

# 블록공중합체 광자결정

윤보경 · 박철민

## 1. 광자결정 (Photonic crystal)

광자 (photon)를 이용하여 정보의 전달, 표시, 감지 그리고 저장이 가능한 다양한 형태의 소자들은 현재 그 주를 이루고 있는 전자 (electron)가 매개인 소자를 대체할 수 있는 가능성을 가지고 활발히 연구되고 있다. 전자의 움직임은 재료 내에 주기적으로 배열되어 있는 원자나 분자의 결정구조에 의해 제어된다. 이는 전도밴드 (conduction band)와 원자가 밴드 (valance band) 사이에 존재하는 전자 밴드갭 (electronic band gap)을 조절함으로써 가능하다. 이와 유사한 개념으로 광자의 움직임은 유전체의 주기적인 배열을 통해서 가능함이 제안되었다. 규칙적인 유전체의 결정구조를 가진 재료에 빛이 조사되었을 때, 그 재료를 통과하지 못하는 특정파장이 결정되며 이를 광자 밴드갭 (photonic band gap: PBG)이라 한다. PBG는 다양한 엔지니어적인 조작에 의해 조절이 가

능하며, 특히 **그림 1**에서와 같은 규칙적인 1,2,3차원 배열구조를 갖는 유전체 마이크로 구조 (광자결정 : photonic crystal (PC))의 형성기술, 조사되는 빛에 대한 굴절률 (유전상수)의 조절, 그리고 보다 active한 소자 개발을 위한 결합구조의 조절 등 다양한 형태의 연구가 진행되고 있다. 광자결정은 현재 기존의 광전자 소자를 대체할 수 있는 잠재력을 가진 reflector, waveguide, laser generator, modulator 그리고 광학적 switch 등 매우 광범위한 응용 가능성이 예견되고 있다.<sup>1,2</sup>

1차원 광자결정의 경우 유전상수가 1차원에서 주기적으로 변화하는 경우이며, 2차원은 평면상에서의 유전상수의 주기적인 변화, 3차원은 공간상에서의 주기적인 유전상수의 변화를 갖는 미세구조를 가리킨다. 지금까지 광자결정을 제조하는 방법으로는 기존의 microfabrication 기술을 바탕으로 한 photolithography,<sup>3</sup> interferometric lithography,<sup>4</sup> electron



윤보경

2004 연세대학교 재료공학부 (학사)  
2004~ 연세대학교 금속시스템공학과  
현재 석사과정



박철민

1988~ 서울대학교 섬유공학과 (학사)  
1992  
1992~ 서울대학교 섬유고분자공학과  
1995 (석사)  
1995~ 한국과학기술연구원 연구원  
1996  
1996~ Massachusetts Institute of Technology, Department of Materials and Science (박사)  
2001  
2001~ Harvard University, Department of Chemistry and Chemical Biology (Post-Doc.)  
2002  
2002~ 연세대학교 신소재공학부/  
현재 금속시스템공학전공 조교수

## Block Copolymer Photonic Crystals

연세대학교 신소재공학부 (Bokkyung Yoon and Cheolmin Park, Department of Metallurgy System Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea) e-mail: cmpark@yonsei.ac.kr

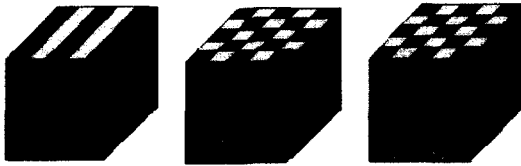


그림 1. 광자결정의 종류.

beam lithography 등이<sup>5</sup> 보편적으로 이용되고 있으며, 최근 들어서는 마이크로 혹은 서브마이크론 크기의 콜로이드 입자의 자기조립 방법에 의한 3차원 광자결정의 제조가 널리 연구되고 있다.<sup>6,7</sup> 고분자의 규칙적인 상분리에 의한 자기조립 패턴형성이 가능한 블록공중합체를 이용한 광자결정의 제조 또한 여러 방향으로 그 가능성이 시험되고 있다. 이와 같은 자기조립에 의한 미세패턴의 제조는 생산원가의 절감이라는 측면과 함께 microfabrication 기술로는 실현하기가 상대적으로 어려운 3차원 미세패턴의 제조가 용이하다는 점, 패턴의 크기를 보다 유연하게 조절할 수 있다는 점, 가역적인 패턴변화가 가능하여 광자 결정 스위치소자의 개발이 가능하다는 점 등의 장점으로 인해 더욱 각광을 받고 있다.

## 2. Block copolymer

블록공중합체는 고분자 재료의 한 종류로서 두 가지 이상의 고분자가 공유결합을 통해 서로의 끝을 연결한 구조를 가지고 있다. 가장 간단한 구조로서의 diblock copolymer는 서로 다른 성향을 갖는 두 고분자가 연결되어 하나의 고분자를 형성한다. 두 고분자의 상이한 재료적 성질과 중간의 공유결합으로 인해 일정온도에서 상분리를 하게 되고, 일반적으로 고분자 블렌드 (blend)에서 관찰되는 macrophase 분리와는 달리 공간적으로 microphase 상분리를 하게 된다. 이 때 형성되는 미세 도메인은 고분자 길이의 균일성으로 인해 정확한 크기를 규칙적으로 갖게 되고, 그 도메인의 크기는 합성 시 결정되는 고분자 chain의 길이에 scale law를 가지면서 비례한다. 블록 공중합체는 단지 두 고분자의 상대적인 길이를 조절함으로써, 열역학적으로 안정한 보다 다양한 미세구조들을 형성할 수 있다는 장점을 가지고 있다 (그림 2). 서로 공유결합에 의해 연결되어 있는 두 고분자의 상대적인 길이의 차이는 두 고분자가 상분리를 통해 미세구조를 형성할 때 그 계면에서의 계면

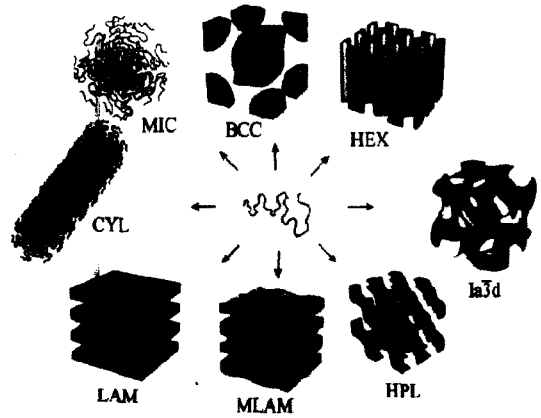


그림 2. 블록 공중합체의 상분리에 의해 형성되는 다양한 나노 패턴.

장력과 공유하게 될 inter-dividing materials surface (IDMS)에서 열역학적 에너지 균형을 이루기 위해 곡률 (curvature)을 형성하게 하고, 이 때문에 블록 공중합체는 다양한 미세구조를 가진다. 예를 들어 lamellar, cylindrical 그리고 spherical 구조가 형성되고, 그 밖에 double gyroid와 같은 삼차원적인 bicontinuous한 미세구조 역시 얻을 수 있다.<sup>8</sup>

이러한 블록 공중합체의 나노 패턴은 규칙적인 1,2 그리고 3차원 형태의 광자결정을 개발하는데 이용되었다. 다음에서는 블록공중합체의 미세패턴을 이용한 1, 2, 3차원의 광자결정의 제조 연구의 현황을 살펴보고, 고분자 광자결정이 갖는 단점인 패턴 내의 유전상수의 차이가 크지 않다는 점을 보완하기 위한 노력, 그리고 고분자 광자결정의 장점인 tunable 광자결정 제조가 가능하다는 점을 이용한 여러 가지 응용연구의 예를 소개함으로써 궁극적으로 앞으로 블록공중합체 미세구조를 이용한 광자결정 연구의 방향을 살펴보고자 한다.

## 3. Theoretical background : photonic band gap<sup>9</sup>

광자결정을 통과하는 빛을 포함하여, 모든 전자기 현상은 거시적으로 다음 4가지 Maxwell 식에 의해 설명될 수 있다.  $E$ 와  $H$ 는 각각 전자기장과 자기장이고,  $D$ 와  $B$ 는 각각 displacement와 유도자기장이며,  $\rho$ 는 자유전하,  $J$ 는 전류이다.

$$\nabla \cdot B = 0 \quad \nabla \times E + \frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t} = 0$$

$$\nabla \cdot D = 4\pi\rho \quad \nabla \times H - \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} = \frac{4\pi}{c} J \quad (1)$$

일반적으로 빛은 재료를 통과하지만 그 빛의 source는 존재하지 않은 연속적인 매체에서  $\rho$ 와  $J$ 는 zero가 된다. 또한  $D$ 에 대한 linear 영역만을 고려하고, 그리고 유전체의 loss가 거의 없는 즉, 순수하게 실수영역만을 갖는 유전상수와 그 유전상수의 주파수에 대한 의존을 무시하면  $D(y) = \epsilon(y) E(y)$ 와 같이 표시할 수 있다. 또한 유전상수와 displacement의 관계와 유사하게  $B$ 와  $H$ 의 관계를 유도할 수 있으며, 대부분의 유전체의 magnetic permeability는 1이므로  $B=H$ 로 생각할 수 있다. 위의 가정을 포함하면 Maxwell 식 (1)은 다음과 같이 변형된다.

$$\begin{aligned} \nabla \cdot H(r,t) &= 0 \quad \nabla \times E(r,t) + \frac{1}{c} \frac{\partial H(r,t)}{\partial t} = 0 \\ \nabla \cdot \epsilon(r)E(r,t) &= 0 \quad \nabla \times H(r,t) - \frac{\epsilon(r)}{c} \frac{\partial E(r,t)}{\partial t} = 0 \quad (2) \end{aligned}$$

일반적으로  $E$ 와  $H$ 는 시간과 공간에 대한 함수이지만 Maxwell 식은 선형적이므로 공간과 시간 의존 함수로 각각 분리하여 나타낼 수 있으며, 시간에 대해 harmonical하게 발생하는 field pattern에서 주어지는 식으로 표시할 수 있다. 대표적으로 수학적 편의를 위해 복소수를 포함하는 harmonic mode에 대해 물리적 의미를 갖는 exponential에 관련된 식으로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} H(r,t) &= H(r)e^{i\omega t} \\ E(r,t) &= E(r)e^{i\omega t} \quad (3) \end{aligned}$$

이식을 (2)식에 대입하면 시간에 의존하지 않는 다음 두 가지 식을 얻을 수 있다.

$$\nabla \cdot H(r) = \nabla \cdot D(r) = 0 \quad (4)$$

위 식 (4)은 물리적으로 유전체를 통과하는 빛에 의한 displacement나 magnetic field의 어떤 point source나 sink가 존재하지 않는다는 것을 의미한다. 또한 전자기파가 서로 transverse하다는 것을 의미한다. 그러므로 PBG을 구하는데 있어서  $E(r)$ 를

얻으면 자동적으로  $H(r)$ 를 얻을 수 있게 된다.

식 (2)의 맥스웰 방정식에서 다른 두개의 방정식은 다음과 같이 표현되며,

$$\begin{aligned} \nabla \times E(r) + \frac{i\omega}{c} H(r) &= 0 \\ \nabla \times H(r) - \frac{i\omega}{c} \epsilon(r)E(r) &= 0 \quad (5) \end{aligned}$$

위 두식을 정리하여  $E(r)$ 을 소거해 보면  $H(r)$ 에 관한 다음과 같은 최종식이 나온다.

$$\nabla \times \left( \frac{i}{\epsilon(r)} \nabla \times H(r) \right) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 H(r) \quad (6)$$

이 식은 양자역학에서의 operator와 observable에 대한 기본적인 식이며 여기서 파동함수에 해당하는  $H(r)$ 에 대해 오퍼레이션 (eigenfunction)을 하면 우리가 원하는 주파수 (즉 광자에너지)에 대한 해 (eigenvalue)를 구할 수 있게 된다. 우리가 얻고자 하는 재료의 유전상수에 대한 식 ( $\epsilon(r)$ )으로부터 위의 방정식을 주어진  $\omega$ 에 대해 풀어서  $H(r)$ 을 얻고, 위에서 설명한 transversality 조건에 의해  $H(r)$ 을 얻을 수 있다.

광자결정의 경우 일정한 결정격자 내에서 유전함수가 주기적으로 변하기 때문에  $\epsilon(r) = \epsilon(r+R)$  ( $R$ : 단위격자벡터)로 표시할 수 있으며, 이 경우 Bloch-Floquet 이론을 적용하면 식 (6)은 다음과 같이 표시된다.

$$(\nabla \times ik) \times \left[ \frac{1}{\epsilon(r)} (\nabla \times ik) \times H(r) \right] = \left( \frac{\omega(k)}{c} \right)^2 H(r) \quad (7)$$

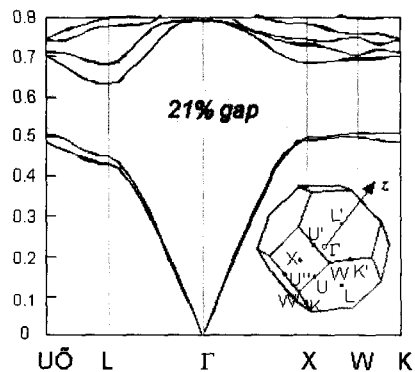


그림 3. 광자결정의 complete band gap의 예.

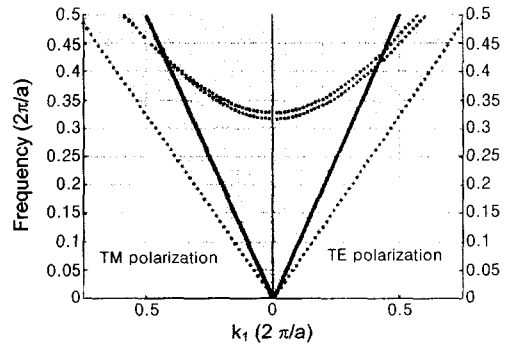
위 식 (7)에서 고유치  $\omega(k)$ 는 파동벡터  $k$ 의 연속 함수로 이를 그래프로 표시하면 다음 예에서와 같은 형태의 광자밴드의 그래프를 얻을 수 있다. **그림 3**에서 shade로 표시된 부분은  $k$ 에 대해 주파수의 실수해가 존재하지 않는 에너지 영역이며, 물리적으로 입사된 빛 중에서 이 주파수에 해당하는 빛은 그 재료를 통과하지 못하고 반사됨을 의미한다. 이와 같이 하여 PBG를 얻을 수 있으며 **그림 3**이 그 예이다.

#### 4. 일차원 블록공중합체 광자결정

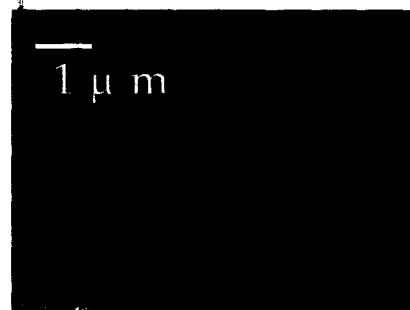
일차원 라멜라 형태로 자기조립패턴을 형성하는 블록공중합체 Poly (styrene-*b*-isoprene) (PS-*b*-PI)를 이용한 일차원 광자결정이 제조되었다.<sup>10</sup> **그림 4(a)**는 이론적으로 계산된 광자에너지 그래프이다. 비록 좁은 영역이지만 PBG가 존재함을 알 수 있다. PS와 PI의 유전상수는 각각 1.59, 1.51이다. 회색구역은 빛이 통과하는 파장 범위이고, 흰색구역은 통과하지 못하는 파장의 범위를 나타낸다. **그림 4(b)** PS-*b*-PI 블록공중합체의 일차원 자기조립패턴을 보여주며 **그림 4(c)**는 수직으로 빛이 입사하였을 때의 선택적인 파장 영역에서의 빛의 전반사 현상을 보여준다. 보다 효율적인 일차원 광자결정을 제조하기 위해서는 블록공중합체의 두 미세패턴의 유전상수 차이를 크게 하는 것이 중요한 요소이다. 실제로 블록공중합체의 낮은 유전율 차이로 사실상 PBG가 작기 때문에 한쪽 미세구조에만 선택적으로 높은 유전상수를 갖는 나노입자를 도입하여 유전상수의 contrast를 증가시키는 연구가 진행되었다.<sup>11-13</sup> 예를 들어 poly (styrene-*b*-ethylene-*co*-propylene) (PS-*b*-PEP) 블록공중합체의 PS 도메인에 선택적으로 metallic gold 나노입자를 분산시켜 보다 효과적인 광자결정을 제조하였다 (**그림 5**).<sup>11</sup> 가시광선 영역에서는 metallic 구조의 흡수율 효과가 동시에 존재하지만, 일차원 광자결정 구조 내에서 이 효과가 최소화됨이 증명되었다.<sup>11</sup> 이와 유사한 다른 예로서는 poly (isoprene-*b*-vinylpyridine) (PI-*b*-PVP) 블록공중합체에 CdSe 나노입자를 넣어 이 나노입자가 PVP 도메인에 선택적으로 분산되게 하여 광자결정의 효율을 증가시키는 연구를 들 수 있다 (**그림 6**).<sup>12</sup>

최근에는 서로 크기가 다른 두 종류의 나노입자 (예를 들어 SiO<sub>2</sub>와 Au)들을 블록공중합체 한쪽 도

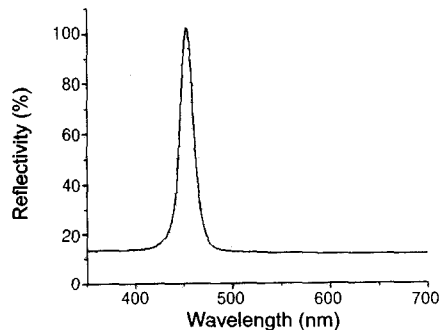
메인에 선택적으로 분산시켜 더욱더 정밀하게 나노입자의 도메인 내에서의 위치를 조절하는 연구가 성공적으로 수행되었다.<sup>13</sup> 이를 통해 궁극적으로 광자결정의 PBG를 보다 정밀하게 조절할 수 있는 계기가 마련되었다. **그림 7**은 크기가 서로 다른 나노입자가 블록공중합체 내에 서로 다른 위치에 분산됨을 보여준다.



(a)



(b)



(c)

**그림 4.** (a) 계산에 의해 얻어진 일차원 블록공중합체의 광자갭 diagram (b) 일차원 블록공중합체 광자결정의 미세구조 (c) 수직 입사광에 대한 선택적 파장에서의 전반사 현상.

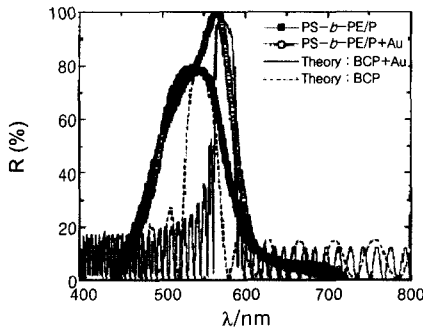
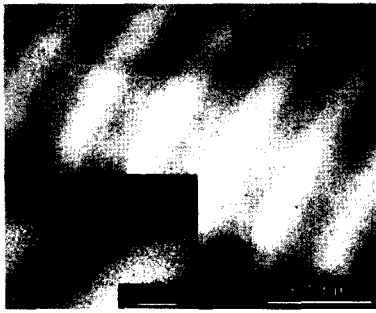


그림 5. Metallic 나노입자의 선택적 분산을 통해 유전상수 차이를 증대시킨 블록공중합체 광자결정의 예.

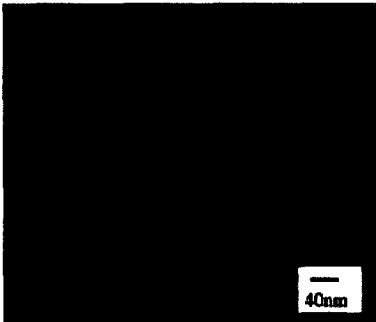


그림 6. CdSe 나노입자의 선택적 분산에 의한 고효율 블록공중합체 광자결정.

### 5. 이차원 블록공중합체 광자결정

전체 분자량이  $1.0 \times 10^6$  g/mol 이상이고 polystyrene의 실린더 구조를 갖는 polystyrene-*b*-polyisoprene (PS-*b*-PI) 블록공중합체를 이용하여 Hexagonal 격자내에 가시광선 영역에서 PBG를 가질 정도의 비교적 큰 주기성과 제어된 방향성을 가지는 이차원 블록공중합체 광자결정이 제조되었다.<sup>14</sup> 그림 8(a)와 (b)는 미세패턴을 제조하기 위하여 이용된 roll casting 공정 후 제조된 film과 이의 미세구조를 각

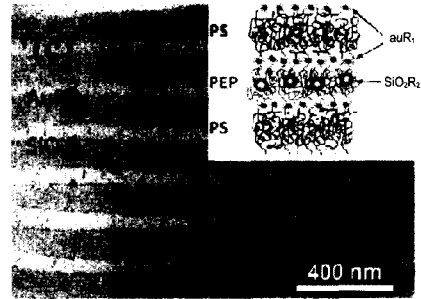


그림 7. 두 종류의 나노입자를 이용한 선택적 분산.

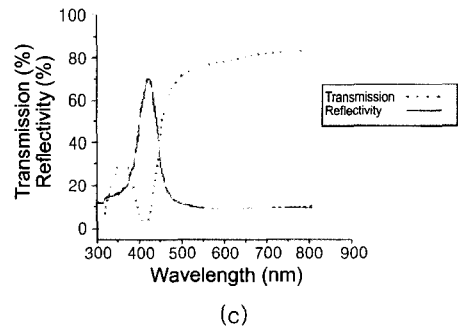
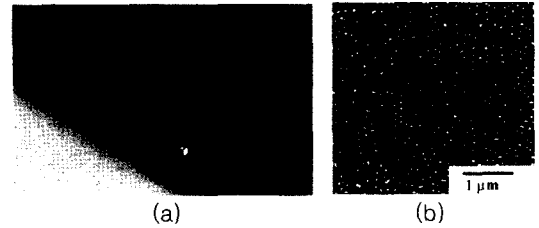


그림 8. Roll casting에 의해 제조된 이차원 블록공중합체 광자결정 (a)과 이의 미세구조 (b) 그리고 광학적 반사성질 (c).

각 보여준다. Hexagonal 격자 위에 정렬된 cylinder들은 거의 수직으로 입사된 빛에 대해 밝은 파란빛을 반사하는데, tilt된 빛에 되해서는 투명한 특성을 보인다. 그림 8(c)에서 보이는 바와 같이 가시광선 영역 내에서 70% 이상의 반사율을 가졌으며, 부분적인 band gap을 가지는 이차원 photonic crystal이 형성되었음을 알 수 있다. 투과 (dot line)와 반사 (solid line)를 편광되지 않은 빛에서 관찰하였는데, 반사 spectrum은 390~440 nm 파장에서 강한 반사율을 가졌으며, 반사율이 최대인 파장에서 투과율은 거의 없음을 알 수 있다.

## 6. 삼차원 블록공중합체 광자결정

일반적으로 기존의 microfabrication 기술로는 실현하기가 어려운 3차원 network 구조에 대한 광자결정 형성 여부와 PBG 존재 여부는 실험적 뿐만 아니라 이론적으로 많은 관심의 대상이 되고 있다. 블록공중합체는 자기조립법에 의해 두 고분자의 특정한 상대적인 비율에서 bicontinuous한 cubic 구조의 미세패턴을 형성한다. 이와 같은 3차원 bicontinuous 구조의 광자결정에의 응용이 연구되었다.

이론적으로는 이미 bicontinuous한 cubic 구조인 single 또는 double network에서 PBG 형성 가능성을 제시하였다.<sup>15</sup> 수학적으로 bicontinuous 한 double primitive, double gyroid (body-centered cubic) 또는 double diamond (face-centered cubic) 구조에서는 완전한 PBG를 형성할 수 없을 것으로 예상되었고, single diamond 구조인 single network에서는 완전한 PBG이 예측되었다. 이 밖에도 다양한 형태의 3차원 network 구조, 예를 들면 diamond 구조의 layer-by-layer 주기를 갖는 bicontinuous 구조가 이론적으로 큰 완전한 PBG를 가질 수 있음이 증명되었다.<sup>16</sup>

실험적으로는 Poly (styrene-*b*-isoprene) 블록공중합체의 자기조립을 이용하여 가시광선 영역에서 PBG를 가질 수 있는 3차원 bicontinuous한 double gyroid (DG)를 제조하였다.<sup>17</sup> **그림 9(a)**에서와 같이 자기조립된 블록공중합체의 미세구조는 double gyroid를 보여주며, DG 결정의 [123] 방향으로 projection한 TEM image를 통해 lattice parameter가 약 250 nm 임을 알 수 있었다. 또한 광자결정 제조 시 필요한 유전상수의 차이를 크게 하기 위하여 UV etching을 통하여 PI 도메인을 선택적으로 제

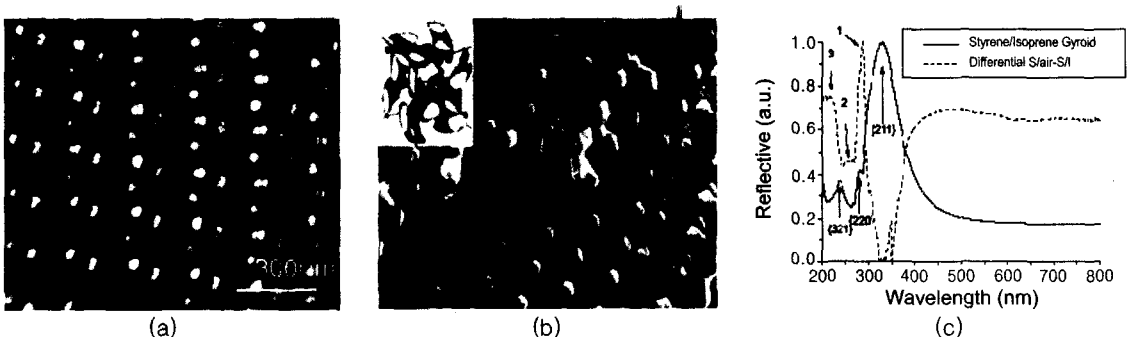
거한 미세구조가 **그림 9(b)**에 보여진다.

제조된 광자결정의 광학적 성능은 **그림 9(c)**에 나타나며 double gyroid 구조의 Bragg reflections에 해당하는 {211}, {220} 그리고 {321}에 대해 선택적인 반사가 일어남을 알 수 있으며 이를 통해 블록공중합체의 3차원 double gyroid 구조가 광자결정으로 이용될 수 있음이 증명되었다. 하지만 이론적인 결과에서와 같이 블록공중합체의 자기조립에 의해 형성된 double gyroid 구조는 모든 파동상수  $k$ 에 대해 PBG를 가질 수 있는 complete PBG를 가지지 않는다. 자기조립을 이용하여 이론적으로 제시된 완전한 PBG를 가진 구조를 제조하기 위한 시도가 계속되고 있다.

## 7. Tunable 블록공중합체 광자결정

블록공중합체를 이용하여 광자결정을 제조하는 가장 큰 이유 중의 하나는 soft한 고분자 재료의 특성을 이용하여 블록공중합체의 미세구조를 다양한 외력 (용매, 전기장 등)에 의해 조절할 수 있다는 점에 있다. 이와 같은 이유로 새로운 형태의 변조가 가능한 광자결정이 제조되었다.

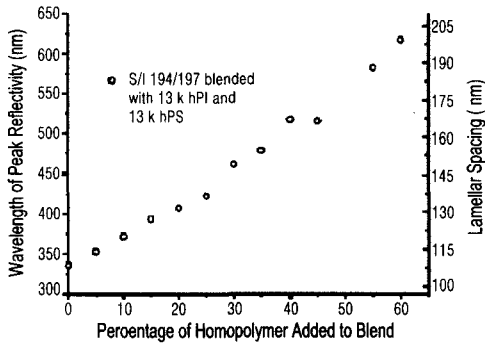
앞서 설명한 일차원 가시광선 영역에서 PBG를 갖는 블록공중합체 광자결정의 PBG를 조절하기 위하여 블록공중합체 내에 homopolymer나 유기용매를 첨가하여 미세도메인의 크기를 systematic하게 조절할 수가 있다.<sup>10</sup> **그림 10**에서 poly (styrene-*b*-isoprene) (PS-*b*-PI) 블록공중합체 내에 PS와 PI의 homopolymer를 첨가한 결과 도메인의 크기가 점진적으로 변화하여 커짐을 알 수 있고, 이로 인해 최대 반사가 나타나는 가시광선 영역에서의 파장 역



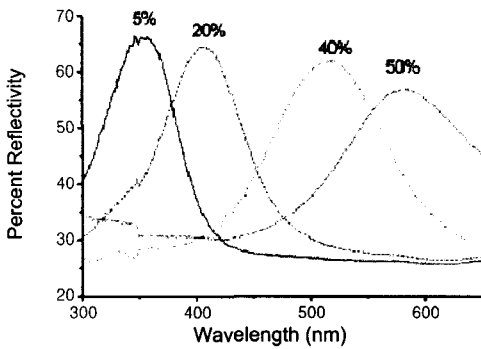
**그림 9.** 삼차원 블록공중합체 광자결정의 TEM 이미지 (a), 효율의 증가를 위한 UV etching 공정 후의 미세구조 (b), 그리고 형성된 광자결정의 광학적 반사 성질 (c).

시 점진적으로 증가시킬 수 있음을 보여준다.<sup>10</sup> 또한 **그림 11**은 유기용매를 첨가하여 블록공중합체 도메인을 swelling 시킨 결과 가시광선 영역에서의 선택적인 반사가 일어나며 반사되는 파장이 첨가된 용매의 양과 함께 증가하여 청색에서 적색으로 이동하고 있음을 보여준다.

블록공중합체의 tunable한 광자결정은 앞서 설명

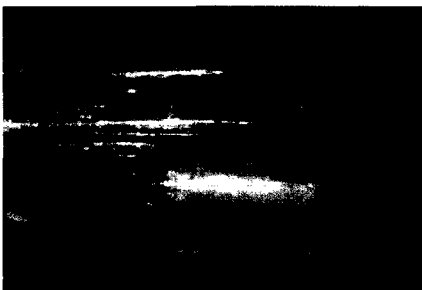


(a)



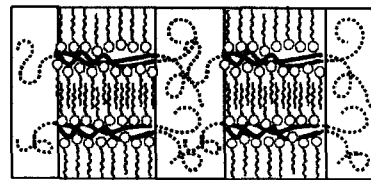
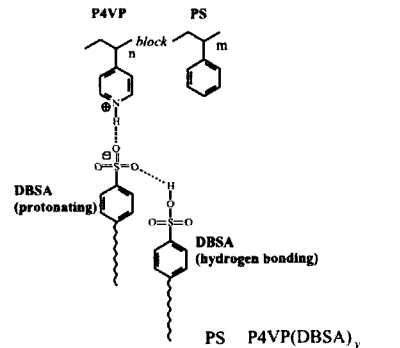
(b)

**그림 10.** Homopolymer의 블렌드에 의해 조절되는 블록공중합체의 미세패턴의 크기변화 (a)와 이에 따른 PBG의 변조현상 (b).



**그림 11.** 유기용매의 첨가에 따른 블록공중합체 광자결정 PBG의 변화와 이에 따른 선택적 빛의 반사현상.

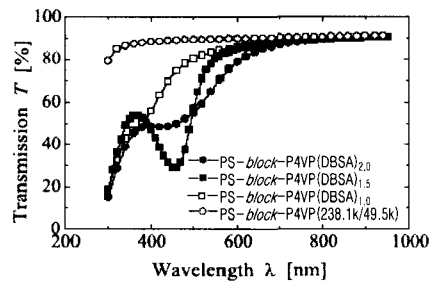
한 homopolymer의 블렌드 방법 외에 hydrogen bonding 이나 protonation 방법과 같은 complexation 방법을 통해서도 가능성이 제안되었다.<sup>18</sup> 예를 들어 **그림 12(a)**에서 보여지는 바와 같이 DBSA (dodecylbenzenesul phonic acid)와 polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) 사이의 수소결합 혹은 protonation에 의한 콤플렉스 형성으로 1000 Å 주기의 lamellar 구조를 갖는 일차원 블



(a)



(b)



(c)

**그림 12.** 콤플렉스 형성에 의한 광자결정 형성의 분자구조 (a)와 형성된 광자결정의 미세구조 (b) 그리고 광학적 성질의 변조현상 (c).

록공중합체 광자결정을 제조할 수 있으며, 첨가해 주는 DBSA의 양에 의해 가시광선 영역에서의 변조가 가능한 광자결정을 형성할 수 있다. **그림 12(b)**는 콤플렉스를 형성한 PS-*b*-P4VP의 1400 Å 크기의 lamellar 구조를 보여주며, **그림 12(c)**는 첨가한 DBSA에 따른 PBG의 이동을 보여준다.

블록공중합체의 콤플렉스 형성을 통한 변조가 가능한 광자결정을 제조하려는 또 다른 시도로 액정물질을 수소결합에 의해 블록공중합체의 한쪽 고분자에 콤플렉스시키는 방법이 제안되었다.<sup>19</sup> 이 경우 콤플렉스된 액정의 유전상수가 온도에 의존하면서 변하게 되어 온도에 대한 tunable한 광자결정의 제조가 가능해진다. 뿐만 아니라 액정에 전기장을 부과하였을 때 전기장의 방향에 대한 배향된 액정의 유전상수가 달라진다는 점에 착안하여 PBG의 swit-

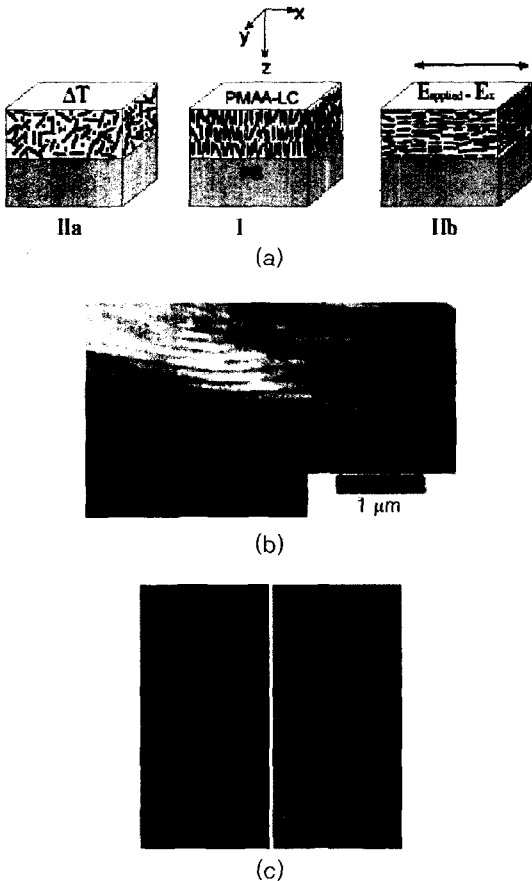
ching이 가능한 광자결정의 제조가 가능하다.

실험적으로 이와 같은 아이디어는 실현되었는데, poly(styrene-*b*-methacrylic acid) (PS-*b*-MAA) 블록공중합체와 액정 mesogen의 콤플렉스를 이용하여 일차원 광자결정을 형성하였다. **그림 13(a)**는 수소결합된 액정 mesogen은 각각 온도와 전기장의 방향에 따라 서로 다른 유전상수가 변화될 수 있음을 나타내는 모식도이며, **그림 13(b), (c)**는 실제로 형성된 광자결정의 미세구조와 온도에 따라 선택적으로 반사되는 가시광선 영역의 파장이 바뀌어 다른 색이 나타남을 각각 보여준다. 온도 변화를 통해 가역적으로 반사율을 변화시킬 수 있을 뿐 아니라, 전기장에 의해서도 유사한 결과를 기대할 수 있다.

## 8. 맺음말

블록 공중합체는 1,2,3 차원의 다양한 형태로 광자결정을 형성할 수 있을 뿐 아니라 나아가 PBG의 변조가 가능한 tunable 광자결정의 제조가 가능한 재료이다. 이와 같은 블록공중합체의 미세결정구조를 이용한 빛의 제어는 단지 photon의 선택적인 제어에서 그 영역을 확장하여 또 다른 에너지의 형태인 phonon의 제어도 가능하다는 결과가 발표되었다.<sup>20</sup> 지금까지 설명한 PBG의 원리가 phononic band gap으로 확장될 수 있으며 이를 통해 acoustic wave에 대한 선택적인 stop band를 갖는 미세구조를 제조할 수 있음이 제안되었다.<sup>20</sup>

블록공중합체 광자결정에 대한 연구는 현재 사용되고 있는 광학소자의 성능을 증가하는 보다 효율적인 새로운 소자의 개발을 위해 진행되고 있다. 특히 자기조립 패턴을 이용한 소자 개발에 있어 반드시 선행되어야 하는 대면적으로 제어된 규칙적인 패턴의 제조 기술을 비롯하여 고분자 미세구조를 정밀하게 제거 (etching)하고 패턴화하는 기술이 연구대상이 되고 있다. 예를 들어 **그림 14**에서와 같이 microfabrication 기법으로 패턴 내에 블록공중합체의 패턴을 형성하여 대면적화 하는 방법과<sup>21</sup> **그림 15**와 같이 선택적으로 블록공중합체의 미세패턴을 제거하여 광자결정 waveguide를 제조할 수 있는 etching 기술 등이 필요하다. 또한 보다 신축성 있고 정밀하게 미세패턴의 크기를 조절할 수 있는 기술, 한 쪽 미세패턴의 유전상수를 선택적으로 증가 혹은 감소시킬 수 있는 복합체 제조기술이 요구되고



**그림 13.** 액정재료와의 콤플렉스 형성에 의한 광자결정 형성의 모식도 (a)와 형성된 광자결정의 미세구조 (b) 그리고 광학적 성질의 변조에 의해 나타나는 선택적인 빛의 반사현상 (c).



있다.

마지막으로 광자결정의 결합을 이용한 active 소자의 개발을 위해 결합구조의 제어 기술이 필요하다. 일반적으로 광자결정 내의 결합은 PBG 내에서 resonator, optical insulator, 혹은 waveguide의 역할을 할 수 있으므로,<sup>21</sup> 보다 정밀하게 제어된 결합구조는 직접적으로 active device로의 활용을 가

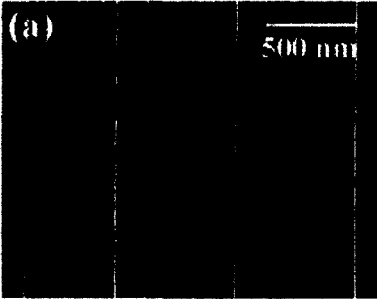


그림 14. 블록공중합체의 대면적 미세패턴 제어의 예.



그림 15. Etching에 의한 블록공중합체 광자결정 waveguide 제조의 모식도.



그림 16. Microfabrication 기법에 의해 제조된 결합구조를 가진 광자결정 waveguide.

능하게 한다. Microfabrication 기법을 이용한 경우 보다 쉽게 결합구조를 광자결정 내에 제조할 수 있으며 electron beam lithography를 이용한 결합구조를 가진 광자결정 waveguide의 제조의 예가 그림 16에 보인다.<sup>22</sup> 블록공중합체 미세패턴과 같은 자기조립 패턴 내에 결합을 인위적으로 도입하기가 현재로서는 어려우며 이를 위한 획기적인 새로운 방법의 개발이 절실히 요구된다.

블록공중합체의 자기조립 미세패턴을 이용한 광자결정은 매우 높은 잠재적 응용성을 가지고 있으며, 가까운 시기에 실제로 제품화된 소자의 개발이 이루어 질 것으로 기대한다.

## 9. 참고문헌

1. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).
2. S. John, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987).
3. J. G. Fleming and S. Y. Lin, *Opt. Lett.*, **24**, 49 (1999).
4. M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, and A. J. Turberfield, *Nature*, **404**, 53, (2000).
5. E. Chow *et al.*, *Nature*, **407**, 983 (2000).
6. E. Judith, G. J. Wijnhoven, and W. L. Vos, *Science*, **281**, 802 (1998).
7. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, and V.G. Ralchenko, *Science*, **282**, 897 (1998).
8. M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 7641 (1996).
9. J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic crystals*, Princeton (1995).
10. A. Urbas, R. Sharp, Y. Fink, E. L. Thomas, M. Xenidou, and L. J. Fetters, *Adv. Mater.*, **12**, 812 (2000).
11. M. Bockstaller, R. Kolb, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **13**, 1783 (2001).
12. Y. Fink, A. M. Urbas, M. G. Bawendi, J. D. Joannopoulos, and E. L. Thomas, *J. of Lightwave technology*, **17**, 1963, (1999).
13. M. R. Bockstaller, Y. Lapetnikov, S. Margel, and E. L. Thomas, *J. AM. Chem. Soc.*, **125**, 5276, (2003).
14. T. Deng, C. Chen, C. Honeker, and E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6549, (2003).

15. M. Maldovan, A. M. Urbas, N. Yufa, W. C. Carter, and E. L. Thomas, *Phys. Rev. B*, **65**, 165123 (2002).
16. M. Maldovan, E. L. Thomas, and C. W. Carter, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 362 (2004).
17. A. M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **14**, 1850 (2002).
18. A. Urbas, Y. Fink, and E. L. Thomas, *Eur. Phys. J. E*, **10**, 69 (2003).
19. C. Osuji, C. Chao, I. Bitá, C. k. Ober, and E. L. Thomas, *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 753 (2002).
20. A. M. Urbas, E. L. Thomas, H. Kriegs, G. Fytas, R. S. Penciu, and L. N. Economou, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 108302 (2003).
21. C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6725 (2003).
22. J. S. Foresi *et al.*, *Nature*, **390**, 143 (1997).