

블록 공중합체 자기조립 구조를 이용한 기능성 나노물질의 제조 및 정렬

나영혜

1. 서론

나노물질은 수 나노에서 수백 나노크기에 달하는 물질 혹은 이들의 구조체를 총체적으로 일컫는 말로서, 모든 물질들은 그 크기가 나노미터 수준에 도달함에 따라서 물질 전체의 표면적이 극대화 되고, 이로 인해 벌크 상태에서 가질 수 없었던 독특한 물리/화학적 특성과 새로운 광학적, 전기적, 자기적 현상을 나타내게 된다.¹ 나노물질이 가지는 이러한 특성들은 기존의 유-무기 재료로는 이루어 낼 수 없었던 고기능성 나노 전/자기 소자의 제작을 가능하게 하여 정보/통신 분야의 혁신을 주도할 수 있을 뿐 아니라, 차세대 대체 에너지 재료 및 환경 개선을 위한 고효율성 소재, 또는 병의 조기 진단 및 치료를 위한 의학 소재의 개발에 이르기 까지 다방면에 걸쳐 응용될 수 있으므로, 인류의 삶의 질 향상을 위한 핵심 요소 중 하나라고 할 수 있겠다. 단, 나노물질이 가지는 무한한 가능성과 광범위한 응용성을 현실화시키기 위해서는 크기와 모양이 일정한 나노물질을 효과적으로 합성/제조할 수 있는 기술과 함께 합성된 나노물질들을 원하는 형태로 정렬할 수 있는 공간적 제어 기술이 선행되어야 한다.

자기조립된 블록 공중합체의 나노구조는 이를 실현하기 위한 효과적인 주형(template)으로 이용될 수 있다.² 두 개 이상의 고분자 사슬들이 공유결합을 통해 연결된 블록 공중합체는 사슬들간에 상호 배치하는 성질이 존재할 경우, 자발적인 상분리 현상을 일으키고 각 블록의 상대적인 부피비에 따라 판상형(lamella), 원통형(cylinder), 구형(sphere)에 이르는 규격화된 나노구조를 형성한다. 형성되는 나노구조의 크기는 수 나노에서 수십 나노에 달하며, 블록 공중합체의 분자량을 조절함으로써 크기의 제어가 가능하다.³ 또한, 블록 공중합체를 특정 블록에 대해 선택적 친화도를 갖는 용매에 용해시킴으로써, 나노미터 크기의 구형, 원통형 미셀(micelle)을 형성할 수도 있다.⁴

최근들어 나노입자를 포함한 기능성 나노물질들을 블록 공중합체 특정 도메인 혹은 블록들 간의 계면에 배치하고 분산시켜, 고분자가 가지는 유연성과 저온 공정성의 장점을 유지하면서 나노물질이 가지는 고유의 기능을 부여하고자 하는 고기능성 나노복합소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 블록 공중합체의 자기조립 구조를 나노크기의 반응기로 이용하여 특정 도메인 내에서 직접 나노물질을 합성하거나 동시에 정렬하는 연구도 발표되고 있다. 전자의 경우, 이미 합성된 나노물질(나노입자, 나노튜브 등)을 블록 공중합체와 혼합

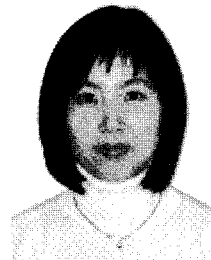
한 후 자기조립을 유도하는 방식으로써, 고분자 매트릭스 내에서 나노물질의 공간적 배열 및 분산도를 제어하는 것이 나노복합소재의 성능을 결정짓는 중요한 요소로 작용한다. 따라서, 나노물질과 블록 공중합체 각 블록 사이의 상호 작용력, 그리고 나노물질의 크기, 경도, 모양, 농도 등이 분산도 및 배열에 미치는 영향등을 깊이 있게 고찰할 필요가 있는데, 이에 대한 최근의 연구결과들은 고분자 과학과 기술 이전 호에서 이미 심도있게 다루어 진 바 있다.⁵

본 특집에서는 후자의 경우와 같이 블록 공중합체의 나노구조를 주형, 혹은 반응기로 이용하여 직접적으로 다양한 형태의 기능성 나노물질들(나노입자, 나노선, 나노튜브, 나노기공성 물질 등)을 합성/제조한 최근의 연구 결과와 블록 공중합체 자기조립구조의 배향 및 정렬을 국부적으로 혹은 대면적에서 조절함으로써, 최종적으로는 형성되는 나노물질들의 공간적 배열까지도 제어한 최근의 연구 결과들을 요약하여 정리하고자 한다.

2. 본론

2.1 블록 공중합체 나노반응기를 이용한 무기 나노입자의 합성 및 배열

블록 공중합체의 한 블록이 나노입자 합성을 위한 전구체 물질(예: 무기 금속 이온들)에 대해 선택적인 친화력을 가질 경우, 전구체 물질들은 해당 블록의 자기조립 나노도메인 내에 선택적으로 분포하게 되고, 이렇게 고농도로 분포된 금속 이온들은 물리, 화학적 자극에 의한 산화 또는 환원 반응을 통해 나노입자로 변환된다. 즉, 블록 공중합체의 자기조립 도메인은 전구체 물질로부터 나노입자를 합성할



나영혜

1997 부산대학교 화학과(학사)
 1999 포항공과대학교 화학과(석사)
 2003 포항공과대학교 화학과(박사)
 2003~2007 Department of Chemical and Biological Engineering, University of Wisconsin-Madison (Postdoctoral Researcher)
 IBM Almaden Research Center (Research Staff Member)
 2007~ 현재

Preparation and Alignment of Functional Nanomaterials Using Self-Assembled Block Copolymer Structures

IBM 알마덴 연구소 (Young-Hye La, IBM Almaden Research Center, 650 Harry Road, San Jose, CA 95120)
 e-mail: yna@us.ibm.com

수 있게 하는 나노크기의 반응기(nano-reactor) 역할을 하는 것이다.^{6,7} 이때, 형성된 나노입자의 크기 및 간격은 블록 공중합체 나노구조의 모양, 크기, 및 반복주기에 따라 달라진다.

Cohen 그룹에서는 블록 공중합체의 한쪽 블록에 카르복실산(COOH)과 같이 친수성의 작용기(polyNORCOOH)를 도입하고, 다른 블록에는 poly(methyltetraacyclodecene) (polyMTD)와 같은 소수성 고분자를 도입하여 자기조립시킨 후, 이를 무기 나노입자 형성을 위한 반응기로 이용하였다.⁸ 자기조립된 블록 공중합체 필름을 전구체 금속 이온의 용액 속에 담구어 주면, 금속 이온들은 카르복실기에 강한 배위력을 가지므로, 소수성의 polyMTD 매트릭스를 확산하여 통과함으로써, polyNORCOOH 원통형 도메인 내에 집중적으로 배치하게 된다. 이들은 적절한 환원제($H_2S(g)$, $NaBH_4$ 등)하에서 일정한 크기와 균일한 분포를 갖는 금속 혹은 반도체 나노입자들(Pt, Ag, Au, Ni, Pd, PbS, ZnS)로 환원된다(그림 1). 이 경우, 나노입자의 크기는 금속 이온의 주입 및 환원이라는 일련의 과정을 반복적으로 실행함으로써 증가시킬 수 있는데, 은과 팔라듐 나노입자의 경우, 첫번째 반응을 통해 각각 2.5~3.5 nm와 1~2 nm 지름의 입자가 형성되었고, 동일한 과정을 한번 더 반복함에 따라 입자의 지름은 각각 4~9 nm와 2~3 nm로 증가됨이 확인되었다.

후속 연구로 Cohen 그룹에서는 polystyrene-*b*-polyacrylic acid (PS-*b*-PAA) 미셀을 고체기질 위에 코팅하여 박막을 만들고, 이를 나노입자 합성을 위한 반응기로 이용하였다(그림 2(a)). 이때, 전구체 금속 이온을 주입하기 이전에 알칼린 용액(NaOH(aq))을 이용하여 박막을 전처리 해주면, 나트륨 이온의 배위에 의해 카르복실기가 활성화될 뿐 아니라 PAA 블록이 수화(hydration)되어 부피가 증가하게 되므로 각각의 미셀 코어는 표면을 향해 열린 나노기공(cavity)을 형성하게 된다(그림 2(b)).⁹ 이렇게 형성된 열린 반응기는 전구체 금속 이온이 반응기 내로 주입되는 효율성(주입 속도 및 주입량)을 향상시키므로 나노입자가 보다 효과적으로 합성되게 한다. 그림 2(c)는 열린 나노반응기로부터 합성된 은 나노입자의 이미지를 보여주고 있다. 입자는 미셀의 육방조밀 구조를 따라 잘 정렬되었다.

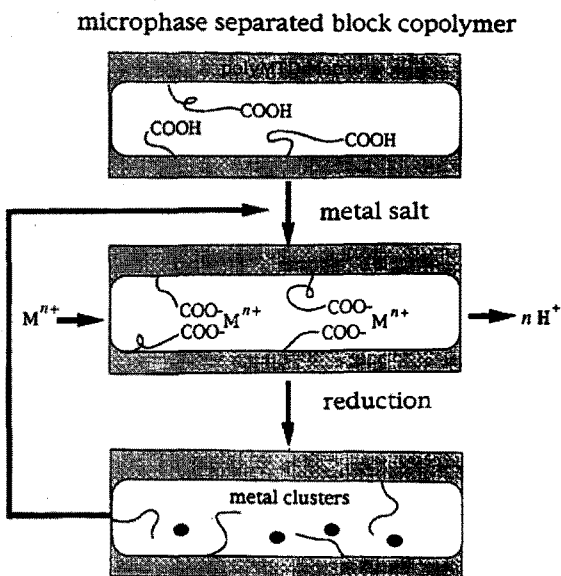


그림 1. 블록 공중합체 자기조립 나노구조를 반응기로 이용한 금속 나노입자의 합성 과정.

서울대 손병혁 교수팀에서는 판상형 구조를 이루는 polystyrene-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) 블록 공중합체의 P4VP 도메인에 금 이온(Au^{3+})을 선택적으로 배위시키고 이를 $NaBH_4$ 로 환원함으로써 다층구조의 고분자 나노복합체를 형성시켰다(그림 3(a)).¹⁰ 또한, 알칼리로 표면 처리된 금 나노입자를 PS-*b*-P4VP 미셀용액과 혼합한 후 고체 기질에 스핀코팅시키고, 이후, 미셀 코어(P4VP 블록)에 철이온을 선택적으로 주입한 후 연속적인 산화반응을 유도함으로써 두 종류의 서로 다른 나노입자들을 합성, 정렬하는데 성공하였다.¹¹ 물리적 방법으로 첨가된 금 나노입자는 블록 공중합체 구형 미셀들 사이사이에서 정렬되어 위치하였고, 산화철 나노입자는 육방조밀구조를 이루는 미셀들의 내부에 하나씩 합성되었다(그림 3(b)).

금속이나 반도체 나노입자들의 독특한 전기, 광학, 자기적 특성을 이용하여 실제 고기능성 나노소자를 제조하기 위해서는 나노입자들을 원하는 간격과 기하구조로 잘 정렬할 필요가 있다. 최근 Nealey 그룹에서는 원통형에서 구형으로 상전이를 일으키는 블록 공중합체 나노구조의 정렬 양상을 화학적 기저 패턴을 이용하여 제어하고 이를 반응기로 이용함으로써, 일정한 크기와 간격을 갖는 일차원선(1-D) 나노입자 배열을 얻어내었다. 원통형 구조를 갖는 polystyrene-*b*-poly(*t*-butyl acrylate) (PS-*b*-P*t*BA) 블록 공중합체를 극성과 비극성의 영역으로 이루어진 화학적 나노패턴 위에 코팅하면 극성인 부분은 P*t*BA 블록과, 비극성인 부분은 PS 블록과 상호작용하기 때

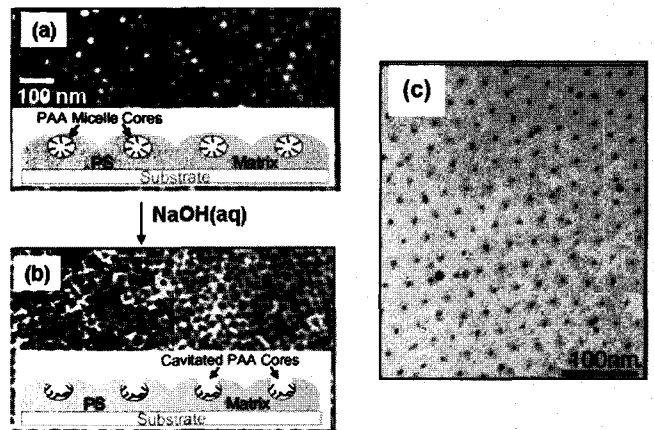


그림 2. PS-*b*-PAA 구형 미셀 박막의 AFM 이미지: (a) 코팅 직후, (b) 0.04 M NaOH로 처리한 후, (c) 은 나노입자를 포함한 PS-*b*-PAA 미셀 박막의 SEM 이미지.

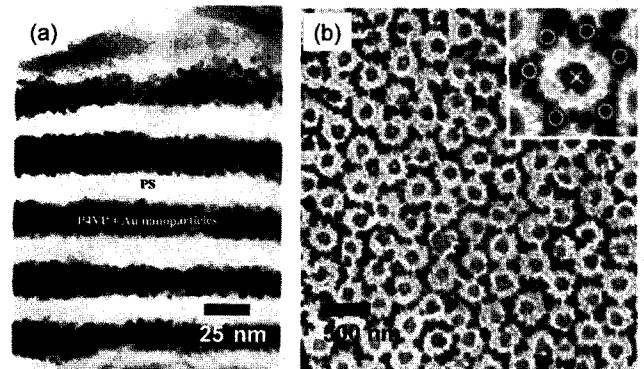


그림 3. (a) 판상형 PS-*b*-P4VP 블록 공중합체 다층 구조내에서 합성된 금 나노입자, (b) PS-*b*-P4VP 구형 미셀 박막을 주형으로 형성된 금과 산화철 나노입자의 정렬구조(SEM 이미지).

문에 원통형 모양의 PtBA 블록을 기저패턴의 도안을 따라 잘 정렬할 수 있게 된다(그림 4(a)). 이렇게 정렬된 원통형 구조를 열처리 하면 *t*-butyl acrylate 작용기가 절단되어 poly(acrylic acid) (PAA)로 전환되는데 이때 수반되는 블록간 부피비의 변화로 원통형은 동일한 기하구조로 배열된 구형으로 상전이를 일으킨다(그림 4(b)). 이후 금속 이온 전구체를 PAA 구형 내부로 주입시키고 산화 혹은 환원 반응을 유도하면 금속 혹은 산화 금속 나노입자들을 형성할 수 있게 된다(그림 4(c)~(e)). 형성된 나노입자들(Au, ZnO, Fe₂O₃)은 균일한 크기(22~30 nm)와 입자간 간격(ca. 50 nm)을 가지며, 일렬로 배열된 입자들은 뾰족한 모서리 구조나 곡률 구조를 따라서도 잘 정렬될 수 있음이 확인되었다.¹² Jin 그룹에서는 저온의 화학 용액 성장법(chemical bath deposition: CBD)을 이용하여 동일한 블록 공중합체 PAA 블록 표면 위에 다양한 반도체 나노결정들(CdS, ZnS, PbS)을 성장시켜 일렬로 정렬하였다.¹³

고체 기질 표면에서 나노입자를 합성하고 정렬하는 연구 외에도, 새롭게 디자인된 양친화성 블록 공중합체를 합성하고 용액상에 분산시킴으로써, 코어-셸(core-shell) 구조를 가지는 기능성 나노입자를 형성시킨 연구가 Stayton 그룹에서 진행되었다. 그들은 열적자극에 반응하는 poly(*N*-isopropylacrylamide) (pNIPAAm), 환원제의 역할을 수행하는 poly(*N,N*-dimethylaminoethylacrylamide) (pDMAEAm), 그리고 미셀 형성을 촉진할 수 있는 알킬사슬을 기본 단위로 하여 새로운 블록 공중합체를 합성하였고, 이로부터 구형의 미셀을 용액상에 형성시켰다.¹⁴ pNIPAAm으로 이루어진 미셀 코어는 자성 나노입자(γ -Fe₂O₃) 합성을 위한 반응기 역할을 하는데, 형성된 산화철 나노입자는 환원제 역할을 하는 pDMAEAm 블록에 둘러싸여 있으므로, HAuCl₄를 연속적으로 첨가하면 산화철 표면에서 Au³⁺가 Au로 환원된다. 따라서, 금으로 코팅된 산화철 나노입자가 형성되는 것이다. 이와 같은 코어-셸 구조의 나노입자들은 코어와 셸의 두께비에 따라 향상된 자성 혹은 플라즈몬 특성을 나타내기 때문에 분광학 혹은 바

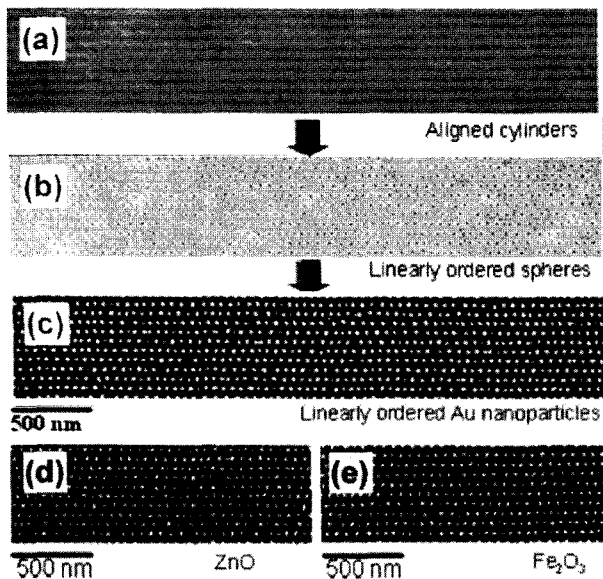


그림 4. (a) 화학적 표면 위에서 자기조립된 원통형 PS-*b*-PtBA 블록 공중합체, (b) 열적 상전이로부터 형성된 PAA 구형 도메인의 정렬 양상, (c) PAA 구형 도메인을 반응기로 이용하여 합성/정렬된 금 나노입자, (d) 정렬된 산화 아연 나노입자, (e) 정렬된 산화철 나노입자(SEM 이미지).

이오 의학 분야의 이미징 물질로 응용 가치가 높다.

2.2 잘 정렬된 나노선 및 나노점의 제조

블록 공중합체 자기조립 나노구조에서 특정 블록을 화학적, 물리적 방법을 통하여 제거하고 남은 다공성 구조체는 나노점 혹은 나노선을 고체표면 위에 제조/정렬할 수 있는 효과적인 주형이 된다.

Thurn-Albrecht 그룹에서는 전기장을 이용하여 원통형 구조의 polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) 블록 공중합체를 기질 표면으로부터 수직적으로 배향시킨 후, 자외선을 조사하고 산용액으로 행구어 냄으로써 PMMA 원통형 블록을 선택적으로 제거하였다. 이렇게 형성된 나노기공 구조체를 전기화학적 증착법을 통해 메꾸어 줌으로써, 고밀도($1.9 \times 10^{11}/\text{cm}^2$)로 수직 배향된 코발트 나노선들을 제작하였고, 잘 정렬된 코발트 나노선들로부터 높은 자기적 비등방성(magnetic anisotropy)을 관찰함으로써 고집적 자기 저장 매체로의 응용 가능성을 제시하였다(그림 5).¹⁵

자기 저장 매체를 포함한 전기, 자기 나노소자들의 성능을 향상시키기 위해서는 나노선 혹은 나노점들이 일정한 간격을 두고 결점(defect) 없이 배치해야 하는데, Nealey 그룹에서는 주형이 되는 PS-*b*-PMMA 블록 공중합체를 그래포에피택시(graphoepitaxy)의 방법으로 정렬한 후, 앞의 예와 유사한 과정을 통해 코발트 금속을 증착시킴으로써 넓은 영역내에서 결점(defect)이 최소화된 자성 나노점의 육방조밀 구조를 얻어 내었다.¹⁶

Russell 그룹은 블록 공중합체 자기조립 나노구조의 한 쪽 도메인을 선택적으로 제거하는 것이 아니라, surface reconstruction을 유도하여 나노기공성 물질을 형성하고, 이를 주형으로 이용함으로써 나노점에서 나노링(nano-ring)에 이르는 새로운 형태의 나노구조물을 제조, 정렬하였다. 용매 증발법(solvent evaporation)에 의해 대면적에서 수직으로 배향된 PS-*b*-P4VP(PS 매트릭스, P4VP 원통형) 블록 공중합체를 에탄올 용매에 담그면 용매분자와 P4VP 블록의 선택적인 상호 작용에 의해 원통형 내부의 부피가 증가하고(swelling) 결국 기공성 나노구조체를 형성하게 된다. 기공성 나노구조체의 표면

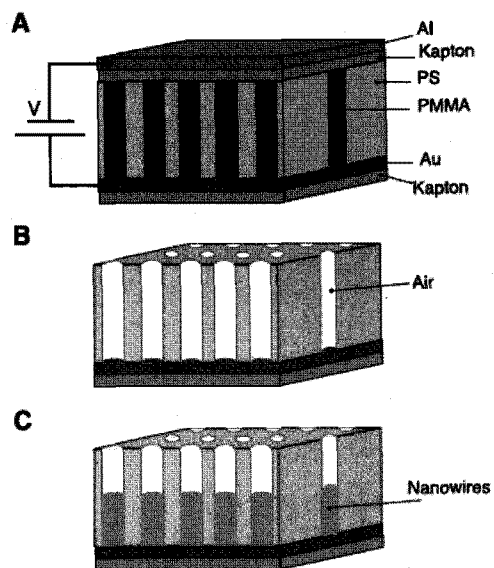


그림 5. 블록 공중합체 주형으로부터 수직 배향된 고밀도 나노선을 제작하는 과정: (A) 전기장을 이용한 PS-*b*-PMMA 블록 공중합체 원통형 구조의 수직 배향, (B) PMMA 블록의 선택적 제거, (C) 코발트의 전기화학적 증착.

위에 아주 얇은(0.5~1 nm, 혹은 그 이하) 두께의 금을 증착시키고 어닐링시키면, 증착된 금의 양과 어닐링 온도에 따라 표면에 존재하던 금입자가 원통형 도메인 내부로 대부분 흘러들어가기도 하고, 또는 일부만 흘러들어가고 나머지는 여전히 표면에 존재하기도 한다. 전자의 경우는 금 나노점이 기질 위에 형성되는 것이고, 후자의 경우는 나노링의 구조가 형성되는 것인데(그림 6), 이들 구조로부터 기질 표면으로의 패턴 전사까지도 가능함을 보여주었다.¹⁷

Buriak 그룹에서는 polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP) 블록 공중합체의 원통형 나노구조를 수백 나노 이상의 넓이를 같은 토포그래픽(topographic) 패턴 내에 규칙적으로 정렬시킨 후(그래포에피택시 방법), 정렬된 원통형의 내부(P2VP 블록)를 반응기로 이용하여 일정한 간격으로 배열된 나노선을 형성하였다.^{18,19} 나노선의 합성 양상은 앞 단원에서 언급한 나노입자의 합성 과정과 유사한데, 우선 P2VP 블록을 산처리하여 양전하를 띄게 하고(protonation), 이어 정전기적 인력을 통해 음전하를 띄는 염화 금속 이온(예, $[PtCl_4]^{2-}$)을 원통형 내부에 고농도로 주입한 후, 플라즈마 공정을 거치게 되면 블록 공중합체는 제거되고 나노선만이 실리콘 기질 표면에 남게 된다. 최종 형성된 나노선의 기하학적 배열은 그래포에피택시 과정에 사용된 토포그래픽 패턴의 형태에 따라 조절 가능한데, 직사각형, 삼각형, 그리고 원형의 트렌치 내에 플라티늄 나노선들이 잘 정렬될 수 있음

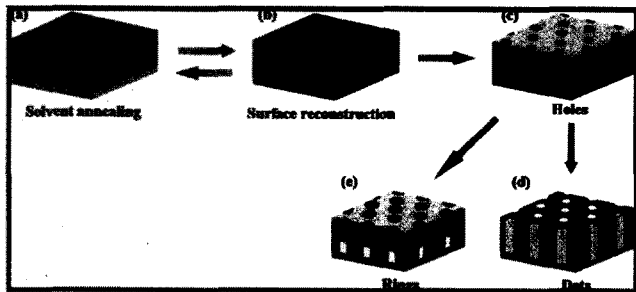


그림 6. Surface reconstruction에 의해 형성된 기공성 물질을 주형으로 이용하여 금속의 나노점과 나노링을 제조, 정렬하는 과정; (a) 용매증발법에 의한 PS-*b*-P4VP 블록 공중합체의 자기조립, (b) 에탄올 용매하에서 블록 공중합체 자기조립 구조의 reconstruction, (c) 여입사각에서 금을 증착함으로써 얻어진 나노기공성 금박막, (e)와 (d) 어닐링 온도와 금박막의 두께를 조절함에 따라 형성되는 나노링 구조 및 나노점 구조.

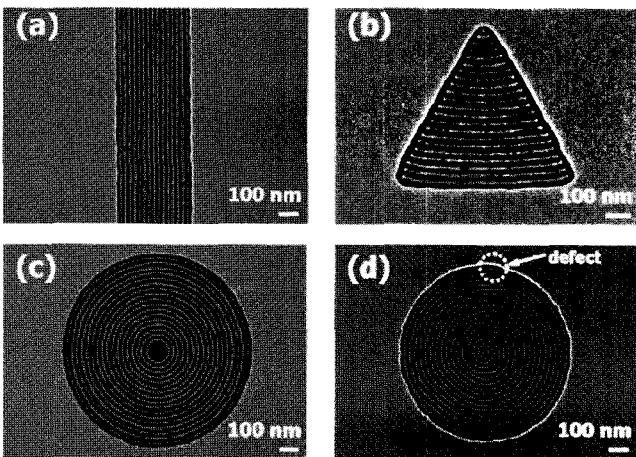


그림 7. 직사각형, 삼각형, 원형의 트렌치 내에 자기조립된 PS-*b*-P2VP 원통형 블록 공중합체를 반응기로 이용하여 합성된 플라티늄 나노선의 구조(SEM 이미지).

을 실험적으로 입증하였다(그림 7).¹⁹

이 외에도 서울대 이중찬 교수팀에서는 벌크상태의 PEO₂₀-*b*-PPO₇₀-*b*-PEO₂₀ 블록 공중합체 필름을 HAuCl₄와 용액상에서 혼합하여 자기조립한 후, 자외선 혹은 열을 가하여 환원시키는 과정을 통하여 금 나노선 및 나노시트(nanosheet)를 합성하였고, 이때, 혼합 용액상에 첨가되는 물의 양에 따라 형성되는 나노물질의 모양과 질이 달라짐을 관찰하였다.²⁰

2.3 탄소나노튜브의 성장

탄소나노튜브는 1991년 처음 발견된 이후,²¹ 그 물질이 가지는 독특한 구조, 그리고 기계적, 전기적 특성으로 인해, 전계효과 트랜지스터(field-effect transistors), 주사탐침 현미경의 팁, 센서, 멤브레인에 이르기까지 다방면의 응용분야로 연구가 이루어지고 있는 대표적인 나노물질 중 하나이다. 그러나 이 역시 제대로된 성능을 발휘하기 위해서는 나노튜브의 길이, 두께, 벽의 수 등을 잘 조절해야 하고 원하는 위치에 원하는 배향을 갖도록 정렬할 필요가 있다. 최근 몇몇 그룹에서 블록 공중합체의 자기조립 나노구조를 이용하여 탄소나노튜브를 원하는 위치에 성장시킨 연구 결과를 보고하였다.

일반적으로 탄소나노튜브는 금속입자를 촉매로 하여 성장하게 되므로 촉매가 되는 금속이온의 크기나 크기의 균일한 정도가 최종적으로 형성되는 나노튜브의 질을 결정하는 중요한 요소가 된다.²² Hinderling 그룹에서는 유기금속 블록 공중합체를 이용하여 균일한 지름의 탄소나노튜브를 성장시키는 연구를 하였다.²³ 비대칭성 poly(styrene-*b*-poly(ferrocenyldimethylsilane) (PI-*b*-PFS) 블록 공중합체를 기질 표면에 코팅하여 어닐링 과정을 거치면, PS 매트릭스 내에서 육방 조밀 구조로 잘 정렬된 구형의 PFS 유기금속 도메인이 형성된다. 이 박막을 산소 플라즈마로 처리하면 PS 매트릭스는 표면으로부터 식각되어 나가고 PFS 블록은 산화되어 산화철 나노입자가 표면에 남게 되는데, 이를 촉매로 하고 아세틸렌(acetylene)을 탄소 소스로 이용하여 열적 화학증기 증착을 실행하면, 내부 및 외부 지름이 상당히 균일한 탄소나노튜브가 형성된다(내부 지름: 8.1 ± 2.3 nm, 외부 지름 15.0 ± 3.8 nm, 그림 8). 이 경우, 블록 공중합체 블록들 간

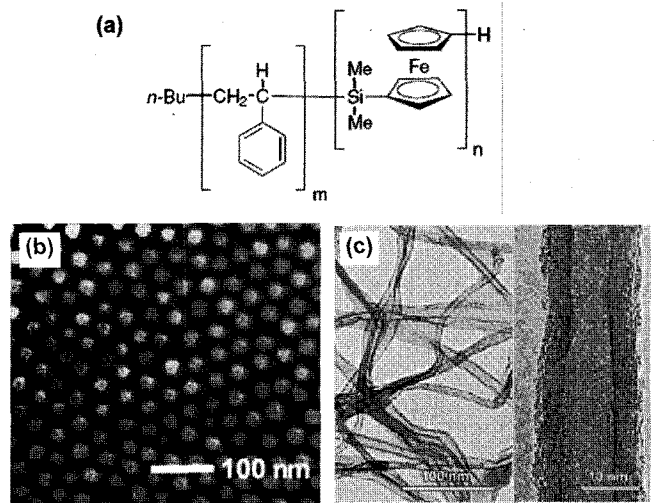


그림 8. (a) PI-*b*-PFS 블록 공중합체의 화학적 구조, (b) 자기조립된 PI-*b*-PFS 블록 공중합체를 산소 플라즈마 처리한 후 얻은 SEM 이미지(정렬된 산화철 나노입자들), (c) 산화철 나노입자들을 촉매로 하여 성장시킨 탄소나노튜브의 TEM 이미지.

의 길이를 조절함으로써, 촉매가 되는 산화철 나노입자들의 크기 및 간격을 조절할 수 있게 되고, 따라서 형성되는 탄소나노튜브의 지름까지도 미세한 범위내에서 제어할 수 있게 된다.

Ajayan 그룹은 앞의 예에서 보여준 것과 유사한 유기금속 공중합체(PS-*b*-PFEMS)를 기질표면에 자기조립시킨 후, 열적 환원을 통해 철 나노입자 배열을 얻어내었고, 그로부터 단일벽 탄소나노튜브(SWCN)를 성장시켰다. 또한, 최초 주형이 되는 블록 공중합체의 두께를 변화시킴으로써 촉매가 되는 철 나노입자의 크기를 달리할 수 있고 이로부터 SWCN의 성장 밀도를 조절할 수 있음을 실험적으로 입증하였다.²⁴

유기금속 블록 공중합체로부터 직접 금속 촉매를 형성시켜 탄소나노튜브를 성장시키는 방법 외에, 앞 단락(2.1)에서 보여준 대로 블록 공중합체를 나노반응기로 이용하여 금속 혹은 산화금속 나노입자들을 기질 표면에 정렬한 후, 이들을 촉매로 탄소나노튜브를 성장시킬 수도 있음이 Cohen 그룹에 의해 이전에 발표되었다.²⁵

카이스트의 김상욱 교수팀에서는 최근, 블록 공중합체 자기조립 나노구조의 제어 기술과 플라즈마 증착 화학증착법(PECVD)을 결합하여 수직으로 배향된 탄소나노튜브를 대면적에 걸쳐 손쉽게 합성하고 정렬하는 방법을 보고하였다.²⁶ 기질 표면에 수직으로 배향된 PS-*b*-PMMA 블록 공중합체 박막에서 PMMA 원통형 블록을 선택적으로 제거한 후 철을 증착시키고, 이후 남아있는 유기 매트릭스를 리프트-오프(lift-off) 방식으로 제거하고 나면 기질 표면에 잘 정렬된 철 나노입자 배열이 형성된다. 형성된 철 나노입자의 크기를 줄이기 위해 고온(750 °C)에서 열처리를 해주고 PECVD의 방법으로 탄소튜브를 성장시키면 크기와 분포가 일정한 탄소나노튜브가 형성되는데, 이때 전기장을 조절해 줌으로써 나노튜브를 기질 표면에 대해 수직으로 배향시킬 수 있다(그림 9). 철의 증착 과정에서 적절하게 도안된 마스크를 이용하게 되면 나노튜브를 일정 패턴내에서 성장시킬 수 있게 되고, 촉매 입자의 크기를 조절함으로써 다중벽 탄소나노튜브의 지

름 및 벽의 수를 제어할 수도 있게 된다.

2.4 나노기공성 물질의 형성

유기 혹은 무기 소재 내부에 규칙적으로 배열된 고밀도의 기공이 존재하게 되면, 넓은 비표면적을 갖게 되고 활성점의 분포가 극대화되므로 촉매 반응에 의한 물질의 정제, 센서, 분리용 멤브레인, 전기 절연물질 등 다양한 분야로 응용될 수 있다. 블록 공중합체는 자기조립구조의 한쪽 도메인을 선택적으로 제거하는 방법만을 통해서도 아주 간단하게 나노크기의 규칙적인 기공을 형성시킬 수 있는 효과적인 물질인데, 화학 반응을 통해 자기조립 도메인의 내부에 기능성까지 부여하게 되면 그 응용 가치는 훨씬 더 부가될 수 있다.

Watkins 그룹에서는 친수성 블록과 소수성 블록으로 이루어진 poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide)(PEO-*b*-PPO-*b*-PEO) 블록 공중합체를 이용하여 다공성 실리카 필름을 형성시켰다.²⁷ 블록 공중합체의 자기조립 과정에서 유기산 분자들을 첨가해 주면 유기산들은 친수성의 PEO 블록(매트릭스)에 선택적으로 분포된다. 이어 자기조립된 블록 공중합체 박막을 초임계 이산화탄소에서 tetraethylorthosilicate(TEOS) 용액에 노출시키면 TEOS는 유기산을 포함한 친수성 매트릭스에 집중적으로 응축되며, 산촉매반응을 통해 실리카 필름을 형성하게 된다. 마지막으로, 주형으로 이용된 블록 공중합체 필름을 고온에서 태워 없애면 실리카 필름 내부에 규칙적으로 배열된 고밀도 나노기공들(원통형 혹은 구형)이 생성된다(그림 10). 이와 같은 다공성 실리카 필름은 통상적으로 아주 낮은 유전상수를 가지기 때문에 반도체 절연물질로 이용될 수 있다.

IBM의 김호철 박사팀에서는 PS-*b*-PEO 블록 공중합체와 poly-methylsiloxane(PMS) 수지의 혼합물을 패턴 전이가 가능한 두꺼운 유기 고분자 필름 위에 스핀 코팅하여 자기조립시키고(PS 구형, PMS+PEO 매트릭스), 단일 단계 산소 플라즈마 처리를 통해 구형의 PS 블록을 선택적으로 제거함과 동시에 아래에 있는 유기 고분자 층으로 패턴을 전사시킴으로써 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 나노원통형 기공들을 형성하였다(그림 11).²⁸

또한, Dai 그룹에서는 resorcinol을 PS-*b*-P4VP(PS 원통형) 공중합체의 매트릭스 영역(P4VP)에 선택적으로 주입하고, formaldehyde 증기를 쏘여 매트릭스내에 페놀계 수지를 형성한 후 마지막 단계에서 고온처리를 통해 블록 공중합체 주형을 제거함과 동시에 페놀계 수지를 탄화시킴으로써 수직으로 기공이 배열된 다공성 탄소 박막을 형성하였다(그림 12).²⁹

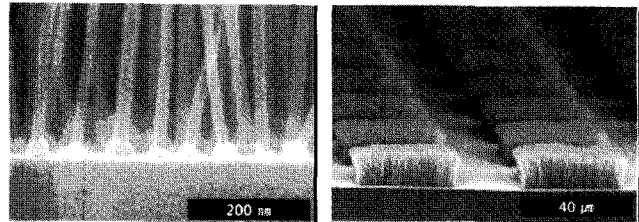
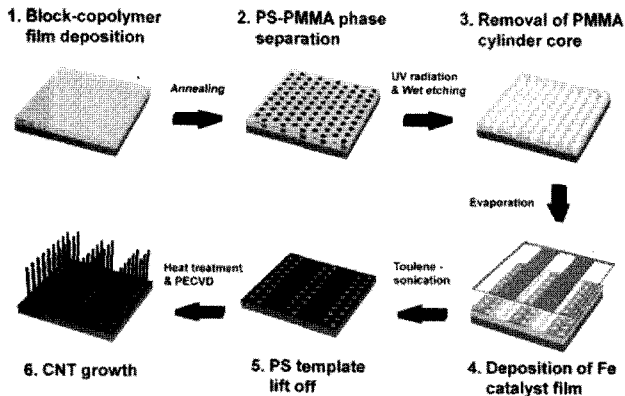


그림 9. 블록 공중합체 자기조립 나노구조로부터 탄소나노튜브를 성장시키기 위한 일련의 과정 (위) 및 패턴위에서 수직으로 성장된 탄소나노튜브의 측면 SEM 이미지(아래).

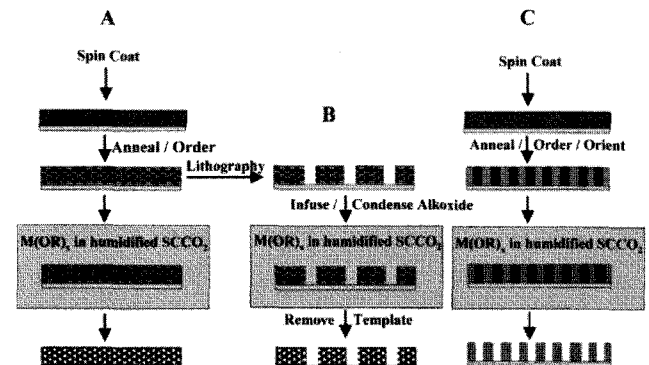


그림 10. PEO-*b*-PPO-*b*-PEO 블록 공중합체 구형 혹은 원통형 구조를 이용하여 나노기공성 실리카 필름을 형성하는 과정.

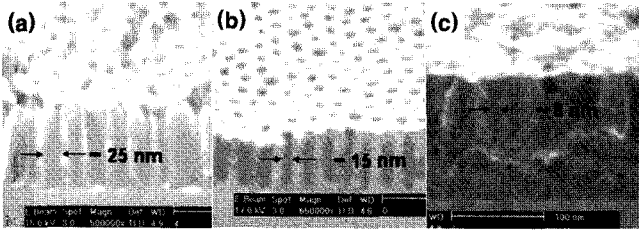


그림 11. 높은 중형비로 배열된 나노원통형 기공 구조의 측면 SEM 이미지.

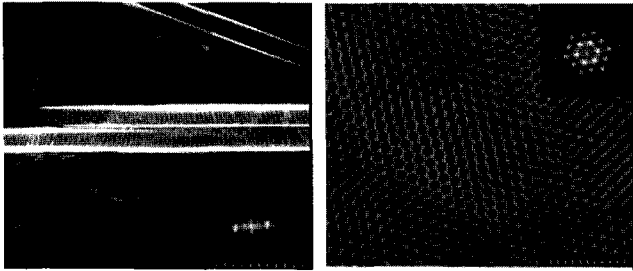


그림 12. 수직 실린더 기공을 가지는 탄소 박막의 cross-section(왼쪽) 그리고 top-down(오른쪽) SEM 이미지.

포항공대 김진곤 교수와 Russell 그룹에서는 PS-*b*-PMMA 블록 공중합체에 PMMA 단일 고분자를 혼합하여 기질 위에 자기조립시킨 후(PS 매트릭스, PMMA 원통형), 수직으로 배열된 PMMA 원통형 도메인으로부터 단일 고분자를 녹여내는 간단한 방법을 통해 나노크기의 기공을 형성하였고, 이렇게 형성된 다공성 블록 공중합체 필름이 바이오 분리막으로 이용될 수 있음을 입증하였다.³⁰

3. 결론

산업의 급격한 발전과 인류 생활의 수준이 향상됨과 더불어, 더욱 더 신속한 정보의 교환 및 더 많은 데이터의 저장에 요구되고 있고, 또한 자원 고갈에 따른 대체 에너지의 개발, 환경 개선 등이 시급한 문제로 떠오르고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 기존의 성능을 뛰어넘는 새로운 소재의 개발이 필수적이고, 따라서 나노크기의 수준에서 형태와 크기가 다양한 물질들을 합성하고, 그들이 갖는 독특한 특성을 찾아낸 후, 그로부터 원하는 기능을 도출해 내는 일은 무엇보다 중요하다 할 수 있겠다. 본론에서 살펴본 바와 같이, 자발적으로 자기조립하는 블록 공중합체는 모양과 크기 그리고 공간적 배열이 제어된 다양한 나노물질들을 합성, 제조할 수 있는 효과적인 반응기 혹은 주형이 될 수 있다. 블록 공중합체를 주형으로 이용하여 나노물질을 합성한 지금까지의 연구들은 주로 상분리 거동이 잘 알려진 일부 이중, 혹은 삼중 블록 공중합체들에 국한되어 이루어져 왔지만, 앞으로 고분자 정밀 중합법의 발전과 다중 블록 공중합체들의 상분리 거동이 실험과 이론을 통해 명확하게 밝혀지고 정립된다면 우리가 현재 알지 못하는 새로운 형태의 나노물질 혹은 구조체의 제작도 가능할 뿐만 아니라 이들의 분산도 혹은 공간적 배열을 조절함으로써 인류의 삶의 질 향상을 위한 핵심적인 기능성 소재를 탄생시킬 수 있으리라 전망한다.

참고문헌

1. G. Cao, *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*, Imperial College Press, 2004.
2. I. W. Hamley, *Nanotechnology*, **14**, R39 (2003).
3. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
4. W. Loh, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science: Block Copolymer Micelles*, Marcel Dekker, Inc, p 802~813 (2002).
5. T. Kwon, K. Paek, and B. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **20**, 558 (2009).
6. A. Haryono and W. H. Binder, *Small*, **2**, 600 (2006).
7. S. Förster and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **10**, 195 (1998).
8. J. F. Ciebien, R. T. Clay, B. H. Sohn, and R. E. Cohen, *New J. Chem.*, **22**, 685 (1998).
9. Y. Boontongkong and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **35**, 3647 (2002).
10. B. H. Shon and B. H. Seo, *Chem. Mater.*, **13**, 1752 (2001).
11. B. H. Shon, J. M. Choi, S. I. Yoo, S. H. Yun, W. C. Zin, J. C. Jung, M. Kanehara, T. Hirata, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6368 (2003).
12. Y.-H. La, M. P. Stoykovich, S.-M. Park, and P. F. Nealey, *Chem. Mater.*, **19**, 4538 (2007).
13. S. A. Morin, C.-C. Liu, J. A. Streifer, R. J. Hamers, P. F. Nealey, and S. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 2135 (2009).
14. M. A. Nash, J. J. Lai, A. S. Hoffman, P. Yahar, and P. S. Stayton, *Nano Letters*, **10**, 85 (2010).
15. T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, *Science*, **290**, 2126 (2000).
16. S. Xiao, X. Yang, E. W. Edwards, Y.-H. La, and P. F. Nealey, *Nanotechnology*, **16**, S324 (2005).
17. S. Park, J.-Y. Wang, B. K. Kim, and T. P. Russell, *Nano Letters*, **8**, 1667 (2008).
18. C. T. Black, *Nature Nanotechnology*, **2**, 464 (2007).
19. J. Char and J. M. Buriak, *ACS Nano*, **2**, 489 (2008).
20. J.-U. Kim, S.-H. Cha, K. Shin, J. Y. Jho, and J.-C. Lee, *Adv. Mater.*, **16**, 5 (2004).
21. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
22. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, 471 (1996).
23. C. Hinderling, Y. Keles, T. Stöckli, H. F. Knapp, T. de los Arcos, P. Oelhafen, I. Koczagin, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, R. Pugin, and H. Heinzelmann, *Adv. Mater.*, **16**, 876 (2004).
24. S. Lastella, Y. J. Jung, H. Yang, R. Vajtai, P. M. Ajayan, C. Y. Ryu, D. A. Rider, and I. Manners, *J. Chem. Mater.*, **14**, 1791 (2004).
25. R. D. Bennett, G. Y. Xiong, Z. F. Ren, and R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, **16**, 5589 (2004).
26. D. H. Lee, D. O. Shin, W. J. Lee, and S. O. Kim, *Adv. Mater.*, **20**, 2480 (2008).
27. R. A. Pai, R. Humayun, M. T. Schulberg, A. Sengupta, J.-N. Sun, and J. J. Watkins, *Science*, **303**, 507 (2004).
28. O.-H. Park, J. Y. Cheng, M. W. Hart, T. Topuria, P. M. Rice, L. E. Krupp, R. D. Miller, H. Ito, and H.-C. Kim, *Adv. Mater.*, **20**, 738 (2008).
29. C. Liang, K. Hong, G. A. Guiochon, J. W. Mays, and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5785 (2004).
30. S. Y. Yang, I. Ryu, H. Y. Kim, J. K. Kim, S. K. Jang, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **18**, 709 (2006).