블록 공중합체와 나노기술

최근 블록 공중합체를 나노기술에 응용하고자 하는 연구가 경쟁적으로 진행되고 있으며, 블록 공중합체에 관한 리뷰 논문만도 매해 수편씩 발표될 정도로 활발한 연구가 이루어지고 있다. 금번 토픽에서는 2003년도에 발표된 리뷰 논문을 소개하여 블록 공중합체의 나노기술 응용에 대하여 안내하고자 한다.

블록 공중합체는 두개 이상의 고분자가 끝이 연결된 형태로 합성된 고분자로 자발적인 상분리에 의하여 10 nm에서 100 nm 정도의 크기를 갖는 나노구조를 형성한다. 자기조립된 나노구조의 형태와 크기는 블록 공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간의 Flory-Huggins 상호작용계수 등에 의하여 결정되며, 특히 가장 간단한 형태인 AB 이중 블록 공중합체는 판상형, 자이로이드형, 원통형, 구형 등의 나노구조를 형성한다. 또한 블록 공중합체를 한 블록에만 선택적인 용매에 용해시키면 자발적으로 나노미터의 크기를 갖는 구형, 원통형 등의 마이셀을 형성한다. 즉 블록 공중합체의 나노구조는 크기뿐만 아니라 형태의 조절도 가능하며, 나노구조의 화학적 특성에 대해서도 선택이 가능하여 나노기술로 적용에 유리한 장점을 갖고 있다. 이러한 블록 공중합체를 나노기술에 응용하는 연구에 대한 결과들을 정리하여 금년에 발표된 리뷰 논문은 다음과 같다.

(1) T. P. Lodge, 'Block Copolymers: Past Sucesses and Future Challenges', *Macromol. Chem. Phys.,* **204**, 265-273 (2003).

(2) M. Lazzari and M. A. Lopez-Quintela, 'Block Copolymers as a Tool for Nanomaterial Fabrication', *Adv. Mater.,* **15**, 1583-1594 (2003).

(3) I. W. Hamley, 'Nanostructure Fabrication Using Block Copolymers', *Nanotechnology,* **14**, R39-R54 (2003).

(4) C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, 'Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns', *Polymer,* **44**, 6725-6760 (2003).

(5) I. W. Hamley, 'Nanotechnology with Soft Materials', *Angew. Chem. Int. Ed.,* **42**, 1692-1712 (2003).

(6) G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez, 'Block Copolymer-Templated Mesoporous Oxides', *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.,* **8**, 109-126 (2003).

논문 (1)은 구체적인 연구결과를 정리한 리뷰이기보다는 블록 공중합체의 장점과 극복해야 할 문제점들을 언급하여 앞으로의 연구방향에 대하여 제시한 논문이다.

논문 (2)에서는 블록 공중합체를 나노재료로 응용하는 경우와 나노템플리트로 응용하는 경우로 구분하여 정리하였다. 나노재료로 응용한 대표적인 예로 블록 공중합체가 형성한 원통형 나노구조를 선택적으로 가교시키거나, 원통형 블록 공중합체 마이셀을 이용하여 나노미터의 직경을 갖는 나노선의 제조를 소개하고 있다. 나노템플리트로 응용에 대해서는 구형 또는 원통형 블록 공중합체와 마이셀을 나노리소그라피의 마스크로 활용하여 다양한 종류의 기판에 나노패턴을 제조하는 경우와 나노멤브레인 제조를 통한 무기재료 나노패턴 형성을 소개하고 있다. 특히 Co와 같은 자성재료에 대한 나노패턴을 제조하여 제곱 인치당 테라비트 이상의 초고밀도 배열의 가능성을 설명하고 있다.

논문 (3)에서는 논문 (2)에서보다는 나노패턴 제조에 대하여 중점을 두어 블록 공중합체 박막에서의 나노구조, 특히 원통형 나노구조의 수직배향에 대한 연구와 넓은 영역에서의 나노구조를 규칙적으로 배열시킨 연구에 대하여 소개하고 있다. 또한 블록 공중합체 나노구조를 리액터로 활용하여 금속, 반도체 등의 나노입자를 제조하는 블록 공중합체의 나노리액터에 대한 연구결과가 소개되어 있으며, 나노캡슐, 광자결정, 나노

다공재료를 제조하는 방법에 대해서도 정리되어 있다.

논문 (4)는 논문 (2)와 논문 (3)보다 구체적인 연구결과들에 대하여 상세히 소개하고 있으며, ABC 삼중 블록 공중합체에 대해서도 언급되어 있다. 특히 넓은 영역에서 블록 공중합체의 나노구조를 규칙적으로 배열시키는 방법에 대하여 벌크와 박막의 경우로 구분하여 상세히 정리되어 있다.

블록 공중합체를 비롯하여 자발적으로 나노구조를 형성하는 액정, 콜로이드 등과 같은 소프트 재료를 나노기술에 응용하는 방법에 대해서는 논문 (5)에 소개되어 있는데, 자기조립의 원리를 설명하고 블록 공중합체를 응용하는 경우도 자기조립 소프트 재료의 한 예로 분류하여 설명하고 있다.

논문 (6)은 블록 공중합체의 나노구조를 이용하여 나노기공을 갖는 메조포러스 산화물의 제조에 대한 리뷰로, 인용된 참고문헌 각각에 대한 중요도가 언급되어 있다.

블록 공중합체와 무기재료를 함께 사용하여 나노하이브리드를 제조하는 연구와 블록 공중합체의 바이오기술로 응용에 대한 리뷰는 2002년도에 발표된 아래 논문 (7)에 자세히 소개되어 있으며, 블록 공중합체 마이셀을 나노기술에 응용하는 연구는 1998년도에 발표된 리뷰이기는 하지만 논문 (8)에 상세히 소개되어 있다.

(7) S. Forster and T. Plantenberg, 'Functional Structural Hierarchies from Self-Organizing Polymers', *Angew. Chem. Int. End.,* **41**, 688-714 (2002).

(8) S. Forster and M. Antonietti, 'Amphiphilic Block Copolymers in Structure-Controlled Nanomaterial Hybrids', *Adv. Mater.,* **10**, 195-217 (1998).

블록 공중합체 박막을 나노리소그라피, 나노템플리트 등에 응용이 가능하도록 나노구조를 수직으로 배향시키는 연구가 많은 연구그룹에 의해서 진행되고 있는데, 위의 리뷰 논문에는 포함되어 있지 않은 2003년도에 발표된 최근 연구결과 중 몇 가지만 간략히 소개하도록 하겠다. 일반적으로 블록 공중합체의 나노구조를 박막에서 수직으로 배향시키는 방법으로는 블록 공중합체의 각 블록에 대하여 중성적인 특성을 갖는 기질을 사용하는 방법, 전기장을 이용하는 방법, 용매 처리를 이용하는 방법, 에피탁시를 이용하는 방법 등이 발표되어 있는데 (논문 (4) 참조), 아래의 논문 (9)에서는 블록 공중합체의 한 블록에 작은 분자가 선택적으로 수소결합할 때 용매의 종류를 바꾸어 수소결합의 정도를 조절하여 원통형 나노구조를 수평 및 수직배향을 유도하였고, 이러한 배향이 박막 내에서 가역적으로 전환될 수 있음을 보였다. 또한 거친 표면을 갖는 기질 위에서 판상형 나노구조의 평행한 배향이 제한되고 수직으로 배향하게 되는 결과도 논문 (10)에서 최근 발표되었다.

(9) A. Sidorenko, I. Tokarev, S. Minko, and M. Stamm, 'Ordered Reactive Nanomembrane/Nanotemplates from Thin Films of Block Copolymer Supramolecular Assembly', *J. Am. Chem. Soc.,* **125**, 12211-12216 (2003).

(10) T. Sivaniah, Y. Hayashi, M. Iino, T. Hashimoto, and K. Fukunaga, 'Observation of Perpendicular Orientation in Symmetric Diblock Copolymer Thin Films on Rough Substrates', *Macromolecules*, **36**, 5894-5896 (2003).

블록 공중합체가 자발적으로 형성하는 나노구조를 실제적인 디바이스에 응용하기 위해서는 대면적에서 결점이 없는 규칙적인 배열이 요구된다. 대면적에서 나노구조의 완벽한 배열을 유도하기 위해서 화학적 또는 물리적 패턴이 되어있는 기질을 이용하는 방법 등이 이용되고 있는데 (논문 (4) 참조), 판상형 나노구조를 형성하는 블록 공중합체를 이용하여 수십 마이크로미터 영역에서 결점이 전혀 없이 완벽하게 배열된 나노선 패턴을 제조한 연구결과가 최근 논문 (11)에 발표되었다.

(11) S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, 'Epitaxial Self-Assembly of Block Copolymers on Lithographically Defined Nanopatterned Substrates', *Nature*, **424**, 411-414 (2003).

자기조립 개념을 바탕으로 하고 있는 상향 (Bottom-up)방식에 의해 나노구조를 구현하는 방법 중 하나인 블록 공중합체를 이용하는 방법은 리소그라피와 같은 하향 (Top-down) 방식을 보완 또는 대체할 수 있는 나노기술로 고려되어, 위에 소개된 논문 이외에도 수많은 연구결과가 발표되고 있다. 보다 상세한 내용은 위에 소개한 리뷰 논문과 그에 인용되어 있는 논문들을 직접 참고하기 바란다.

<포항공과대학교 신소재공학과 손병혁, e-mail: bhsohn@postech.ac.kr>