

## AAO 기판에 Dip-coating 공정을 이용한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자들의 단일층 형성

서일\*, 김광수\*, 김정민\*, 이현호\*\*, 윤태식\*, 김용상\*\*\*  
 명지대학교 나노공학과\*, 명지대학교 화학공학과\*\*, 명지대학교 전기공학과\*\*\*

### Assembly of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles into Anodic Aluminum Oxide Templates by Dip-Coating Process

Il Seo\*, Kwang-Su Kim\*, Jung-Min Kim\*, Hyun Ho Lee\*\*, Tae-Sik Yoon\*, Yong-Sang Kim\*\*\*  
 Dept. of Nano Science and Engineering, Myongji University\*, Dept. of Chemical Engineering, Myongji University\*\*  
 Dept. of Electrical Engineering, Myongji University\*\*\*

**Abstract** - 딥 코팅 공정을 통하여 콜로이드 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자의 단일층을 다공성의 AAO (Anodic Aluminum Oxide) 기판에 형성하였다. 나노입자의 평균 사이드는 20 nm이고, 각각의 나노입자는 올레익 산 (oleic acid) 으로 둘러싸여 옥탄(octane) 용액 안에 분산되어있다. AAO 기판은 알루미늄에 높은 균일성과 고밀도의 기공(pore) 형성을 위해 두 단계 양극산화공정을 통해 제작하였다. AAO 기공의 지름은 ~30에서 100 nm 이고, 딥 코팅 공정의 속도는 0.1 mm/sec 로 하여 AAO의 나노 기공 안에 나노입자의 단일층을 성공적으로 형성시켰다.

로 쓰인 AAO 기판은 두 단계 양극산화공정을 통해 제작하였다.[6] 알루미늄 기판은 양극산화에 앞서 전자연마 (electropolishing) 과정을 거침으로 표면을 고르게 한다. 이후 두 단계 양극산화 과정을 통해 높이는 100 m로 고정시키고, ~30 nm 에서 100 nm 지름의 나노다공을 제작하였다. 그림 1은 딥 코팅 공정의 모식도이다. AAO 기판은 콜로이드 용액에 수직으로 담기게 되고, 0.1 mm/sec 의 일정한 속도로 당기거나 실 내온도에서 용매를 증발시키는 두 가지 방법으로 진행하였다. AAO 기판에 딥 코팅된 나노입자의 단일층의 형태는 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope, JEOL JSM-7401F)을 통해 분석하였다.

### 1. 서 론

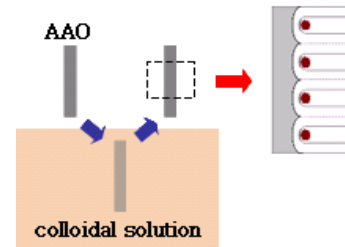
화학적으로 합성하여 계면활성제로 안정화된 콜로이드 나노입자는 크기가 변함에 따라 물리적, 화학적, 광학적, 전자 에너지의 고유한 성질을 갖는다.[1] 콜로이드 나노입자의 나노미터 크기에서의 따른 전기적, 광학적, 자기적 특성변화를 활용한 응용 이외에도, 용매에 분산된 상태에서 계면활성제의 치환 등을 이용한 나노입자의 표면개질을 통하여 환경 및 의학 관련분야도 활발히 연구되고 있다. 콜로이드 나노입자는 일반적으로 용액 내에 분산되어 있는 형태로 얻어지므로, 전기, 광, 자기, 에너지 소자 및 센서 등에 이용하기 위해서는 나노입자를 소자를 구성하는 기판 위에 박막형태로 증착시켜야 한다. 또한 나노입자를 이용한 소자의 집적화 및 기능성을 높이기 위해서는 나노입자를 기판의 특정 위치에만 선택적으로 형성한다면, 3차원의 복잡한 구조 위에서도 제어 가능한 형태로 증착하는 것이 필수적으로 요구된다. 나노입자의 박막 형성은 다양한 방법이 제안되어 연구되어 왔으며[2-5], 크게 스핀 코팅 방법[2], Langmuir-Blodgett 방법[3], 그리고 딥 코팅 방법[4,5] 등이 있다. 각각의 방법들 모두 장점과 단점을 가지고 있는데, 예를 들어 스핀 코팅 방법은 공정이 매우 단순하고 기존의 소자제작 공정기술과 호환성이 매우 우수한 반면, 나노입자의 불필요한 소모가 많고 나노입자 박막의 균일성 및 제어가 용이하지 않으며, 패터닝된 기판 및 3차원적 구조에 적용하는 것이 용이하지 않다. Langmuir-Blodgett 방법은 우수한 나노입자의 자기조립 특성을 보이지만, 나노입자를 서로 섞이지 않는 용매의 특성을 이용하여 나노입자를 용액의 표면에 띄워 놓고 용액 표면 위에서 정렬하여 기판에 전달하는 방법이므로, 아직 다양한 나노입자 및 기판 재료에 대해서 박막 형성 가능 여부가 확인되지 않은 상황이다. 그리고 복잡한 구조를 갖는 기판에 적용이 가능한지, 충분한 생산성 확보가 가능한지 등에 대한 연구가 이루어져야 한다. 반면, 나노입자가 용액 내에서 기판에 흡착되어 박막을 형성하는 딥 코팅 방법은 다른 방법들에 비하여 나노입자의 불필요한 소모가 적고, 한번의 공정으로 다수의 대면적 기판 위에 나노입자의 자기조립을 형성할 수 있어 생산성이 우수한 공정이다. 또한, 평면 기판에서 뿐만 아니라 패터닝된 기판 및 3차원적 기판에서도 자기조립을 이룰 수 있다는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 올레익산으로 둘러싸여 옥탄 용액에 분산되어 있는 20 nm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자의 단일층을 AAO 나노다공 안에 다른 화학적 변형 없이 딥 코팅 공정만으로 형성하였다. 딥 코팅 공정에서 나노입자의 단일층 형성은 AAO 다공 사이즈의 크기에 큰 영향을 받는다. 작은 지름의 나노다공에도 솔벤트를 날리는 방법만으로 성공적인 단일층을 형성하였다

### 2. 본 론

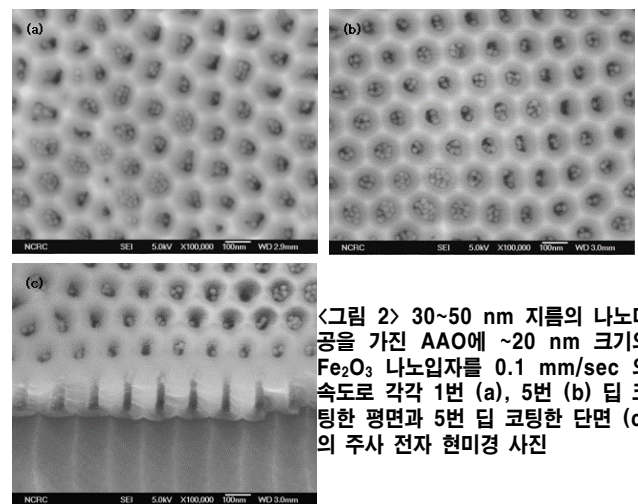
#### 2.1 실험방법

실험에서 사용된 20 nm 크기의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자는 옥틸 에테르 (octyl ether)와 올레익 산 (C<sub>18</sub>H<sub>33</sub>O<sub>2</sub>)의 혼합물에 트리메틸라민 산화질소 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO)로 철 펜타카보닐(Fe(CO)<sub>5</sub>)이 산화와 함께 분해시켜 옥탄에 분산하는 화학적 합성을 통해 만들어졌다.[5] 딥 코팅 공정에 패턴이



<그림 1> AAO 나노다공에 콜로이드 나노입자의 딥 코팅 공정 모식도

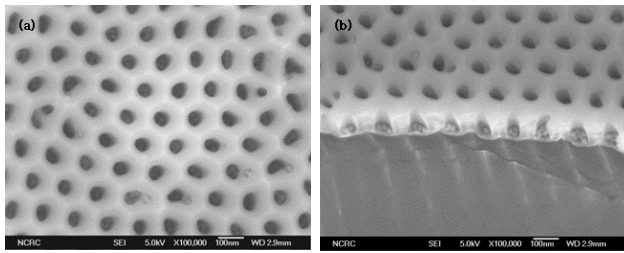
#### 2.2 결과 및 고찰



<그림 2> 30~50 nm 지름의 나노다공을 가진 AAO에 ~20 nm 크기의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자를 0.1 mm/sec 의 속도로 각각 1번 (a), 5번 (b) 딥 코팅한 평면과 50번 딥 코팅한 단면 (c)의 주사 전자 현미경 사진

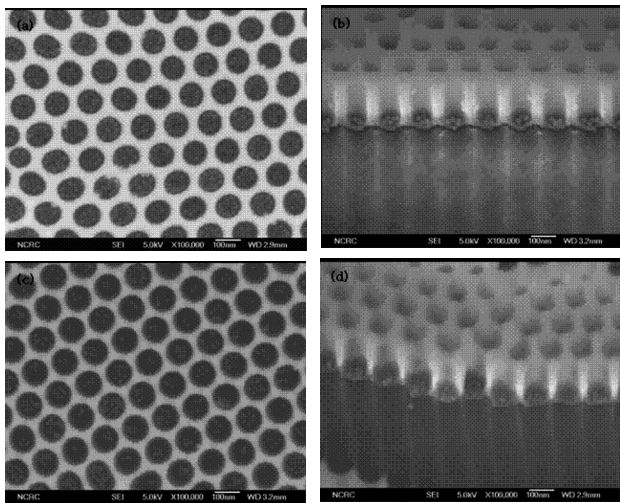
그림 2는 30~50 nm 지름의 나노다공을 가진 AAO에 ~20 nm 크기의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자를 0.1 mm/sec 의 속도로 각각 1번과 5번 딥 코팅한 평면과 단면의 주사 전자 현미경 사진이다. 나노입자보다 나노다공의 지름이 큼에도 불구하고 나노입자들은 나노다공으로 이동하지 않고, 흡이 파여진 나노다공의 상단에 선택적으로 조립되었다. 패턴 내부에 나노입자의 선택적 조립에 관하여 Yin[8] 과 Cui[9] 연구그룹에서는 용매가 증발하는 동안 나노기공 사이로 나노입자들이 흘러들어가는 용매 점점의 가장자리에서 일어나는 모세관력 (capillary force)에 의해 나노입자가 패턴 내부로 들어갈 수 있다고 설명하였다. 이 실험에서 나노입자들이 흡이 파여진 나노다공의 상단에 선택적으로 결집된 것은 모세관력에 의한

것이지만, 나노입자들이 기판을 잡아 당길때에 형성되는 얇은 메니스커스 (meniscus) 안에서 자기조립되어 나노기공 내부로 들어가지 못한 것으로 이해되었다. 다시 말해, 용매의 메니스커스가 나노입자의 지름과 가깝게 증발될 때 상호 입자의 작용이나 얇은 용액층으로 연결된 나노입자들 사이의 모세관력에 의해 나노다공의 상단에 조립하게 되는 것이 다.



**<그림 3> 30~50 nm 지름의 나노다공을 가진 AAO에 용매를 증발시키는 방법만으로 ~20 nm 크기의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자를 딥 코팅한 평면 (a)과 단면 (b)의 주사 전자 현미경 사진**

반면에 그림 3에서는 딥 코팅 공정에서 기판을 잡아 당기는 과정 없이 단지 용매를 증발시키는 방법으로 나노다공 안으로 나노입자를 조립한 주사 전자 현미경 사진이다. 용매는 0.1 mm/sec 보다 150배 정도 느린 2.3 mm/hour 속도로 증발되었다. 거의 모든 나노입자들은 나노기공의 아랫부분에 선택적 조립을 형성하였고, 몇몇 나노기공에는 나노입자들이 다층으로 형성되었다. 용액의 가장자리가 증발에 의해서만 움직일 때, 경계면은 매우 느리게 이동하고 나노입자들은 많이 모이게 된다. 이것은 나노입자가 나노다공 속으로 이동할 수 있는 충분한 시간이 가능하게 한다. 또한 경계면의 느린 이동은 많은 나노입자가 메니스커스로 이동하는 충분한 전달 흐름을 이끌게 되어 나노다공에 다층막을 형성할 수 있게 한 것으로 보인다.



**<그림 4> ~80~100 nm 지름의 나노다공을 가진 AAO에 ~20 nm 크기의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노입자를 0.1 mm/sec 의 속도로 각각 1번 (a),(b), 5 번 (c),(d) 딥 코팅한 평면과 단면의 주사 전자 현미경 사진 (나노입자의 모습이 잘 보이지 않음)**

그림 4의 결과를 통해 나노입자의 조립은 나노다공의 크기에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. AAO 나노다공의 크기는 ~80~100 nm 이고 속도는 전과 동일한 0.1 mm/sec 이다. Pore의 크기가 작은 그림 1에서의 결과와 달리, 큰 나노다공에는 나노입자들이 모세관력을 통해 나노다공 안으로 이동하여 자기조립됨을 확인할 수 있다. 이는 30에서 100 nm 의 나노다공의 작은 변화에도 불구하고 나노입자 조립에는 영향을 끼치는 것을 보여준다. 또한 넓은 나노다공에서 여러 번의 딥 코팅 공정에도 불구하고 다층이 아닌 단일층만이 형성되는 이유는 나노입자를 감싸고 있는 계면활성제 때문인 것을 생각되었다. 그리고 딥 코팅 조건에 따른 나노입자의 자기조립 형태는 기판을 당기는 속도와 증력, 그리고 용액의 밀도, 점도, 표면 장력 등과 같은 물리적 특성에 의해 결정되어지는 용액 메니스커스의 두께와, 나노입자의 기판에의 흡착 및 나노입자간의 상호작용 등에 의해 복합적으로 결정되는 것으로 이해되었다.

### 3. 결 론

AAO 기판이나 다른 패터된 구조에서의 나노입자의 자기조립은 나노입자와 기판의 상호작용, 패턴 안으로 나노입자의 이동, 용액의 메니스커스 형태와 이동 비율, 용매의 증발, 딥 코팅 조건, 패턴의 사이즈 등 많은 변수에 의해 종합적으로 결정된다. 본 연구에서는 AAO 나노다공의 크기 변화와 딥 코팅의 속도에 따른 나노입자의 단일층 형성을 관찰하였다. 나노입자의 두 배가 되는 ~30~50 nm 지름의 나노다공에 0.1 mm/sec 속도로 딥 코팅을 진행한 결과 나노다공의 윗부분에만 나노입자의 조립이 형성되었다. 하지만 용매를 증발시키는 방법을 통해 작은 지름의 나노다공에도 나노입자의 단일층을 형성할 수 있었다. 그리고 ~80~100 nm 의 넓은 나노다공에는 나노입자들이 쉽게 단일층을 형성하였다. 이러한 조립 반응들은 딥 코팅 동안 용액의 메니스커스 형태에 따라 해석되고 나노기공의 윗부분이나 안쪽으로 나노입자의 조립은 모세관력과 관련이 있다. 이러한 결과를 토대로 나노입자를 나노패턴에 더 나은 적용 수단이 될 것이다.

### [참 고 문 헌]

- [1] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 545, 2000.
- [2] S. Coe, W.-K. Woo, M. Bawendi, and V. Bulovic, *Nature* 420, 800, 2002.
- [3] S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, and T. Takahagi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19, 2045, 2001.
- [4] A. S. Dimitrov and K. Nagayama, *Langmuir*, 12, 1303, 1996.
- [5] T.-S. Yoon, J. Oh, S.-H. Park, V. Kim, B. G. Jung, S.-H. Min, J. Park, T. Hyeon, and K.-B. Kim, *Adv. Func. Mater.* 14, 1062, 2004.
- [6] T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung, and H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 12798, 2001.
- [7] H. J. Her, J. M. Kim, Y. S. Lim, J. W. Kim, Y. J. Choi, C. J. Kang, Y. S. Kim, *Mater. Sci. Forum* 1017, 544-545, 2007.
- [8] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 8718, 2001.
- [9] Y. Cui, M. T. Bjork, J. A. Little, C. Sonnichsen, B. Boussert, and A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* 4, 1093, 2004.