

자기조립법에 의한 단분산 콜로이드의 배열

정인우 · 이정민 · 김종현

1. 서론

자기조립 (self-assembly)은 최근 의용·생체, 전자·정보, 광학, 센서 등 나노 크기의 디바이스 (device) 제작을 위한 도구로서 각광을 받으며, 나노 과학 기술 분야의 한 자리를 차지하고 있다. 콜로이드 입자의 자기조립은 마이크로 수준의 규칙적으로 정렬된 구조체를 만들 수 있는 방법으로, 배열될 소재 선택에 있어서 상당한 유연성을 가진 방법이다. 특히 단분산 (monodispersed) 콜로이드의 2차원 또는 3차원적 결정구조 (periodic crystal structure)체는 기능성 코팅제, 무 염료 도료 (dye-free paint) 등에 활용되며, 정렬된 마이크로 또는 나노 기공성의 물질들의 성장을 위한 템플레이트 (template)나, 광 분할 (beam splitter), 광학 필터 (optical filter), 광 결정 (photonic crystal) 등의 광학 소자에 응용이 가능하다.¹⁻⁴

고분자 콜로이드 배열에 관한 연구는 1909년 Perrin에 의해 처음 보고되었다. 그는 아보가드로 수 (Avogadro's number)를 결정하기 위해 고품질 위에 마이크로 크기 이하의 단분산 고분자 콜로이드를 2차원으로 배열하고 입자 크기를 측정하였으며, 이 과정에서 균일하게 정렬된 입자들의 결정을 관찰하였다.⁵ 이 결과는 그 당시 논쟁이 되었던 문제 (물질이 원자와 분자로 구성되어 있다는



정인우

1995 연세대학교 화학공학과 (학사)
 1997 연세대학교 화학공학과 (석사)
 2001 연세대학교 화학공학과 (박사)
 2003 호주 시드니 대학 KCPC
 Post-Doc. Fellowship
 현재 연세대학교 연세나노과학(NT)
 연구센터 연구교수



이정민

2003 연세대학교 화학공학과 (학사)
 현재 연세대학교 화학공학과
 석·박사 통합과정



김종현

1978 연세대학교 화학공학과 (학사)
 1982 연세대학교 화학공학과 (석사)
 1986 미국 Lehigh University
 고분자공학 Ph. D.
 1989 Morton International
 책임연구원
 1998 연세대학교 공과대학 화학공학과
 교수
 현재 연세 나노 특성화 사업단 부단장

2 and 3 Dimensional Arrays of Monodispersed Colloids by Self-Assembly

연세대학교 나노과학기술연구원 (In Woo Cheong, Nanotechnology Research Center, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seodaemun-Ku, Seoul 120-749, Korea)

연세대학교 화학공학과 기능성 초미립자 공정연구실 (Jung Min Lee, and Jung Hyun Kim, Nanosphere Process and Technology Laboratory, Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seodaemun-Ku, Seoul 120-749, Korea) e-mail: jayhkim@yonsei.ac.kr

사실)를 회의론자들에게 납득시키는데 중요한 역할을 하였다.

단분산 콜로이드는 물리 화학에서 원자나 분자의 상평형, 운동성 등을 설명하기 위한 모델로 사용된다. 원자와 콜로이드 사이의 유사성은 결정의 핵 생성 및 성장, 유리 전이 (glass transition) 및 상변화 시 입자간의 상호작용 등을 이해하는데 많은 도움이 되었다. 게다가 콜로이드 결정화를 조절하는 능력은 광학 결정과 같은 진보한 물질을 이끌어 냈다. Alfrey 등은 규칙적으로 정렬된 구조, 또는 큰 결정을 갖는 고분자 입자의 배열이 빛의 Bragg 회절과 그로 인한 무지개 색깔 같은 독특한 광학 특성을 가짐을 보고하였으며,⁶ 정렬된 입자 배열 층의 자발적인 형성의 이유를 전적으로 입자 크기의 확실성에 기인한다고 하였다. 그러나, 콜로이드 분산액 상에서 입자들의 배열과 결정의 형성은 Alfrey의 업적이 발표된지 10년 후에 보고되었다. 그 이후 물에 분산된 콜로이드 결정에 대한 지식들이 상당히 축적되고, 최근 Asher 등에 의해서 열 변성 회절 필름과 같은 복잡한 응용 분야들이 소개되기 시작하였다.⁷

콜로이드 결정 형성에 관련된 구동력 (driving force)과 분산된 액체상에서 콜로이드 결정의 안정성은 여전히 논쟁의 여지가 있다. Distler와 Kanig는 거대 결정 형성에 관한 입자 사이의 강한 반발력의 중요성을 지적하였으며,⁸ 비슷한 결과가 후에 Ottewill 등에 의해서 발표되었다.⁹ Pieranski 등은 하전된 입자를 이용하여, 입자 지름과 유사한 매끄러운 두 유리판 사이에 갇혀 있는 입자들에 대한 연구를 수행하였으며, 3차원 결정 내에 존재하는 입자들 간의 2차원적인 정전기적 상호 작용이 지배적인 역할을 한다고 보고하였다.¹⁰⁻¹³

최근에 몇몇 연구자들은 질서도가 높은 입자 배열을 얻을 수 있는 공정과 우수한 광학 특성을 가진 물질을 제조하는데 새로운 시도를 하였다. 이러한 시도를 통해 좋은 결과들이 얻어졌으나, 좁은 배열 규모, 결정격자 결함 (defect), 재현성 부족, 복잡한 제작 공정, 많은 시간과 노력 등 여러 가지 문제가 제기되었다. 본 논문에서는 최근 활발히 연구되고 있는 단분산 콜로이드의 배열 방법 및 특성을 고찰하고, 결정 형성 메커니즘에 영향을 미치는 몇 가지 인자들에 대해 제시하고자 하였다. 최근 나노리소그래피 (nano-lithography)공정을 이용한 콜로이드의 배열에 대한 연구도 많이 되어 있

나, 본 논문에서는 자기조립에 의한 배열에 대해서만 다루기로 한다. 자기조립에 의한 콜로이드 결정격자에 대한 연구는 나노 및 마이크로 규모의 구동력과 자기조립에 대한 기본적 이해와, 넓은 규모의 무결점의 결정격자의 제작을 위한 기초적인 정보가 될 것으로 기대된다.

2. 2차원적 결정화

단분산 콜로이드는 여러 가지 방법을 통해 고체 및 액체 상의 지지체 (substrate) 위에 2차원적으로 자기조립될 수 있다. **그림 1**에 콜로이드의 2차원 자기조립에 관한 세 가지 모식도를 나타내었다. **그림 1** (A)의 2차원 콜로이드 배열은 공기-액체 계면에서 형성되기 시작하여, 결과적으로 고체 기질의 표면 위에 고착된다. 대개 알코올을 분산액에 첨가하여, 입자들이 공기-액체 계면 위로 퍼진 후에

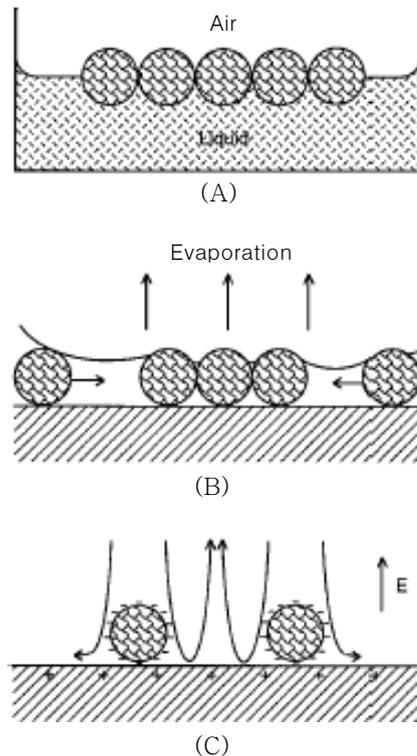


그림 1. 단분산 콜로이드의 2차원적 육모꼴 (hexagonal) 배열에 관한 개략도; (A) 긴 범위의 인력작용에 의한 공기-액체 계면에서의 배열; (B) 고체 기질 위에 퍼진 얇은 액체의 삼투압 인력에 의한 배열; (C) 고체 전극의 표면의 전기영동 퇴적에 의한 배열.⁸⁹

액체의 표면 안에 부분적으로 담가지도록 유도한다.^{14,15} 계면에서 2차원적 결정 형성의 구동력은 콜로이드 입자간의 강한 상호 인력이다. Kondo 등은 실리카 콜로이드가 액체 표면에 잠긴 정도를 조절함으로써 비교적 큰 면적의 2차원 배열을 제조하였다.¹⁶ Deckman 등은 **그림 1** (A) 방법에 Langmuir-Blodgett(LB) 필름 기술을 적용하여, 수 센티미터 제곱의 넓은 지역에 다결정성의 2차원 배열을 얻을 수 있었다. 최근에 Burmeister 등은 다양한 형태의 기질 위에 잘 정렬된 2차원 배열을 형성할 수 있는 유사한 기술을 제시하였다.¹⁷⁻²⁰

그림 1 (B)의 방법은 Nagayama 등에 의해서 주로 연구되었다.²¹⁻²⁶ 그는 평평한 기질 위에 얇은 액체 필름 안에 육모폴(hexagonal)의 2차원 배열을 조직하기 위해 콜로이드 입자간의 모세관 인력(capillary force)을 사용하였다. 콜로이드 분산액이 천천히 제어된 조건 하에서 증발할 때, 이 콜로이드들은 촘촘히 쌓인 육모폴의 결정에 자기조립된다. 액체 층의 두께가 콜로이드의 지름에 근접할 때, 중심핵(nuclei center)-많은 콜로이드 입자들로 구성된 단결정-이 먼저 형성된다는 것을 알아냈다. 비교적 큰 도메인(domain) 크기의 매우 잘 정렬된 배열을 만들기 위해서 실리콘 웨이퍼나 유리 슬라이드와 같이 평평하고 화학적으로 균질한 표면이 사용되어야 하며, 세척 및 보관에 상당한 주의를 요한다. Lazalov 등은 2차원 결정 형성 시 기질로서 perfluorinated oil이나 수은 같은 액체를 사용하였다.²⁷ 최근에 Colvin 등은 특정한 방향으로 제어된 수의 층을 갖는 3차원 오팔 격자를 형성하는데 **그림 1** (B) 방법의 유효성을 제시하였다.²⁸ 일정한 두께의 층을 얻기 위해서는 분산액의 고체 기질의 표면에 대한 젖음성(wettability), 콜로이드와 기질 사이에 정전기적 반발력(electrostatic repulsion) 등이 중요하게 작용한다. 많은 경우에 젖음성은 콜로이드 분산액에 계면활성제를 첨가하거나 단순히 기질에 얇은 계면활성제 층을 미리 입힘으로써 개선될 수 있다. Van Duyne 등은 이 기술을 이용하여, 단분산 콜로이드로부터 단층(monolayer) 그리고 2중층(bilayer) 구조를 형성하였다.²⁹ Deckman 등은 계면활성제가 기질 위에 잔류 물질을 형성하여 정렬된 지역의 도메인 크기가 감소한다고 발표하였다(콜로이드 입자의 크기가 50 nm 보다 작을 때, 배열이 쉽게 일어나지 않는다).³⁰ 다중층(multilayer)은 비교적 높은 고형분 농도와 낮은

스핀(spin) 속도에서 얻어질 수 있다. 그러나 많은 결점(defect)들이 이 조건 하에서 발생한다.

그림 1 (C)의 방법은 대개 전기영동 적층(electrophoretic deposition)이라고도 하며,³¹⁻³⁵ 이 방법에서, 콜로이드 입자들은 indium tin oxide (ITO)-coated 전자현미경 커버 글라스 같은 평행한 두 고체 전극 사이에 적층된다. 일정한 전기장(50~100 V/cm)에서 무작위로 양극에 퇴적된 콜로이드 입자들은 안정한 2차원의 육모폴의 배열을 형성하기 위하여 서로를 향하여 이동하며, 이것은 입자간 긴 영역의 인력이 적용된 전기장과 용액을 통하여 흐르는 이온에 의해서 유도되는 전기역학적 흐름에 의해서 야기된다고 제안되었다.³²⁻³⁵ 이 방법은 마이크로미터 크기의 실리카 콜로이드나 고분자 라텍스 뿐만^{32,33} 아니라 수 나노 크기의 Au 콜로이드 등³⁶ 다양한 콜로이드에서 적용되었다. 최근에 Lopez 등은 이 방법을 이용하여, 실리카 콜로이드로부터 3차원의 오팔 구조를 형성하였다.³⁷ 현 연구 단계에서 앞에서 언급한 방법들은 비교적 작은 도메인들의 콜로이드 배열에 사용되고, 큰 단결정의 경우 약 10,000개 정도의 콜로이드 입자를 포함하는 것으로 보고되었다.²⁷

2.1 물-공기 계면에서의 2차원 결정화

단분산 폴리스티렌(polystyrene) 입자를 수평의 유리 기질 위에 2차원적으로 배열하는 연구는 오랜 역사를 가지고 있다.³⁸⁻⁴⁰ 배열을 지배하는 주된 인자는 입자 주위에 형성된 메니스커스(meniscus)로 인한 모세관 인력과 정렬된 지역을 향한 입자들의 대류 이동이다.²³ 분산액의 부피와 농도는 배열 층의 두께에 따라 달라지며, 물의 증발 속도를 제어함으로써 잘 정렬된 단층이나 다층으로 구성된 결정을 얻을 수 있다. 콜로이드 입자를 포함하는 수층의 두께가 대략적으로 입자 지름과 같아질 때 배열이 시작되며, 전해질 농도, 입자의 전하 및 농도를 변화시킴으로써 생기는 정전기적 반발력 또는 Van der Waals 힘은 2차원 결정 형성에 별 영향을 미치지 않는 것으로 보고되었다.²²

입자가 배열되는 과정은 다음과 같다. 처음 유리 표면에서의 콜로이드 입자의 농도는 비교적 낮으나, 물이 증발함에 따라 유리 표면에 가까운 근처의 입자 농도는 입자의 침전 때문에 벌크(bulk)상보다 높아진다. 층이 얇아지면서 입자들은 점점 가까워 지고 서로 충돌하기도 하나, 유리 표면에서 비가역적인 콜로이드 집합체의 형성은 이루어

지지 않는다 (**그림 2 (A)**). 층의 두께가 얇아지면 서 셀의 중앙에 계면간의 빛의 간섭에 의해 반사된 단일파장의 뉴턴 고리 (Newton ring)가 나타난다. 특정 시간 후 두께가 입자 지름에 가까운 평평하고 평행한 젖은 필름이 형성되나, 여전히 층 안의 콜로이드 입자들은 계속해서 브라운 운동을 하고 있으며, 때로 필름의 두께가 입자의 지름보다 낮아지게 되는 부분이 생기는데 이런 부분의 주변에서 나타나는 뉴턴 고리로부터 수상의 메니스커스가 형성되고, 실제적으로 이 주변의 입자들의 윗부분은 수상 위로 나오게 된다. 이 경우 입자들은 어떤 운동도 하지 않으며, 고리 모양의 입자들이 뿔뿔하게 쌓여있는 좁은 지역이 유리 기질의 중앙에 걸쳐 형

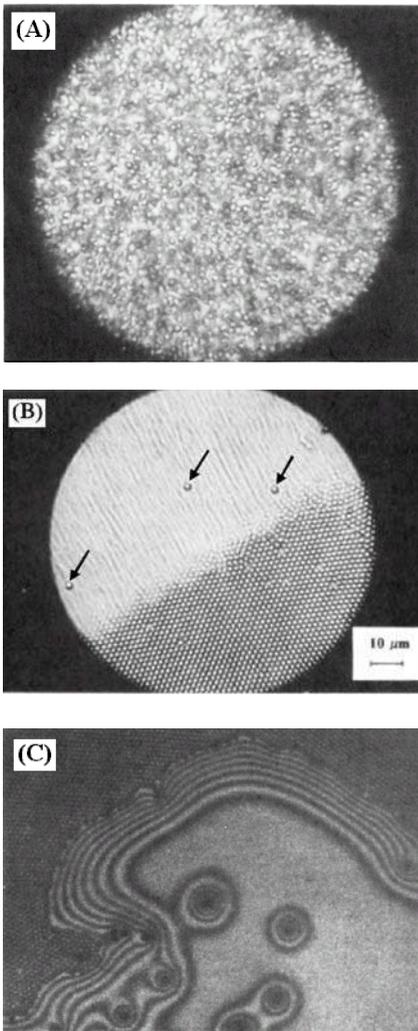


그림 1. 단분산 콜로이드 분산액이 유리.

성된다. 이것이 잘 정렬된 배열 성장의 시작이다. 정렬된 지역은 더 두껍고 약간 오목 (concave)한 메니스커스에 의해서 둘러싸여 있다. 메니스커스 지역에 위치한 입자들은 결정화된 지역으로 이동하기 시작하고, 결정의 경계에 닿자 마자 입자들은 정렬된 상 안으로 섞인다 (**그림 2 (B)**). 대개 입자들은 육모꼴의 도메인에 배열되며, 이러한 도메인은 시간이 지나면서 기질의 중앙에서부터 고리 벽을 향해 진행한다. 이때 어떤 입자들은 정렬된 지역에 닿기도 전에 유리 표면에 비가역적으로 고착된다 (**그림 2 (B)의 화살표**). 일정 시간 후 고착된 입자들은 성장하는 정렬된 단층에 포함되나, 2차원의 결정에 결점을 야기한다.

단결정의 형성 시 또 하나의 결점 요인은 “호수” 층의 형성으로, 단결정이 오목하게 형성되면서 입자가 없는 수층을 둘러싸는 경우이다.²² 간섭 가장자리 (interface fringes)는 호수의 기슭 근처에서 관찰되며, 이것은 가장자리가 오목한 것을 보여준다 (**그림 2 (C)**). 수층의 두께는 입자 단층에 접근할수록 증가하며, 2차원 단결정의 반지름이 약 3~4 mm가 되면, 단층에서 2중층으로의 변화를 관찰할 수 있다 (**그림 3**). **그림 3**을 통해 잘 정렬된 상의 경계에 닿아있는 입자들의 부분이 첫 번째 층을 넘어서 떠오르고 첫 번째 층위에 두 번째 층을 형성하는 것을 볼 수 있다. 특이한 점은 대개 육모꼴의 단층과 2중층 사이의 경계에는 정방 격자 (square lattice) 형태로 배열된 2중층의 작은 도메인이 존재한다는 점이다.

Kralchevsky 등에 의해서 이론적으로 보였듯이, 구형의 입자들이 부분적으로 액체 필름 층에 잠길

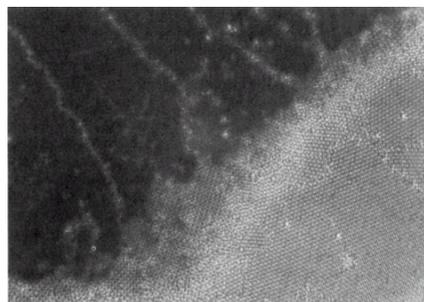


그림 3. 단분산 폴리스티렌 콜로이드 배열이 단층 (monolayer: 밝은 부분)에서 2중층 (bilayer: 어두운 부분)으로 변화하는 경계면에 대한 광학 현미경 사진; 경계면에는 작은 정방격자 (square lattice)형의 2중층 도메인들이 존재한다.²²

때 액체-기체 계면의 변형은 강하고 긴 범위의 입자간 모세관 힘을 야기한다.⁴¹⁻⁴³ 그 힘의 물리적 특성을 도식화하면 다음과 같다. 두 입자의 반지름을 R 이라 하고 부분적으로 액체 층에 담기고 그 액체 층의 두께는 두 입자 사이의 거리가 멀 때 상수 값 l_0 에 근접한다 (그림 4). 입자간 거리 L 은 $2S$ 로 나타낼 수 있으며, α 는 입자젖음성, ψ_c 는 메니스커스 기울기의 평균 각, σ 는 액체의 표면 장력을 나타낸다. 입자간 내부 (inner region)의 평균 필름 두께는 외부 (outer region)보다 항상 두꺼워, 외부와 내부의 ψ_c 값의 차에 의해 입자의 이동 방향이 중심 방향으로 결정된다.²²이 때 작용하는 작용력은 정수압 (hydrostatic pressure)과 계면 장력을 유발하는 유체의 젖음 각 변화에 따른 표면력 효과 (surface force effect)로 요약된다. 모세관 현상에 의한 인력은 다음의 식에 의해 유추될 수 있다.⁴²

$$F_x = 2\pi\sigma r_c (\sin^2 \psi_c) (l/L) \quad (1)$$

$$(r_c \ll L \ll (\sigma/(\Delta\rho(g))^{1/2}))$$

여기서, r_c 는 입자 표면의 액체-입자-공기 접촉면에서 반지름, g 는 중력 가속도, $\Delta\rho$ 는 액체와 기체 상간의 밀도 차를 나타낸다. 접촉면에서의 모세관 인력은 완전히 잠긴 계면에서의 모세관 현상 (floatation capillary force)에 비해 몇 배나 큰 것으로 알려져 있다.⁴³⁻⁴⁵

일단 결정의 중심이 형성되면, 입자들이 그 중심을 향해 이동하기 시작하며 모세관 힘의 수평 성분이 구동력이 된다. 움직이는 입자는 완전히 액체 층에 잠기므로, 강한 모세관 힘에 영향을 받지 않는

다. 모세관 힘만으로 2중층의 형성이 설명될 수 없는데, 이것은 층 바닥에 있는 입자들은 모두 물에 잠겨있기 때문이다. 이들 입자의 운동은 입자들이 정렬된 상을 향한 물의 대류성 (convective) 흐름을 야기한다고 제안되었다. 물이 증발함에 따라 액체 층의 두께가 점차 감소하는데, 두께가 입자 지름보다 클 때까지는 일정하게 감소한다. 결정화된 지역에서 물의 증발은 입자의 친수성 (hydrophilicity)에 영향을 받는다. 입자 사이의 오목한 메니스커스에서의 물의 증발은 곡부적인 곡률 (curvature)을 증가시키게 되므로, 빨아올리는 곡부 모세관 압력이 증가되어 두꺼운 층 부분으로부터의 강한 물의 유입을 야기한다.²² 대류성 흐름은 분산된 입자들을 이미 형성된 결정을 향해 이동시키며, 새로 온 입자들은 도메인에 닿은 채로 남아 물의 유체역학적 압력에 의해 눌리고 모세 인력에 의해서 포획된다.

자기조립되는 입자 배열 기술에서 결정을 형성하는 공정을 제어하기란 상당히 어려운 과제이다. 특별히 크고 넓은 범위에서 입자 배열을 성장시키는 것은 여전히 연구되어야 할 과제로 남아있다. 최근 Nagayama 등은 중심 핵 생성과 입자 배열 층의 성장 제어를 위해, 모세관 압력을 변화시킴으로써 입자가 빈 표면, 단층 및 2중층 결정을 형성시켰다.⁴⁶ 그러나, 모세관 압력이 메니스커스의 기울기와 접촉 층의 물 증발 속도에 모두 영향을 미치기 때문에 이를 제어하는 메커니즘은 아직 잘 설명되지 않고 있다. 메니스커스의 기울기를 변화시켜 단층에서부터 다층까지의 결정 형성을 제어하는 방법으로 제안되었지만, 단지 비교적 작은 셀에만 적용 가능하였다. 그는 결정 형성 공정의 제어, 큰 크기의 결정을 위해, 수직으로 분산액에 담긴 기질의 높이를 조절하여 선형적이며 연속적인 결정의 형성을 시도하였으며, 습도, 온도 그리고 입자 부피 분율 같은 환경 조건을 변화시킴으로써 배열 속도의 가속과 감속을 제어하였다. 여기서 기질은 성장하는 결정의 속도와 같은 속도로 올려진다 (분산액과 반대 방향). 결정을 이끄는 모서리의 상대적인 위치를 제어한다는 생각은 큰 크기의 균질의 입자 배열을 생산하는 중요한 기술이다. 기질을 끌어올리는 속도가 입자의 배열 형성 속도와 같다면 이 결정은 연속적으로 특정 크기까지 형성될 수 있다. 그림 5에 벌크 현탁액으로부터 결정이 형성되는 기질 주변의 단층 입자의 배열 속도와 기질의 이동 속도

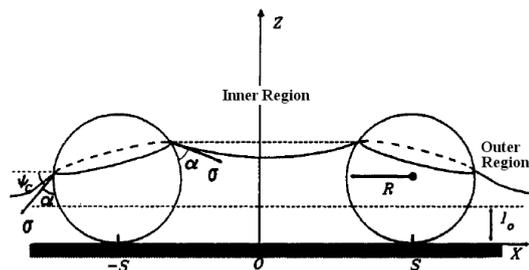


그림 4. 수평의 고체 기질 위의 액체 층에 부분적으로 잠겨있는 두 입자. 액체-기체 계면에서의 메니스커스의 변형은 입자 간의 인력을 증가시킨다.²²

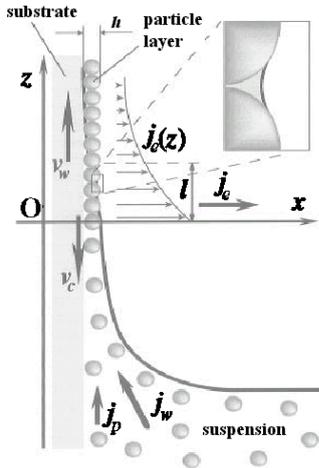


그림 5. 현탁액으로부터 끌어올려지는 기질 위에서 성장하는 단층의 입자 배열의 근처에서의 입자와 물의 흐름.²³

등을 도식적으로 나타내었다. 여기서 v_w 는 기질이 들어올려지는 속도이고 v_c 는 배열이 성장하는 속도이다. j_w 는 물의 유입 흐름 (flux)을 j_p 는 입자 유입 흐름, j_e 는 물 증발 흐름, h 는 배열의 두께를 각각 나타낸다.

2.2 템플레이트를 이용한 2차원 결정화

Laurence 등은 양이온으로 하전된 계면활성제 혼합물의 베시클 (vesicle)에 음이온성 콜로이드를 흡착시킬 때, 견고한 2차원의 결정이 형성됨을 발견하였으며, 콜로이드와 계면활성제의 정전기적 상호작용을 통한 자기조립의 새로운 기법을 소개하였다.⁴⁷ 쿨롱의 상호 작용력 (Coulombic interaction force)은 계면활성제에 의해서 형성된 베시클의 표면 위에 입자가 자기제한적 흡착 (self-limited adsorption)이 되도록 유도하며, 흡착된 입자들은 베시클 표면에 배열되어 있으나 유동성의 입자 무리 (raft)를 형성한다. 베시클은 임계 미셀 농도 (critical micelle concentration, CMC)가 유사한 양이온성의 didodecyl dimethyl ammonium bromide (DDAB)와 비이온성의 polyoxyethylene *p*-*tert*-octyl phenol (Triton X-100, 또는 TX)로 구성된다. 임계 미셀 농도 이상에서 DDAB는 홀로 2중층 베시클로 배열되며,⁴⁸ TX는 단독 미셀을 형성한다.⁴⁹ 베시클로부터 형성된 결정들은 항상 2차원이며, 수백의 입자로 구성되어 있고, 빈 공간이나 난알 형태의 결함을 갖고 있다. 결정들은 샘플이 희석될 때 파괴되지 않을 만큼 견고한 결정을 형성한다 (그림 6).

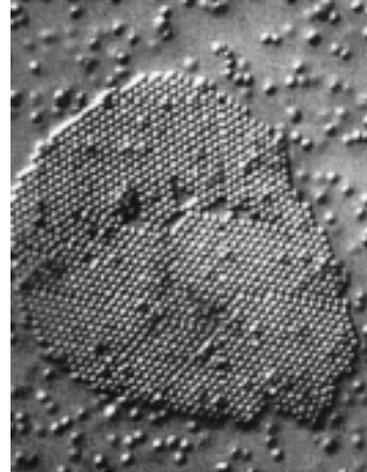


그림 6. 반대 전하를 띤 베시클과 콜로이드 입자들의 상호작용에 의해서 형성된 2차원 콜로이드 결정.⁴⁷

결정이 형성될 때 계면활성제의 총 전하는 입자의 총 표면 전하보다 항상 크다. 결정 안의 입자들은 완전히 계면활성제로 싸여있다. 많은 고립된 입자들과 2~3개의 입자들의 작은 집합체가 있다. 게다가 그림 7의 (A), (B)에서 보는 것과 같이 몇몇의 큰 베시클은 부분적으로 단층 입자로 쌓여있다. 전형적으로 입자에 의해서 덮인 베시클의 표면적은 반 이하였으며, 일단 입자가 어느 정도 흡착되고 나면 베시클의 빈 표면에 더 이상 입자가 흡착되거나 탈착되지 않았다.⁴⁷ 즉 흡착 정도가 스스로 제어된다. 이는 입자들 사이에 약한 인력 작용이 존재한다는 것을 보여준다. 베시클을 통한 콜로이드의 2차원적 배열은 주로 열에너지에 의존하며, 이 에너지는 입자들이 잘 정렬된 결정 형성을 위한 적절한 위치로 이동하도록 유도한다. 열적 (thermal)으로 유도된 자기배열에서 강한 상호 작용력은 정렬된 2차원 결정을 얻는데 효과적이지 못하다. 예를 들어 하전된 콜로이드가 반대 전하의 계면활성제와 혼합되었을 때, 계면활성제가 입자들을 싸기 때문에 혼합물은 전형적으로 불안정해지고 무질서한 작은 집합체를 형성한다.⁵⁰ 이 공정은 그들의 표면 전하를 상쇄시키고 입자 간에 강한 인력을 야기한다. 이런 가능성 때문에 입자와 반대로 하전된 계면활성제 혼합물에 관한 연구가 거의 보고되지 않았다. 계면활성제는 자기조립될 수 있으며, 이 구조체와 반대의 전하로 하전된 콜로이드와의 상호작용에 대한 가능성은 무질서-집합체 시나리오 (disordered-aggregate scenario)에서 무시되었다.

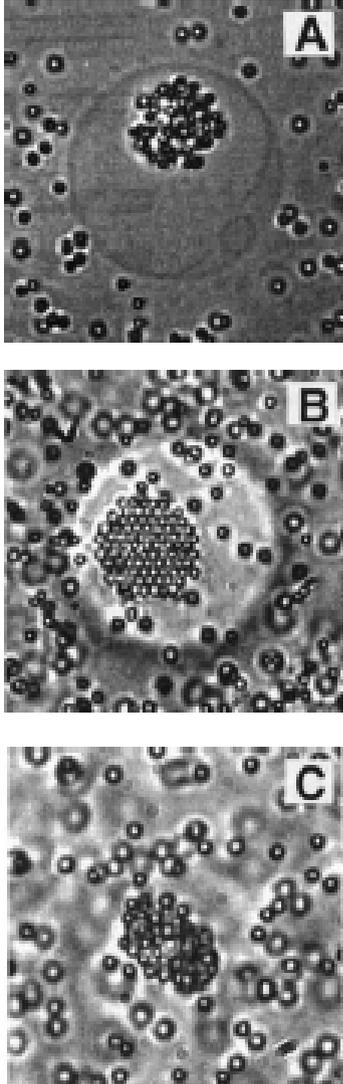


그림 7. (A) 무질서한, (B) 보다 정렬된 입자들의 집적의 사진에서 외곽선처럼 보이는 팽팽한 베시클의 표면에 흡착되었다. 배열된 입자들의 브라운 운동이 주변 입자들에 의해 어느 정도 제한을 받는다. (C) 늘어진 베시클이 입자에 의해 둘러 싸여 있다.⁴⁷

3. 3차원 결정화

3차원의 결정 형성은 2차원에 비해 다양한 종류의 결함이 존재하기 때문에, 결정 형성 과정을 제어하기란 매우 어려운 일이다. 이에 대한 몇 가지 연구사례가 있는데, 대표적으로 Manoharan의 연구를 들 수 있다. 그는 아령, 삼각형, 사면체, 삼각 피라미드 그리고 팔면체 등의 단분산성의 콜로이드

입자로 구성된 복잡한 구조체를 O/W (oil in water) 에멀전으로부터 얻었다.⁵¹ 콜로이드가 기름과 수상에서 모두 안정해야 함은 필수적이며, 완전히 건조된 후에 배열되기 시작한다. 완전히 건조된 후, 결정은 Van der Waals 힘에 의하여 그 형태가 유지된다. 입자들이 가장 밀접하게 배열할 수 있는 방법이 3차원의 육모꼴의 층을 이루는 것이다. 게다가 외부의 제한이 입자들의 퇴적에 영향을 준다. 예를 들면 특정한 두 개의 벽 (wall) 사이에 콜로이드 입자의 배열은 프리즘 (prism)형의 구조체가 된다 (**그림 8**).

상기한 구조체의 형성 시 결정 부피의 최소화나 입자간 존재하는 에너지의 최적화 등과 같은 제한 조건이 영향을 줄 수도 있으나, 관찰된 구조체를 얻는데 어떠한 정확한 제한 조건은 없으며 단지 입자간 건조되는 액체의 총 표면적을 최소화하는 것이 가장 주요한 인자라고 보고되었다.⁵¹ 전해질 농도를 바꾸거나 외부 전기장을 적용함으로써 콜로이드간 상호작용은 더 잘 조절될 수 있으며, 여러 가지 결정 구조의 형성이 가능해진다. 예를 들어, 만약 콜로이드가 다이아몬드 격자를 갖는 결정을 형성할 수 있다면 가시광선 스펙트럼에서 밴드 갭을 갖는 3차원 광학 결정을 만드는 일이 매우 쉬워질 것이다.⁵² Manoharan의 연구 결과는 보다 복잡한 콜로이드 분자들의 선택적인 거동에 대한 정보를 제공하나, 오일상과 수상 모두에서 콜로이드 안정성을 요구하기 때문에 그의 방법을 다른 조성을 갖는

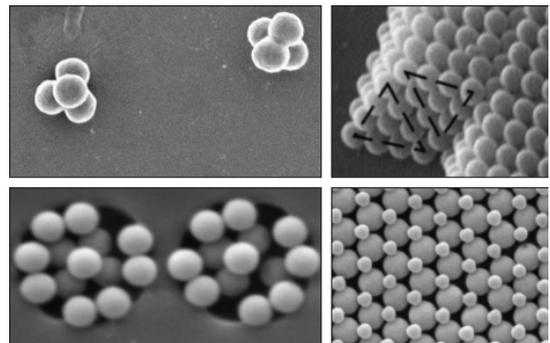


그림 8. 다른 제한 조건에서의 입자 퇴적; (왼쪽 위) 사면체의 사면체 클러스터들은 에멀전 방울에 닿아있는 건조되는 입자에 의해서 형; (오른쪽 위) 두 벽사이에 입자들이 쌓임으로써 야기되는 프리즘 상; (왼쪽 아래) 고분자 층의 구멍은 입자들이 모이는 용기로서 작용; (오른쪽 아래) 큰 입자들 위에 작은 입자들의 규칙적인 배열은 층겹침 방식으로 건조되면서 생성.³⁰

콜로이드에 까지 확장하는 것은 쉽지 않을 것이다.

3.1 1원 (unitary) 콜로이드의 3차원 결정화

단분산 콜로이드의 결정은 많은 영역에서 유용하게 이용될 수 있다. 예를 들어 2차원 결정은 마이크로 렌즈의 배열과⁵³ 마이크로 리소그래피의 물리적 마스크 (mask)로,^{18, 20, 54-56} 3차원 배열은 높은 강도의 세라믹을 생산하는 전구체,⁵⁷ 다공성 실리카 막을 형성하는 템플레이트,⁵⁸ 광학 밴드 갭 구조체 등으로⁵⁹ 사용된다. 메조 스케일 (meso-scale) 입자를 배열하는 수 많은 방법이 소개되었으나, 그 중에 단지 두 개 정도만이 광학 도구를 제조하는데 유용한 $1000 \mu\text{m}^3$ 정도의 크기를 갖는 결정 배열을 형성할 수 있다.⁶⁰⁻⁶⁸ 첫 번째 방법은 침전 (sedimentation)에 기초한 방법이고, 두 번째는 전해질이 없는 적절한 용매에서 하전된 입자들의 정전기적 상호작용에 근거한 방법이다.^{65,66} 침전에 기초한 방법은 매우 느려서 결정을 생산하는데 수 일에서 몇 주일까지 걸리며, 충수를 제어하거나 표면 위상 (surface topology) 조절이 불가능하다.⁶²⁻⁶⁴ 정전기적 상호작용에 기초한 방법 또한 상대적으로 느린 공정이다. 이 방법은 입자의 표면에서의 전하의 밀도나 입자의 농도, 분산 용매의 자유 전해질 농도 그리고 온도와 같은 매우 엄격한 실험조건을 필요로 한다. 대표적으로 Younan Xia 등에 의해서 연구된 방법을 들 수 있다.⁶⁹ 그의 연구에서 단층에서부터 적어도 50층까지의 잘 제어된 큰 영역 ($\sim 1 \text{ cm}^2$)의 결정 격자를 빠르게 형성할 수 있는 간단하고 실용적인 방법을 설명이 제시되었다. **그림 9**는 개략적인 공정 과정을 보여준다.⁷⁰

단분산 폴리스티렌 입자의 분산액이 셀 안으로 주입된 후에 유리 튜브를 통하여 용매가 채널을 통하여 흐를 수 있도록 압력이 가해진다. 입자들은 셀의 바닥에 축적되고 연속적인 초음파 분해와 함께 뿔뿔이 쌓인 격자 안으로 배열된다.⁷¹ 분산액이 거의 유리 튜브로부터 사라질 때 셀은 남아 있는 용매를 증발시키기 위해 오븐에서 65°C 에서 6시간 동안 방치된다. 주의하여 상부 기질을 제거하면 결정 배열은 하부 기질 위에 남게 된다. 결정 형성 시 자외선 (UV) 또는 열개시 (thermal initiation)에 의해 가교 (cross-linking)되는 프리폴리머 (pre-polymer)를 주입함으로써 지지체 (기질) 없이 형태가 유지되는 결정의 제조가 가능하다.⁷²

그림 10은 $\sim 0.5 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 영역의 두께가 12 μm 인 셀 안에 배열된 폴리스티렌 입자의 3차원 결

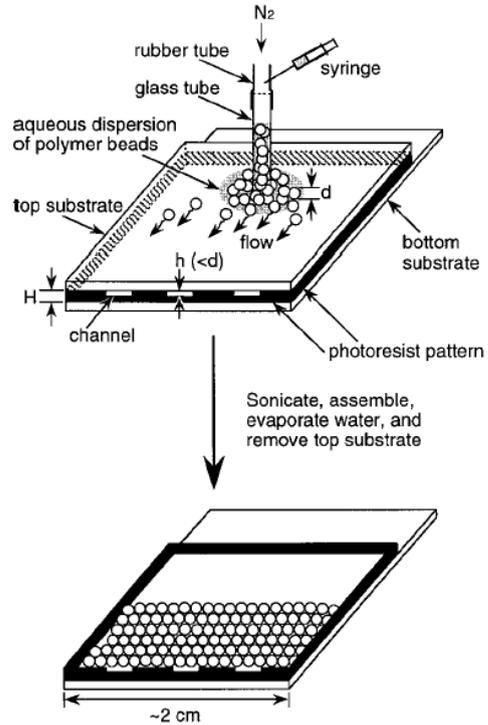


그림 9. 폴리스티렌의 분산액을 실린지를 이용하여, 고무 튜브를 통해 셀 안으로 주입한다. 고분자 입자들의 퇴적 속도는 질소의 압력이 증가할수록 증가한다.⁶⁹

정의 전자현미경 사진이다. 결정의 갈라짐은 온도를 올릴 때 건조되는 샘플에서 만들어지며,⁷³ 심각한 결점은 꼭대기 기질이 제거될 때 최고 층의 표면에서 주로 발생된다. 이 형태의 결정의 밀도는 기질의 표면을 입자에 붙지 않게 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 증기로 처리하여 줄일 수 있다.⁷⁴ 여기서 제시된 공정은 비교적 넓은 영역에서 단순하고도 쉽게 층의 두께를 제어할 수 있다는 장점을 가진다. 모든 배열은 육각형 대칭을 갖고 있으며, 점 모양의 결합은 배치에 있어서 근접한 층들이 무작위 퇴적보다는 정육면체로 뿔뿔하게 쌓인 것이라는 것을 나타낸다 (**그림 10** (A, B)).

그림 11은 입자 크기 및 셀 두께에 따라서 결정층의 수가 조절됨을 보여준다. 폴리스티렌 입자들은 기질의 표면에 수직방향으로 25층보다 더 많이 확장하는 cubic-close-packed (ccp) 구조를 형성하는 것으로 두 기질의 표면에 평행한 면을 갖는 face-centered-cubic (fcc) 격자와 같은 구조라 할 수 있다.⁷⁵ 셀에 바로 배열될 수 있는 입자의 지름 d 는 채널의 깊이 h_{min} 에 의해서 결정된다. 즉, d 는 h 보

다 커야만 한다. 얻을 수 있는 채널의 최소 높이 h_{min} 는 포토 레지스터의 두께 (셀 두께) H 에 의존한다. 포토 레지스터의 두께가 $10\ \mu\text{m}$ 보다 두꺼울 때, $400\ \text{nm}$ 보다 작은 깊이를 갖는 채널 형성이 어려움에도 불구하고 크기가 감소되는 고분자 입자의

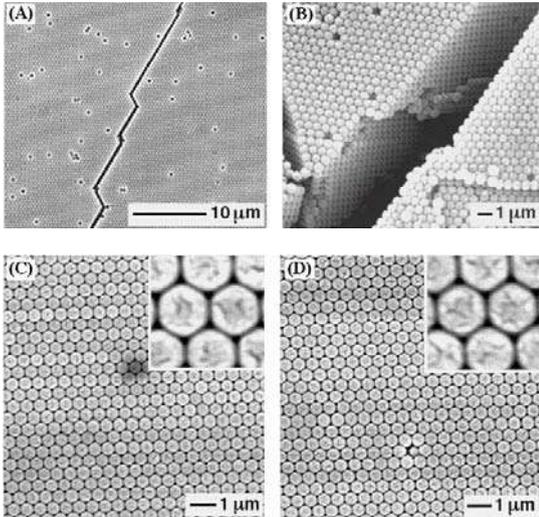


그림 10. $0.48\ \mu\text{m}$ 크기의 폴리스티렌 입자를 두께가 $12\ \mu\text{m}$ 인 셀 안에 배열한 3차원 결정의 전자현미경 사진; (A) 위에서 본 결정 모양; (B) 선 결합에 대한 확대 사진; (C, D) 결정의 최상 및 최하층에 대한 사진.⁶⁹

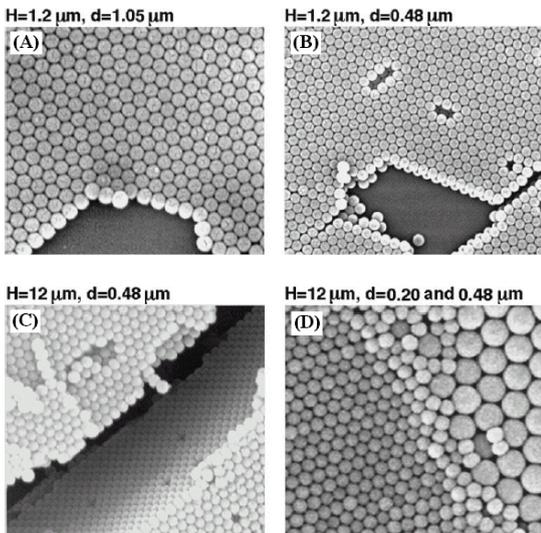


그림 11. 입자 크기(d) 및 셀 두께(H)에 따른 배열 사진; (A) 단층; (B) 2중층; (C) 약 25개의 층으로 구성된 다층; (D) 두 가지의 크기를 가진 입자를 이용하여 배열된 층의 경계면.⁶⁹

분산액을 주입함으로써 $400\ \text{nm}$ 보다 작은 지름을 갖는 고분자 입자로부터 다중층의 배열을 형성할 수 있다 (**그림 11** (D)). 다시 말해, 큰 고분자 입자의 배열된 구조는 후에 주입될 작은 입자들의 축적 및 배열을 위한 방벽을 제공한다. $12\ \mu\text{m}$ 두께와 $2\ \text{cm}$ 넓은 셀에 대하여 2.8 , 0.48 , 그리고 $0.20\ \mu\text{m}$ 의 폴리스티렌 입자의 퇴적 속도는 ~ 5 , ~ 0.1 , $\sim 0.05\ \text{mm/h}$ 이다.⁶⁹

3.2 2원 (binary) 콜로이드의 3차원 결정화

마이크로미터 이하의 혼합물이나 두 가지 크기의 콜로이드 입자는 2차원이나⁷⁶ 3차원의⁷⁷⁻⁸⁰ 2원 (binary) 결정으로 자기조립될 수 있다.⁸¹ 큰 입자 (L)와 작은 입자 (S)의 2원 콜로이드 결정은 자연계에서 먼저 발견되었다.⁸² 두 가지 형태의 구조물 LS_2 (AlB_2)와 LS_{13} (NaZn_{13})이 브라질 오팔에서 발견되었으며, 후에 2원 결정은 전하로 안정화된 폴리스티렌 (PS)과⁷⁸ 딱딱한 구형의 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)⁷⁹ 현탁액에서 관찰되었다. 2원 결정은 성형 과정이 어렵기 때문에 단분산 콜로이드 결정만큼 광범위하게 연구되지 않았다. Al-fons van Blaaderen 등은 단순한 층 겹침 공정 (layer-by-layer growth process)을 통해 결정의 배향을 제어할 수 있는 2원 콜로이드 결정의 성장에 대하여 연구하였다.⁸¹ 잘 배열된 큰 입자 (L)로 구성된 단층에 작은 입자 (S)로 구성된 단층이 형성될 경우, 2원 콜로이드 결정은 LS, LS_2 , 및 LS_3 구조를 가지게 된다. 이 구조들은 먼저 형성된 층의 기질 특성과 건조되는 액체의 표면 장력에 따라 달라지게 되며, 입자의 크기 비와 농도에 영향을 받는다.

콜로이드 결정은 입자들이 고농도로 존재하는 분산액의 건조 전방에서 형성된다. 입자들은 수분 증발에 수반되는 유체의 흐름에 의해서 건조 가장자리로 이동하여 농축된다. 결정화는 자유에너지의 감소 뿐만 아니라, 건조 시 메니스커스를 통해 밀려 나오는 입자들에 가해지는 표면장력 효과,⁸³ 이미 퇴적된 입자들의 템플레이트 특성 등에⁸⁴ 의해 좌우된다. 입자의 성장 과정은 다음과 같다. 먼저 2차원 육모꼴의 밀집하여 쌓인 큰 (L) 실리카 입자들 ($R_L=03\ \text{nm}$)의⁸⁵ 결정은 하루에 $1\sim 2\ \text{mm}$ 의 성장 속도로 깨끗한 유리 기질 위에서 성장한다. 이 2차원 결정은 작은 (S) 실리카 또는 폴리스티렌 입자들이 퇴적되는 템플레이트로서 사용되었다. 작은 입자들 ($R_S=101\sim 110\ \text{nm}$ 실리카, 또는 $97\ \text{nm}$

폴리스티렌 입자)은 부피 분율 (ϕ)과 크기 비율 ($\gamma = R_S/R_L$)에 의존하여 스스로 규칙적인 구조체로 배열한다. 또 다른 큰 입자 층이 퇴적되고 원하는 두께와 구성의 3차원 구조를 만들기 위하여 이런 과정들이 연속적으로 반복된다. 여기서 작은 입자들은 더 큰 입자들의 첫 번째 층에 의해서 만들어진 육각형으로 배열한 갈라진 틈에 채워진다. 큰 입자들의 다음 층은 예상대로 정확히 첫 번째 층의 꼭대기에 스스로 퇴적된다 (그림 12(A)). 이는 잘 알려진 LS₃ 2원 콜로이드 결정을 형성한다. 작은 입자들로 이루어진 배열은 불완전한 상층을 갖는 결정

의 조각에서 볼 수 있다 (그림 12 (B)의 큰 입자들의 불완전한 층은 단지 아래의 작은 입자들의 층의 배향을 비교하기 위해서 보여주었다). 연속적인 층 겹침은 벌크 콜로이드 결정화에서 관찰되는 AIB₂ 구조를 갖는 원하는 두께의 LS₂ 2원 콜로이드 결정을 이끌어 낸다. 층 겹침 성장 동안에 이 구조에서의 퇴적 결점은 가능하지 않다. 왜냐하면 작고 큰 입자들의 적절한 위치가 각 성장 단계에서 독특하게 특징지어지기 때문이다.

그림 8의 4번째에서 볼 수 있듯이, 작은 γ 값에서 작은 입자에 의한 첫 층은 큰 입자간의 틈새(AB형)에 퇴적된다 (LS구조). γ 이 증가함에 따라, 작은 입자들이 큰 입자들의 첫 번째 층에 의해서 만들어진 육각형으로 배열한 갈라진 틈에 채워진다. 큰 입자들의 다음 층은 예상대로 정확히 첫 번째 층의 꼭대기 (AA형)에 스스로 퇴적되었다. 이는 잘 알려진 LS₂ 2원 콜로이드 결정을 형성한다. 낮은 부피 분율 ($\phi = 2.1 \times 10^{-4}$)에서 큰 입자들의 2차원 결정 꼭대기 위에 작은 입자들의 배열이 관찰되었다. 이 경우에 각각의 작은 입자들은 네 개의 입자와 이웃한다. LS₂의 경우, 2원 결정과 비슷하게 각각의 큰 입자들은 6개의 작은 입자들로 고리처럼 둘러싸이게 된다 (LS₃). 그러나, 그 고리는 큰 입자들 사이에 형성된 갈라진 틈새가 평면 삼각형으로 배열된 3개의 작은 입자들로 가득 채워지도록 둘러싸며 이러한 열린 구조는 이전에 관찰된 LS₂ 구조나 작은 입자들의 완전한 층과 공존하는 것이 관찰되었다. 큰 입자들의 두 번째 층으로의 퇴적은 LS₃ 형태의 2원 콜로이드 결정의 형성을 이끈다 (그림 12 (A)). LS₂ 결정에서처럼 각각의 연속적인 층의 위치가 명확하게 정의되었기 때문에 퇴적의 퇴화는 불가능하다. 두 번째 층에서의 작은 입자들의 복잡한 자기조직은 기하학적인 배열 표면, 건조되는 액체 필름 표면의 자유 에너지의 최소화, 그리고 굽은 메니스커스로 인한 표면에 작용하는 힘의 상호 작용의 결과이다. 건조 공정 동안 입자들은 부분적으로 모세관 인력으로 인해 가라앉는다. 건조 속도가 상수이기 때문에 배열 구조는 지역의 입자 농도와 이미 퇴적된 층의 형태와 배향에 의해서 결정된다.²²

배열 공정의 개략적인 모식도를 그림 13에 나타내었다.⁸⁶ 건조되는 액체의 계면에서의 입자들의 배열은 이런 현상을 설명할 수 있다. 충분히 높은 농도 분율에서 작은 입자들의 두 번째 층은 건조되는

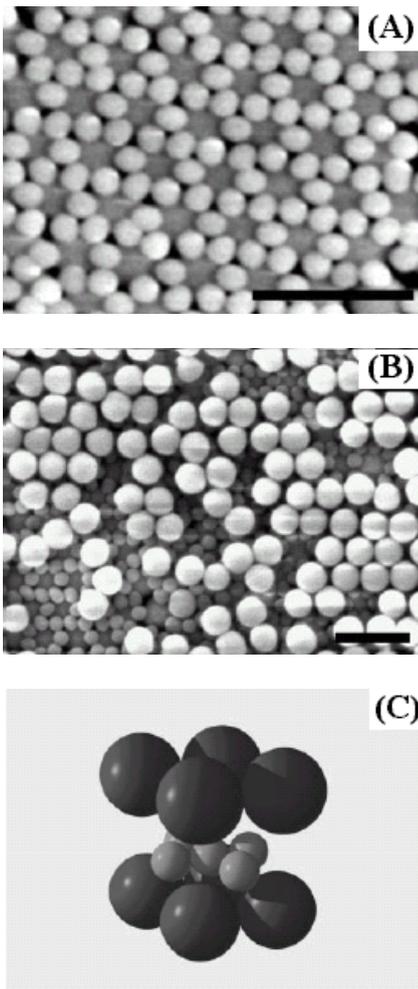


그림 12. 양론비가 LS₃인 2원적 3차원 콜로이드 결정; (A) LS₃형의 2차원 배열 형태를 가지는 결정에서 입자의 크기가 작은 부분이 위로 배열된 층을 확대한 사진 (bar = 1 μ m); (B) (A)의 층을 템플레이트로 하여, 큰 입자들 부분적으로 배열된 층의 사진; (C) LS₃형 결정의 모식도.⁸¹

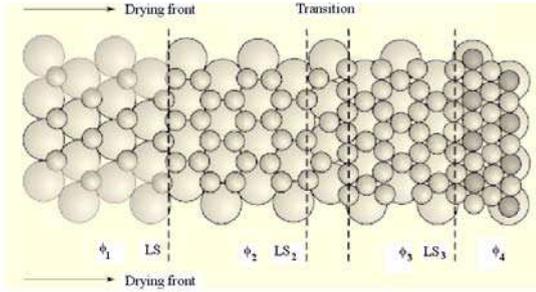


그림 13. 2원적 콜로이드의 배열($\gamma=0.5$)에서 크기 작은 입자의 배열 특성에 관한 모식도; 작은 입자들이 육모꼴의 2차원적 배열을 하며, 부피 분율(Φ)에 대한 함수로 배열 특성 LS에서 LS₂, LS₃로 달라지게 된다.⁸¹

방향에 평행하게 입자들이 닿아있는 선을 따라서 2차원의 육각형 층을 형성한다. 비록 이 층이 평평하지 않아도 ~ 0.5 크기 분율에서 두 번째 층도 기하학적으로 육각형을 이룰 수 있다. 약간 낮은 부피 분율(Φ_3)에서, 두 번째 층에 의해서 완전히 덮이는 것은 불가능하다. 결국 건조 필름으로부터 튀어나온 어두운 입자들이 먼저 유실된다. 심지어 더 낮은 부피분율 (Φ_2)에서, 형성된 구조는 다시 건조 전방과 유용한 가장 낮은 위치에 위치하고 있는 입자가 거의 없는 것으로 설명될 수 있다. 부피분율, Φ_3 에서 Φ_2 로 변화는 매우 미세하므로, LS₃ 구조체는 LS₂ 구조와 그림 13에 나타난 전이 지역에서의 결정의 조합에서 주로 나타난다. 이러한 배열 법은 표면 형질을 이용함으로써 잘 정의된 결정 배향을 갖는 새로운 형태의 결정과 다른 결정 평면에까지 더욱 확장될 수 있다.

4. 결정 형성에 영향을 미치는 인자

앞에서 2차원 및 3차원 결정 형성의 여러 가지 예와 메커니즘에 대해 논의하였다. 배열 특성에 영향을 미치는 인자들에 대해 요약하면 다음과 같다.

4.1 입자 크기 및 크기 분포

입자의 크기는 결정 형성 시 입자의 운동성에 큰 영향을 준다. 이는 모세관 현상에서 발생하는 젖음 계면의 각이 굴곡률에 영향을 받기 때문이다. 굴곡률이 클수록, 모세관 힘은 더 커지게 된다. 또한 작은 입자일수록, 중력장에 대한 영향이 적어 운동성이 좋고 브라운 확산이 용이하다. 입자의 크기는 배열 메커니즘에 미치는 영향보다, 용도에 따른 최종

물성에 더 큰 영향을 미친다. 입자의 크기 분포는 CV (coefficient of variation) 값이 5% 이상 되는 경우 심각한 선 또는 점 결함을 나타내는 것으로 알려졌다. 또한 다분산 (polydispersed) 입자크기 분포는 Ostwald ripening 현상에 의해 서로 크기가 상이한 입자간의 응집을 촉진시켜 결정격자 결함의 증대한 원인이 된다.

4.2 입자 농도

입자의 농도에 따른 결정상의 변화는 3차원보다 2차원 형성에서 크게 나타난다. 2차원 결정화에서 입자 농도가 높은 경우 2중층에 의해서 점유된 지역이 커진다는 것을 알 수 있다. 반대로 입자 농도가 낮아지면 입자 단층으로 덮인 구획 사이에 입자들이 비어있는 지역이 형성된다. 게다가, 후자의 경우에는 많은 입자들이 정렬된 지역에 도달하기도 전에 기질 표면에 붙어버리고 몇 개의 입자로 구성된 많은 작은 그룹들이 형성된다. 3차원 결정화에서 농도 변화에 따른 주목할만한 변화는 없다고 볼 수 있다.

4.3 전해질 농도

고분자 콜로이드의 경우, 대부분 입자의 표면이 음전하를 띠고 있으며, 정전기적 상호작용의 조절을 위해 여러 가지 전해질의 농도를 변화시킬 수 있다. (표면 전하의 종류 및 용액의 pH에 따라 변하기도 한다). 일반적으로 전해질의 농도가 증가할 경우, 입자 표면의 전기적 이중층 (electrical double layer)의 두께를 감소시켜, 입자간의 반발력이 감소된다. 이것은 ξ 포텐셜 분석을 통해 확인할 수 있다. 반발력의 감소는 결과적으로 브라운 운동의 단계에서 단기의 집합체가 형성되는 경향을 증가시킨다. 이러한 집합체는 액상에 잠긴 상태이므로 가역적이다. 또한 유리 표면으로의 어떤 응결체나 침전물도 관찰되지 않는다. 감소된 정전기적 반발력에도 불구하고 배열 공정은 같은 패턴을 따랐으나, 별차이를 보이지 않는다. 다만 10^{-2} M 이상의 높은 농도로 전해질을 첨가할 경우, 몇 가지 차이점을 보인다. 첫 번째는 결정 형성속도가 느려진다는 특징 (물 증발 속도에 영향을 미침)이며, 두 번째는 배열 중에 유리 표면 위로의 라텍스 입자들의 비가역적인 퇴적이 관찰되고 이로 인해 작은 도메인으로 구성된 배열이 얻어졌다는 점이다. 이런 사실은 2차원 결정을 형성하는 주된 힘이 정전기적 반발력도 Van der Waals 인력도 아니라는 것을 의미한다.

4.4 물의 증발 속도

2차원 결정 성장은 무질서한 상으로부터 정렬된

상으로의 입자들의 방향성 운동을 통해서 일어난다. 이 공정에서 물의 증발이 하는 역할을 조사하는 가장 간단한 방법은 증발 속도를 변화시키는 것이다. 이는 입자의 방향성 운동 속도와 배열 성장 속도를 포함해서 전체 공정속도를 변화시키는 결과를 가져온다. 낮은 증발 속도에서는 매우 크고 잘 배열된 도메인이 얻어지나, 기질의 일부분에서는 2중층이나 3중층도 관찰된다. 이러한 층수의 변화는 대부분 미세한 물 증발 속도의 변화에 기인한다. 따라서, 미세한 수준에서의 물 증발 속도 조절은 층 조절 기술의 매우 중요한 기술이다.⁸⁷ 물의 증발 속도는 결정화 셀의 온도를 변화시키거나, 상대 습도를 변화시켜 제어할 수 있다.

4.5 계면활성제 및 전해질

일반적으로 계면활성제 용액은 같은 조건에서 순수한 물보다 늦은 증발 속도를 나타낸다고 알려져 있다.⁸⁸ 음으로 하전된 입자에 저 농도 ($\sim 10^{-4}$ M)의 양이온성 유화제를 첨가할 경우 배열 형성 단계 동안에 입자의 운동 속도와 2차원 결정의 성장 속도를 감소시킬 수 있다. 이것은 그들 사이의 정전기적 반발력을 억제하는 양전하의 계면활성제 분자들이 음전하의 입자와 유리 표면에 흡착되기 때문이다. 농도가 높은 경우 입자들은 분산액의 벌크 상에 응집이 이루어지며, 2차원 결정화가 어려워진다. 콜로이드와 유화제가 같은 전하로 하전된 경우, 입자의 배열 속도를 현저히 떨어뜨리거나 기질 위로의 입자의 침전이나 어떤 응집도 관찰되지는 않는다. 이 경우 잘 정렬된 배열을 얻을 수 있다. 자기조립은 콜로이드 입자를 포함하는 약간 오목한 액체 층의 중앙의 얇은 부분으로부터 시작되므로, 적절한 메니스커스의 모양을 위해 유리 기질과 접촉하고 있는 외벽은 표면 에너지가 낮고, 90도 보다 기울기가 크게 약간 비스듬해야 한다.²² 메니스커스의 모양은 유화제나, 전해질에 의해 변화되기도 한다.

사실상 전해질의 첨가는 정전기적 반발력에 큰 영향을 미치나, 결정 형성 자체에는 큰 변화를 주지 않는다. 그러나 상당한 농도 수준의 전해질 및 유화제 첨가는 3차원 결정 형성에 영향을 미치는 중요한 인자이다.

4.6 불순물의 영향

항상 매우 큰 입자나 불순물이 분산액에 있을 수 있다. 큰 입자의 주변의 수층의 두께는 두껍게 되고, 작은 입자들은 물의 유동에 의해서 운반된다. 공기-물 표면 아래층의 채우는 원추형 여백이 큰 입자

주위에 형성된다. 마이크로미터 크기의 입자들의 2차원 결정 형성 메커니즘은 3차원 결정 형성과 거동과는 달리 또 다른 형태의 상호작용이 고려되어야만 한다 (3차원에서는 입자간에 작용하는 정전기적 반발력에 의해서 제어된다고 일반적으로 받아들여지고 있다).

5. 결론

지금까지 단분산 콜로이드의 자기조립 특성을 이용하여, 2-3차원 결정을 형성하는 여러 가지 방법에 대해 알아보고, 그 원리와 결정성에 영향을 미치는 주된 인자들에 대해 고찰하였다. 콜로이드 결정 격자는 대량 생산이 가능한 소재로 그것이 가진 무한한 응용 가능성 때문에 많은 관심의 초점이 되고 있다. 현재 기술 수준에서 볼 때, 앞으로의 연구 진행 방향은 쉬우면서도 재현성 있고, 무결점의 결정 격자를 제작하는 기술 개발에 있다고 해도 과언은 아닐 것이다. 따라서 기존 연구의 장점을 극대화하고, 보완하여 새로운 방법을 모색하는 연구가 많이 진행되어야 할 것이다. 본 논문이 콜로이드의 결정학, 필름 형성 메커니즘을 연구하는 연구자들에게 도움이 되었으면 하는 마음으로 글을 맺고자 한다.

감사의 글 : 본 총설은 과학재단에서 주관하는 젊은 과학자 지원사업 (R08-2003-000-11116-0)의 일환으로 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B. F. Chmelka, G. M. Whitesides, and G. D. Stucky, *Science*, **282**, 2244 (1998).
2. B. T. Holland, C. F. Blanford, and A. Stein, *Science*, **281**, 538 (1998).
3. J. E. G. J. Wijnhoven and W. L. Vos, *Science*, **281**, 802 (1998).
4. A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, C. Cui, I. Khayrullin, S. O. Dantas, J. Marti, and V. G. Ralchenko, *Science*, **282**, 897 (1998).
5. J. Perrin, *Ann. Chim. Phys.*, **18**, 1 (1909).
6. T. Alfrey, Jr., E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff, and G. Oster, *Journal of the Optical Society of Amer-*

- ica, **44**, 603 (1954).
7. S. Yoshimura and S. Hachisu, *Journal de Physique, Colloque*, 115 (1985).
 8. D. Distler and G. Kanig, *Colloid and Polymer Science*, **256**, 1052 (1978).
 9. J. W. Goodwin, R. H. Ottewill, and A. Parentich, *J. Phy. Chem.*, **84**, 1580 (1980).
 10. B. Pansu, P. Pieranski, and L. Strzelecki, *Journal de Physique*, **44**, 531 (1983).
 11. B. Pansu, P. Pieranski, and P. Pieranski, *Journal de Physique*, **45**, 331 (1984).
 12. D. H. Van Winkle, and C. A. Murray, *Phys. Rev. A*, **34**, 562 (1986).
 13. C. A. Murray and D. H. Van Winkle, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1200 (1987).
 14. D. W. Schaefer, J. E. Martin, A. J. Hurd, and K. D. Keefer, *Springer Proceedings in Physics*, **5**, 31 (1985).
 15. Z. Horvoelgyi, M. Mate, and M. Zrinyi, *Colloid Surface A*, **84**, 207 (1994).
 16. M. Kondo, K. Shinozaki, and N. Mizutani, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **14A**, 89 (1994).
 17. H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir, and S. M. Gruner, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **7**, 1832 (1989).
 18. F. Lenzmann, K. Li, A. H. Kitai, and H. D. H. Stover, *Chem. Mater.*, **6**, 156 (1994).
 19. K. U. Fulda and B. Tieke, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, **6**, 288 (1994).
 20. F. Burmeister, C. Schaeffle, T. Matthes, M. Boehmisch, J. Boneberg, and P. Leiderer, *Langmuir*, **13**, 2983 (1997).
 21. G. Picard, *Langmuir*, **14**, 3710 (1998).
 22. N. Denkov, O. Velev, P. Kralchevski, I. Ivanov, H. Yoshimura, and K. Nagayama, *Langmuir*, **8**, 3183 (1992).
 23. A. S. Dimitrov and K. Nagayama, *Langmuir*, **12**, 1303 (1996).
 24. O. D. Velev, N. D. Denkov, V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, and K. Nagayama, *Langmuir*, **9**, 3702 (1993).
 25. S. Rakers, L. F. Chi, and H. Fuchs, *Langmuir*, **13**, 7121 (1997).
 26. A. S. Dimitrov, T. Miwa, and K. Nagayama, *Langmuir*, **15**, 5257 (1999).
 27. G. S. Lazarov, N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, and K. Nagayama, *J. Chem. Soc. Faraday T.*, **90**, 2077 (1994).
 28. P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, and V. L. Colvin, *Chem. Mater.*, **11**, 2132 (1999).
 29. J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, and R. P. Van Duyne, *J. Phy. Chem. B*, **103**, 3854 (1999).
 30. H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir, S. Garoff, J. A. McHenry, and D. G. Peiffer, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **6**, 333 (1988).
 31. P. Richetti, J. Prost, and P. Barois, *Journal de Physique, Lettres*, **45**, 1137 (1984).
 32. M. Trau, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *Science*, **272**, 706 (1996).
 33. A. S. Brown, S. A. Holt, T. Dam, M. Trau, and J. W. White, *Langmuir*, **13**, 6363 (1997).
 34. S.-R. Yeh, M. Seul, and B. I. Shraiman, *Nature*, **386**, 57 (1997).
 35. Y. Solomentsev, M. Boehmer, and J. L. Anderson, *Langmuir*, **13**, 6058 (1997).
 36. M. Giersig and P. Mulvaney, *Langmuir*, **9**, 3408 (1993).
 37. M. Holgado, F. Garcia-Santamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Miguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Mese-guer, and C. Lopez, *Langmuir*, **15**, 4701 (1999).
 38. O. Karthaus, K. Ijiro, and M. Shimomura, *Chemistry Letters*, 821 (1996).
 39. S. Li, C. J. Clarke, R. B. Lennox, and A. Eisenberg, *Colloid Surface A*, **133**, 191 (1998).
 40. L. Zhang and A. Eisenberg, *Macromolecules*, **32**, 2239 (1999).
 41. P. Kralchevski, V. Paunov, I. Ivanov, and K. Nagayama, *J. Colloid Interf. Sci.*, **151**, 79 (1992).
 42. P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, N. D. Denkov, I. B. Ivanov, and K. Nagayama, *J. Colloid Interf. Sci.*, **155**, 420 (1993).
 43. V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, and K. Nagayama, *J. Colloid Interf. Sci.*, **157**, 100 (1993).
 44. M. M. Nicolson, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A228**, 490 (1955).
 45. D. Y. C. Chan, J. D. Henry, Jr., and L. R. White, *J. Colloid Interf. Sci.*, **79**, 410 (1981).
 46. A. S. Dimitrov, C. D. Dushkin, H. Yoshimura, and K. Nagayama, *Langmuir*, **10**, 432 (1994).
 47. L. Ramos, T. C. Lubensky, N. Dan, P. Nelson, and D. A. Weitz, *Science*, **286**, 2325 (1999).
 48. M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, and B. Cabane, *Langmuir*, **9**, 673 (1993).
 49. K. Beyer, *J. Colloid Interf. Sci.*, **86**, 73 (1982).
 50. K. Wong, B. Cabane, R. Duplessix, and P. So-masundaran, *Langmuir*, **5**, 1346 (1989).
 51. N. M. Vinothan, T. Elsesser Mark, and J. Pine David, *Science*, **301**, 483 (2003).
 52. A. Moroz, *Phys. Rev. B*, **66**, 115109/1 (2002).
 53. S. Hayashi, Y. Kumamoto, T. Suzuki, and T. Hirai, *J. Colloid Interf. Sci.*, **144**, 538 (1991).

54. C. B. Roxlo, H. W. Deckman, J. Gland, S. D. Cameron, and R. R. Chianelli, *Science (Washington, DC)*, **235**, 1629 (1987).
55. M. C. Buncick, R. J. Warmack, and T. L. Ferrell, *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 927 (1987).
56. J. Boneberg, F. Burmeister, C. Schaeffe, P. Leiderer, D. Reim, A. Fery, and S. Herminghaus, *Langmuir*, **13**, 7080 (1997).
57. M. D. Sacks, and T. Y. Tseng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 526 (1984).
58. O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, and A. M. Lenhoff, *Nature (London)*, **389**, 447 (1997).
59. I. I. Tarhan and G. H. Watson, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 315 (1996).
60. C. D. Dushkin, K. Nagayama, T. Miwa, and P. A. Kralchevsky, *Langmuir*, **9**, 3695 (1993).
61. K. U. Fulda, D. Piecha, B. Tieke, and H. Yarmohammadipour, *Prog. Coll. Polym. Sci.*, **101**, 178 (1996).
62. R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. Lopez, A. Cintas, H. Miguez, F. Meseguer, L. Vazquez, M. Holgado, and A. Blanco, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, **9**, 257 (1997).
63. L. N. Donselaar, A. P. Philipse, and J. Suurmond, *Langmuir*, **13**, 6018 (1997).
64. H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Mifsud, J. S. Moya, and L. Vazquez, *Langmuir*, **13**, 6009 (1997).
65. N. Ise, *Angewandte Chemie*, **98**, 323 (1986).
66. A. E. Larsen and D. G. Grier, *Nature (London)*, **385**, 230 (1997).
67. E. Kim, Y. Xia, and G. M. Whiteside, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, **8**, 245 (1996).
68. S. Nesor, C. Bechinger, P. Leiderer, and T. Palberg, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2348 (1997).
69. S. H. Park, D. Qin, and Y. Xia, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, **10**, 1028 (1998).
70. The methodology described here seems to be a general one for producing crystalline assemblies of mesoscale particles; this procedure can be applied to aqueous dispersions of a wide range of particles regardless of their compositions and surface properties (charge densities and chemical groups). We have successfully applied this method to aqueous dispersions of polystyrene beads with different densities of carboxylic groups on their surfaces, polystyrene beads coated with silver, silica colloids, and polycarbonate beads. S. H. Park, Y. Xia, unpublished.
71. The particles were assembled into the crystalline structure by a mechanism similar to sedimentation. In our case, the particles were concentrated at the bottom of the cell by a hydrodynamic flow of the solvent. The continuous sonication used here provided a kind of "mechanical shaking" that forced the particles to settle down in the most stable thermodynamic state. a close-packed structure.
72. S. H. Park and T. Xia, *Chem. Mater.*, in press.
73. A. T. Skjeltorp and P. Meakin, *Nature*, **335**, 424 (1988).
74. M. K. Chaudhury and G. M. Whitesides, *Science*, **255**, 1230 (1992).
75. We also characterized the 25-layer crystals by optical diffraction. The observed positions of the first-order Bragg diffraction peaks could be precisely calculated using a model based on a fcc lattice with the face parallel to the surfaces of the two glass substrates. S. H. Park, Y. Xia, unpublished.
76. C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, and D. J. Schiffrin, *Nature (London)*, **396**, 444 (1998).
77. J. V. Sanders and M. J. Murray, *Nature (London)*, **275**, 201 (1978).
78. S. Hachisu, and S. Yoshimura, *Nature (London)*, **283**, 188 (1980).
79. P. Bartlett, R. H. Ottewill, and P. N. Pusey, *Physical Review Letters*, **68**, 3801 (1992).
80. M. D. Eldridge, P. A. Madden, and D. Frenkel, *Nature (London)*, **365**, 35 (1993).
81. K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens, and A. van Blaaderen, *Science (Washington, DC)*, **296**, 106 (2002).
82. *Philos. Mag.*, **43**, 721 (1980).
83. P. A. Kralchevsky and N. D. Denkov, *Curr. Opin. Colloid In.*, **6**, 383 (2001).
84. A. van Blaaderen, R. Rue, and P. Wiltzius, *Nature (London)*, **385**, 321 (1997).
85. Highly monodispersed silica particles (polydispersity, 3%) were prepared by microemulsion followed by seeded growth.
86. Supplementary Web material is available on Science Online at www.sciencemag.org/cgi/content/full/296/5565/106/DC1.
87. S. H. Im, and O. O. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, in press (2003).
88. J. T. Davies and E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, 2nd ed., Chapter 7, Academic Press, New York, 1963.
89. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, and Y. Lu, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)*, **12**, 693 (2000).
90. A. van Blaaderen, *Science (Washington, DC)*, **301**, 470 (2003).