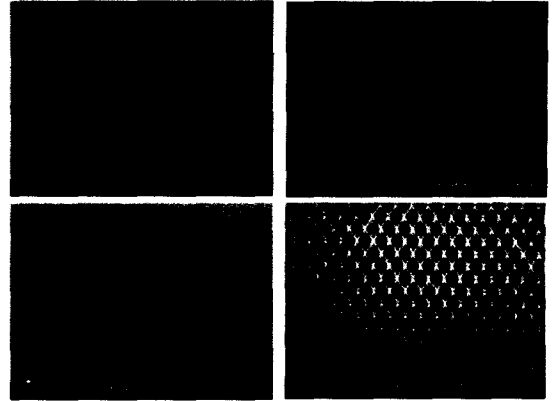


그림 11. 콜로이드 결정의 결함 조절 등은 가열 증발 방법에 의해 대면적으로 생성된 콜로이드 결정 도메인의 SEM 사진.³⁷

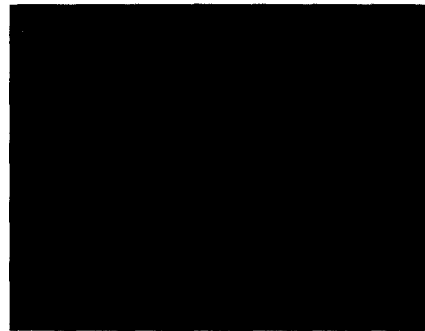


그림 12. 콜로이드 구조체 내에 CVD를 통해 도입된 판형 결함의 단면 SEM 사진.⁴⁰

6. 콜로이드 결정을 이용해서 광학 소자에 응용한 사례

이러한 콜로이드 광결정은 아직은 실제 광소자의 적용에 있어 내인적 결함과 대면적의 결정화의 어려움 등 몇 가지 넘어야할 한계들이 존재하나 몇몇의 연구 그룹들은 콜로이드 광결정의 향후 잠재 가능성에 의미를 두고 실제 광소자로서의 적용에 대한 시도를 하고 있다. 그중 가장 대표적인 것이 콜로이드 가변 파장 광결정 (tunable colloidal photonic crystal)이다. 일반적인 콜로이드 광결정 즉 오판 구조에서 기판에 수직 방향 즉 면심입방 구조의 (111) 방향으로 유사 광밴드갭이 존재하는데, 이 광밴드갭의 주파수를 콜로이드 광결정에서 콜로이드 입자의 크기나 {111} 면간의 거리, 광결정의 유효굴절률 등의 변수를 조절하여 광밴드갭의 주파수를 변화시

키는 것이다. 다음의 식 (1)에서 콜로이드 광결정의 (111) 방향에서 광밴드갭의 주파수의 위치를 나타내었다.

$$\lambda_{\max} = 2d_{111} \sqrt{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_b \sin^2 \theta} = (8/3)^{1/2} D \sqrt{fn_p^2 + (1-f)n_b^2 - n_b^2 \sin^2 \theta} \quad (1)$$

여기서 $d_{111} = 2R(2/3)^{1/2}$, 광결정의 (111) 결정 방향으로 결정 면들 사이의 거리를 나타내며, 유효 유전상수 $\epsilon_{\text{eff}} = f\epsilon_p + (1-f)\epsilon_b$ 는 입자의 유전 상수 ϵ_p 와 결정 내의 공기구멍에 채워지는 물질 (공기일 경우 $\epsilon_b = 1$)의 유전 상수와 각각의 부피 비율에 의해 결정되어지는 값이며 유전상수는 굴절률의 제곱 항과 같다. f 는 결정의 충전율을 나타내며 콜로이드 결정의 경우 결정 구조가 면심 입방일 경우 $f = 0.74$ 이다.

일반적으로 가변 파장 광결정의 경우 광결정의 {111} 면간의 격자 거리를 변화시키는 방법으로 수용성 고분자로 형성된 역전된 오팔 구조를 수용액 내에 담겨 두고 수용액의 pH를 변화시켜 고분자의 산도에 의한 swelling이나 contraction을 변화시키는 방법,⁴¹ 열감응형 고분자 (thermo-responsive)로 형성된 광결정 구조에 열에 의한 고분자의 swelling이나 contraction의 한 방법,⁴² 자기장에 반응하는 물질로써 광결정의 역전 구조를 형성하고 인가된 자기장의 세기에 따라 격자 간격이 변화되는 방법,⁴³ 탄성을 가지는 고분자 물질 내에 광결정을 제조하여 외부의 압축력이나 인장력에 의해 격자 간격을 변화시키는 방법 (그림 13) 등을⁴⁴ 들 수 있다. 그리고 유효굴절률을 변화시키기 위해 역전된 오팔 구조에 액정분자를 주입하고 인가된 전기장에 따른

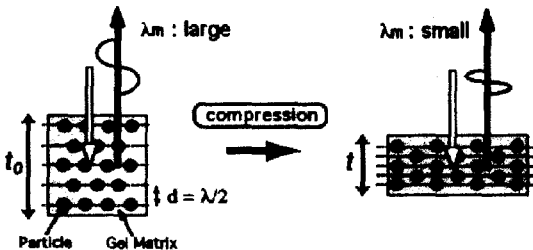


그림 13. 탄성을 가지는 고분자 내에 콜로이드 결정을 삽입하고 외부 압축력이 변화함에 따라 광결정의 격자 간격의 축소로 인하여 광밴드갭의 파장이 단파장으로 이동하는 가변 파장 광결정의 모식도.⁴⁴

액정 분자의 배향에 따른 굴절률의 변화로 광밴드갭 주파수를 변화시키는 시도 (그림 14)나⁴⁵ 광에 의해 변색되는 물질을 오팔에 채워 넣어 빛에 의해 굴절률을 변화시키는⁴⁶ 시도 등 많은 연구가 보고되고 있다. 그밖에 고횄력 레이저를 입사하여 광결정을 이루는 고분자 매질의 비선형성을 이용하여 유효굴절률을 변화시켜서 피코초의 펄스위치에 적용한 연구 결과도⁴⁷ 보고되고 있다.

또한 앞서 결합구조의 도입에 있어 잠깐 언급한 바 있으나 전반사에 의해서 도파되는 광도파로에 비해 광결정 광도파로의 경우 90도 굴곡을 갖는 빛의 경로에서도 그 굴곡 손실 (bending loss)의 이점을 가질 것이라 기대되고 있다. 이를 실험적으로 구현하기 위한 대표적인 예로써 3차원 콜로이드 자기조립체에 이광자 중합 (two-photon polymerization)을 통해 90도 굴곡을 도입한 광도파로의 제작을 제안한 연구 결과를 들 수 있는데 실제적인 광특성 결과를 보이지는 않았으나 그 제작 방식의 접근에 있어 많은 각광을 받은 연구이다. 이는 3차원으로 형성된 실리카 광결정 내에 광산란을 일으키지 않도록 실리카 굴절률과 같은 단량체를 채워 놓고 이광자 중합을 이용해 광결정 내에 초점을 맞추어 광중합을 90도 굴곡이 되도록 결합을 형성시키고 비반응 단량체를 선택적으로 제거, CVD 방법으로 광결정을 실리컨으로 채운 후 불산 (HF)으로 실리카 구를 선택적으로 제거한 다음 최종적으로 이광자 중합으로 형성된 고분자 결합 부분을 열분해 시킴으로써 3차원 광결정 내에 결합, 도파관이 삽입된

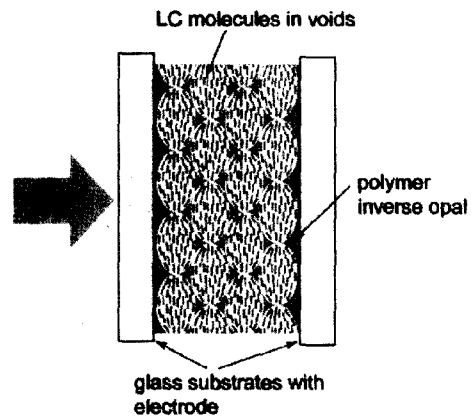


그림 14. 고분자로 이루어진 역전된 오팔 구조 내에 액정 분자를 주입하고 전극으로부터 인가된 전기장에 의해 액정의 배향이 변화함으로써 광밴드갭의 파장을 변화시키는 방법을 나타내는 모식도.⁴⁵

광결정 도파로를 형성 시키는 것이다 (그림 15).³⁸

그 밖에 광결정 물질을 선택적으로 swelling시키는 용액을 사용하여 선택적으로 swelling된 부분의 광결정 격자 간격이 변하고 이에 따라 가시영역의 광밴드갭이 변하게 되는 원리를 이용하여 광자 종이 (photonic paper)라는⁴⁸ 이름으로 디스플레이 소자로써의 적용도 시도된바 있다. 이외에도 콜로이드 광결정을 이용한 다양한 광소자의 적용 시도가 계속 진행되고 있다.

본 연구실에서도 새로운 개념의 가변 파장 광결정을 제작한 바 있는데, 일반적인 실리카 오팔에 고분자와 굴절률이 높은 도펀트 분자를 이용하여 겔-중합을 통해 기판과 평행한 방향으로 점진적인 굴절률 분포를 가지는 광결정 구조를 구현하였다. 이는 광결정의 위치의 변화에 따라 (111) 방향으로 점진적인 광밴드갭 주파수를 가지는 구조로써 향후 고집적 광회로도의 구현에 유용할 것으로 기대된다 (그림 16).⁴⁹

또한 본 연구실에서는, 콜로이드 구조를 이용하여 빛의 진행을 억제하는 광결정과 반대의 개념으로 빛의 투과를 증진시킬 수 있는 새로운 구조를 제안한 바 있다. 이는 콜로이드 입자의 이중 구조로서, 즉

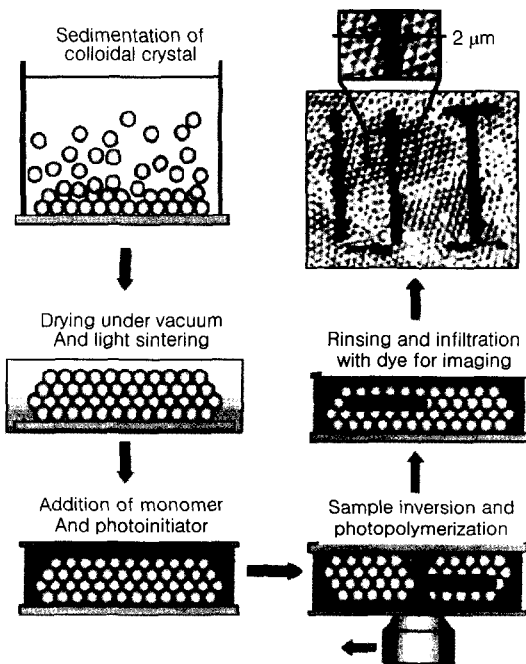


그림 15. P. V. Braun 그룹에서 제시한 콜로이드 광결정 내에 이광자 중합을 이용하여 결합 즉 광도파관을 형성시키는 방법.³⁸

파장크기보다 작은 콜로이드 입자를 무질서하게 기판위에 흡착시킨 후 콜로이드 상부 부분에 micro contact printing 방법으로 특정 전하를 가지는 전해질 고분자를 전이 시키고 그 부위에 다시 반대전하를 가지는 작은 크기의 콜로이드 입자를 올려 눈사람 모양의 형태를 구현하였다. 이는 일반적인 반사 방지막 (anti-reflection film)의 형태 보다 유사한 나방의 눈 (moth eye) 구조에 가까운 형태로서 공기과 매질의 굴절률 차이에 의한 산란 및 반사를 최소화할 수 있는 구조 즉 빛이 느끼기에 기판에 수직으로 점진적인 굴절률 분포를 가지는 구조로써 우수한 반사 방지 효과를 확인하였다.⁵⁰ 이 연구 결과는 최근 “Nanoscale snowmen look blank”라는 제목으로 네이처지의 뉴스로 소개된바 있다 (그림 17).

7. 결론

앞서 살펴본 바와 같은 콜로이드 결정은 입자의 제조방법이나 결정화 메커니즘 등에 대한 연구대

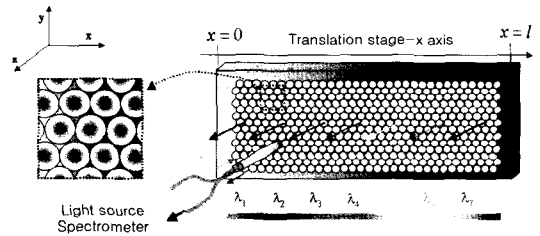


그림 16. 콜로이드 광결정에 도펀트와 고분자 단량체를 이용하여 겔중합을 통해 광결정의 위치에 따라 점진적인 굴절률 분포를 가지므로 하여 위치 가변 파장 필터로서의 광특성을 보이는 graded-index 광결정 구조의 모식도.⁴⁹

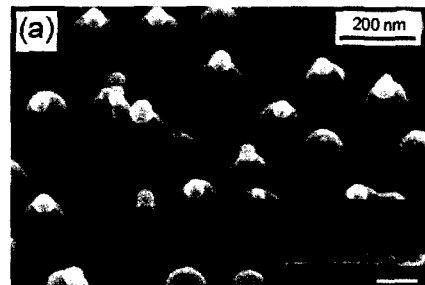


그림 17. 콜로이드 입자의 이중 구조를 이용하여 눈사람 형태의 구조를 구현하여 반사 방지막의 효과를 보인 콜로이드 구조의 SEM 사진.⁵⁰

상으로써 꾸준히 많은 과학자들에게 큰 관심이 되고 있다. 그러나 실제 광소자의 적용에 있어서 아직 많은 한계를 가지고 있는데, 결정의 형성 기작 자체가 자기조립이라는 자연 발생적인 현상에 기초하고 있기 때문에 이와 함께 수반되는 많은 변수들로 인해 결함들의 발생이 불가피하다는 것과 대면적의 균일한 구조의 재현이 힘들다는 단점이 있어 아직 그 적용범위가 학계를 떠나지 못하고 있는 것이 현실이다. 현재 광결정을 이용하여 실제 적용 가능한 광소자들에 대한 수많은 시도와 그에 따르는 연구 결과들이 보고 되고 있으나 이는 거의 전자-빔 리소그래피에 의한 제작되는 2차원 광자결정으로 비록 고가의 장비와 소자 제작에 있어 많은 시간을 할애해야 한다는 단점에도 불구하고 고도의 정교한 광결정 구조의 제어가 가능하다는 측면에서 각광을 받고 있다. 그러나 최근 앞서 언급한 바와 같이 몇몇의 연구그룹들에 의해 결함이 적고 대면적의 콜로이드 광자결정에 대한 연구 결과들이 속속 보고되고 있으며 국내외 많은 연구진들이 그 내재적 잠재력을 높이 평가하고 콜로이드 입자의 자기조립에 의한 광결정에 대한 끊임없는 연구가 계속 진행되는 것으로 보아, 기존의 연구 결과를 바탕으로 새롭게 다양한 모색과 시도가 계속 수반되어진다면 콜로이드 자기 조립체가 단지 교육이나 연구 대상을 벗어나 차세대 광자 기술의 핵심 요소로서 자리 매김할 수 있을 것으로 본 저자들은 기대한다.

참고문헌

1. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).
2. (a) S. John, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2169 (1984). (b) S. John, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987). (c) J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature*, **389**, 829 (1997).
3. V. L. Colvin, *MRS Bull.*, **26**, 637 (2001).
4. (a) C. A. Murray and D. H. van Winkle, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1200 (1987). (b) P. A. Kralchevsky, and K. Nagayama, *Langmuir*, **10**, 23 (1994).
5. P. A. Kralchevsky, V. Paunov, I. Ivanov, and K. Nagayama, *J. Colloid Interf. Sci.*, **151**, 79 (1992).
6. Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturn, and D. J. Norris, *Nature*, **414**, 289 (2001).
7. V. Woodcock, *Nature*, **385**, 141 (1997).
8. E. Yablonovich and T. J. Gmitter, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 1950 (1989).
9. E. Yablonovich, T. J. Gmitter, and K. M. Leung, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2295 (1991).
10. J. D. Jounnaopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light* Princeton University Press, New Jersey (1995).
11. E. Yablonovich, T. J. Gmitter, R. D. Meade, A. M. Rappe, K. D. Brommer, and J. D. Jounnaopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3380 (1991).
12. O. Painter, R. K. Lee, A. Sherer, J. D. Yariv, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, and I. Kim, *Science*, **284**, 1819 (1999).
13. A. Mekis, J. C. Chen, S. Fan, P. R. Villeneuve, and J. D. Jounnaopoulos, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3787 (1998).
14. S. Fan, P. R. Villeneuve, J. D. Jounnaopoulos, and H. A. Haus, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 960 (1998).
15. H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and T. Kawakami, *Phys. Rev. B*, **58**, R10096 (1998).
16. A. Imhof, W. L. Vos, R. Sprik, and A. Lagendijk, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2942 (1999).
17. H. Kosaka, T. Kawashima, A. Tomita, M. Notomi, T. Tamamura, T. Sato, and T. Kawakami, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2942 (1999).
18. S. Lan, S. Nishikawa, and O. Wada, *J. Appl. Phys.*, **90**, 4321 (2001).
19. R. Arshady, *Colloid. Polym. Sci.*, **270**, 717 (1992).
20. W. Stober, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
21. M. Holgado, F. Garcia-Stamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintass, K. Miguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Mese-guer, and C. Lopez, *Langmuir*, **15**, 4701, (1999).
22. S. H. Im, Y. T. Lim, D. J. Suh, and O. O. Park, *Adv. Mater.*, **14**, 1367 (2002).
23. Z. Zhou and X. S. Zhao, *Langmuir*, **20**, 1524 (2004).
24. (a) M. Bardosoca, P. Hodge, L. Pach, M. E. Pemble, C. Smatko, R. H. Tredgole, and D. Whitehead, *Thin Solid Films*, **437**, 276 (2003). (b) Sastry, M. Gole and A. Patil, V., *Thin Solid Films*, **384**, 125 (2001).
25. (a) S. H. Park, D. Qin, and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **10**, 1028 (1998) (b) R. M. Amos, J. F. Rarity, P. R. Tapster, T. J. Sheperd, S. C. Kitson, Xia, *Phys. Rev. E*, **61**, 2929 (2000).
26. J. H. Moon, S. Kim, G.-R. Yi, Y. H. Lee, and S.-M. Yang, *Langmuir*, **20**, 2033 (2004).

27. (a) T. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, *Nature*, **414**, 289 (2001). (b) A. Blanco, E. Chomski, S. Grabychak, M. Ibisate, S. John, S. W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, J. P. Mondia, G. A. Ozin, O. Toader, H. M. van Drier, *Nature*, **405**, 437 (2000).
28. (a) F. G. Santamaria, H. T. Miyazaki, A. Urquia, M. Ibisate, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, and C. Lopez, *Adv. Mater.*, **14**, 1144 (2002). (b) F. G. Santamaria, C. Lopez, F. Meseguer, F. L. Teixeira, J. S. Dehesa, and H. T. Miyazaki, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2309 (2001).
29. K. P. Velikov, A. Moroz, and A. van Blaaderen *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 49 (2002).
30. G.-R. Yi and S.-M. Yang, *J. Opt. Soc. Am.*, **18**, 1156 (2001).
31. (a) O. D. Velev, A. M. Lenhoff, and E. W. Kaler, *Nature*, **287**, 2240 (2000). (b) P. M. Tessier, O. D. Velev, A. T. Kalambur, A. M. Lenhoff, J. F. Rabolt, and E. W. Kaler, *Adv. Mater.*, **13**, 396 (2001). (c) (a) S. H. Park, D. Qin, and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **10**, 1028 (1998), (d) Y. Lu, Y. Yin, and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **13**, 34 (2001). (e) Y. Yin, and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **14**, 605 (2002).
32. A. van Blaaderen, R. Ruel, and P. Wiltzius, *Nature*, **385**, 321 (1997).
33. (a) K. H. Lin, J. C. Crocker, V. Prasad, A. Schofield, D. A. Weitz, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1770 (2000). (b) S. M. Yang and G. A. Ozin, *Chem. Commun.* 2507 (2000). (c) D. K. Yi, E. M. Seo, and D. Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 225 (2002).
34. K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens, and A. van Blaaderen, *Science*, **296**, 106 (2002).
35. (a) K. P. Velikov, T. van Dillen, A. Polman, and A. van Blaaderen, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 838 (2002). (b) Y. Lu, Y. Yin, and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **13**, 415 (2001).
36. K. Lee and S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9534 (2000).
37. S. Wong, V. Kitaev, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15589 (2003).
38. W. M. Lee, S. A. Pruzinsky, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **14**, 271 (2002).
39. N. Tetreault, H. Miguez, S. M. Yang, V. Kitaev, and G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **14**, 1805 (2002).
40. (a) P. Jiang, G. N. Ostojic, R. Narat, D. M. Mittleman, and V. L. Colvin, *Adv. Mater.*, **13**, 389 (2001). (b) E. P. Lidon, J. F. G. Lopez, B. H. Juarez, and C. Lopez, *Adv. Mater.*, **16**, 341 (2004).
41. Y. J. Lee and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **15**, 563 (2003).
42. D. Justin and L. A. Lyon, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 6327 (2000).
43. X. Xu, G. Freidman, K. D. Humfeld, S. A. Majetich, and S. A. Asher, *Adv. Mater.*, **13**, 1681 (2001).
44. (a) S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, and Z. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4997 (1994). (b) Y. Iwayama *fall authors*, **19**, 977 (2003).
45. M. Ozake, Y. Shimoda, M. Kasano, and K. Yoshino, *Adv. Mater.*, **14**, 514 (2002).
46. Gu, Z. Z. A. Fujishima, and O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12387 (2000).
47. X. Hu, Q. Zhang, Y. Liu, B. Cheng, and D. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2518 (2003).
48. H. Fudouzi and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **15**, 892 (2003).
49. J. -H. Park, W. S. Choi, H. Y. Koo, and D. -Y. Kim, *Adv. Mater.*, in submission.
50. H. Y. Koo, D. K. Lee, S. J. Yoo, and D. -Y. Kim, *Adv. Mater.*, **16**, 274 (2004).