

나노구조 및 기능 제어가 가능한 정밀중합기술

황승상 · 백경열 · 김진백 · 이영철 · 김용석 · 이상수

1. 서론

21세기는 산업발전에서 새로운 패러다임을 요구하고 있다. 조립 기술을 바탕으로 한 완제품 위주의 산업 생산방식은 부가가치의 하락은

물론 red ocean의 치열한 경쟁 속에 있는 바, 기술 선진국들은 이미 부가가치가 크며 기술의 독점성 및 파급성이 강한 원천 소재 산업으로 비중을 옮겨가고 있다. 물론 이러한 변화를 위해서는 장기간의 투자와 큰 risk를 감수해야 하는데, 10여년의 불황에도 소재 기술의 연

황승상

1979 서울대학교 섬유공학과 (학사)
1981 서울대학교 섬유공학과 (석사)
1990 서울대학교 섬유공학과 (박사)
1993 Cornell Univ. MS&E Post-Doc.
1996 IBM Almaden Research Center Visiting Scientist
1982~ 한국과학기술연구원 하이브리드재료 연구센터 책임연구원
현재

백경열

1996 숭실대학교 섬유공학과 (학사)
1999 Kyoto University 고분자화학(석사)
2002 Kyoto University 고분자화학(박사)
2002~ University of California, Berkeley 화학과 박사후 연구원
2004~ University of California, Berkeley 화학공학과 박사후 연구원
2006 한국과학기술연구원 하이브리드재료 연구센터 선임연구원
현재

김진백

1975 서울대학교 섬유공학과(학사)
1977 KAIST 화학과(석사)
1985 Case Western Reserve University Macromolecular Science and Engineering (박사)
1980 (주)코오롱 선임연구원
1987 IBM 연구원
1988 Columbia University 연구원
1992 (주)LG화학 책임연구원
1992~ KAIST 화학과 교수
현재

이영철

1982~ University of Massachusetts at Amherst, 고분자공학 박사
1990 미국, 테네시 대학, staff
1991 미국, 오크리지 국립 연구소, staff
1991~ 한국생산기술연구원 수석연구원
현재
2003~ 국제화학무기 금지기구(OPCW), 과학자문위원회위원(SAB)
현재

김용석

1994 연세대학교 화학과(학사)
1996 포항공과대학교 신소재공학과(석사)
2001 포항공과대학교 신소재공학과(박사)
2002~ 한국화학연구원 화학소재연구단 책임연구원
현재

이상수

1990 서울대학교 공과대학 공업화학(공학사)
1992 서울대학교 대학원 공업화학(공학석사)
1995 서울대학교 대학원 공업화학(공학박사)
1995~ University of Michigan, Ann Arbor, Department of Materials Science & Engineering, Research Fellow
1997~ 한국과학기술연구원 하이브리드재료 연구센터 책임연구원
현재

황승상



백경열



김진백



이영철



김용석



이상수



Precision Polymerization for Nanosturcture and Functionality Control

한국과학기술연구원 하이브리드 재료연구센터(Seung Sang Hwang, Kyung-Youl Baek, and Sang-Soo Lee, Korea Institute of Science and Technology, Polymer Hybrids Research Center, 39-1, Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea) e-mail: sshwang@kist.re.kr

한국화학연구원 화학소재연구단(Yong Seok Kim, Advanced Materials Division, Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-606, Korea)

KAIST 화학과 (Jin Baek Kim, Department of Chemistry, KAIST, 373-1, Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea)

한국생산기술연구원(Young Chul Lee, Korea Institute of Industrial Technology, 35-3, Hongcheon-Ri, Ipchang-Myun, Seobuk-gu, Cheonan-Si, Chungnam 331-825, Korea)



그림 1. 중합기술의 발전 방향.

구개발에 지속적인 투자를 해 온 일본이 소재기술을 통하여 국가 경쟁력을 회복한 것은 이러한 패러다임의 변화를 예측하고 준비하였던 결과라고 볼 수 있다. 또 다른 측면은 생산자 중심의 대량생산형 범용재료에서 수요자 중심의 다품종의 주문형 재료로의 전환인데, 고분자 소재는 이러한 변화에 유연하게 대응할 수 있는 기술적/기능적 특성을 가지고 있다.

고분자 소재는 다양한 산업분야로의 확산성을 가지고 있는 기초산업 분야로서 석유화학산업으로부터 비롯된다. 석유화학산업은 1970년대부터 추진되었던 중화학공업 육성 정책의 중심으로 2만불 시대를 견인한 기간산업이며 2004년 기준으로 우리나라는 세계 5위의 생산능력을 가지고 있으며, 생산액 및 수출액에 있어서 전체 제조업 중 7-8%의 비중을 가지고 있다. 고분자 소재의 전후방 효과까지 포함한 화학산업 전체로는 2003년 기준 GDP(724조원)의 7%, 제조업 생산액(672조원)의 26%, 수출(232조원)의 23%, 제조업 법인세(11조원)의 25%를 차지하고 있는 주력산업이다. 성숙기에 접어든 국내 고분자 산업은 미국/일본 등 선진국과는 기술에서 중국/중동이라는 후발주자로부터는 가격에서 경쟁력을 잃어가고 있는 바, 이의 극복을 위한 제2의 도약이 필요한 시점이다.

“나노구조 및 기능 제어가 가능한 정밀중합” 기술은 기존 고분자 소재의 성능한계를 극복함은 물론 복합기능의 설계를 통하여 미래 신산업이 요구하는 능동기능의 지능형 소재를 구현할 수 있다(그림 1). 석유화학 원료로부터 고분자 재료를 제조하는 중합기술의 초기 단계는 범용고분자 생산기술이다. 비록 선진국으로부터 도입한 기술이기는 하지만 현재까지 우리나라는 폴리에틸렌으로 대표되는 범용고분자의 생산기술에 있어서 세계적인 경쟁력을 보유하고 있다. 제2세대는 엔지니어링 플라스틱의 생산기술이고 나아가 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 생산의 제3세대 기술로 이어진다. 제4세대 기술은 현재 개념이 완성되고 있는 단계로 단순히 화학성분을 조절하는 것이 아니라 나노구조 및 기능성 제어를 포함하는 것으로써 기존 개념을 초월하는 신기술이다. 국내의 기술 수준을 보면 제2세대를 확보하고 있는 상태이지만 독자적으로 개발하지 않았기 때문에 응용력에서 제한이 따르고 있는 실정이다. 또한, 진입 초기인 제3세대 기술 역시 선진국으로부터 지나간 기술을 수입하여 적용하는 수준이기 때문에 해당 기술로

부터 생산되는 소재의 경쟁력이 높지 않은 문제점을 가지고 있다. 우리는 선진국도 시작단계에 있는 제4세대 중합기술에 주목하였다. 나노기반의 정밀중합 기술은 현 소재의 한계를 극복할 수 있으며 여러 분야로 파급이 큰 나노소재의 제조 기술이지만 아직 주도적인 연구개발 집단이 없으며 국내 연구 집단의 경쟁력도 선진국에 비하여 대등한 수준이기 때문이다. 성공의 결과로 얻어지는 소재원천기술은 당연히 세계 경쟁력을 가질 수 있으며 우리나라의 미래 성장 동력을 견인할 수 있을 것이다.

2. 사업단의 구성

“나노구조 및 기능 제어가 가능한 정밀중합”은 고분자의 분자구조, 화학적 조성 및 고차구조 제어를 통하여 물리적 성질 및 기능을 설계하는 기술로 정의된다(그림 2). 기존 중합기술로는 구현하기 어려웠던 정밀한 분자구조를 효율적으로 제어하며 1차원적 분자구조를 넘어서 3차원적 구조를 가지는 고분자를 합성할 수 있는 기술이다. 또한, 부가형 외에 축합형 단량체까지 포함하며 고차구조와 기능성 형상 제어 구조를 통하여 다기능성의 부여가 가능하다. 개발되는 소재는 여러 분야에 응용이 가능한데, 나노소재 기술은 단순히 물질에 대한 크기에 의해 정의되기보다는 ‘중래의 기술과는 지배법칙 및 발상이 다른 혁신기술’이라는 관점에서 매우 중요하다. 미국의 경우에도 나노기술 분야는 가장 중요한 전략적 과학기술 분야가 될 것으로 예상하고 있으며, 이를 통해 소재의 제조, 의약, 국방, 에너지, 운송, 통신, 컴퓨터, 그리고 생명산업 등 전반적인 분야에서 현재의 마이크로기술을 대체할 것으로 예상하고 있다. 나노기술은 미래에 대한 새로운 경제 환경 변화흐름에 맞추어 새로운 성장엔진을 발굴하고 산업구조를 재편하는 데 있어 필수적인 원천기술이 될 것이다.

국내에서는 지식경제부의 소재원천기술개발 프로그램을 통하여 사업단의 형태로 관련기술의 개발이 진행되고 있다. 2007년 6월에 출범한 기술 개발 사업단은 한국과학기술연구원을 총괄주관기관으로 하여 6개의 세부과제로 구성되어 있으며 총 14개 연구팀으로 대학 및 출연연구소가 과제에 참여하고 있다. 각 분야에서 경쟁력을 가지고 있는

고분자의 분자구조, 화학적 조성 및 고차 구조 제어를 통한 물성 및 기능 설계 기술

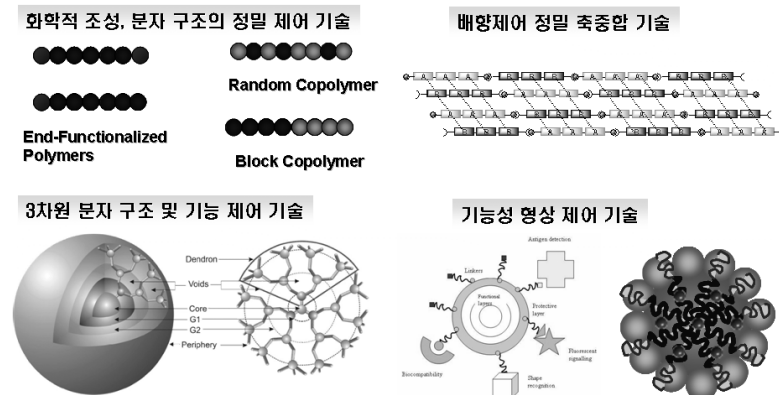


그림 2. 나노구조 및 기능 제어가 가능한 정밀중합 기술.

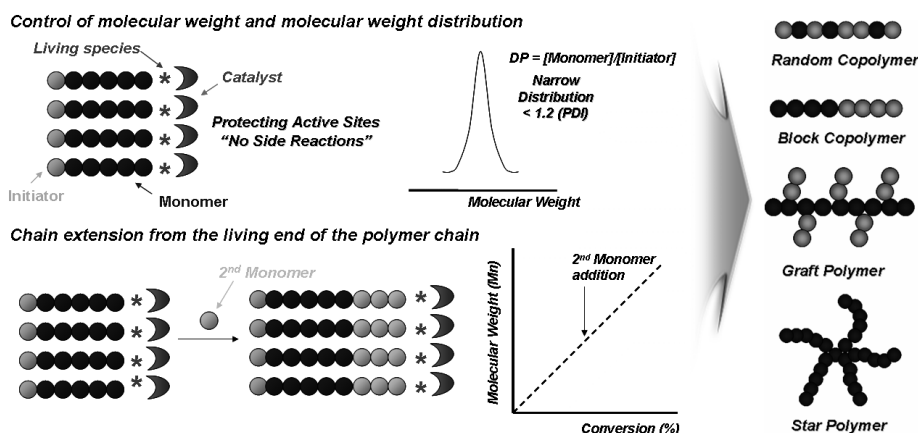


그림 3. 리빙 라디칼 중합법에 의한 분자량 및 분자량 분포의 제어와 이를 통한 화학적 조성 및 구조가 제어된 고분자의 합성.

연구팀들로 구성되어 있으며 특히 제 1 세부과제의 위탁기관인 교토대학교는 리빙 중합기술의 축매 분야에서 독보적인 능력을 보유하고 있기 때문에 고효율 리빙 중합기술을 개발하는 데에 중요한 요소기술을 제공할 수 있을 것이다. 제1세부과제는 현 리빙중합의 문제인 효율의 향상을 획기적으로 향상시키고자 하며 나노정밀중합체의 응용대상의 하나로써 차세대 반도체의 나노패터닝에 적용하는 기술을 개발하고자 한다. 제2세부과제는 고분자를 3차원으로 정밀하게 제어하는 기술을 개발하고 있으며 유기소재기반 디스플레이의 발광소재로서 적용이 예상된다. 제3세부과제는 현재까지는 불가능한 축합중합을 리빙화시키는 기술을 개발하여 플렉시블 기관용 내열필름소재의 제조에 적용하고자 한다. 제4세부과제는 정밀 입자화 중합기술로 여러 가지 기능성 입자를 다단계로 도입하여 감지하고 반응하는 지능형 소재를 개발하여 전자부품의 소재로 적용할 예정이다.

3. 전이금속에 의한 고효율 리빙 라디칼 중합 기술

정밀 중합법의 하나로써 리빙 중합법은 1956년 Michael Szwarc에 의해 스티렌 단량체를 리빙 음이온 중합하면 고분자의 분자량 분포 및 분자량을 정밀하게 제어할 수 있다고 발표한 후,¹ 다양한 종류의 단량체를 사용한 정밀 부가중합 시스템이 개발되어 왔으며, 1980년 초

반에 리빙 양이온 중합, 1990년대 중반에는 리빙 라디칼 중합법이 개발되어, 현재에는 기존의 중합법으로 해결되지 않았던 고분자의 화학적 조성, 구조 등을 어느정도 정밀하게 제어할 수 있게 되었다.²

그 중에서도 가장 최근에 개발되어진 리빙 라디칼 중합법은 기존의 리빙 음이온 중합법과 리빙 양이온 중합법과 달리 기존의 자유 라디칼 중합법이 갖고 있는 다양한 장점을 그대로 적용할 수 있기 때문에 현재 가장 활발히 연구되어지고 있는 분야이다.

리빙 라디칼 중합법은 통상의 라디칼 중합에서 보이는 이동반응 및 정지반응이 거의 없이 개시반응과 성장반응만으로 이루어져 있으며, 또한 개시반응이 성장반응에 비해 매우 빠른 속도로 진행되기 때문에 고분자 체인이 균일하게 성장하여 분자량이 일정하며 분자량 분포가 제어된 고분자가 얻어지게 되며, 분자량은 개시제와 단량체 초기농도 비와 중합수율에 의해서 정해지게 된다. 또한, 이동반응, 정지반응이 적기 때문에 중합이 완결된 상태에서도 고분자 말단인 라디칼 성장종이 살아있어 (livingness) 새로운 종류의 단량체를 첨가하였을 경우, 다시 중합이 시작되어 두 가지 이상의 고분자로 이루어진 블록공중합체의 합성이란지 말단에 기능성기가 도입된 고분자 등 구조와 조성이 제어된 고분자의 합성이 가능하다. 또한, 개시제의 설계 및 중합방법에 따라서 말단 기능성 고분자와 삼차원 구조의 고분자의 정밀합성 역시 가능하다(그림 3).

상기에서 서술한 바와 같이 리빙 라디칼 중합을 실현하기 위해서는

반응성이 높은 라디칼 성장종이 일으키는 부반응에 의한 정지반응을 효과적으로 제어해야 할 필요성이 있다. 이를 위하여 **그림 4**와 같이 라디칼 활성 종(active species, $\sim C^*$)을 보다 안정한 공유결합 종(dormant species, $\sim C-X$)으로 빠르고 가역적으로 변환시킬 수 있는 시스템을 구축해야 한다. 즉, 대부분의 중합시간에서 고분자의 말단이 중합이 일어나지 않는 공유결합 종을 형성하고 있다가 물리적 또는 화학적 외부 자극에 의해 순간적으로 활성종을 형성시켜 단량체와 반응을 한 뒤(중합) 다시 안정한 공유결합 종을 형성시킴으로써 전체적으로 부반응을 일으키는 라디칼 활성종의 농도를 감소시켜 중합을 제어할 수가 있다.

라디칼 활성 종 또는 안정한 공유결합 종에 따라 다양한 종류의 리빙 라디칼 중합 시스템이 가능한데, 대표적으로 nitroxide에 의한 리빙 라디칼 중합(NMRP, nitroxide mediated radical polymerization)은 TEMPO의 열에 의한 가역적 반응에 의해 활성화되며, 전이금속에 의한 리빙 라디칼 중합 또는 원자이동 라디칼중합(ATRP, atom transfer radical polymerization)이라 불리는 리빙중합은 성장말단의 탄소-할로젠 결합이 전이금속에 의해 활성화된다. RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer) 중합은 말단이 라디칼의 공격을 받아 말단기가 이동하는 방식으로 성장 라디칼을 생성한다. 이 세 가지 종류의 리빙 라디칼 중합방식이 현재 가장 많이 사용되어지고 있으며, 특히 전이금속에 의한 리빙 라디칼 중합의 경우, 비교적 간단한 중합 시스템의 설계와 제어 가능한 단량체의 종류가 많아 현재 가장 활발히 연구되어지고 있는 중합법이다(**그림 5**).³

전이금속을 사용한 리빙 라디칼 중합은 알킬 할라이드 계열(R-X)

의 개시제와 전이금속(M^n), 비닐 단량체($CH_2=CR_1R_2$)로 구성되어져 있으며, 전이금속이 일전자 산화반응을 통하여 개시제에 전자를 하나 줌으로써 개시제로부터 할로젠을 제거, 산화된 상태($M^{n+1}-X$)로 되면서 동시에 개시제의 말단에 라디칼(R^*)을 생성시켜, 이 생성 라디칼이 단량체와 반응함으로써 중합 중간체인 $[R-(CH_2-CR_1R_2)_n^*]$ 을 형성시킨다. 이 라디칼 말단을 갖는 중간 중합체는 다시 매우 빠르게 산화된 상태의 전이금속과 반응하여 말단에 할로젠을 갖는 반응 중간체 $[R-(CH_2-CR_1R_2)_n-X]$ 를 형성하며 전이금속은 환원된 상태(M^n)로 돌아오며, 이러한 전이금속의 산화·환원과정이 가역적으로 매우 빠르게 진행됨으로써 라디칼의 농도를 감소시켜 중합이 제어되게 한다. 여기서, 개시반응이 빠르게 일어날 수 있도록 중합 시스템을 설계함으로써(적절한 R-X와 M^n , $CH_2=CR_1R_2$ 의 조합), 분자량과 분자량 분포가 제어된 고분자를 합성할 수 있게 된다(**그림 6**).

3.1 루테튬(Ru) 촉매 시스템

1995년 일본의 Sawamoto 그룹이 $RuCl_2(PPh)_3$ 와 $Al(Oi-Pr)_3$ 으로 이루어진 촉매 시스템을 사용하여 MMA 단량체를 $CHCl_2COPh$ 개시제와 함께 80 °C에서 중합한 결과, 분자량 분포 1.1 이하의 PMMA 고분자의 합성에 성공을 함으로써 처음으로 전이금속을 사용한 리빙 라디칼 중합이 시작되게 되었다.⁴ 이후 Ru를 촉매로 사용한 시스템은 Sawamoto 그룹을 중심으로 하여 꾸준히 발전하여 **그림 7**에서와 같은 $RuCl_2(PPh)_3$ 의 배위자를 -Cl에서 -H로 바꾼 촉매의² 경우 중합 활성이 매우 높아서 30 °C와 같은 낮은 중합온도에서도 분자량 분포 1.2 이하의 고분자가 합성가능하며,⁵ 배위자에 촉매 3과 같은 친수성의 $-SO_3Na$ 기를 도입할 경우 2-hydroxy ethyl methacrylate (HEMA)

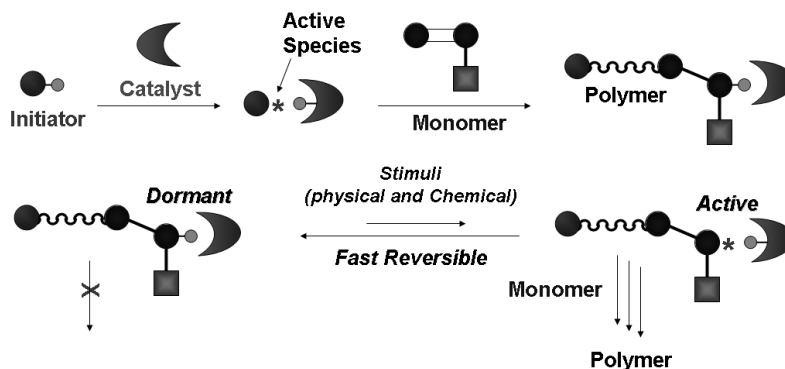


그림 4. 리빙 라디칼 중합법의 기본원리.

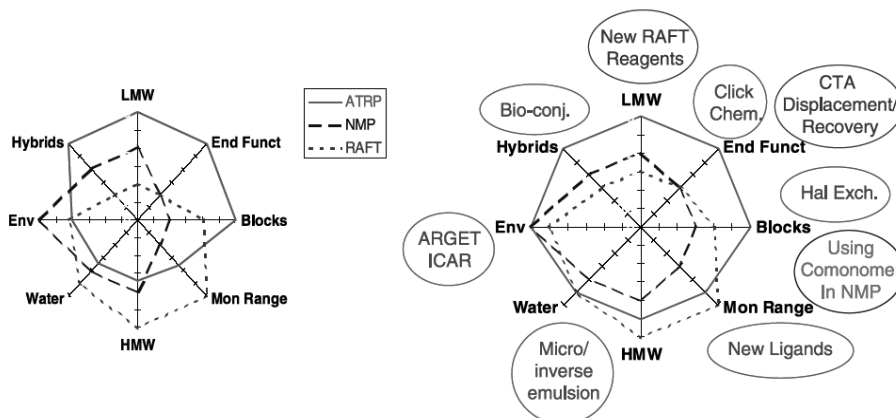


그림 5. NMRP(NMP), RAFT, ATRP 리빙 라디칼 중합법의 장단점 비교.³

와 같은 친수성 단량체를 -OH 그룹의 보호 없이 친수성 용매 내에서 직접 중합 제어에 가능하다. 특히 이 촉매를 사용하여 MMA와 같은 소수성 단량체를 중합할 경우, 중합 후 소수성의 고분자가 침전하여 손쉽게 촉매를 제거할 수 있으므로 고순도의 PMMA의 합성이 가능하다.⁶ 배위자에 cyclopentadiene 환 (Cp)를 도입한 촉매 4-6 역시 리빙 라디칼 중합에 효과적인 중합 촉매로써⁷ 촉매 5의 경우, Al(OiPr)₃과 같은 첨가제 없이 중합제어가 가능하며 dibutyl amine과 같은 첨가제를 사용할 경우, 단시간 내에 중합제어가 가능하다(5시간, 중합률 > 90%). 또한, 촉매 6과 같이 Cp 환 대신 전자공유성의 pentamethylcyclopentadiene(Cp*)기를 도입한 경우는 methacrylate 단량체뿐만 아니라 acrylate, 스티렌과 같은 단량체까지 동일 촉매로 중합제어가 가능하다. 중합의 기속에 영향을 주는 아민 첨가제를 직접 배위자로 사용한 촉매 8의 경우, 대응하는 촉매 6에 아민 첨가제를 따로 첨가하는 방식 보다 빠른 중합속도로 분자량 분포가 제어된 고분자가 얻어지며, 또한 grubbs 촉매로 알려진 촉매 11의 경우도, MMA와 스티렌의 중합제어가 가능하여 (PDI < 1.2), 개환 metathesis 중합(ROMP)뿐만

아니라 리빙 라디칼 중합에서도 유효한 것을 알 수 있었다.

상기에서 서술한 바와 같이 전이금속에 의한 리빙 라디칼 중합은 전이금속의 일 전자 산화반응에 의하여 시작하므로, 촉매를 설계할 때 산화환원 전위를 낮게 할수록 보다 용이하게 말단의 dormant종을 쉽게 활성화시킬 수 있으며 이는 촉매 4-6의 CV에 의한 산화환원 전위를 측정된 결과를 통하여 실험적으로도 증명되어 산화환원 전위는 4 > 5 > 6 순으로 감소하나 중합 활성도는 6 > 5 > 4 순으로 증가함으로써 산화환원 전위가 촉매 설계에 중요한 요인임을 확인하였다. 그러나, 중합활성도는 배위자의 입체적 장애, 그리고 첨가제에 따라 달라질 수 있으므로, 이 모든 것을 종합하여 중합촉매를 설계한다면 보다 적은 양의 촉매로써 다양한 종류의 단량체를 단시간에 중합이 가능하리라 기대되어진다.

3.2 구리(Cu) 촉매 시스템

CuBr, CuCl와 같은 1가의 구리 촉매의 경우, 아민 배위자와 혼합하여 상기에서 언급한 일 전자 산화반응에 의한 리빙 라디칼 중합에 유효한 것을 CuBr와 bipyridine 촉매 시스템을 사용한 스티렌의 중합을 통하여 미국의 Matyjaszewski 그룹에 의해서 루테튬 촉매가 발표된 비슷한 시기(1995)에 발표하였다. 이후, 구리 1가 금속촉매에 적합한 **그림 8**과 같은 피리딘, 아민, 이민과 같은 다양한 종류의 질소를 포함한 다좌 배위자가 개발되어져 스티렌뿐만 아니라 MMA, MA, acrylonitrile, acrylamide 등 다양한 종류의 단량체가 이 시스템에 의해서 중합제어가 가능하게 되었으며, 비교적 가격이 저렴하고 손쉽게 구입할 수 있는 촉매 시스템으로 인하여 현재 전이금속을 사용한 리빙 라디칼 중합에 있어서 가장 많이 이용되는 중합시스템의 하나이다.

일반적으로 무치환 피리딘을 사용할 경우, 촉매 시스템의 용해도가 나빠져 불균일계로 중합이 진행되는 반면, 피리딘에 노닐기와 같은 알킬기를 도입한 균일계의 촉매 시스템의 경우 스티렌, MA의 리빙 라디칼 중합이 더욱 효과적으로 진행되어 얻어진 고분자의 분자량과 분자량 분포 제어가 불균일계 보다 더욱 정밀하게 제어됨을 알 수 있으며, 일반적으로 14와 같이 아민의 수가 많은 다좌 배위자 일수록 활성이 높아지는 것으로 알려져 있다. Cu 촉매 시스템에 대해서는 많은 총설이 있으므로 여기에서는 구체적으로 다루지 않기로 한다.

3.3 그 외의 촉매 시스템

위에서 언급한 Ru, Cu 촉매가 현재 가장 연구가 활발히 진행되고 있는 촉매로서 이외의 리빙 라디칼 중합에 효과가 있는 촉매에 대해 살펴보기로 한다. 먼저 루테튬과 같이 8족에 있는 철(Fe)의 경우, 비교적 가격이 저렴하여 개발될 경우 Cu 촉매와 같이 파급효과가 클 것으로 예상되어진다. **그림 9**에서 Ru 촉매 1과 비슷한 구조의 Fe 촉매 16은 첨가물 없이 Ru 촉매 1 보다도 빠른 속도로 MMA의 리빙중합이 가능하며,⁹ Cp 환이 배위자인 촉매 17은 요소 개시제와 함께 acrylate와 스티렌의 중합제어가 가능하다.¹⁰ 또한, 촉매 18과 같은 1가의 이핵 금속 착물은 촉매 17과 같은 2가의 단핵 금속착물에 비해 중합활성이 높아 중합속도가 빠르며, 적절한 개시제와 함께 스티렌, acrylate, acrylamide와 같은 단량체의 중합제어에 효과적이며, 또한 vinyl acetate와 같은 공

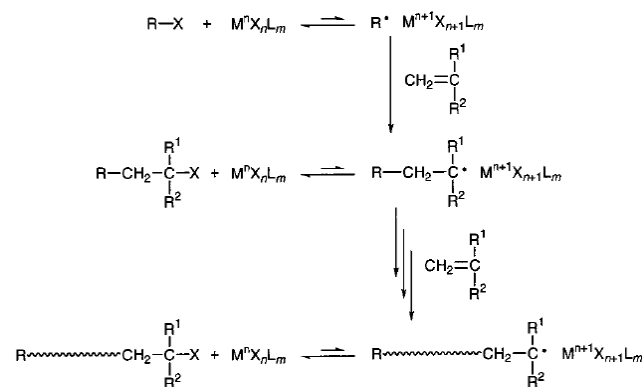


그림 6. 전이금속을 사용한 리빙 라디칼 중합법의 중합기구.

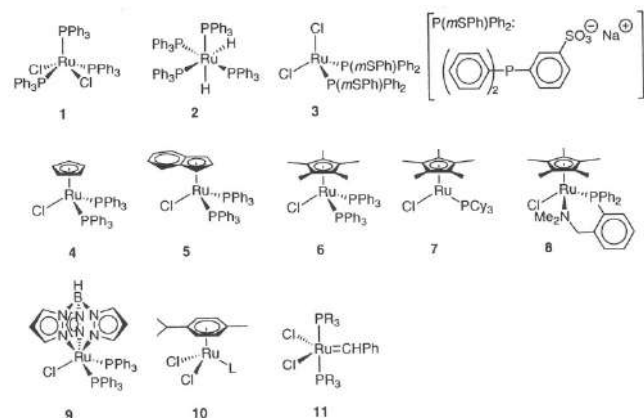


그림 7. 리빙 라디칼 중합에 유효한 다양한 종류의 루테튬(Ru) 전이금속 촉매.⁸

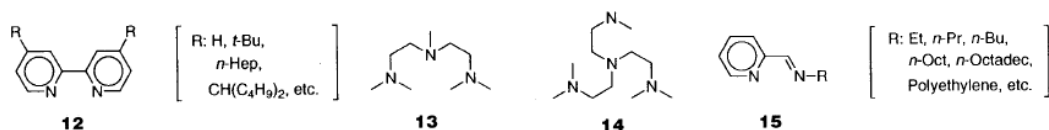


그림 8. 리빙 라디칼 중합을 위한 구리 1가(CuBr 또는 CuCl) 촉매에 유효한 질소 다좌 배위자.

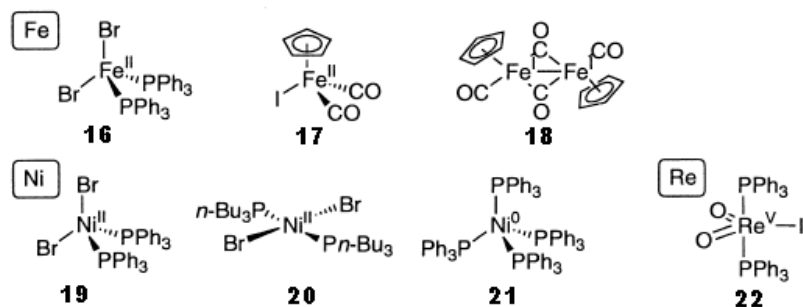


그림 9. 리빙 라디칼 중합에 효과가 있는 다양한 종류의 전이금속 촉매.

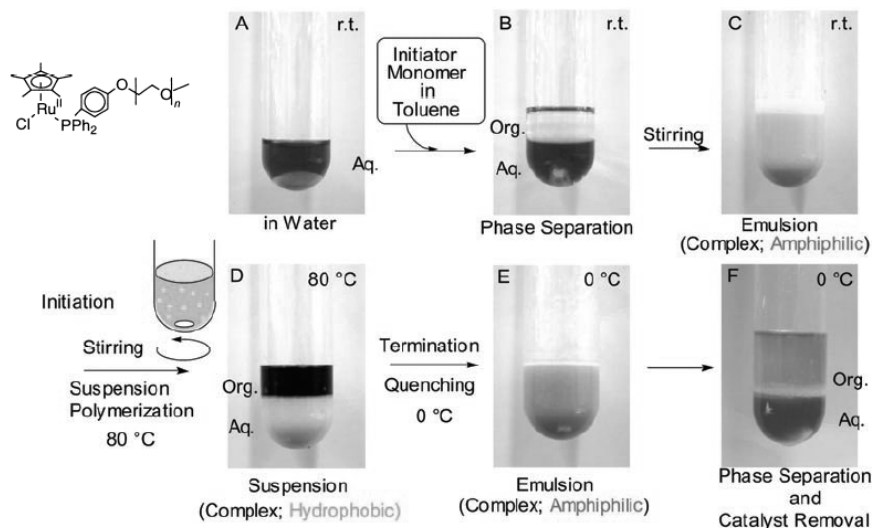


그림 10. 배위자에 PEG를 갖는 Ru 촉매를 이용한 MMA의 중합 후 금속촉매의 제거.

역구조를 갖고 있지 않은 단량체에 대해서도 중합제어가 가능하다.¹¹ 19-21의 니켈(Ni)의 경우에도 리빙 라디칼 중합에 유효한 촉매로서, 특히 촉매 21의 경우 다른 것에 비해 열적으로 안정하여 비교적 넓은 범위의 중합온도(60~120 °C)에서 MMA, MA, *n*-BA와 같은 단량체의 중합이 가능하며, 중합온도 120 °C의 경우, 중합시간 2.5시간 만에 중합률이 90%에 도달하여 중합속도의 가속이 가능하다.¹² 전주기 전이금속인 레늄(Re)으로 구성된 촉매의²² 경우 리빙 라디칼 중합에 유효하여 30~120 °C 중합온도 범위에서 Al(Oi-Pr)₃ 첨가제와 요소 개시제와 함께 스티렌 또는 스티렌 유도체 단량체의 중합제어가 가능하다.

3.4 금속촉매의 제거를 위한 효율적 중합 시스템

전이금속을 사용한 리빙 라디칼 중합법은 비교적 간단한 중합시스템에서 다양한 종류의 단량체의 중합제어가 가능한 장점에도 불구하고, 전이금속을 사용함으로써 중합 후에 이의 제거 및 촉매 재활용 등 실용화에 있어 문제점이 지적되고 있다. 보통 통상적인 고분자의 침전법, 흡착제 및 컬럼 등을 통한 정제법을 통해서 전이금속을 완전히 제거하기 힘들기 때문에 이를 위한 효과적인 촉매 제거방법의 개발이 이 중합법의 상용화에 있어 매우 중요한 요소이다. 이를 위한 노력으로써 첫째로 전이금속의 배위자에 분리를 위한 다양한 기능성 그룹을 도입하여 중합 후에 고분자와 분리하는 방법과 두 번째로 효율적인 전이금속 촉매 시스템을 설계하여 원천적으로 극소량의 금속 촉매를 사용하는 방법이다. 전자의 방법으로는 이미 그림 7의 촉매 3을 통하여 설명하였으며, 이외에도 phosphine 배위자에 폴리에틸렌글리콜(PEG)의 올리고머를 도

입한 Ru 촉매 6을 사용하여 물에 녹인 후, 단량체와 개시제를 유기용매에 녹인 용액과 혼합 각반하면 중합용액은 PEG의 양친매성 성질로 인하여 그림 10에서와 같이 emulsion상태로 존재하며, 여기서 온도를 올리면, PEG가 소수성으로 변하여 suspension중합을 시작하게 된다. 최종적으로, 중합 종결을 위해서 온도를 내리면 PEG가 다시 양친매성 성질로 돌아와 emulsion상태로 되며 여기에 메탄올을 약간 집어 넣어 emulsion상태를 제거하면 촉매는 수용액 쪽으로, 합성된 고분자는 유기용매 쪽으로 이동하여 궁극적으로 고순도의 고분자를 얻을 수 있게 된다.¹³ 이외에도 금속촉매 배위자에 불용의 가교고분자 또는 실리카 입자를 담지시켜 불균일 상태로써 중합을 한 뒤, 중합 후 불용의 금속 담지 촉매를 필터에 의해 제거함으로써 고순도의 고분자를 얻는 방법이 있으나 촉매가 불용의 담지체에 존재함으로써 단량체의 확산의 어려움과 불균일계 중합시스템으로 인하여 합성되어진 고분자는 담지시키지 않은 균일 촉매 시스템에 비하여 분자량 분포가 넓어짐을 알 수 있었다. 후자의 금속 촉매의 양을 줄이는 경우는 주로 Ru 촉매와 Cu 촉매를 중심으로 연구가 진행되어 Ru 촉매의 경우, 촉매 5와 아민 첨가제를 사용하여, 촉매의 양이 25 ppm 이하의 극소량에서도 중합제어가 가능하다.

4. 블록공중합체 분자조립제어를 통한 나노패턴링 기술

분자조립 나노구조를 형성하는 가장 대표적인 고분자 소재로서 블록

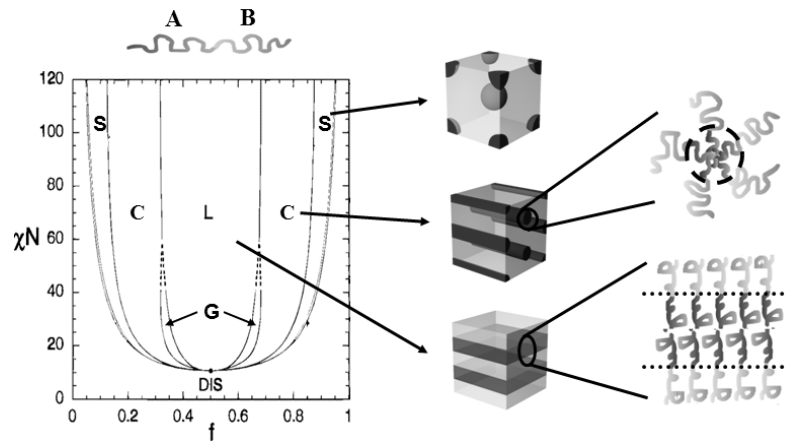


그림 11. 블록공중합체의 형태학 변화.

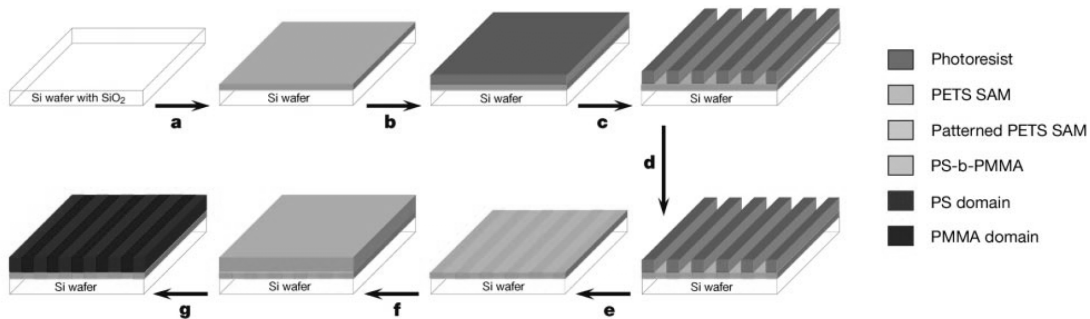


그림 12. 에피택시 분자조립법의 개략적인 공정단계.

공중합체(block copolymer)는 화학적으로 서로 다른 고분자 블록들이 공유결합을 통해 연결되어 있는 분자구조를 가지고 있다. 그로 인해, 블록공중합체는 5~50 nm 수준의 규칙성을 가지는 구(sphere), 실린더(cylinder), 라멜라(lamella) 등의 다양한 나노구조들을 형성할 수 있으며(그림 11), 열역학적으로 안정하고, 나노구조의 크기와 물성을 합성 단계에서 디자인할 수 있다. 또한, 병렬식 공정으로 나노구조를 대면적에서 빠르게 구현할 수 있으며, 블록공중합체 주형을 이용하여 무기, 유기 나노구조 박막 형성 후 주형의 제거가 쉬운 나노와이어,^{13,14} 양자점,^{15,16} 자기저장매체,¹⁷ 비휘발성메모리¹⁸ 등 IT, BT, ET 분야에서 다양한 차세대 소자제작을 위한 나노패턴 제작기술로 집중적인 연구가 진행되고 있다.

4.1 에피택시 분자조립(Epitaxial Self-Assembly)에 의한 나노패턴화

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 이용하여 나노구조를 조절하는 나노패턴 제작방법이다.

그림 12는 에피택시 분자조립법의 개략적인 공정단계를 보여주고 있다. 그림 12에서 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 나노구조를 일체의 결함 없이 배열 및 배향할 수 있도록 유도하는 것이다.

또한, 에피택시 분자조립법은 단순한 직선 형태의 패턴 위에서 뿐만 아니라 다양한 비정형적 형태의 패턴 위에서도 블록공중합체 라멜라 나노구조의 정렬을 가능하게 한다.²² 이것은 블록공중합체의 각 고분자 블록과 동일한 성분의 호모폴리머를 섞은 혼합물을 사용할 때, 호모폴리머가 자발적으로 블록공중합체 라멜라 중심으로 이동하기 때문에 가능한 것이다. 그로 인해, 블록공중합체 라멜라 구조가 상대적으로 넓은 범위에서 결함 없이 생성될 수 있고, 그림 13과 같이 꺾인 부분에서도 결함이 거의 생기지 않는 나노구조를 제작할 수 있는 것이다.

이러한 결과는 기존의 패턴제작공정에서 사용되고 있는 패턴의 형태가 에피택시 분자조립으로 나노패턴으로 재현 가능함을 보여주는 중요한 결과이다.

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.²³ 이 연구에서는 그림 14에서 보여주는 바와 같이 실린더 형태의 나노구조를 형성하는 비대칭의 PS-*b*-PMMA 블록공중합체를 사용하여 벌크(bulk) 상태에서의 주기($L_0=45$ nm)와 일치하지 않는 주기($L_s=100$ nm)의 패턴 위에서 선(line) 들과 나노닷(nanodot) 들의 배열이 교대로 나타나는 새로운 나노구조를 형성하였다.

결함이 존재하지 않고 잘 정렬된 나노닷 배열은 블록공중합체 박막 두께를 40 nm에서 20 nm로 줄었을 때 형성되었고, 이 때 이웃한 두 나노닷들의 거리는 L_0 와 일치하는 45 nm였다. 또한, 박막의 두께가 40 nm일 때 나타났었던 기판에 평행한 결함들은 더 이상 보이지 않

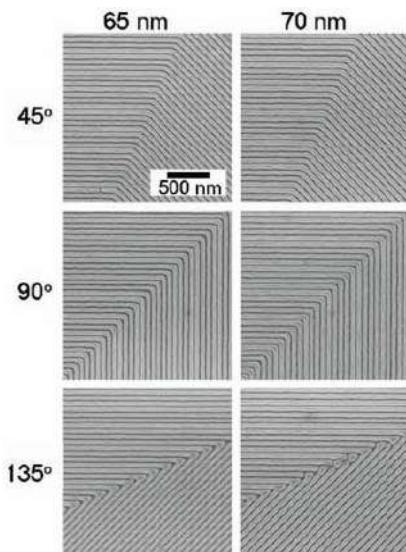


그림 13. PS-*b*-PMMA/PS/PMMA 삼원 블렌드에서의 angled lamellae SEM 사진.

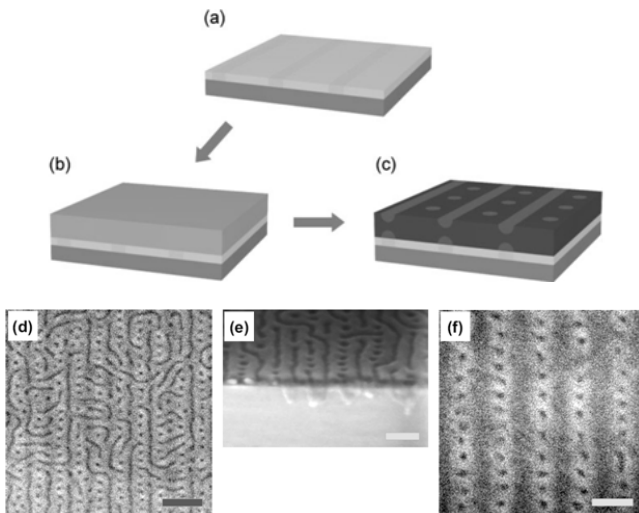


그림 14. (a), (b), (c) 블록공중합체 박막에서 나노구조를 직접 분자조립하는 공정, (d) 블록공중합체 나노구조의 윗면 패턴, (e) 블록공중합체 나노구조의 단면 패턴($L_s=100$ nm, $D=40$ nm). (f) 결점이 없는 복잡한 구조의 분자조립 형태($L_s=100$ nm, $D=20$ nm).

았다. 그 이유는 두께가 40 nm일 때는 선들과 나노닷들의 구조가 같은 자유에너지를 가지고 있어서 혼재된 구조를 보이고, 20 nm일 경우에는 중성인 지역에 수직인 실린더들을 형성하여 에너지를 경감시켰기 때문이라고 보고하였다.

본 절에서 언급한 바와 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.

4.2 그라포에피택시(Graphoepitaxy)에 의한 나노패턴화

그라포에피택시는 전통적인 광식각 공정과 에칭 또는 증착공정을 사용하여 기질(substrate) 표면에 마이크로미터 수준의 구조적(topo-graphical) 패턴을 만들고, 제작된 구조적 패턴 위에 블록공중합체 박

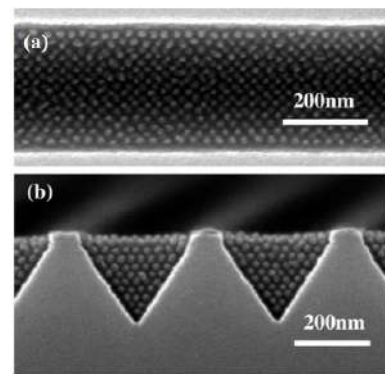


그림 15. V자형 구조에서 PS-PFS 필름의 SEM 사진. (a) 구 형태의 나노구조, (b) 단면.

막을 형성하여 long-range order를 가지는 수~수십 나노미터 크기의 나노패턴을 제작하는 방식을 의미한다.

이 방식은 마이크로 단위의 비교적 큰 패턴을 사용하여 손쉽게 수~수십 나노미터 수준의 블록공중합체 나노패턴을 제어할 수 있어 분자조립 나노구조 제어를 위한 대표적인 연구방식 중의 하나로 손꼽히고 있다.

최근 C. A. Ross와 E. L. Thomas 연구 그룹은 U자형 구조적 패턴에 PS-*b*-PFS(polystyrene-*block*-polyferrocenyldimethylsilane) 블록공중합체 박막을 형성하여 구(sphere) 나노구조를 2차원적으로 결함 없이 배열시킬 수 있음을 보고하였다.¹⁹

그라포에피택시는 2차원 형태의 나노패턴 제작뿐만 아니라 3차원적 나노구조의 배열도 형성할 수 있다. C. A. Ross 연구 그룹은 V자형 구조적 패턴에 블록공중합체의 구 나노구조를 3차원적으로 정렬시키면, 아무런 제약조건이 없는 bulk에서 통상 형성되는 bcc 구조가 아닌 fcc 구조가 형성될 뿐 아니라 나노구조의 특성거리와 필름의 두께와의 관계에 따라서 최외각 표면층에서 형성되는 sphere 크기 및 배열구조가 변화하는 현상을 보고하였다.²⁰

그림 15는 실제로 V자형 구조패턴에 형성된 구(sphere) 형태의 나노구조로 (a)에서 보여주는 것처럼 아래층들의 fcc 구조와 epitaxy 관계를 유지하는 square symmetry를 가지고, (b)의 단면 사진에서 보듯이 구들은 구조적 나노패턴의 두께에 관계없이 fcc 정렬을 하는 것을 보여준다. 이런 현상은 그림에서 graphoepitaxy로 monolayer의 구(sphere) 나노구조를 정렬시킬 경우 항상 closepacked hexagonal arrangement를 하는 경우와 달리 V자형 구조적 나노패턴에서 정렬시킬 경우 최상층은 square symmetry를 가지는 것을 알 수 있다.

그라포에피택시를 사용하여 실린더 형태의 블록공중합체 나노구조를 제어한 연구 결과는 IBM의 C. T. Black 그룹에 의해 보고되었다. C. T. Black 연구팀은 **그림 16**에서 보여주는 바와 같이 광식각 공정을 사용하여 선폭 200 nm의 직사각형 형태를 가지는 U자형 구조적 패턴을 제조한 후, 이를 사용하여 40 nm의 주기를 가지는 PS-*b*-PMMA(polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate)) 블록공중합체 실린더 나노구조를 수평배향과 수직배향이 가능함을 보여주었다.²¹ 실린더 나노구조는 패턴의 폭과 블록공중합체의 두께 및 열처리 시간에 영향을 받으며, PS와 PMMA에 대하여 중성의 특성을 가지는 PS-*r*-PMMA 유기단분자층을 패턴과 블록공중합체 사이에 형성해 주는 지 여부에 따라 수직 또는 수평 배향이 된다는 것을 보여주었다. 이러

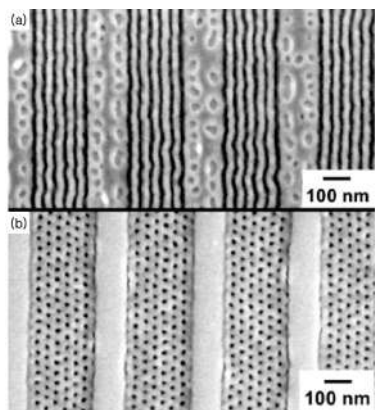


그림 16. (a) Surface parallel and (b) surface perpendicular cylindrical nanostructure controlled by lithographically patterned array of 0.2 μm lines.

한 방식으로 최종 구현된 실린더 나노구조는 트랜지스터 게이트와 같은 개별 소자의 나노구조를 제조하는 나노패턴으로 적용될 것으로 기대된다.

4.3 다양한 나노소재에 적용 가능한 블록공중합체 나노구조 그리피

앞 절에서 언급한 바와 같이 블록공중합체 나노구조를 실제 나노패턴 제작공정에 적용하기 위해서는 분자조립 도메인의 방향제어가 매우 중요하다. 특히, 라멜라나 실린더와 같이 이방성을 가지는 나노구조는 기질에 수직인 도메인의 배향이 요구되고 있다. 하지만, 일반적인 기질위에서 라멜라나 실린더 나노구조는 열역학적으로 안정하기 위해 기판에 표면에너지가 낮은 블록부터 위치하게 되어 수평한 방향으로 배향하게 되므로, 이를 해결하기 위하여 기질과 블록공중합체 박막사이에서 각 블록과 유사한 친밀도를 가지는 유기 단분자층을 표면에 형성해주는 연구가 진행되었다.

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 김삼욱 교수 연구팀은 다양한 산화물을 사용하여 앞서 언급한 블록공중합체 나노구조 제어의 근본적인 문제를 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 나노구조형을 사용하여 TiO₂, Pt, Cu, Co₄₀Fe₆₀, Si₃N₅, polyimide 등 금속, 반도체, 세라믹 및 고분자 소재 위에서 블록공중합체의 수직배향이 가능하다는 것을 보여주었으며, 실제 수직 배향된 블록공중합체를 나노구조형으로 사용하여 다양한 기능성 나노구조 박막 제조가 가능함을 보여주었다.²⁴

5. 고리형 올리고머 개환을 통한 정밀축합중합 기술

고리형 올리고머(cyclic oligomer)를 출발물질로 고분자를 얻는 개환중합반응(ring-opening polymerization)은 최근 다시 주목받고 있는 중합공정 중 하나이다. 개환중합법은 기존의 중합법과 비교해 몇

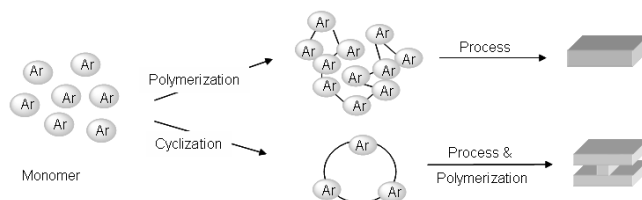


그림 17. 고리형 올리고머를 이용한 중합공정의 장점.²⁶

가지 장점을 가진다. 기존의 축합중합 공정은 작은 분자량의 부산물이 생성되고, 이를 제거하기 위해 고온, 고압뿐만 아니라 많은 시간이 필요한 공정이다. 반면, 개환중합법은 생성되는 부산물 없이 상압에서 짧은 시간 내에 높은 분자량의 고분자를 얻을 수 있다. 예로 단계중합법(step polymerization)을 통해서 분자량 40,000–60,000 g/mol의 중합체를 얻을 수 있는 반면, 개환중합법을 적용하여 중합된 중합체는 1,000,000–300,000 g/mol까지 고분자량을 얻을 수 있는 것으로 보고되어 있다. 개환중합법을 통해 중합된 알려진 고분자로는 나일론6(nylon6), 실리콘 고무(silicone rubber), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 에폭사이드(epoxide) 등이 있다. 에폭사이드, 카프로락톤과 같은 고리형 단량체는 고리의 strain과 엔트로피 변화에 의해 개환중합반응이 일어난다.²⁵ 고리형 단량체는 낮은 분자량으로 매우 낮은 용융 점도를 가지기 때문에 사출성형(injection molding)과 같은 공정을 필요로 하는 엔지니어링 플라스틱 중합공정에 매우 유용하다. 약 20년 전부터 카보네이트(carbonate), 에스터(ester), 아릴 에테르(aryl ether), 아라미드(aramide) 그리고 이미드(imide)가 포함된 고리형 올리고머를 이용한 개환중합반응 개념이 제안되었다. 상용화된 고성능 내열 고분자인 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아릴 에테르케톤(poly(aryletherketone)), 폴리아미드(polyimide), 폴리에스터(polyester), 폴리아라미드(polyamide) 그리고 폴리아릴에테르술폰(poly(arylethersulfone)) 등의 고분자들은 이제까지 축합반응(condensation)을 통해 중합체를 형성하여 왔다. 기존의 축합 단량체를 고리형 올리고머로 전환하면 낮은 점도를 가진 고리형 올리고머는 pultrusion, resin-transfer molding, melt filtration 또는 reaction injection molding과 같은 방법을 통해 고성능 엔지니어링 플라스틱으로 가공이 가능하다(그림 17).²⁶ 이로써 기존의 선형인 고분자는 높은 용융점도로 인해 수행할 수 없는 공정을 고리형 올리고머를 이용하여 수행할 수 있다.

본 고에서는 고리형 올리고머를 이용한 개환 중합반응 중에서도 거대고리 올리고머(macrocyclic oligomer)를 적용하여 여러 가지 축합중합체를 제조하는 기본적인 이론과 현재까지의 연구 개발 현황에 대해 기술한다.

5.1 고리형 올리고머 합성법

축합중합공정 중 고리형 올리고머는 소량 생성된다. 하지만 고리형 올리고머를 주 생성물로 얻기 위해서 다음과 같은 방법들이 수행되고 있다. 첫째, 희박농도법(high-dilution methods) 둘째, 유사 희박농도법(pseudo-high dilution methods)²⁸ 셋째, 중합 지지 기술(polymer supported technique) 넷째, 고리화 해중합(cyclo-depolymerization(CDP))방법이 있다. 이들 방법을 통해 합성한 고리형 올리고머는 개환중합반응의 공급 원료로 사용된다.²⁶

희박농도법은 고리형 올리고머를 합성하는 가장 기본적인 방법이다. 매우 묽은 희석상태에서 α,ω -difunctional 단량체들 사이에 축합반응

에 의해 진행된다. 분자내 반응(intramolecular reaction)이 분자간 반응(intermolecular reaction)보다 우세하기 때문에 중합체를 형성하기 보다는 고리형 올리고머를 형성한다. α,ω -Dioline를 촉매 존재 하에서 25 °C dichloromethane 용매에 첨가하여 최종 농도가 0.01 M이 되게 하여 반응을 진행하였다. 컬럼 크로마토그래피를 통해 25%의 수율로 올레핀 고리형 올리고머를 얻었다.²⁷

유사 희박농도법의 문제점은 고리형 올리고머의 최종생성량의 수율이 낮다는 것이다. 즉 많은 양의 용매를 사용하는데 반해 적은 양의 고리형 올리고머가 얻어진다. 그래서 유사 희박농도법이 제안되었다. 이 방법은 반응 기질을 아주 천천히 용매에 첨가하여 반응물 사이의 농도를 아주 묽게 하여 분자내 반응을 절대적으로 우세하게 진행하는 것이다. 이 반응을 통해 높은 수율의 안정한 고리형 올리고머를 얻을 수 있다.

고분자 지지체를 이용한 고리형 올리고머 합성법은 소량의 고리형 올리고머 합성에 적합하기 때문에 대량 생산이 어렵지만 고리형 올리고머를 분리해 내기 쉬운 장점을 가지고 있다. 이 반응은 말단기가 두 가지 타입의 반응기를 가진 모노머(예 hydroxy acid)의 고리화 반응과 성장반응으로 고리형 올리고머가 합성된다. 한 가지 타입의 말단기가 불용성의 고분자 비드와 결합을 형성한 뒤 또 다른 한 가지 타입의 말단기가 고리화 반응과 성장반응을 진행하면서 고분자 비드에서 탈착된다. 이때 생성된 고리형 올리고머는 고분자 비드와 더 이상 결합이 불가능하기 때문에 용매속으로 해리되고 생성된 선형 올리고머는 지지체와 한쪽기가 연결되어 있다. 이로써, 반응 종결 후 고분자 비드를 filter off하여 간단히 고리형 올리고머만 얻을 수 있다.²⁹

고리화 해중합반응은 고리 닫힘 해중합반응(ring-closing depolymerization(RC-DP))으로도 알려져 있다. 고리화 해중합반응은 적절한 촉매가 존재하는 희석 용액에서 선형 고분자의 반복단위의 연결기의 깨짐과 다시 형성되는 가역반응에 의해 진행된다. 이 조건으로 최종평형에 이르면 고리형 올리고머를 높은 수율로 얻을 수 있다. Carothers의 연구진에 의해 1930년에 처음으로 제안되었으며 이를 이용하여 지방족 폴리에스터와 폴리카보네이트를 고리화 해중합반응을 거쳐 고리형 올리고머로 합성하였다. 선형 고분자의 고리화 해중합을 통해 고리형 올리고머를 얻는 방법은 기존의 선형고분자를 재활용할 수 있기에 매우 유용하다.³⁰

5.2 폴리에스터(Polyester)계 정밀축합중합 기술

에스터 고리형 올리고머의 합성 예:

PET, PBT, PPT, PEN, PBN 등 폴리에스터계 고리형 올리고머는

희박농도법에 의해 diol과 diol, diacid와 diester, diester와 diester 두 단량체의 축합반응으로 간단히 합성이 가능하다.^{33,34} Nagahata의^{35,36} 연구 보고에서 에스터 고리형 dimer를 선택적으로 합성함을 보고하였다. Ethylene glycol diacetate와 isophthalic acid dimethyl ester를 sodium ethoxide 촉매 존재 하에서 cyclohexane을 용매로 사용하여 65 °C에서 2시간 동안 반응시켜 cyclic dimer를 98.4%의 수율로 얻었다. 보고에 의하면 dimer만을 선택적으로 얻는 중요한 인자는 용매의 선택과 단량체의 leaving group의 종류라고 보고하고 있다. 또한, 선형 폴리에스터를 고리화 해중합반응을 통해 고리형 올리고머로 형성하는 것에 대해 많이 보고되어지고 있다. 유기금속촉매, 주로 유기주석계 또는 유기티타늄계 촉매 존재 하에 고리화 해중합이 진행된다. Hodge 그룹은³¹ alkylidene isophthalates 고리형 올리고머를 합성하였다. Chlorobenzene 또는 1,2-dichlorobenzene을 용매로, dibutyltin oxide 촉매를 사용하여 12시간 내에 98% 수율로 고리형 올리고머를 합성하였다. 그리고 반응시간이 경과함에 따라 고리크기가 큰 고리형 올리고머의 형성이 증가한다고 보고하였다. 또한, poly(methylene terephthalate)를 용매 1,2-dichlorobenzene과 촉매 *n*-butyltin oxide를 사용하여 cyclic dimer를 중점적으로 합성하였다. Semlyen 연구진은 상용 PET와 PBT 수지를 고리화 해중합반응을 거쳐 ET 고리형 올리고머와 BT 고리형 올리고머로 각각 합성하였다.³⁷ 용매는 1-methyl naphthalene 또는 1,2-dichlorobenzene을 사용하였고 다양한 에스테르화반응(esterification) 촉매를 사용하였다. 보고에 의하면 zinc acetate를 촉매로 사용하였을 때 가장 효율적이었고 용액의 농도가 희박할수록 높은 수율로 큰 고리크기의 고리형 올리고머가 합성되었다고 보고하고 있다. Macknight³⁸ 연구진은 페PET로부터 고리화 해중합반응을 통하여 고리형 올리고머를 합성하였다. 그들은 페PET를 재활용하여 ET 고리형 올리고머의 합성 가능성을 제시하였다. Burch의 연구진은 티타늄 알콕사이드(titanium alkoxides), 안티모니 글리콕사이드(antimony glycoxide), 알루미늄 부톡사이드(aluminium butoxide) 그리고 징코니움 에톡사이드(zinconium ethoxide) 등 다양한 촉매 존재하에서 고리화 해중합을 통해 에스터 고리형 올리고머를 합성하였다.

개환중합반응을 통한 폴리에스터 중합 예:

다양한 방법으로 합성한 고리형 올리고머를 원료로 에스테르교환반응(transesterification) 촉매를 사용한 개환중합반응에 관한 연구가 활발히 보고되고 있다(표 1).²⁶ 전형적인 개환중합방법은 고리형 올리고머를 80–100 °C, 진공에서 건조한 후 촉매와 질소 존재 하에서

표 1. 다양한 조건의 에스터 고리형 올리고머의 개환중합 예²⁶

Polymer	Preparation method for cyclics	Reaction temp.(°C)	Reaction time (min)	Catalyst (or initiator)
PBT	Pseudo-high dilution	190	20	Cyclic stannoxane, tetrakis(2-ethylhexyl)-titanate
P(BT- ϵ -caprolactone)	Cyclo-depolymerization	190	15	Formrez SUL-11A dibutyltin dioxide/DIOP plasticizer, 1/1)
PET	Cyclo-depolymerization/high dilution	293	10–15	Antimony trioxide
	Cyclo-depolymerization/high dilution	285	10	Titanium (IV) isopropoxide
	Cyclo-depolymerization	230	10	Cyclic stannoxane
PTT	Cyclo-depolymerization	300	120	Dibutyltin oxide
PBN/PEN	Direct synthesis	275/295–300	15/25	Dibutyltin oxide/ Titanium (IV) propoxide
PEN/PEN-EN copolymer	Cyclo-depolymerization	320–365	5	Antimony trioxide

표 2. ICI와 MPD를 이용한 아마이드 고리형 올리고머 합성과 개환중합

Polymer	Preparation method for cyclics	Catalyst	Solvent	Reaction temp.(°C)	Reaction time(hr)	Ref.
PA	Pseudo-high dilution	sodium hydride sodium salt sodium salt+imide	DMSO	170	6	[42]

반응온도에서 교반하는 것이다. 수 초내에 교반이 멈추며 반응이 종결된다. Sugiyama³⁹ 연구진은 에스터 고리형 올리고머의 개환중합반응을 통해 분자량 36,100 g/mol의 PET를 중합하였다. 이때 *N,N*-diethyl-aniline, 4-dimethylaminopyridine, stearic acid lithium salt, *p*-toluenesulfonic acid, cyclohexyltriphenylphosphonium tetraphenylborate, dibutyl distannoxane 등 다양한 에스테르교환반응 촉매를 사용하였다. 그리고, Brunelle³⁴ 연구진은 PBT와 PET를 10-20분 내에 중합한 결과를 보고하고 있는데, 다양한 촉매를 사용한 결과에서 고리형 스탠녹산(cyclic stannoxane)이 가장 효율적으로 나타났다. 개환중합반응은 사슬성장 중합반응과 유사한 경로를 거쳐 개시반응과 성장반응으로 진행되며 중합 초기에 급속히 고리형 올리고머가 소진되고 개환반응이 일어나 반응성 말단을 가지게 되고 성장반응에서 중합반응이 중첩적으로 일어난다. 개환중합반응에 미치는 중요한 인자는 모노머의 순도, 중합반응전의 고리형 올리고머와 개시제의 섞임 정도, 그리고 결정화가 진행이 되기 전에 중합이 완료되기 위한 빠른 중합속도조절을 들 수 있다. MacKnight⁴⁰ 연구진은 직접합성법과 고리화 해중합을 거쳐 ET 고리형 올리고머를 합성한 후 여러 용매를 사용하여 정제하여 얻고 293 °C에서 안티모니 트리옥사이드(antimony trioxide)촉매를 사용, 15분의 반응으로 PET를 중합하였다. Burch 그룹에서는 PET와 PET-EI(ethylene isophthalate) 공중합체를 중합하였다.

5.3 폴리아마이드(Polyamide)계 정밀축합중합 기술

아마이드 고리형 올리고머 합성 예:

Young H. Kim⁴¹ 연구진은 isophthalic acid chloride (ICI)와 *m*-phenylenediamine(MPD)를 toluene과 DMAc 용매 하에서 유사 희박농도법으로 아마이드 고리형 올리고머를 합성하였다(그림 9). 이어 2002년에 발표된 Hodge⁴² 연구 보고에서는 위의 방법과 고리화 해중합반응을 거쳐 아마이드 고리형 올리고머를 합성하고 개환중합하여 poly(*m*-phenylene isophthalamide) (Nomex) 형태의 폴리아마이드를 중합하였다. Diacid chloride와 toluene용액을 만들고 diamine과 DMAc 용액을 만든 후 165-168 °C DMAc에 7시간 동안 dropping한 후 10시간 더 반응시켜 고리형 올리고머를 합성하였다. 이때 3%w/v solubilizing salt로 calcium chloride와 lithium chloride 그리고 salt를 넣지 않은 상태에서 반응을 진행하였고 결과로 6합체 또는 9합체까지 고리크기를 갖는 올리고머를 합성하였다. 합성한 고리형 올리고머의 분자량은 M_n 1,000, M_w 1,500을 나타냄을 보고하였다. 또한, poly(*m*-phenylene isophthalamide)의 고리화 해중합반응진행하였다. 염기성 촉매로 diazabicyclo-[2.2.2]-octane (DABCO), pentanethylguanidine (PMG), sodium hydride(NaH) 그리고 탄산 칼슘을 사용하여 amide의 수소를 제거하고 transacylation반응을 이용하여 고리형 올리고머를 합성하였다. 용매로 *N,N*-dimethylformamide (DMF)와 DMAc, *N*-methylpyrrolidone (NMP) 등의 아마이드계를 사용하면 용매가 반응에 참여해 겔화가 진행된다고 보고되어 있다. Imide를 촉매로 넣어주기도 하였는데 이는 amide보다

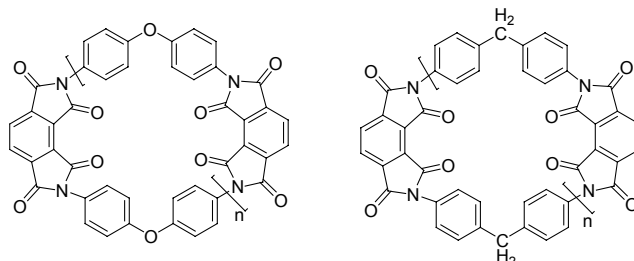


그림 18. 이미드 고리형 올리고머 예.³²

친핵체로 작용하기 때문이다. 합성한 결과 상용화된 선형고분자의 고유 점도(inherent viscosity)가 1.8 dL/g인데 반해 해중합반응을 거치고 난 후 고리형 올리고머는 0.12 dL/g에서 0.25 dL/g 사이 값을 나타내었다.

개환중합을 통한 폴리아마이드 중합 예:

합성한 고리형 올리고머를 원료로 개환중합반응을 이용하여 폴리아마이드를 중합하였다. 400-440 °C에서 2 mol%의 sodium hydride를 이용하여 용융개환중합을 진행하면 가교반응이 일어나는 문제가 있어 용액상태에서 개환중합반응을 진행하였다. 용매는 DMSO를 25 %w/v를 사용하고 benzanilide sodium salt 또는 sodium hydride를 고리형 올리고머의 반복단위의 5 mol%를 사용하여 170 °C에서 6시간 반응하여 폴리아마이드를 중합하였다. 결과 M_n =29,200, M_w =46,000분자량으로 얻어 상용 고분자의 분자량 M_n =22,500 그리고 M_w =53,000과 비교하여 대등한 폴리아마이드를 합성하였다(표 2).

5.4 폴리이미드(Polyimide)계 정밀축합중합 기술

Mengxianding^{43,44} 그룹은 pyromellitic dianhydride(PMDA)의 이성질체인 mellolphanic dianhydride(MPDA)를 합성하여 MDA 또는 ODA와 DMAc 용매하의 희박농도법에 의해 고리형 올리고머를 합성하였다. 또한 3,3'-BTDA 또는 3,3'-ODPA와 ODA를 기반으로 고리형 올리고머를 합성하였다(그림 18). 그리고 acetic anhydride와 triethylamine을 사용하는 조건의 이미드화반응(imidization)을 진행하였다. MALDI-TOF MS spectroscopy로 2-7 member를 갖는 고리형 올리고머가 형성되었음을 알 수 있었고 single crystal x-ray분석을 통하여 결정을 확인하였다. 고리 사이즈가 큰 amic acid 고리형 올리고머는 상온에서 장시간 방치할 경우 열역학적으로 안정한 cyclodimer로 전환이 된다고 보고하고 있다.

5.5 폴리에테르 케톤(Poly(ether ketone))계 정밀축합중합 기술

Hodge 연구진은 새로운 에테르 케톤 고리형 올리고머를 다양한 방법에 의해 얻어진 고리형 올리고머를 개환중합반응을 통해 poly(ether ketone) (PEK), 그리고 poly(ether ether ketone) (PEEK)를 중합하였다. 표 3에서 다양한 반응조건에서 중합반응을 나타내었다. 중합 결과 용융 개환 중합과정에서 가교반응이 일어나 점도측정은 진행하지 못하였다. 하지만 고리형 올리고머와 개환중합 후 생성물의 녹는점 비교를 통해 중합의 성공 여부를 판단하였다. 예로 4,-fluoro-4'-hydroxybenzophenone을 가상의 매우 묽은 농도방법으로 potassium carbonate존재 145-150 °C, NMP에서 반응 결과 얻은 고리형 올리고

표 3. 다양한 조건의 에테르 케톤 고리형 올리고머의 개환중합 예

Polymer	Preparation method for cyclics	Reaction temp. (°C)	Reaction time (min)	Catalyst (or initiator)	Ref.
PEK	Extract from PEK-390P	385	25	Potassium of 4-hydroxybenzophenone	[45]
PEK	Self-polycondensation/ Pseudo-high dilution	385	25	Potassium of 4-hydroxybenzophenone	[45]
PEEK	Pseudo-high dilution	300	30	Cesium fluoride	[46]
PEK	Pseudo-high dilution	340	30	4,4'-biphenoxide	[25]

표 4. 다양한 조건의 에테르 술폰 고리형 올리고머의 개환중합 예

Polymer	Preparation method for cyclics	Reaction temp. (°C)	Reaction time (min)	Catalyst (or initiator)	Ref.
PES	Cyclodepolymerization	320	5	Cesium salt of 4-benzoylthiophenone	[47]
PES	Pseudo-high dilution				
PES	Pseudo-high dilution	350	5	Cesium fluoride/cesium salt of 4-benzoylthiophenone	[48]
PES-PES	Pseudo-high dilution	350	5	Cesium salt of 4-benzoylthiophenone	

고머를 DSC로 녹는점을 확인한 결과 360-405 °C인데 반해 중합체의 녹는점은 370 °C였다.

5.6 폴리에테르 술폰계 정밀축합중합 기술

많은 폴리술폰은 diphenol과 bis(4-chlorophenyl)sulfone의 축합반응으로 중합되며 상업화된 폴리술폰은 udel과 radel-S 등이 있다. Hodge그룹은 2,2-biphenol-, (R/S)-, (R)-1,1'-bi(2-naphthol)-polysulfone을 개환중합반응을 통해 폴리에테르 술폰을 얻었다.²⁴ 표 4에 다양한 반응조건에서 중합반응을 나타내었다.

6. 기능성 형상제어 중합 기술

기능성 형상제어 중합 기술로부터 제조되는 유기, 유기/무기 하이브리드 입자 소재 등을 포함하는 입자/캡슐 소재 기술은 매우 다양한 응용 분야를 가지고 있다. 특히 BT, IT 및 이들의 융합기술에서 괄목할만한 성장이 예상되는 21세기에는 이를 뒷받침할만한 핵심 부품소재의 확보가 중요하기에, 21세기 전기·전자·정보, 신에너지 기술 및 바이오산업 발전에 필연적으로 요구되는 핵심 부품소재 기술로서 그 파급효과는 계량적인 계산을 할 수 없을 정도로 지대할 것으로 평가되고 있다.

이에 본 고에서는 입자/캡슐 소재 기술의 첨단화를 목적으로 하는 기능성 형상제어 중합 기술에 대한 연구동향과 기술적 연구 과제 내용, 그리고 이들의 향후 응용성을 기반으로 한 미래 시장의 모습을 전망해 보고, 21세기 선진 부품소재산업 강국을 꿈꾸는 우리의 현실과 향후 도전 방향에 대해서 논의해보고자 한다.

6.1 기능성 형상제어 중합 기술의 정의

나노기술의 발전으로 기존의 소재에서는 기대할 수 없었던 새로운 물성의 발현이 나노 소재의 크기, 표면 조건, 소재 형상 제어 등을 통하여 가능해졌으나(그림 19), 탄소나노튜브나 양자점(quantum dot)을 비롯한 대부분의 기능성 유기 혹은 무기 성분의 나노소재는 입자의 기본 단위에서 얻어지는 탁월한 기능성이 디바이스의 제조가 이루어지는 소자화 공정 단계에서는 현재저 저감되거나 변질되는 사례가 많이 보고되었다. 이는 나노소재의 특성상 심각하게 발생하는 열역학적 비가역적 응집현상과 이에 따른 크기 및 형태, 그리고 표면상태의 변화에서

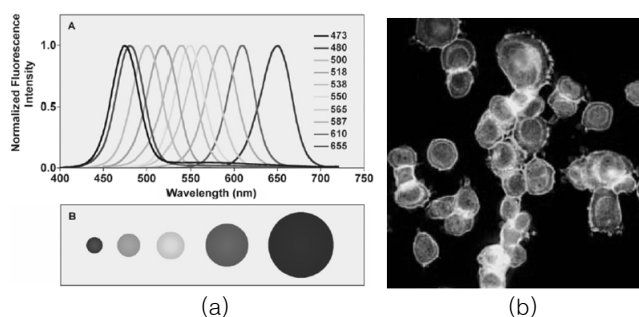


그림 19. (a) 양자점 입자의 크기에 따른 형광 특성의 변화 및 (b) 이를 이용한 특정 세포구조에 대한 molecular imaging 응용 사례.⁴⁹

기인하는 바가 크며, 결국 나노소재를 기반으로 한 기능성 소자의 개발에는 나노소재의 정확한 형상제어가 매우 필수적임을 알게 되었다.

나노미터 수준의 크기를 갖는 나노입자의 경우 그 탁월한 기능성의 발현을 목표로 입자가 특정한 위치에 자리하도록 하고, 특정한 형태의 배열을 갖도록 제어하는 기술을 완성하기 위해서는 대상이 되는 나노입자의 표면에 화학적으로 특정한 변이를 야기해 입자간 응집을 막고 입자의 분산상태를 제어할 수 있는 방법론이 많은 연구의 대상이 되어왔다. 그러나, 이러한 방법은 나노입자의 표면 관능기와 에너지 상태에 부가적인 변화를 야기하여 원래의 나노입자가 지닌 기능성 또는 물성에 부정적인 변화를 초래할 수 있으므로 나노입자 자체의 성질 및 형질의 변화 없이 입자의 분산/배열 제어를 효율적으로 완료할 수 있는 새로운 방법론에 대한 요구가 시급한 실정이다.

Microencapsulation은 상기한 기능성 나노입자를 물리적으로 일정 공간 안에 유한한 양만 한정을 시키는 담체 기술이기 때문에 입자 자체의 물성에 큰 변화를 유도하지 않으면서 캡슐 자체의 표면 관능기에 따라 일정한 패턴을 지닌 형태로 어레이를 만들 수 있기 때문에 상기한 나노입자 자체의 개질에 의한 물성 저하 없이 기능성 입자의 집적도를 제어하고 배열을 제어할 수 있어서 목표로 하는 기능성의 고효율화를 이룰 수 있을 것으로 전망된다.

그 대표적인 예를 들면 CdS, CdSe, InP 등과 같은 반도체 양자점, 또는 Au, Au/Ag alloy 등의 금속 나노 입자로 구성된 반사형 발색입

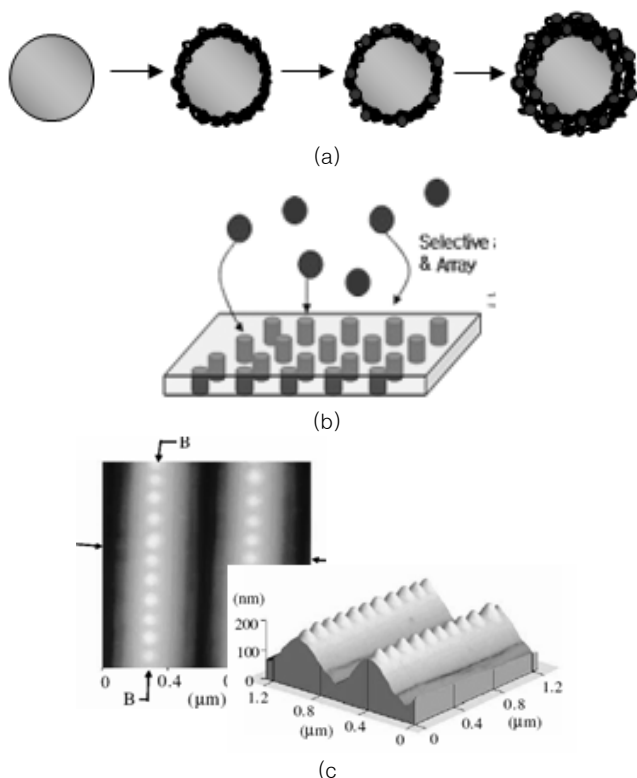


그림 20. (a) 다양한 고분자 중합체의 연속 다층막 형성에 의한 기능성 복합 구조 중합체의 제조 모식도; (b) 입자/캡슐형 기능성 중합체의 표면 관능기에 따른 정렬제어; (c) 정렬제어에 의한 기능성 디바이스 제조 모식도.⁵⁰

자는 1차 입자 크기의 변화에 따라 다양한 색상을 발현하는 광기능성 및 표면 관능기의 종류와 농도에 따라 변화하는 전자기적 특성 등 우수한 기능성을 보이지만, 소자화 공정 중에 상당량의 나노입자가 응집 등에 의하여 기능을 상실하게 된다. 이런 경우 미립자 캡슐에 이들 나노입자를 함유시키면 **그림 20**에서 처럼 이미 정렬되어 있는 입자/캡슐 소재의 배열제어 기술의 적용을 기반으로 하는 소자화 공정을 거쳐, 나노입자만의 응집 및 이물질의 표면 흡착 현상 등을 억제할 수 있어 기존의 기능성 저하 없이 나노입자 본연의 물성 구현이 가능하게 되어, 빛의 특정 파장에 대한 고효율 band filter, 광학스위치 및 이를 이용한 광소자, 낮은 전력소모와 저생산비용이면서도 월등한 연산능력을 갖는 나노구조의 마이크로프로세서 소자, 그리고 현재보다 월등한 면적 대비 용량을 갖는 대용량 정보저장장치 등을 창출할 수가 있다. 한편, specific-assembly 또는 specific-recognition이 가능한 물질의 담체로서 나노어레이를 완벽하게 구현할 수 있는 경우 새로운 개념의 센서 시스템을 구축할 수 있게 되며, 이 경우 전기·전자 산업 분야 뿐만 아니라 환경바이오산업에서의 폭 넓은 응용 분야를 발견할 수 있게 된다. 또한, 유기 입자/캡슐의 내부나 표면에 특정 물질을 고정화시키면 선택적으로 해당 물질의 수송체로서 작용할 수 있으며 **그림 21**과 같은 리포좀, 마이크로에멀전 등의 지능형 진단 시스템 또는 약물전달 시스템이 이에 해당한다.

기능성 형상제어 중합 기술에서 핵심은 형상제어 중합체 합성 단계에서의 입자의 크기와 구조의 정밀 제어 및 합성된 나노입자의 microencapsulation에 의한 복합화 그리고 얻어진 복합캡슐의 정밀 배열제어에 의한 소자화 기술로 다양한 응용 분야의 요구에 부합하는

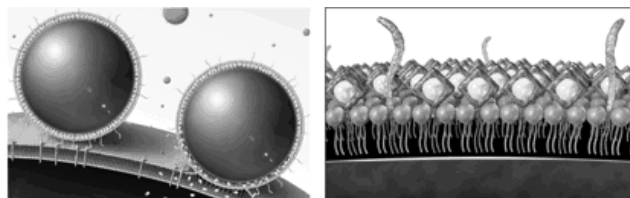


그림 21. 에멀전 입자를 이용한 암세포의 확인 기전 및 발견된 병변으로의 표적지향적 약물전달체의 작용 모식도.⁵¹

형상제어 중합체 제조 및 microencapsulation 기술은 국제 경쟁력 제고에 필요한 핵심 기반 기술로서 관련 분야에서 향후 우리의 위치가 예측적인지 아니면 선도적인지를 결정지를 것이다.

6.2 기능성 형상제어 중합체 제조의 세계 기술 동향

6.2.1 전기·전자 분야

전기·전자 소자 분야에서 소요되는 다양한 종류 및 크기의 입자 재료는 bulk 상태의 원재료를 top-down 방식으로 식각해 극소화하여 획득되는 것이 일반적이었으나, 나노 스케일 영역에서 발현되는 신기능성의 발견으로 bottom-up 방식의 1차 입자 제조와 1차 입자의 microencapsulation을 이용한 형상제어 중합체 기술에 의해, 기존에는 달성이 어려운 반도체 소자의 집적도의 한계를 극복하는 연구가 주된 연구 분야 중 하나이다. 제품의 경박단소화, 고성능화, 저가화와 함께 제품성능의 향상을 위하여 입자의 직경, 단분산도, 탄성강도, 압축강도, 기능성 표면 등에 대한 요구사항이 계속 변화하고 있는 실정이며 이와 함께 기능의 고도화 및 고효율화를 위하여 기능성을 지닌 나노 입자 소재의 배열제어 기술의 확보가 절대적이다. 노트북, 휴대폰 등 이동형 전자기기의 폭발적 증가 및 자동차 등에서 청정에너지 요구로 연료전지, 2차 전지 등 이동형 에너지 기술 분야는 가장 거대한 시장을 형성할 것이며, 완벽히 배열 제어된 기능성 복합캡슐의 도입은 이동형 에너지의 고성능화, 경량화 및 차세대 전자기기 분야의 경박단소화와 고집적화에 큰 기여를 할 것으로 예상된다.⁴⁹⁻⁵²

정보표시, 기록용 입자소재는 중합에 의해 입자를 단분산 조건으로 만들고 이때 입자의 내부나 표면에 기능성을 부여하는 일이 가장 중요하며, 이때 기능성 부여는 유기, 무기, 금속산화물 등 다양한 물질이 사용되며 그 응용분야를 찾고, 적용 가능한 기능을 부여하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 정보표시, 기록용 입자 소재의 응용분야로는 감압기록지의 색제 캡슐이나, 감열지, 감광성 마이크로 캡슐을 사용한 기록재료로의 적용이 대표적이며, 가장 광범위하게 사용되는 분야로는 컬러복사, 프린팅의 토너 등이다. 토너의 경우 일본이 전 세계 수요량의 60%를 생산하고 있으며, 2003년에는 63%인 87,332톤을 생산하고 금액에 있어서도 일본은 8,200억이 넘는 매출을 올린 것으로 보고된 바 있다. 일본은 캐논, 리코, 후지제록스, 일본제온, 일본카바이드 등이 업체 수위를 달리고 있으며, 특히 캐논의 경우는 가장 뛰어난 중합체 제어 기술을 바탕으로 세계시장의 36% 이상을 생산하고 있으며, 동업종 기술을 이끌어 나가고 있다.

최근 제록스와 MIT, Lucent Technology, Gyricon 등에서 차세대 정보표시, 기록재료로서 유기입자를 이용한 전자종이를 선보이고 있으며, 컬러화를 위한 장기연구를 추진하고 있다. 토너나 잉크젯의 경우와 같이 유기입자 내에 안료 혹은 염료를 분산시키거나 충전시키면서, 입도와 입경 그리고 대전특성을 제어하는 기술을 개발하여, 향후 종이를 대체시키기 위한 전자종이에 적극적으로 채용될 수 있으며,

이 기술은 색제를 함유하는 입자에 전기장을 가해 입자의 위상(phase) 또는 공간상의 위치에 변화를 부여함으로써 정보 표현을 가능하게 하는 것(그림 22)으로 현재 다양한 개념설정형 prototype부터 전자책 등과 같은 형태의 시제품까지 등장하고 있다.

다양하게 전개되고 있는 전자종이 분야 중에서 입자 및 캡슐과 같은 형상제어 방식에 의해 제조된 중합구조체를 기반으로 하는 방식은 응답속도, 해상도 등에서의 앞선 성능을 바탕으로 가장 유망한 전자종이 방식으로 연구의 핵심을 이루고 있다. 입자/캡슐 기반 전자종이 디스플레이의 경우 현재의 평판형 디스플레이 방식의 해상도 및 각종 물성에 버금가는 성능으로 향상시키기 위하여 더 작고 균일한 형상제어를 이룰 수 있는 중합체 제어 기술 확보가 핵심 연구 개발 목표 중 하나이다.

한편, 입자/캡슐 함유 ECA(electronic conductive adhesives)는 IT산업의 3대 핵심분야인 반도체, TFT-LCD, 휴대폰 산업 등에서 제품의 고성능화 및 저가화 추세에 대응하기 위한 각종 첨단 패키징 기술에 사용되는 핵심 소재이다(그림 23). ECA 제조에 요구되는 대부분의 핵심요소기술들은 여타 회로 조립 재료 즉, 플립칩 실장용 언더필 재료 및 비유동 언더필, COB용 봉지재 및 dam and fill 재료 등의 액상 봉지재, 열관리 재료 등의 비접착성 접착재료류의 제조에 직접 적용이 가능한 유기계 마이크로전자용 재료 infrastructure 구축에 기반이 되는 기술이다. 입도 및 표면특성이 정밀 제어된 마이크로 패키징용 유기입자 및 캡슐 소재와 이를 이용한 formulation 기술은 앞서 언급한 분야 이외에 저가 표면실장형 패키징 재료인 저응력형 액상 봉지재와 플립칩 실장에 필수적인 고성능 언더필 재료 등의 여타 충전 회로조립 재료의 개발에 파급효과를 미칠 것으로 예상된다.^{54,55}

LCD 스페이서의 경우 일반형은 일본의 Sekisui가 1998년 이후

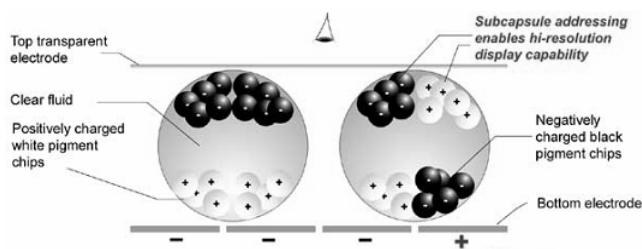


그림 22. 전기영동입자가 내재된 마이크로캡슐 기반의 전자종이 디스플레이.⁵³

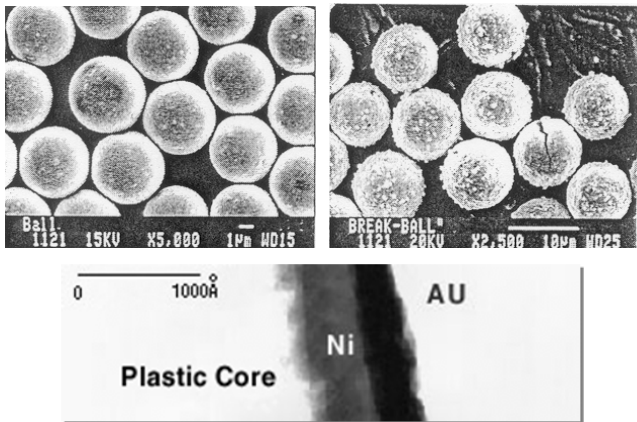


그림 23. 금속 다층 표면을 지닌 Sekisui chemical의 ACF용 도전성 복합 입자.

세계 시장의 50% 이상을 차지하는 매출을 기록하고 있다. 현재 국내 삼성전자, LG Display의 수요는 TN 모드를 위주로 일반형이 70% 정도 사용되고 있다. 그러나, 기존의 TN, STN 모드에서 FFS type을 비롯한 고급 모드로 전환됨에 따라 빛샘 방지를 위한 화소 불량 방지를 위하여 기존의 일반형에서 adhesive type(고착형)으로 수요가 급속히 전환되고 있다. 2001년 초반부터 급속하게 대체되어 현재 30% 정도 대체된 것으로 추정되며 FFS 모드를 위해서는 일부는 filtering spacer type의 초정밀 분포 type도 사용되고 있다. 이들 고착형의 경우 일본 Natoco가 주공급처이다. 미립자기술 중심으로 연구개발투자를 하고 있는 Sekisui도 고착형 샘플을 선보이고 있으며 또한, 미국 업체도 시장 진입을 진행하고 있다. 한편, 이방성 도전필름(anisotropic conductive film, ACF)용 도전성 복합입자의 경우 Sekisui가 전체 세계시장(200 억엔, 2006년 기준)의 약 40%에 해당하는 매출을 기록하였다.⁵⁵

6.2.2 바이오 분야

생물공학 및 생체재료 분야의 경우에는 나노입자 융합 복합 캡슐의 응용은 필수적이라 할 수 있다. 현재까지는 microencapsulation 방법을 이용하여 목적하는 기능성 물질의 안정화를 제 1의 목적으로 삼았으나 앞으로의 방향은 이런 안정화의 목적 이외에 피부에 잘 침투할 수 있는 기능을 지닌 형태로의 제재화에 초점을 맞추어 L'Oreal, Johnson & Johnson 등이 첨단 기능성 화장품 시장 선점 경쟁에 참여하고 있다. 이외에 Microencapsulation 회사인 Biodar, Ciba-Speciality Chemicals, 3M 등이 생체 적용에 관련된 독자적인 제품을 시장에 선보이고 있으며, Takeda, Alza, Johnson & Johnson, Procter & Gamble, Smith Kline Beecham 등은 입자/캡슐 기술을 기반으로 의약품의 제재화 기술에 관련된 기술 개발 분야에서 매우 앞선 결과를 획득한 바 있으며, 이를 바탕으로 많은 특허권을 획득하고 있다. 현재 입자의 크기를 나노 단위로 작게 만들어 흡수효과를 높이는 연구와 함께 표적지향적 약물전달방식에 의해, 약물이나 항체를 병이 발생한 신체의 특정부위에만 선택적으로 도달시켜 치료의 효과성을 제고하여 수술 없이 병을 치료할 수 있는 가능성이 집중적으로 전망되고 있는 실정이며 이에 따라 리포솜, 에멀전, 마이크로에멀전, 마이크로셀프에멀전을 이용한 약물전달시스템이 가장 활발한 편이다(그림 24와 25).⁵⁶⁻⁵⁹

리포솜은 주로 항암제, 항생제, 백신, 조영제 등의 수송체로서 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 종래의 수송체로서의 개념에서 더 나아가 면역계 표적성 약물에 적용하여, 백신 또는 AIDS 치료제 등이 면역계로의 효과적인 수송을 위한 연구가 진행되고 있다. 최근에는 암, AIDS, 선천성 유전 질환을 치료하기 위한 유전자 요법의 가능성이 제시되면서, 유전자를 세포내로 전달하기 위한 수송체로서 리포솜이 주목받기 시작하였다. 미국 Alza는 2004년 7억9천만불의 매출(순익 1억 3천만불)을 올린 5대 생명공학기업으로 암세포만을 선택, 집중 파괴하는 스텔스 리포솜 기술 등 세계최고 수준의 약물전달시스템 기술력을 바탕으로 항암제와 중추신경계, 비노기계 등에서 특화된 제품을 선보이고 있다. 리포솜 기반 실용화된 제품은 일본 제품이 다수를 차지하고 있으며 기능성 물질 함유 초미립자 캡슐은 현재 기능성 화장품 및 피부 수복 분야에 관련되어 기술이 전개되고 있으나 폐적화경용 기능성 물질의 상용화에도 적용될 수 있는 기술이다.

재생의학을 이용한 조직공학적인 인공 장기 제조 기술은 질병이나 사고로 손상된 본래조직의 복원이나 대체조직을 체외에서 제조함으로써 차세대 인공장기 제조법으로 각광을 받고 있으며 21세기 신산업

표 5. 해외 주요국의 기술개발 현황

기술명	개발 단계	개발 내용	개발주체
기능성 나노입자 함유 복합입자	상용화	고전도 나노도전입자 분산 접착필름	Sony chemical
		양자점 함유 복합입자형 진단제	Microimaging
기능성 나노입자 함유 복합입자/ microencapsulation	Pilot	도전입자 함유 이중 복합접착 필름	Hitachi chemical
		절연기능 함유 차세대 이방도전성 접착필름	Sony chemical
		세포재활 캡슐	L'oreal/ciba specialty chemical

재는 촉매 작용, 분리, 코팅, MEMS 및 전자광학에 이용될 수 있는 미세 가공의 제조가 가능한 것으로 알려진 바 있다. 표면-할로겐화 혹은 마크로모노머 타입의 실리카 혹은 고분자 입자와 아크릴아미이드의 atom transfer radical polymerization에 의하여 제조된 복합캡슐은 칼럼 충전제로서 높은 수율과 완벽한 선택성의 단백질 분리가 가능하다고 보고된 바 있다.

6.3 기능성 형상제어 중합체 제조의 국내 기술 동향

국내의 입자형 기능 소재 기술은 대부분 전자부품용 재료로의 응용에 집중되어 있다. 도전성 접착 소재 관련 기술의 경우 대기업과 중소기업 간의 과열적 기술 개발 경쟁이 발견되기도 하며, 이외에 의약품의 제재화 및 기초적인 약물전달 매체, 생리활성 물질의 상업화에 필수적인 기능성 캡슐 분야가 비교적 활발한 기술 연구가 진행되는 분야이다. 산업자원부의 차세대 사업에 힘입어 차세대 디스플레이 소재, 지능형 친환경 에너지 소재 등의 분야에서는 세계적인 수준의 연구 단계에 머물러 있기도 하나, 대부분 기술 개발이 시장 필요성에 지나치게 종속적이며 개발된 기술 간의 유기적 협력 관계가 취약한 실정이다.

최근에 이르러 미세구조 제어 기술이 결합된 유기입자 소재가 각광을 받으면서, 차세대 기능성 형상제어 기술에 대한 관심이 커지고 있으며 이에 따라 우수한 기본기술 및 연구력을 갖춘 대기업은 물론 중소기업까지 관심이 고조되고 있다.

태평양은 용매추출법을 이용한 생분해성 고분자 미립자의 제조방법 및 이를 이용한 국소 염증 질환 치료용 미립자의 제조방법에 대해 KIST와 공동으로 영국특허를 취득하였으며, 한미약품은 실리마린성분의 간질환 치료제 '실리만 140'을 개발 출시하였다. 기존 출시된 실리마린 제제의 흡수율을 대폭 개선시킨 실리만 140은 국내의 독자적인 마이크로에멀전 기술을 적용하여 기존 제형보다 흡수율이 2-3배 높으면서, 동시에 흡수율을 월등히 높인 '실리마린 제제'로서 중독성 간손상, 간경변, 만성 염증성 간질환에 탁월한 효과를 발휘하는 것으로 알려져 있다.

또한, 소재와 적용업체가 각각의 상생을 위하여 밀접히 연관되어 새로운 입자의 개발과 공정적용이 협동 관계하에 활발히 개발이 이루어지고 있는 추세이다. 기능성 형상제어 기술 분야에 대한 기업 연구소의 연구 비중은 0.2-0.3% 수준으로 낮지만, 기술의 특성상 대기업이 참여하기 때문에 질적 비중은 매우 높다. 이에 따라 정부의 정책적 지원과 기업의 개발의지, 각 연구 집단의 노력이 모아진다면 기능성 형상제어 기술 관련업체의 기업규모는 급격히 증가될 것으로 예측된다.

7. 결론

“나노구조 및 기능 제어가 가능한 정밀중합 기술” 개발 사업단의 최종 개발목표는 세계적 경쟁력을 가지는 화학소재의 생산을 위한 정밀중합 원천기술을 개발하고자 한다. 개발기술이 적용된 정밀중합 소재는 기존 제품 시장은 물론 성장 동력 산업의 경쟁력 강화에 이바지할 수 있다. 국가 10대 성장 동력 산업인 차세대 반도체, 디스플레이, 미래형 자동차, 차세대 전기 및 지능형 로봇 분야에 핵심소재를 제공하여 기술 경쟁력 강화와 기술의 대외 의존도 현저히 낮출 수 있다. 특히 최초 및 최고의 기술만이 생존하는 화학 소재 시장의 현실에서 원천 소재 기술의 확보를 통하여 미래의 산업으로 예측되는 BT, IT 및 ET 산업에 단독 또는 융합소재의 형태로 핵심소재를 공급함은 물론 소재부터 제품까지의 전 공정 기술에 대한 세계 경쟁력 확보를 통하여 국부를 창출하는 데 기여할 수 있을 것이다.

1) 전이금속을 사용한 리빙 라디칼 중합법은 1990년대 중반 이후, 급속하게 발전하여 현재는 비공역계의 단량체를 제외하고는 공역계의 극성 및 비극성 단량체의 중합제어가 가능한 중합 시스템이 속속 등장하고 있으며, 조성이 제어된 블록, 랜덤공중합체와 구조가 제어된 삼차원 고분자의 그래프트, 스타폴리머, 물성이 제어된 유무기 하이브리드 재료까지 다양한 종류의 소재가 이 중합법을 통해서 제조되고 있다. 하지만, 성장 라디칼 중간체 성질 규명, 금속촉매 설계의 일반원리 확립, 비공역 단량체의 리빙중합 제어, 입체 규칙성 고분자의 제조, 초고분자량 합성의 어려움 등 아직까지 리빙 라디칼 중합법이 해결해야 할 문제가 많이 있으며, 새로운 기능, 성능의 소재의 개발에 활용하기 위해서는 리빙 음이온 또는 양이온 중합법과 같은 다른 중합법과 혼합된 변환정밀중합기술의 개발이 필요하다.

2) 블록공중합체의 분자조립을 이용한 나노패터닝 기술은 5~50 nm 수준의 규칙성을 가지는 구(sphere), 실린더(cylinder), 라멜라(lamella) 등의 다양한 나노구조들을 형성할 수 있으며, 나노구조의 크기와 물성을 합성 단계에서 디자인할 수 있고, 병렬식 공정으로 나노구조를 대면적에서 빠르게 구현할 수 있어 이상적인 나노패턴 제작을 위한 차세대 기술로서 그 가능성이 높게 평가받고 있다. 하지만 차세대 디바이스에 블록공중합체 나노기술 구현을 위해서 실제 반도체 디바이스 제작 공정과 친화성이 있는 공정 개발 등 추가적인 연구가 수행되어야 할 것이다.

3) 정밀중합을 위하여 고리형 올리고머를 원료로 한 개환중합반응은 단시간에 높은 분자량의 중합체 합성이 가능할뿐 아니라 부산물이 생기지 않는 등의 장점을 가지고 있다. 또한, 고리형 올리고머의 낮은 용융점도는 기존의 고성능 고분자가 응용할 수 없었던 여러 공정들을 가능하게 한다. 상용화되고 있는 고성능 고분자의 단량체를 고리형 올리고머로 전환하여 개환중합반응을 한다면 여러 공정의 편의를 제공할 수 있을 것이다. 그리고 고분자의 우수한 물리적, 열적 특성은 그들의 구조, 대칭성 및 형태에 의해 결정되기 때문에 고리형 올리고머 사이의 개환공중합반응으로 더 우수한 물성 향상을 기대할 수 있다. 현재 상용고분자의 단량체를 고리형 올리고머로 합성할 경우 용융점이 높기 때문에 이 용융점을 낮추기 위한 노력으로 단량체의 개질 그리고 공중합 등 여러 방법들이 시도되고 있다.

4) 기능성 형상제어 중합 기술은 현재의 유기입자, 금속 혹은 세라믹 입자와 같은 단독 기능 및 성분의 중합체에서 유기, 금속, 세라믹 입자 소재 등 모든 소재가 혼재하여 새로운 기능성 또는 기존 물성들

의 상호보완적인 성격을 창출하게 되는 복합구조-복합성분의 중합체 기술로 발전하고 있다. 그러나, 전자종이 등의 차세대 디스플레이 분야, 생체 수복 혹은 약물전달용 지능형 시스템 등 적어도 근 미래를 전제로 하는 기술 개발 분야가 대부분이므로 시장의 규모 및 형태, 경우에 따라서는 시장 형성 여부조차도 불투명한 경우가 많아서 'high risk, high yield' 적인 모험 기술 시장의 성격이 강하게 나타나는 분야이다. 국·내외의 연구 동향에서도 살펴 볼 수 있듯이 복합입자형 가능성형 상제어 중합체의 기술 개발 방향은 아직까지 어느 나라도 뚜렷한 기술적 우위를 점하고 있는 예는 찾아 볼 수 없으며 이런 관점에서 세계적으로 경쟁력을 가지는 독자적 원천 소재 개발의 가능성이 큰 분야가 될 것이다.

참고문헌

1. M. Szwarc, M. Levy, and R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656 (1956).
2. J. P. Kennedy and B. Ivan, *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering, Theory and Practice*, Hanser, Munich, 1992.
3. W. A. Braunecker and K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93 (2007).
4. T. Ando, M. Kato, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **29**, 1070 (1996).
5. H. Takahashi, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **32**, 6461 (1999).
6. Y. Fujii, T. K. Watanabe, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2055 (2002).
7. Y. Watanabe, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **34**, 4370 (2001).
8. T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Kobunshi Ronbunshu(in Japanese)*, **59**, 199 (2002).
9. T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **30**, 4507 (1997).
10. I. Onishi, K.-Y. Baek, Y. Kotani, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2033 (2002).
11. M. Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *Macromolecules*, **35**, 330 (2002).
12. H. Uegaki, M. Kamigaito, and M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **37**, 3003 (1999).
13. T. Thurn-Albrecht *et al.*, *Science*, **290**, 2126 (2000).
14. W. A. Lopes and H. M. Jaeger, *Nature*, **414**, 735 (2001).
15. M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, *Science*, **276**, 1401 (1997).
16. R. R. Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1689 (2000).
17. J. Y. Cheng *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 1174 (2001).
18. K. W. Guarini *et al.*, in *International Electron Devices Meeting Technical Digest*, IEEE, Piscataway, NJ, pp. 541~544 (2003).
19. S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Nature*, **424**, 411 (2003).
20. M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Science*, **308**, 1442, (2005).
21. Y. H. La, E. W. Edwards, S. M. Park, and P. F. Nealey, *Nano Lett.*, **5**, 1379 (2005).
22. V. P. Chuang, J. Y. Cheng, T. A. Savas, and C. A. Ross, *Nano Lett.*, **6**, 2332 (2006).
23. R. Ruiz, N. Ruiz, Y. Zhang, R. L. Sandstrom, and C. T. Black, *Adv. Mater.*, **19**, 2157 (2007).
24. S.-J. Jeong, G. D. Xia, B. H. Kim, D. O. Shin, S.-H. Kwon, S.-W. Kang, and S. O. Kim, *Adv. Mater.*, (2008) (Online Published).
25. Yi-Feng Wang, Kwok P. Chan, and Allan S. Hay, *Reactive and Functional Polymers*, **30**, 205 (1994).
26. K. Pang, R. Kotek, and A. Tonelli, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 1009 (2006).
27. P. Maravigna and G. Montaudo, in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen and J. C. Bevington, eds., Pergamon Press, Oxford, vol. 5, 63 (1989).
28. P. Hubbard, W. J. Brittain, W. J. Simonsick, and C. W. Ross, *Macromolecules*, 8304 (1996).
29. P. Hodge and P.-P. Peng, *Polymer*, **40**, 1871 (1999).
30. Philip Hodge and Howard M. Colquhoun, *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 84 (2005).
31. A. J. Hall, P. Hodge, and C. S. McGrail, *Polymer*, **39**, 1239 (1998).
32. Xingzhong Fang, Zhenghua Yang, Suobo Zhang, Lianxun Gao, and Mangxian Ding, *Macromolecules*, **35**, 8708 (2002).
33. Abderrazak Ben-Haida, Philip Hodge, Mohammed Nisar, and Madeleine Helliwell, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 682 (2006).
34. D. J. Brunelle, J. E. Bradt, and J. Serth-Guzzo, *Macromolecules*, **31**, 4782 (1998).
35. R. Nagahata, J. Sugiyama, Y. Nakao, and H. Hirata, *Polymer*, **44**, 1033 (2003).
36. R. Nagahata, J. Sugiyama, Y. Nakao, M. Asai, and K. Takeuchi, *Macromolecules*, **36**, 1033 (2003).
37. J. J. L. Bryant and J. A. Semlyen, *Polymer*, **38**, 2475 (1997).
38. J. H. Youk, R. P. Kambour, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **33**, 3594 (2000).
39. R. Nagahata, J. Sugiyama, M. Goyal, M. Asai, M. Uede, and K. Takeuchi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **38**, 3360 (2000).
40. J. H. Youk, A. Boulares, R. P. Kambour, and W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **33**, 3600 (2000).
41. Y. H. Kim, Joseph Calabrese, and Charles Mc Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 1545 (1996).
42. Abderrazak Ben-Haida, Philip Hodge, and Howard M. Colquhoun, *Macromolecules*, **38**, 722 (2005).
43. Xingzhong Fang, Zheng Hua Yang, Suobo Zhang, and Lianxun Gao, *Macromolecules*, **35**, 8708 (2002).
44. Mengxian Ding, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 623 (2007).
45. Abderrazak Ben-Haida, Howard M. Colquhoun, Philip Hodge, and David Williams, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2011 (2000).
46. Ian Baxter, Howard M. Colquhoun, Philip Hodge, Franz H. Kohnke, David F. Lewis, and David J. Williams, *J. Mater. Chem.*, **10**, 309 (2000).
47. Howard M. Colquhoun, David F. Lewis, Philip Hodge, Ab-

- derrrazak Ben-Haida, David J. Williams, and Ian Baxter, *Macromolecules*, **35**, 6875 (2002).
48. Abderrrazak Ben-Haida, Philip Hodge, Mohammed Nisar, Madeleine Helliwell, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 682 (2006).
 49. B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, and M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9463 (1997).
 50. F. Caruso, *Colloids and Colloid Assemblies*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2004.
 51. V. Marx, *C & EN*, **83**, 25 (2005).
 52. R. Davier, G. A. Schurr, P. Meenan, R. D. Nelson, H. E. Bergna, C. A. S. Brevett, and R. H. Goldbaum, *Adv. Mater.*, **10**, 1264 (1998).
 53. J. Jacobson, B. Comiskey, C. Turner, J. Albert, and P. Tsao, *IBM Syst. J.*, **36**, 457 (1997).
 54. B. Comiskey, J. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, *Nature*, **394**, 253 (1998).
 55. 2003 エレクトロニクス 高分子 材料の 現状と 将来展望, 富士キメラ総研 (2003).
 56. L. Juillerat-Jeanneret and F. Schmitt, *Med. Res. Rev.*, (2006).
 57. J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 395 (2006).
 58. C. J. Sunderland, M. Steiert, J. E. Talmadge, A. M. Derfus, and S. E. Barry, *Drug Dev. Res.*, **67**, 70 (2006).
 59. W. J. M. Mulder, G. J. Strijkers, van G. A. F. Tilborg, A. W. Griffioen, and K. Nicolay, *NMR Biomed.*, **19**, 142 (2006).
 60. J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 395 (2006).