

분자조립 기술을 이용한 무/유기 3차원 배열 기술

글 _ 한태희, 황진옥, 문형석, 김상욱
KAIST(한국과학기술원)

1. 서론

분자 자기조립현상 (molecular self-assembly)을 이용하여 새로운 나노구조체를 제조하기 위한 다양한 접근 방법들이 활발히 연구되고 있다.¹⁾ 분자의 자기조립현상은 이미 자연계 전반에 걸쳐 존재하여 왔으며 고도로 질서도가 높은 계층구조 (hierarchical nanostructures)를 제작할 수 있는 원리가 되어 왔다.²⁾ 생체 조직의 기능성은 이러한 복잡한 계층구조에 기인하여 발현되는 것으로 알려져 있으며 대표적인 예를 DNA에서 찾아 볼 수 있다. DNA는 스스로 다른 바이오 분자를 인식하여 인체와 같은 대형구조를 형성하고 있으며 생명 현상이 가능케 한다. 이와 같은 분자 자기조립현상을 이용하면 정교한 패턴과 나노 구조체를 비교적 간단하게 제작할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 분자 자기조립 현상을 제어함으로써 미세 나노 패턴과 기능성 나노 구조체를 제작하는 기술을 다양한 용도에 적용하기 위한 연구가 최근 들어 활발하게 진행되고 있다. 본 논문에서는 자기조립을 하는 다양한 분자들 중 특히 합성 유기 분자인 블록공중합체와 생체 분자인 펩타이드 분자의 자기조립 현상을 통해 나노 구조체체를 제작하는 기술을 소개하고자 하며 무/유기 혼성 3차원 배열 기술에 관련한 내용을 다루고자 한다.

2. 본론

2.1. 유기 합성 분자의 자기조립을 이용한 나노패턴 제작

분자조립 현상을 통해 나노구조를 형성하는 가장 대표적인 고분자 소재는 블록공중합체(block copolymer)로 화학적으로 서로 다른 고분자 블록들이 공유결합을 통해 연결되어 있는 분자구조를 가지고 있다. 블록공중합체는 5~50 nm 수준의 규칙성을 가지는 구(sphere), 실린더(cylinder), 라멜라(lamella) 등의 다양한 나노구조들을 형성할 수 있으며(Fig. 1), 열역학적으로 안정하며, 나노구조의 크기와 물성을 합성 단계에서부터 디자인 할 수 있다는 특징을 가지고 있다. 또한, 병렬식 공정으로 나노구조를 대면적에서 빠르게 구현할 수 있으며, 블록공중합체 주형을 이용하여 무기, 유기 나노구조 박막을 형성시킨 후 블록공중합체 주형을 제거함으로써 나노와이어, 양자점, 자기저장매체, 비휘발성메모리 등 IT, BT, ET 분야에서 응용이 가능한 다양한 차세대 소자를 제작하기 위한 나노패턴 제작기술로 집중적인 연구가 진행되고 있다. 그러나, 자연적으로 형성되는 블록공중합체의 분자조립 나노구조는 그 배열이 불규칙하고 많은 결함들을 포함하고 있어, 실제 나노패턴 제작공정에 이용하기 위해 박막(thin film) 상태의 시료 내에서 나노구조를 원하는 형태로 배향과 배열할 수 있는 공정의 확립이 선행되어야 한다.³⁾

지금까지 이를 극복하고자 하는 여러 시도가 있었는데, 그 중 에피택시 분자조립법은 임의의 넓은 면적에 대해 분자조립 나노구조를 원하는 형태로 배열할 수 있는 가장 대표적인 방법 중 하나로서, 블록공중합체 나노구조와 일치하는 화학적 표면패턴을 형성시키고 이를 이용하

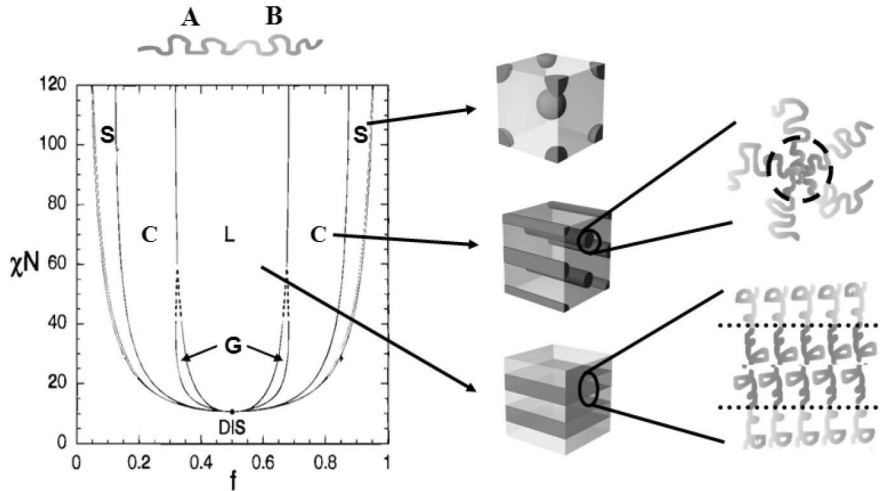


Fig. 1. The various nanostructures of block copolymers.

여 nano구조를 조절하는 나노패턴 제작방법이다. Fig. 2는 에피택시 분자조립법의 개략적인 공정단계를 보여주고 있다. Fig. 2에서 보여주는 바와 같이 극자외선 간섭 광식각 공정(extreme ultraviolet interferometric lithography)이나 고해상도 E-beam lithography 등을 적용하여 감광제에 구조적 패턴을 형성해 주고, 플라즈마 에칭이나 X-선 조사와 같은 광화학적 패턴전사를 통해 화학적 패턴을 만들어 주게 된다. 이와 같은 공정으로 얻어진 화학적 패턴은 그 위에서 형성되는 블록공중합체 nano구조를 일체의 결합 없이 배열 및 배향할 수 있도록 유도하는 것이다.

Fig. 3은 실제로 화학적으로 균일한 친화도를 가지는 기관 위에서는 무질서한 라멜라 nano구조가 형성되고, 화학적 표면패턴이 형성된 기관 위에서는 라멜라 nano구조가 정렬됨을 보여주고 있다. 이는 화학적 패턴의 주기 (L_c)가 벌크 상태에서의 라멜라의 주기(L_0)와 일치할 때 블록공중합체 구조가 임의의 넓은 범위에서 일체의 결합 없이 잘 정렬되는 것을 보여준다.⁴⁾

또한 에피택시 분자조립법은 단순한 직선 형태의 패턴 위에서뿐만 아니라 다양한 비정형적 형태의 패턴 위에서도 블록공중합체 라멜라 nano구조의 정렬을 가능하게 한다. 이것은 블록공중합체의 각 고분자 블록과 동일한 성

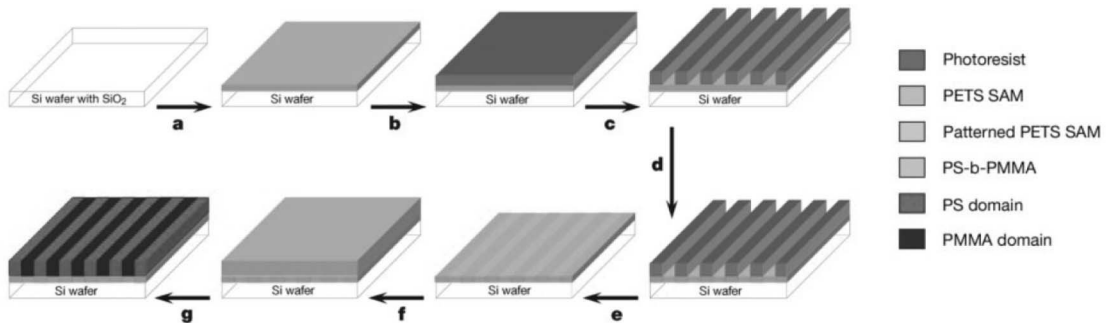


Fig. 2. Schematic representation of the strategy used to create chemically nanopatterned surfaces and investigate the epitaxial assembly of block-copolymer domains.

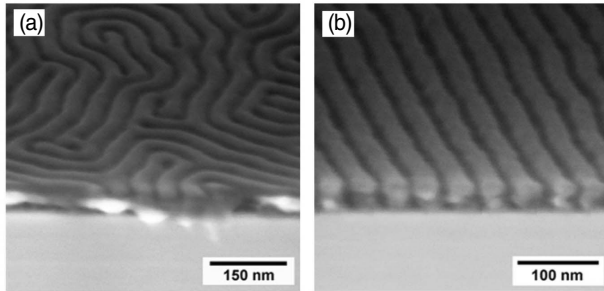


Fig. 3. (a) Lamellae were oriented perpendicularly with no long-range order on unpatterned regions of the surface. (b) Lamellae were oriented perpendicularly with epitaxial ordering on surfaces.

분의 호모폴리머를 섞은 혼합물을 사용할 때, 호모 폴리머가 자발적으로 블록공중합체 라멜라 중심으로 이동하기 때문에 가능한 것이다. 그로 인해, 블록공중합체 라멜라 구조가 상대적으로 넓은 범위에서 결함 없이 생성될 수 있고, Fig. 4와 같이 꺾인 부분에서도 결함이 거의 생기지 않는 나노구조를 제작할 수 있는 것이다. 이러한 결과는 기존의 패턴제작공정에서 사용되고 있는 패턴의 형태가 에피택시 분자조립법으로 나노패턴으로 재현 가능함을 보여주는 중요한 결과이다.⁵⁾

에피택시 분자조립법은 화학적 표면패턴의 주기가 블록공중합체의 주기와 일치할 때에만 가능하다는 한계를 가지고 있었다. 하지만 김상욱 교수 연구팀은 주기가 불일치하는 화학적 표면 패턴 위에서 실린더 구조의 블록공중합체 분자조립을 유도하여 새로운 형태의 나노구조가 형성됨을 보여주었다. 이 연구에서는 Fig. 5에서 보여주는 바와 같이 실린더 형태의 나노구조를 형성하는 비대칭의 PS-b-PMMA 블록공중합체를 사용하여 벌크(bulk) 상태에서의 주기 ($L_0 = 45 \text{ nm}$)와 일치하지 않은 주기 ($L_s = 100 \text{ nm}$)의 패턴 위에서 선(line) 들과 나노닷(nanodot) 들의 배열이 교대로 나타나는 새로운 나노구조를 형성하였다. 이와 같이 에피택시 분자조립법은 전통적으로 사용되고 있던 광식각 공정과 그대로 융합하여 분자조립 물질의 나노구조를 결함이 존재하지 않게 완벽히 제어한 대표적인 나노패턴 제어공정으로, 실제 고밀도 고해상도 나노패턴 공정에 적용 가능성을 보여주고 있다.⁶⁾

앞에서 언급한 바와 같이 블록공중합체 나노구조를 실제 나노패턴 제작공정에 적용하기 위해서는 분자조립 도메인의 방향제어가 매우 중요하다. 특히, 라멜라나 실린더와 같이 이방성을 가지는 나노구조는 기질에 수직함도메인의 배향이 요구되고 있다. 이를 위해 유기단분자층을 기질과 블록공중합체 박막 사이에 형성시킴으로써 나노구조체가 수평한 방향으로 배향되는 문제를 극복하였다. 대표적으로 연구된 유기단분자층은 PS-r-PMMA (polystyrene-ran-poly(methyl methacrylate))로 Si기판 위의 OH기와 화학 반응을 통하여 단분자층을 형성하며, 우수한 중성 특성을 보여 라멜라나 실린더 나노구조를 기판에 수직 배향하는 연구에 많이 사용되고 있다. 하지만 OH기 하고만 반응하여 형성되므로 Si, SiO₂, ITO와 같은 극히 한정된 기판에서만 활용되는 치명적인 문제점을 가지고 있었다.

최근 김상욱 교수 연구팀은 다양한 산화물을 사용하여 앞서 언급한 블록공중합체 나노구조 제어의 근본적인 문

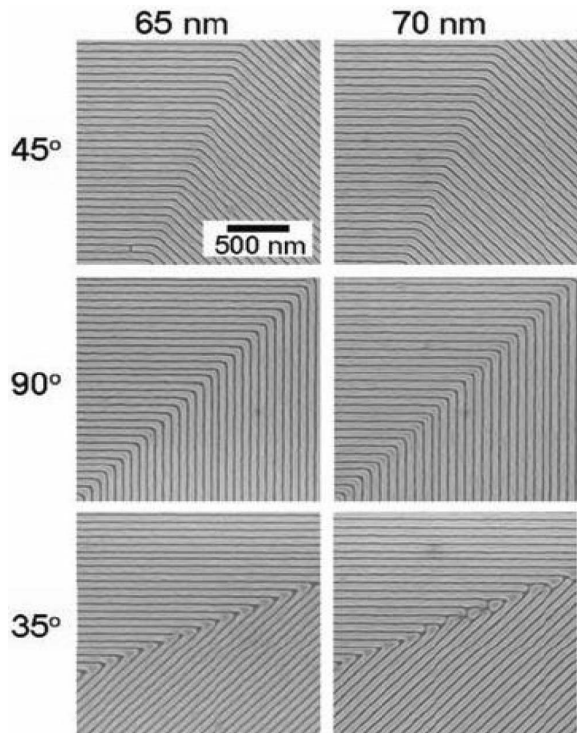


Fig. 4. Top-down SEM images of angled lamellae in a ternary PS-b-PMMA/PS/PMMA blend.

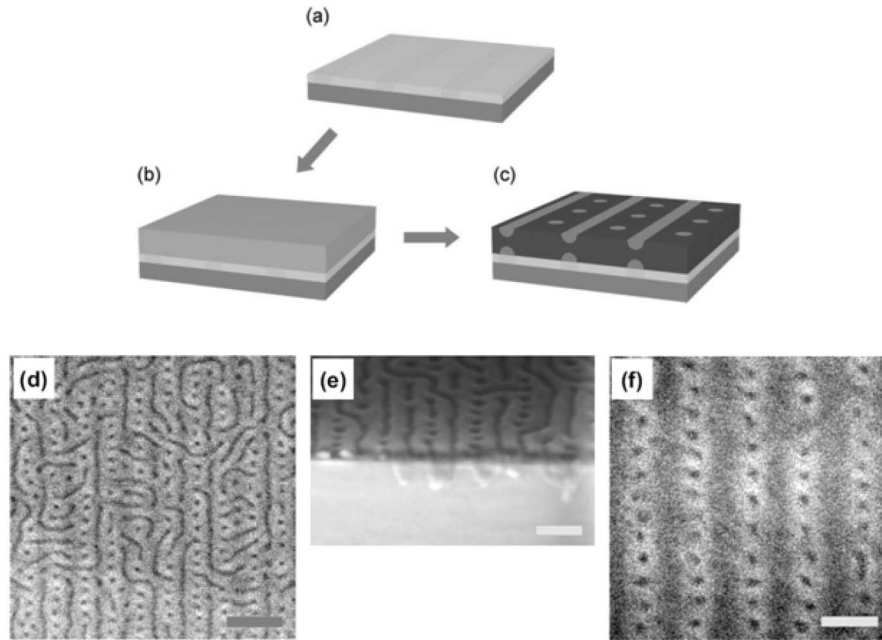


Fig. 5. (a), (b), (c) Experimental procedure for directed assembly of the novel nanostructure in block copolymer thin films. (d) Top and (e) cross-sectional views of the novel block copolymer nanostructure on an incommensurate surface pattern ($L_s = 100$ nm, $D = 40$ nm). (f) Defect-free complex morphology assembled on an incommensurate surface pattern ($L_s = 100$ nm, $D = 20$ nm).

제를 해결할 수 있음을 보여주었다. 이 연구에서는 플루오르, 금, 비활성기체를 제외한 지구상의 존재하는 대부분의 물질 표면이 공기 중에 존재하는 산소와 반응하여 산화 (oxide) 막을 형성한다는 사실을 착안해, 산업에서 널리 사용되는 박막증착 공정기술과 블록공중합체 나노주형을 사용하여 TiO_2 , Pt, Cu, $Co_{40}Fe_{60}$, Si_3N_5 , Polyimide

등 금속, 반도체, 세라믹 및 고분자 소재 위에서 블록공중합체의 수직배향이 가능하다는 것을 보여주었으며, 실제 수직 배향된 블록공중합체를 나노주형으로 사용하여 다양한 기능성 나노구조 박막 제조가 가능함을 보여주었다. Fig. 6에서 보여주는 것과 같이 블록공중합체의 자기조립 나노구조체로부터 다공성의 TiO_2 기판과 Pt 나노선

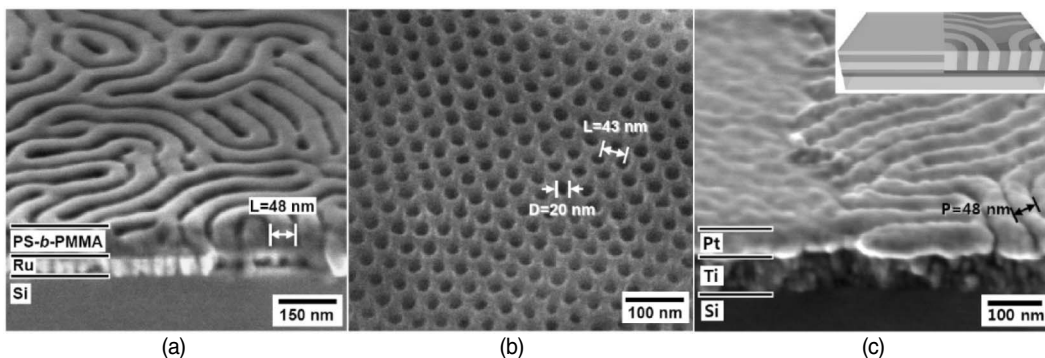


Fig. 6. The 45° tilted scanning electron micrographs of PS-*b*-PMMA lamellar nanotemplates (a) on a Ru thin film (lamellar period : 48 nm), (b) nanoporous TiO_2 film fabricated by CF4-RIE process (average pore diameter : 20 nm, center-to-center distance between the pores : 43 nm), and (c) Nano-structured Pt thin film replicating the morphology of a lamellar block copolymer film at the edge of etched region.



패턴을 제작할 수 있음을 보고하였다.⁷⁾

또한 최근 블록공중합체를 나노주형으로 사용하여 금속을 증착한 뒤 블록공중합체 주형을 제거함으로써 나노 크기의 금속 패턴을 규칙적으로 배열하는데 성공하였으며, 이를 촉매로 사용하여 탄소나노튜브(carbon nanotubes)를 성장시킨 것을 보고하였는데 탄소나노튜브를 다양한 패턴으로 배열 시키는 것이 가능해짐으로써 고도로 질서가 높은 계층적 구조로 탄소나노튜브를 성장시킬 수 있었다. (Fig. 7).⁸⁾

2.2. 생체 분자의 자기조립

펩타이드(peptide)와 단백질(protein)을 포함하는 모든 생체분자들은 상온, 상압의 온화한 조건 하에서 다양한 분자간 상호작용의 균형에 의해 기능성을 가지는 다양한 나노 스케일의 구조로의 자기조립이 가능하다. 따라서 이러한 분자들의 특성으로부터 기존의 하향식 접근법(top-down approach)으로는 제조가 어려웠던 균일한 크기의 나노구조체를 간단한 실험적 방법을 통해 대량생산할 수 있다. 생체분자의 자기조립에 기여하는 주요 분자

간 상호작용은 전기음성도가 강한 원자를 가지는 분자와 수소를 가지는 분자 사이에서 발생하는 약한 결합력인 수소결합(hydrogen bond), 비극성 분자들의 물 분자와의 접촉을 최소화하기 위해 분자들끼리 서로 뭉치는 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)이 있으며, 이외에도 반 데르 발스 상호작용(Van der Waals interaction)과 이온 결합(ionic interaction) 등의 분자간 인력들이 생체 분자의 자기 조립에 관여하는 주요 결합이 된다.⁹⁾

다양한 종류의 펩타이드와 단백질, 그리고 지질은 분자간 자기조립현상을 통해 다양한 형태의 나노구조를 형성하는데 대표적으로 나노튜브(nanotubes), 나노선(nanowire), 나노파이버(nanofiber), 나노구(nanosphere) 등이 나노구조체가 잘 알려져 있으며, 수 많은 연구진에 의해 나노구조체의 개발이 진행되고 있다.

최근 김상욱 교수 연구팀은 2개의 아미노산이 서로 연결되어 있는 디펩타이드(dipeptide)를 사용하여 나노선, 나노리본, 나노튜브를 제작할 수 있음을 보고하였다 (Fig. 8).^{10,11)} 디펩타이드는 분자 자기조립을 하는 가장

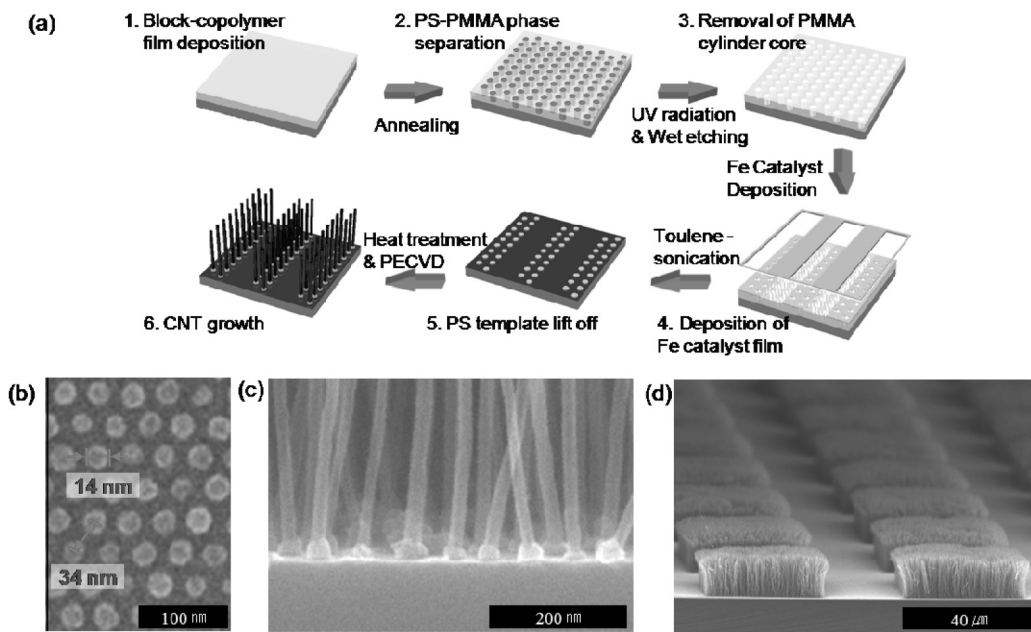


Fig. 7. (a) Scheme for fabrication of hierarchical CNT patterns, (b) SEM image of nanopatterned iron catalyst particles. (c) SEM image of CNTs grown from catalyst nanoparticles, (d) SEM image of a hierarchical CNT array prepared using a square grid.

작은 구성단위 (building block)임에도 상당히 견고한 일차원적 구조체를 형성하고 있으며 특히 제조된 나노선은 유기용매 상에서 네마틱 액정상으로 분산됨을 보였다.

생체분자의 자기조립현상을 통해 만들어진 나노구조

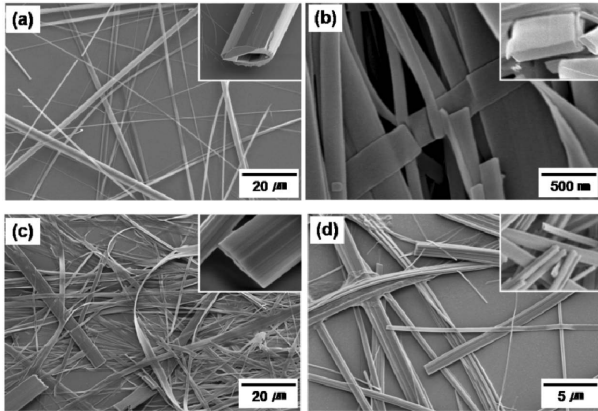


Fig. 8. Morphologies of diverse nanostructures formed in the various solvents: (a) Nanotubes (water), the inset image represents the hollow tubular structure. (b) Nanoribbons (methanol). (c) Nanoribbon (ethanol), the inset image shows the flat nanoribbon. (d) Nanoribbons and nanowires formed in CH_2Cl_2 .

체는 다른 나노구조체와는 다르게 구조적 유연성과 분자인식 특성을 갖는다. 따라서 이러한 생체분자의 구조적 독창성으로부터 생체나노구조체 내에 다양한 금속 및 반도체 입자의 선택적 광물화 (mineralization)이 가능하며, 실제로 생체계 전반에 걸쳐 이러한 거동들이 관찰되고 있다. 특히 생체나노구조체에 다양한 금속 및 반도체 입자들을 선택적으로 광물화시킬 경우, 간단하게 재연성 높은 논리회로를 구성할 수 있어 다양한 용도에 적용이 가능할 것으로 기대되고 있다 (Fig. 9).¹²⁾

3. 결론

분자 자기조립 기술을 이용하여 나노구조체를 제작하는 것을 다른 나노제작 기술과 같이 고가의 장비나 복잡한 절차를 필요로 하지 않는다. 특히 생체분자의 자기조립은 상온에서 상당히 빠른 시간에 정교한 패턴을 만드는데 적합하며 따라서 향후 다양한 응용범위에 적용이 가능한 나노제작 기술로 소개되고 있다. 지금까지는 비교적 유기 소재의 나노제작에 관한 연구가 많이 진행되었지만 점차 유, 무기 혼성 소재 제작을 위한 연구가 활발해 질 것으로 전망된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업으로 진행중이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Sato, "Molecular Self-assembly and Nanochemistry-A Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructures" *Science*, **254** 1312 (1991).
2. S. Zhang, "Fabrication of Novel Biomaterials Through Molecular Self-assembly" *Nat. Biotechnol.*, **21** 1171 (2003).
3. G. A. Ozin, A. C. Arsenault, "Nanochemistry-A Chemical Approach to Nanomaterials" pp. 435-468, RSC publishing, Cambridge, UK, 2005.
4. S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier,

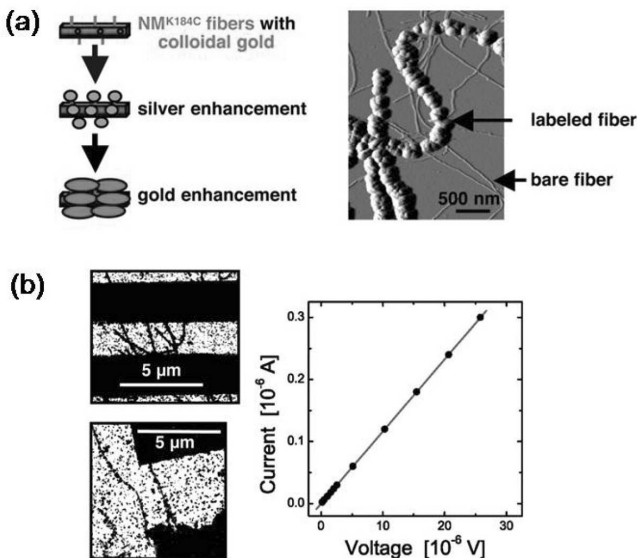


Fig. 9. Conducting nanowires built by controlled self-assembly of amyloid fiber and selective metal deposition. (a) Gold and silver enhancement onto the surface of the amyloid fiber (b) Electric behavior of amyloid fiber template metallic fibers.



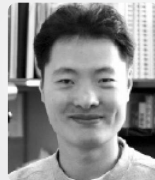
- J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, "Epitaxial Self-Assembly of Block Copolymers on Lithographically Defined Nanopatterned Substrates" *Nature*, **424** 411 (2003).
5. M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, and P.F. Nealey, "Directed Assembly of Block Copolymer Blends into Nonregular Device-Oriented Structures" *Science*, **308** 1442 (2005).
 6. S. O. Kim, B. H. Kim, D. Meng, D. O. Shin, J. M. Koo, and Q. Wang, "Novel Complex Nanostructure from Directed Assembly of Block Copolymers on Incommensurate Surface Patterns" *Adv. Mater.*, **19** 3271 (2007)
 7. S.-J. Jeong, G. D. Xia, B. H. Kim, D. O. Shin, S.-H. Kwon, S.-W. Kang, and S. O. Kim, "Universal Block Copolymer Lithography for Metals, Semiconductors, Ceramics and Polymers" *Adv. Mater.*, **20** 1898 (2008)
 8. D. H. Lee, D. O. Shin, W. J. Lee, and S. O. Kim, "Hierarchically Organized Carbon Nanotube Arrays from Self-Assembled Block Copolymer Nanotemplates" *Adv. Mater.*, **20** 2480 (2008).
 9. X. Gao, and H. Matsui, "Peptide-based Nanotubes and their Applications in Bionanotechnology" *Adv. Mater.*, **17** 2037 (2005)
 10. T. H. Han, J. Kim, J. S. Park, H. Ihee, and S. O. Kim, "Liquid Crystalline Peptide Nanowires" *Adv. Mat.*, **19** 3924 (2007).
 11. T. H. Han, J. S. Park, J. K. Oh, S. O. Kim, "Morphology control of one-dimensional peptide nanostructures" *J. Nanotech. Nanosci.*, **8** 5571 (2008).
 12. T. Scheibel, R. Parthasarathy, G. Sawicki, X. M. Lin, H. Jaeger, S. L. Lindquist, "Conducting nanowires built by controlled self-assembly of amyloid fibers and selective metal deposition" *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **100** 4527 (2003).

●● 김상욱



- 2000년 KAIST 화학공학과 박사
- 2002년 Univ. of Wisconsin., Madison, 박사후 연구원
- 2004년 삼성SDI 컨설턴트
- 2004년 Univ. of Wisconsin., Madison, 박사후 연구원
- 2004년 KAIST 신소재공학과 조교수
- 2007년~현재 KAIST 신소재공학과 부교수

●● 한태희



- 2004년 KAIST 생명화학공학과 석사
- 2006년~현재 KAIST 신소재공학과 박사과정

●● 황진욱



- 2005년 KAIST 화학과 석사
- 2007년 LG 디스플레이 연구원
- 2009년~현재 KAIST 신소재공학과 박사과정

●● 문형석



- 2006년 KAIST 신소재공학과 석사
- 2009년 KAIST 신소재공학과 박사과정