특 집

콜로이드 기반 자기조립형 광결정 수화젤 센서

이원목

1. 서론

광결정 연구가 본격적으로 시작된 1990년대 말, 광결정을 응용한 디바이스로서 레이저, 광도파로, 광스위치 등 광학회로(photonic circuit) 소자들이 주로 연구되었다.[1] 최근 들어 보다 실용화에 근접한 광결정 소자로서, 광결정의 구조색(structural color) 변화를 이용하는 디스플레이, 센서 등의 연구가 활발해 졌다.[2,3] 자극 반응형 센서는 진단의학, 환경, 식품, 생물 등 다양한 분야에서 응용될 수 있으므로 파급효과가 클 것으로 기대된다.[4] 외부 자극 센싱을 광결정으로 구현할 경우, 고가이거나 복잡한 검출기가 필요 없이 센서의 색 변화를 눈으로 직접 관찰할 수 있으므로 비교적 낮은 단가로 제조할 수 있다. 특히 자기조립 기반 광결정을 이용하게 되면 대면적화 및 제조비 절감에 더욱 유리하다. 대표적인 자기조립 광결정으로서 미세상 분리(microphase-separation)된 블록 공중합체(block copolymer),[5-7] 콜로이드 결정(colloidal crystal) 템플레이팅, 또는 카이랄 액정(chiral liquid crystal)[8,9] 등을 들 수 있다. 이 가운데 콜로이드 결정은 100~300 nm 지름의 단분산 콜로이드 입자를 물 또는 알코올에 분산시킨 후 용매를 서서히 증발시키면서, 이때 발생하는 모세관힘(capillary force)에 의해 콜로이드의 최조밀 구조인 면심입방(face centered cubic, FCC) 결정상을 얻는다. 콜로이드 결정은 보석의 일종인 오팔(opal)과 구조 및 생성원리가 동일하므로 인공 오팔로 불린다. 용매 증발법 외에도, 분산액 내에서 정전기적 척력으로 콜로이드 결정을 자기조립하거나 침강법(sedimentation)을 이용하기도 한다. 콜로이드 자체가 자극 반응성을 보일 경우 콜로이드 결정을 직접 센서로 활용할 수도 있으며, 미리 형성된 콜로이드 결정을 템플레이트로 하여 결정 내부의 빈 공간을 자극 반응성 고분자나 수화젤(hydrogel)을 채우게 되면 템플레이트의 광결정 효과와 수화젤의 자극 반응성이 결합된 광결정 센서로 사용할 수 있다. 콜로이드 결정 이외에도, 자기조립 블록 공중합체를 응용한 센서도 연구되고 있다. 본 총설에서는 자기조립 광결정 가운데 콜로이드 결정 기반 자기조립 수화젤 센서의 연구동향에 대해 소개하고자 한다.

2. 온도 반응형 PNIPAM 콜로이드 결정을 이용한 온도 센서

고분자 측쇄(side chain)에 친수성과 소수성을 동시에 가지는 poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM)은 온도 변화에 따라 고분자 사슬의 소수성이 조절되어 32 ℃ 근처에서 lower critical solution temperature(LCST)를 보이는 잘 알려진 온도 반응형 고분자이다. 즉, LCST 이하에서는 친수성인 반면, LCST 이상에서는 소수성이 증가하여 수용액내에서 고분자가 수축하는 성질을 가지고 있다. Lyon 그룹과 Hu 그룹에서는 각각 precipitation 라디칼 중합법을[10] 통해 200 nm 내외의 단분산 PNIPAM 수화젤 콜로이드 입자를 합성하고 자기조립하여 광결정 온도센서를 제작하였다. Debord와 Lyon은 90/10 부피비의 NIPAM과 acrylic acid(AA)를 *N,N'*-methylenebisacrylamide(BIS) 가교제 존재하에 공중합하여 210 nm 직경의 PNIPAM-*co*-PAA 콜로이드 입자를 합성하였다. 합성된 입자는 내부의 약 90%가 물인 수화젤 입자로써, 물에 분산된 수화젤을 AA의 pKa 이하 pH에서 원심분리를 통해 조밀구조의 자기조립 광결정을 형성하여 선명한 구조색을 관찰하였으며, 자외선-가시광선 분광기에 의해 **그림 1(a)**와 같은 선명한 Bragg 회절 피크를 보임을 관찰하였다. 선명한 구조색 및 Bragg 회절 피크는 매우 정렬이 잘된 광결정에서 나타나는데, 이는 합성된 입자 크기의 단분산성에 기인한 것으로 예상된다. FCC 콜로이드 광결정의 회절피크의 파장 λ_{diff}는 Bragg 식에 의해 콜로이드간의 거리 d와 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\lambda_{diff} = 1.633 \cdot d \cdot n_{eff} \quad (1)$$

위 식에서 n_{eff}는 매질과 수화젤의 평균 굴절률이다. 콜로이드의 크기, 즉 광결정의 격자 간격으로부터 회절 피크의 중심파장을 예측할 수 있다. 격자간격이 200 nm, 평균 굴절률이 1.4일 경우 회절 파장은 457

이원목

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

Photonic Crystal Hydrogel Sensors Based on Colloidal Self-assembly

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

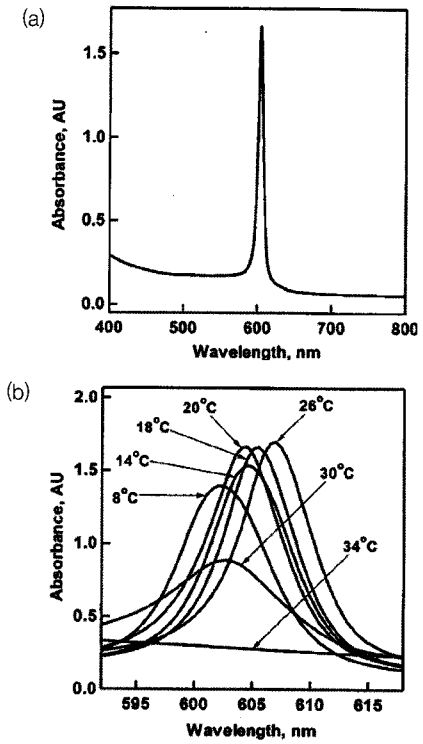

그림 1. 210 nm 직경의 PNIPAM−*co*−PAA 수화젤 콜로이드 입자를 pH 3.4 수용액에서 원심분리하여 얻은 광결정의 가시광선 스펙트럼. (a) 20 ℃에서 나타나는 콜로이드 광결정의 Bragg 회절 피크, (b) 다양한 온도(8~34 ℃)에서 측정된 Bragg 피크. LCST 이하의 온도에서 피크의 위치, 폭, 크기가 다소 변화하며 LCST 이상에서는 피크가 사라짐.[14]

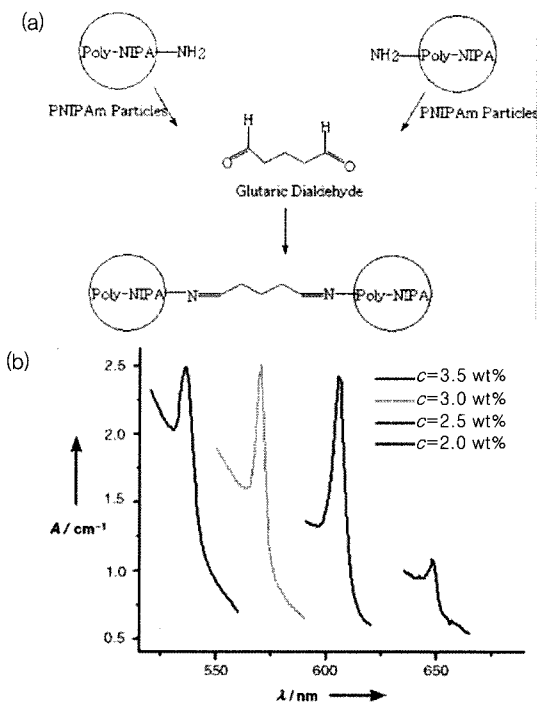

그림 2. (a) PNIPAM−*co*−allylamine 나노입자의 아민기가 glutaric dialdehyde와 반응하여 가교됨. (b) 수화젤의 농도가 2.0~3.5 wt% 사이일 때 콜로이드 결정의 구조색 스펙트럼 변화.[15]

nm, 즉 파란색의 구조색을 띨 것이다. PNIPAM−*co*−PAA 콜로이드 결정은 PNIPAM의 LCST 성질에 의해, 상온에서부터 온도를 높일 경우 30 ℃ 근처에서 입자의 급격한 부피수축이 일어나 콜로이드 결정 배열이 깨지게 된다. **그림 1(b)**에서 보인 바와 같이 낮은 온도(8 ℃)의 콜로이드 결정을 가열하면 매질인 수화젤의 크기와 굴절률이 다소 변화하여 Bragg 피크의 위치와 크기가 변하며, LCST에 도달함에 따라 콜로이드 결정의 정렬이 파괴되어 피크가 사라지는 것을 알 수 있다. Lyon 그룹은 후속 연구를 통해 PNIPAM 콜로이드의 온도에 따른 크기 변화 정도와 변화 속도, 또한 콜로이드 결정상의 order−disorder transition (ODT) 등을 다양한 방법으로 측정하는 등, PNIPAM 콜로이드 결정의 온도에 대한 변화거동 메커니즘을 고찰하였다.[11-13]

Lyon 그룹에서 발표한 PNIPAM 콜로이드 결정은 온도변화에 대한 색변화 정도가 크지 않으며 LCST 이상에서 급격한 수화젤 부피 수축에 의해 광결정 구조가 쉽게 무너지는 단점이 있다. Hu 등은 PNIPAM 합성 시 allylamine을 첨가하여 precipitation 중합하였고, 결과물인 PNIPAM−*co*−poly(allylamine) 수화젤은 약간 높은 35 ℃의 부피 전이 온도를 나타내었다.[15] Allylamine이 첨가된 수화젤은 T_g와 T_m 사이의 온도에서 결정화하여 고농도 및 높은 기계적 강도를 가지는 광결정을 형성하였으며, 중성 pH 하에 glutaric dialdehyde를 가교제로 첨가하여 수화젤들을 가교시켜, 그 안정성을 증가시켰다(**그림 2**). 수화젤 입자의 크기는 온도가 증가함에 따라 23 ℃에서 140 nm의 평균크기에서 36 ℃에서는 80 nm로 감소하였다. 수화젤의 분산액은 고분자 농도에 따라 콜로이드 결정의 크기 및 구조색의 변화를 나타내었는데, **그림 2(b)**의 Vis 스펙트럼에서와 같이 부피 증가에 따라 회절 피크의 파장이 길어졌다.

3. 고분자화된 결정형 콜로이드 어레이 (Polymeric Crystalline Colloidal Array, PCCA) 화학 센서

콜로이드 광결정의 구조색 변화를 화학 센싱에 응용한 연구는 Asher 그룹에서 최초로 보고되었다. 앞에서 소개한 PNIPAM 콜로이드 입자의 결정구조가 직접 센싱에 관여한 것과는 달리 Asher 그룹의 연구에 따르면 콜로이드 결정은 단지 구조색을 발현하는 템플레이트로 사용되며 센싱은 콜로이드 사이에 채워진 수화젤에 의해 일어난다. Asher 그룹에서 2000년 발표한 pH 및 ionic strength 센서의 제작 순서는 다음과 같다.[16] 우선 중성 pH에서 전하를 강하게 띠는 폴리스타이렌(polystyrene, PS) 콜로이드를 3차 증류수에 분산하여 정전기적 척력에 의한 콜로이드 자기조립을 통한 광결정 템플레이트, 즉 CCA를 형성한다.[17] 이때 PS 입자의 크기는 100 nm로서, 자기조립된 상태에서 FCC 격자 간격이 200~300 nm로 유지되어 식 1에 의해 CCA는 가시광선 영역의 구조색을 나타낸다. CCA는 quartz 기판 사이의 얇은 공간에서 형성하는데, 이때 소량의 acrylamide 단량체, BIS 가교제와 라디칼 광개시제인 diethoxyacetophenone(DEAP)를 용매인 물에 첨가하고 CCA가 형성된 후 365 nm의 자외선을 1시간 가량 조사하면 광결정 템플레이트 사이의 공간에서 polyacrylamide(PAM)가 중합된 PCCA가 형성된다. PCCA는 가교 PAM에 의해 탄성 복원력을 가진다. PAM의 amide 결합은 강한 base에 의해 가수분해되어 carboxyl기가 노출되고, 여러 번 세척과정을 거치면 pH에 반응하여 수화젤이 팽윤 또는 수축되는 pH 센서로 작용하게 된다. pH 변화에 따른 수화젤의 팽윤시 콜로이드 결정 템플레이트의 격자 간격이 늘어나므로 센서의 구조색이 변화한다.

일부가 가수분해된 PAM 수화젤의 팽윤 현상은 수화젤 내 carboxyl기의 이온화 및 고분자용액 혼합(mixing) 이론으로 설명 가능한 Flory−Huggins interaction parameter(χ)에 기인한다. 수용액 내의 pH와

ionic strength가 변화하면서 자발적 팽윤 및 수축의 경향성은 Gibbs 자유에너지 ΔG, 또는 삼투압 Π로 나타낼 수 있는데, 수화젤에서 일어나는 전체 삼투압 Π_{tot}는 다음과 같이 고분자-용매 혼합(Π_{mix}), 이온화(Π_{ion}), 그리고 팽윤된 수화젤의 탄성복원력(Π_{el})의 기여로 구성된다.

$$\Pi_{tot} = \Pi_{mix} + \Pi_{ion} + \Pi_{el} \quad (2)$$

Π_{mix}는 수화젤 고분자와 수용액 사이의 친화력에 의한 삼투압이며, pH 변화에 의해 수화젤 내 carboxyl기의 이온화가 진행되면서 Π_{ion}이 변화한다. Donnan 전위로 불리는 Π_{ion}은 수화젤에 고정된 음이온간의 반발력 및 이를 상쇄하려는 양이온 농도 불균형에 의해 발생한다. pH 센서에서는 Π_{ion}이 가장 중요한 삼투압인데, 낮은 pH에서는 거의 0에 가까우며 carboxyl기의 pKa 근처에서 크게 증가한다. 모든 carboxyl기가 이온화되는 pH 이상에서는 오히려 base의 첨가에 따른 ionic strength의 증가로 인해 팽윤된 수화젤이 다시 수축된다. pH 변화에 대한 회절광 파장 변화는 **그림 3(a)**에 나타난 플롯과 같다. 각 삼투압을 이론적으로 계산하여 실선과 점선으로 나타내었는데 각각은 Π_{el}을 해석하는데 있어서 affine 모형 또는 phantom 모형에 의거하여 계산된 결과이다.[16] Phantom 모형은 고분자의 가교점이 인접한 사슬에 영향을 받지 않는다고 가정하는데 반해 affine 모형에서는 가교점이 고분자 네트워크 내에 포함되었다고 가정한다. **그림 3**으로부터, 두 가지 가정 모두 실험결과로부터 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다. 계산시 수화젤과 물과의 χ(phantom 모형의 경우 0.493, affine 모형의 경우 0.503), 수화젤의 초기부피, 수화젤 내 carboxyl기의 농도, 산해리 상수(K_a=1.76×10^{-5} M), pH, 젤 내부의 전하 등이 변수로 입력된다. 또한 해당 pH에서 염의 농도를 증가시키면, 역시 ionic strength가 증가하여 수화젤이 수축한다(**그림 3(b)**). 수화젤 내부의 Π_{ion}은 carboxyl기 해리 이외에도 다양한 방법으로 유도될 수 있다. Asher 그룹은 glucose 등 sugar와의 complexation을 통해 전하를 발생시키는 phenylboronic acid 유도체를[18] 수화젤에 도입함으로써 다양한 sugar에 반응하여 Π_{ion} 발생 및 수화젤 팽윤을 일으키는 센서를 보고하였다.[19] Phenylboronic acid는 중성상태와 음이온상태에서 각각 sugar와 complexation하며, **그림 4(a)**와 같이 pKa인 8.5 이상 pH에서 음이온 상태로 존재할 때 sugar와의 결합평형상수가 급격히 증가한다. 4 가지 다른 sugar에 대한 중성상태와 음이온상태에서 phenylboronic acid의 결합상수 K_3, K_4는 **표 1**에 나타난 바와 같으며 특히 glucose와의 결합상수는 3 가지 다른 acid 유도체에 대해 측정되었다. Sugar와의 상호작용에 의해 수화젤에 고정된 phenylboronic acid는 **그림 4(b)**와 같이 농도 변화에 대한 선팽창계수(α; $(V/V_m)=\lambda/\lambda_0$)를 보이며, D-fructose의 센싱이 가장 민감함을 알 수 있다. Asher 등은 낮은 ionic strength와 높은 ionic strength 조건 하에 서로 다른 센싱 경향성을 보이는 sugar 센서를 개발하였다. 위에 설명한 센서가 전자의 경우이며, 후자의 경우 phenylboronic acid 두 unit이 체내와 같은 높은 ionic strength하에 sugar와 bidentate complex를 형성, 오히려 이온성 가교를 일으켜 농도 증가에 따라 수화젤이 수축되는 현상을 나타

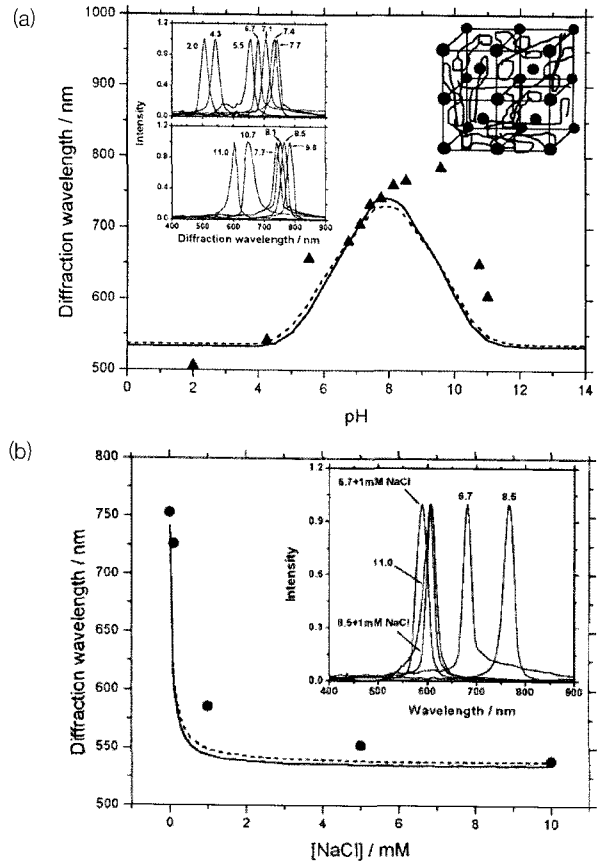

그림 3. (a) pH 및 (b) NaCl 농도 변화에 따른 가수분해된 PAM PCCA의 가시광 회절 중심 파장 변화 데이터((a) triangle, (b) circle 플롯) 및 이론적 예측값(실선: affine 모형, 점선: phantom 모형). (a)의 오른쪽 위 : PAM 수화젤 내부에 형성된 콜로이드 cubic 결정 격자. (a)의 왼쪽 위 : 각 pH에서 얻어진 회절 스펙트럼들. (b)의 오른쪽 위 : 각 NaCl 농도에서 얻어진 회절 스펙트럼들.[16]

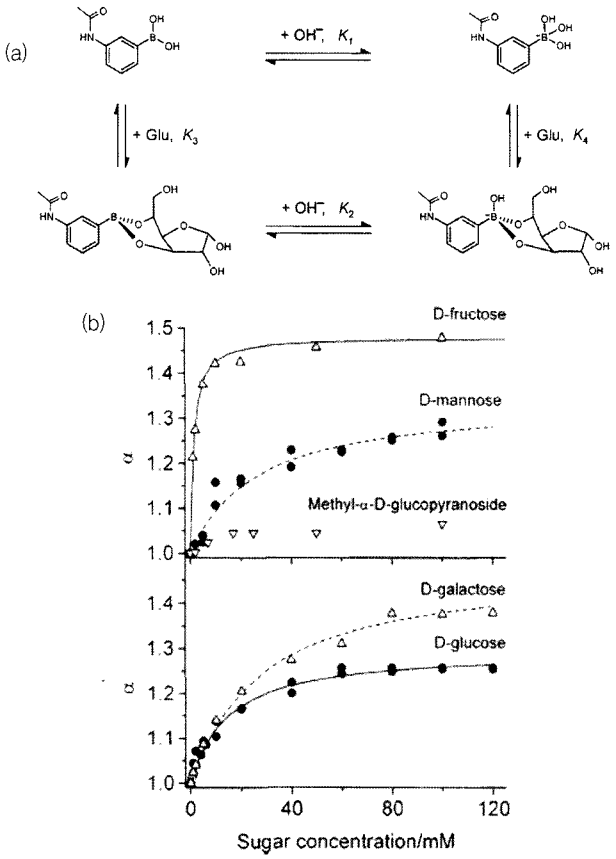

그림 4. (a) Phenylboronic acid 유도체의 이온화 및 sugar와의 결합평형, (b) 4 종류의 Sugar 농도 변화에 대한 수화젤 센서의 두께방향 선팽창계수(α; $(V/V_m)=\lambda/\lambda_0$) 변화 그래프[19]

내었다.[20] **그림 4**와 같이 sugar 농도 증가에 따른 PAM 수화젤 중합시 약 25 w%의 4-acrylamidobenzo-18-crown-6(AAB18C6) 단량체를 공중합할 경우, Pb^{2+}에 선택적으로 감응하는 납이온 센서를 제작할 수 있다.[21,22] 납이온 센서는 crown ether의 분자인지(molecular recognition)를 응용한 흥미로운 예로써, 역시 수화젤 내 전하 증가에 따른 Donnan potential을 센싱에 이용하였다.

4. 콜로이드 결정 템플레이트를 이용한 역오팔 다중 센서

앞서 소개한 온도센서의 경우, 온도반응 고분자인 PNIPAM의 LCST 이상의 온도에서는 콜로이드 결정의 배열이 무너지므로 구조색이 사라지는 문제가 있었다. Takeoka 그룹은 실리카 콜로이드로 형성된 오팔 템플레이트를 건조시킨 후 콜로이드 사이공간을 NIPAM 단량체, 가교제 및 열중합 개시제인 benzoyl peroxide(BPO) 혼합물로 채우고 중합하여 가교 수화젤을 합성하였다. 그리고 실리카 오팔은 HF로 처리하여 제거함으로써 역오팔(inverse-opal) 구조를 가지는 광결정 PNIPAM 온도 센서를 제작하였다.[24,25]

표 1. Boronic Acid 유도체와 sugar의 결합상수[19]

Sugar	PCCA K_3/M^{-1}	K_3/M^{-1}	PCCA K_4/M^{-1}	K_4/M^{-1}
Fructose	<10		2000	437[a]
Mannose	12		90	172[a]
Glucose	28	<1[b]	150	600[b]
				50~160[a]
				630[c]
Galactose	<1		100	276[a]

[a]문헌에 보고된 데이터.[23] [b]3-acetamidophenylboronic acid와의 결합상수. [c]PAM 수화젤에 결합된 Phenylboronic acid와의 결합상수.

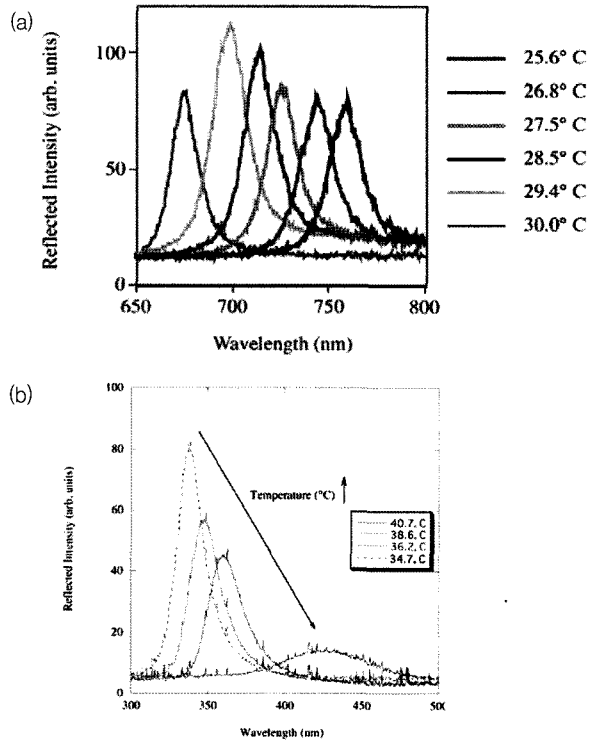

그림 5. 다공성 PNIPAM 역오팔 온도 센서의 온도에 따른 반사 스펙트럼: (a) LCST 이하에서의 회절피크 변화, (b) LCST 이상에서의 회절피크 변화. 피크의 파장대가 다른 것은 각 센서 제작시 사용한 실리카 콜로이드의 크기가 280 nm, 220 nm로 서로 다르기 때문임.[24]

Takeoka 그룹에서 발표한 다공성 역오팔 온도센서의 특징은 **그림 5(a)**에 보인 바와 같이 온도변화에 따른 회절 피크의 파장변화, 즉 구조색 변화가 매우 크며, LCST 이상의 온도에서도 광결정 구조가 어느 정도 유지되므로 **그림 5(b)**와 같이 40 ℃ 이상의 온도에서도 회절 피크의 파장 변화를 관찰할 수 있다는 점이다. 가교 수화젤이므로 이와 같이 형성된 센서의 온도 감응은 반영구적이다. Takeoka 등은 역오팔 온도센서 합성시 NIPAM과 함께 광감응성 단량체인 4-acryloylaminoazobenzene (AAB)를 공중합하여 온도에 감응하는 광변색 수화젤 센서를 제작하였다(**그림 6(a)**).[26] AAB에 자외선 빛이 조사되면 azobenzene기의 trans-cis 이성질화에 의해 수화젤 윗부분이 팽윤되는데, 광결정 필름 아랫부분에는 빛이 도달하지 못하여 **그림 6(b)**와 같이 두 파장에서 회절 피크가 나타나게 된다. **그림 6(b)**는 다른 크기(220 nm, 280 nm)의 실리카로 템플레이팅된 센서를 겹친 후 자외선 조사 시간에 따른 회절 피크 변화를 관찰한 스펙트럼들인데, 시간에 따라 광결정필름의 윗부분부터 팽윤되므로 장파장 회절 피크가 나타나고 상대적으로 단파장 회절피크가 점차 사라짐을 보여준다. 이와 같은 광변색 팽윤 현상을 이용하여 **그림 7(a)**와 같이 포토마스크 위쪽으로부터 자외선을 조사하면 포토마스크를 통과한 부분만 팽윤하므로 **그림 7(a)**와 같이 광변색된 패턴을 얻을 수 있다. 이와 같은 기술은 향후에 광센서, 전자종이 형식의 반사형 디스플레이 등 다양한 광학 디바이스로 응용될 것으로 기대된다.

Takeoka 그룹은 실리카 오팔 템플레이트를 이용한 다양한 역오팔 센서의 예로써 pH/온도 다중 센서,[27] glucose 센서[28] 등을 차례로 보고하였다. 특히 이들이 제작한 glucose 센서는 앞서 Asher 그룹에서 발표한 예에 비해 빠른 감응을 보였다. Asher 그룹에서도 PCCA 외에 Takeoka 그룹과 유사한 방법으로 실리카 템플레이팅을 이용한 역오팔 센서를 개

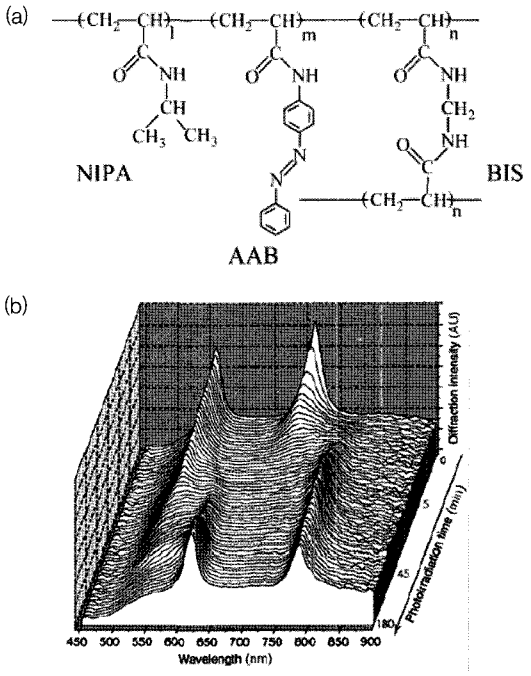

그림 6. (a) PNIPAM-*co*-PAAB 온도 감응형 광변색 수화젤의 화학구조, (b) 220 nm, 280 nm 실리카 콜로이드로 각각 제작된 역오팔 광변색 수화젤 센서가 자외선 조사에 의해 팽윤되는 현상을 시간에 따라 관찰한 스펙트럼들.[26]

발하였는데, 이때는 NIPAM 대신 hydroxyethylmethacrylate(HEMA)를 기본 수화젤 물질로 하여 AA를 공중합한 pH 센서로 제작하였다.[29] PHEMA-*co*-PAA 역오팔 pH 센서는 약 6시간의 감응 시간을 보였다. Braun 그룹에서 보고한 역오팔 센서에서는 실리카 콜로이드 대신 PS 콜로이드를 사용하였다. 건조된 오팔 템플레이트에 HEMA 수화젤 단량체를 주입하고, 광중합 개시제(Irgacure-651)를 이용하여 자외선 조건하에 광중합하여 **그림 8(a)**의 구조와 같은 역오팔 수화젤을 형성하였다. 이들은 HEMA와 AA, phenylboronic acid를 각각 공중합하여 pH 센서,[30,31] glucose 센서를[32] 제작하였는데, 400초 이하의 매우 빠른 감응 시간을 관찰하였다.

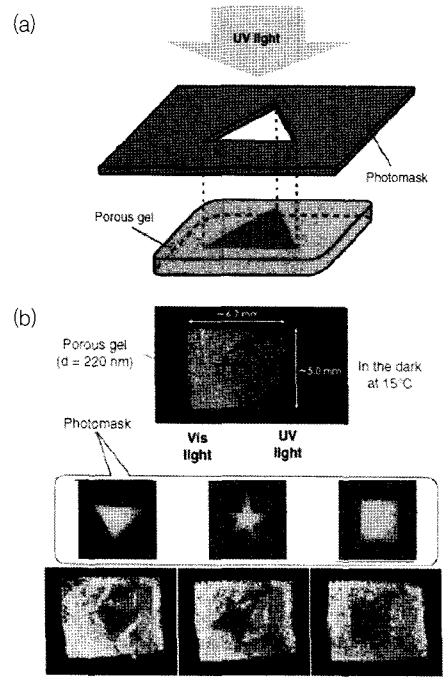

그림 7. (a) 광변색 역오팔 센서에 포토마스크를 통과한 자외선이 조사되어 AAB의 광이성질화에 의한 수화젤의 팽윤이 일어남을 나타낸 그림. (b) 실제 센서에 다양한 모양의 포토마스크를 적용하여 광변색 패턴을 가역적으로 만든 예. 실제 사진에서 바깥부분은 초기의 구조색인 초록색으로 보이며 광변색된 부분은 수화젤이 팽윤하여 빨간색으로 나타남.[26]

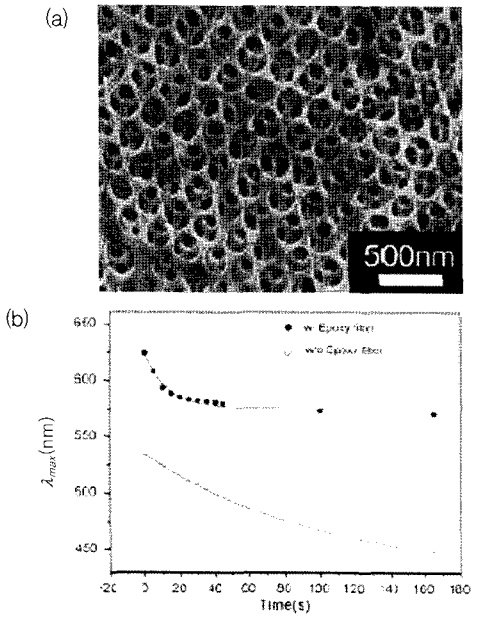

그림 8. (a) 역오팔 수화젤 센서의 다공성 구조.[30] (b) 수화젤 광중합시 광학필터를 이용한 경우와 이용하지 않은 경우의 pH 감응속도 비교. 광학필터를 이용하여 파장과 빛의 세기를 조절한 경우 11.8초의 감응속도를, 그렇지 않고 중합을 한 경우 100초의 감응속도를 보임.[33]

수화젤 기반 pH 센서에서 감응속도는 proton이 확산하는 속도에 의존하는데, 수화젤 내부에서의 확산속도(τ)는 일반적으로 다음과 같은 감응속도식을 따른다.[29]

$$\tau = \frac{\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{2}{3}} l_0 \left[1+\frac{[AA]}{K_a}\right]}{D_{ion}} \cong \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{\frac{2}{3}} l_0 \left[1+\frac{[AA]}{K_a}\right]}{D_{ion}} \quad (3)$$

식 (3)에서 V_0, V는 수화젤의 팽윤 전후 부피, K_a는 AA의 해리상수, D_{ion}은 proton의 확산계수, l_0는 센서의 두께를 의미한다. Lee 그룹에서는 pH 센서의 수화젤 광중합 과정을 최적화하여 역오팔 pH 센서의 다공성을 높여 10초의 감응속도를 보고하였는데, 이러한 빠른 감응속도는 물속에서 proton의 자유확산 속도(l_0^2/D_{ion})와 비슷한 정도이다. **그림 8(b)**는 수화젤 광중합 조건 최적화 전후의 팽윤된 pH 센서의 수축을 시간에 대해 각각 도시한 그래프인데 광학필터를 사용하여 광중합한 경우 11.8초의 감응시간을 나타낸 반면 과도하게 가교된 수화젤은 약 100초의 감응시간을 나타내었다.[33] Gao 그룹에서는 PS 템플레이트에 PAA와 PAM을 공중합한 역오팔 센서를 제작하여 알코올, l-lysine, 요소, 옥살산 등 다양한 화학물질에 대한 감응을 관찰하였다.[34] 역오팔 수화젤 센서는 대부분 물을 매질로 하며, 매우 유연한 구조를 가진다. 이로 인해 용매가 증발하면 두께 방향의 격자구조가 주저앉고 구조색이 사라지는 단점이 있다. Wiltzius 그룹은 PAM 수화젤의 가교성을 높여 건조된 후에서도 두께 방향으로 안정적 구조를 가지게 하는데 성공하였으며(**그림 9(a)**), 이를

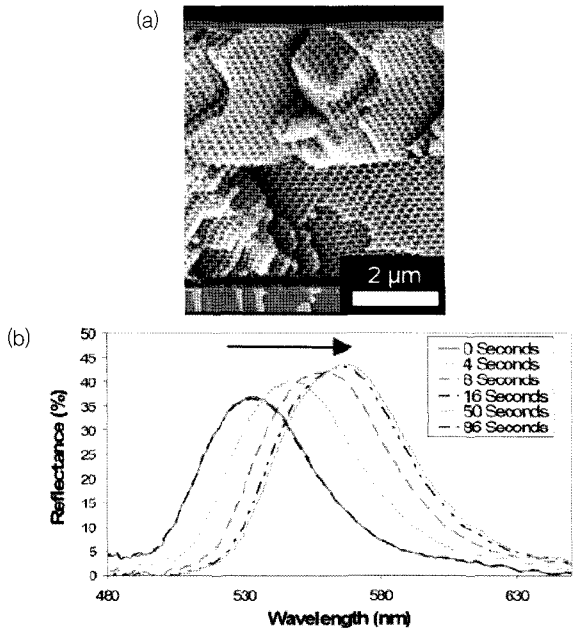

그림 9. (a) 건조, 수축된 상태의 PAM 역오팔 습도 센서의 단면 사진. 두께방향으로 FCC 구조가 완벽하게 유지됨. (b) 역오팔 습도 센서에 공급되는 공기의 상대습도를 50%(0초)에서 80%로 바꾼 후 회절 피크가 이동하는 것을 관찰한 스펙트럼. 50초에 다시 상대습도를 원래(50%) 상태로 되돌림.

습도센서로 응용하였다.[35] **그림 9(b)**는 건조된 역오팔 PAM 수화젤에 50%의 상대습도를 가지는 공기를 공급하다가 상대습도를 80%로 높인 후 회절 피크의 파장 변화를 관찰한 스펙트럼이다. 습도가 높아짐에 의해 수화젤이 팽윤하여 회절파장이 장파장으로 이동하며, 50초에 다시 상대습도를 50%로 낮추었고 이로 인해 수화젤이 수축하여 피크가 단파장으로 다시 이동함을 볼 수 있다.

5. 결론

본 특집에서는 자기조립 광결정의 일종인 콜로이드 결정을 이용한 실용적 수화젤 센서의 연구동향에 대해 살펴보았다. 콜로이드 결정은 다소의 디펙트를 함유하고 있으나, 콜로이드의 합성 및 결정성장 방법을 조절함으로써 선명한 구조색을 띠는 광결정 필름으로 쉽게 제조할 수 있고, 이러한 콜로이드 광결정 템플레이트에 자극 반응형 수화젤을 도입, 구조색 변화를 센싱에 응용하는 광결정 수화젤 센서는 다양한 자극 반응 시스템으로 확장하여 실용성을 극대화할 수 있을 것으로 기대된다. 본 특집에서는 온도, pH, sugar, 금속 이온, 습도, 빛 등의 자극에 반응하여 구조색 변화를 일으키는 센서들을 소개하였는데, 개발된 센서들 가운데 일부는 이미 사업화가 진행중이며, 앞으로도 흥미로운 센싱 시스템을 수화젤에 도입하여 센서를 개발함으로써 환경 및 진단 분야의 중요한 사업 아이템으로 성장하길 기대해 본다.

참고문헌

1. J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, *Photonic Crystals, Molding the Flow of Light*, Princeton University Press, Princeton, 1995.
2. J. H. Holtz, J. S. W. Holtz, C. H. Munro, and S. A. Asher, *Anal. Chem.*, **70**, 780 (1998).
3. D. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, and G. A. Ozin, *Nature Photon*, **8**, 468 (2007).
4. G. A. Ozin, A. C. Arsenault, and L. Cademartiri, *Nanochemistry, A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC, Cambridge, 2009.
5. W. Lee, J. Yoon, H. Lee, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **40**, 6021 (2007).
6. J. Yoon, W. Lee, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **41**, 4582 (2008).
7. Y. Kang, J. J. Walish, T. Gorishnyy, and E. L. Thomas, *Nature Mater*, **6**, 957 (2007).
8. S. Furumi, S. Yokoyama, A. Otomo, and S. Mashiko, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2491 (2004).
9. V. I. Kopp, B. Fan, H. K. M. Vithana, and A. Z. Genack, *Opt. Lett.*, **23**, 1707 (1998).
10. B. R. Saunders and B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **80**, 1 (1999).
11. J. Wang, D. Gan, L. A. Lyon, and M. A. El-Sayed, *J. Amer. Chem. Soc.*, **123**, 11284 (2001).
12. S. B. Debord and L. A. Lyon, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2927 (2003).
13. A. N. St. John, V. Breedveld, and L. A. Lyon, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 7796 (2007).
14. J. D. Debord and L. A. Lyon, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6327 (2000).
15. Z. B. Hu and G. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 4799 (2003).
16. K. Lee and S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9534 (2000).
17. S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, and Z. J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4997 (1994).
18. A. Kikuchi, K. Suzuki, O. Okabayashi, H. Hoshino, K. Kataoka, Y. Sakurai, and T. Okano, *Anal. Chem.*, **68**, 823 (1996).
19. S. A. Asher, V. L. Alexeev, A. V. Goponenko, A. C. Sharma, I. K. Lednev, C. S. Wilcox, and D. N. Finegold, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3322 (2003).
20. V. L. Alexeev, A. C. Sharma, A. V. Goponenko, S. Das, I.K. Lednev, C. S. Wilcox, D. N. Finegold, and S. A. Asher, *Anal. Chem.*, **75**, 2316 (2003).
21. C. E. Reese and S. A. Asher, *Anal. Chem.*, **75**, 3915 (2003).
22. A. V. Goponenko and S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** 10753 (2005).
23. J. P. Lorand and J. O. Edwards, *J. Org. Chem.*, **24**, 769 (1959).
24. Y. Takeoka and T. Seki, *Langmuir*, **22**, 10223 (2006).
25. Y. Takeoka and M. Watanabe, *Langmuir*, **19**, 9104 (2003).
26. K. Matsubara, M. Watanabe, and Y. Takeoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1688 (2007).
27. M. Honda, T. Seki, and Y. Takeoka, *Adv. Mater.*, **21**, 1 (2009).
28. D. Nakayama, Y. Takeoka, M. Watanabe, and K. Kataoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4197 (2003).
29. M. Xu, A.V. Goponenko, and S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3113 (2008).
30. Y.-J. Lee and P. V. Braun, *Adv. Mater.*, **15**, 563 (2003).
31. Y.-J. Lee, C. E. Heitzman, W. R. Frei, H. T. Johnson, and P. V. Braun, *J. Phys. Chem., B*, **110**, 19300 (2006).
32. Y. J. Lee, S. A. Pruzinsky, and P. V. Braun, *Langmuir*, **20**, 3096 (2004).
33. J. Shin, P. V. Braun, and W. Lee, *Sensors and Actuators B*, **150**, 183 (2010).
34. J. Wang, Y. Cao, Y. Feng, F. Yin, and J. Gao, *Adv. Mater.*, **19**, 3865 (2007).
35. R. A. Barry and P. Wiltzius, *Langmuir*, **22**, 1369 (2006).