

젤 엔지니어링을 통한 가변광결정의 특성 조절 및 응용

현진호 · 김대현 · 강영종

1. 서론

수화젤(hydrogel)은 3차원의 고분자의 네트워크로 적게는 수십%, 많게는 수천%까지 팽창하여 큰 부피변화를 보인다.¹ 수화젤은 pH, 온도, 이온세기(ionic strength) 등에 의해 가역적 팽윤 또는 수축 현상이 일어나는데, 이러한 특성들은 최근 바이오센서, 액츄에이터, 약물전달체 등의 응용에 활용되고 있다.²⁻⁶ 이와는 별도로 최근 수화젤의 특이적 부피상전이(volume phase transition) 현상을 다른 광 기능성 물질과 결합함으로써 그 응용성을 확대하려는 노력이 진행되고 있다. 예를 들어 수화젤을 포함하는 광결정의 경우 기존의 고정된 광밴드갭을 나타내는 광결정과는 달리 외부의 자극에 민감하게 반응하여 가변적 광밴드갭을 나타낸다.⁷⁻¹¹ 이때 가변광밴드갭(tunable photonic band gap)을 나타내는 광결정은 기존의 수화젤 또는 광결정의 응용성 이외에 디스플레이, 광메모리, 광센서 등의 새로운 응용성을 가질 수 있을 것으로 예상된다.

광결정(photonic crystal)은 서로 다른 굴절률을 갖는 유전물질이 주기적으로 배열된 구조체로서, 각각의 규칙적인 격자점에 의해 산란되는 빛 사이에 간섭(interference)현상이 중첩적으로 일어나 특정 파장 영역대에서 빛을 투과시키지 않고 선택적으로 완전히 반사되는 즉 광밴드갭(photonic band gap)을 나타내는 물질을 말한다.¹²⁻¹⁴ 이때 광밴드갭의 위치와 폭은 유전물질의 굴절률과 주기성에 매우 민감하게 의존한다. 일반적으로 가시광선~자외선 영역에서 밴드갭을 나타내기 위해 수백 nm 정도의 주기성이 요구되기 때문에 다른 결정성 물질과는 달리 제조가 용이하다. 실제로 다양한 광결정 물질들은 리소그래피,^{15,16} 증착(deposition),¹⁷ 자기조립(self assembly)¹⁸ 등을 통해서 제작이 가능하다. 지금까지 광결정 연구는 고차원의 광결정 구조체의 제조방법과 이러한 구조체에서 발생하는 특이적 광학적 현상을 이용한 광도파로

(optical waveguide),^{19,20} 광결정 레이저²¹⁻²³ 등의 응용연구에 집중되어 왔다. 하지만 최근, 앞서 언급한 것과 같이, 광결정과 수화젤을 결합함으로써 기존의 광결정에서는 얻을 수 없었던 가변광밴드갭 특성을 활용한 다양한 새로운 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 가변광결정은 수화젤과 마찬가지로 온도, 압력, 이온, 빛, 용매, 전기장 등의 다양한 화학 전기적 자극에 반응하여 가역적으로 변화되는 밴드갭을 나타내는데, 이와 같은 가변광밴드갭을 갖는 물질은 반사형 디스플레이, 광스위치, 광결정기반 화학/바이오센서, 광메모리 등의 새로운 응용성을 가진다. 특히 가변광결정은 높은 반사율, 높은 색 재현범위 및 낮은 구동전압의 특성들로 인해 추가적인 광원이 필요 없는 반사형 디스플레이 소재로 활발히 연구되고 있다.

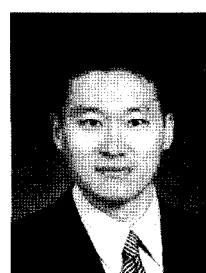
수화젤을 포함하는 가변광결정의 광학적 특성은 수화젤의 부피상전이 때 발생하는 주기성 및 굴절률 변화에 의해서 결정되기 때문에, 가변광결정에서 광학적 특성을 조절하기 위해서는 외부자극에 대한 수화젤의 부피상전이의 이해와 응용이 필수적이다. 이를 위해서 본 리뷰에서는 이온세기, pH, 용매, 전기장 등에 대한 수화젤의 부피상전이 현상을 이해하고, 이러한 수화젤의 부피 팽창/수축이 광결정의 광학적 특성에 어떻게 나타나는지를 살펴볼 예정이다. 또한 특별히 지금까지 수화젤에서 그 현



김대현
2009 한양대학교 화학과(학사)
2010~ 한양대학교 화학과(석사과정)
현재



현진호
2011 한양대학교 화학과(학사)
2011~ 한양대학교 화학과(석사과정)
현재



강영종
1996 한양대학교 화학과(학사)
1998 한양대학교 화학과(석사)
1998~ 삼성SDI 연구원
2000
2005 University of Minnesota(박사)
2005~ MIT(박사후 연구원)
2007
2007~ 한양대학교 화학과 조교수
현재

Gel Engineering of Photonic Crystals Towards Applications in Optical Devices

한양대학교 화학과(Jinho Hyon, Daihyun Kim, and Youngjong Kang, Department of Chemistry, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea) e-mail: youngjkang@hanyang.ac.kr

상이 발견되었지만 종종 무시되거나 단점으로 간주되었던 수화젤 부피 상전이에서의 이력현상(hysteresis)이 광결정과 결합되었을 때 나타나는 광학적 특성과 그 응용을 살펴볼 예정이다.

2. 생체모방을 통한 블록 공중합체 포토닉젤 제조

블록 공중합체는 화학적으로 연결된 두 고분자 블록간의 상호작용에 따른 상분리 현상에 의해 구형, 실린더, 지이로이드, 층상구조와 같은 다양한 형태의 나노구조를 자발적으로 형성하는 것으로 알려져 있다.^{24,25} 이때 적절한 분자량과 조성을 갖는 블록 공중합체를 이용할 경우 간편하게 대면적에서 다양한 광결정 구조를 형성할 수 있다. MIT의 Edwin Thomas 그룹은 블록 공중합체의 자기조립을 이용하여 층상구조의 1차원 광결정, 실린더구조의 2차원 광결정, 지이로이드 구조의 3차원 광결정 제조와 광학적 특성을 보고하였다(그림 1). 이때 가시광선 영역에서 광밴드갭을 형성하기 위해서는 주기성이 수백 나노미터 이상 되어야 하며, 이정도 큰 주기성을 갖기 위해서는 블록 공중합체의 분자량이 10^6 g/mol 이상을 필요로 한다. 또한 이 경우 고분자량에 따른 자기조립의 어려움과 불완전성, 그리고 가역적 광밴드갭 조절이 어려운 점 등이 문제점으로 여겨져 왔다.^{8,9,32}

자연생물체는 매우 작은 물질을 디자인하고 생산하는데 효과적인 정보를 제공하는 소위 nanofabrication arena라고 할 수 있다. 특히 빛을 조절하는 기능을 가진 나노 크기의 다양한 물질은 5억년 이상의 아주 오랜 기간 동안 진행된 진화를 통하여 효과적인 형태로 발전되어 왔으며 다양한 광학구조(photonic structure)를 가진 물질을 제공한다.²⁷ 반사체(reflector) 조직은 많은 동물/식물들에서 발견되는 세포조직으로 특정 영역 파장의 빛을 반사시켜 다양한 색을 나타내는 기능을 하는데, 해양 생물의 경우 단순하게 한 가지 특정한 색을 나타내는 구조뿐만 아니라 모든 가시광선 영역 컬러를 매우 빠른 속도로 표현하는 흥미로운 반사체 조직을 가지고 있다.^{28,29} 이러한 광학구조체는 sulfur 혹은 aromatic 그룹 등을 포함하는 아미노산으로 이루어진 수화젤로 구성된 다층막 구조의 reflectin이라 불리는 단백질로 구성되어 있는데, 구조적으로 1차원 광결정 물질과 유사한 구조적/광학적 특성을 가진다. 이때 동적 반사는 수화젤 reflectin에서 각 층의 두께 혹은 층간의 간격을 변화시키고 이와 동시에 층 사이에 있는 물질의 굴절률을 변화시킴으로써 이루어진다. 이때 두께변화와 굴절률의 변화는 신경전달 물질인 acetylcholine(Ach)의 신호에 따라 reflectin 각 층에 존재하는 Ca^{2+} 이온의 농도를 동적으로 조절함으로써 이루어지는 것으로 알려져 있다.³⁰

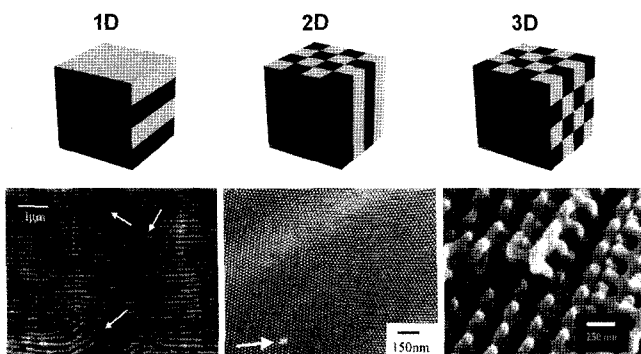


그림 1. 블록 공중합체의 자기조립을 이용한 다양한 광결정 구조.²⁴⁻³⁶

본 그룹과 MIT의 Edwin Thomas 그룹은 이와 같은 reflectin 단백질의 구조와 작동 메커니즘을 모방한 새로운 가변광결정 구조를 블록 공중합체의 자기조립을 이용하여 제작하였다.³¹

그림 2와 그림 3에 제시된 것과 같이 가변광결정은 유리질의 poly-styrene(PS) 층과 수화젤 형태의 quaternized poly(2-vinyl pyridine)(QP2VP) 층이 교대로 균일하게 배열된 층상구조를 갖는다. 이때 수화젤로 구성된 QP2VP 층은 용매에 의해 팽창/수축하며 큰 부피변화를 보이며, 이러한 부피변화는 이온세기, 온도, pH, 전기장 등 다양한 외부자극을 통하여 조절할 수 있다. 이러한 구조와 특징은 앞서 언급한 reflectin의 구조와 작동 메커니즘과 유사하다. 새로 개발된 가변광결정은 기존에 보고된 여타 블록 공중합체 광결정과 달리 낮은 분자량($\sim 10^4$ g/mol)을 갖는 블록 공중합체를 사용하더라도 가시광선 영역에서 충분히 광밴드갭을 가지며 동적 조절이 가능한 특징을 가지고 있다. Cephalopod의 reflectin 모방을 통해 설계된 가변광결정 물질은 수화젤을 포함하도록 설계되어 수용액에 의해 팽윤되도록 설계되었다. 이때 팽윤에 의해 각 층간의 격자 간 거리와 굴절률 대비가 증가하게 되는데, 이러한 변화는 직접적으로 광밴드갭 변화를 가져온다. 일반적으로 수화젤은 팽윤을 통하여 10~2,000% 이상의 큰 부피변화를 갖는데, 이러한 부피변화를 통한 격자 간 거리 변화가 매우 크기 때문에 비록 낮은 분자량의 공중합체를 사용하더라도 쉽게 팽윤을 통하여 가시광선 혹은 그 이상의 영역에서 광결정 띠 간격을 생성시킬 수 있다(그림 4).

이 경우 생성된 광결정 띠 간격은 용매에 의해 팽윤되었을 때에만 나타나며 용매가 존재하지 않는 건조한 조건에서는 다시 수축하여 투명한 물질이 된다. 또한 화학적 자극에 대하여 매우 민감하게 반응하며,^{32,33} 이때 광결정 띠 간격 조절은 최대 600% 이상으로 자외선 영역에서 근적외선 영역에 걸쳐서 변화됨을 보였다. 이러한 결과는 이제까지 발표된 많은 콜로이드 격자를 이용한 가변 광결정 물질이 화학적 자극에 대하여 최대 50% 정도의 낮은 조절성을 나타내는 것과 큰 차별성을 갖는다. 가변광결정 물질은 기존에 광결정이 가지지 못했던 다양한 응용성을 갖는다. 예를 들어서 가변광결정 물질은 다양한 화학적 자극에 민감하게 반응하기 때문에 센서 혹은 메모리로서 높은 응용성을 가지고 있으며 새로운 형태의 반시형 디스플레이 디바이스에도 높은 가능성을 나

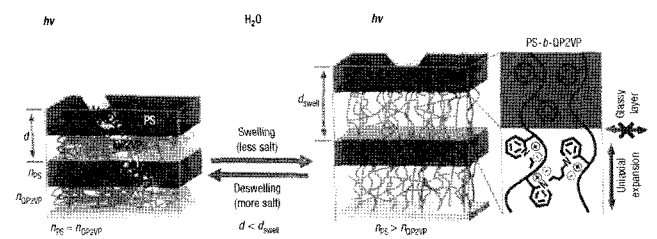


그림 2. 자기조립된 PS-*b*-QP2VP 블록 공중합체 기반 가변광결정 구조.³¹

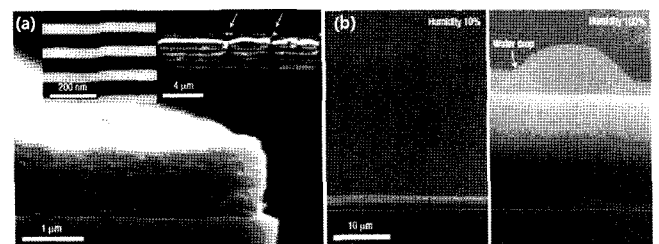


그림 3. (a) 자기조립된 PS-*b*-QP2VP 층의 SEM이미지, (b) 습도에 따른 PS-*b*-QP2VP 층의 팽윤.³¹

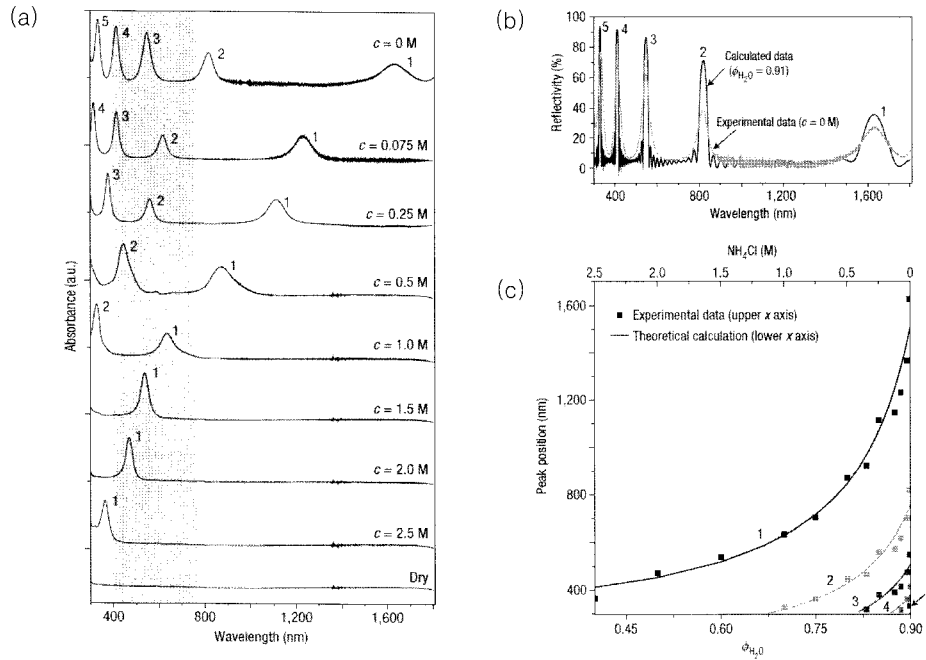


그림 4. PS-*b*-QP2VP 광결정의 밴드갭 조절성.³¹

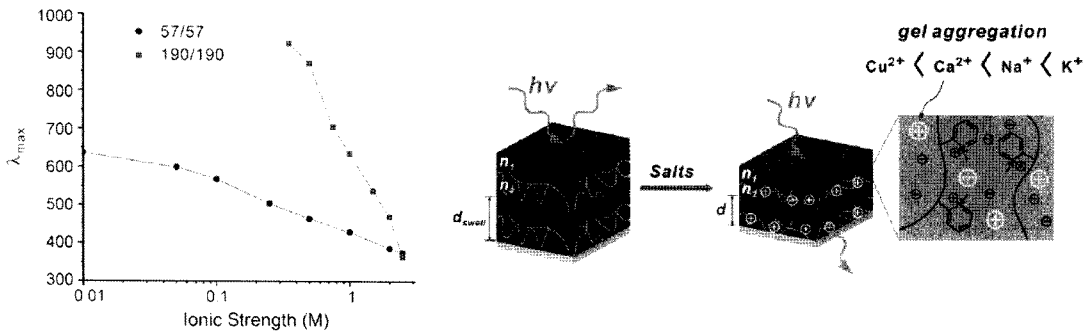


그림 5. 이온세기에 따른 포토닉젤 광밴드갭 변화.³⁴

타내고 있다.

2.1 블록 공중합체 포토닉젤에서의 이온 효과

Reflectin 단백질의 생체모방을 통해 형성된 PS-*b*-QP2VP 포토닉 젤은 reflectin과 마찬가지로 많은 전하를 띠는 polyelectrolyte gel로 구성되어 있으며, 따라서 외부의 이온세기와 이온의 종류에 큰 영향을 받는다. 일반적으로 이온세기가 증가할수록 수화젤 내의 전하 가리움 효과의 증가로 인한 젤의 수축이 일어나 광밴드갭은 단파장으로 이동하는 경향성을 가진다. 이때 동일한 이온세기의 변화에 대하여 큰 분자량의 블록 공중합체로 구성된 포토닉젤이 작은 분자량의 블록 공중합체를 구성된 포토닉젤에 비해 보다 큰 광밴드갭의 변화를 보여준다(그림 5).³⁴

광밴드갭의 변화는 블록 공중합체의 분자량에도 큰 영향을 받지만, 동시에 이온의 종류에도 많은 영향을 받는다. 음이온이 동일한 경우 양이온의 크기가 클수록 광밴드갭의 변화를 크게 유도하는 것으로 관찰되었다. 예를 들어 음이온이 chloride로 일정할 경우 광밴드갭의 변화는 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Cu^{2+}$ 순으로 감소하였다.³⁴ 이것은 양이온의 이온반경의 크기 순서($K^+=1.38 \text{ \AA} > Na^+=1.02 \text{ \AA} > Ca^{2+}=1.00 \text{ \AA} > Cu^{2+}=0.73 \text{ \AA}$)와 일치하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 양이온의 크기에 따른 광밴드갭의 변화는 Hofmeister series로 설명되는 이온의 크기에 따른 수화젤의 부피변화로 설명될 수 있다.³⁵ 즉 양이온의 크기가 커질수록

물분자의 재배열 증가하여 물의 표면장력이 증가하게 되는데, 이러한 kosmotropic한 성질은 수화젤의 수축을 유도하게 된다.

2.2 블록 공중합체 포토닉젤의 쌍안정성 조절에서의 이온 효과

앞서 언급한 이온의 종류에 따른 광밴드갭 변화는 이온 조절에 따른 포토닉젤의 광특성 변화가 가능함을 보여준다. 특히 기술적 응용성이 높은 광결정 기반 메모리 소자를 만들기 위해 포토닉젤에서의 이력현상(hysteresis)을 조절하는데 이온 조절은 유용하게 이용될 수 있다. 일반적으로 수화젤은 다른 물질과 마찬가지로 순환적 자극에 대하여 자극의 경로에 따라 비선형적 반응을 나타내는 이력현상을 자주 보인다. 예를 들어 외부의 pH 혹은 이온세기 변화에 따른 부피 팽창/수축이 경로에 따른 다른 경향성을 나타내는데, 이전의 대부분의 센서 및 약물전달체로서의 수화젤 연구들에서 이러한 수화젤의 이력현상은 종종 무시되거나 단점으로 간주되어 왔다. 하지만 수화젤을 포함하는 포토닉젤의 경우 수화젤에서 나타나는 부피 팽창/수축의 이력현상이 곧바로 광학적 쌍안정성(optical bistability)으로 나타나고, 이러한 특성은 최근 많은 주목을 받고 있는 전자중이 혹은 메모리 소자의 구현에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 예상된다.

수화젤의 경우 팽윤평형(swelling equilibrium)에 영향을 미치는 여러 가지 요소가 존재한다. 그 중에서 앞서 살펴본 것 같고 같이 PS-*b*-QP2VP

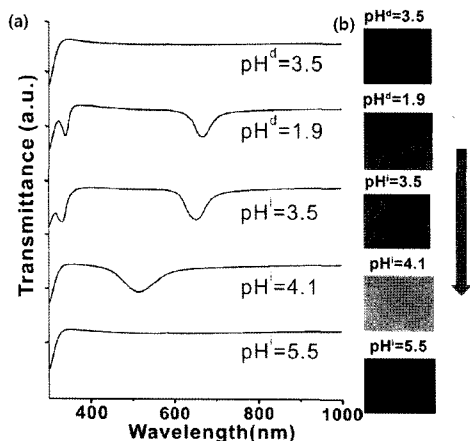


그림 6. (a) PS-*b*-P2VP 블록 공중합체 포토닉젤의 pH에 따른 광밴드갭 변화 그래프 및 (b) 이미지.³⁶

블록 공중합체에서 높은 전하를 갖는 pyridinium 그룹과 짝이온과의 정전기적 상호작용을 조절함으로써 수화젤의 특성 및 포토닉젤의 광학적 특성 조절이 가능하리라 예상된다. Manning-Osawa의 tight-binding 이론에 의하면 수화젤 내에서 이온들은 100% 결합 혹은 100% 자유이온으로 존재하지 않으며 일정한 비율로 tight-binding된 이온과 자유이온이 혼재하고 이온쌍 종류에 따라 그 비율이 다르게 분포하고 있음을 보이고 있다.¹ 따라서 수화젤 내의 이온종을 치환함에 따라 조절을 한다면 수화젤의 이력현상과 또한 포토닉젤의 광쌍안정성을 구현할 수 있을 것으로 예상된다. 이와 같은 짝이온의 종류에 따른 포토닉젤의 이력현상 변화를 연구하기 위하여 앞서 언급한 PS-*b*-P2VP 포토닉젤을 다양한 산(HBr, CF₃COOH, HCl, CH₃COOH 등)을 이용하여 수소이온을 부가된 P2VPH⁺ 수화젤을 생성하고 그때 pyridinium과 짝을 이루는 음이온을 변화하며 광밴드갭의 변화를 관찰하였다(그림 6,7).³⁶

그림 6에 나타낸 것과 같이 포토닉젤은 pH의 변화 방향 즉 pH 증가 혹은 pH 감소 시 동일한 pH에서 서로 다른 광밴드갭을 보이고 있다. 이것은 포토닉젤이 pH 순환 사이클에서 이력현상을 나타내는 것을 의미한다. 이러한 이력현상이 기술적으로 유용하게 사용되기 위해서는 보다 큰 이력현상과 높은 쌍안정성 및 이력현상의 조절성이 필요하다. 이것을 위해 다양한 짝이온에 대하여 포토닉젤의 이력현상 변화를 관찰하였다. 그림 7에서와 같이 이 현상을 조금 더 정량적으로 확인하기 위하여 pH에 의한 광밴드갭의 변화량인 coercivity, 즉 팽윤된 젤이 초기 상태로 복귀하는데 필요한 pH 변화량을 정의하고 수화에너지와의 상관관계를 비교하였다. 이를 통하여 수화젤 내 pyridinium 그룹과 짝이온 사이의 수화에너지 차이가 작을 때 서로 이온 간 tight binding을 형성하며 수화젤 내 tight binding된 이온의 비율이 높아질수록 포토닉젤에서의 이력현상이 크게 증가됨을 확인하였다.³⁷⁻⁴¹ 포토닉젤에서 이력현상이 이온간 tight binding과 밀접한 관련이 있다는 사실은 용매의 유전상수 변화에 따른 이력현상 변화 및 이온세기 변화에 따른 이력현상 변화 등과 같은 추가적인 실험을 통하여 확인하였다.³⁶ 이러한 포토닉젤에서의 이력현상 및 그로 인한 광쌍안정성은 용액상에서 정보를 쓰고 읽고 지울 수 있는 wet photonic memory 소자로서의 응용이 가능하다. 예를 들어 그림 8에서와 같이 포토닉젤을 이용하여 용액상에서 96시간 이상 오랜 기간 정보를 손실없이 보존할 수 있으며 필요에 따라 지울 수 있다. 이것은 일반적으로 마이크로 두께의 수화젤에서 이온의 확산에 따른 평형시간이 수 ms 임을 감안하면 포토닉젤의 광쌍안정성이 충분히 높은

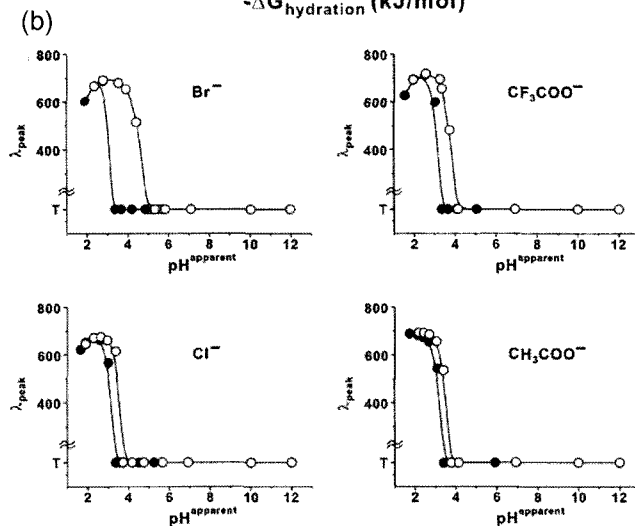
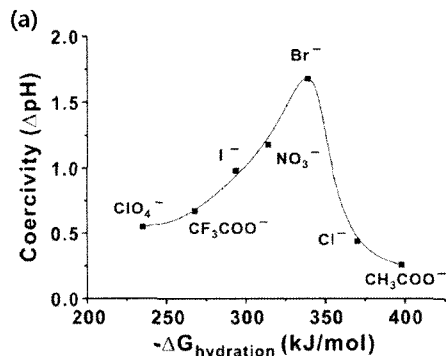


그림 7. (a) 포토닉젤에서의 여러 음이온에 따른 수화에너지에 따른 coercivity의 경향성, (b) 짝이온의 종류에 따른 PS-*b*-P2VP 블록 공중합체 포토닉젤의 이력현상 그래프.³⁶



그림 8. (a) PS-*b*-P2VP 필름에 0.1 M HBr 용액을 잉크로 이용하여, HYU 철자를 메모리 형태로 각인후, 0.03 M NaBr 용액에 팽윤시킨 포토닉젤의 모습, (b) 포토닉젤이 용액상에서 96 hrs 시간이 지난후의 모습, (c) 0.1 M NaOH 용액에 담근후 메모리 현상을 지워진 포토닉젤의 이미지.

것으로 예측할 수 있다.

2.3 자연모방을 통한 전기적 구동 가능한 포토닉젤 제조

전기적 자극에 반응하여 광밴드갭을 변화시킬 수 있는 광결정은 많은 기술적 파급효과 때문에 많은 연구자들에게 오랫동안 큰 관심이였다. 전기적으로 광밴드갭을 조절할 수 있는 시스템은 앞서 언급한 내용과 유사하게 reflectin 모방을 통하여 구현할 수 있었다. Cephalopod의 reflectin에서 동적 광밴드갭의 조절은 reflectin 수화젤에 Ca²⁺의 농도를 동적으로 조절함으로써 이루어지는 것으로 알려져 있다.³⁰ 그림 9에서와 같이 전기적으로 구동 가능한 블록 공중합체 포토닉젤은 전해질과 두 개의 전극사이에 위치해 있다.⁴² 이때 가해진 전류에 의한 전해액의 전기분해 및 전위차 pH 구배에 의해 포토닉젤의 수화젤 내부의 이온 농도가 동적으로 전압의 변화에 따라 변하게 된다. 수화젤 내부에서의 동적 이온 농도 변화는 reflectin의 그것과 매우 유사하며, 실제 포토닉젤에서 reflectin에서 보여지는 것과 같은 동적인 광밴드갭의 변화가 구현되는 것을 확인하였다.

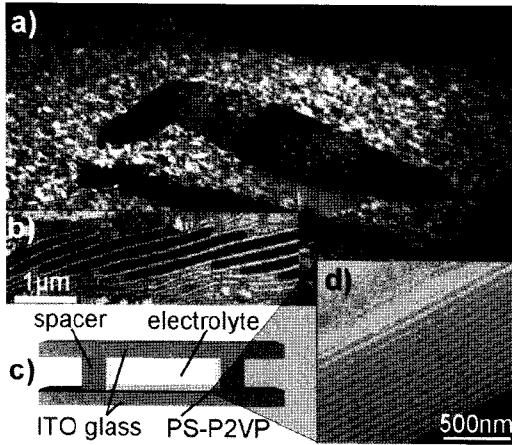


그림 9. Cephalopod의 reflectin 구동 메커니즘을 모방한 전기적으로 구동 가능한 블록 공중합체 포토닉젤.⁴²

2.4 전기적 자극에 대한 이력현상을 갖는 포토닉젤의 제조와 응용

전기적으로 구동가능한 포토닉젤에서 쌍안정성을 부여하는 것은 포토닉젤을 이용한 메모리 소자 및 비휘발성 디스플레이 연구에 널리 활용될 수 있다는 점에서 큰 관심을 받고 있다. 예를 들어 캐나다 토론토 대학의 Ozin 그룹에서는 metallocene을 포함하는 고분자를 이용하여 광결정을 제조하고 이를 전기적 산화환원 반응을 통하여 쌍안정성을 갖는 광결정 디스플레이 소자를 개발하여 보고하였다.^{2,43,44}

본 연구진은, 앞서 언급한 바와 같이 PS-*b*-P2VP 블록 공중합체를 포토닉젤을 이용하여 화학적 자극에 대하여 수화젤에서의 짝이온의 tight binding 정도를 조절함으로써 이력현상 및 쌍안정성을 조절할 수 있음을 보였다.³⁶ 앞서 연구한 내용을 응용하여 전기적으로 구동 시 쌍안정성을 갖는 포토닉젤의 구현이 궁극적으로 가능할 것으로 보이며, 이는 전자종이와 같은 비휘발성 반사형 디스플레이에 응용 할 수 있는 광결정 소자를 제작하는데 한걸음 더 나아갈 수 있을 것이다. 기본적인 구동은 2.3에서 언급한 내용과 유사하게 전기분해를 통한 전위차 pH 구배를 형성하고, 이를 통하여 pH 변화에 따른 수화젤의 이력현상을 블록 공중합체 포토닉젤에 구현할 수 있도록 디자인 하였다(그림 10).⁴⁵

이때 +5 V ~ -5 V의 전압을 가했을 때 소자 안에서의 pH는 2~13의 범위에서 넓게 조절이 가능하였는데, P2VP의 pK_a 값이 3~4 부근이기 때문에 bias의 변화를 통하여 가역적 P2VP ↔ P2VPH⁺ 반응이 가능하였다. 소자 동작의 메커니즘을 살펴보면 음극에서는 pH가 감소하게 되고 발생하는 수소이온은 광결정 젤에 부가반응을 하게 된다(그림 10).⁴⁶ 그 결과 광결정 젤은 팽윤 현상이 일어나고 정지밴드가 장파장에서 발생하는 것을 알 수 있었다.^{42,47} 이 조건 하에서 다양한 전해질을 사용할 경우 2.2에서의 관찰된 것과 유사한 이력현상을 전기적 디바이스 셀에서 유도할 수 있다. 여기서 궁극적으로 이루고자 하는 목표는 전기적인 자극을 끊더라도 그 정보가 그대로 저장되는 비휘발성의 광결정 수화젤을 제조하는 것이다. 정량적인 접근을 시도하기 위해 half relaxation time, 즉 초기 전압 5 V를 3초간 가해준 후 끊어주었을 때 정지밴드가 $\lambda_{max} = (\lambda_{max,0} V + \lambda_{max,+5} V)/2$ 로 도달하는 데 걸리는 시간($\tau_{1/2}$)이라고 정의하였다(그림 11).

다양한 음이온으로 $\tau_{1/2}$ 를 측정한 결과 다양한 $\tau_{1/2}$ 를 가졌고 acetate의 경우 가장 빠른 $\tau_{1/2}$ 값을 가졌다. 이러한 경향은 위의 2.2에서 설명하였던 경향과 정확히 일치하는 것을 볼 때 $\tau_{1/2}$ 와 화학적 이력현상은

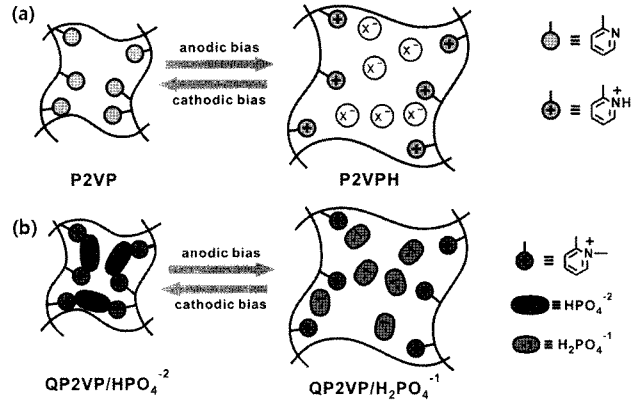
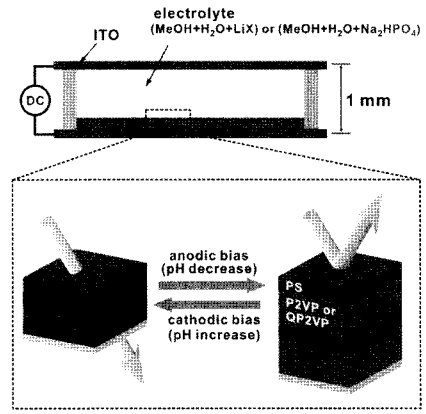


그림 10. ITO를 통한 포토닉젤 셀의 모식도.⁴⁵

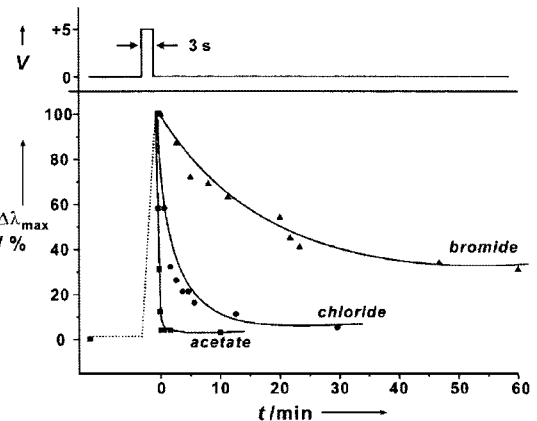


그림 11. 다양한 음이온에 따른 half relaxation($\tau_{1/2}$) 시간 변화.⁴⁵

서로 깊은 상관관계에 있다는 것을 확인할 수 있다. 더 나아가 완벽한 광쌍안정성을 가지는 소자를 만들기 위해 본 연구진은 그림과 같이 두 가지 방법으로 쌍안정성을 조절하였다(그림 12).

첫 번째는 0 V에 해당하는 pH를 conversion pH로 미리 낮추어 놓는 것이고, 두 번째는 전체적인 히스테리시스 그래프를 오른쪽으로 이동하는 것이다. 이 때 소자의 안정성 면에서 두 번째 방법이 더 안정적이었기 때문에 두 번째 방법을 택하였다. pK_a 의 값을 변화시키는 것은 물질의 고유한 값이기 때문에 조절하는 것이 용이하지 않다. 이러한 문제점은 고분자의 pK_a 를 직접 이용하지 않고 대신 다양자성 음이온(multiprotic anion)을 이용하여 음이온이 가지는 pK_a 를 이용함으로써 해결할 수 있었다. 예를 들어 P2VP를 quaternize 하여 pyridine이 갖

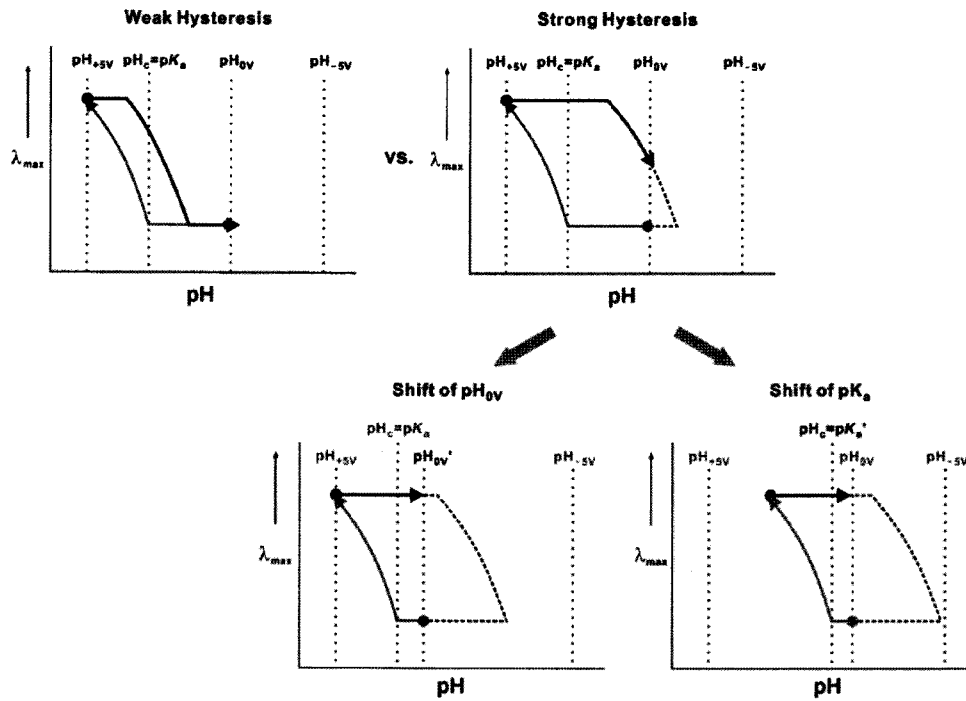


그림 12. 포토닉젤의 이력현상과 광쌍안정의 상관관계.⁴⁵

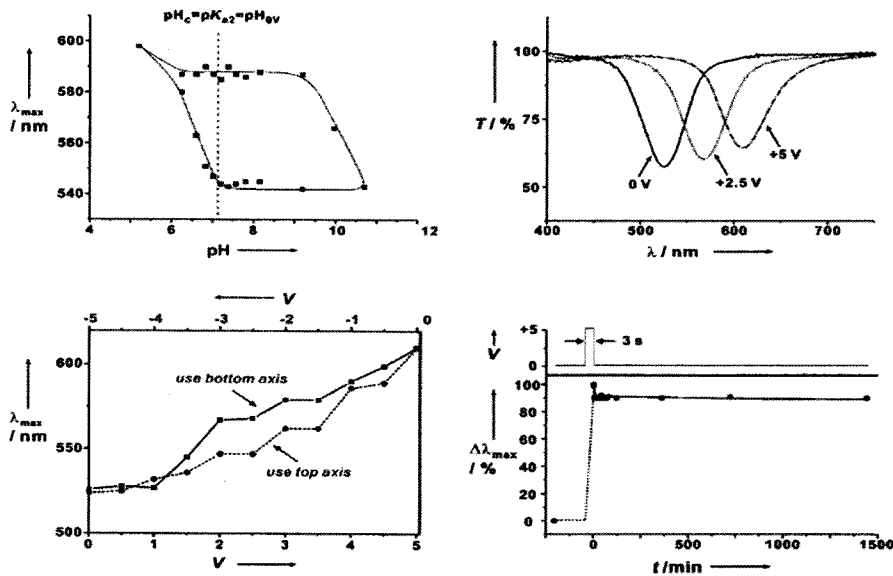


그림 13. 인산염의 치환을 통한 PS-*b*-P2VP층의 광학적 특징 그래프.⁴⁵

는 pK_a 값을 제거하고, 그 후 다양자성의 짝음이온인 $H_2PO_4^-$ 를 이용하였다. 이때 $H_2PO_4^-$ 의 $pK_a=7.21$ 이므로 이를 통하여 전체 소자의 pK_a 를 조절하는 방향을 선택하였다. 또한 높은 pH에서 다양자성 짝음이온이 HPO_4^{2-} 로 양성자가 해리되면 QP2VP 내에서의 가교 정도가 증가되기 때문에 포토닉젤의 광밴드를 변화를 유도할 수 있다. pH에 의한 전이지점이 중성상태에서 일어나기 때문에 광쌍안정성을 유지할 수 있었고 +전압과 -전압을 이용하여 광밴드갭을 조절할 수 있었다. 또한 +전압의 자극을 가해준 후 0 V로 자극을 없애 주었을 때 광결정의 정지밴드가 유지됨을 알 수 있었다(그림 13).

3. 팽윤-고정을 통한 유기/무기 하이브리드 블록 공중합체 가시광선영역의 광결정 구현

앞서 언급한 내용과 같이 낮은 분자량($\sim 10^4$ g/mol)을 갖는 블록 공중합체를 팽윤시켰을 때 자외선 영역부터 근 적외선 영역까지 광밴드갭을 형성한 것을 보였다. 본 연구진이 사용한 블록 공중합체 수화젤은 그 특성이 수분을 함유하고 있을 때만 그 성질이 발현되었기 때문에 그것을 다시 건조와 함께 수축되었을 때 투명해지는 것을 알 수 있었다.³¹ 반면 여기서는 간단한 방법으로 수화젤이 건조되어있는 상태에서도 색을 유지할 수 있는 유기/무기층이 교차하는 1차원 광결정 물질을 소개하고자 한다.³⁶ 새롭게 제안된 모델 시스템은 색을 쉽게 조절 가능한 광결정 물

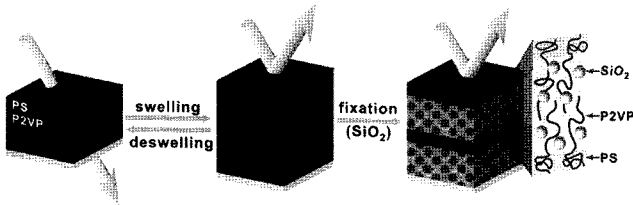


그림 14. PS-*b*-P2VP 수화젤과 실리카 입자의 하이브리드 구조의 모식도.³⁶

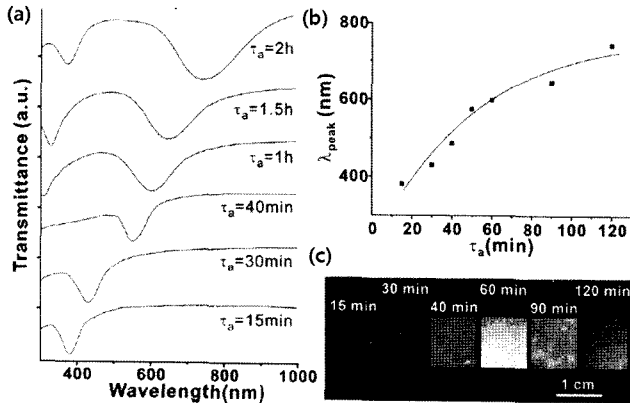


그림 15. 하이브리드 블록 공중합체의 팽윤시간에 따른 정지밴드 스펙트럼 그래프.³⁶

질을 토대로 부드러운 상태의 젤을 졸-젤법을 통한 실리카 나노물질을 젤 사이에 성장시켜 고체의 형태로 바꾸어 팽윤 상태를 건조 시에도 유지시키는 것이었다(그림 14).⁴⁸⁻⁵⁰ PS-*b*-P2VP 수화젤을 P2VP층만 선택적으로 팽윤을 시키기 위해 메탄올을 용매로 사용하였고 가시광선 분광기의 데이터를 확인하였을 때 465, 928 nm의 두 가지의 정지밴드를 볼 수 있는데 한가지는 가시광선의 영역을 벗어난 것이고 두 번째 정지밴드가 가시광선 영역인 465 nm에 위치하고 있어 선명한 파란색 영역의 띠 간격이 형성되었음을 알 수 있었다. 가시광선분광기 데이터를 토대로 P2VP영역의 크기를 transfer matrix method을⁵¹ 이용하여 계산하였을 때 팽창하기 전 크기($t_{P2VP}=50$ nm) 보다 5.5배 더 커진 $t_{P2VP}=280$ nm이었다.³¹ 이것은 부피로 18%의 물질이 P2VP 층에 채워지더라도 팽윤상태로 젤을 고정시킬 수 있음을 알 수 있게 해준다. 기본 물질로 광결정 띠 간격이 쉽게 조절이 가능한 물질을 사용하였기 때문에 실리카의 성장시간(τ_a)을 조절하였을 때 가시광선 영역에서의 모든 정지밴드를 형성할 수 있었다(그림 15). 짧은 성장시간($\tau_a=15$ 분)을 진행했을 때 $\lambda_{peak}=381$ nm를 나타냈고, 점점 시간을 증가시켰을 때(2시간) 정지밴드는 $\lambda_{peak}=741$ nm로 가시광선 영역의 색을 모두 구현해 낼 수 있었다. 성장시간에 따라 정지밴드가 증가했다는 것은 실리카가 P2VP층 속에 형성되어 고정이 됨을 예상할 수 있었고, 이를 투과정자현미경(TEM)으로 확인하였다. 얇은 층은 PS층이고 성장시간을 증가시키면 따라 P2VP층에 SiO₂가 고정되어 크기가 점점 커짐을 볼 수 있었다. 이와 같이 낮은 분자량($\sim 10^4$ g/mol)을 갖는 블록 공중합체를 통해 팽윤-고정의 간단한 방법으로 단단한 광결정 물질을 400~800 nm의 모든 영역에서 제작할 수 있었다. 이것은 유기/무기 하이브리드 물질을 수화젤 엔지니어링을 통해 이룰 수 있다는 새로운 시각을 제공해 준다.

4. 결론

블록 공중합체의 자기조립은 화학적/전기적 자극을 이용하여 광밴드갭을 자유롭게 조절할 수 있는 가변광결정의 제조에 널리 이용될 수 있다. 특히 대면적 제조 가능성, 넓은 광밴드갭 조절 그리고 높은 반사효율은 기존의 다른 광결정 물질에서 얻기 힘든 우수한 특성으로 향후 높은 기술적 응용 가능성을 가진다고 할 수 있다. 블록 공중합체 포토닉 젤의 경우 기본적으로 광밴드갭의 특성은 포토닉젤을 구성하고 있는 수화젤의 부피상전이에 의해 결정되므로 광밴드갭의 조절을 위해서는 수화젤에서의 짝이온 효과, 이온세기의 변화에 따른 Donnan 전위차의 변화 및 이력현상 등의 자세한 이해를 바탕으로 연구되어야 할 것으로 보인다. 특히 포토닉젤을 이용한 전기화학적 디바이스의 제조에서 전위차에 따른 이온 및 pH 구배가 수화젤의 부피상전이에 미치는 영향은 매우 복잡하고 이온의 세기 및 종류에 따라 매우 민감하게 변하는 특성을 가지므로 이에 대한 보다 체계적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

참고문헌

1. N. Yui, R. J. Mersny, and K. Park, Editors, *Reflexive Polymers and Hydrogels, Understanding and Designing Fast Responsive Polymeric Systems*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2004.
2. T. Tanaka, I. Nishio, S. T. Sun, and S. Ueno-Nishio, *Science*, **218**, 467 (1982).
3. S. Hirotsu, Y. Hirokawa, and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **87**, 1392 (1987).
4. Y. Hirose, T. Amiya, Y. Hirokawa, and T. Tanaka, *Macromolecules*, **20**, 1342 (1987).
5. A. Suzuki and T. Tanaka, *Nature*, **346**, 345 (1990).
6. F. Ilmain, T. Tanaka, and E. Kokufuta, *Nature*, **349**, 400 (1991).
7. J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, and S. A. Asher, *Science*, **274**, 959 (1996).
8. J. H. Holtz and S. A. Asher, *Nature*, **389**, 829 (1997).
9. Y. J. Lee and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **15**, 563 (2003).
10. H. Fudouzi and Y. Xia, *Adv. Mater.*, **15**, 892 (2003).
11. S. H. Foulger, P. Jiang, A. Lattam, Smith, D. W., Jr.; J. Ballato, D. E. Dausch, S. Grego, and B. R. Stoner, *Adv. Mater.*, **15**, 685 (2003).
12. E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).
13. J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve, and S. Fan, *Nature*, **386**, 143 (1997).
14. J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton, 1995.
15. S. Lin, J. Fleming, D. Hetherington, B. Smith, R. Biswas, K. Ho, M. Sigalas, W. Zubrzycki, S. Kurtz, and J. Bur, *Nature*, **394**, 251 (1998).
16. D. Sharp, M. Campbell, E. Dedman, M. Harrison, R. Denning, and A. Turberfield, *Optical and Quantum Electronics*, **34**, 3 (2002).
17. J. Fleming, S. Lin, I. El-Kady, R. Biswas, and K. Ho, *Nature*, **417**, 52 (2002).
18. Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, and D. J. Norris, *Nature*,

- 414**, 289 (2001).
19. E. Yablonoitch, *Sci. Am.*, **285**, 47 (2001).
 20. Y. A. Vlasov, M. O'Boyle, H. F. Hamann, and S. J. McNab, *Nature*, **438**, 65 (2005).
 21. H. G. Park, S. H. Kim, S. H. Kwon, Y. G. Ju, J. K. Yang, J. H. Baek, S. B. Kim, and Y. H. Lee, *Science*, **305**, 1444 (2004).
 22. S. Noda, M. Yokoyama, M. Imada, A. Chutinan, and M. Mochizuki, *Science*, **293**, 1123 (2001).
 23. R. Colombelli, K. Srinivasan, M. Troccoli, O. Painter, C. F. Gmachl, D. M. Tennant, A. M. Sergent, D. L. Sivco, A. Y. Cho, and F. Capasso, *Science*, **302**, 1374 (2003).
 24. Y. Fink, A. M. Urbas, M. G. Bawendi, J. D. Joannopoulos, and E. L. Thomas, *J. Lightwave Technol.*, **17**, 1963 (1999).
 25. A. Urbas, R. Sharp, Y. Fink, E. L. Thomas, M. Xenidou, and L. J. Fetters, *Adv. Mater.*, **12**, 812 (2000).
 26. A. M. Urbas, M. Maldovan, P. DeRege, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **14**, 1850 (2002).
 27. P. Vukusic and J. R. Sambles, *Nature*, **424**, 852 (2003).
 28. R. T. Hanlon and J. B. Messenger, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **320**, 437 (1988).
 29. S. Johnsen and H. M. Sosik, *Limnol. Oceanogr.*, **48**, 1277 (2003).
 30. L. M. Mathger, T. F. T. Collins, and P. A. Lima, *J. Exp. Biol.*, **207**, 1759 (2004).
 31. Y. Kang, J. J. Walish, T. Gorishnyy, and E. L. Thomas, *Nat. Mater.*, **6**, 957 (2007).
 32. S. G. Starodoubtsev, A. R. Khokhlov, E. L. Sokolov, and B. Chu, *Macromolecules*, **28**, 3930 (1995).
 33. I. Ohmine and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **77**, 5725 (1982).
 34. Y. Kang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **29**, 2329 (2008).
 35. F. Hofmeister, *Arch. exp. Pathol. Pharmacol.*, **24**, 247 (1888).
 36. C. Kang, E. Kim, H. Baek, K. Hwang, D. Kwak, Y. Kang, and E. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7538 (2009).
 37. A. R. Khare and N. A. Peppas, *Biomaterials*, **16**, 559 (1995).
 38. M. Byrne, K. Park, and N. Peppas, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **54**, 149 (2002).
 39. L. Franck-Lacaze, P. Sifat, and P. Huguet, *J. Membr. Sci.*, **326**, 650 (2009).
 40. K. D. Collins, *Methods*, **34**, 300 (2004).
 41. K. D. Collins, G. W. Neilson, and J. E. Enderby, *Biophys. Chem.*, **128**, 95 (2007).
 42. J. J. Walish, Y. Kang, R. A. Mickiewicz, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **21**, 3078 (2009).
 43. A. Arsenault, D. Puzzo, I. Manners, and G. Ozin, *Nat. Photonics*, **1**, 468 (2007).
 44. T. Tanaka, *Sci. Am.*, **244**, 124 (1981).
 45. D. DeRossi, *Polymer Gels: Fundamentals and Biomedical Applications*; Plenum Press New York, 1991.
 46. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed., D. R. Lide, Editor, CRC Press, Boca Raton, 2008.
 47. K. Ueno, J. Sakamoto, Y. Takeoka, and M. Watanabe, *J. Mater. Chem.*, **19**, 4778 (2009).
 48. R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, New York, 2001.
 49. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press, Boston, 1990.
 50. G. H. Bogush, M. Tracy, and C. F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95 (1988).
 51. J. B. Pendry and A. MacKinnon, *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2772 (1992).