

# 나노입자의 고차 구조형 자기조립 기술

이준영 (리버풀대학교)

## 1. 서론

자기조립 기술은 최근 의료용, 전자/정보, 광학, 센서 등 나노크기의 디바이스 제작을 위한 도구로서 각광을 받고 있다. 예를 들어 단분산 나노입자의 2 차원 또는 3차원적 조립체는 기능성 코팅제, 무 염료 도료 등에 활용되며, 정렬된 마이크로 또는 나노 기공성의 물질들의 성장을 위한 템플레이트나, 광 분할, 광학필터, 광 결정 등 의광학 소재 및 소자 응용에 매우 적합하다고 알려져 있다. 단분산 나노입자는 물리화학에서 원자나 분자의 상평형, 운동성 등을 설명하기 위한 모델로 주로 사용되어져 왔다. 이에 Distler 와 Kanig 는 거대 결정 형성에 관한 입자사이의 강한 반발력의 중요성을 지적하였으며, Pieranski 등은 하전된 나노입자를 이용하여, 입자 지름과 유사한 매끄러운 두유리판 사이에 갇혀있는 입자들에 대한 연구를 수행하였다. 그러나 대부분의 그동안 진행되어진 연구는 주로 3 차원적 구조체 내에 존재하는 나노입자들과 2 차원적인 정전기적 상호작용 등에 관하여 보고 되어졌다.

나노입자의 조립화 기술은 현재 나노 및 매크로 스케일의 교량 역할을 수행할 수 있다는 점에서 기초연구 및 응용분야에서 커다란 관심을 받고 있다. 일단 0차원적 관점에서는 나노입자의 연구는 전자회로용 단일 나노입자, LED 디바이스와 차세대 컴퍼지트 박막에 관련하여 연구가 진행되고 있으며, 용매증발법, Langmuir-Blodgett transfer, 단일 및 멀티 층의 조립화, 층간 조립화 방법 등을 이용하는 방법은 기존의 2차원적, 3차원적 나노입자 조립화 기술에 대하여 폭넓게 보고되어졌다. 이에 1차원 구조(고차 구조)의 나노입자 조립화 기술이 다양한 전자공학, 광전자공학, 자기공학 기술 등 그 이외 복합기술에서 중요한 역할을 담당함에도 불구하고 아직 널리 알려지지 않는 점을 소개하고자 한다. 또한 다소 유사한 모폴로지를 가진 나노선이 나노입자를 대체 가능하다고 하더라도 고차 구조형 나노입자 조립체 만이 가지는 독특한 성질들은 전자, 광학, 에너지 전송 등과 같은 새로운 디바이스와, 나노 스케일에서의 중요한 정보를 제공할 수 있다.

이에 본 고에서는 첫째로 템플레이팅 기술(주로 고분자 전해질, 바이오 분자 및

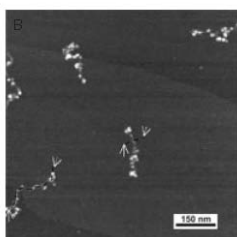
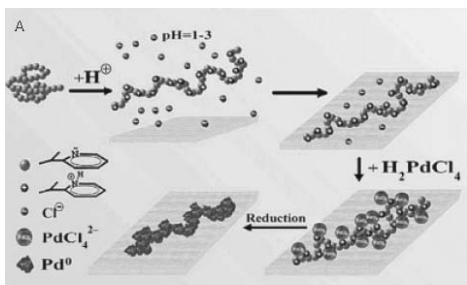
나노선, 카본나노튜브 등)에 고차 구조로 나노입자 조립화 방법에 대하여 설명을 하고 있으며, 둘째로 템플레이트를 사용하지 않으면서, 주로 전기적, 자기적 특성을 이용하여 나노입자를 자기조립하는 방법을 체계적으로 설명하였다. 마지막으로 이들의 광학적, 전-자기적 특성 및 고차 구조형 나노입자 조립화 기술의 문제점과 향후 전망에 대해 소개하였으며, 기존에 잘 알려지지 않은 고차 구조형 나노입자 조립화 정보를 충분히 습득할 수 있을 것으로 사료된다.

## 2. 고차 구조형 나노입자 조립화 그 제조 방법

### 2.1 선 형태의 템플레이트 이용 방법

우선 고차 구조형 나노입자 조립화에 있어서 일정한 방향성을 도입하는 공정은 매우 중요하다. 이에 선 형태의 템플레이트를 이용하는 기술은 나노입자 조립화에 적절하게 사용되어지고 있다. 즉, 나노 수준에서 선 형태의 템플레이트를 이용하는 경우 고분자 전해질, 바이오 분자, 무기계 나노선, 튜브, 기공, step-edge 등이 주로 이용 되어지고 있으며 아래에 자세히 설명하였다.

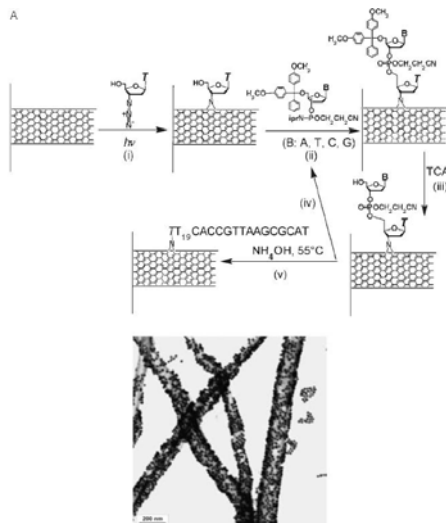
구체적으로 고분자 전해질을 이용하는 경우 용액 내에서 선 형태의 고분자 전해질은 반대 전하를 갖는 메탈 이온의 흡착을 위해 지지체로 사용 되어진다. 이온이 흡착된 고분자 전해질 템플레이트는 이온쌍의 화학적 조합, 환원반응에 의한 반도체-나노입자 조립체 또는 고차 구조형 메탈로 전이 되어진다. 예를 들어 양이온 체인(P2VP) 과 음이온( $\text{PdCl}_4^{2-}$ )에 의해서 형성되기도 하며(figure 1), 이중 친수성 블록공중합체에 의한 고차 구조형 나노입자 조립체( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$ )를 형성시킬 수도 있다.



**Figure 1. A) Schematic representation of the route to metallize a single polyelectrolyte molecule into NP chains via a multistep procedure. B) AFM images of Pd nanowires prepared from P2VP, of MW =385 kg/mol, on the surface of freshly cleaved mica.**

또한 선 형태의 바이오 분자를 템플레이트로 이용하는 경우 주로 DNA, 단백질 등이 사용 되는데, 이 경우, 보다 우수한 고차 구조형 나노입자 조립체를 얻을 수 있다. 이들의 장점은 선택적인 조립화 능력 그리고 구조적 제어가 용이하며, 우수한 지능을 보유할 수 있다는 점이다. 특히 DNA 의 경우 나노입자들(Ag, Pd, Au, Pt, CdSe 등)에게 강력한 정전기적 상호인력을 제공할 수 있다. 이외에도 피브린, 텍스트란, 콜라겐과 같은 바이오 분자들은 또한 중요하게 고차 구조형 나노입자 배열에 이용 되어진다. 예를 들어 펩타이드 나노섬유 위에 나선형의 Au, Pd 나노입자들의 배열 및 텍스트란 템플레이트에 의한 메탈 옥사이드 나노입자 사슬, 선형 콜라겐 펩타이드에 의한  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  나노입자들의 고차 구조형 자기조립체 등을 얻을 수 있다. 또한 복잡한 구조(선형 튜브 형태)의 바이오(tobacco mosaic virus, 폴리펩타이드, 튜블린, bacteriophage 등) 템플레이트를 이용하여 나노입자들의 안쪽과 바깥쪽에 다양하게 조립되어질 수 있다.

고차 구조형 나노입자들의 조립화의 템플레이트 소재로서 무기계 나노선 또는 나노튜브는 앞에서 언급한 고분자 전해질, 바이오 분자들과 비교하여 좀 더 단단하고 구조화된 매트릭스를 제공할 수 있다. 즉, 나노선 및 속이 비어있는 카본나노튜브의 표면과 내부에 고차 구조형 나노입자들(Pd, 메탈, 메탈 옥사이드 등)의 조립화를 위한 템플레이트로써 사용될 수 있다. 일반적으로 이러한 고차 구조형 나노입자들의 제조 방법은 3 가지로 분류되는데, 첫째는 카본나노튜브와 나노선들의 표면 위에 반도체 나노입자나 메탈을 화학적 또는 물리적인 기상 증착법에 의해 제조하며, 둘째는 카본나노튜브 또는 나노선 표면에 메탈 콤플렉스의 졸-겔 법에 의해 제조된다. 마지막으로 카본나노튜브 및 나노선의 표면 성질을 개질하여 나노입자들의 특별한 흡착법에 의해 수행되기도 한다.(figure 2) 또한 카본나노튜브 및 나노선의 엔드 그룹을 개질하여 새로운 모양의 고차 구조형 혼성체를 얻을 수도 있는데, 이는



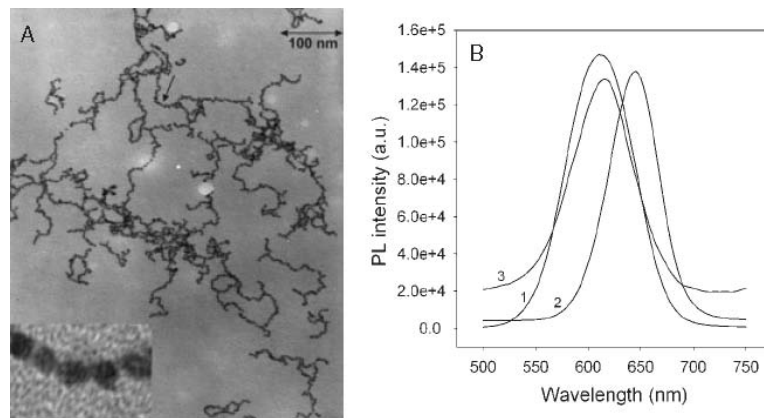
샌드위치 형태의 카본나노튜브-나노입자-카본나노튜브 모폴로지를 보여준다. 이외에도 템플레이트로써 고분자 또는 알루미나, 실리카의 안쪽에 형성된 선 형태의 기공들과 채널들은 고차 구조형 나노입자들의 선형 모양체를 얻도록 사용되기도 한다.

**Figure 2. A) In-situ DNA synthesis on the sidewalls of CNTs photoetched with azidothymidine. B) 1D Au NP arrays stabilized by complementary DNA sequences on DNA-modified CNT template.**

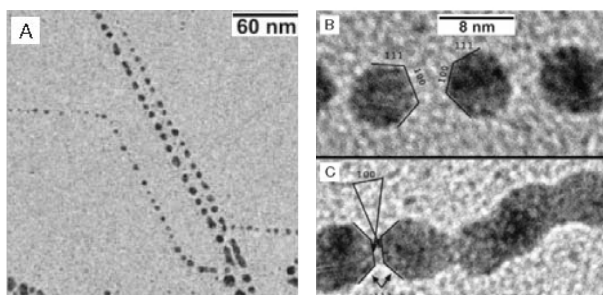
## 2.2. 무 템플레이트 조립화 방법

앞 절에서 설명한 템플레이트를 이용하는 조립화 기술은 나노입자의 광학적 및 전자적 성질들에 중요한 영향을 미치며, 물리적 화학적 방법에 의한 템플레이트의 제거의 경우 나노입자 사슬의 형태학적 변형을 일으키는 단점이 있다. 이에 반하여 특정 조건하에서 나노입자-나노입자 상호력의 비등방성에 의하여 템플레이트를 사용하지 않으면서도 자기조립화가 가능함을 본 절에서 설명하고자 한다.

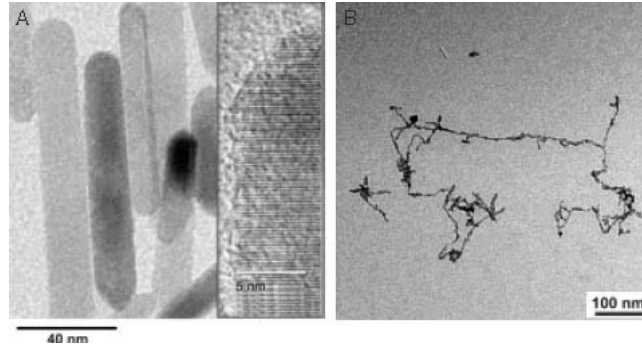
우선 마그네틱 쌍극자 모멘트를 이용하는 나노입자의 비등방성 사슬 형성은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  나노입자의 구조에서 찾아볼 수 있으며, 박테리아 내의 사슬 구조 또한 영구적 마그네틱 쌍극자의 형성에 의해 얻어진다. 전기적 쌍극자 모멘트를 이용하는 경우 안정제의 강력한 전정기 또는 입체적 반반력 때문에 나노입자들 사이에 전기적 쌍극자 인력에 의해 제한이 따르는데, Tang 그룹은 상호 반반력을 감소시키는 방안을 연구하였으며, 이의 결과로 CdTe 나노입자 사슬을 얻을 수 있었다.(figure 3) 또한 나노크리스탈의 오리엔테이션에 의해 자기조립화된 나노입자의 형성을 가능하게 해준다는 것이 보고되었다. 이 방법에 의해  $\text{AgNO}_3$ 의 환원반응을 통한 Ag 나노입자 및 반도체형 ZnO 나노입자 사슬을 얻을 수 있다.(figure 4,5)



**Figure 3. A) TEM images of CdTe NP chains. B) Photoluminescence (PL) spectra of free CdTe NPs NPs (1), NP chains (2), and ultrasonically broken chains (3).**



**Figure 4. A) TEM image of Ag NP chains. B,C) HRTEM images of the crystallographical orientation in Ag NP chains.**



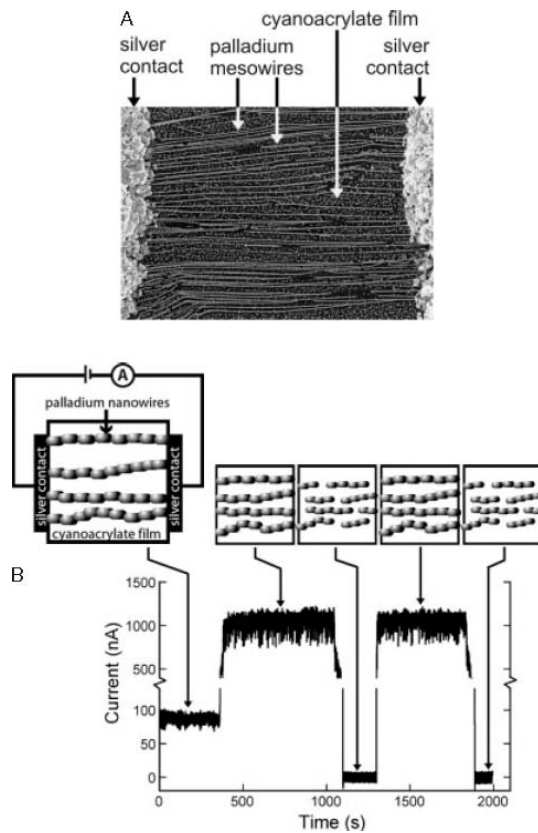
**Figure 5. Metal-oxide NWs formed via self-assembly of NPs. A) ZnO, B) TiO<sub>2</sub>.**

한편 이성분계, 삼성분계 나노입자는 구성된 각각의 다른 원소에 안정제의 흡착 정도가 모두 다르며, 이는 고차 구조형 나노입자 조립화 기술에 불균일계 안정제의 분배가 중요한 역할을 수행함을 시사한다. 예를 들어 TOPO 안정제는 CdSe 나노입자에서 Se 보다는 Cd 에 대해 더욱 더 강한 인력을 보여준다. CdSe 나노입자의 표면위에서 Se 원자 위에 TOPO 안정제는 Cd 분자에서 보다 조금 덜 흡착되어짐으로써 더 높은 반응성을 제공한다. 이러한 원리는 Ag 나노입자의 경우 PVP 안정화제에서도 동일하게 적용 되어진다. 또한 나노입자들 위에 리간드의 불균일성 분배 또한 고차 구조형 나노입자 사슬 구조를 제공할 수 있다.

### 3. 특성 및 응용

고차 구조형 나노입자의 조립체는 단일 나노입자와는 다르게 많은 중요한 성질을 가지고 있다. 광학적 성질 측면에서 잘 배열된 나노입자(Ag 또는 Au 나노입자) 사이에서 상호인력은 사슬 구조에 수직 및 수평 방향으로 빛의 진행 속도가 동일하지 않으므로 흡수 스펙트럼에서 강한 이색성을 야기한다. 또한 나노입자 사슬에서 진행되는 빛의 길이는 수백 나노미터로 이것은 웨이브가이드를 위해서는 다소 짧은 거리이며, 이는 Zhao 그룹에 의한 이론적 결과들과 비교해 보았을 때 2 차원 구조에도 그대로 적용 가능함을 예측하였다. 그리고 반도체성 나노입자의 고차 구조형 조립체는 다소 다른 웨이브가이드를 형성함을 알 수 있다. 예를 들어 자기조립화에 의해 얻어진 CdTe 나노입자 사슬은 잘 배열되지 않은 나노입자 사슬과 band-edge PL 피크를 비교하였을 때 강한 전이를 보여주며, 그 나노입자들의 발광 수명 또한 감소시킨다. 이는 광도의 여기상태와 기저상태의 전이 쌍극자의 결합으로부터 발생하는 FR 에너지 전이(FRET)의 경우와 일치한다.

고차 구조형의 마그네틱 나노입자 배열은 비등방성, 공동적 자기 성질을 보여주는데, 이러한 성질은 Co 나노입자의 경우 자기장 내에서 증발공정 동안 고도로 방향화된 pyrolytic graphite(HOPG) 기저에 평행하게 사슬을 형성시킬 수 있다.(figure 6) 이와 관련된 결과는 Pileni 그룹의 연구에서 잘 보여지고 있다. 고도의 마그네틱 비등방성은 일반적으로 규칙적으로 잘 배열되지 못한 나노입자에서는 나타나지 않는 선형의 나노입자 조립체의 독특한 자기적 성질을 보여준다. 메탈 또는 반도체성 나노입자 사슬의 전기적 특성은 단일 나노입자의 전기적 성질과 비교하여 매우 다르다. 우선 전기전도도 측정으로부터 Ag 나노입자 사슬은 비선형 특성을 갖는 것을 알 수 있는데, 이는 전기회로의 응용에서 오히려 중요한 장점이 될 수 있다. 이러한 고차 구조형 나노입자의 배열은 가스 센서로 이용 가능하며,(figure 6) Favier 그룹에 의해 전기화학적 환원 방법 및 고차 구조형 Pd 나노입자 수평적 배열에 대해 보고하였다. 또한 Pd 입자 사이의 갭을 이용하는 경우 수소 가스의 흡착과 방출을 통하여 가스 센서로도 응용이 가능함을 시사하였다.

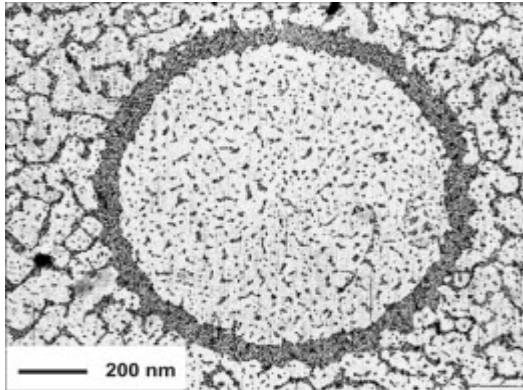


**Figure 6. A) Scanning electron microscopy (SEM) image of the active area of a hydrogen sensor based on chains of Pd NPs. B) Schematic of the operation of a hydrogen sensor based on chains of Pd NP with corresponding current-response measurements.**

#### 4. 문제점 및 향후 전망

현재 고차 구조형 나노입자의 사슬은 자연세계에서 쉽게 찾아볼 수는 있지만 그것의 제조 및 특성들의 연구는 아직 초기단계에 있으며, 아직 해답을 얻지 못하고 있는 문제점들이 산재해 있다. 나노입자를 이용하는 디바이스를 제조하는 경우 대량제조 및 나노입자의 정확한 배열이 중요하나, 이와 관련된 문제는 앞에서 언급한 전기장 또는 자기장을 이용한다 하더라도 나노입자의 배열에 있어서 정확성이 아직 미흡하며, 대량의 나노입자를 얻기는 힘들다. 또한 생물학적 나노콜로이드의 조립체는 선형의 나노입자 사슬을 제조하는데 생물학적 코딩때문에 중요한 역할을 수행할 것으로 예상하고 있다. 그것은 고차 구조형 나노입자 사슬이 나노입자 디바이스 응용과 관련하여 DNA 템플레이트에 의해 복잡한 패턴 속으로 조립화될 수 있기 때문이다. 또한 템플레이트를 사용하지 않고 나노입자 사슬을 형성하는 경우 그 형성 메커니즘은 여전히 알려지지 않고 있다. 즉, 자기조립된 Ag 나노입자들은 용매증발 동안 그 사슬 속으로 퍼지게 되는데, 형태학적 비등방성은 사슬의 형성에 많은 영향을 미침에도 불구하고 그 메커니즘을 밝혀내지는 못하였으며, 단지 2 개의 관능기를 갖는 선형의 안정제가 자기조립화 되는 이유 중의 하나라고 믿고 있다. 또한 사슬 또는 나노선의 형성이 또 다른 인력에 의해서 움직여지는 것인지, 나노입자가 사슬 내부로 또는 나노선 내부로 자발적으로 이동하는지 명확하지 않다. 한편 나노크기 표면 위에 안정제의 불균일 분포는 나노입자의 변형에 영향을 줄 수 있는데, 이는 자기조립화 공정에서 나노입자의 표면에서 유기 안정제의 분자간 인력은 중요한 역할을 하기 때문이다. 그러므로 안정제 층 뿐만아니라 나노입자 코어에서 나노입자와 나노입자 사이의 상호작용을 밝혀내는 것이 향후 풀어야 할 숙제로 남아있다고 생각된다. 향후 고차 구조형 나노입자 조립체의 새로운 성질과 응용분야에 대한 연구는 고차 구조형 나노입자의 성질을 이해를 위해 두가지 이슈가 설명되어야 하는데, 첫째는 나노입자 사슬에서 입자간의 거리를 제어하는 것이다. 이는 입자간의 거리에 의존하는 전자, 광학적 디바이스와 전기통신, 센서 분야에서 중요하다. 둘째로 다성분계의 나노입자 사슬을 제조하는 것으로 환형 구조체를 예로 들 수 있다. CoPt<sub>3</sub> 나노입자(6 nm 직경)에 의한 환형체의 경우 0.2-1.5 μm 의 직경을 가지고 있다.(figure 7) 최근에 양쪽성 블록공중합체를 이용하여 직경 150-200 nm 의 CdSe 의 환형체의 제조에 대한 보고와 템플레이트를 사용하지 않고 단지 정전기적 반발력과 기계적 변형에 의한 상호작용에

의해 ZnO 의 환형 구조체를 제조하는 보고가 이루어졌다. 이러한 환형 구조체는 앞에서 언급한 것과는 다르게 단일 결정체이며, 수득율은 40 % 이고 70 % 의 재생산이 가능하다. 이러한 환형 구조의 새로운 고차 구조형 구조 및 성질은 커다란 관심의 대상이 되며 향후 다양하게 응용되어질 수 있을 것으로 사료된다.



**Figure 7. Exemplary ring structure obtained by solvent evaporation.**

## 5. 결론

본 고에서는 현재 진행되고 있는 고차 구조형 나노입자의 조립화 기술에 대하여 세가지 영역 즉, 고차 구조형 나노입자 조립화 및 그 제조 방법, 그 특성 및 응용, 현재 문제점과 향후 전망 등으로 나뉘어 설명되고 있다. 본 고의 중요한 점은 그동안 잘 알려지지 않은 1차 구조형 나노입자 조립화에 대한 전반적인 연구 내용 및 그 방향에 대하여 잘 설명하고 있다는 점이다. 또한 템플레이트를 이용하는 기술과 템플레이트를 이용하지 않는 기술에 대하여 서로의 장, 단점을 설명하였다. 아쉬운 점은 본 고의 특성상 나노입자 조립화의 구체적 기술을 설명하기 보다는 주로 선행 연구의 현황에 대하여 설명하고 있다. 이는 보다 구체적인 기술을 알고 싶어 하는 독자에게는 미흡한 면이 없지 않으나, 본 내용과 관련된 연구 분야의 연구원들에게는 효과적인 정보를 제공하였다고 생각된다. 특히 고차 구조형 나노입자 사슬의 제조 및 특성(광학적 및 전자기적 성질 등)들에 대한 연구가 아직 초기단계에 있으며 아직 해답을 얻지 못하고 있는 문제점들이 산재해 있으므로, 현재 기술 수준에서 볼 때, 고차 구조형 나노입자 사슬의 대량 제조법 및 나노입자의 정확한 배열, 그 형성 메커니즘, 새로운 고차 구조형 자기조립체에 대한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.