

콜로이드 입자의 자기 배열성을 이용한 Monolayer 형성에 관한 연구

고화영 · 이해원* · 김주선* · 문주호[†]

연세대학교 세라믹 공학과

*한국과학기술연구원 나노재료연구센터

(2002년 10월 18일 접수; 2002년 10월 18일 승인)

Process Development of Self-Assembled Monolayers(SAMs) of Colloidal Particles

Hwayoung Ko, Hae-Weon Lee*, Joo-Sun Kim* and Joocho Moon[†]

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Nano-Materials Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received October 18, 2002; Accepted October 18, 2002)

초 록

Stöber process를 이용하여 단분산 콜로이드 실리카를 제조하였다. 초기물질인 TEOS(Tetraethylorthosilicate)와 NH₄OH, 에탄올 및 증류수의 함유량을 조절하여 100 nm급, 200 nm급, 300 nm급 크기의 단분산 실리카 입자를 제조할 수 있었고, 제조된 실리카 입자는 Scanning Electron Microscope(SEM) 및 laser scattering particle analyzer를 통해 관찰하였다. Dip coating 공정을 이용하여 제조된 300 nm 크기의 콜로이드 실리카의 자기 배열성(self-assembly) 형성에 관한 연구를 진행하였다. 다양한 코팅 공정 변수(표면장력, 표면전하, 입자의 함유량)의 조절을 통하여 dip coating시에 자기 배열성 단층막(monolayer)을 형성해 낼 수 있는 조건을 최적화하였고, SEM으로 관찰해 본 결과, 최적 조건 상태에서 비교적 넓은 영역(1.5 mm×1.5 mm)에서 hexagonally ordered packing된 콜로이드 입자 결정 단층막을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

Monodispersed colloidal silica was prepared by Stöber process. We have synthesized monodispersed colloidal silica of various sizes (100 nm, 200 nm and 300 nm) by controlling volume ratios of TEOS(Tetraethylorthosilicate), NH₄OH, Ethanol and D.I. water. Shape and monodispersity of the synthesized colloidal particles were observed by Scanning Electron Microscopy(SEM) and laser light scattering particle analyzer. Self-assembled monolayer of monodispersed colloids was achieved by dipping Si substrate into a well-dispersed silica suspension. It was determined that uniformity and spatial extent of the self-assemble monolayer of monodispersed colloids are significantly influenced by the experimental parameters such as concentration, pH and surface tension of the colloidal suspension. We have observed a hexagonally well-ordered packing colloidal monolayer in a relatively large area (1.5 mm × 1.5 mm) as confirmed by SEM.

Key words : Colloidal silica, Stöber process, Self-assembled, Monolayer, Dip coating

1. 서 론

최근의 첨단 과학 기술의 발전에 따라 새로운 재료의 개발이 각방면에서 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서 자가수복, 자가재생이 가능한 생체 및 생물학적 시스템의 근본구조형성 방식인 자가집합화(self-assembly)를 재료합성에 응용한 Bottom-up 기술이 21세기 과학기술분야로 주목 받고 있다.

자가집합체를 이루는 특성을 나타내는 물질로는 계면활성제, 블록공중합체, 콜로이드 입자가 있으며, 이중 콜로이

드는 1 nm~1 μm 크기의 미세입자를 지칭하는 것으로써 식음료품, 화장품, 페인트 및 잉크, 제지, 사진현상필름 등 우리 주변의 여러 가지의 산업제품의 주요 구성성분으로 사용되고 있으며 화학, 생물, 재료, 유체역학 등에 관련된 광학적, 유성학적, electrokinetics 등 이론적인 현상 이해를 위한 수단으로 연구되고 있다. 최근 금속, 세라믹, 폴리머 등 다양한 소재로 액상 및 기상법에 의하여 입자의 형상, 크기, 미세구조 제어가 가능한 단분산(monodispersed) 콜로이드 입자의 제조가 가능하게 되었고, 이를 화학, 바이오, 정보 산업분야에서 촉매, 멤브레인, 흡착제, 화학/바이오 센서, 저유전 박막등으로 다양한 응용성이 검증되었다.

특히 구형의 단분산 콜로이드 입자는 입자형상 특성과 크기의 균질성에 의하여 FCC 구조 등으로 장범위 규칙성을 갖는 자가집합 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 특성

[†]Corresponding author : Joocho Moon

E-mail : jmoon@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2855 Fax : +82-2-365-5882

은 메조스케일 영역(> 50 nm)에서 2차원 또는 3차원의 규칙적 미세구조제조를 위한 building block으로 단분산 콜로이드 입자를 사용할 수 있음을 의미한다. 미세단위의 배열성을 갖는 콜로이드 입자 결정은 생물학적 활성 표면처리, 광학굴절소자 및 광결정(photonic crystal), 센서 어레이, 기능성 템플레이트, 비광학적 리소그래피용 mask, 고밀도 자기기록매체 등 다양한 영역에서 그 응용성이 확대되고 있다.¹⁻³⁾ 단분산 콜로이드 결정의 핵심기술은 2차원 및 3차원영역에서 bluiding block인 콜로이드입자의 자기집합특성을 제어하는 기술⁴⁻⁷⁾로서 보다 넓은 영역에서 장범위 규칙도를 갖으면서도 요구되는 선택적 영역에서 콜로이드 결정을 구현하는 것이 핵심기술이 된다. 현재까지 증류, 외부전기장 및 광원에 의한 유도법, 콜로이드 입자의 제타전위 변화를 통한 정전기적 인력 제어법, 모세관응력-유체흐름과 용매증발-모세관응력을 통한 자기집합을 제어하는 기술이 개발되었다.^{8,9)}

본 연구에서는 콜로이드의 자기집합구조 구현을 위하여 자기집합을 이룰 수 있는 단분산 콜로이드 실리카 입자를 Stöber process를 사용하여 제조하였다.¹⁰⁾ TEOS (Tetraethylorthosilicate)와 NH₄OH, 증류수, 에탄올의 양을 조절하여 100 nm급, 200 nm급, 300 nm급 구형 단분산 실리카 입자를 제조할 수 있었다. 제조된 콜로이드 실리카 입자의 자기집합 특성을 이용하여, 콜로이드 용액의 dip coating 공정을 통해 콜로이드 입자결정 단층막 형성에 관한 연구를 진행하였다. Dip coating 공정중 영향을 미칠 수 있는 변수인 용액의 표면장력, pH 조절을 통한 표면전하의 조절, 입자의 첨가량의 조절을 통하여 다양한 조건에서의 dip coating을 실시하였다.

2. 실험방법

2.1. 콜로이드 Silica의 제조 방법

Stöber process을 이용하여 단분산 콜로이드 silica 입자를

제조하였다. 실험에 사용한 시약은 TEOS(Aldrich, 99.9%), 에탄올(덕산, 99.9%), NH₄OH (Aldrich, 28% NH₃ in water), 물은 초순수 제조장치를 통해 정제된 증류수를 사용하였다. 반응용액의 TEOS, 에탄올, NH₄OH, 증류수의 조성은 Table 1에 나타내었다.¹¹⁾

반응용액을 water bath(fisher isotemp heating circulators model No. 2013P)를 통하여 50°C에서 유지하며 80분동안 N₂ 분위기 하에서 magnetic stirrer로 교반시켜서 반응이 진행되도록 하였다. 먼저 비이커에 증류수, NH₄OH 및 전

Table 1. Compositions of Sample Solution

Sample No.	Concentration of Constituents (mole)			
	TEOS	NH ₃	H ₂ O	Ethanol
1	0.10	1.10	8.80	13.59
2	0.40	1.20	6.40	13.15
3	0.40	0.56	7.04	13.21

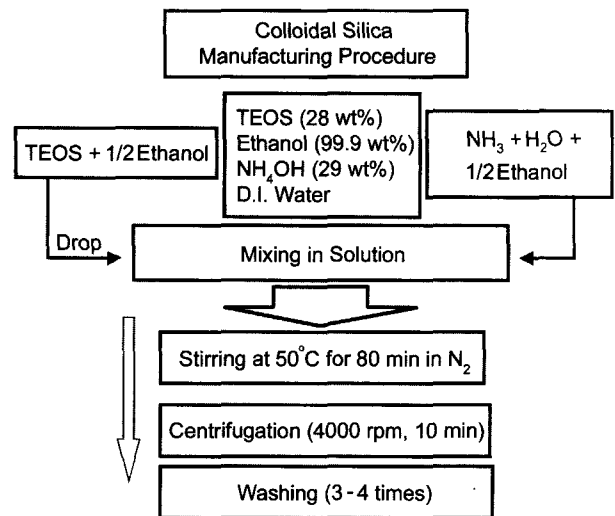


Fig. 1. Synthesis procedure of monodispersed colloidal silica.

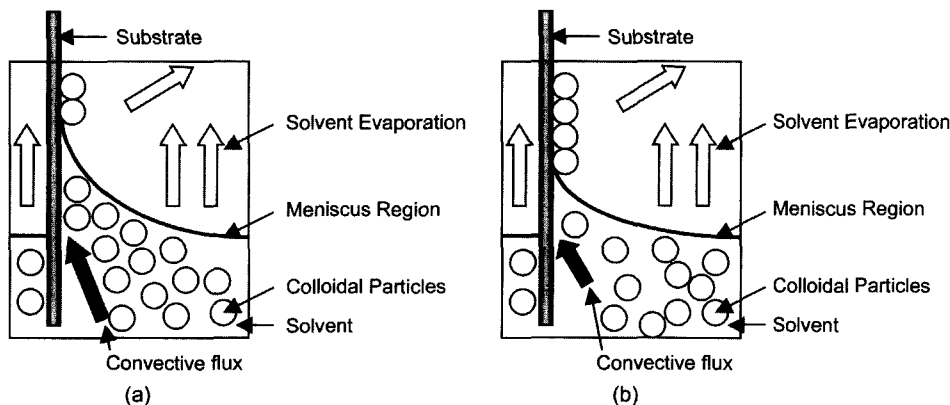


Fig. 2. Colloidal crystallization mechanism during dip coating.

체용량의 1/2량의 에탄올을 넣은 다음 남아있는 1/2량의 알콜에 용해시킨 TEOS를 가하여 일정한 온도에서 80분간 반응시켰다. 반응물은 원심분리기로 고속분해한 다음 에탄올로 3회 세척한 후, 진공오븐 내에서 건조하였다 (Fig. 1).

2.2. Dip Coating을 통한 Monolayer 형성

제조한 콜로이드 중에 sample No. 3의 단분산 silica 용액을 사용하여 silicon 기판 위의 콜로이드 입자결정 단층막 구현을 dip coating을 통하여 실시하였다. Dip coating 동안에 일어나는 콜로이드 입자의 배열(Fig. 2)¹²⁾을 고려하여 3가지 변수를 선택하였다. 첫째, 증류수와 에탄올의 부피비를 조절하여(에탄올 : 물 = 1:4, 1:1, 4:1) 다양한 표면장력 및 증발속도가 다른 용액을 사용하였으며, 둘째, pH 조절(11.24, 7.12, 5.56)을 통해 입자의 표면전하를 달리하였다. 세 번째 변수로는 코팅용액 내의 silica의 함유량(0.5 wt%, 2 wt%, 5 wt%)을 달리하였고, 인상속도는 0.4 cm/min의 인상속도에서 dip coating 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Stöber process를 통해 제조된 콜로이드 silica(sample No. 1, 2, 3)를 전자현미경(HITACHI FE-SEM)으로 관찰하였다(Fig. 3). 세 조성 모두에서 구형의 콜로이드 silica 입자를 얻었음이 관찰되었고, SEM 사진을 통해 관찰되어지는 silica 입자의 크기는 sample No. 1은 약 140 nm, sample No. 2는 약 220 nm, sample No. 3는 약 290 nm로 확인되었고, 균일도는 sample No. 3에 비해 sample No. 1과 sample No. 2에서 불균일한 입자가 많이 관찰되어졌다. 정확한 입자의 크기 및 균일도를 확인하기 위해서 입도분석기(Microtrac UPA-150)를 사용하여 입도분포를 측정하였다(Fig. 4). 입도분석을 통해 sample No. 1의 평균지름 및 표준편차는 $0.1487 \pm 0.0271 \mu\text{m}$ 로 확인되었고, sample No. 2는 $0.2133 \pm 0.0327 \mu\text{m}$, sample No. 3는 $0.2801 \pm 0.0212 \mu\text{m}$ 로 확인되었다. 생성되는 입자의 크기 및 균일도에 영향을 줄 수 있는 요소로는 TEOS의 농도, $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 의 mole 비, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 의 mole 비, 반응온도가 있다. TEOS의 농도가 증가할수록, $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ 의 mole 비가 증가할수록, $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 의 mole 비가 증가할수록, 반응온도가 낮아질수록 입자의 크기가 증가하는 경향을 보이는 것으로 보고되어있다.¹³⁾ 특히, 입자의 균일도는 TEOS의 농도와 $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ 의 mole 비, 반응온도에 큰 영향을 받는 요소로서 sample No. 1 및 sample No. 2에서 위의 요소들로 인해 premature nucleation의 발생으로 인하여 표준편차가 커졌다고 판단된다. 콜로이드 단층결정형성 실험에는 가장 단분산 특성이 우수한 sample No. 3의 silica를 사

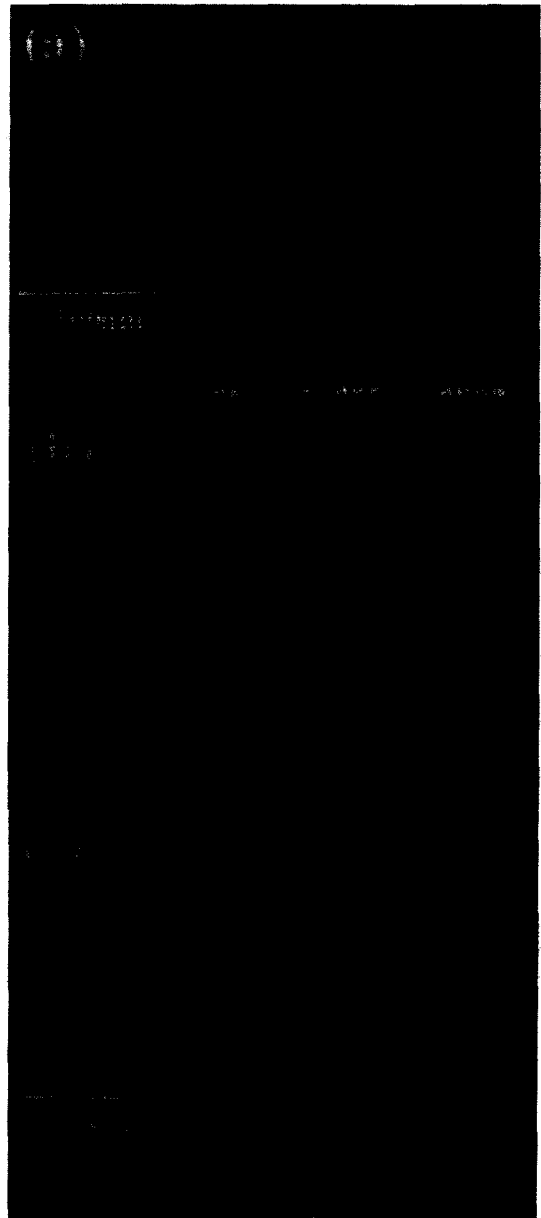


Fig. 3. SEM images of the synthesized colloidal silica : (a) sample No. 1, (b) sample No. 2, (c) sample No. 3.

용하였다.

콜로이드 입자결정 단층막 형성에 관한 연구는 3가지 변수를 고려하여 실시하였다. 첫째, 용액내에 존재하는 입자함유량의 영향을 고려해보았다. 기판의 상승으로 인해 Fig. 2에서와 같이 기상-액상간의 meniscus가 생성되고, 이 경계면을 통해 용매의 증발로 인하여 국부적으로 용매의 대류현상이 발생(convective flux)하여 입자는 기판 표면으로 이동하게 된다. 입자함유량이 너무 높으면 dip coating시에 기판에 필요이상의 입자가 응집되어 단층막 형성에 방해로 줄 것이라고 판단되며, 용액내에 존재하는

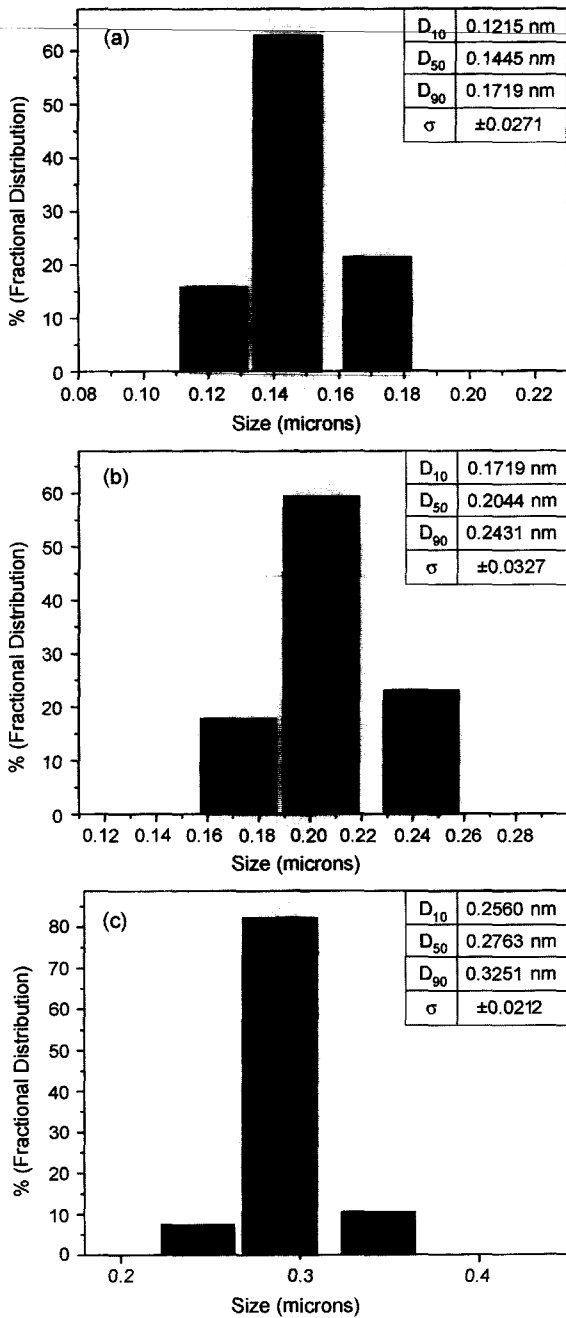


Fig. 4. Particulate size distribution of the synthesized colloidal silica : (a) Sample No. 1, (b) Sample No. 2, (c) Sample No. 3.

입자함유량이 너무 적으면 공급되는 입자의 양이 부족하여 넓은 면적의 단층막 형성에 악영향을 미칠 것으로 판단된다. 인상속도(0.4 cm/min) 및 pH(11.24)와 용매(증류수)를 고정시키고 콜로이드 실리카의 함유량을 0.5 wt%, 2 wt%, 5 wt%로 달리하여 dip coating을 실시하였고, 그 결과를 SEM으로 관찰하였다(Fig. 5). 입자의 함유량이 0.5 wt% (Fig. 5(a)) 경우는 기판 위에 단층막이 3.5 μm 크기의 부

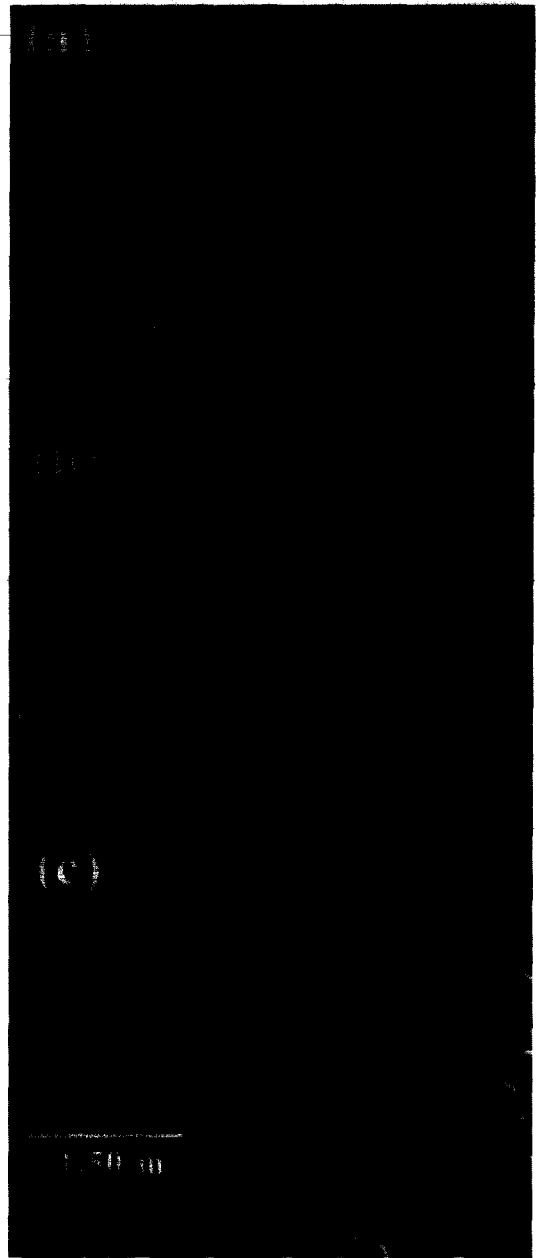


Fig. 5. SEM images of the self-assembled silica on the Si substrated prepared from different solid loading conditions : (a) 0.5 wt%, (b) 2 wt%, (c) 5 wt%

분적인 영역에 국한되어 형성되는 것을 확인할 수 있었고, 5 wt%(Fig. 5(c))인 경우는 입자가 다층으로 쌓이는 현상을 관찰할 수 있었다. 반면에 2 wt%(Fig. 5(b))에서는 상대적으로(0.5 wt%, 5.0 wt%의 경우와 비교하여) 넓은 범위(100 μm × 100 μm)에서 단층막이 형성되었음을 관찰할 수 있었다.

두 번째 요소로서, 액상-기상에서의 표면장력 및 증발 속도의 영향을 고려해 보았다. 고상-액상 계면에너지는

고상-기상간의 계면에너지보다 낮기 때문에 고상-액상의 상태를 유지하기 위해서 용액과 기판사이에는 meniscus 영역이 발생하게 된다(Fig. 2). 용매혼합비에 따른 표면장력의 변화는 meniscus의 기울기를 변화시켜, 표면 장력이 클수록 기울기가 커지고, 이로 인해 Fig. 2(a)에서와 같이 convective flux에 의한 입자의 공급이 원활하게 된다. 반면에 기울기가 너무 커지게 되면, meniscus 상층부에 형성되어 있는 용액이 증발을 통해 건조되지 못하고 중력

의 영향에 의해 액적의 형태로 용액속으로 떨어지게 된다. 또한 기울기가 너무 작으면, Fig. 2(b)에서와 같이 convective flux에 의한 입자의 공급이 원활하지 않게 되어 부분적인 영역에 단층막을 형성하게 된다. 증발속도는 meniscus 영역을 벗어난 지역에서 입자의 단층막 형성에 영향을 주는 요소로서 너무 빠르면 입자의 규칙적인 배열이 불충분해지며, 너무 느리면 액적 형태로 용액안으로 재혼합 되어진다. 입자함유량 2 wt%, 상승속도 0.4 cm/min, pH 11.24로 고정시키고, 증류수와 에탄올의 비를 1:4, 1:1, 4:1로 조절하여 dip coating 실험을 실시하였고, 그 결과를 SEM으로 관찰하였다(Fig. 6). 에탄올의 비가 너무 클 경우에는 증발 속도가 너무 빨라서 입자가 hexagonally ordered packing이 이루어지지 않았음이 관찰되었고, 물의 비가 너무 클 경우에는 증발 속도가 느려서 국부적 단층막이 형성되었음이 관찰되었다.

세 번째 요소로서 입자의 표면 전하의 영향에 대한 실험을 실시하였다. 콜로이드 silica는 표면에 음전하를 나타내고 있고, IEP(Isoelectric Point)는 약 pH 2로 알려져 있다.¹⁴⁾ silicon wafer 또한 pH 2의 수용액 속에서 음전하를 나타내고 있다. 용액의 pH를 기존의 실험조건인 11.24보다 낮추어 주면 콜로이드 silica 및 silicon wafer의 음전하는 약해지게 되고, 이로인해 서로간의 척력이 감소하게 된다. 척력의 감소로 인해 입자가 wafer 표면에 더 잘 흡착 될 수 있을것으로 판단되어 콜로이드 용액의 폐하를 pH 5.56, pH 7.12, pH 11.24로 설정하여 실험을 실시하였다. 2 wt%의 입자함유량, 상승속도 0.5 cm/min, 용매는 증류수와 에탄올의 비를 1:1로 사용하였고, 기존에 제조되어 있는 pH 11.24의 용액에 염산을 첨가하여 pH 7.12, pH 5.56으로 조절하여 dip coating을 실시하고, SEM으로 관찰하였다(Fig. 7). pH 7.12, pH 5.56에서는 예상했던 현상으로서 넓은 범위에서 입자의 자가집합이 이루어졌지만, 입자가 다층으로 집합되는 현상이 관찰되었다. 이는 낮은 표면전하에 의해서 기판위에 입자의 응집이 발생하고, 이로인해 입자가 단층막을 형성하지 못하고 다층으로 집합되는 현상이 발생하는 것으로 판단된다. 반면에 pH 11.24에서는 안정적인 단층막을 얻을 수 있었다.

결론적으로 자가집합 콜로이드 단층막을 형성하는데 필요한 요소로는 convective flux에 의해 기판에 공급 될 수 있는 입자의 초기량과 기판의 상승중에 발생하는 기판위로의 입자의 증착과 배열에 영향을 주는 용액의 표면장력, 그리고 기판위로의 입자의 응집력을 증가시키는 pH의 조절을 통해 실험을 진행하였고, 최적조건으로 도출된 조건 (인상속도 : 0.5 cm/min, pH : 11.24, 증류수 : 에탄올 = 1 : 1, 입자함유량 2 wt%)에서 비교적 넓은 영역 (약 1.5 mm×1.5 mm)에서 monolayer를 제조할 수 있었다 (Fig. 8).

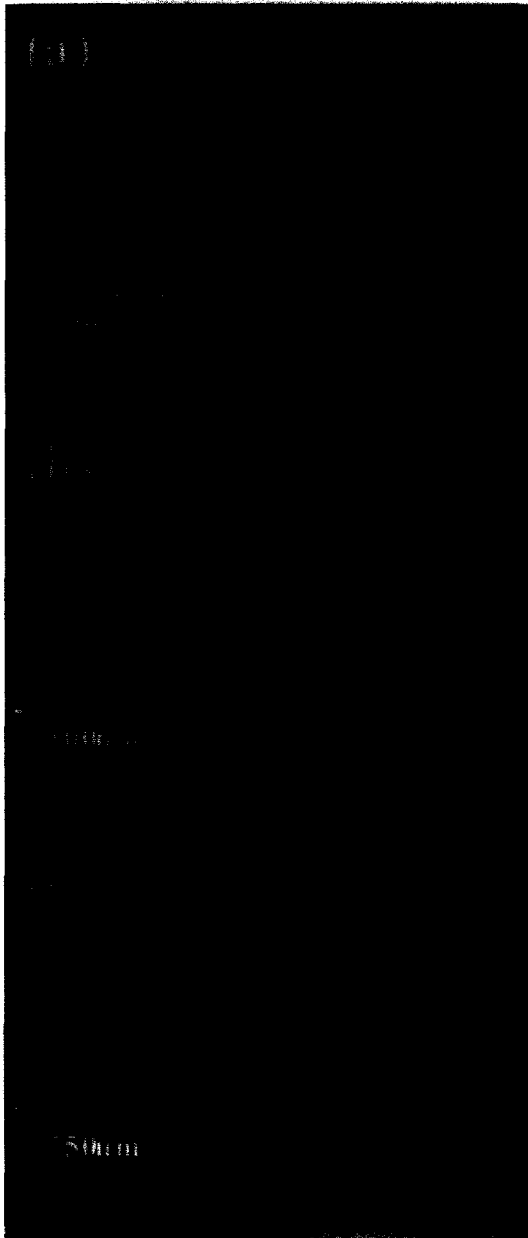


Fig. 6. SEM images of the self-assembled silica on the Si substrated prepared from different solvent systems : (a) water : ethanol=1 : 4, (b) water : ethanol=1 : 1, (c) water : ethanol=4 : 1.

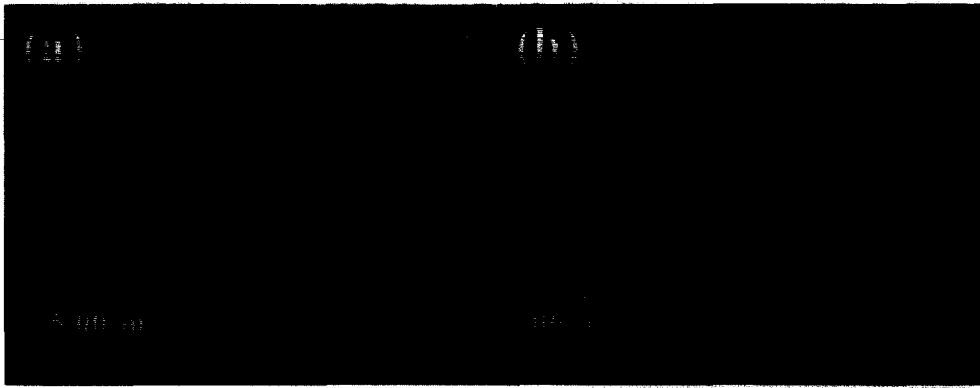


Fig. 7. SEM images of the self-assembled silica on the Si substrated prepared from different pH of the suspension : (a) pH 7.12, (b) pH 11.24.



Fig. 8. SEM image of the self-assembled monodispersed silica in a large area (1.5 mm×1.5 mm)

4. 결 론

Stöber process를 이용하여 단분산 콜로이드 silica를 3 가지 조성으로 제조하고, 크기 및 균일도를 측정하였다. 이중 입도분포의 균일도가 가장 높은 280 nm 크기의 콜로이드 silica를 사용하여 dip coating을 실시하였다. 변수로써 입자의 함유량, 입자의 표면전하, 용액의 표면장력 및 증발속도를 고려하여 실험을 실시하였으며, 실험을 통해 도출해낸 최적조건 (인상속도 : 0.4 cm/min, pH :

11.24, 증류수 : 에탄올=1 : 1, 입자함유량 2 wt%)에서 비교적 넓은 영역(약 1.5 mm×1.5 mm)의 hexagonally ordered packing된 콜로이드 입자결정 단층막을 얻을 수 있었다 (Fig. 8).

REFERENCES

1. G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M. M. Sigalas and K.-M. Ho, "Optical Photonic Crystals Fabricated from Col-

- loidal Systems," *App. Phys. Lett.*, **74** [26] 3933-35 (1999).
2. S. H. Im, Y. T. Lim and D. J. Suh, "Three-dimensional Self-Assembly at a Water-air Interface : A Novel Technique for the Fabrication of Photonic Bandgap Crystals," *Adv. Mater.*, **14** [19] 1367-69 (2002).
 3. Q.-B. Meng, C.-H. Fu, Y. Einaga, Z.-Z. Gu, A. Fujishima and O. Sato, "Assembly of Highly Ordered Three-dimensional Porous Structure with Nanocrystalline TiO₂ Semiconductors," *Chem. Mater.*, **14** [1] 83-8 (2002).
 4. Y. D. Yin, Y. Lu, B. Gates and Y. Xia, "Template-assisted Self-assembly of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes and Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, **123** [36] 8718-29 (2001).
 5. Q.-B. Meng, Z.-Z. Gu and O. Sato, "Fabrication of Highly Ordered Porous Structures," *Appl. Phys. Lett.*, **77** [26] 4313-15 (2000).
 6. Y. Masuda, M. Itoh, T. Yonezawa and K. Koumoto, "Low-Dimensional Arrangement of SiO₂ Particles," *Langmuir*, **18** [10] 4155-59 (2002).
 7. Y.-H. Ye, S. Badilescu and V.-V. Truong, "Large-scale Ordered Macroporous SiO₂ Thin Films by Template-directed Method," *App. Phys. Lett.*, **81** [4] 616-18 (2002).
 8. J. Tien, A. Terfort and G. M. Whitesides, "Microfabrication through Electrostatic Self-assembly," *Langmuir*, **13** [20] 5349-55 (1997).
 9. Y. Kevin, M. Chen, X. Jiang, L. C. Kimerling and P. T. Hammond, "Selective Self-organization of Colloids on Patterned Polyelectrolyte Templates," *Langmuir*, **16** [20] 7825-34 (2000).
 10. W. Stöber and A. Flink, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid and Interface Sci.*, **26** 62-9 (1968).
 11. I.-H. Oh and K.-C. Park, "Synthesis of Monodispersed Silica Fine Particle by Hydrolysis of Ethyl Silicate (1)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **24** [5] 500-06 (1987).
 12. N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura and K. Nagayama, "Mechanism of Formation of Two-dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates," *Langmuir*, **8** [12] 3183-90 (1992).
 13. T. Sugimoto, *Monodispersed Particles*, 1st edition, pp. 59-113, Elsevier, Amsterdam, 2001.
 14. G. V. Franks, "Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes : Isoelectric Point Shift and Additional Attraction," *J. Colloid Interface Sci.*, **249** 44-51 (2002).