

나노입자 제조 및 특성 : 나노입자 함유 블록공중합체

손 병 혁 · 이 진 규

1. 나노입자의 합성 및 특성

나노입자(nanoparticle, nanocluster)의 가장 큰 특징은 그 크기가 아주 작아서 수 십 나노미터(10^{-9} m)이하가 된다는 것이다. 이러한 나노입자는 수 천 개의 원자로 이루어져 있으며, 분자와 커다란 덩어리 고체의 중간 상태에 해당하는 물질이라 할 수 있겠다. 크기에 비하여 표면적이 아주 커지기 때문에 구성 원자들 중 많은 수가 ($\leq 50\%$) 표면에 위치하게 되는데, 이들 표면의 원자들은 완전한 포화결합(최외각 전자를 이용하여 이룰 수 있는 최다결합)을 이루지 못하게 된다. 따라서 나노입자의 경우는 덩어리 고체 화합물의 에너지 상태를 설명할 때 많이 사용되는 에너지 밴드(energy band)가 연속적으로 완전하게 이루어지지 못한다(그림 1).^{1,2} 이 때 이루어지는 불연속적인 에너지 상태를 양자화 에너지 상태(quantized energy state)라 부르는데 이러한 불연속적인 성질로 인하여 분자상태나 덩어리 고체 상태에서는 볼 수 없는 새로운 전자적, 자기적, 광학적, 전기적인 성질들이 생기게 된다. 이렇게 새로운 성질이 생기는 것을 양자크기 효과(quantum size effect)라 하고 이 때문에 나노입자를 종종 양자 점(quantum dot)이라 부른다. 최근 금속, 금속산화물, 또는 반도체 물질 등 여러 종류의 나노입자의 합성법이 연구되고 있는데, 이것은 단순히 크기에 따른 양자크기 효과에 관한 학문적인 관심뿐 아니라 새로운 성질을 이용하여 신소재를 개발하려는 목적

이 있기 때문이다.¹⁻³

본 고에서는 먼저 일반적인 나노입자의 제조 방법에 관하여 간단히 정리한 후, 아주 좋은 발광성을 갖는 반도체 나노입자인 CdSe의 합성법과 그 응용을 소개하려 한다. 그리고 후반부에서 최근 새로이 개발된 블록공중합체(block copolymer)를 이용한 나노입자의 합성법과 그 특성을 소개하려고 한다.



손병혁

1987 서울대학교 섬유공학과(학사)
1989 서울대학교 섬유공학과(석사)
1996 MIT Program in Polymer Science and Technology (박사)
1997 MIT 화학공학과, Post-doc
1997~ University of Wisconsin-Madison, Research Associate
1998 포항공과대학교 재료금속공학과, 현재 조교수



이진규

1985 연세대학교 화학과(학사)
1987 연세대학교 화학과(석사)
1995 MIT 화학과(박사)
1995~ MIT 화학과, Post-doctoral Associate
1997 서울대학교 화학과, 조교수
현재

Synthesis and Characterization of Nanoparticles: Block Copolymers Containing Nanoparticles

포항공과대학교 재료금속공학과(Byeong-Hyeok Sohn, Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, San 31 Hyoja-Dong, Nam-Gu, Pohang, Kyungbuk 790-784, Korea)

서울대학교 화학과(Jin-Kyu Lee, Department of Chemistry, Seoul National University, San 56-1 Silim-Dong, Kwanak-Gu, Seoul 151-742, Korea)

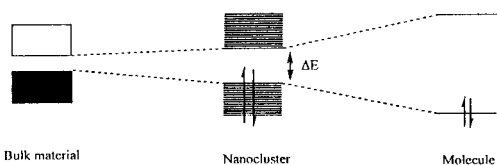


그림 1. 나노입자의 양자화된 에너지 상태 (반도체의 경우).

1.1 일반적인 나노입자의 합성 방법

나노입자를 합성하는 방법은 여러 가지가 알려져 있는데, 가장 많이 사용되고 또한 가장 오래된 방법은 금속을 포함하는 산이나 그들의 염을 환원시켜서 나노입자를 생성시키는 방법이다. 대표적인 예로 사염화 금산, HAuCl_4 용액을 환원시키는 방법이 가장 먼저 개발되었다.⁴ 금 이온들은 구연산 나트륨(sodium citrate)과 같은 환원제와 반응하여 환원되면서 콜로이드 속으로 모여 나노입자를 형성하게 된다. 그 다음에 더 이상 큰 덩어리로 뭉쳐지는 것을 막기 위하여 나노입자의 표면을 특별한 물질(보통 긴 알킬 사슬을 갖는 유기싸이올, RSH, 사용)로 처리한다. 이렇게 얻어지는 나노입자의 크기는 반응용액의 pH, 환원제의 농도, 온도 등의 영향에 따라 조절된다. 크기분포가 아주 좋은 3-5 nm 크기의 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 로듐(Rd), 그리고 이리듐(Ir) 등이 이러한 방법으로 합성되었다.⁵ 콜로이드 상태를 이용한 합성법으로 여러 금속의 합금 나노입자도 생성시킬 수 있는데, 금과 백금, 또는 팔라듐과 백금의 합금이 두 금속을 포함하는 염 용액을 동시에 환원시킴으로써 얻어졌다.^{6,7}

또 다른 일반적인 나노입자 합성 방법은 고진공 하에서 금속을 증발시킨 후 원하는 지지체의 표면이나 내부에 나노미터 크기로 다시 증착시키는 방법이 있다. 많은 양의 문헌이 진공증착법에 의해 나노입자가 형성되는 경로에 관하여 보고하여 왔는데, 이중 Island Coalescence 경로나 보통 Ostwald Ripening이라고 불리는 single-atom process가 대표적인 생성경로로 인정되고 있다.⁸ 간단히 말하면 증발된 금속원자가 차가운 지지체 표면이나 내부에서 응축되면서 서로 달라붙어 나노입자를 형성한다고 할 수 있다. 이러한 증발-응축 경로를 통한 방법은 나노입자가 주로 지지체 표면 부위에만 생성된다는 것과 많은 양의 물질을 생성시킬 수 없다는 제약을 가지게 되는데, 지지체가 이동하도록 하는 방법(vacuum evaporation onto a running oil substrate, VEROS)을 써서 이러한 단점을 보완하는 새로운 방

법이 개발되기도 하였다.⁹ 증발된 금속원자를 낮은 온도의 여러 가지 물질 속에 응축시키면서 나노입자를 생성시킬 수도 있는데, 이 때 사용되는 물질은 저온의 CO_2 나 Xe,¹⁰ 무기물인 실리카(SiO_2)나 알루미늄(Al_2O_3),¹¹ 또는 유기고분자 등이 있다.³

CdS나 CdSe와 같은 반도체 나노입자는 콜로이드 합성법을 개선한 소위 말하는 역마이크셀(inverse micelle) 방법에 의해 합성되었다.¹² 이 방법의 장점은 생성된 나노입자의 표면을 연차적인 화학반응을 통하여 처리해 줄 수 있다는 것이다. 제올라이트나 나피온(Nafion) 속에 금속 염과 황화합물을 넣어준 다음 반응시켜서 반도체 나노입자를 생성시키는 방법도 개발되었다.¹³ 그러나 이때 생성되는 나노입자의 크기가 지지체의 공간크기에 의하여 조절되지 못하고, 생성된 나노입자가 지지체 속에 항상 포함된 상태로 고정된다는 특징이 있다.

1.2 유기금속 Precursor의 열분해를 통한 나노입자의 합성 방법

반도체 나노입자의 합성 방법 중 가장 획기적인 발전은 MIT의 Bawendi교수 연구팀에 의하여 개발된 유기금속 Precursor의 열분해법이라 할 수 있다.¹⁴ 이 방법은 고전적인 콜로이드 반응법을 응용한 것으로 초기 결정생성(nucleation)단계는 빠르게 일어나고 결정 성장 속도는 느리게 진행되는 것이 중요한 점이다.¹⁵ 과량의 유기 리간드(organic ligand) 물질이 존재하는 상태에서 열분해에 의해 나노입자의 핵을 생성시키면 표면의 원자들이 과량의 유기 리간드에 의하여 안정화되기 때문에 입자가 커가는 속도를 온도변화를 통하여 조절할 수 있고 따라서 원하는 크기의 나노입자를 선택적으로 합성할 수 있게 된다(그림 2). 유기금속 Precursor인 CdMe_2 (dimethyl cadmium)과 $\text{Se}=\text{P}\{(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3\}_3$ (trioctylphosphine selenide, TOPSe)를 약 350 °C의 용융된 $\text{O}=\text{P}\{(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3\}_3$ (trioctylphosphine oxide, TOPO) 용액 속에 순간적으로 쏘아 넣으면 열분해가 급격히 일어나면서 아

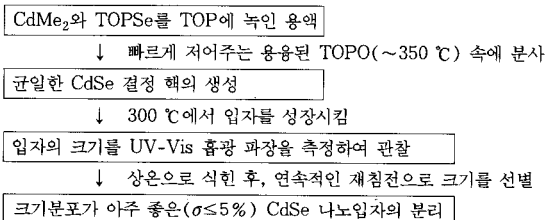


그림 2. CdSe 나노입자의 열분해 합성법.

주 짧은 시간 사이에 CdSe의 핵 생성이 이루어지게 된다. 이렇게 생성된 CdSe 핵은 Ostwald Ripening (크기가 다른 입자들의 표면 자유에너지가 다르기 때문에 작은 것들이 없어지면서 큰 입자들이 생겨나는 현상)에 의해 약 250~300 °C에서 점점 커가게 된다. 이때 입자의 크기는 자외선-가시광선 흡광기 (UV-vis spectroscopy)를 이용하여 흡광이 일어나는 파장을 가지고 결정할 수 있는데, 원하는 크기의 나노입자가 생성되면 전체 용액을 식혀서 더 이상 커가는 것을 멈추게 한다. 크기분포가 더 고른 시료는 선택적인 재침전법을 사용하여 얻을 수 있다.¹⁶ 즉 여러 크기의 CdSe 나노입자 들이 녹아 있는 hexane 용액 속에 메탄올을 서서히 적가해 주면 가장 큰 크기의 나노입자들이 먼저 덩어리지면서 침전을 이루고 작은 크기의 것들은 용액 속에 남아있게 된다. 이 방법을 쓰면 일정한 크기($\sigma \leq 5\%$)의 나노입자를 분리할 수 있다.

Bawendi의 합성법을 이용하면 1.5~10 nm 크기의 CdSe 나노입자들을 쉽게 합성할 수 있는데, 이들의 구조는 약간 찌그러진 구형 (prolate, 종횡비 = 1.1~1.3)을 이루고 결정구조는 덩어리 고체상태에서와 마찬가지로 Wurtzite 구조를 갖는다. 표면에 결합되어 있는 TOPO들로 인하여 이들 나노입자는 소수성을 띠게 되어 비극성 또는 약간 극성을 갖는 유기용매에만 녹는다. 이들 CdSe 나노입자는 에너지의 불연속적인 양자화로 기인되는 크기별 흡광·발광 파장변화가 아주 잘 관찰되기 때문에 기본적인 광학적 성질들이 많이 연구되어 왔다(그림 3).^{14,16c-16e,17,19}

1.3 CdSe 나노입자의 발광 특성

여러 가지 새로운 나노입자의 합성 방법이 개발로 인하여 나노입자에 의한 흡광성에 관한 연구가 많이 진행되어서 몇몇 이론적인 모델이 제시되었고, 이들 이론을 통하여 나노입자의 크기에 따른 흡광파장의 비례적인 변화현상이 정량적으로 잘 설명되어서 흡광에 대한 이해는 거의 다 이루어졌다고 믿고 있다. 그러나 나노입자로부터의 발광은 아직 일치되지 않는 논란이 있고 설명되지 않은 부분이 많이 남아있다. 그 이유는 나노입자로부터의 발광은 대부분의 경우 흡광파장으로부터 적색편이가 많이 일어나고, 특별한 구조적 특성 없이 넓은 영역에 걸쳐 일어나는 소위 말하는 deep-trap 발광(표면에 위치한 defect에 의해서 생기는 현상)이기 때문이다. 최근 개선된 합성법에 의해 얻어진 좋은 성질의 CdSe 나노입자로부터 흡광 피크 바로 옆에서 강한 발광이 관

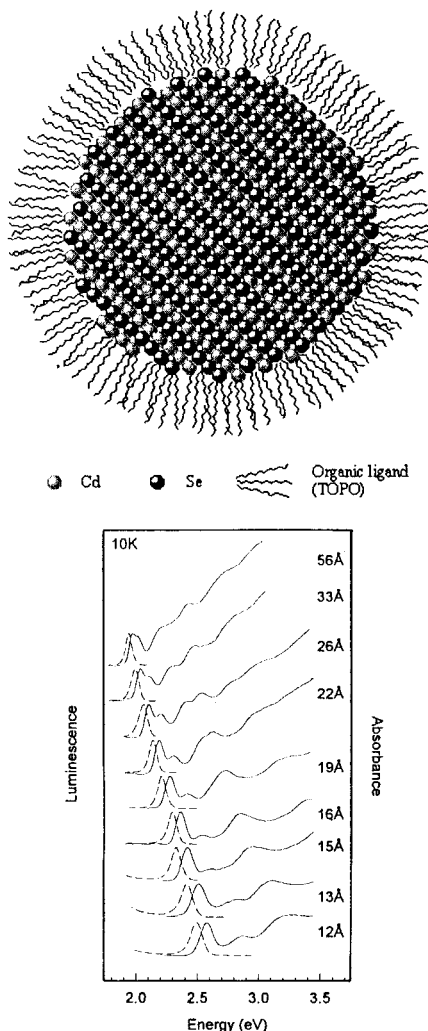


그림 3. CdSe 나노입자의 도식화된 구조와 크기에 따른 흡광·발광 스펙트럼의 변화.

찰되었기 때문에 이러한 발광성에 대한 새로운 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁷ 초기의 문헌들은 이러한 발광성을 표면의 결함에 의한 shallow trap 상태 때문이라고 설명하였지만,¹⁸ 이러한 표면 상태에 따른 모델로는 새로이 관찰되는 여러 발광성질을 제대로 설명하지 못한다. 최근 Efros 등에 의하여 제안된 이론에 의하면 표면 에너지 상태가 아니라 나노입자의 내부에너지 상태들 중에 spin forbidden 상태가 있기 때문이라고 설명된다.¹⁹ 이 이론의 가장 중요한 점은 CdSe 나노입자가 가지는 제일 낮은 전이준위 (lowest excited state)가 각운동량 값이 2인 광학적으로 전위가 금지된 상태라는 것이다(Optically

Inactive "Dark Exciton" State with Angular Momentum Projection 2).

1.4 CdSe 나노입자의 표면 개질 및 그 응용성

CdSe 나노입자로부터의 발광이 표면 에너지 상태로부터인지 아니면 위에서 제안된 것과 같은 내부의 "Dark Exciton"에 의한 것인지를 밝히기 위하여 나노입자의 표면을 여러 가지 상태로 바꾸어 주면서 흡광과 발광을 연구한 결과가 발표되었다. 이 결과에 의하면 CdSe 나노입자의 표면을 TOPO 이외에 tris(2-ethylhexyl)phosphate, 4-(trifluoromethyl)thiophenol, ZnS 또는 4-picoline 등으로 바꾸어도 발광의 파장이 변하지 않으므로 표면 상태에 따른 발광이 아니라 내부의 에너지 상태에 기인되는 "Dark Exciton" 모델에 의한 설명이 더 잘 맞다고 밝히고 있다.^{20,21}

나노입자의 표면을 개질하는 것은 이러한 이론적 증명을 위한 것 외에도 다른 몇 가지 중요한 측면이 있는데, 무엇보다도 먼저 여러 가지 용매에 녹아서 가공이 가능한 나노입자들은 마치 원자들이 모여서 분자결정을 이루는 것과 같은 현상을 보여주기 때문에 이러한 현상을 연구하는데 아주 중요한 "인공 원자(artificial atom)" 역할을 한다.^{22,23} 표면의 유기/무기 화합물들의 반응을 통하여 새로운 표면화학의 연구를 수행하고자 하는 노력도 진행 중이다. 나노입자의 광학적, 전기적, 전자적 성질들은 용액 상태나 고체 상태에서 그 표면의 성질에 따라 많은 영향을 받기 때문에 이러한 응용분야에 쓰이기 위해서는 표면 개질에 따른 전반적인 연구가 수행되어야 한다. 또한 표면을 개질시켜 수용액에 녹는 나노입자를 합성할 경우 기존의 환경 친화적인 공정을 이용할 수 있고 많은 생체시스템에 응용할 수 있으리라 예상되고 있다.

이제까지 주로 진행되어 온 CdSe 나노입자의 연구 분야는 합성 방법, 생성물의 구조와 입자의 크기에 따른 전기적, 광학적인 성질에 대한 기본적인 이해를 위한 것이었다. 이러한 대부분의 연구는 용액 중에 아주 묽게 희석되어 있는 상태에서 이루어지기 때문에 입자들간의 거리는 아주 멀고 서로 무질서하게 움직이고 있어서 사실 각 각 입자의 독립적인 성질을 연구하였다고 할 수 있다. 그러나 최근 가용성 CdSe 나노입자를 이용한 2차원, 3차원적인 나노입자 고체의 제조는 입자 상호간의 영향을 체계적으로 연구할 수 있도록 하였다.²² 용매의 조성을 잘 조절하면 고체 형태의 나노입자를 무정형이나 잘 정렬된

육방밀집구조(hexagonal closed pack)의 결정으로 얻을 수 있다. 이와 같은 고체 상태에서 인접한 입자간의 쌍극자-쌍극자 작용에 의해 전자적 에너지가 전달되는 현상이 연구된 바 있다.^{22c,23}

광전도 현상(photoconductive effect)은 반도체 물질이나 유기고체에서 잘 알려져 있는 현상으로, 잘 정렬된 육방밀집구조의 CdSe 나노입자에서도 예상한 대로 광전도 현상이 관찰된다. 그러나 아직은 전자가 어떻게 전달되는 지 그 기본적인 설명은 명확하게 이루어지지 못하고 있는 상태이고 전압, 조여준 빛의 세기, 빛의 파장, 그리고 온도의 영향에 따른 광전도도의 변화에 대한 기본적인 연구가 진행되고 있는 중이다. 이 초기 실험결과 중 무엇보다도 중요한 것은 관측된 광전류의 양이 조여준 빛의 파장에 따라 변화하고 그 상대적인 변화곡선이 사용한 CdSe 나노입자의 흡광곡선과 정확히 일치한다는 것이다. 따라서 관측된 광전류는 열이나 그 외 다른 원인으로 인하여 기인된 것이 아니라 빛을 받아서 전이된 상태에서 일어나는 현상임을 확인할 수 있다. 이때 관측되는 광전류의 양이 아주 적은 것은 나노입자들간에 존재하는 유기 리간드인 TOPO가 포화 탄화수소 작용기를 가지기 때문에 HOMO와 LUMO(또는 valence band와 conduction band)의 에너지 차이가 커서 효과적인 전자나 정공(hole)의 이동이 이루어지지 못하기 때문인 것으로 해석되기 때문에 이러한 유기 리간드를 불포화된(unsaturated 또는 conjugated) 것으로 사용하려고 하는 나노입자 표면 개질이 시도되고 있다.

많은 연구가 진행되고 있는 또 다른 흥미로운 나노입자의 응용분야는 생체분석의 센서로서의 사용이다. 생체물질 내부의 특정 부위의 반응을 연구하기 위한 일반적인 방법은 일종의 염색법으로써 유기 발광체를 관찰하고자 하는 특정부위에 연결해 놓고 이로부터 일어나는 발광을 측정하여 분석한다. 그런데 유기 발광체들은 보통 아주 넓은 파장영역(발광 빛의 폭; 150~200 nm)에서 빛을 흡수하고 발산하기 때문에 여러 부위를 동시에 관찰하고자 할 때 서로 다른 파장을 갖는 유기 발광물질들간의 중첩으로 정확한 분석이 어렵게 된다. 최근 금이나 은의 나노입자를 이용하여 생체물질의 염색법이 연구되어 상품화되어 있다.²⁴ 이 경우는 금이나 은 나노입자가 발광성이 없기 때문에 전자 현미경이나 흡광분석을 사용하여 나노입자가 붙어 있는 부위를 관찰한다. 이러한 방법은 기존의 염색법 보다는 발전되어 있지만

형광분석을 위해서는 다시 유기 발광체를 금 나노입자에 연결시켜야 하고 궁극적인 넓은 발광영역의 문제가 다시 대두되게 된다. 앞 절에서 설명된 것처럼 CdSe 나노입자는 아주 높은 형광성을 갖고 발광 파장영역 또한 아주 작아서(보통 50~60 nm) 여러 가지 크기의 나노입자를 서로 다른 부위에 연결하면 여러 부위를 전자현미경과 발광분석을 통해 동시에 관찰할 수 있게 된다. 따라서 물에 녹으면서 발광효율이 높은 CdSe 나노입자의 합성이 완료된 상태이고 실제적인 생체물질에의 적용이 실험되고 있는 중이다.

2. 나노입자 함유 블록공중합체의 제조 및 특성

앞에서 설명한 나노입자를 제조하는 여러 방법 중, 나노입자를 matrix 내에 분산시켜 나노복합재료(nanocomposite)를 제조하게 되면 다양한 형태로의 가공성을 갖게 할 수 있을 뿐만 아니라 나노입자가 표면에너지를 줄이기 위하여 큰 입자로 뭉쳐지는 경향에 대해서도 효과적인 제어가 가능하겠다. 이러한 matrix 재료로 고분자를 이용하게 되면 뛰어난 가공성이외에도 광학적 응용에서 필수적인 투명성, 촉매로 응용을 위한 다공성 등과 같은 실제 응용에서 matrix가 갖추어야 할 특성 제어도 용이하게 되겠다. 하지만 이러한 고분자를 나노복합재료의 제조에 있어서 수동적인 matrix로 사용하면 입자크기 조절과 입자의 matrix내 분산은 matrix 특성과는 무관한 조건들에 의하여 결정된다. 이와는 달리 블록공중합체가 자발적으로 형성하는 미세구조(microdomain)를 이용하면 고분자 matrix에 의하여 나노입자크기와 분산의 제어가 가능하겠다. 이러한 연구는 미국 MIT와²⁵⁻⁴² 독일 Ulm대학⁴³⁻⁴⁹ 연구팀에서 활발히 진행 중이며 여기서는 MIT의 연구결과를 중심으로 블록공중합체를 이용한 나노입자의 제조에 대하여 설명하도록 하겠다.

잘 알려져 있는 바와 같이 블록공중합체는 블록간에 상용성이 작은 경우 미세구조로 상분리를 일으킨다.⁵⁰ 특히 좁은 분자량 분포를 갖고면서 서로 다른 두 개의 블록으로 이루어진 이종블록공중합체(diblock copolymer)는 각 블록의 부피비와 전체분자량에 따라 대표적으로 구, 원통, 판상 형태로 이루어진 나노미터크기의 미세구조를 형성하게 된다(그림 4). 또한 이러한 블록공중합체의 미세 상분리는 열역학적

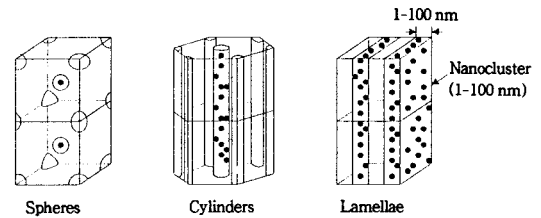


그림 4. 블록공중합체의 대표적인 미세구조에 형성된 나노입자.

으로 유도된 것이므로 평형상태에서 각각의 미세구조 크기는 일정하며 시료 전체에 규칙적으로 나타나게 된다. 그러므로 이러한 미세구조 내에 금속, 반도체, 산화물 입자를 생성시키면 입자의 크기는 나노미터크기로 제한되며 그 입자의 배열 역시 미세구조에 의하여 제한되어 입자의 크기와 배열이 제어된 나노복합재료의 제조가 가능하다(그림 4).

이와 같이 블록공중합체를 이용하여 나노입자를 제조하는 방법으로는 (1) 나노입자의 precursor인 금속화합물이 한쪽 블록에 포함되어 있는 유기금속 블록공중합체(organometallic block copolymer)를 이용하는 방법²⁵⁻³⁶ (2) 금속화합물을 coordination 시킬 수 있는 기능기가 포함된 각 미세구조를 하나의 reactor로 사용하는 nanoreactor를 이용하는 방법이 연구되었는데³⁷⁻⁴¹ 각 방법에 대하여 알아보도록 하겠다.

2.1 유기금속 블록공중합체를 이용한 나노입자의 제조

MIT 화학과의 Schrock교수 연구팀에 의하여 개발된 Mo계 또는 W계 개시제를 사용하면 living ring opening metathesis polymerization(ROMP)이 가능하여 좁은 분자량 분포($PDI < 1.1$)를 갖는 블록공중합체를 합성할 수 있다. 이와 같은 ROMP 중합방법으로 그림 5에서와 같이 R로 표시되어 있는 위치에 금속화합물을 포함한 유기금속 블록공중합체를 합성하면, 나노입자의 precursor인 금속화합물은 미세상분리에 의하여 미세구조 내에만 존재하게 되며 후처리 반응(환원, 산화, H_2S 처리)을 통하여 원하는 나노입자를 미세구조 내에만 생성시킬 수 있겠다. 이때 나노입자를 생성시키는 후처리반응이 미세구조를 변형시키지 않는 조건에서 이루어져야 미세구조에 의한 입자크기와 배열이 제어된 나노복합재료의 제조가 가능하겠다.

이와 같은 유기금속 블록공중합체를 이용하여 다양한 금속(Ag, Au, Pt, Pd)과²⁵⁻³⁰ 화합물 반도체

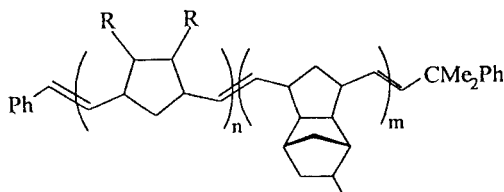


그림 5. ROMP 블록공중합체.

(ZnS, CdS, PbS)³¹⁻³⁶ 나노입자를 함유한 나노복합 재료를 성공적으로 제조하였는데, 구체적인 예로 Ag 나노입자에 대하여 살펴보면 금속화합물은 열에 의하여 쉽게 Ag 나노입자로 환원되는 -PPh₂Ag (acetylacetonate-F₆)를 이용하였고 각 블록의 크기를 변화시켜 Ag precursor가 포함된 미세구조를 구형, 원통형, 판형으로 조절하였으며,^{25,26} 판상형인 경우 그림 6과 같은 TEM 사진을 얻을 수 있었다.^{28,29,42} 즉 TEM 사진에서 어둡게 나타난 Ag precursor가 포함된 판과 밝게 나타난 유기블록의 판이 지면에 대하여 수직하게 교대로 적층되어 있는 전형적인 판상형 미세구조의 TEM 결과가 되겠다. TEM 결과에서 관찰된 Ag precursor가 포함된 판의 두께는 약 21 nm이며 domain 간격 L_0 는 약 46 nm로 SAXS 실험으로도 이를 확인하였다.^{29,42}

유기블록의 판을 형성하는 Poly(MTD)의 T_g 가 약 200 °C이므로 판상형 미세구조를 유지할 수 있는 120 °C에서 Ag precursor로부터 Ag 나노입자를 판상형 미세구조 내에 생성시킨 TEM 결과를 그림 7에 보여주고 있다. TEM 사진에 의하면 지름이 약 5 nm인 Ag 나노입자가 원래의 판상형 미세구조를 변형시키지 않고 미세구조 내에 고르게 형성되었음을 확인하였으며 생성된 나노입자가 Ag임은 WAXS로 확인되었다.^{29,42} 이와 같이 Ag 나노입자가 판상형 미세구조 내에 제한적으로 형성된 나노복합재료를 유기금속 블록공중합체를 이용하여 제조가 가능하였다.

Ag 이외에도 다양한 종류의 나노입자를 구형, 원통형, 판상형 미세구조에 함유한 나노복합재료를 제조하여 전기, 광학 및 촉매 특성에 대하여 평가하였는데^{29,30} Pd 나노입자의 경우 ethylene, propylene 등과 같은 불포화 기체의 가수소화에 효과적인 촉매 특성을 나타냄을 확인하였다.²⁹

2.2 Nanoreactor를 이용한 나노입자의 제조

앞서 설명한 유기금속 블록공중합체를 이용하면 다양한 종류의 나노입자를 함유한 나노복합재료의

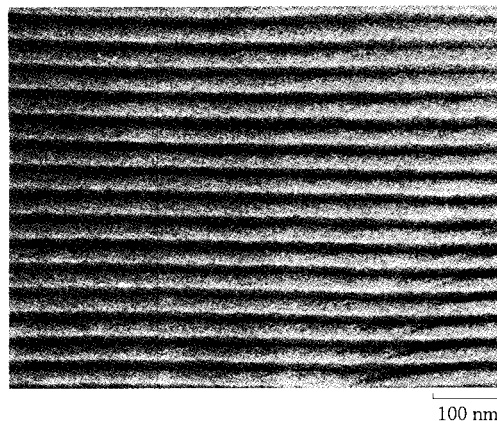


그림 6. TEM : Ag precursor를 함유한 판상형 ROMP 블록공중합체.

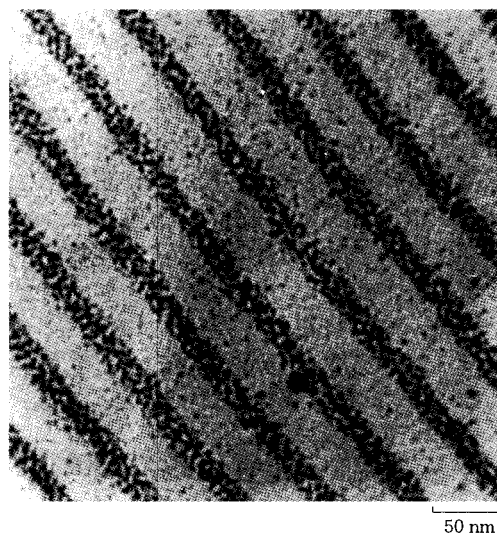


그림 7. TEM : Ag 나노입자를 함유한 판상형 ROMP 블록공중합체.

제조가 가능하지만 각기 다른 나노입자를 제조하기 위해서는 각기 다른 precursor를 갖는 블록공중합체의 합성이 요구된다. 이러한 합성 문제를 피하기 위하여 한가지 종류의 블록공중합체를 이용하여 다양한 종류의 나노입자를 제조하는 방법이 개발되었는데, 그림 4의 블록공중합체에 R로 표시된 위치에 나노입자의 precursor인 금속 양이온과 이온 교환 반응이 가능한 -COOH 기능기를 도입시켜 그림 8에서 보여주듯이 미세 상분리에 의하여 -COOH 기능기가 미세구조 내에만 존재하게 되므로 precursor를 도입시키는 반응(이온 교환 반응)과 나노입자를 형성시키는 반응(환원, 산화, H₂S처리)이 미세구조

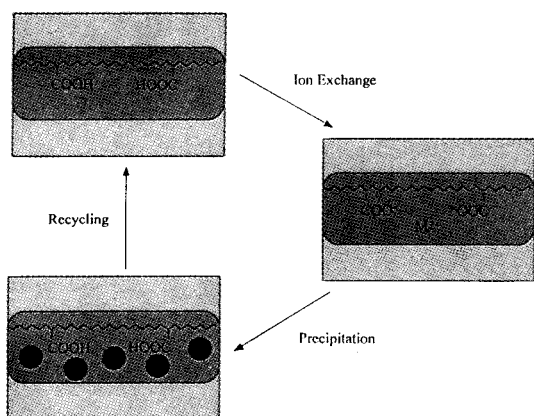


그림 8. 블록공중합체의 미세구조를 응용한 Nanoreactor.

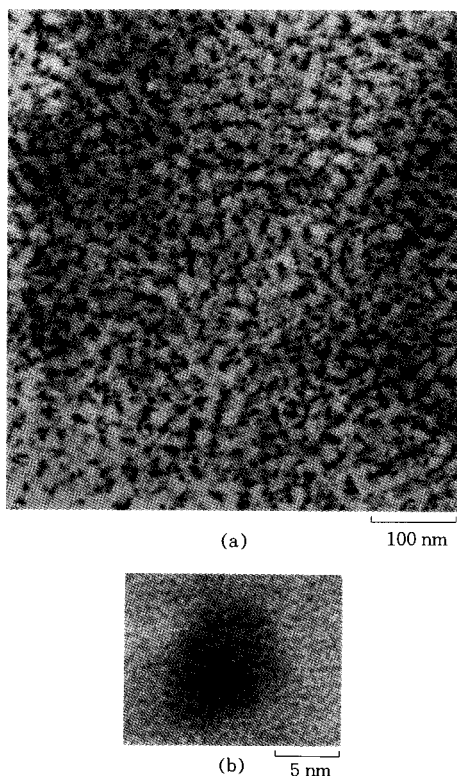


그림 9. (a) TEM : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노입자를 함유한 ROP 블록공중합체. (b) HR-TEM : $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노입자.

내에서만 이루어져 앞서 설명한 유기금속 블록공중합체를 이용한 경우같이 입자의 크기와 배열이 조절된 나노복합재료의 제조가 가능하였다.³⁷⁻⁴¹ 또한 나노입자가 생성된 후에는 -COOH 기능기가 재생되므로 precursor 도입반응과 나노입자 형성반응을 반복 시킴으로써 같은 종류 또는 다른 종류의 나노입자의

추가도입도 가능하였다.⁴¹ 이와 같이 -COOH 기능이 포함된 각 미세구조가 마치 하나의 작은 reactor로 사용되기에 nanoreactor라는 명칭이 사용되었다.

Nanoreactor 방법을 사용하여 금속(Ag, Au, Pd, Pt),⁴¹ 화합물 반도체(ZnS, PbS),^{37,38} 산화물($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)^{39,42} 나노입자를 함유한 나노복합재료가 성공적으로 제조되었다. 특히 nanoreactor 방법으로 제조된 산화철($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 나노입자를 함유한 나노복합재료(그림 9)는 초상자성(superparamagnetism)을 나타내면서 입자의 지름(약 5 nm)이 가시광선의 파장보다 작아 투명성을 유지하여 투명한 자성재료로의 응용 가능성을 보여주었다.^{39,40}

나노입자와 이를 함유한 나노복합재료는 차세대 전기, 자기 및 광학 재료로의 중요성은 이미 널리 인식되고 있으나 실제 응용에 이르기까지는 많은 이론적 연구와 함께 폭 넓은 기술적 뒷받침이 요구되고 있다. 특히 이러한 연구분야는 여러 분야 전문가들의 공동연구는 필수적으로 보다 다양한 배경을 가진 연구자들의 관심과 공동연구를 필요로 하고 있다.

참 고 문 헌

1. G. Schmid, *Mat. Chem. Phys.*, **29**, 133 (1991).
2. A. P. Alivisatos, *Science*, **271**, 933 (1996).
3. W. P. Halperin, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 533 (1986).
4. J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder, and F. Meier, *Phys. Rep.*, **78**, 173 (1981).
5. M. Boutonnet, *Colloids Surfaces*, **5**, 209 (1982).
6. N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, and K. Asakura, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9927 (1992).
7. R. Touroude, P. Girard, G. Maire, J. Kizling, M. Boutonnet, and P. Stenius, *Colloids Surfaces*, **67**, 9 (1992).
8. (a) H. Schmeisser, *Thin Solid Films*, **22**, 83 (1974). (b) C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.*, **27**, 693 (1975). (c) C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, **47**, 2200 (1976).
9. (a) S. Yatsuya, Y. Mihama, and R. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **13**, 1675 (1974). (b) S. Yatsuya, Y. Tsukasaki, Y. Mihama, and R. Uyeda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 490 (1978).
10. (a) J. -P. Borel, C. Borel-Narbel, and R. Monot, *Helv. Phys. Acta.*, **47**, 537 (1974). (b) J. -P. Borel and J. -L. Millet, *J. Phys. Colloq. (Paris)*, **38**, C2 (1977).
11. (a) B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, and Y. Arie, *Adv. Phys.*, **24**, 407 (1975). (b) G. R. Stewart, *Phys. Rev. B*, **15**, 1143 (1977). (c) R. L. Filler, P. Lindenfeld, T. Worthington, and G. Deutscher, *Phys.*

- Rev. B*, **21**, 5031(1980).
12. M. L. Steigerwald, A. P. Alivisatos, A. P. Gibson, T. D. Harris, R. Kortan, A. Muller, A. M. Thayer, T. M. Duncan, D. C. Douglas, and L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3046 (1988).
 13. (a) G. D. Stucky and J. E. McDougall, *Science*, **247**, 669 (1990). (b) Y. Wang and W. Mahler, *Opt. Commun.*, **61**, 233 (1987).
 14. C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993).
 15. V. K. Kamer and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847 (1950).
 16. (a) A. L. Efros and A. V. Rodina, *Phys. Rev. B*, **47**, 10005 (1993). (b) A. I. Ekimos, F. Hache, M. C. Schanne-Klein, D. Ricard, C. Flytzanis, I. A. Kudryavtsev, T. V. Yazeva, A. V. Rodina, and A. L. Efros, *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.*, **10**, 100 (1993). (c) D. J. Norris, A. Sacara, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2612 (1994). (d) D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B*, **53**, 16338 (1996). (e) D. J. Norris and M. G. Bawendi, *J. Chem. Phys.*, **103**, 5260 (1995). (f) W. Hoheisel, V. L. Colvin, C. S. Johnson, and A. P. Alivisatos, *J. Chem. Phys.*, **101**, 8455 (1994).
 17. (a) M. G. Bawendi, P. J. Carroll, W. L. Wilson, and L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **96**, 946 (1992). (b) M. Nirmal, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B*, **50**, 2293 (1994).
 18. A. Eychmuller, A. Hasselbarth, L. Katsikas, and H. Weller, *J. Phys. Chem.*, **95**, 79 (1991).
 19. A. L. Efros, M. Rosen, M. Kuno, M. Nirmal, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B*, **54**, 4843 (1996).
 20. J. -K. Lee, M. Kuno, and M. G. Bawendi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **452**, 323 (1997).
 21. M. Kuno, J. -K. Lee, B. O. Dabbousi, F. V. Mikulec, and M. G. Bawendi, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9869 (1997).
 22. (a) C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Science*, **270**, 1335 (1995). (b) T. Vossmeier, G. Reck, L. Katsikas, E. T. Haupt, B. Schulz, and H. Weller, *Science*, **267**, 1476 (1995). (c) C. R. Kagan, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B*, **54**, 8633 (1996).
 23. C. R. Kagan, C. B. Murray, and M. G. Bawendi, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1517 (1996).
 24. (a) G. W. Hacker, C. Hauser-Kronberger, I. Zehbe, H. Su, A. Schiechl, O. Dietze, and R. Tubbs, *Cell Vision*, **4**, 54 (1997). (b) K. Braig, M. Simon, F. Furuya, J. F. Hainfeld, and A. L. Horwich, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **90**, 3978 (1993). (c) J. F. Hainfeld, *Ultramicroscopy*, **46**, 135 (1992).
 25. Y. Ng Cheong Chan, R. R. Schrock, and R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, **4**, 24 (1992).
 26. Y. Ng Cheong Chan, R. R. Schrock, and R. E. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 7295 (1992).
 27. Y. Ng Cheong Chan, G. S. W. Craig, R. R. Schrock, and R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, **4**, 885 (1992).
 28. B. H. Sohn and R. E. Cohen, *Acta Polymer.*, **47**, 340 (1996).
 29. B. H. Sohn and R. E. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 723 (1997).
 30. J. F. Ciebien and R. E. Cohen, *Supramol. Sci.*, **5**, 31 (1998).
 31. V. Sankaran, C. C. Cummins, R. R. Schrock, R. E. Cohen, and R. J. Silbey, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6858 (1990).
 32. V. Sankaran, R. E. Cohen, C. C. Cummins, and R. R. Schrock, *Macromolecules*, **24**, 6664 (1991).
 33. C. C. Cummins, M. D. Beachy, R. R. Schrock, M. G. Vale, V. Sankaran, and R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, **3**, 1153 (1991).
 34. C. C. Cummins, R. R. Schrock, and R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, **4**, 27 (1992).
 35. V. Sankaran, J. Yue, R. E. Cohen, R. R. Schrock, and R. J. Silbey, *Chem. Mater.*, **5**, 1133 (1993).
 36. J. Yue, V. Sankaran, R. E. Cohen, and R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4409 (1993).
 37. J. Yue and R. E. Cohen, *Supramol. Sci.*, **1**, 117 (1995).
 38. R. S. Kane, R. E. Cohen, and R. Silbey, *Chem. Mater.*, **8**, 1919 (1996).
 39. B. H. Sohn and R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, **9**, 264 (1997).
 40. B. H. Sohn, R. E. Cohen, and G. C. Papaefthymiou, *J. Magn. Magn. Mater.*, **182**, 216 (1998).
 41. R. T. Russell and R. E. Cohen, *Supramol. Sci.*, **2**, 183 (1995).
 42. B. H. Sohn, Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1996.
 43. M. Möller, *Synth. Met.*, **41-43**, 1159 (1991).
 44. J. P. Spatz, A. Roescher, S. Sheiko, G. Krausch, and M. Möller, *Adv. Mater.*, **7**, 731 (1995).
 45. J. P. Spatz, S. Mößmer, and M. Möller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1510 (1996).
 46. J. P. Spatz, S. Mößmer, and M. Möller, *Chem. Eur. J.*, **2**, 1552 (1996).
 47. J. P. Spatz, S. Sheiko, and M. Möller, *Macromolecules*, **29**, 3220 (1996).
 48. M. Möller and J. P. Spatz, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2**, 177 (1997).
 49. J. P. Spatz, T. Herzog, S. Mößmer, P. Ziemann, and M. Möller, *Adv. Mater.*, **11**, 149 (1999).
 50. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Physics Today*, **52**, 32 (1999).