

자가조립화 분자를 이용한 나노기공성 세라믹의 합성 및 응용

문 주 호
연세대학교 세라믹공학과

1. 서 론

나노기공 물질이란 나노미터 크기의 기공을 갖는 분체, 박막, 벌크 형태의 다공성 물질로 국제 순수응용화학연맹(IUPAC)의 정의에 따르면, 기공의 직경이 2 nm 이하를 Micropore, 2 - 50 nm 사이를 Mesopore, 그리고 50 nm 이상을 Macropore로 구분할 수 있고, 나노기공체는 통상 1 - 100 nm 크기의 배열된 또는 무질서한 기공구조를 갖는 물질을 말하게 된다.¹⁾ 최근 자가수복, 자가재생이 이루어지는 생체 및 생물학적 시스템의 근본 구조형성 방식인 자가집합화(Self-Assembly)를 재료합성에 응용한 기술이 21세기 과학기술분야로 주목 받고 있다. 특히 양친성을 지닌 유기분자를 사용하여 이들의 자가집합 특성을 통하여 무기물의 구조를 제어한 후 유기성분을 제거함으로써 배열성 나노 기공구조의 무기물에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서는 배열성 나노기공구조체의 합성, 기공형성 메커니즘, 분석기술, 그리고 화학, 바이오, 정보 산업분야에서 촉매, 멤브레인, 흡착제, 화학/바이오 센서, 저유전 박막 등으로의 응용에 대하여 살펴보겠다.

2. 본 론

2-1. 나노기공 구조체

나노 기공체의 대표적인 재료로는 일정한 크기의 미세기공(Micropore)을 갖고 있는 결정성 알루미늄노실리케이트계의 제올라이트가 될 수 있다. 미세기공 물질은 기

공의 크기에 알맞은 분자만을 선택적으로 흡착/분리 할 수 있기 때문에 분자를 거르는 체, 즉 분자체로 불리고 있다. 분자체는 분자의 선택적 흡착능력뿐만 아니라 골격을 이루는 원소(Si, Al, P 등)의 비율과 종류에 따라서 산성도, 이온교환능, 친수성 등을 조절할 수 있기 때문에, 각종 석유화학반응 및 유기물 합성공정에 필요한 촉매로 이용되고 있다.²⁾ 하지만 제올라이트의 경우 기공 직경이 1 nm 이하로 매우 작고 이를 크게 하기 어렵기 때문에 중질유와 같이 기공크기보다 더 큰 분자에 대한 응용에 제한을 받았다. 따라서 제올라이트와 유사한 형태이지만 기공이 보다 큰 메조기공으로 높은 비표면적과 큰 세공 용적을 지니며 열적 안정성을 갖는 새로운 나노기공체에 대한 필요성이 커지고 있었다.

1992년 Mobil 사의 Beck박사 연구팀이 브롬화 세틸 트라이메틸 암모늄(CTAB) 계면활성제로 유기분자 배열성 집합체 즉, 마이셀(Micelle)을 주형(Template)으로 사용하여 알카리 조건에서 반응시켜 메조기공 구조체를 이룬 후 열분해에 의하여 유기 템플레이트를 연소시켜 제조한 메조기공성 실리카를 합성하였다. (Fig. 1) MCM-41(Mobil Composition of Matter)로 명명되어진 이 나노기공체는 기공크기가 1.5 - 10 nm에 이르며 비표면적은

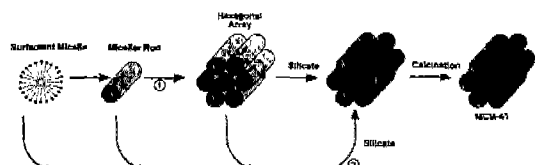


Fig. 1. 자가집합성 유기템플레이트를 이용한 배열성 메조기공 실리카 합성과정¹⁾

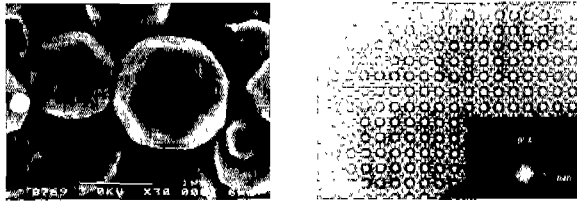


Fig. 2. SBA-16물질의 SEM과 HRTEM 사진¹⁴⁾

약 700 m²/g인 균일한 육방구조배열을 갖는 나노기공물질이다. 이후 미국 Univ. of California at Santa Barbara의 Stucky 교수팀은 강산성 조건에서 트리블록공중합체(Triblock Copolymer)와 유기분자 공용매를 사용, 이들의 상 분리 특성을 이용하여 30 nm 이상의 균일한 기공크기를 갖는 메조기공 실리카(SBA-15)를 만들었다. (Fig. 2) 자가집합성 유기 템플레이트는 공중합체로 각각의 블록의 길이가 1000 nm 정도로 블록 단위체의 종류, 길이 및 상대적인 비율에 따라 상 분리되어 여러 가지 기공크기의 자가집합체를 이루는 특성을 이용하여 기공크기제어가 가능한 메조기공체 합성에 이용하였다.

2-2. 나노기공구조체의 합성

100 nm 이상의 Macropore 다공체 합성은 주로 Polyurethane Foam, Cellular Glass 제조에서와 같이 열분해성 기포발생매체를 이용한 불규칙성 거대기공체를 이루는 방법과, 일정한 크기의 콜로이드 Latex 입자를 2차원 또는 3차원으로 배열시켜 이를 템플레이트로 이용하는 배열성 거대기공체 제조법이 개발되었으며, 속이 비어 있는 (Hollow) 입자합성, 2차원 미세 어레이, 3차원 Photonic Crystal 제조 등에 응용되고 있다.³⁾

배열성 메조기공 구조체 합성에는 친수기와 소수기를

함께 지닌 양친성 물질 즉, 계면활성제를 물과 유기용매 중에서 자가집합구조체를 만들게 하는데, 그 상태는 조건에 따라 원형의 마이셀(Micelle) 상태, 육방정 실린더 상태, 층상구조의 라멜라(Lamellar) 상태, 비시클(Vesicle) 상태 등으로 변화할 수 있다. 자가집합체의 구조와 상전이 관계는 계면활성제의 기하학적인 충전효과를 나타내는 변수, $v/aolc$ 로 판단할 수 있다. 여기서 v 는 계면활성제 시슬의 총 부피, ao 는 헤드그룹의 면적, lc 는 소수성 블록의 임계길이를 나타낸다. 변수 값이 1/3 이하의 경우는 마이셀 상태, 1/3 - 1/2 사이에서는 실린더 상태, 1/2 - 1 사이에서는 라멜라 또는 비시클 상태를 갖게 된다.⁴⁾

배열성 나노기공체를 합성하는 방법으로는 Table 1에서와 같이 염기성조건 하에서 브롬화 세틸트라이메틸 암모늄 같은 양이온 계면활성제(S⁺)와 음이온 실리케이트(I⁻)를 사용하여 이들 사이의 정전기적 인력과 중축합 반응에 의하여 자가집합 유기-무기 나노복합구조체를 형성하는 방법과 양이온 무기물(I⁺)과 음이온 계면활성제(S⁻)의 중축합에 의한 방법이 있다.²⁾ 세 번째와 네 번째는 같은 극성의 이온을 갖는 무기물과 계면활성제를 반대부호의 극성을 갖는 매개이온의 존재 하에 반응시키는 방법이 있으며, 다섯 번째는 도데실 아민과 같은 중성 주형과 중성 무기물을 사용하여 두꺼운 골격구조의 구조체를 만드는 방법으로 중성이온을 사용하여 약한 수소결합으로 형성되어 있는 유기물을 용매추출로 쉽게 제거할 수 있는 장점이 있다. 여섯 번째 방법은 강한 산성조건 하에서 비이온 계면활성제인 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)와 폴리프로필렌 옥사이드(PPO)로 이루어진 트리블록공중합체의 초분자 중성주형과 무기이온 사이에 매개이온을 도입하여 수소결합을 만들고 유기성 공용매(Cosolvent)를 팽윤제로 사용하여 30 nm 이상의 균일한 기공크기를 갖는 정렬된 육방구조 메조기공 실리카를 합성하는 방법이 있다. 최근 Antonietti 교수팀은 나노기공체를 보다 안정한 주형물질인 양친성 블록공중합체인 폴리부타디엔(PB)-폴리에틸렌 옥사이드(PEO)의 사용을 시도하여 라멜라와 비시클 구조의 실리카를 제조하였다.⁵⁾ 유기분자와 무기물질의 나노집합체의 형성 기구는 Fig. 1에서 도식한 바와 같이 유기집합구조체가 먼저 형성된 후 친수성 그룹에 무기물이 반응되는 것과

Table 1. 나노기공구조체 합성방법

	계면활성제	무기용액 중	매개이온	전구물질	예
1	S ⁺	I ⁻		(S ⁻ I ⁺)	MCM-41
2	S ⁻	I ⁺		(S ⁻ I ⁺)	
3	S ⁺	I ⁻	X ⁻ = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻	(S ⁻ X ⁺ I ⁺)	SBA-3
4	S ⁻	I ⁺	M ⁺ = Zn ²⁺ , Fe ²⁺	(S ⁻ M ⁺ I ⁺)	ZnO ₂
5	S ^o	I ^o		(S ^o I ^o)	HMS
6	S ^o	I ⁺	X ⁻ = F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻	(S ^o H ⁺)(X ⁻ I ⁺)	SBA-15 SBA-16

S: 계면활성제, I: 무기물, H⁺: Hydrogen Ion, HMS: Hexagonal Mesoporous Silica

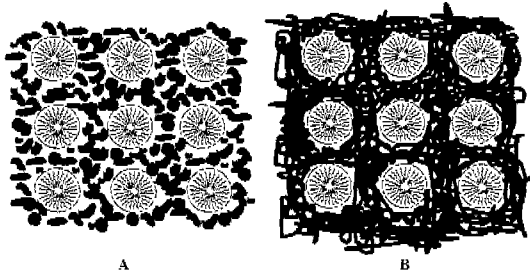


Fig. 3. 금속알콕사이드를 사용한 비산화물계 메조기공체 형성 과정⁶⁾

자가집합 형성을 유기-무기물의 시너지적 상호작용을 통하여 동시에 이루어지는 것으로 개략적으로 설명할 수 있다. 하지만 유기분자 특성 및 농도, pH, 메탄올과 같은 공용매의 존재에 따라 민감하게 구조체의 형상이 변화하기 때문에 각 합성조건별 형성기구 이해와 정확한 미세기공제어는 아직까지 미흡한 실정이다.

비실리카계 나노기공체 제조에는 Table 1에서 주로 1, 2, 4, 6번의 합성법에 의하여 TiO_2 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Mo_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 , SnO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $SiTiO_4$, $ZrTiO_4$ 등 다양한 조성의 메조기공성 산화물이 합성되었다. 계면활성제로는 $CH_3(CH_2)_{10}OSO_3Na$, $CH_3(CH_2)_{14}OSO_2Na$, $CH_3(C_{12}H_{25}O)PO(OH)_2$ 가 이용되고 무기물성분 전구체로는 주로 금속알콕사이드가 주로 사용되는데 Fig. 2 (a)의 경우에서처럼 축합반응이 수화반응에 비하여 빠르게 진행되면 주형과 연속적 네트워크구조를 형성하지 못하고 무기물만의 응집체를 형성하여 메조기공 구조체를 이루기 어렵게 된다.⁶⁾ 따라서 무기물과 유기물주형이 분리되지 않게 하기 위해서 알콕사이드의 수화/축합 반응속도를 적절히 조절하여야 한다. MIT의 Ying 교수팀은 Acetylacetone과 같은 Chelation Agent의 사용으로 금속알콕사이드의 수화/축합 반응을 조절하여 350 °C에서 열분해함으로써 비표면적 200 m²/g을 갖는 TiO_2 를 합성하였으며, ligand-assisted liquid crystal templating의 방식으로 아민계 유기물과 천이금속 알콕사이드 사이에 배위결합을 이루게 함으로써 비표면적 500 m²/g의 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 를 합성하였다.⁷⁾ 또한 비실리카계 나노기공체의 합성의 공통적인 문제인 열분해 과정 중의 금속이온의 산화/환원반응과 골격구조의 열적안정성 저하를 제어하기 위하여 금속 인산염과 황산염을 무기물 전구체

로 사용 음이온에 의한 결정화 지연현상을 이용하여 열적안정성이 500 °C까지 유지되는 인산 지르코네이트를 합성하였다. 동일한 음이온 효과는 금속황산염과 계면활성제로 자가집합체를 이룬 후 인산에 후 처리함으로써도 얻어진다고 보고되고 있다.¹⁾

2-3. 나노기공구조의 분석

합성이 된 나노 기공구조체의 구조 분석은 주로 BET, Small Angle X-ray Spectroscopy (SAXS), TEM 등을 사용한다. 비표면적 분석기(BET)로는 일정온도에서 질소와 같은 불활성기체의 흡착거동을 이용하여 Baret-Joyner-Halenda (BJH)의 분포곡선에 의하여 기공 크기 및 분포, 기공을, 비표면적을 분석할 수 있다. 대부분의 나노 기공체는 결정상이 아니기 때문에 원자배열의 규칙성에 의한 X-ray 회절은 일으키지 않지만 미세기공의 규칙적 배열로 인한 회절이 $2\theta = 10^\circ$ 이하에서 일어날 수 있다. SAXS로는 이를 통하여 기공의 형태와 크기 및 배열상태를 알 수 있다. 또한 투과현미경(TEM)을 이용하여 기공의 모양 및 크기, 배열상태 등을 직접 관찰하여 분석할 수 있다.

2-4. 나노기공 구조체의 응용

에너지/환경소재

나노기공성 세라믹의 가장 큰 응용분야는 기존 재료라이트의 적용이 불가능했던 석유 분해, 정제, 개질 및 각종 유기화합물의 산화와 합성 등 화학공학 영역으로 높은 비표면적 특성을 이용하는 화학촉매 분야이다. Mobil사의 MCM계의 촉매로 연간 약 70억 배럴의 석유가 이를 통해 처리되고 관련 산업규모는 1999년 2100

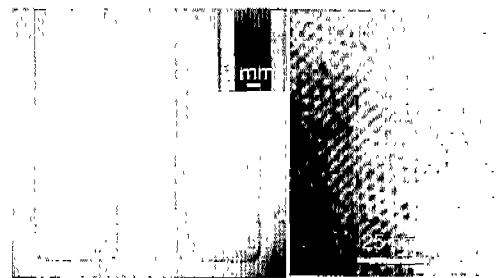


Fig. 4. 잉크젯프린팅으로 제조한 나노기공성 패터닝⁸⁾

억불에 달하고 있다. 이외에도 TiO_2 , Ce-Zr O_2 , V $_2O_5$, Al $_2O_3$ 계 광화학촉매를 이용한 오피수처리, VOC 산화, NO $_x$ 제거 등 대기 및 수질오염 개선을 위한 환경산업에서의 이용이 기대되고 있으며 흡착/분리 특성을 이용하여 각종 유해 유기물과 중금속 분리/제거용 담체로 사용될 수 있다. 또한 에너지생산 및 저장시스템에서도 나노기공성 세라믹의 적용이 시도되어 연료전지의 핵심소재인 YSZ, 나노금속입자 Ni/Pt가 함침된 YSZ를 비롯하여 Li-2차 전지용 V $_2O_5$ 를 전기화학적방법을 통한 합성이 보고되고 있다.⁸⁾

광전기화학적 기능성소재

나노기공에 기능성을 부여할 수 있는 금속, 반도체, 산화물, 자성체, 형광체, 유기색소 등을 기공내부에 분산도핑시키는 연구 또한 활발히 진행되고 있으며 특히 전기변색소재, 형광체를 나노기공 속에 함침시켜 나노입자간의 규칙적 배열을 유도함과 동시에 양자효과와 산란방지를 통한 안정한 고휘도 디스플레이 소재로의 적용이 연구되고 있다.⁹⁾ 아울러 특정분자만의 선택적 분리/흡착 반응을 통한 분자인식기능을 바탕으로 한 화학/바이오센서로 이용할 수 있어 화학공정제어, 환경오염측정, 생화학반응검출 등으로의 응용이 기대된다. 이러한 기능성 응용으로는 소재의 형태가 분말이 아닌 나노기공구조의 박막형태가 요구되고 있으며 박막형성 뿐만 아니라 소자로의 적용을 위하여 패터닝기술이 필요하다. 현재 다양한 기술이 시도되고 있는 가운데, Polydimethylsiloxane (PDMS) 물질의 유연성 미세몰드를 이용하여 나노기공체 구현용 전구체 용액을 몰드 내 미세채널에 충전시킴으로서 패턴을 형성하는 Micromolding in Capillaries Soft Lithography 기술과 나노기공체 구현용 전구체 용액을 Ink-Jet Printing 기술을 이용하여 선택적 분사를 통한 패터닝 공정법 등이 연구되고 있다. (Fig. 4)¹⁰⁾

저유전 박막

반도체소자의 고속화, 집적화에 따라 집적회로의 선폭이 급격히 줄어들어 0.15 μm 의 소자에는 층간 절연막의 유전율(ϵ)이 2.0 ~ 2.5의 극저유전율을 가지는 물질이 필요하게 되었다. 기존에 사용되는 절연막은 SiO $_2$

($\epsilon = 4.0$)로는 신호전달 지연, 금속배선 사이의 Cross Talk에 의한 잡음과 전력손실이 커지기 때문에 새로운 재료 개발에 선진국의 반도체회사를 중심으로 이에 대한 연구가 진행되고 있었다. 플루오르화 폴리이미드, PTFE 등의 폴리머계와 졸-겔 공법으로 형성된 SiO $_2$ 박막을 초임계 건조(Supercritical Drying) 또는 상압건조를 통하여 나노기공체($\epsilon = 2.0$)를 이루는 방법이 시도되었으며, 블록공중합체 등의 자가집합분자체를 이용한 메조기공성 유기-무기 하이브리드 실리카계($\epsilon = 1.5$)가 연구되어 최근 모토롤라사가 이 물질을 차세대 반도체용 저유전체 소재로 실용화를 시도하고 있다.¹¹⁾

리소그래피용 마스크

나노스케일 구조의 패턴형성은 광학, 전기/전자, 바이오 등 광범위한 분야에서 소자화를 위한 필수공정이다. 현재, 차세대 나노패터닝 공정으로 Extreme UV, Soft X-ray, E-Beam, Focused Ion Beam (FIB) 등 보다 짧은 파장의 광원이나 입자를 이용한 리소그래피공정, AFM의 팁을 이용하여 자가집합성 계면활성체를 선택적으로 기판에 인쇄하는 Dip-Pen Nanolithography 기술, PMMA 등의 열가소성 폴리머를 스팀코팅 후 연화점이상으로 온도를 올려 미세볼드를 사용하여 압축 성형하는 Nanoimprinting 등이 연구되고 있다. 1997년 Thomas 교수팀은 비대칭 Polystyrene-Polyethylmethacrylate, Polystyrene-Polyisoprene계의 공중블럭중합체를 함유한 전구체를 기판 위에 스팀코팅한 후 열처리 함에 따라 용해도 차를 갖게 되는 나노구조로 상 분리되는 현상을 이용하여 나노패터닝용 리소그래피 마스크로의 응용을

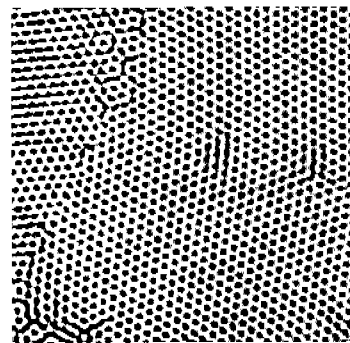


Fig. 5. 리소그래피 마스크용 상분리된 polystyrene-polybutadiene 공중합체 박막 TEM 사진 (패턴 간 거리는 27 nm)¹²⁾

연구하였다. 선택적 용출한 나노패턴 마스크를 이용하여 Reactive Ion Etching (RIE) 공정으로 SiO₂, Si₃N₄, Diamond, GaAs, Fe, Co 등의 재료로 20 nm 간격의 에리어 등을 제조하여 고밀도 자기저장매체로의 이용을 시도하고 있다. (Fig. 5)¹²⁾

3. 결 론

지금까지 살펴본 것처럼 MCM-41 실리카의 개발로 주목 받기 시작한 높은 비표면적특성의 나노기공구조체는 화학촉매, 흡착/분리 담체, 광화학반응/분자감응 센서, 정보표시소재, 나노공정에 이르기까지 넓은 응용가능성을 갖고 있다. 이를 실현하기 위해서는 각 응용분야에서 요구되는 소재물질로 다양한 구조의 규칙적인 나노구조를 형성할 수 있는 합성기술이 핵심이 될 것이며 나노기공구조 분석기술, 표면특성 개질기술, 박막/Fiber/분체/벌크 등의 형태제어 기술이 필요하다. 유기/무기화학을 기초로 하여 자가집합체의 근본적인 이해와 더불어 기존 세라믹 공정기술인 Sol-Gel, Colloidal Processing 기술을 접목시킨다면 나노기공성 세라믹 뿐만 아니라 나노스케일의 유기-무기 하이브리드 복합체 제조 등 21세기 핵심분야인 신기능성 나노 소재/소자를 개발할 수 있는 원천기술로 발전될 것으로 기대된다.

참고 문헌

1. U. Ciesla and F. Schuth, "Ordered Mesoporous Materials," *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 131-149 (1999).
2. 하창식, 이희우, 나노포러스고분자, 문운당, 2001.
3. P. Yang, A.H. Rizvi, B. Messer, B.F. Chmelka, G.M. Whitesides and G. D. Stucky, "Patterning Porous Oxides within Microchannel Networks," *Adv. Mater.* **13**, 427-31 (2001).
4. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Second Edition, Academic Press, London, 1992.
5. M. Antioietti, "Surfactants for Novel Templating Applications," *Curr. Opinion in Colloid Inter. Sci.* **6**, 244-48 (2001).
6. Y. Ma, W. Tong, H. Zhou and S.L. Suib, "A Review of Zeolite-Like Porous Materials," *Microporous Mesoporous Mater.* **37**, 243-52 (2000).

7. D.M. Antonelli and J.Y. Ying, Synthesis and Characterization of Hexagonally Packed Mesoporous Tantalum Oxide Molecular Sieves," *Chem. Mater.* **8**, 874-81 (1996).
8. M. Mamak, N. Coombs and G. Ozin, " Self-Assembling Solid Oxide Fuel Cell Materials: Mesoporous Ytria-Zirconia and Metal-Ytria-Zirconia Solid Solutions," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8932-39 (2000).
9. B.J. Scott, G. Wirmsberger and G.D. Stucky, "Mesoporous and Mesostructured Materials for Optical Applications," *Chem. Mater.* **13**, 3140-50 (2001).
10. H. Fan, Y. Lu, A. Stump, S.T. Reed, T.Baer, R. Schunk, V. Perez-Luna, G.P. LoApez and C. J. Brinker, "Rapid Prototyping of Patterned Functional Nanostructures," *Nature*, **405**, 56-60 (2000).
11. S. Yang, P.A. Mirau, C.-S. Pai, O. Nalamasu, E. Reichmanis, E.K. Lin and H.-J. Lee, "Molecular Templating of Nanoporous Ultralow Dielectric Constant (~1.5) Organosilicates by Tailoring the Microphase Separation of Triblock Copolymers," *Chem. Mater.* **13**, 2762-64 (2001).
12. P. Mansky, C. K. Harrison, and P. M. Chaikin, R. A. Register and N. Yao, "Nanolithographic Templates from Diblock Copolymer Thin Films," *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2586-88 (1996).
13. Joy Y. Cheng, C. A. Ross, Vanessa Z.-H. Chan, Edwin L. Thomas, Rob G. H. Lammertink and G. Julius Vancso, "Formation of a Cobalt Magnetic Dot Array via Block Copolymer Lithography," *Adv. Mater.* **13**, 1174-78 (2001).
14. Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J.M.Kim, G.D. Stucky, H. J. Shin and R. Ryoo, "Direct Imaging of the Pores and Cages of Three-Dimensional Mesoporous Materials," *Nature*, **408**, 449-53 (2000).



문주호

- 1986-1990년 연세대학교 세라믹공학과 학사
- 1992-1995년 University of Florida 재료공학과 석사
- 1992-1996년 University of Florida 재료공학과 박사
- 1996-1998년 M.I.T. Ceramic Processing Research Center, Research Associate
- 1998-2000년 나노야공업기술원 시너지 세라믹연구소 연구원
- 2000-현재 연세대학교 세라믹공학과 조교수