

Fabrication of functional nanoparticles by layer-by-layer self-assembly method

Jin-Ho Kim[†], Jong-Hee Hwang, Tae-Young Lim and Sae-Hoon Kim*

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Glass & Display Team, Seoul 153-801, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Gangneung-Wonju National University, Kangwon 210-702, Korea

(Received August 31, 2009)

(Revised October 6, 2009)

(Accepted October 9, 2009)

Abstract TiO₂ thin films consisting of positively charged poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) and negatively charged titanium (IV) bis (ammonium lactato) dihydroxide (TALH) were successfully fabricated on a poly (methyl methacrylate) (PMMA) by layer-by-layer (LBL) self-assembly method. By the measurement of quartz crystal microbalance (QCM), it was found that as the solution pH of TALH decreased, the deposition volume of TALH increased and the thickness of (PDDA/TALH) thin film coated on the surface of PMMA particles increased. The PMMA particles coated with the coating sequence of (PDDA/TALH)_n showed the variation of color changes as a function of the number of bilayer. The number of bilayer (n) of (PDDA/TALH) thin films was 10 and 20, the values of a* and b* decreased from those of PMMA particles without coating films and the color changes was shifted to green and blue direction in the a*, b* chromaticity diagram. And then, the number of n increased to 30 and 40, the values of a* and b* increased and the color changes was shifted to red and yellow direction, respectively. Finally the PMMA particles coated with (PDDA/TALH)₅₀ thin film showed a little same value of a* and b* with the PMMA particles without (PDDA/TALH) thin film.

Key words TiO₂, Thin film, Nanoparticle, Color change, LBL

LBL 법을 이용한 기능성 나노 입자 제조

김진호[†], 황종희, 임태영, 김세훈*

한국세라믹기술원 유리 디스플레이팀, 서울, 153-801

*강릉원주대학교 세라믹공학과, 강릉, 210-702

(2009년 8월 31일 접수)

(2009년 10월 6일 심사완료)

(2009년 10월 9일 게재확정)

요약 PMMA 입자의 표면에 양전하를 갖는 전해질 폴리머 PDDA와 음전하를 갖는 TALH를 사용하여 TiO₂ 박막을 LBL 법에 의해 성공적으로 제조하였다. 수정진동자의 측정을 통해 TALH의 용액의 pH가 감소됨에 따라 TALH의 적층량이 늘어나고 PMMA의 입자 표면에 코팅된 (PDDA/TALH) 박막의 두께가 증가됨을 확인하였다. (PDDA/TALH)_n의 순서에 의해 코팅된 PMMA 입자들은 bilayer 수의 변화에 따라 다양한 색 변화를 보여주었다. (PDDA/TALH) 박막의 bilayer 수(n)가 10과 20 일 경우에 a*와 b*의 값은 막이 코팅되지 않은 PMMA의 값보다 감소하였고 색 변화는 a*, b* 색도도에서 각각 green과 blue 방향으로 이동하였다. 이후 n의 수가 30, 40으로 증가됨에 따라 a*와 b*의 값은 증가하였고 색의 변화는 red와 yellow 방향으로 각각 이동하였다. 최종적으로 (PDDA/TALH)₅₀ 박막이 코팅된 PMMA 입자들은 박막이 코팅되지 않은 PMMA 입자들과 거의 비슷한 a*와 b*의 값을 보여주었다.

1. 서론

입자의 표면에 기능성 코팅막을 제조하는 기술에 대한 연구가 최근 활발하게 이루어지고 있다. 그런 입자들은

약품, 화장품, 염료, 잉크, 필러, 촉매와 같은 다양한 응용성을 보여주고 있기 때문이다[1-3]. 기능성 코팅막의 재료로서는 titanium dioxide(TiO₂)를 이용한 연구가 활발하다. 왜냐하면 TiO₂는 높은 굴절률과 유전상수, 태양 에너지 변환률과 광촉매 특성을 나타내기 때문이다 [4, 5]. TiO₂ 박막은 sol-gel, sputtering, chemical vapor deposition(CVD), layer-by-layer(LBL)법, liquid phase deposition(LPD)법과 같은 다양한 방법들에 의해 제조된

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2435

Fax: +82-2-3282-7814

E-mail: jhkim@kicet.re.kr

다[6-10]. 특히 습식 공정법인 LBL 법은 박막제조 공정이 간단하고 막 두께를 나노 스케일로 제어하기 용이하며 대면적 코팅에 유리한 장점을 갖고 있다. LBL 법은 상온 상압에서 물에 녹거나 분산되어 양전하 혹은 음전하를 갖는 전해질 폴리머나 나노 입자들을 가지고 그 용액에 기판을 번갈아 침적하여 서로 다른 전하를 갖는 물질의 정전기력을 이용하여 박막을 제조 하는 기술이다 [11]. LBL법은 전해질 용액의 농도, pH, 침적시간 등을 제어하여 다양한 구조의 표면을 갖는 박막을 제조 할 수 있다[12, 13]. TiO_2 코팅막을 제조하기 위하여 titanium (IV) bis(ammonium lactato) dihydroxide(TALH)가 많이 이용되고 있다. 이는 TALH가 수용액 상태에서 안정하며 음전하를 갖는 TiO_2 전구체로서 온도와 pH에 따라 가수분해 및 축합 반응에 의하여 쉽게 박막의 구조 및 두께를 조절 할 수 있다는 장점을 갖고 있기 때문이다 [14]. 본 연구에서는 LBL법을 이용하여 양전하를 갖는 poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDDA)와 음전하를 갖는 TALH를 사용하여 PMMA 입자 표면에 TiO_2 박막을 코팅하여 TALH 용액의 pH에 따른 박막의 표면 구조 및 코팅된 입자의 크기와 그에 따른 제조된 입자의 간섭광에 의한 색의 변화를 확인하였다.

2. 실험 방법

입자의 표면에 기능성 박막을 코팅하기 위한 template 로써 760 nm의 평균 입자 크기를 갖는 poly(methyl methacrylate)(PMMA)가 사용되었다. PMMA 입자들을 물에 분산시켜 1.0 wt% 콜로이드 용액을 준비하였다. LBL 법을 이용하여 TiO_2 박막을 제조하기 위하여 양전하를 띠는 poly(diallyldimethylammonium chloride)(PDDA, 20 wt% in water)와 음전하를 갖는 titanium(IV) bis (ammonium lactato) dihydroxide(TALH, 50 wt%)를 사용하였다. PDDA의 농도는 초정수를 이용하여 0.01 M로 조절하였다. TALH의 농도는 초정수를 이용하여 1.0 wt%로 조절하였고, 용액의 pH는 HCl을 이용하여 각각 pH 5.5, pH 4.5, pH 3.5, pH 2.5로 적정되었다. PMMA 입자 표면에 양전하를 갖는 PDDA를 코팅하기 위하여 PMMA(1.0 wt%) 콜로이드 용액을 원심 분리한 후 원심 관내의 물을 제거하고 PDDA 용액을 넣은 후 초음파 처리를 하여 원심관 밑에 침적된 PMMA 입자들을 분산시켰다. 분산된 상태에서 5분간 두어 PDDA를 PMMA 입자 표면에 코팅한 후 원심 분리를 하여 입자를 침전시키고 PDDA 용액을 제거했다. 초정수를 넣고 다시 초음파로 분산시킨 후 다시 원심 분리하여 초정수를 제거하는 린스 과정을 2회 반복하였다. PMMA 입자표면에 코팅된 PDDA의 표면에 TALH를 코팅하기 위하여 TALH

용액을 원심관에 첨가하여 초음파를 이용하여 입자를 분산시킨 후 5분간 유지한 후 원심분리하여 TALH 용액을 제거하고 초정수를 이용하여 린스 과정을 2회 반복하였다. 이후부터 PDDA와 TALH를 1회 적층한 것을 1 bilayer로 하고, bilayer 수를 n일 경우, (PDDA/TALH)n으로 나타낸다. 수용액 상태에서 TALH의 self-assembly 특성을 모니터링 하기 위하여 quartz crystal microbalance(QCM)를 이용하여 TALH가 수정진동자의 표면에 증착됨에 따라 주파수의 변화를 확인하였다. PMMA 표면에 코팅된 (PDDA/TALH) 박막에 형성된 TiO_2 의 결정입자를 확인하기 위하여 field emission transmission electron microscope(FE-TEM, Philips TECNAIF 20), 제조된 박막의 표면미세구조를 확인하기 위하여 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, JSM 6700, JEOL)를 사용하였다. 간섭광에 의한 입자의 색변화를 확인하기 위하여 색차계(Minolta CR-13)를 이용하여 Hunter value(a^* : redness, b^* : yellowness)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 수용액 상태에서 해리된 후 양전하를 갖는 PDDA와 음전하를 갖는 TALH의 분자구조를 나타낸다. TALH 용액의 pH에 따른 흡착 특성을 확인하기 위해 친수 처리한 QCM의 전극표면에 PDDA를 코팅한 후 각각 pH 5.5, pH 4.5, pH 2.5로 적정된 TALH 용액에 담근후 QCM의 주파수 변화를 확인하였다. Fig. 2는 TALH 용액의 pH에 따른 흡착 특성을 나타낸 것으로 TALH 용액의 pH가 낮아질수록 주파수의 변화는 커지는 것을 알 수 있다. 이 결과는 TALH 용액의 pH가 낮아지면 가수분해 및 축합 반응이 활발하게 되어 QCM 전극에 흡착하는 양이 증가됨을 의미한다. 그러므로 낮은 pH로 적정된 TALH를 이용하면 두꺼운 박막을 제조할 수 있을 것이다. Fig. 3은 제조된 (PDDA/TALH) 박막 내부에 형성된 TiO_2 결정 입자를 측정한 TEM 사진이다. 그림에서 보듯이 TALH 전구체 용액으로부터 약

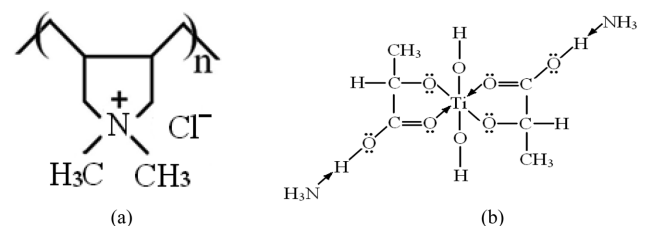


Fig. 1. Molecular structures of (a) poly (diallyldimethylammonium chloride) (PDDA) and (b) titanium (IV) bis (ammonium lactato) dihydroxide (TALH).

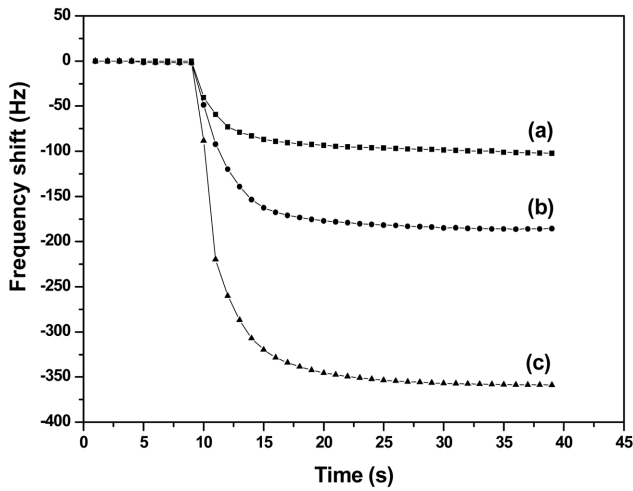


Fig. 2. Frequency shifts of TALH solution adjusted to (a) pH 5.5, (b) pH 4.5 and (c) pH 2.5.

5 nm의 입자 크기를 갖는 TiO_2 나노 입자들이 (PDDA/TALH) 박막의 내부에 형성되어 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 4는 평균 입자크기 760 nm의 PMMA 입자 표면에 PDDA와 pH 5.5, pH 4.5, pH 2.5로 적정된 TALH를 이용하여 (PDDA/TALH)₃₀ 박막을 코팅한 입자의 표면구조와 크기를 나타낸 FE-SEM 이미지다. LBL 법에 의해 표면에 (PDDA/TALH) 막이 코팅된 PMMA

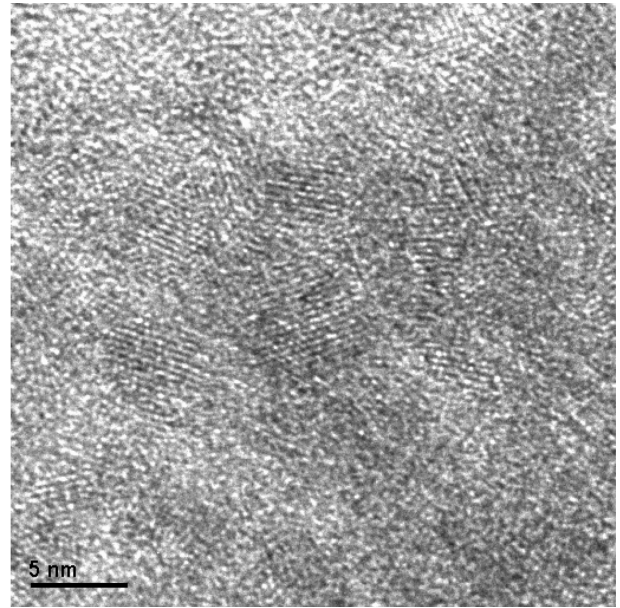


Fig. 3. FE-TEM image of TiO_2 crystallites formed on a (PDDA/TALH) thin film.

입자들은 초기 상태와 비교해 볼 때 입자의 표면에 박막이 균일하게 코팅되어 있으며 막이 코팅된 이후에도 입자의 응집이 없이 균일하게 분산되어 있다. 이것은 PDDA 혹은 TALH 용액이 입자의 표면에 충분히 코팅되면 입

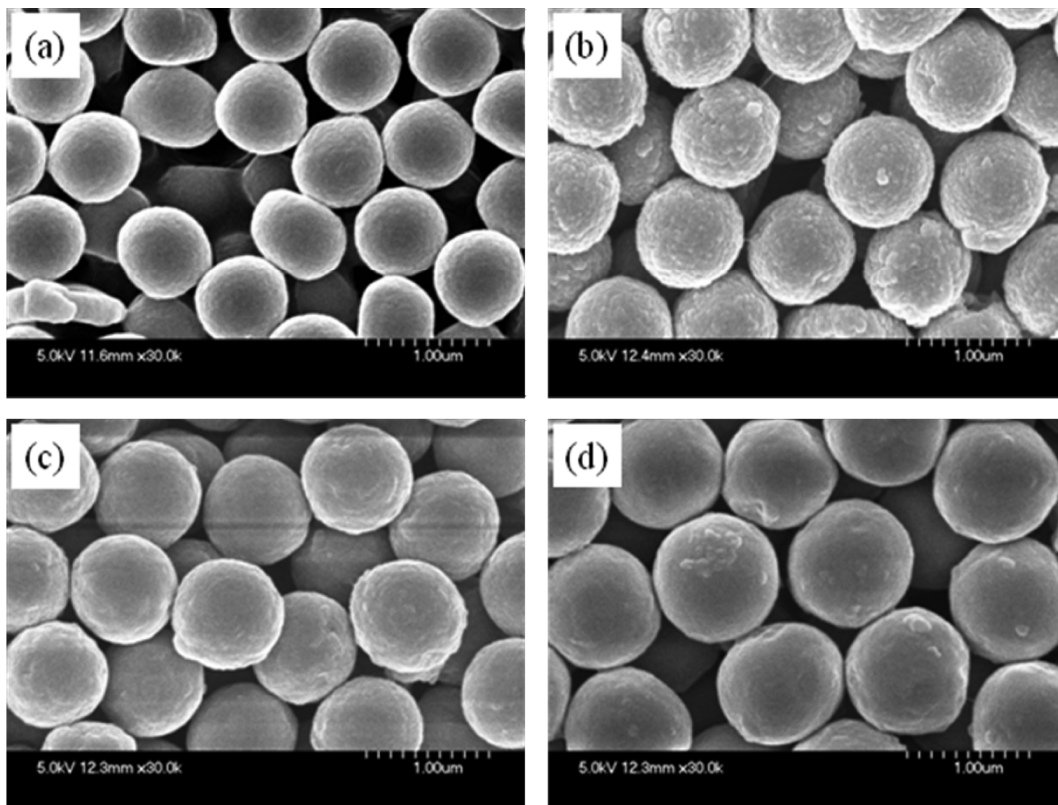


Fig. 4. FE-SEM images of PMMA particles coated with or without (PDDA/TALH)₃₀ thin film as a function of the pH of TALH solution: (a) PMMA, (b) pH 5.5 and (c) pH 4.5 and (d) pH 2.5.

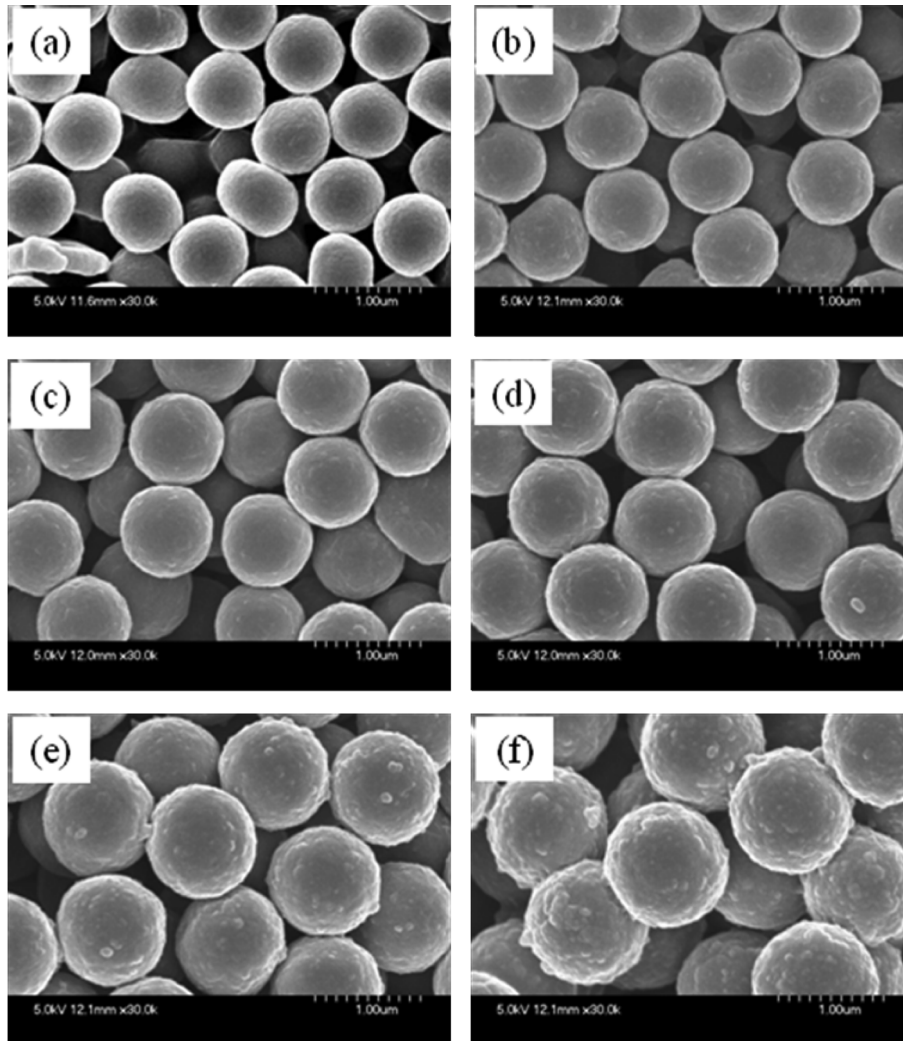


Fig. 5. FE-SEM images of PMMA particles coated with or without a (PDDA/TALH) n thin films as a function of a number of bilayer: (a) PMMA, (b) $n = 10$, (c) $n = 20$, (d) $n = 30$, (e) $n = 40$ and (f) $n = 50$.

자의 표면은 같은 전하를 띠게 됨으로 입자들 사이에 반발력이 생기기 때문이다. 입자의 크기는 측정된 FE-SEM 이미지를 통해 입자들의 크기를 계산하여 그 평균값으로 결정하였다. 사용된 TALH 용액의 pH가 pH 5.5, pH 4.5, pH 2.5 일 때, Fig. 4에서 확인된 입자들의 실제 크기는 약 0.92, 0.935, 1.05 mm로 용액의 pH가 낮아질수록 증가하였다. 이 결과는 Fig. 2에서 확인된 것과 같이 주파수의 변화가 증가됨에 따라 PMMA의 표면에 코팅된 (PDDA/TALH) 박막의 두께가 늘어난 것을 의미한다. Fig. 5는 PDDA와 pH 3.5로 적정된 TALH를 이용하여 제조한 박막의 bilayer 수(n)에 따른 입자의 표면구조와 크기를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이, 입자의 표면에 (PDDA/TALH) $_{30}$ 박막이 균일하게 코팅되어 입자들 사이에 응집이 없는 것을 확인할 수 있고 bilayer 수가 늘어남에 따라 입자의 크기의 증가와 함께 입자 표면의 거칠기가 증가됨을 알 수 있다. PMMA 입

자의 표면에 코팅된 (PDDA/TALH) 박막의 bilayer 수 변화에 따른 입자의 크기의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Bilayer 수가 $n = 50$ 까지 증가됨에 따라 입자크기 또한 선형적으로 증가됨을 확인하였고, 입자의 표면을 균일하게 코팅하기 위한 방법으로서 LBL법이 적절하다고 판단한다. Fig. 5에서 보여지는 입자들의 크기를 측정하여 평균값을 계산한 결과, bilayer 수(n)가 10, 20, 30, 40, 50일 때, (PDDA/TALH) 박막이 코팅된 PMMA 입자의 크기는 각각 0.84, 0.91, 0.99, 1.07, 1.18 mm로 확인되었다. Fig. 7은 (PDDA/TALH) $_{10,20,30,40,50}$ 박막을 코팅한 PMMA 입자의 크기 변화에 따른 a^* 와 b^* 의 값을 나타낸다. 색차계를 이용하여 입자의 간섭광에 의한 색 변화를 측정하기 위하여 제조된 PMMA 입자들을 검은 피복재 위에 고르게 문질러 바른 후 측정하였다. 색도도(chromaticity diagram)에서 $+a^*$ 는 red direction, $-a^*$ 는 green direction의 색변화를 의미하며, $+b^*$ 는 yellow

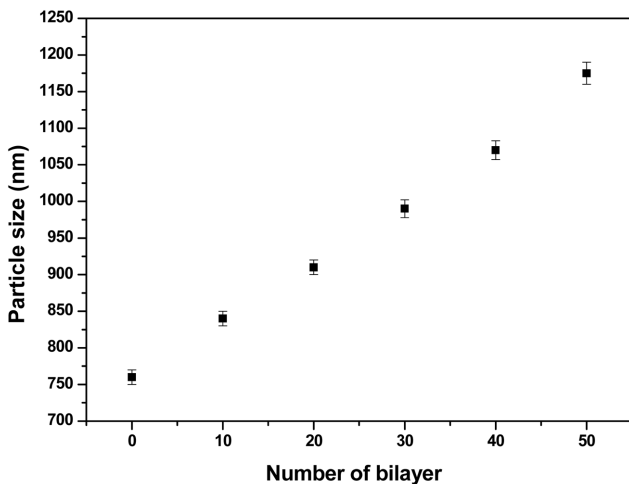


Fig. 6. Particle size increase as a function of the bilayer number of (PDDA/TALH) n thin films.

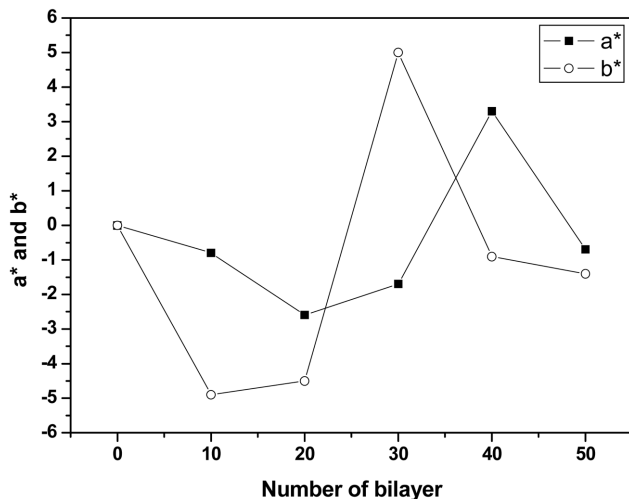


Fig. 7. Variation of a^* and b^* of PMMA particles coated with (PDDA/TALH) n thin films as a function of a bilayer number: $n = 0, 10, 20, 30, 40$ and 50 .

direction, $-b^*$ 는 blue direction의 색변화를 나타낸다. Fig. 7에서 보듯이 a^* 의 경우는 $n = 10, 20$ 일 때 a^* 값은 감소하여 green색 쪽으로 변화하였고, 이 후 $n = 30, 40$ 으로 증가됨에 따라 다시 red 방향으로 이동하였다. $n = 50$ 일 때는 다시 green 쪽으로 색변화를 보이며 최종적으로는 초기 상태와 거의 같은 값을 보여주며 bilayer 수가 증가됨에 따라 색 변화가 일어난 후 초기 상태로 되돌아간 결과를 보여주었다. b^* 는 박막이 증착됨에 따라 감소하여 $n = 10$ 일 때까지 blue 방향으로 이동하는 경향을 보여주었고 $n = 20, 30$ 으로 증가됨에 따라 반대로 yellow 방향으로 색좌표가 이동되었고 $n = 40, 50$ 일 때 다시 감소하여 초기 상태와 비슷한 값을 보여주었다. 이런 a^* 와 b^* 의 값의 변화에 따른 색의 변화는 일반적으로 박막 두께의 증가에 따라 색이 변하게 되며 그 색

변화는 일정한 반복(order)을 갖는 특성과 일치한다. 이 결과로부터 (PDDA/TALH) 박막이 코팅된 PMMA 입자들은 bilayer 수가 증가됨에 따라 박막의 두께가 증가하게 되어 간섭광에 의해 서로 다른 색을 보이는 것을 확인 할 수가 있었다. 실제 (PDDA/TALH) 박막이 코팅된 PMMA 입자들은 코팅막의 두께가 증가하여 입자의 크기가 커짐에 따라 a^* , b^* 값의 변화와 더불어 blue, green, red의 색 변화를 보여주었다.

4. 결 론

PMMA 입자의 표면에 양전하를 갖는 전해질 폴리머 PDDA와 음전하를 갖는 TiO_2 의 전구체 용액 TALH를 사용하여 LBL 법에 의해 균일한 코팅막을 제조하였다. TALH 흡착량은 용액의 pH가 낮아짐에 따라 증가된다는 것을 수정진동자를 이용하여 확인 하였고, 그에 따라 PMMA표면에 코팅된 (PDDA/TALH) 박막의 두께가 커짐에 따라 최종적으로 입자의 크기도 증가되었다. TALH 용액으로부터 약 5 nm의 입자 크기를 갖는 TiO_2 입자들이 막의 내부에 형성되었다. (PDDA/TALH) 박막은 PMMA 입자 표면에 균일하게 적층되었고 layer 수가 증가됨에 따라 PMMA 입자의 크기는 선형적으로 증가하였다. 또한 입자들은 PDDA 혹은 TALH에 의해 코팅될 경우 같은 전하를 갖게 됨으로 입자들간의 반발력에 의해 응집되지 않고 잘 분산되어 있는 상태를 보여주었다. (PDDA/TALH) 코팅막의 bilayer 수에 따라 제조된 PMMA 입자들은 다양한 색의 변화를 보여주었다. $n = 10, 20$ 일 때 a^* 와 b^* 값은 초기 값보다 감소하여 green과 blue direction의 색 변화를 보여 주었고, bilayer 수가 증가함에 따라 값이 상승하여 red와 yellow direction의 색 변화를 나타냈고 $n = 50$ 일 때 초기상태와 거의 유사한 값을 갖는 좌표를 나타내었다. 결론적으로 nm크기의 폴리머 입자 표면에 기능성 코팅을 위한 방법으로 LBL법이 적합하며 이렇게 제조된 기능성 입자들은 광학, 촉매, 화장품, 안료 등과 같은 응용이 기대된다.

참 고 문 헌

- [1] F. Caruso, "Nanoengineering of particles surfaces", Adv. Mater. 13 (2001) 11.
- [2] K.S. Mayya, D.I. Gittins and F. Caruso, "Gold-titania core-shell nanoparticles by polyelectrolyte complexation with a titania precursor", Chem. Mater. 13 (2001) 3833.
- [3] L.M. Liz-Marzan, M. Siersig and P. Mulvaney, "Synthesis of nanosized gold-silica core-shell particles", Langmuir 12 (1996) 4329.

- [4] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Gratzel, "Conversion of light to electricity by cis-X₂Bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizer (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ and SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes", *Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 6382.
- [5] A.L. Linsebigler, L. Guanguan and J.T. Yates, Jr., "Photocatalysis on TiO₂ surface: principles, mechanisms, and selected results", *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- [6] P. Chrysicopoulou, D. Davazoglou, Chr. Trapalis and G. Kordas, "Optical properties of very thin (< 100 nm) sol-gel TiO₂", *Thin Solid Films* 323 (1998) 188.
- [7] M. Takeuchi, T. Itoh and H. Nagasaka, "Dielectric properties of sputtered TiO₂ films", *Thin Solids Films* 51 (1978) 83.
- [8] K.S. Yeung and Y.W. Lam, "A simple chemical vapour deposition method for depositing thin TiO₂ films", *Thin Solids Films* 109 (1983) 169.
- [9] J.H. Kim and S. Shiratori, "Characterization of TiO₂/Polyelectrolyte thin film fabricated by a layer-by-layer self-assembly method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 7588.
- [10] Y. Tsuge, J.H. Kim, Y. Sone, O. Kuwaki and S. Shiratori, "Fabrication of transparent TiO₂ film with high adhesion by using self-assembly method: Application to super-hydrophilic film", *Thin Solid Films* 516 (2008) 2463.
- [11] G. Decher, J.D. Hong and J. Schmitt, "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: Consequitively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces", *Thin Solid Films* 210/211 (1992) 831.
- [12] J.D. Mendelsohn, C.J. Barrett, V.V. Chan, A.J. Pal, A.M. Mayes and M.F. Rubner, "Fabrication of microporous thin films from polyelectrolyte multilayers", *Langmuir* 16 (2000) 5017.
- [13] S.S. Shiratori and M.F. Rubner, "pH-dependent thickness behavior sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes", *Macromolecules* 33 (2000) 4213.
- [14] F. Caruso, X. Shi, R.A. Caruso and A. Susa, "Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core particles", *Adv. Mater* 13 (2001) 740.