

자기조립 블록공중합체 광결정

이원목

1. 서론

잘 알려진 바와 같이, BCP(block copolymer, 블록공중합체)는 미세상 분리(microphase separation)에 의해 자기조립되어 다양한 3차원 구조를 형성한다. BCP의 미세상 분리는 각 블록간의 혼합 엔탈피(enthalpy of mixing)가 양의 값을 가짐에 의해 일어나며, 두 블록이 서로 대칭인 A-B 이블록 공중합체의 경우 열역학적 이론에 의하면 Flory-Huggins 상호작용 인자 χ 와 BCP의 중합도 N의 곱, χN 이 10.5 이상일 때 미세상 분리가 일어난다.¹ 가장 간단한 A-B 이블록 공중합체의 미세상 분리에 의해 자기조립되는 미세구조(micro-structure)만 보더라도 각 블록의 부피분율 f 에 따라 라멜라, 더블 아이로이드, 실린더, bcc(body centered cubic, 체심입방) 등 다양한 형태로 존재한다. BCP 미세구조의 다양성은 블록의 종류와 연결 순서 변화, 사슬의 구조 변화, 첨가제(additive) 혼합 등에 의해 더욱 확대될 수 있다. 예를 들어, 세 가지 다른 블록이 연결된 A-B-C 삼블록 공중합체(terpolymer)는 각 블록들이 두 개의 연결점으로 연결되어 선형 고분자가 될 수도 있고, 한 개의 연결점으로 연결되어 별모양의 미크토암(miktoarm) 고분자가 될 수도 있다. 이러한 구조의 다양성은 자기조립 미세구조의 다양성으로 연결되므로, 삼블록 공중합체는 나노기술 분야에 활용될 가능성이 높은 재료로 여겨진다.¹

최근 각광받고 있는 광결정(photonic crystal) 소재는 특정 파장의 빛을 가두거나, 방향을 제어할 수 있는 특성을 보임으로 인해 레이저,²⁻⁵ 광도파로(waveguide),^{6,7} 및 기타 광증폭, 광제어 소자 제작으로 활발히 연구되고 있다. 광결정은 유전상수(dielectric constant)의 주기적 변화가 존재하는 소재로 정의되며, 이러한 공간적 반복구조의 다양한 특성들(유전상수 값, 반복 구조의 크기, 모양 결합의 정도, 등)에 의존하여 특정파장의 전자기파가 특정 방향으로 진행이 방해되는 광밴드갭(photonic band gap) 현상을 나타낸다. 실험적으로, 근적외선(near IR) 및 가시광선의 파장 영역에서 광밴드갭을 가지는 광결정 제작에 대한 다양한 접근이 시도되었는데, 반도체 공정에 활용되는 리소그래피(lithography) 방법, 3차원 프린터 기술을 활용한 직접 쓰기(direct writing) 방법 등은 top-down 방식으로 분류되며, 2차원 광결정 및 일부 3차원 광결정 형성에 효과적임이 증명되었다.^{3,6} 이에 비해 자기조립법으로 대표되는 bottom-up 방식을 사용하여 광결정을 형성하는 연구가 시도되었는데, 자기조립법은 top-down 방식에 비

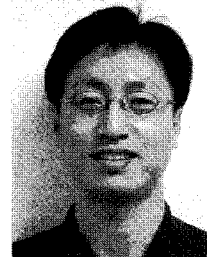
해 대면적 광결정을 비교적 낮은 공정가격으로 형성할 수 있으므로 학문적, 산업적 가치가 높다. 자기조립 3차원 광결정 제작법 가운데 가장 활발히 연구된 방법은 구형 실리카 입자, 또는 고분자 입자를 이용한 인조 오팔(opal) 구조이다. 인조 오팔은 최조밀 구조인 fcc(face centered cubic, 면심입방) 형태를 주로 가지며 새로운 물질의 주입을 통해 형성되는 역오팔(inverse fcc) 구조와 함께 다양한 광결정 소재로 활용되고 있다.⁸⁻¹¹ 최근 자기조립 광결정 소재로서, BCP의 미세상 분리가 새롭게 대두되었는데, 이는 BCP가 매우 다양한 1D, 2D, 3D 구조를 형성할 수 있으며, BCP 미세구조내에 고결질물, 혹은 광학적으로 유용한 나노입자들을 비교적 간단하게 도입함으로써 복잡한 광결정을 낮은 공정 단가로 제작할 수 있기 때문이다. 본 리뷰에서는 BCP 자기조립을 통해 형성되는 다양한 광결정 연구에 대해 살펴 보기로 한다.

2. 본론

2.1 다양한 차원의 BCP 광결정

광결정은 매우 다양한 광소자 제작을 가능케 한다. 예를 들어, 3차원 광결정 내부에 반복구조가 깨어진 한 점은 광학 캐비티(optical cavity)로 작용하며, 선형 디펙트(defect)는 광도파로로 작용한다. 또한, 면 디펙트는 거울로 작용하게 된다.¹¹ 이러한 구조들은 모두 반복 구조의 크기 범주($< 1 \mu\text{m}$)에서 형성되므로 광학 디바이스의 소형화가 가능하다. 가장 간단한 광결정인 1차원 다층 스택 내에 하나의 디펙트 층(굴절률이 다르거나 두께가 다른 층)을 도입하면, 좁은 파장 범

이원목



1995 포항공과대학교 화학과(이학사)
 1997 포항공과대학교 화학과(이학석사)
 2001 포항공과대학교 화학과(이학박사)
 2001~ 일리노이대학교(UIUC) 재료공학과,
 2003 Post-doc
 2003~ 메사추세츠 공과대학(MIT) 재료공학과,
 2005 Post-doc
 2005~ 삼성중합기술원, 전문연구원
 2007 세종대학교 화학과 조교수
 현재

Self-Assembled Block Copolymer Photonic Crystal

세종대학교 화학과 (Wonmok Lee, Department of Chemistry, Sejong University, 98 Gunja-Dong, Gwngjin-gu, Seoul 143-747, Korea) e-mail : wonmoklee@sejong.ac.kr

위의 빛을 통과시키는 노치(notch) 필터를 형성한다. 다층 디바이스는 주로 e-beam 스퍼터링이나 두 개의 타겟의 진공증착을 통해 만든다. 그러나, 복잡한 장비 없이 라멜라(lamellar) BCP의 자기조립을 이용하면 이와 같은 다층막을 쉽게 형성할 수 있다.¹²

통상적인 BCP의 분자량은 50 kg/mol 이하이며, 이정도 분자량의 BCP가 라멜라 구조를 형성할 경우 층간간격은 20 nm 이하가 된다. 이 정도의 라멜라 간격은 광학적 활용으로는 너무 얇다. 가시광선 혹은 NIR 영역에서 광밴드갭을 얻기 위해 필요한 다층막 간격은 $\lambda/4n$ (n : 평균 굴절률, λ : 광밴드갭 파장)이므로, 평균 굴절률이 1.5인 고분자 재료의 경우 적색광($\lambda \sim 600$ nm)의 광밴드갭을 얻으려면 약 100 nm의 라멜라 두께가 요구되며 이를 위해서는 한 블록의 분자량이 500 kg/mol이어야 하므로, 전체 분자량은 약 1,000 kg/mol, 즉 백만 g/mol의 분자량이 요구된다.¹³ 이와 같이 매우 높은 분자량의 BCP를 이용하지 않고도, 200 kg/mol의 낮은 분자량을 가지는 BCP에 동종의 저분자량 단일중합체(homopolymer), 혹은 비휘발성 가소제를 섞음으로써 미세구조를 팽윤시켜 100 nm의 라멜라 층간격을 얻을 수도 있다. 이와 같은 방법을 활용, Urbas 등은 약 200 kg/mol 분자량을 가지는 대칭형 poly(styrene-*b*-isoprene) (PS-PI) 과 PS, PI 단일 중합체를 각각 60/20/20의 부피비로 혼합하여 최초로 가시광선 영역의 BCP 광결정을 제작한 바 있다.¹⁴ **그림 1(a)**에서 나타난 바와 같이 저

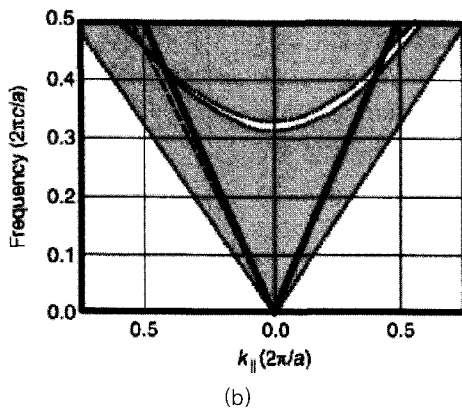
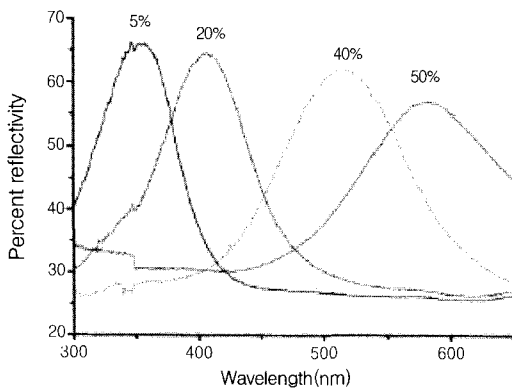


그림 1. (a) PS-PI(194 kg/mol) 라멜라 BCP에 저분자량 PS 및 PI가 5-50%의 부피 비율로 도입됨에 따라 형성된 PS-PI/PS/PI 블렌드의 라멜라 미세상 층간간격이 변화하여 최대 반사 파장이 증가함을 나타낸 그림. (b) PS 및 PI의 굴절률 및 PS-PI/PS/PI의 층간 간격을 토대로 표현한 밴드 다이어그램. 대칭적으로 나타난 밴드의 오른쪽은 TE 편광을, 왼쪽은 TM 편광임. 회색으로 나타난 부분은 빛이 재료 내부로 전파되는 영역이며 흰 부분은 반사, 소멸되는 영역임.

분자량 단일 중합체의 혼합비율을 5%로부터 50%로 증가시키면서 손쉽게 광밴드갭 파장을 350 nm에서 590 nm까지 변화시켰다.

광결정의 광학적 특성을 쉽게 이해하기 위해 **그림 1(b)**와 같이 빛의 파동 벡터 k 와 파동의 주파수 ω 의 관계를 도식한 밴드 다이어그램을 이용하기도 한다.¹² $\omega(k)$ 는 Maxwell 방정식의 해로부터 얻어지며, 특히 1차원 광결정의 분산방정식(dispersion relationship)의 해는 완벽하게 구할 수 있다. 이러한 관계식으로부터 PS와 PI로 이루어진 1차원 라멜라 광결정의 밴드 다이어그램을 **그림 1(b)**와 같이 도식하였다. 밴드 다이어그램은 입사된 전자기파의 편광 및 입사각에 의존하여 변하는 반사율 정보를 나타내는데, 다이어그램에서 회색으로 표시된 부분은 광결정 내에서 살아남는 파동(빛)을 의미하는데 반해 흰 부분은 소멸되는 파동을 의미한다. 즉, 흰 부분에 해당되는 빛은 특정 k 벡터 방향으로 입사될 경우 반복 구조에 의해 반사된 빛이 보강간섭되어, 즉 완전 반사되어 광결정을 투과하지 못하게 된다. 이 다이어그램은 또한, 입사각이 수직에서 grazing 각으로 변하면서 밴드갭의 중심 파장이 단파장으로 이동하는 것을 보여준다. 즉, 라멜라 필름을 수직방향에서 내려 보았을 때 초록색이었다면, 보는 각도가 증가할수록 파란색으로 변하게 될 것이다. 광결정의 광학적 특성을 나타내는 또 다른 방법으로 파장에 따른 반사율(reflectivity) 세기 플롯을 들 수 있다. 반사율 세기는 1차원 광결정인 다층막의 유전상수 비율(ϵ_1/ϵ_2) 및 반복층수에 의존하여 변한다. 반사율은 파장과 입사각을 변수로 도시하는데, 1차원 라멜라 필름의 반사율은 transfer matrix method (TMM)를 통해 쉽게 계산될 수 있으며, **그림 1(a)**와 같은 반사율 측정 데이터와 1:1 대응이 되므로 계산값과 측정값을 비교하여 광결정의 결합 등을 예측할 수 있다.

2차원 반복구조를 가지는 BCP 광결정의 경우, 원통형(cylinder) 구조를 형성하는 PS-PI 이블록 공중합체를 롤 캐스팅(roll-casting) 공정을 통해 매우 넓은 면적으로 제조한 연구가 있다.¹⁵ 2차원 광결정에서 광밴드갭은 미세반복구조의 면 방향으로 존재하므로 원통의 축에 수직 방향으로 빛이 반사된다. PS-PI의 경우 유전상수 비율이 1.1에 불과하므로 부분적인 광밴드갭만이 형성되며, TE(transverse electric) 편광 및 TM(transverse magnetic) 편광 빛에 대해 완전한 광밴드갭이 형성되려면 최소 7.2:1의 유전상수 비율이 요구된다. 즉, 이중 고분자의 자체 유전상수만으로는 광밴드갭을 얻기 힘들음을 의미하므로 비율을 높일 수 있는 추가적인 기술이 필요하다.

3차원 반복구조를 가지는 광결정에서 가시광선 및 근적외선 주파수 범위의 완전한 광밴드갭을 얻는 것은 광밴드갭 엔지니어링의 궁극적인 목표이다. Yablonovitch는 1987년 그의 논문에서 유전물질이 fcc 구조로 조밀하게 쌓인 광결정으로부터 3차원 광밴드갭을 얻을 수 있을 것이라 예언했다.² 이후 다른 연구자들에 의해, 구형 입자로 형성된 fcc 조밀구조의 공기층에 고유전율 물질을 주입한 후 원래의 입자들을 제거하여 광결정을 형성하는데 성공하였다.¹⁶ 그러나, 이와 같은 fcc 구조는 낮은 수의 밴드에서는 완전한 3차원 광밴드갭을 나타내지 않으며, 9:1 가량의 매우 높은 유전상수 비율에서 8번째 밴드와 9번째 밴드 사이에 광밴드갭이 열린다.

이후 연구자들은, 낮은 유전상수 비율에서 완전한 3차원 광밴드갭을 얻을 수 있는 효율적인 3차원 광결정 구조를 찾는데 주력하였으며 현재까지 연구된 바에 의하면 다이아몬드의 결정구조를 가지는 광결정이 가장 효율적인 것으로 알려져 있다.¹⁷ Iowa 주립대 연구팀의 보고에 의하면, 34%의 부피비율을 가지는 다이아몬드 구조의 경우 반

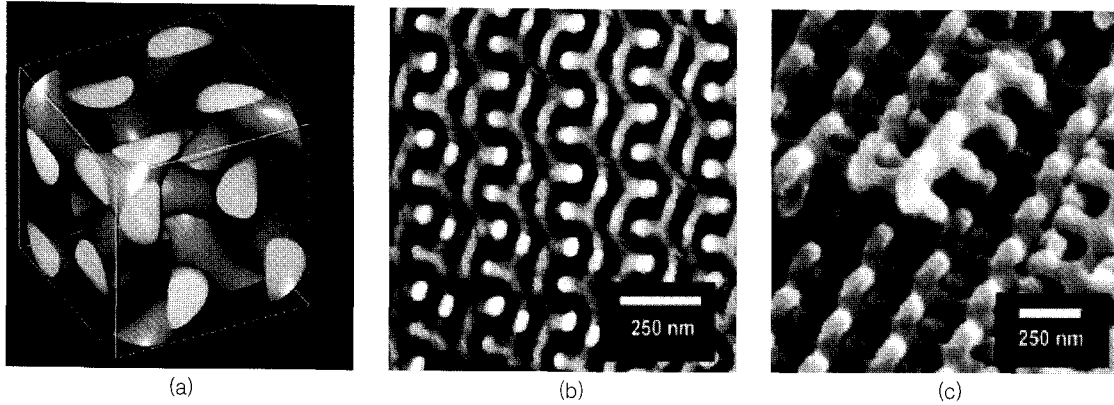


그림 2. (a) 더블 자이로이드 미세구조의 단위셀을 나타낸 개략도. 더블 자이로이드 구조는 3차원적으로 연결된 두 개의 상이한 싱글 자이로이드로 이루어짐. (b) 750 kg/mol의 분자량을 가지며 더블 자이로이드 미세상을 나타내는 PS-PI BCP 박막의¹⁹ 투영면 투과전자현미경(TEM) 사진. 큐빅 단위셀의 격자는 250 nm의 간격을 보임. PI 미세상은 OsO₄ 증착을 통해 검게 나타남. (c) 더블 자이로이드 구조의 PS-PI를 UV/오존 처리하여 PI 부분을 제거한 싱글 자이로이드 PS 구조의 SEM 사진.

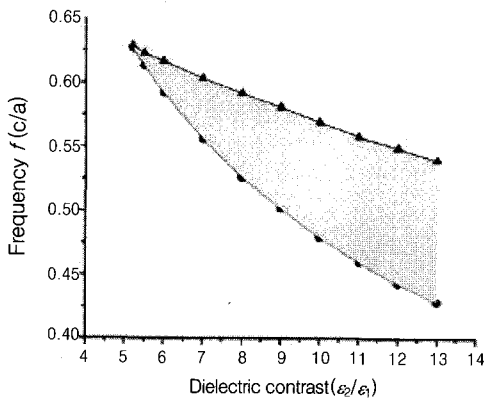


그림 3. 고굴절률 재료와 공기층이 17:83의 부피비로 존재하는 싱글 자이로이드 구조의 갭 지도. 유전상수 비율(ϵ_2/ϵ_1)이 5.2 이상일 때 광밴드갭이 열리며, 13의 유전상수 비율일 때 최대 25%의 밴드갭이 존재함을 알 수 있음. 주어진 ϵ_1/ϵ_2 에서 갭의 상단 및 하단은 각각 고주파수, 저주파수 밴드갭 모서리를 의미함.

복구조가 3.6:1의 유전상수 비율, 즉 1.9:1의 상대 굴절률을 가질 경우 두 번째와 세 번째 밴드 사이에서 완전한 3차원 광밴드갭이 열리게 된다.¹⁷

BCP는 미세상 분리를 통해 매우 효율적인 3차원 구조를 형성할 수 있다. 부분적인 광밴드갭을 나타내는 3차원 BCP 광결정으로 최초 보고된 것은 이중연속(bicontinuous) 더블 자이로이드(double gyroid) 미세구조이다(그림 2). 이는 750 kg/mol의 전체 분자량을 가지는 PS-PI BCP로 형성되었는데, 미세상 분리 후 그림 2(c)에서 보는 것과 같이 UV 및 오존처리를 통해 PI 미세상을 분해시켜 굴절률 차이를 1.6:1로 늘림으로써 가시광선 영역의 빛과 상호작용하는 밴드갭 물질을 구현하였다.¹⁸ 그러나, 더블 자이로이드 구조는 굴절률 차이가 아무리 크더라도 완전한 밴드갭을 형성하지는 못하는 단점이 있다.

이와 같은 실험적 오류를 피하기 위해, 3차원 광결정 연구에는 광밴드갭을 형성하는 구조에 대한 이론적인 시뮬레이션이 반드시 선행되어야 한다. Thomas 그룹에서는 큐빅 대칭성(symmetry)을 가지는 다양한 3차원 네트웍 구조의 수치계산을 통해, 하나의 주어진 구조에 대해 부피분율과 유전상수 비율이 변하면서 완전한 밴드갭이 열리는 지를 나타내는 다이어그램, 즉 “갭 지도(gap map)”를 보고하였다.¹⁹ 갭지도에서는 구조 및 부피분율이 주어진 광결정 재료에 대해 주어진

유전상수 비율 변화에 따라 형성되는 광밴드갭 주파수 범위가 표시된다. 즉, 갭 지도를 통해 최소의 유전상수 비율에서 완벽한 밴드갭이 열리는 구조 및 부피분율을 예측하게 된다. 예측 결과, 더블 자이로이드 및 더블 다이아몬드 구조는 완전한 광밴드갭이 열릴 수 없는데 반해, 싱글 자이로이드 및 싱글 다이아몬드 구조에서는 비교적 낮은 유전상수 비율에서 갭이 열림을 알 수 있었다. 이미 언급한 바와 같이 싱글 다이아몬드 구조가 현재까지 발견된 가장 효율적인, 즉 가장 낮은 유전상수 비율에서 밴드갭이 열리는 구조로 기록되며, 싱글 자이로이드 구조의 경우 그림 3에 나타난 바와 같이 17%의 부피분율을 가질 때, 5.2:1의 유전 상수 비율부터 밴드갭이 열리기 시작함을 알 수 있다.¹⁹

2.2 BCP 나노복합체 광결정

PS-PI BCP의 경우 유전상수 비율이 1.1:1에 불과하며 한 블록이 제거되어 고분자/공기 구조가 되어도 1.5:1에 그치므로 광밴드갭 소재로써 BCP를 활용하려면 유전상수를 획기적으로 높일 수 있어야 한다. 성공적인 연구 예로, 고굴절률을 가지는 무기 나노입자의 표면을 개질하여 BCP 미세구조의 특정 미세상에만 선택적으로 침투(sequestration)하는 방법이 있다. Fink 등은 TOPO(trioctyl phosphine oxide) 리간드를 가지는 CdSe 반도체 나노입자(굴절률 ~2.7)를 poly(styrene-*b*-isoprene-*b*-vinyl pyridine) (PS-PI-PVP) 삼중합체의 PVP 미세상에 성공적으로 침투시켰다. 또한, CdSe 표면에 아민(amine)이나 싸이올(thiol) 말단기를 가지는 저분자량 PS를 리간드 교환반응시킴으로써 PS-PI BCP의 PS 블록에 선택적으로 침투시키는 데도 성공하였다.²⁰

금속 나노입자는 매우 높은 유전상수를 가지며 특유의 금속유전(metallodielectric) 성질을 가지므로 BCP의 미세구조에 침투시킬 경우 가까이 존재하는 금속 입자들 사이의 쌍극자 커플링에 의해 광결정의 광학적 특성을 현저하게 증가시킬 수 있다. Bockstaller 등은 thiol 말단기를 가지는 PS 올리고머가 금 나노입자 표면에 존재하는 AuSPS 및 metcaptooctadecane이 표면에 치환된 AuSC₁₈H₃₇을 poly(styrene-*b*-ethylene/propylene) 이블록 BCP에 각각 침투 시킴으로써 서로 다른 공간적 분포를 가지는 BCP 나노구조를 그림 4와 같이 구현하였다.^{21,22} 나노결정이 BCP 미세구조의 계면에 선택적으로 가두어진 구조는 나노결정의 공간적인 집중에 의해 나노복합체의 광학적 특성이 조절되는 특징을 나타낸다.

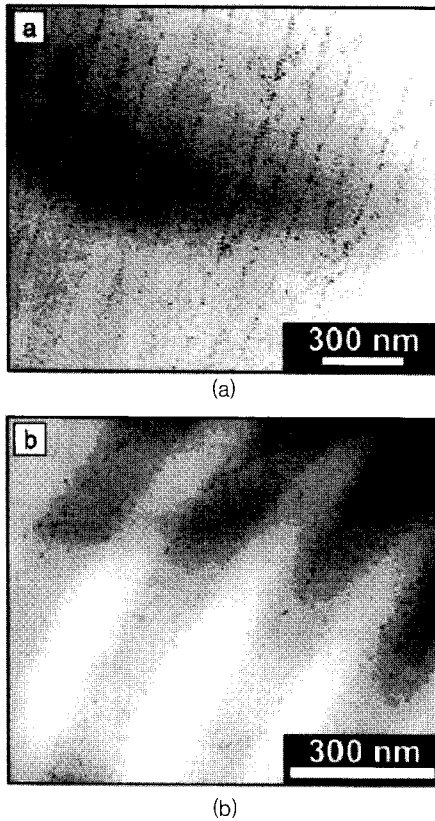


그림 4. 염색하지 않은 poly(styrene-*b*-ethylene/propylene) 라멜라 BCP와 표면처리된 나노결정(AuSPS 혹은 AuSC₁₈H₃₇)의 나노복합체의 TEM 사진. (a) AuSC₁₈H₃₇의 경우, BCP의 미세상 계면(IMDS)에 나노입자가 위치하는 반면, (b) AuSPS의 경우, PS 미세상내에 선택적으로 위치한 것을 알 수 있음.

BCP 및 나노입자의 나노복합체에서 나노입자의 공간적 분포는 나노입자의 크기에 의존하는 열역학적 성질을 가진다. Balaz 그룹의 이론에 의하면, 고분자에 대해 중성 리간드($\chi=0$)를 가지는 나노입자의 크기(d)가 BCP 반복 구조 간격(L)에 비해 매우 작을 경우($d/L < 0.2$), 나노입자는 미세상의 계면에 위치하게 되며, 나노입자의 크기가 커져서 $d/L \sim 0.3$ 이상이 되면 미세상의 중간에 위치하게 된다. 이러한 이론적 예측은 실험을 통해 증명되었다.²³ 다양한 입자의 모양, 리간드, 크기 등은 나노입자를 BCP 미세상 내에 원하는 곳에 위치시키는 중요한 변수가 된다. 이와 같은 BCP-나노입자 복합체의 다층구조는 앞으로도 많은 연구를 통해 실용화에 가깝게 다가갈 수 있다.

2.3 스위칭 가능한 BCP 광결정

BCP 기반 광결정은 다양한 외부 자극을 통해 광학적 특성 변화를 유도할 수 있다. 이와 같은 특징은 반응-응답형 광소자 개발에 핵심적인 개념으로 사용될 수 있는데, BCP의 반복 구조 간격의 변화, 또는 유전상수 변화 등을 통해 구현하게 된다.

온도에 반응하는 BCP 광결정은 BCP 내에 수소결합으로 도입된 액정 분자가 온도 변화에 따라 격자 간격 및 굴절률이 변화하는 메커니즘을 통해 구현될 수 있다. 최근의 또 다른 연구 예로써, Yoon 등은 비휘발성 용매인 cumene에 팽윤된 PS-PI 라멜라 BCP의 온도를 변화하면서 BCP 광결정의 반사광 색깔을 튜닝하였다.²⁴ Flory-Huggins 열역학 이론에 따르면 블록간의 상호작용은 온도에 반비례하므로 미세상 분리된 PS, PI 블록의 사슬간 척력이 온도 증가에 의

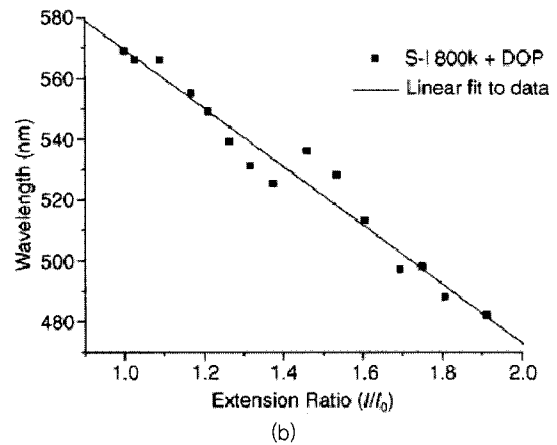
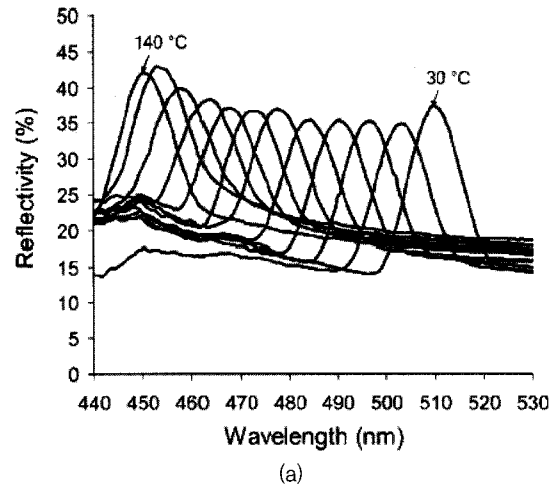


그림 5. 온도 및 인장(extension)에 대한 반응-응답형 라멜라 BCP 광결정 센서. (a) 온도변화가 30도에서 140도로 증가함에 따라 cumene에 팽윤된 라멜라 층간격이 감소되어 최대 반사 파장이 510 nm에서 450 nm로 감소함. (b) 길이 변화가 두 배로 증가함에 따라 DOP가 첨가된 고무형 라멜라 BCP의 층간격이 감소, 최대 반사 파장이 선형적으로 감소함.

해 감소하면서 라멜라 층간 간격이 감소, 결과적으로 반사광 파장의 blue-shift를 초래하였다. **그림 5(a)**는 BCP 광결정의 온도가 30도에서 140도로 증가하면서 최대 반사파장이 510 nm에서 450 nm로 blue-shift하는 현상을 보여준다.

BCP의 미세상 간격을 변화시키는 다른 방법으로, 고무 성질을 가지는 BCP 광결정에 기계적 힘을 가하여 반사광의 색 변화를 유도하는 방법을 들 수 있다. 고무형 BCP 광결정은 비휘발성 가소제인 dioctylphthalate(DOP)를 BCP 젤에 첨가하여 형성하였으며 광결정 젤의 변형(deformation)은 밴드갭 파장을 튜닝하여 색 변화를 일으켰다. **그림 5(b)**는 라멜라 BCP 젤의 변형률(strain)이 100% 변화함에 따라 광밴드갭 최대 반사파장이 570 nm에서 480 nm로 감소함을 나타낸다.²⁵

2.4 기타 BCP 기반 광결정 연구 및 전망

지금까지 소개된 바와 같이 자기조립 BCP 기반 광결정은 합성 및 고분자 공학 기술을 활용하여 다양하게 구현될 수 있으며 센서 등, 반응-응답형 광 디바이스 제작에 매우 유용하게 활용될 가능성을 가진다. BCP 광결정 구조의 효율성을 극대화시키기 위해서는 다음과 같은 세 가지 관점에 연구의 초점을 맞추어야 한다: 1) 충분히 넓은 미세상 간격, 2) 높은 유전 상수 비율, 3) 넓은 면적에 걸쳐 잘 정렬된 자

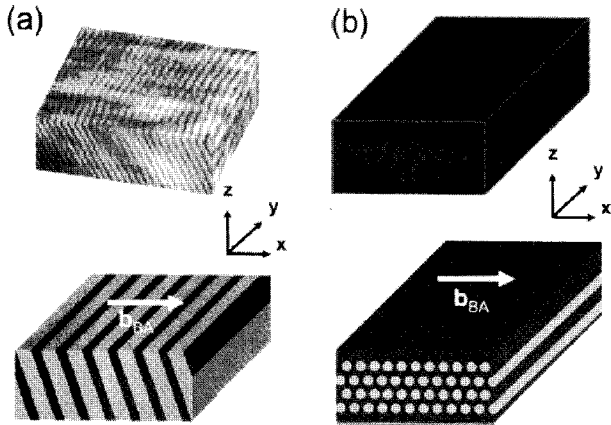


그림 6. 벤조산의 directional solidification에 의해 정렬된 고분자량 PS-PI 박막의 3차원 컨포칼 현미경 사진. (a) 840 kg/mol의 분자량을 가지는 라멜라 PS-PI(블록비율=57:43) BCP가 벤조산의 결정성장 방향(b_{BA})에 수직하게 정렬된 모습, (b) 1150 kg/mol 분자량의 실린더 PS-PI(블록비율=22:78) BCP의 실린더 축이 b_{BA} 에 수직하게 정렬된 모습. 3차원 컨포칼 이미지 아래의 그림들은 각 컨포칼 이미지의 모식도임.

기조립 구조가 만족되어야 한다. 밴드갭 특성을 감소시키는 랜덤 디펙트를 최소화하여 단결정에 가까운 미세상 구조를 얻기 위해서는 외부의 흐름장(flow field), 전기장, 온도 구배 등을 활용할 수 있다. 외부의 흐름장을 이용하는 방법으로는 롤 캐스팅을 들 수 있다.

온도 구배를 directional solidification 방법과 함께 활용할 경우 매우 잘 정렬된 BCP 박막을 매우 단시간(<1초) 내에 제작할 수 있음이 최근 연구결과 발표되었다.²⁶ Directional solidification에서는 상온에서는 결정으로 존재하며 고온에서 녹아 BCP의 용매로 작용하는 물질이 사용된다. 예를 들어, benzoic acid(BA)는 섭씨 123도 이상에서 녹는점을 가지며 그 이상의 온도에서 PS와 PI에 대해 좋은 용매로 작용한다. **그림 6**에 나타난 바와 같이 Yoon과 Lee 등은 라멜라 및 원통형 PS-PI 광결정을 각각 BA에 녹인 후 온도 구배를 통해 BA의 결정성장 방향에 수직하게 정렬된 PS-PI 박막을 얻고, 이를 광학적으로 분석하는데 성공하였다.²⁷

서론에서 언급한 바와 같이, 잘 정렬된 BCP 광결정 템플레이트 내에 0차원, 1차원, 2차원 디펙트를 도입하면 optical cavity, 광도파로, 거울 등의 소자로 활용할 수 있다. 예를 들어, 2차원 디펙트를 라멜라 BCP 구조에 도입하면 광중공을 통해 레이저 소자를 구현할 수 있다. 이와 같은 BCP 광결정의 디바이스 적용에 대한 최근의 연구 예로서, 라멜라 BCP를 bragg reflector로 활용하여, 광평평 마이크로 레이저를 구현한 연구결과가 있다. Yoon과 Lee 등은 잘 정렬된 라멜라 PS-PI BCP 1차원 광결정 내에 유기염료인 bis-MSB가 디펙트로 도입된 마이크로 캐비티를 제작, bis-MSB의 형광 파장과 PS-PI BCP의 광밴드갭 파장을 일치시킴으로써, Nd-YAG 레이저로 여기된 빛을 증폭시켜 밴드갭 파장인 410 nm에서 single-mode 레이징을 관찰하였다(**그림 7**).⁵ 이와 같은 연구는 BCP 광결정이 단순한 proof-of-concept 단계를 지나 실제 광학 디바이스 제작에 활용되는 시점에 이르렀음을 의미한다.

3. 결론

본 리뷰를 통해 BCP 자기조립을 통해 형성된 다양한 광결정 연구

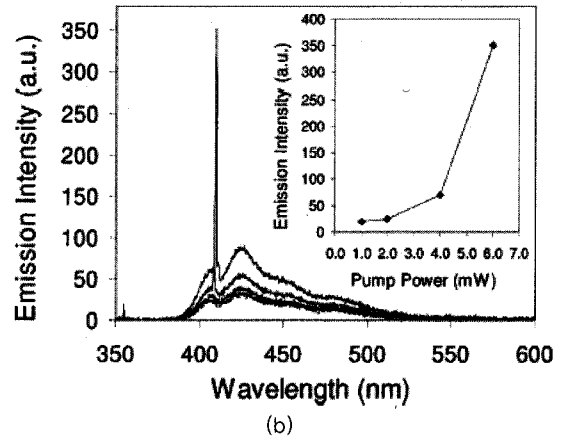
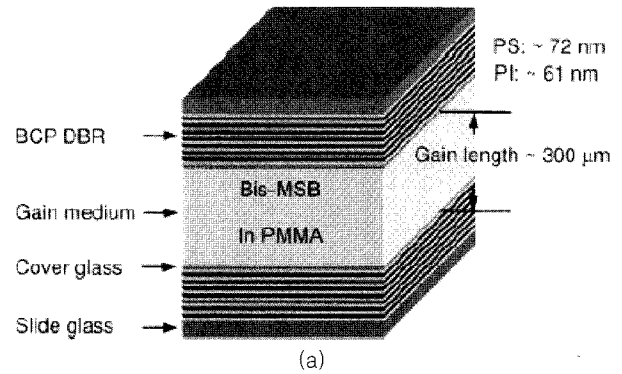


그림 7. (a) PS-PI 라멜라 BCP(분자량 590 kg/mol, 블록비율 54/46)로 만들어진 브래그 거울(distributed Bragg reflector; DBR)이 PMMA에 섞인 bis-MSB 디펙트층 사이에 위치한 레이저 캐비티. (b) BCP 레이저 캐비티가 355 nm 파장을 가지는 Nd:YAG 레이저에 의해 여기되어 발생된 싱글 모드 레이징 현상. 레이징은 410 nm에서 발생하며, 라멜라 BCP DBR의 밴드갭이 bis-MSB 형광 스펙트럼 중심에 오목하게 보임.

를 살펴보았다. BCP의 미세구조 및 광학적 성질을 응용하여 다양한 1차원, 2차원, 3차원 광결정이 성공적으로 형성됨을 보았으며, 반도체 나노결정 및 금속 나노입자를 BCP에 도입한 나노복합체를 통해 굴절률이 개선된 BCP 광결정이 만들어짐을 소개하였다. 용매, 혹은 제 3의 물질을 도입하여 온도 등의 외부 자극에 반응하는 BCP 광결정에 대해서도 알아보았으며 외부의 field에 의해 정렬이 제어된 대면적 BCP 자기조립 구조 형성에 대해서도 토의하였다. 또한, 이러한 BCP 광결정 연구의 발전을 토대로 레이저 등의 광학 디바이스의 제작도 가능함을 알았다. 이론적으로 예측되었다시피 향후 보다 다양한 구조를 가지는 BCP의 합성 및 엔지니어링을 통해 고기능성 자기조립 광결정 소자 및 디바이스의 개발을 기대해 본다.

참고문헌

1. C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, *Polymer*, **44/22**, 6725 (2003).
2. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).
3. S. Noda, A. Chutinan, and M. Imada, *Nature*, **407/6804**, 608 (2000).
4. O. Painter, R. K. Lee, A. Scherer, A. Yariv, J. D. O'Brien, P. D. Dapkus, and I. Kim, *Science*, **284**, 1819 (1999).

5. J. Yoon, W. Lee, and E. L. Thomas, *Nano Lett.*, **6/10**, 2211 (2006).
6. S.-Y. Lin, E. Chow, V. Hietala, P. R. Villeneuve, and J. D. Joannopoulos, *Science*, **282/5387**, 274 (1998).
7. W. Lee, S. A. Pruzinsky, and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **14/4**, 271 (2002).
8. W. Stober, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
9. A. van Blaaderen, R. Ruel, and P. Wiltzius, *Nature*, **385/23**, 321 (1997).
10. W. Lee, A. Chan, M. A. Bevan, J. A. Lewis, and P. V. Braun, *Langmuir*, **20/13**, 5262 (2004).
11. P. V. Braun, S. A. Rinne, and F. Garcia-Santamaria, *Adv. Mater.*, **18**, 2665 (2006).
12. A. Urbas, Y. Fink, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **32/14**, 4748 (1999).
13. J. Yoon, W. Lee, and E. L. Thomas, *Mrs Bulletin*, **30/10**, 721 (2005).
14. A. Urbas, R. Sharp, Y. Fink, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **12**, 812 (2000).
15. T. Deng, C. T. Chen, C. Hoeneker, and E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6549 (2003).
16. Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, *Nature*, **414/15**, 289 (2001).
17. C. T. Chan, K. M. Ho, and C. M. Soukoulis, *Europhys. Lett.*, **16**, 563 (1991).
18. A. M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **14**, 1850 (2002).
19. M. Maldovan, A. M. Urbas, M. Yufa, W. C. Carter, and E. L. Thomas, *Phys. Rev. B*, **65**, 165123 (2002).
20. Y. Fink, A. M. Urbas, M. G. Bawendi, J. D. Joannopoulos, and E. L. Thomas, *J. Lightwave Technol.*, **17**, 1963 (1999).
21. M. Bockstaller, R. Kolb, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **13**, 1783 (2001).
22. M. Bockstaller and E. L. Thomas, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 166106 (2004).
23. R. B. Thompson, V. V. Ginzburg, M. W. Matsen, and A. C. Balazs, *Science*, **292**, 2469 (2001).
24. J. Yoon, W. Lee, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **41**, 4582 (2008).
25. A. M. Urbas, *Massachusetts Institute of Technology*, Ph. D. Thesis (2003).
26. C. De Rosa, C. Park, B. Lotz, J. C. Wittmann, L. J. Fetters, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **33**, 4871 (2000).
27. J. Yoon, W. Lee, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **18**, 2691 (2006).