

1. 머리말

생물체의 구조색은 후크(Hooke)와 뉴턴(Newton)이 좀벌레와 공작새 깃털의 색에 관심을 가진 이후, 일반적인 색소에 의한 색과는 차별된 특징으로 인하여 1940년대 전자현미경의 도입과 함께 광학 이론의 관심분야 중 하나가 되었다. 그 중 특히 일정한 두께의 키틴층이 주기적으로 배열되어 있는 다층 구조로 이루어진 *Morpho* 나비의 날개, 그 중에서도 *Morpho didius*는 높은 반사율과 넓은 시야각, 바닥면 멜라닌 색소의 흡수에 의한 선명한 푸른색으로 인해 많은 관심을 받아왔다.[1-3] *Morpho* 나비 구조의 가장 중요한 특징은 짧은 범위에서의 주기적인 구조를 통한 협대역에서의 높은 반사율, 넓은 범위에서의 단위 구조물 위치의 불규칙성과의 상호작용을 통해 넓은 시야각에서 관찰될 수 있다는 점이다.

껍질, 새우의 회절격자 등과 같이 다양한 형태의 구조색이 존재하며 이의 특성 규명 및 응용에 관한 연구가 계속되고 있다.

본 원고에서는 구조색 구현을 위한 여러 연구 결과들을 살펴본 후, 인공적 구조색 발현의 한 형태로서, 금속 셀 구조의 나노입자를 박막 형태로 증착한 구조를 연구해 보도록 한다. 제안된 구조에서 발현되는 색을 살펴보고 동시에 입자의 위치 불규칙성에 따른 시야각 변화에 대해 분석함으로써, 최적의 구조를 도출하는 것을 목표로 한다.

2. 구조색 구현을 위한 연구

구조색의 발색 원리는 크게 보아, 그림 1과 같이 산란, 다층반사, 광 결정, 회절격자 구조 등과 같이 분류된

특집 | SPP

Metallic Nano-particles for Structural Color

박남규, 우민철, 유선규* 신중훈**

이러한 nm~mm 영역에서의 상호 작용을 모사하기 위해 현재까지 인공적인 *Morpho* 나비 구조의 모사를 위한 연구가 다양한 형태로 진행되고 있다. 또한, 자연 상에는 *Morpho* 나비 이외에도 바구미가 지닌 광 결정 구조의

다.[4,5] 산란 구조는 다시 입자들의 크기에 따라 Rayleigh 산란에 의한 이 광자 (two photon) 과정과 Mie 산란으로 구분될 수 있으며 콜로이드 용액에서 관찰된다. 다층반사, 광 결정, 회절격자방식은 주기적으로 반

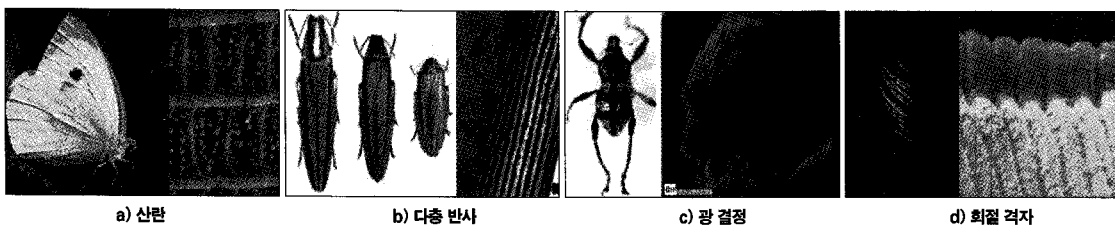


그림 1. Classification of structural color

* 서울대학교 전기·컴퓨터 공학부, Photonic Systems Laboratory

** KAIST 물리학과/나노과학기술대학원 (WCU)

Metallic Nano-particles for Structural Color

복되는 단위구조에서 나타나는 특정 파장대역에서의 stopband를 이용한다. 이러한 구조색 발색원리를 응용하여 광소자화 한 예를 살펴보면 아래와 같다.

2.1. Morpho 나비 구조 모사

Morpho 나비의 구조색을 구현하기 위한 대표적 공정 방법을 살펴보면 다음과 같다. 그림 2.a)의 경우, E-beam lithography를 이용해 여러 방향의 회절격자를 만든 후 회절격자가 가지는 좁은 시야각 문제를 각각의 셀(cell)간의 간섭과 회절을 통해 해결하였다.[6] 나비의 적층 구조를 이용하진 않았지만, 간섭과 불규칙성을 적용하여 높은 시야각을 구현한 예라고 할 수 있다. b)는 Focused-ion-beam Chemical-vapor-deposition (FTB-CVD)을 이용하여 실제 나비 날개의 구조를 정확히 재현한 방법이다.[7] 이와 같은 방법은 구조색의 특성을 정확하게 모사할 수 있지만, 매 층마다 식각과 적층을 반복하기 때문에 수율은 매우 낮다. c)는 기둥 형태의 틀에 고분자 화합물을 넣었다 가로 방향으로 빼내어 기둥들이 서로 겹치게 한 구조이다.[8] d)는 틀을 이용하여 높낮이 차이가 있는 UV resin을 본뜬 후 서로 다른 굴절률의 물질로 교대로 적층한 구조로, 실제 나비와 같은 큰 불규칙적 주기를 갖지는 않지만 전체적으로 나비와 유사한 성능을 보인다.[9] 지금까지 살펴본 Morpho 나비의 모사

방법들은 일반적인 Top-down 공정으로 수율이 낮고, 따라서 대 면적의 생산에 있어서 응용의 한계가 있다.

2.2. 광 결정

Top-down 공정의 한계로 인해 자기조립(self-assembly)과 같은 Bottom-up 방식의 공정이 중요한 이슈로 떠오르며, 구조색의 구현에 있어서 나노입자를 여러 층으로 자기 조립하여 광 결정을 이루는 방법이 많이 도입되었다. 이것의 역상 구조인 홀(Hole)로 이루어진 나노 패턴 광 결정[10]도 소개되었지만, 색 조절 등 응용 방법에서 차이를 보일 뿐 전체적인 물리적 의미는 동일하므로 입자로 구성된 광 결정 위주로 살펴보겠다. 자기 조립 과정에 있어 나노입자와 함께 증착되는 용매/감광제를 합성하는 방법은 여러 가지이지만[11] 대표적으로 Spin / Dip coating 등의 방식들이 사용되며 몇 가지 예를 살펴보면 아래와 같다.

그림 3.a)는 PMMA / PAA 겹질로 둘러싸인 Polystyrene(PS) 구슬을 면심입방격자(Face Centered Cubic, FCC)구조로 고밀도 적층한 결과로서, Core-shell 비율에 따라 입자 배열의 주기를 조절할 수 있어 가시광선 전 영역에 대한 색 조절이 가능하다.[12] 한편 파장 조절을 입자의 특성에 의존하지 않고 용매의 수축·팽창을 이용하여 조절할 수도 있다. b)는 PS 구슬을

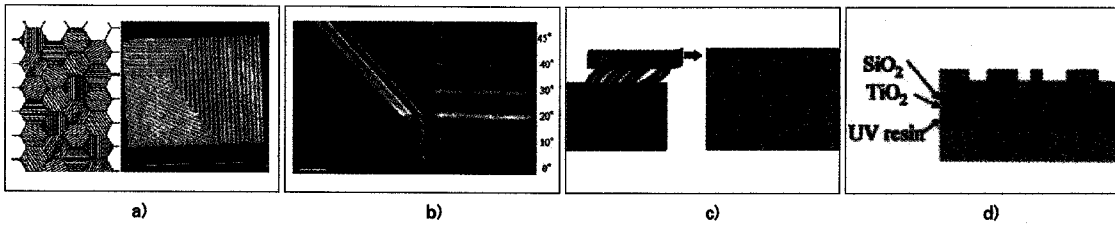


그림 2. Fabrication Methods for the scales of Morpho butterfly

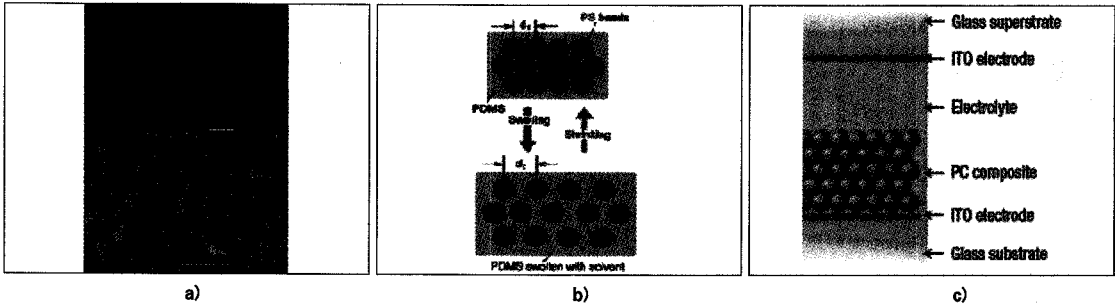
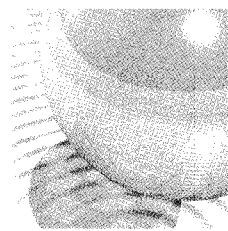


그림 3. Structural color using photonic crystals



PDMS 박막 안에 용액의 상태로 형성하여 PDMS 박막이 2-프로판올과 접하여 가역적으로 팽창하는 것을 이용하였다.[13] 이 경우 입자 배열의 주기가 커져 붉은색을 띠고, 2-프로판올이 마르면 팽창되었던 PDMS는 다시 원상태로 수축되어 반사 파장은 Blue-shift하는 화학적 메커니즘을 따른다. c)는 실리카(SiO₂) 구슬을 Polyferrocenylsilane(PFS)와 섞은 후, 전극에 인가되는 전압에 따라 전해질 / PFS의 전자 이동을 통한 수축·팽창을 이용하였다.[14]

이상의 경우들의 장·단점을 살펴보면, a)는 증착 과정에서 입자 배열의 주기에 대한 고려가 필요 없어 공정 과정이 간단하다는 장점이 있지만 각각의 색 구현을 위해 여러 크기 비율을 갖는 입자를 합성해야 한다는 단점이 있다. b,c)는 한 가지 구조에서 반사 파장의 조절이 가능하다는 장점이 있지만, 실제로 용액의 화학적 특성 변화를 통해 조절된다는 점에서 변화 속도가 느린 단점이 있다. 또한 세 경우 모두 광 결정을 구성하기 위해 두껍게 입자들을 쌓은 점과 그로 인한 재료의 낭비는 단점으로 남아있다.

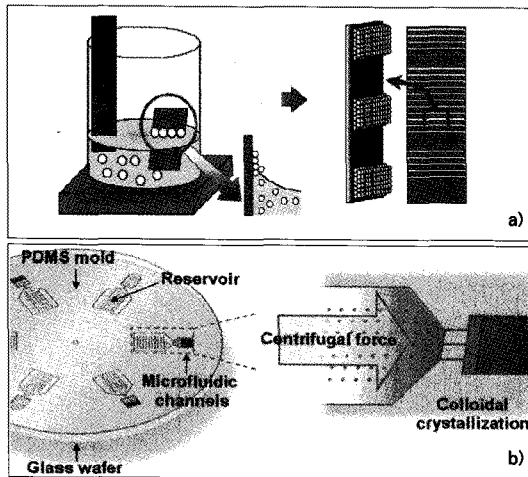
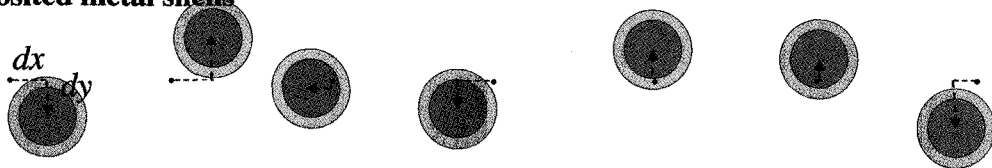


그림 4. Structural color using grating structures

Deposited metal shells



Flexible substrate

그림 5. Schematic of the metallic *morpho* structure used in the study.

2.3. 회절격자

구조색을 구현하는 또 다른 방법인 회절격자를 위한 최근의 Bottom-up 방식의 공정을 살펴보면 아래와 같다. 그림 4.a)는 Dip 코팅 과정 중, 용액의 온도를 변화시켜 형성된 입자의 단층을 보여준다.[15] 이 과정에서 용액과 시편간의 표면장력에 의한 접촉면이 느린 / 빠른 증발에 의해 입자 증착에 불연속성을 유발하게 된다. 그 결과, 불연속하게 증착되는 광 결정은 실제로 서로 다른 굴절률의 주기적 구조를 형성해 회절격자의 역할을 한다. b)는 이와 유사한 구조를 미세유체 채널을 이용하여 만든 것이다.[16] 웨이퍼의 회전과 모세관 현상을 통해 나노입자들은 미세유체 채널을 따라 이동하게 되고 그 결과 사진 공정을 통해 형성된 채널의 모양대로 FCC구조의 광 결정이 형성된다. 그러나 회절격자를 통한 구조색은 비교적 간편한 공정을 통해 구현될 수 있다는 점에서 장점이 있지만 넓은 시야각을 보장할 수는 없다.

3. Metallic Morpho

현재까지 구조색 구현을 위한 여러 방법의 접근이 이루어지고 있으나 복잡한 공정 방법, 두꺼운 적층 높이, 낮은 시야각 등 여러 가지 문제들이 남아있다. 이에 최근 활발히 연구되고 있는 금속 나노 입자의 플라즈몬 공명을 알아보고, 그림 5와 같은 구조를 통하여 *Morpho* 나비의 구조색을 구현해 보도록 한다.

3.1. 플라즈몬 공명의 나노 입자

금속 나노 입자가 빛을 받으면 전기장에 반응하여 전자가 움직이며 특정 파장대에 플라즈몬 공명을 일으킨다.

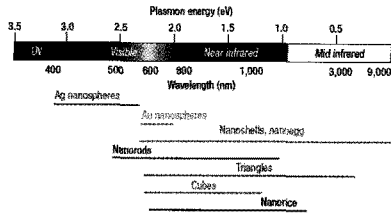


그림 6. Nanoparticle resonances.

나노입자에 속박된 플라즈몬 공명은 유전상수, 입자의 형태, 크기를 비롯한 여러 가지 요인에 영향을 받는데, [17] 그 해석에 있어서 파장에 비하여 매우 작은 나노입자의 경우, 빛의 전기장은 상수로 근사(Quasistatic approximation)한 정전기장으로 가정하면 쉽게 풀 수 있다. 정전기장 라플라스 방정식을 풀고 각 모멘텀 = 1(dipole)을 대입하면 식(1)의 결과를 얻는다.

$$E_{out} = E_0 \hat{x} - \alpha E_0 \left[\frac{\hat{x}}{r^3} - \frac{3\hat{x}}{r^5}(x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}) \right] \quad \dots (1)$$

이 경우 분극률은 식(2)와 같으며 $Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$ 의 조건하에 공명이 일어난다. [18]

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad \dots (2)$$

나노 금속 입자는 앞선 본 조건에 따라 특정 대역의 플라즈몬 공명을 가지게 되며, 산란에 의해 색을 나타낸다. 그림 6은 금속의 물질과 구조에 따른 나노입자공명주파수와 색을 보여준다. [19] 일반적으로 입자의 크기가 커지거나 뾰족한 경우, 그리고 입자 주변물질의 굴절률이 높아져 입자의 실효 크기가 커지는 효과가 발생한 경우 Red-shift하게 된다. 또한 굴절률이 많이 커질수록 Quasistatic 조건을 성립하는 영역을 벗어나고 Multipole이 형성되면서 여러 가지 모드가 발생하며 그 공명대역이 전체적으로 넓어진다.

3.2. Metallic Morpho로 적합한 나노 입자

금속의 종류와 구조를 결정하는데 있어서 고려되어야 할 사항들은 다음과 같다. 첫째, 한 개의 협대역 스펙트럼을 주기 위해 가시광선 영역 내에서 Quasistatic 조건을 만족시키는 크기로 제한되어야 하며, 따라서 dipole mode만을 지원해야 한다. 둘째, 주변물질(host material)의 굴절률이 커짐에 따라 스펙트럼이 넓어지는

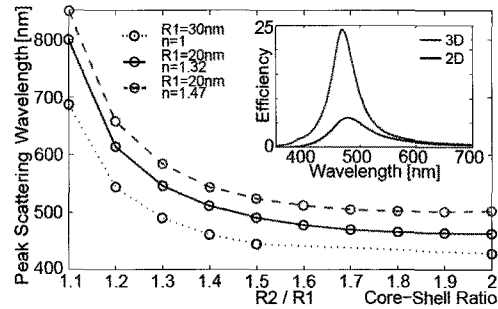


그림 7. Maximum scattering wavelength of SiO₂-Ag nanoshells, as a function of core-shell ratio. Inset: scattering efficiency of (20,34)nm shell for the host matrix of n=1.32.

것을 감안하여 가능한 좁은 밴드 폭을 갖는 금속이 선택되어야 한다. 셋째, 산란 효율을 최대화하기 위해 가시광선 범위에서 $Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$ 를 만족해서 static polarizability가 최대가 되어야 한다. 이상의 조건들을 모두 만족시키는 금속으로 은(Silver)이 있는데, 그 크기는 $R=30\sim 50nm$ 로 제한되며, 굴절률이 공기보다 큰 용액이나 매질 내에서는 크기가 더 작아져야 한다.

매질 내에서 입자의 산란 파장은 용액의 굴절률 증가에 의해 Red-shift되지만, 최대 노란색 영역에 한정된다. 따라서 보통의 구형입자를 사용해도 Morpho나비의 파란색을 구현하는 것에 무리는 없으나, 가시광선 전 영역에 대해서 산란 파장을 조절할 수 있도록 셸 구조를 도입하였다. [20]

그림 7은 나노 셸의 코어-셸 비율과 매질의 굴절률에 따른 최대 산란 파장의 변화를 보여준다. 한편으로, 입자합성 시 입자크기 오차에 의한 영향을 최소화 하고 Morpho나비 파란색 대역의 산란 파장(470nm)을 구현하기 위해서 [R1,R2]=[20,34]nm의 셸을 선택하였다. 따라서 전체 구조는 PET 기판에 셸을 굴절률 1.32의 필름과 함께 증착한 경우로 선택하였다. 그림 7의 삽입도는 이러한 경우 3차원 nano-shell과 2차원 nanocylinder 산란 스펙트럼이다. 3차원 구조의 해석에 시간이 많이 소요되므로, 그에 대응하는 2차원 cylinder를 해석하였다. [21]

3.3. 넓은 시야각

입자 위치의 불규칙성에 따른 시야각 변화를 살펴보기

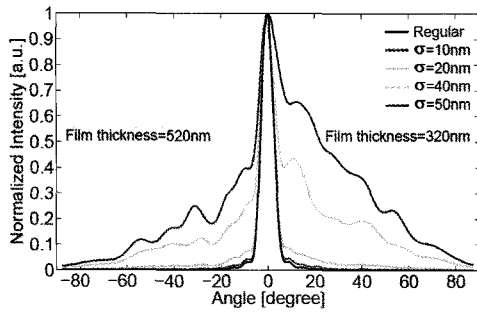
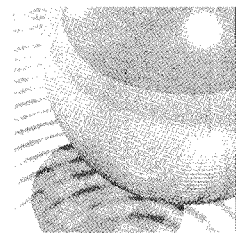


그림 8. Normalized reflection spectra from the metallic-*morpho* thin film, as a function of viewing angle, dispersion σ of particle position randomness, and film thickness t of host matrix.

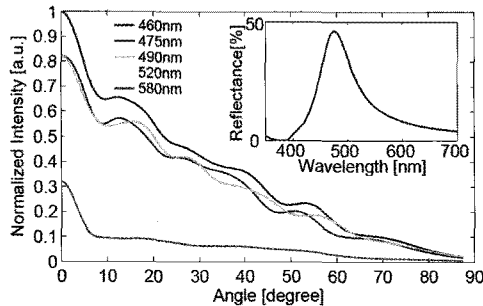


그림 9. Normalized reflection spectra for the final design ($\sigma=50\text{nm}$, $t=320\text{nm}$), as a function of wavelength and viewing angle. Inset shows angle-integrated total reflectance, as a function of wavelength.

위해, 15개의 2차원 실린더 입자를 사용하여 수직으로 입사하는 빛에 대한 반사율에 대해 전사모사(Finite Element Method)를 수행하였다. 입자간의 간격이 좁을 수록 반사율은 높아지지만 입자간의 상호 간섭에 의해 장파장에 대한 반사율이 높아지며 입자 위치의 불규칙성을 확보할 공간이 없어진다. 반대로 입자간의 간격이 넓으면 산란 스펙트럼은 콜로이드 상태의 입자 특성과 같아지지만 반사율은 떨어진다. 이와 같은 상충성을 최적화하여 입자간의 간격은 250nm로 한 이후에 각각의 입자 위치 불규칙정도(분산값)에 대해 여러 번의 계산을 수

행한 후 그 결과를 평균하여 그림 8과 같은 시야각 변화를 얻었다.

규칙적 배열의 경우 수직반사가 강하게 일어나지만 입자의 위치 불규칙성이 증가함에 따라 시야각이 증가하여 표준 편차 50nm의 정규분포를 이룰 때 최대에 도달하였다. 그렇지만 여전히 수직 반사가 큰 것을 볼 수 있었다 (나노입자 적층 필름의 두께 520nm). 필름의 두께만 변화시킨 결과 최대 반사를 보이는 파장에서의 반사율이 주기적으로 증감하는 것을 보아 적층필름의 Fabry-Perot 효과가 수직반사성분에 영향을 주는 것임을 확인할 수 있고, 이에 필름 두께를 320nm로 최적화 하여 시야각을 최대화 하였다.

결과적으로, 구성된 박막의 특성을 살펴보면 그림 9과 같다. 최대 산란 파장인 476nm에서 46%의 반사율을 보이며 73nm의 밴드 폭(FWHM)을 가진다. 또한 $114^\circ \sim 139.5^\circ$ (명암비 1:5 혹은 1:10 기준)에 이르는 넓은 시야각을 가진다. *Morpho*나비의 특성과 비교하면[3], 최대 산란 파장은 460nm에서 16nm red-shift하였으며, 반사율은 55%보다 9% 감소하였다. 그러나 밴드의 폭은 160nm에서 크게 감소하여 파장 선택도가 커졌으며 전체적으로 *Morpho* 나비의 특성과 유사한 것을 알 수 있다.

4. 맺음말

현재 연구되고 있는 구조색의 다양한 예를 살펴보고 그 한계들을 알아보았다. 더불어 플라즈몬 공명 특성을 이용하여 금속 나노 입자를 유연한 기판위에 얇게 적층한 구조를 제시하고 구조색 특성을 살펴보았다. 전산 모사 결과를 통해 *Morpho* 나비의 광학적 특성과 매우 유사함을 확인할 수 있었으며, 리소그래피와 진공 챔버가 필요 없는 공정이라는 점에서 기존의 제작방법과 비교하였을 때 매우 간편하게 대면적 구조를 구현할 수 있을 것으로 예상된다.

참고 문헌

- [1] L. Plattner, "Optical properties of the scales of Morpho rhetenor butterflies", *The Royal Society*, 1, 49-59 (2004)
- [2] M. A. Giraldo, S. Yoshioka, and D. G. Stavenga, "Far Field scattering pattern of differently structured butterfly scales", *J Comp Physiol A*, 194, 201-207 (2008)
- [3] S. Kinoshita, S. Yoshioka, and K. Kawagoe, "Mechanisms of structural color in the Morpho butterfly: cooperation of regularity and irregularity in an iridescent scale", *The Royal Society*, 269, 1417-1421 (2002)
- [4] A. R. Parker, N. Martini, "Structural colour in animals—simple to complex optics", *OLT*, 38, 315-322 (2006)
- [5] D. G. Stavenga¹, S. Stowe, K. Siebke, J. Zeil, and K. Arikawa, "Butterfly wing colours: scale beads make white pierid wings brighter", *The Royal Society*, 271, 1577-1584 (2004)
- [6] T. Wong, B. Robins, T. L. Levendusky, and M. C. Gupta, "Color generation in butterfly wings and fabrication of such structures", *Optics Letters*, 28, 2342-2344 (2003)
- [7] K. Watanabe, T. Hoshino, K. Kanda, Y. Haruyama, and S. Matsui, "Brilliant Blue Observation from a Morpho-Butterfly-Scale Quasi-Structure", *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, L48-L50 (2005)
- [8] T. S. Kustandi, H. Y. Low, J. H. Teng, I. Rodriguez, and R. Yin, "Mimicking Domino-Like Photonic Nanostructures on Butterfly Wings", *small*, 5, 574-578 (2009)
- [9] A. Saito, Y. Miyamura, M. Nakajima, Y. Ishikawa, K. Sogo, Y. Kuwahara, Y. Hiraia, "Reproduction of the Morpho blue by nanocasting lithography", *JVST B*, 24, 3248-3251 (2006)
- [10] A. C. Arsenault, T. J. Clark, G. V. Freymann, L. Cademartiri, R. Sapienza, J. Bertolotti, E. Vekris, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, R. Z. Wang, S. John, D. Wiersma and G. A. Ozin, "From colour fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals", *Nature Materials*, 5, 179-184 (2006)
- [11] G. Walters and I. P. Parkin, "The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications", *J. Mater. Chem.*, 19, 574-590 (2009)
- [12] J. Wang, Y. Wen, H. Ge, Z. Sun, Y. Zheng, Y. Song, and L. Jiang, "Simple fabrication of full color colloidal crystal films with tough mechanical strength", *Macromol Chem and Phys*, 207, 596-604 (2006)
- [13] H. Fudouzi and Y. Xia, "Colloidal Crystals with Tunable Colors and Their Use as Photonic Papers", *Langmuir*, 19, 9653-9660 (2003)
- [14] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, and G. A. Ozin, "Photonic-crystal full-colour displays", *Nature Photonics*, 1, 468-472 (2007)
- [15] Y. Masuda, T. Itoh, M. Itoh, and K. Koumoto, "Self-Assembly Patterning of Colloidal Crystals Constructed from Opal Structure or NaCl Structure", *Langmuir*, 20, 5588-5592 (2004)
- [16] S. Lee, G. Yib and S. Yang, "High-speed fabrication of patterned colloidal photonic structures in centrifugal microfluidic chips", *Lab on a Chip*, 6, 1171-1177 (2006)
- [17] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment", *J. Phys. Chem. B*, 107, 668-677 (2003)
- [18] C. F. Bohren, D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", Wiley, New York (1983)
- [19] S. Lal, S. Link, N. J. Halas, "Nano-optics from sensing to waveguiding", *Nature Photonics*, 1, 641-648 (2007)
- [20] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander, "A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures", *Science*, 302, 419-422 (2003)
- [21] K. Ehrhold, S. Christiansen, and U. Gösele, "Plasmonic Properties of Bimetal Nanoshell Cylinders and Spheres", COMSOL Conference, Hannover (2008)

약 령



박남규

2010.7. - present	Seoul National University, Professor
2001.10. - 2010.1.	Seoul National University, Associate Professor
1997.3. - 2001.9.	Seoul National University, Assistant Professor
1996.7. - 1997.2.	Samsung Electronics, Senior Researcher
1994.9. - 1996.6.	AT&T Bell Laboratory, Postdoctoral Research Fellow
1994	California Institute of Technology, Ph.D. Applied Physics
1988	Brown University, M.S. Physics
1987	Seoul National University, B.S. Physics