

## 자연적 성장을 이용한 실리카-금 나노패터닝의 제조

정성기, 양회택, 문일식, 조규진

순천대학교 공과대학 화학공학과 & 나노기술센터, 전남 순천시 매곡동 315번지

Preparation of Silica-Gold Nanopattreing Using Self-Controlled Growth

Sunggi Jung, Hoetack Yang, Il-Shik Moon, Gyoujin Cho

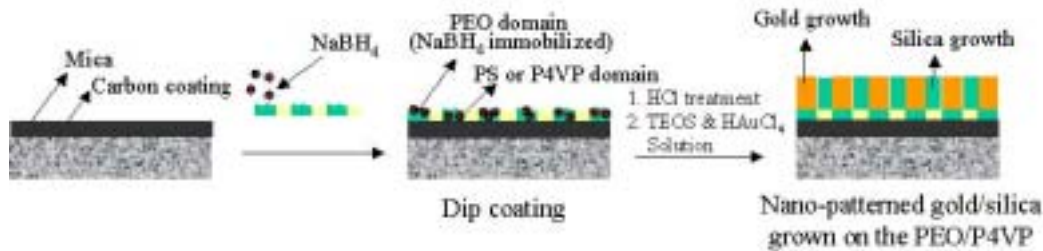
Department of Chemical Engineering and Nanotechnology Center, Sunchon National University

### 서론

현재 전 세계적으로 기술개발이 진행되고 있는 나노기술은 항공우주, 재료, 전기, 전자, 의약 등의 전 산업분야에서 기존의 기술들을 대체하는 연구가 진행되고 있으며, 이러한 연구가 성공적으로 진행 된다면 그 파급효과는 현재의 산업 전반에 걸쳐 큰 영향을 줄 수 있다. 이러한 나노기술에서도 핵심 기술이라고 할 수 있는 나노 구조제어기술은<sup>1</sup> 현재까지는 마이크론 단위인 미세구조제어에 이용되는 포토 리소 그라피와 전자빔 리소 그라피<sup>2</sup> 기술을 근간으로 하는 전자빔과 같은 top down 기술들이 주를 이루었으나, 최근에는 이러한 top down 기술들이 고가의 장비를 요구하고, 다양하고 복잡한 3차원적인 초미세 나노 구조를 제어하는데 한계를 나타내고 있다. 이에 따라 전 세계적으로 보다 간편하고 다양한 나노 구조를 쉽게 제어 가능한 bottom up 방식의 기술 개발이 요구되어지고 있다.<sup>1</sup> bottom up 방법에 의한 자연의 생성물들은 산호, 뼈, 이빨, 치아 등에서 찾아 볼 수 있는데, 이들은 선택적 핵화, 자기조립, 자기인식 등을 통해 입자들 간의 상호 유인력 변화에 의해 용해, 침전 및 결정화가 반복적으로 이루어지면서 쉽게 생성된다. 이러한 나노 단위의 제어를 통한 자연적인 미세구조는 나노기술의 핵심 기술 중 하나인 미세구조제어를 통해 복잡하고 다양한 나노 구조물 제어에 모방 될 수 있다. 최근에는 나노 구조제어에 대한 중요성 인식을 통해 기관형상과 주위환경에 따른 자연적 나노 패터닝을 통해 초미세구조 제어에 대한 필요성이 대두되고 있다.

### 이론

블록공중합체의 한 블록이 기질과 강한 상호 인력이 있고 다른 블록은 상대적으로 표면에너지가 작은 경우, 기관 위에 블록 공중합체를 코팅하면 기관 표면에서 블록공중합체의 미세 상분리로 인해 기관 표면에 나노 도메인을 형성 할 수 있다.<sup>3</sup> 이때 나노 도메인간의 표면 에너지 차를 극대화 시켜 무기물질들이 지역 선택적으로 매질과의 계면 에너지 차가 적은 곳의 나노 도메인에 핵화 시킬 수 있으며, 핵화 후 이들의 성장 방향을 기관에 대하여 수직적으로만 제어하면 3 차원적으로 나노 패터닝 된 무기 구조물을 쉽게 생성할 수 있다.<sup>4</sup> 이때 서로 다른 나노 도메인들 간에 선택적으로 상호 유인력이 우호적인 서로다른 무기물질을 사용한다면 한번의 공정으로 두 개 물질이 3 차원적으로 나노 패터닝 된 복합 무기 구조물을 형성 할 수 있다.(Schem 1)<sup>5</sup>



Schem 1. Descriptive illustration of the trigger-immobilization method for the construction of 3-dimensional nano-structure of silica and gold.

### 실험

본 연구에서는 두 단계로 나누어 실험을 진행 하였는데, 첫째 블록공중합체 poly(styrene-*b*-ethylene oxide)와 상호 유인력이 우호적인 무기물질을 사용하여 일정한 도메인에서 금을 성장시키고자 하였고, 둘째 poly-4-vinylpyridine 그리고 polyethyleneglycol을 블렌딩하고 여기에 상호 유인력이 우호적인 무기물질을 첨가하여 한번의 공정으로 금과 실리카가 3차원적인 나노 패터닝 된 복합 무기 구조물을 생성하고자 하였다.

첫째 실험은 먼저 chloroform에 poly(styrene-*b*-ethyleneoxide) (polymersource.Inc)과  $\text{NaBH}_4$  (Aldrich)를 넣어 탄소 코팅된 운모위에 dip coating 한 후  $150^\circ\text{C}$ 에서 열처리 한 뒤 methylether (J. T. Bker)에 tetrachloroauric[III] acid (Aldrich, Gold Chloride)의 농도와 시간을 다양하게 하여 금을 성장시켰다.

둘째는 chloroform에 poly-4-vinylpyridine (Aldrich, Mw 60,000)과 polyethyleneglycol (Aldrich, Mw 10,000)를 블렌딩하고  $\text{NaBH}_4$  (Aldrich)를 넣어 탄소 코팅된 운모위에 dip coating 한 후  $150^\circ\text{C}$ 에서 열처리 한 뒤 tetrachloroauric[III] acid (Aldrich)와 tetraethoxy silan (Fluka, 98%) 용액 하에서 실리카와 금을 동시에 성장하였다.

첫째와 둘째 실험의 고분자 코팅 후, 금 성장 후, 금과 실리카 동시 성장 후 TEM (Philips CM120), AFM (Park's Science, Autoprobe cp), LFM (Park's Science, Autoprobe cp)을 이용하여 나노구조들을 분석하였다.

### 결과 및 토론

첫 번째 실험에서 분자량이 89600이고 PD가 1.03인 Poly(styrene-*b*-ethylene oxide)를 다양한 농도에서 실험하여 Fig. 1A와 같은 가지 형태의 나노구조를 확인 할 수 있었다. 금의 성장 전과 성장 후를 비교하여 살펴보면 금의 성장하면서 수평 방향과 수직 방향으로 동시에 성장하여 직경이 약 200 nm까지 성장한 반면(Fig. 1B), 높이는 AFM 단면 분석을 통해 약 8 nm 성장한 것을 확인 할 수 있다(Fig. 1C).

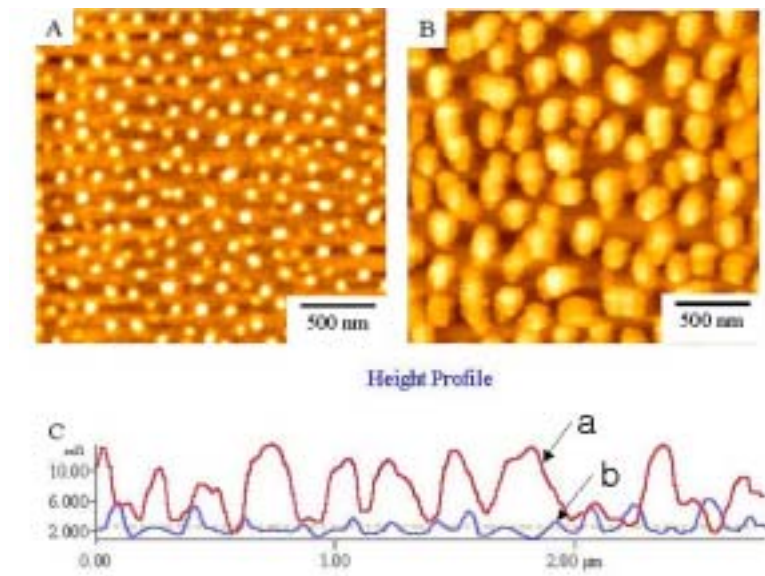


Fig1. AFM image of micro-phase separated poly(styrene-*b*-ethylene oxide) film(A), grown Gold(B), and cross-sectional AFM images of the spinodal structures before (b) and after (a) the growth of gold(C)

두 번째 실험에서는 가격이 고가인 블록공중합체 대신 poly-4-vinylpyridine(P4V)과 polyethyleneglycol(PEG)을 블렌딩하고 이를 다양한 농도에서 AFM을 이용하여 관찰한 결과 Fig. 1A와 같은 가지 형태의 이미지를 얻을 수 있었고(Fig. 2A), AFM 단면 분석(Fig. 2B)을 통해 높이차가 약 6.5 nm 정도임을 알 수 있었다.

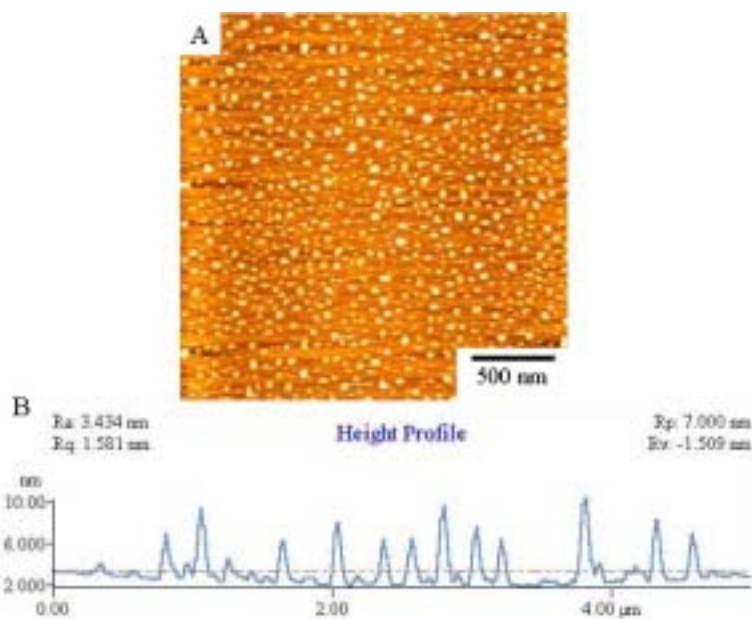


Fig2. AFM image of micro-phase separated thin films of polymer (poly4-vinylpyridine and polyethyleneglycol) blending

위에서 얻어진 가지 형태를 이용하여 TEOS와  $\text{HAuCl}_4$ 가 함유된 용액을 제조하여 1시간 동안 반응시킨 결과를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 2A에서 보이던 가지 형태를 확인 할 수 없었는데(Fig. 3A) 이는 금의 성장에 비하여 양자화 된 P4V 도메인에서 실리카가 더 많이 성장한 것을 Fig. 3C에서 확인 할 수 있으며, Fig. 3B의 LFM 이미지를 살펴보면 표면 에너지가 적은 금이 성장한 부분이 어둡게 나타나며, 표면 에너지가 큰 밝은 부분은 실리카임을 알 수 있다. 따라서 실리카는 P4V 도메인에서 선택적으로 성장하여 PEO 도메인에서 성장한 금의 표면에는 성장하지 않았으며 3차원 나노 구조로 동시에 성장하는 것으로 사료된다.

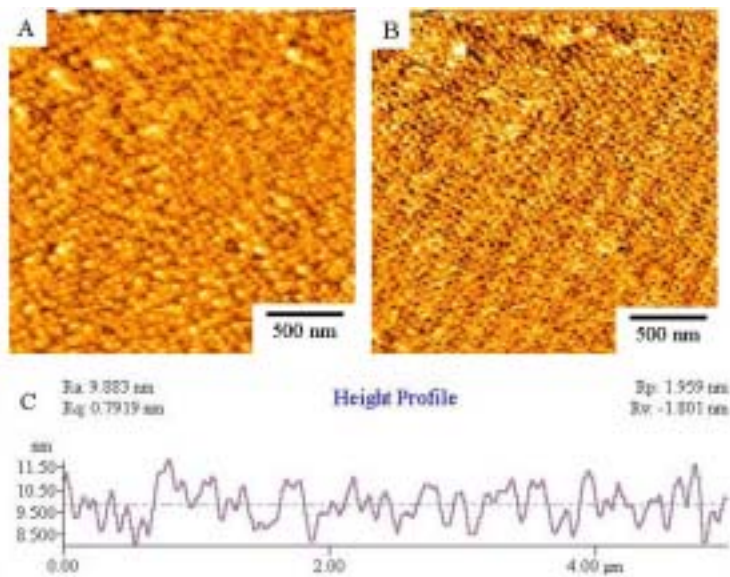


Fig 3. AFM image of thin films of silica and gold nanostructures (A), and LFM image of sample A (B), and cross-sectional AFM image of sample A (C).

### 참고문헌

1. N. Bowden, A. Terfort, J. Carbeck, G. M. Whitesides, *Science*, **1997**, 276, 233.
2. I. S. Moon, J. Jun, G. Cho, J. Go, KICHe Fall Meeting, **1997**
3. G. Cho, J. Jang, S. Jung, I. S. Moon, J. Lee, Y. Cho, B. M. Fung, W. Yuan and E. A. O'Rear, *Langmuir*, **2002**, 18, 3430
4. S. Mann, et al, *Science*, **1993**, 261, 1286