

유·무기 하이브리드 소재의 고차구조 제어 기술

임순호 · 장지영 · 한미정 · 홍순만 · 엄문광 · 황석호

1. 기술의 정의

유·무기 하이브리드 소재는 유기성분과 무기성분을 새로운 방법으로 결합함으로써 전기전도성, 흡착성, 투명성, 이온전도성, 공정특성 등

여러 특성들을 동시에 보여줄 수 있는 소재이다. 이러한 유·무기 하이브리드 소재가 기존의 복합소재와는 다른 특성을 발휘하기 위해서는 원자 또는 분자 레벨에서 유·무기 상이 복합되어야 하며 기존의 복합 재료의 물성이 단순혼합법칙을 따르는 것에 반하여 유·무기 하이브리드

임순호

1980 서울대학교 공업화학(학사)
1983 KAIST 화학공학과(석사)
1991 미국 예르론대학교 고분자공학과(박사)
1992~ 미국 예르론대학교 (Post Doc)
1992
1992~ 한국과학기술연구원 하이브리드재료 연구센터 센터장
현재

장지영

1979 서울대학교 공과대학 섬유공학과(학사)
1981 서울대학교 대학원 화학과(석사)
1988 Dept. of Chemistry, University of Michigan(박사)
1989 Dept. of Chemistry, Pennsylvania State University (Postdoc.)
1989~ 한국화학연구원 고분자연구부 (선임연구원)
1992~ 아주대학교 공업화학부 부교수
1998
1998~ 서울대학교 재료공학부 교수
현재

한미정

1990 부산대학교 고분자공학과(학사)
2000 미국 알라바마대 화학과(박사)
1990~ 한국화학연구원 고분자4실 연구원
1995
2001 한국화학연구원 화학소재연구부 (Post-doc)
2002~ 한국화학연구원 소재재료연구센터 책임연구원
현재

홍순만

1980 한양공대 화학공학과(공학학사)
1982 연세대학교 화학공학과(공학석사)
1992 KAIST 화학공학과(공학박사)
1993~ Univ. of Illinois at Urbana-Champaign 재료공학과(Post-Doc.)
1994
1996 IBM Almaden 연구소(객원연구원)
1982~ KIST 하이브리드 재료연구센터 책임연구원
현재

엄문광

1988 서울대학교 기계공학과(학사)
1990 서울대학교 기계공학과(석사)
1995 서울대학교 기계공학과(박사)
1998~ 미국 Northwestern 대학 (Post Doc)
1999
1995~ 한국기계연구원부설 재료연구소 책임연구원
현재

황석호

1992 숭실대학교 화학공학과(학사)
1994 숭실대학교 화학공학과(석사)
2006 University of Akron, Dept. of Polymer Science(박사)
1994~ 한국생산기술연구원 연구원
2000
2006~ 한국생산기술연구원 선임연구원
현재

임순호



장지영



한미정



홍순만



엄문광



황석호



Technology for Hyper-Structure Control of Organic/Inorganic Hybrid

한국과학기술연구원 하이브리드재료연구센터(Soonho Lim and Soon Man Hong, Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131 Cheongryang, Seoul 130-650, Korea) e-mail: lim413@kist.re.kr
서울대학교 재료공학부(Ji Young Chang, Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea)

한국화학연구원 소재재료연구센터(Mijeong Han, Device Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea)

한국생산기술연구원(Seok-Ho Hwang, Korea Institute of Industrial Technology, 35-3, Hongcheon-Ri, Ipchang-Myun, Seobuk-gu, Cheonan-Si, Chungnam 331-825, Korea)

한국기계연구원 부설재료연구소(Moon-Kwang Um, Composite Materials Group, Korea Institute of Materials Science, 66 Sangnamdong, Changwon, Gyungnam 641-010, Korea)

리드 소재는 획기적인 새로운 물성과 시너지 효과를 기대할 수 있다(그림 1). 그러므로 유·무기 하이브리드 소재는 기존의 복합소재가 가지고 있는 물성의 한계를 극복할 수 있는 차세대 신소재라고 정의할 수 있다.

유·무기 하이브리드 소재의 고차구조 제어 기술은 분자레벨에서 구조를 제어함으로써 용도 맞춤 기능성 및 구조를 소재에 부여할 수 있는 기술로서, 이를 통하여 유·무기 도메인의 크기, 위치, 조성이 제어된 유·무기 하이브리드 신소재 또는 선단소재를 제조할 수 있다(그림 2). 이러한 소재들은 전자, 정보통신, 바이오, 에너지, 환경, 연료, 의료, 우주 분야 등 여러 분야에서 응용이 가능하다.

유·무기 하이브리드화를 진행할 때 기능 및 구조의 복합화가 가능하므로 다양한 특성을 지닌 유·무기 하이브리드 소재를 제조할 수 있다. 예를 들면, 그림 2와 같이 위치 제어 방법을 통하여 기능성기를 유기물의 가지에 선택적으로 도입하여 이차원 구조 또는 삼차원 구조를 갖는 기능성 유기분자를 제조하고, 이를 무기물과 복합화하여 얻어진 유·무기 하이브리드 소재는 그 자체로 나노 구조체로서 유용하지만, 다른 구조의 나노 재료를 만드는데 빌딩블록으로도 이용할 수 있다. 따라서 구조제어를 통한 유·무기 복합기능화 기술은 신규 나노 소재의 제조에 있어 매우 유용한 기술이라 할 수 있다.

2. 기술 개발의 필요성

고차구조 제어 기술을 통하여 소재의 특성에 필요한 기능성을 가지는 동시에 기능성기의 위치, 화학적 조성, 구조가 분자레벨에서 제어된 유·무기 하이브리드 소재는 전자, 정보통신, 바이오, 에너지, 환경, 연료, 의료, 우주 분야 등 여러 분야에 응용이 가능하다.

그러나, 현재 국내에서는 유·무기 하이브리드 소재의 고차구조 제어에 관한 원천기반기술이 거의 확보되어 있지 않은 실정이다. 따라서, 핵심원천소재의 국산화에 의한 수입 대체와 수출 증진을 도모하고, 상업화 및 산업화된 원천소재 개발로 유·무기 하이브리드 소재의 국가 경쟁력 강화를 위한 국가차원의 체계적이고 집중적이며 지속적인 지원이 요구된다.

유·무기 하이브리드 소재는 액정표시체용 실리카 스페이서, 투명 도전막, 강유전체박막, 압전 MEMS용 PZT박막 등의 광·전자기 분야, 연료전지용 수소저장매체, 유·무기 하이브리드형 연료전지용 고분자전해질 등의 에너지분야, 골수복재료, 생체물질의 포괄고정화용 실리카, 인공세포막, DNA 칩/단백질칩/LOC(Labs. On Chip) 등의 생체기능분야 등 매우 광범위한 분야에서 응용될 수 있다. 그림 3은 유

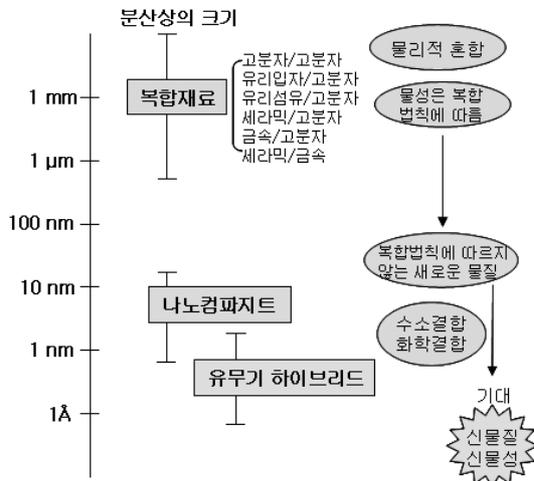
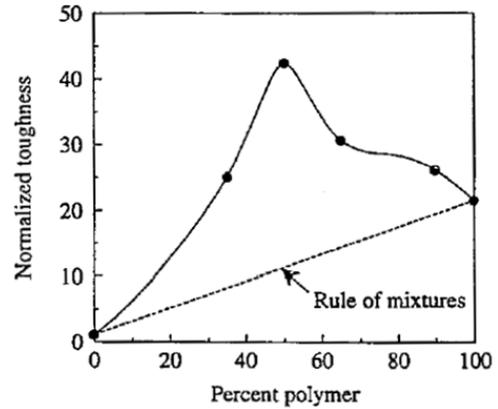
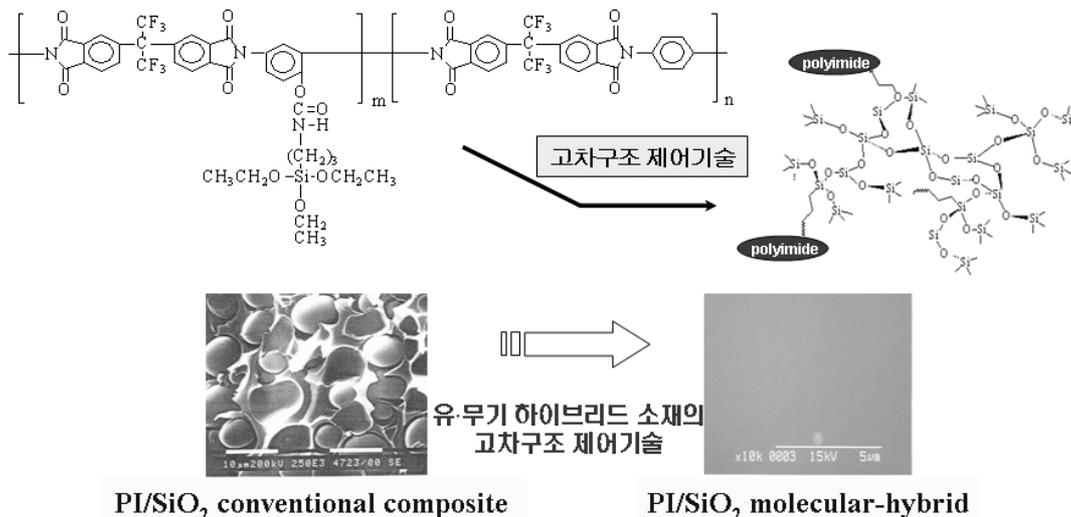


그림 1. 기존 재료와 유·무기 하이브리드 재료와의 비교.



Normalized toughness of a series of PHEMA-SiO₂ SIPN hybrids (KRI report, Dr. Seishiro Nakamura, 2002)



PI/SiO₂ conventional composite

PI/SiO₂ molecular-hybrid

그림 2. 유·무기 하이브리드 소재의 고차구조 제어 기술.

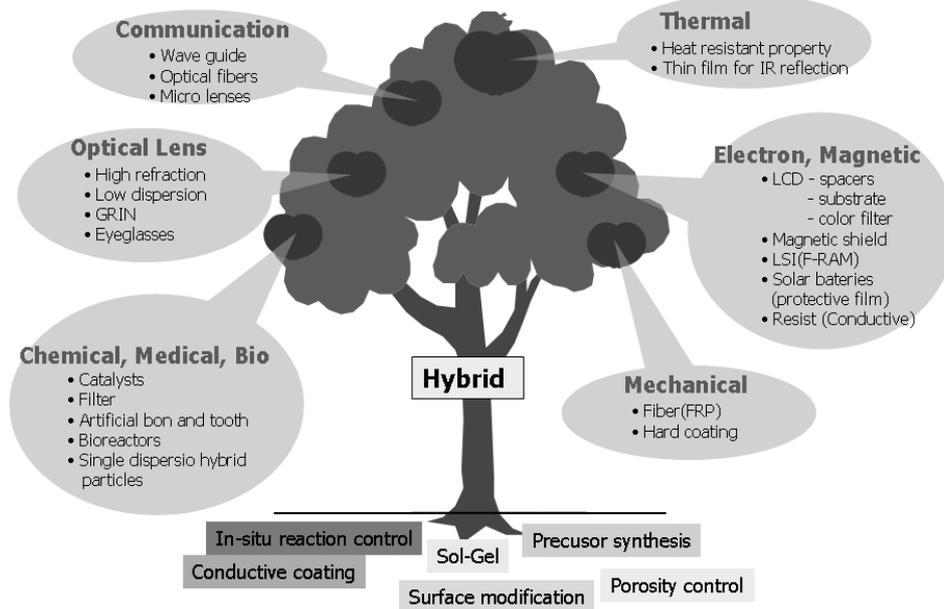


그림 3. 유·무기 하이브리드 소재의 기술 및 응용분야.

표 1. 유·무기 하이브리드 소재의 개발 및 상업화 현황

	Eye lense-rehabbing	Hard coating	Flow patterning	Process	Paint and coating	Conductive film	Hard mask	IC-sealing materials and other die-attach	Automotive parts	Oxygen-barrier films	Hydrogen storage	Biomaterials	Sensor/actuator
Nano coating OIHM	○	○	○						○				
Self assembled block copolymer OIHM											△		○
Porous hypercrosslinked OIHM								△		○			
Functional nanofiber OIHM					△			△			△		○
Molecular composite OIHM			●	○		○							
Dendrimer OIHM						○					△		△
Nano filler composite OIHM								○	●				△

△: research target ○: under development ●: commercially available

· 무기 하이브리드 소재의 기술 및 응용분야를 나타낸 것이다.

시장규모를 살펴보면 유·무기 하이브리드 소재의 경우 적용 분야가 매우 다양하기 때문에 전체 시장을 예측하기는 어려우나, 나노입자 충전 복합체에 쓰이는 나노실리카 시장규모만 보더라도 산업용 소재의 경우 2005년 세계시장 6,000여억 원, 국내시장 600여억 원에 이르며 의약품 소재의 경우 세계시장 54조원, 국내시장 1조원으로 추산되고 있다(디지털 타임스 2007년 6월 27일자). 연 성장률 10%를 감안할 때 나노실리카 시장규모는 산업용 소재의 경우 2020년 세계시장 11조여원, 국내시장 1,100여억원에 이르며 의약품 소재의 경우 세계시장 110조원, 국내시장 10조원으로 추산되므로 고차구조 제어기술을 통한 유·무기 하이브리드 소재 개발은 시급히 요구되는 분야이다.

3. 수요산업의 메가트렌드

블록공중합체를 이용한 이온전도성 유·무기 하이브리드화 기술은 아

직 초기단계로서, 산업화 측면에서 기술적으로 성숙되지 않은 상태이지만 차세대 신기술로써 신재료, 신다바이스, 신프로세스 등에 있어 혁신적인 변화를 이끌어 광범위한 기술혁신을 가져올 것으로 판단된다. 실제로 미래 산업 파급효과를 처음 언급한 2001년 미국의 나노 기술 개발 전략 보고서인 NNI(National Nanotechnology Initiative)에 의하면 유·무기 하이브리드화 기술은 21세기 미국의 가장 중요한 전략적 과학 기술 분야로서 사회 전반적인 분야에 있어 전자(정보저장, 메모리 반도체 등)로부터 재료(분자 단위에서 설계된 고강도, 고기능 소재 등), 의학(선택성 신의약, 인체적합 약물전달체 등), 생명공학(합성피부, 유전자 조작분석 등), 국가안보(나노 구조 전자 장치, 무인 전투차량, 초소형 경찰기 등)까지 매우 다양하게 응용될 수 있다.

유·무기 하이브리드 소재는 표 1에서 보는 바와 같이 원천소재 종류에 따라서 코팅이나 페인트와 같이 투명성과 기능성을 동시에 요구하는 산업분야 및 전도성을 요구하는 산업분야, 그리고 전자재료 분야인 하드마스크, 전자 패키징, 센서/액츄에이터 산업분야 등과 같은 여러 분야에 대해 많은 연구가 행해지고 있다. 또한, 수소저장소재, 기체

표 2. 유·무기 하이브리드 소재의 응용분야

관련특성	응용분야
기계적·광학적 특성	· 하드코팅, 내부식코팅, 내오염/발수코팅, 전진기 방지코팅, 기체차단성, 코팅, 내후성 코팅, 반사방지, 코팅, 섬유강화플라스틱 (FRP) · 렌즈 : 고굴절렌즈, 안경렌즈, GRIN · 통신 : 웨이브가이드, 광섬유, 마이크로렌즈
열적특성	· 내열소재, 적외선 반사용 박막 및 코팅
전자기적 특성	· LCD 스페이서, LCD 기판, LCD 컬러필터, 마그네틱 쉴드, 태양 전지(보호필름), 레지스트
화학 및 생체-의학 특성	· 촉매(자동차용, 종합용), 구조제어 합성
표면특성	· 안개서림 방지코팅, 분리막, 인공뼈 및 치아, Bioreactor

*한국과학기술정보연구원 “나노공정 측정기술” (2002.12.) 참조.

투과 방지 필름 소재, 자동차 부품 소재 및 생체재료 산업분야에도 연구가 진행 중에 있다.

또한, 유·무기 하이브리드 소재 특성에 따른 응용분야를 보여주는 표 2를 살펴보면 기계적 광학적 특성을 지닌 하이브리드 소재는 투명성과 기능성을 동시에 만족하는 응용분야, 열적 특성을 지닌 소재는 내열성을 요구하는 응용분야, 전자기적특성을 지닌 소재는 주로 전자재료 분야에 응용이 되며 표면특성을 보여주는 하이브리드 소재는 코팅분야나 생체분야에 많이 응용되고 있다.

4. 유·무기 하이브리드 소재의 고차구조 제어 기술 개발 동향

유·무기 하이브리드 기술은 1980년대 중반에 제안된 이래 일본을 비롯한 유럽, 미국 각국에서 활발히 연구가 진행되어 왔다. 특히, 유·무기 하이브리드 고분자 소재 관련 연구개발이 실용화 및 상용화를 목표로 매우 활발히 이루어지고 있다. 본 과제에서 제안하는 유·무기 하이브리드 고차구조 제어 기술은 국외에서 진행되고 있는 유·무기 하이브리드 기술과 밀접한 관련이 있으나 좀 더 진보된 연구 분야이므로 현재 유·무기 하이브리드 관련 연구 내용이 고차구조 제어 기술을 포함하는 연구개발로 이어질 것으로 판단된다.

유·무기 하이브리드 고분자 소재와 관련하여 가장 활발한 연구 개발이 진행중인 일본의 경우, NIMCR에서 하이드록시프로필 셀룰로오스/실리카의 합성 및 특성화, 폴리비닐아세테이트/실리카 유·무기 하이브리드 고분자의 제조 및 기계적 성질에 관한 연구를 하고 있다. 또한, Tokyo Institute of Technology에서는 주로 폴리이미드를 사용한 유·무기 하이브리드 고분자 필름에 대한 제법 및 물성 연구를, KRI와 Kyoto University에서는 수소결합 수용기를 갖는 폴리메틸옥사졸린, 폴리비닐피롤리돈, 폴리디메틸아크릴아미드와 실리카의 기공 제어에 관한 연구, 그 외에도 수소결합형 안경용 렌즈 및 하드 코팅재료의 응용연구, Kinki University에서는 폴리에틸렌글리콜 함유 실리카-지르코니아 유·무기 하이브리드 고분자 소재의 광메모리 디스크로의 응용연구가 진행되고 있다. Shizuoka University는 폴리비닐알콜/실리카 복합 하이드로젤을 이용한 생체재료 연구, Waseda University는 상호작용 하이브리드 재료연구, Kyoto University는 biometric process를 이용한 apatite가 코팅된 유·무기 하이브리드 고분자 재료에서 선도적인 역할을 담당하고 있다.

그 외, 여러 기업들도 유·무기 하이브리드 고분자 관련 연구개발을 활발히 진행하고 있으며 이미 유·무기 하이브리드 고분자 소재를 상업화한 기업을 살펴보면, Dainippon Chemical(에폭시), Nippon Oil & Fats(폴리메틸메타크릴레이트), Nisshin Steel(폴리아미드), Ohashi Chemical(폴리메틸메타크릴레이트), Shikibo(에폭시), Showa Technocoat(폴리비닐아세테아미드, 폴리비닐알콜) 등이 있다.

미국의 경우를 살펴보면, Virginia Polytech의 졸-겔법에 의한 내마모성을 가지는 공유결합형 유·무기 하이브리드 고분자 소재의 제조 및 광학 용도로의 응용연구를 비롯하여 Drexel University의 광화학 적 방법을 이용한 도전성 고분자 및 electroactive 재료의 개발, UCLA의 유기염료 매립형 유·무기 하이브리드 제조, Sandia National Lab.의 미세구조의 유·무기 하이브리드 필름 및 분리막 연구, State University of New York의 비선형 광학효과를 가지는 유·무기 하이브리드 필름 합성, University of Massachusettes의 상호침투형 망상 구조를 가진 유·무기 하이브리드 소재 연구 등이 활발히 진행되고 있다.

4.1 In-situ 유·무기 분자레벨 복합체 소재 기술 개발 동향

유기(고분자) 성분과 무기(세라믹, 탄소, 금속) 성분이 nm 수준에서 복합된 각종 유기-무기 하이브리드 소재를 통한 신기능 부여와 조직화가 21세기 소재기술의 가장 큰 특징이라 할 수 있으며 그 중에서도 전기절연성의 고분자 매트릭스에 도전성의 금속나노입자가 분산된 금속-고분자하이브리드(또는 metallopolymer)는 화학, 물리학 및 재료과학의 여러 분야에서 지난 30 여년의 기초과학 단계로부터 벗어나 나노기술의 발전과 함께 이들이 갖는 투명성, 광특성, 전자특성, 자기적 성질을 기술적으로 응용하는 단계로 급속히 전환하고 있다.

Metallopolymer는 나노스케일로 분산된 금속의 종류, 크기, 함량에 따라 다양한 광학적, 자기적, 전기적 특성이 발현되며 필름 및 벌크의 형태로 반도체 디바이스, 광학 디바이스 및 차세대 무연 저온배선공정용 소재(도전성 페이스트 및 전자잉크) 등에서의 활용이 기대된다(표 3).

그 가운데 특히 금속에 가까운 도전성을 갖는 metallopolymer는 저환경부담형 무연 (Pb-free) 및 고성능, 경박단소 전자제품용 저가 미세배선재료로서 IT 산업에서 절실히 요청되는 소재로 build-up (액상환원법)방법 등으로 형성된 금속나노입자 등의 도전성 나노필러를 고분자 나노분산제(보호 콜로이드)을 사용하여 다양한 스케일

표 3. 금속나노입자 및 메탈로폴리머의 응용예(Material Stage, Vol.13, No.11, 1-6 (2004))

기능·작용	응용예
촉매작용	· 유기반응용 촉매(hydroxyl화, 수소화, 환원, 산화, 수화, C-C 결합 생성 등) · 환경촉매(배가스 정화 등) · 에너지-촉매(광촉매, 태양전지, 수소발생촉매, 전지촉매, 연료전지촉매 등) · 센서
자기작용	자성유체, 안정화 자석, 고밀도 기록재료 등
광학적 성질	광학소자, 비선형 광학재료, 플라즈마 흡수에 의한 센싱, 바이오센서 등
전기적 성질	도전성 페이스트, 도전성 접착제, Printed Electronics-용 도전성 잉크
전기화학적 성질	고속응답 액정표시소자 등
생리화학적 성질	의약품, 건강관련상품, 항균제, 활성산소 제거제 등

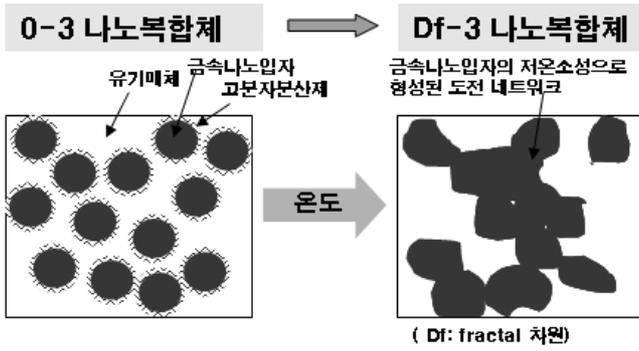


그림 4. 금속-고분자 하이브리드의 차원변환 개념도.

표 4. IT산업의 solder 대체 저온 배선재로서 메탈로폴리머와 기존 소재의 공정 특성 및 재료성질 비교

	금속계	통상 도전성 접착제 Nihon Solder (日)		나노기술적용
		NH-070A (범용, 고내온, 속경화)	NH-HP10 고도전, 고열전도	
접속재료	Lead-free solder			Ag nano paste (Harima 화학(日)) 등
도전성분	Sn-Ag-Cu	Ag	Ag	3-7 nm Ag
접착성분		Epoxy	Epoxy	-
접착조건	180 °C/1분+ 255 °C/60초 reflow	110 °C/40분+ 190 °C/5분	185 °C/20분+ 200 °C/10분	180-220 °C/60분
체적비저항 μΩ·cm	15	1000	40	8-50
열전도율 W/mk	50	1.5	10-20	-
칩고착강도 kgf	4.0	5.6	2.2	1-4

<미국업체: Loctite, Ablestik, Al Technology, Epoxy Technology.....>

(수 nm~수십 nm) 및 형상 (0,1 차원)으로 유기 매체 속에서 고농도로 안정화시키고 특정 자극(온도)에 의하여 나노효과(나노크기 금속의 용점저하 현상)를 발현함으로써 유기 매트릭스 속에서 안정된 고차원 도전경로가 형성된 하이브리드형 소재이다(그림 4).

Metallopolymer에 대한 국외 연구동향은 일본 기업에서 차세대 IT 소재용으로 연구 개발을 주도하고 있다. 石原(日)에서는 각종 전구체로부터 Ag수계 콜로이드 합성연구를 주도하고 있으며 大阪대학원은 액상환원법(금속산화물과 각종 아민과의 콤플렉스화한 전구체 제조)을 이용한 각종 나노금속합성 및 유기-은 복합나노입자 합성 분야를 선도하고 있다. 일본페인트에서는 보호콜로이드(고분자 분산제)를 이용한 고농도 귀금속 및 비귀금속 나노입자 페이스트를 제조하고 있으며 Jisso(日)는 IT 산업용 나노금속 함유 미세배선용 차세대 도전성 접착제 분야에서 세계 최고 기술력을 갖고 있다고 홍보 중이며 후지크라(日)는 탄소-산화은 복합나노입자 합성 및 응용연구에 두각을 나타내고 있다.

표 4에 Metallopolymer 중에 IT산업의 무연 저온 배선재로서 실용화가 진행되고 있는 고도전성 메탈로폴리머와 기존소재의 공정·재료특성을 비교하여 보았다.

4.2 극대 비표면적을 갖는 유·무기 하이브리드 소재 기술 개발 동향

최근 들어 수소저장 재료, 오염물질의 제거를 통한 환경 정화 재료, 미세기공을 가지는 저유전체 등으로서, 네트워크 구조의 다공성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

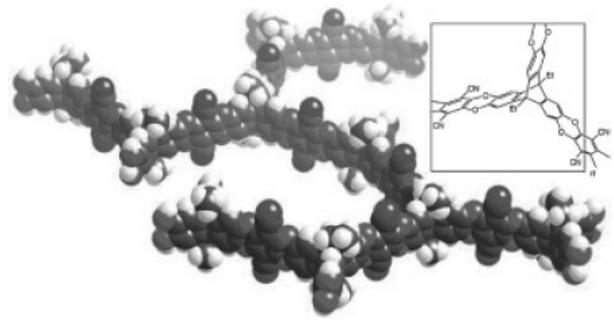


그림 5. Molecular model of PIM.

유기고분자는 일반적으로 화학결합사이의 자유로운 회전을 통하여 고분자 사슬들 사이의 공간을 효율적으로 채우기 때문에 다공성 물질로서의 이용이 거론되지 않았으나, 최근에 네트워크 구조를 이용하여 기공의 형태와 크기를 유지하는 방법들이 제안되면서 연구에 활기를 띠고 있다. 예를 들면, Cardiff 대학의 Neil B. Mckeown, Manchester 대학의 Peter M. Budd, Birmingham대학의 David Book 등은 융합링 서브유닛으로 만들어진 PIM(polymer with intrinsic microporosity)을 개발하여 고분자를 이용한 수소저장의 가능성을 제시하였다. Mckeown 등은 고분자가 강한 융합링 서브유닛으로 이루어져 있기 때문에 분자들 간에 효율적으로 공간을 채울 수 없고(그림 5), 또한 융합링 서브유닛의 구조자체가 그릇과 같은 모양을 하고 있기 때문에 넓은 비표면적(750~1466 m²·g⁻¹)과 작은 기공크기(0.7 nm)를 갖는다고 발표하였다. 또한, 이들은 융합링 서브유닛을 바꾸는 방법으로 많은 PIM 유도체를 합성하였다(그림 6).

Cambridge 대학의 Matthew J. Rosseinsky와 Andrew I. Cooper 그리고 California 대학의 Jonathan Germain 등이 다공성 hypercrosslinked polymer를 발표하였다. 이들은 스티렌과 디비닐 벤젠으로 이루어진 공중합체를 현탁중합법으로 중합하여 가교된 폴리 스티렌 비드를 제조하였다. 이를 팽윤시킨 상태에서 프리델-크라프트 알킬레이션을 통하여 재가교하여 미세구조가 유지되어 있는 다공성의 고분자를 만드는 데 성공하였다.

무기-유기 하이브리드 다공성 재료는 1960년대 중반 Tomic 그룹에 의해 2차원적인 sheet 형태의 배위중합체(coordination polymer)를 합성하면서 시작되었다. 그 후 1970년대와 1980년대에 2차원적인 형태의 배위중합체에 대해 활발히 연구가 진행되었으며, 1980년대 후반에 Hoskins 그룹이 처음으로 3차원 형태를 가지는 물질을 합성하였다. 하지만 이런 구조체는 구조적 안정성이 문제가 되어 널리 이용되지 못하였다.

2000년대에 들어와 유해물질의 흡착 및 가스연료의 저장 등에 우수한 성능을 보이는 무기-유기 하이브리드 다공성 재료들이 보고되고 있다. 스위스 Berne 대학의 N.-R. Behrnd 그룹은 환형포스파젠 유도체를 이용한 제논 기체의 선택적 흡착에 대한 결과를 통하여 다공성 물질이 오염물질을 선택적 흡수함을 보여주었다. 이들은 크립톤과 같은 핵발전소에서 발생하는 유해기체를 선택적으로 흡착할 수 있는 물질에 관해서 연구를 진행하고 있는 것으로 알려졌다. 남아프리카 Stellenbosch 대학의 Barbour그룹에서도 금속환형복합체의 다공성 결정구조를 이용하여 기체를 흡착할 수 있음을 발표하였다.

유·무기 하이브리드 다공성 재료를 이용한 수소저장매체를 개발하려는 시도가 미국 및 유럽 선진국에서 다양한 방법으로 진행되고 있

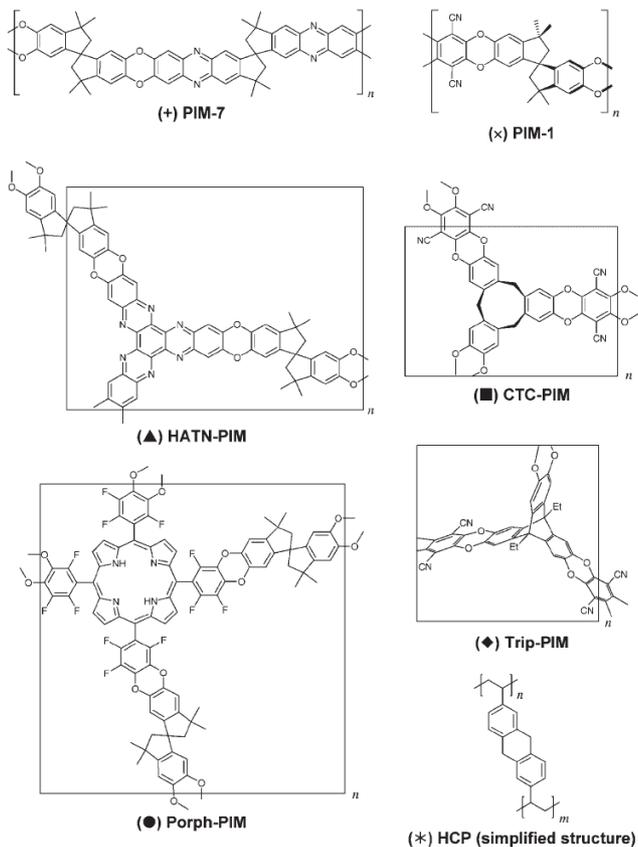


그림 6. Molecular structures of PIMs and simplified structure of a hypercrosslinked polymer.

다. 2000년대에 UCLA 대학의 Yaghi 그룹은 organic dicarboxylate 그룹을 리간드로 이용하여 제조한 다공성 재료를 발표하였고, 이 그룹에서 사용된 리간드를 이용하여 현재 많은 연구자들이 새로운 형태의 무기-유기 하이브리드 나노기공체를 제조하고 있다. Yaghi 그룹은 ZnO_4 의 core stone과 benzene dicarboxylate 리간드를 이용하여 MOF-5라는 기존의 물질과는 다른 구조적 안정성이 매우 큰 다공성 물질을 제조하여 78 K에서 4 wt%, 상온에서 1 wt%라는 높은 수소 저장 특성을 발표하였다.

미국 UC Berkeley의 Long 그룹은 불포화 Mn metal center를 도입하여 다공성 재료를 제조하였다. 이 물질은 77 K에서 6.9 wt%라는 아주 높은 수소저장능력을 보였고, 이후 다양한 전이금속의 open metal site를 이용한 수소저장 특성을 발표하였다. 또한, 리간드에 다양한 기능기를 결합시켜 수소와의 친화성을 증가시키기 위한 실험들을 진행하였다.

프랑스의 Ferey 그룹은 Cr을 사용하는 다공성 재료를 합성하였다. 이 다공성 재료는 기존의 Zn를 사용한 나노기공체에 비해 흡착열이 커서 더 높은 수소 저장능력(6.1 wt%, 77 K)을 보였다.

미세기공을 가지는 저유전체의 개발은 고집적 반도체 제조에 꼭 필요한 기술이다. MIT의 Swager 그룹은 강직한 구조적 특성을 가지는 고분자를 합성하여, 내부에 생성된 미세기공에 의하여 저유전상수를 가지는 것을 보고하였다. 이외에도 많은 연구가 진행되고 있으나 보고된 물질들이 대부분 실리카를 이용한 무기물질이며, 고분자를 바탕으로 연구는 크게 진척되지 못한 상황이다.

국내기술동향은 환경정화용매체로서 오염물질의 선택적 흡수에 관한 연구는 주로 오수정화설비부분에서 선택성이 없는 분리막 개발이나 집진설비부분에서 나노섬유로 이루어진 부직포 등을 이용한 공기정화용 필터 등의 개발이 주를 이루고 있다.

이차 전지 시장에서 다공성 고분자를 리튬전지 등의 고분자 전해질로 이용한 연구가 진행되었으며, 이에 대한 특허가 출원되어있는 상태이다.

한국화학연구원의 장종산 박사 등은 유·무기 다공성 재료의 선택적 흡착을 이용한 기체 혼합물의 분리에 관한 연구논문을 발표하였다. 연구팀은 코발트(II)를 금속이온으로 사용하였으며, 유기링커로 pyridine-2,4-dicarboxy acid를 사용하여 유-무기 하이브리드 물질을 합성하였다. 이들은 다양한 기체(N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4)를 사용하여 선택적 기체 흡착능력을 실험하였다. 이 외에 크롬이온을 이용한 유-무기 하이브리드 물질을 합성하여 벤젠과 같은 유독물질 제거에 관한 연구를 보고하였다.

포항공대의 김기문 교수팀은 세공의 모양과 크기에 따라서 기체의 흡착능력이 결정될 수 있다는 연구를 발표하였고, 성균관대학의 권용욱 교수팀은 분자주형을 이용한 방법으로 벤젠과 시클로헥산 등 환형 화합물에 대한 선택적 흡착이 있는 유-무기 하이브리드 물질을 보고하였다. 서울대학교 백명현 교수팀은 Zn와 Mn을 사용한 나노기공체를 제조하여 77 K에서 2.8 wt%의 수소저장 능력을 발표한 바 있다.

4.3 하이브리드 구조제어를 통한 코팅소재의 복합기능화 기술 개발 동향

고분자 하이브리드 소재의 경우 비교적 저온에서 실행할 수 있는 장점과 미세구조와 형상을 다양하고 용이하게 구조제어 할 수 있는 장점으로 시너지 효과를 얻을 수 있어 종래 고분자의 응용분야와 무기물이 사용되고 있는 대부분의 분야에서 기존재료의 대체 재료로서 무한한 응용 가능성을 가진 차세대 신규재료로 주목받고 있다.

이러한 고분자 하이브리드 소재의 응용분야 중에서도 코팅소재 분야는 경도의 향상, 내스크래치성의 향상, 내마모성 증대 등의 목적으로 많은 연구가 이루어지고 있는데, 종래에는 주로 실리카 등의 무기 입자의 균일한 나노분산을 얻기 위하여 하이브리드 기술을 사용하였지만 최근에는 한단계 업그레이드된 특성이나 부가기능을 가지는 복합 기능성 고분자 하이브리드 코팅소재에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다.

한편, 일본의 아라가와 화학공업에서는 폴리이미드의 특정부위에 실리카를 결합시키는 “위치선택적 분자 하이브리드 기술”을 응용한 것으로, 내열성 및 전기적 특성이 우수하고 유연성도 겸비한 폴리이미드의 물성에 금 등의 무기기체에 대한 밀착성을 갖는 고분자 하이브리드 소재를 개발하였다. 2층 플렉시블 프린트 기판 재료 및 전선 피복재료의 제품화가 목표이고 종래의 에폭시 수지를 대체하는 코팅제로서 사용될 수 있을 것으로 전망된다(글로벌동향브리핑, 2001. 9. 8).

일본의 Kansai Research Institute (KRI)의 경우 세계적으로 고분자 하이브리드 소재 관련 가장 활발한 연구활동을 진행하고 있는 집단으로 내알칼리성 단분산 실리카 다공질체에서부터 기능성 고분자 하이브리드 필름, LCD 스페이서용 기능성 구형 나노입자에 이르기까지 차원 제어를 포함하는 재료설계 개념을 바탕으로 한 하이브리드 재료에 대한 연구와 촉매 담지체로 응용이 가능한 다공성 실리카, 래더형 고분자 하이브리드의 합성 및 특성연구, 광반응성 고분자 하이브리드

소재 등 다양하고 폭넓은 분야에서 연구개발을 선도하고 있다.

영국에서는 웨필드 대학 연구원들이 철, 아연, 알루미늄 및 마그네슘 합금에 부식저항성을 크게 향상시키는 실란계 고분자 졸-겔 하이브리드 코팅 시스템을 개발하였다. 높은 강도와 마찰저항 및 열팽창 안정성과 동시에 높은 기계적 인성과 유연성을 함께 가지는 실리카/알루미늄/고분자 하이브리드 코팅은 경화온도를 실온까지 낮출 수 있고, 현재 3단계의 복잡한 코팅 시스템을 하나의 코팅 시스템으로 된 코팅을 개발중에 있으며 다양한 부식저항체나 기능제를 포함할 수 있는 기능성도 가질 수 있는 장점이 있다(글로벌동향브리핑, 2007. 11. 11).

미국 Virginia Polytechnic Institute & State University와 라이트-패트슨 공군 기지에 위한 미 공군 소재 연구소가 공동으로 화연과 열에 내성이 매우 우수한 두께 2 nm의 고분자 하이브리드 나노 복합소재 코팅 시스템을 개발하였다. POSS(polyhedral oligomeric silsesquioxanes)를 바탕으로 한 고분자 하이브리드 박막은 로켓 배기구나 비행기의 열 분사구에 사용했으며 이 얇은 필름은 매우 높은 온도로부터 부품을 보호할 뿐만 아니라 다른 코팅에 비해서 무게가 상당히 가벼운 장점을 가지고 있다.

UCLA의 유기염료 매립형 유기 하이브리드 제조, State University of New York의 비선형 광학효과를 가지는 유·무기 하이브리드 필름 합성, University of Massachusettes의 상호침투형 망상 구조를 가진 유·무기 하이브리드 연구 등이 활발히 진행되고 있다. 또한, Carnegie Mellon University에서는 무기입자 또는 기체에 중합가능한 기능기를 쉽게 도입할 수 있는 atom transfer radical polymerization (ATRP)을 이용하여 고분자 하이브리드 브러쉬 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(그림 7).

유럽에서도 유·무기 하이브리드에 대해 연구되어지고 있는데 그 대표적인 분야는 광학용도의 코팅으로의 적용, 매립 이산화티타늄 나노입자의 광물리학적 특성화, PMMA-Si-ZrO₂로 이루어진 광학용 렌즈 및 보호용 코팅, 촉매 담지체로의 응용에 대한 연구 등이다.

반도체 봉지재, 내열성 필름 등의 엔지니어링 플라스틱 분야에서도 고분자 하이브리드 소재의 폭넓은 활용과 응용을 위해서는 기존의 유·무기 하이브리드 소재의 물성 증진을 위한 기술적인 진보가 요구되고 있고 낮은 기계적 특성과 높은 가격 등의 단점을 인하여 기존 재료와의 경쟁에서 벽을 극복하지 못하고 있다. 그러므로 단순한 복합화를 통한 하이브리드를 사용하기 보다는 구조제어가 가능하고 기능을 복합화할 수 있는 새로운 패러다임의 고분자 하이브리드의 미세구조제어를 통한 복합기능화 기술의 개발이 불가피하다.

고분자 하이브리드 코팅소재의 복합기능화 기술 관련 산업 및 시장 규모에 대한 전망은 연구 기관마다 하이브리드 기술의 개념이 일치하

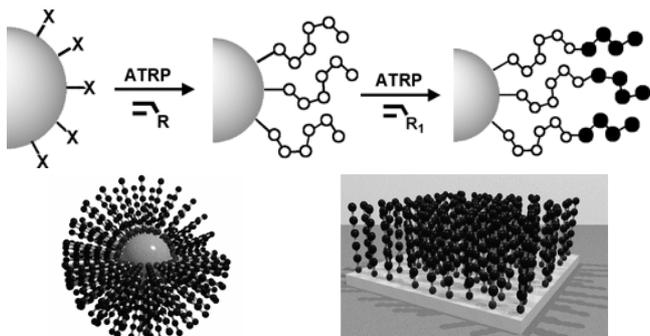


그림 7. ATRP를 이용한 고분자 하이브리드 브러쉬 제조.

지 않을 수 있으며 하이브리드 기술이 적용된 제품의 범위가 통일되어 있지 않기 때문에 편차가 존재하지만, 향후 10년 이내에 고분자 하이브리드의 복합기능화 기술이 적용된 제품과 산업의 규모가 크게 신장하며, 세계시장규모 또한 급속하게 성장할 것이라는 견해에는 일치한다.

열역학 감지용 발광소재에 대한 연구는 1950년대에 초기 보고된 이후 1980년대까지는 상온에서 최대 250 °C까지의 온도 분포 측정 가능한 연구가, 최근에는 터빈 엔진 블레이드 등의 고속-고온 구조체 표면 온도 측정용(-200~1,300 °C) 소재와 Oak Ridge National Laboratory에서 중점적으로 phosphor thermometry 기술 관련된 연구가 진행되고 있다. 표 5는 고분자 하이브리드 소재를 개발하고 있는 해외 주요기업을 정리한 것이다.

해당기술에 대해서는 국내기업에서도 많은 관심을 가지고 있으나 아직 뚜렷한 연구성과가 보고된 바는 없고 연구소 및 대학을 중심으로 기초단계에 있다. 대학단위에서는 한국과학기술원과 인하대학교, 부산대학교에서 다공성 실리카 분야에 대해 활발한 연구를 진행 중이다.

출연연구기관으로서 한국화학연구원 화학소재연구단에서 최근 유기-무기 하이브리드형 졸-겔 코팅 방법으로 아연 도금강판(EGI 혹은 GI)의 부식방지에 관한 연구를 진행하여 왔다. 그 결과 합성방법이 용이하며 부식방지에 탁월한 효과가 있음을 발표한 바 있다. 또한, 화학소재연구단은 2003년 신기술융합개발사업으로서 “나노제어 3차원 광저장 및 미디어 기술” 연구에 참여한 이래, 광경화가 가능한 모노머의 합성, 졸-겔 전구체의 합성, 광경화가 가능한 조성물의 최적화, 경화 속도 제어 등에 대한 기술 개발 연구를 지속적으로 수행해 오고 있다. 한편, 각종 무기입자의 제조에도 다수의 연구과제를 수행하면서 전구체의 제조, 유·무기 하이브리드를 통한 무기입자의 크기 및 형상 제어 등에 관한 다년간의 경험과 노하우가 축적된 상태이다.

부산대학교의 하창식 교수 연구팀은, 1994년부터 고내열성 고분자인 폴리이미드 연구와 졸-겔법을 통한 나노무기입자의 제조와 구조 제어 등에 대한 연구를 지속적으로 수행하여 왔고 2003년에는 과학기술 부로부터 폴리이미드 및 이를 바탕으로 한 고내열성 나노하이브리드 기술개발을 목표로 한 국가지정연구실(National Research Laboratory)로 지정이 되어 더욱 활발한 연구성과를 내어 왔다. 무기입자의 나노미터 크기의 제어 기술, 고분자와 무기입자의 상분리 제어 기술, 고

표 5. 해외 주요기업의 유·무기 하이브리드 고분자 소재의 기술개발 현황

기업명	고분자 성분
Toray	PVAc, PVA
Central Glass	PEG
Dainippon Ink	PMMA
DuPont	PVAc, PVA
Eastman Kodak	PMMA, PVAc, PVA
KRI	PA, PI, PMMA
Ohashi Chemical	PMMA
Nisshin Steel	PA
Sagami Chemical	PEG
Shikibo	Epoxy resin
Toyo Ink Manuf.	PVAc, PVA
Nippon Oil & Fats	PMMA
Nippon Sheet Glass	PEG
Ube	Intercalation compounds

분자와 무기입자의 표면 및 계면 제어 및 분석 기술, 졸-겔 반응기술, 졸-겔 전구체의 합성과 응용기술, 하이브리드의 합성 및 전자재료에의 응용기술 등에 대해 다양한 경향이 축적되어 있다.

응력감지용 하이브리드형 발광물질 소재에서는 초음파, X-선 등을 이용한 비접촉/비파괴검사 기술은 1960년대 초부터 국내에 정착되었으나 구조물의 대형화, 미세 결합 분석에 필요한 타 검사장비는 제한적이고, 형광체 연구는 디스플레이용 소재 적용을 위한 연구가 절대적으로 수행되고 있으며 Mechano-, Tribo-luminescence 응용연구는 발광 물질의 파생분야로 인식되어 초기 단계 수준이며 제한적인 학교 실험실에서 기본 특성 검토, 발표되는 실정이다.

4.4 Multi-phase 계면제어를 통한 하이브리드소재 기술개발 동향

리빙 중합 기술을 사용한 블록공중합체 제조의 경우, 미국, 일본, 독일이 기술적 우위를 지켜나가고 있으며, 주로 대학을 중심으로 기초 연구를 하고 있고, 산업계의 경우 multi-phase 블록공중합체를 이용한 말단 기능화된 소재를 개발하고 있는 실정이나 유·무기 하이브리드화에 의한 응용 제품은 아직까지 많지 않은 실정이다.

리빙 음이온 중합법의 경우, 비교적 역사가 오래된 중합 기술로서 상당수 산업체에 도입, 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 스타이렌-부타디엔 공중합체(SBR)와 같은 합성고무 제품 등이 상업화되어 있으며, BASF의 경우, 지연 음이온 중합 기술을 개발하여 범용수지인 스타이렌의 중합속도를 조절하는 기술을 개발, 라디칼 중합에서 주로 생산되어 오던 폴리스타이렌의 합성을 음이온중합으로 합성, 생산하고 있다. 또한, Kraton®의 경우, 폴리스타이렌-폴리이소프렌-폴리스타이렌(PS-PI-PS) 또는 폴리스타이렌-폴리부타디엔-폴리스타이렌(PS-PB-PS) 블록공중합체로서 Shell(현재 Kraton Co.)사에 개발되어 열가소성 엘라스토퍼로서 자동차 용품, 신발, 케이블, 접착제, 코팅 등 다양한 용도에 사용되어지고 있으며, BASF의 경우, 폴리스타이렌과 폴리부타디엔으로 구성되어진 스타폴리머 형태의 블록공중합체를 개발, 조성비에 따라서 Styrolux®, Styroflex®으로 엘라스토퍼 또는 고무명 램프재로 생산하고 있다. 이와 비슷한 용도로서, Philips에서 폴리스타이렌과 폴리이소프렌으로 이루어진 스타폴리머의 Solprene®을 생산하고 있다. Arkema는 폴리스타이렌-폴리부타디엔-폴리메틸메타크릴레이트(SBM) 트라이 블록공중합체인 Nanostrength®을 제조, 고성능 접착제, 엘라스토퍼, 절연체 등의 용도로 생산하고 있다.

리빙 양이온 중합법의 경우, BASF가 Oppanol®과 Glissopal®의 폴리이소부텐을 엘라스토퍼 용도로 생산하고 있으며, 일본의 Kuraray의 경우, 폴리스타이렌-폴리이소부텐-폴리스타이렌(PS-PI-PS) 트라이 블록공중합체를 제조, 생산하고 있다.

리빙 라디칼 중합법의 경우, 비교적 최근(1990년대 중반)에 분자량과 분자량 분포를 제어할 수 있게 개발되었지만, 이 기술은 리빙 음이온 중합, 양이온 중합과 달리, 극성 고분자를 쉽게 생산할 수 있기 때문에, 이를 이용한 엘라스토퍼, 표면 개질제, 접착제, 계면 활성제, 첨가제, 생물소재 등 다양한 분야에 사용되어질 수 있으며, 실제로 Dupont Performance Coating에서 이 기술을 사용하여 페인트, 코팅제 등을 출시하였다. 또한, Ciba Specialty Chemicals 또한 리빙 라디칼 중합법을 사용하여 브러쉬형 고분자를 생산, 뛰어난 레올로지 특성을 갖는 안료 분산성을 갖는 코팅제를 개발하였다. Kaneka는 현재 ATRP를 사용한 파일롯을 보유하고 있고 대량생산을 위한 공장을 건설 중에 있으며 조만간 반응성 telechelic 고분자를 생산할 예정이다. 또한, 안정

라디칼을 사용하는 nitroxide-mediated 리빙 중합 기술(NMRP)의 경우, Arkema에서 BlocBulider® Controller라는 이름으로 리빙 라디칼 중합 개시제를 개발, 판매하고 있다. 표 6에 블록공중합체의 대표적 화학기업과 그 생산 능력을 보여주고 있다.

특히 리빙 라디칼 중합 기술에 의해 구조와 조성이 정밀하게 잘 제어된 multi-phase의 블록공중합체를 이용하여, 인시튜 블렌딩과 자기조립 현상을 이용하여 나노사이즈의 이온성 블록을 고차구조 제어함으로써 이온 전도성 등이 뛰어난 유·무기 하이브리드 계열의 원천 소재를 개발하여 연료전지, 센서, 소형 인공 지능형 로봇용 소재, 곤충의 날개, 초소형 무인 정찰기, 인공 근육, MEMS 소재 등 여러 관련 산업에 이용하기 위한 연구 개발이 미국 NASA 및 미 항공우주연구소, 뉴질랜드의 오클랜드 대학 등에서 활발하게 진행되고 있다(표 7 참조).

고효율 리빙 중합의 경우, 국내에서는 주로 폴리 올레핀계 생산이 주류를 이루고 있기 때문에, 아직까지 리빙 중합 기술을 이용한 생산은 거의 전무한 실정이고 LG 화학팀에 의해서만 활발한 연구 개발이 이루어지고 있는 실정이다. 다른 선진국의 화학업체와 마찬가지로 국내 플라스틱 생산량에 비추어 리빙 중합 기술을 통한 multi-phase 블록공중합체의 기초 연구, 기반기술 연구, 응용연구 및 상용화 연구 등 응용 생산이 향후 가능하다고 판단된다.

Multi-phase의 블록공중합체를 이용한 연구는 서울대 손병혁 그룹, 연세대 박철민 그룹, 서울대 차국헌 그룹, 포항공대 김진근 그룹 등에서 활발히 이루어지고 있으나, 이온 전도성 유·무기 하이브리드 소재의 경우 국내기술은 아직 원천기술이 부족하고 성장기반이 미약하

표 6. 해외 주요국의 기술개발 현황(산업체)

구분	기술명	개발 단계	개발 내용	개발주체
리빙 음이온 중합 기술	상용화	상용화	Retardation living anionic polymerization	BASF
			PS-PI-PS 블록공중합체	Shell
			PS-PB-PI 블록공중합체(Kraton®)	(Kraton에 매각)
			PS-PI Star Polymer (Styrolux®, Styroflex®)	BASF
			PS-PI Star Polymer (Solprene®)	Philips
			PS-PI-PMMA (Nanostrength®)	Arkema
리빙 양이온 중합 기술	상용화	상용화	Polysisobutene (Oppanol®, Glissopal®)	BASF
			PS-PI-PS (PI: polyisobutene)	Kuraray
리빙 라디칼 중합 기술	상용화	기술검토	BlocBulider® Controller (중합 개시제)	Arkema
			ATRP 중합 공정 개발	Kaneka

<자료 : Progress in Polymer Science, 32 (2007), Chemical & Engineering News, 84 (2006), Chemical & Engineering News, 83, 2005, 산자부 차세대 신기술 기술개발사업 “신중합에 관한 기술개발” RFP 보고서>

표 7. 해외 주요국의 기술개발 현황

구분	기술명	개발 단계	개발 내용	개발주체
기초 연구	리빙 라디칼 중합 기술	상용화	BlocBulider® Controller (중합 개시제)	Arkema
			ATRP 중합 공정 개발	Kaneka
응용 연구	이온 전도성 작동기	기술 검토	로봇용 HYBAS	NASA
			초소형 무인 정찰기	미 항공우주 연구소
			마이크로 펌프	뉴질랜드 Auckland 대학

표 8. 해외 주요국의 기술개발 동향

국가	기술 대상	개발 단계	개발 내용	개발주체(회사명)
유럽	전도성 입자	상용화	폴리아닐린 도핑 전도성 나노입자 분산액 개발 상품명: Ormecon, 전도성:15~25 S/cm, 크기:< 100nm	Ormecon
	전도성 입자	상용화	PEDOT 나노입자 분산액 개발(상품명: Baytron P) 전도성: 1S/cm, 입자크기: < ~ 10nm	바이엘
	전극 재료	2000년 상용화	유기투명전극 개발(상품명: Orgacon) 전도도 낮음	Agfa
	전도성 입자	pilot	폴리아닐린 도핑 전도성 나노입자 분산액 개발	Panipol
미국	전도성 입자	2004년 상용화	PEDOT과 PEG 블록공중합체 합성 ClO ₄ 도핑 입자 (상품명: Aedotron, Oligotron), 전도도: 0.3 S/cm	TDA
	전극 재료	상용화	Nanoshield 방식 SWNT 복합재료 투명전극 개발 (상품명: Inviscon), 면저항: 200Ω/sq	Eikos
	전도성 섬유	상용화	금속 무전해도금 탄소섬유 및 구조체	Hollingsworth & Vose
	전도성 섬유	기술개발	graphite filament or metal-coated graphite filament+resin	Martin Marietta
일본	전도성 복합재	기술개발	금속도금 섬유상 복합재	-
	전극 재료	상용화	전도성 고분자 투명전극 필름 개발(상품명: Denatron), 면 저항: 600 Ω/sq	Nagase Chemtex
	전도성 접착제	상용화	전도성 연성 접착 복합재	Koshibe
	전도성 페이스트	기술 개발	전도성 잉크(나노 로드, 면 저항 0.08 Ω/sq)	Mitsubishi Mat. & Dainippon

며, 일부 대학(서울대, 포항공대, 연세대, 인하대, 건국대, 동아대, ...)에서 학문적 수준으로 연구되어지고 있는 실정이다.

향후 선진 외국의 연구 동향 파악, 최신 정보 획득 및 특허 조사 등을 활용하여 multi-phase의 블록공중합체의 계면 구조 제어에 의한 이온 전도성 유·무기 하이브리드 소재의 설계 및 제조 공정 기술의 확립으로 선진 외국과의 국가 경쟁력 강화에 의해 차세대 원천 소재의 개발이 가능하다.

4.5 유기 복합 섬유상에 의한 전도성 제어 기술개발 동향

종래의 전도성 제어 소재는 전도성 금속 재료를 섬유 또는 입자상으로 형상을 조절하는 방향이 주류를 이루었다. 최근에는 경량 특성, 미세 피치화 및 투명도 향상 등의 고기능성을 위해 입자 복합화, 극박 코팅, 탄소 나노 소재 적용 및 나노 입자 제조 기술이 활발히 연구되고 있다. 전도성 소재 기술은 응용 분야에 따라 전자기기능은 일본, 항공용은 미국이 기술을 선도하고 있다.

전도성 제어 소재의 경우, 적용분야에 따라 전도성 크기 및 방향성의 tailored/variable 성능과 함께 경량화의 요구에 따라 섬유상 전도체의 개발과 함께 이를 제어(분산, 배열, 체적율 제어)하여 복합화한 복합재료에 대한 개발의 중요성을 인식하고 이에 대한 연구를 최근 시작하였다. 표 8은 전도성 소재에 대한 해외 주요국의 기술개발 동향을 보여주고 있다.

일본의 경우 금속 침착, 도금, 및 증착 등 다양한 방법을 통해 섬유/금속 복합체를 연구하고 있다. 아직까지는 10 μm 이외의 복합체로 이에 대한 극 미세화 기술의 개발이 요구되는 실정이다. ACF/ACP의 경우, 일본의 선진 기업들은 평판디스플레이의 고화질화에 따라 COF (Chip on Film) 등의 실장기술을 도입함으로써 접속 최소 피치가 현재 35 μm 수준에서 향후 30 μm 이하 수준의 미세화 기술 개발에 박차를 가하고 있는데, 이를 위해 수직 전도성 및 수평 절연성 향상을 위한 도전 입자의 형상 및 도전성 향상, 균등 배분성 및 방향성 향상을 위한 기술 개발이 진행되고 있다. 이와 함께 ACF용 수지의 경화 시간의 단축 (15초 이하), 경화 온도의 저하, 절연 처리 기능과 재생(재활용) 기능의 향상 등을 위한 기술개발 또한 진행 중이다.

표 9. 국내 기술 동향

개발 단계	개발 내용	개발주체
상용화	이방성 전도 필름(ACF)용 미립자 및 필름개발	제일모직
상용화	이방성 전도 필름 및 페이스트(ACF/ACP)	Telephus
상용화	이방성 전도 필름 및 페이스트(ACF/ACP)	LG전선
상용화	폴리티오펜계 나노입자 용액 및 필름 (상품명: PriMet) 면저항: 200Ω/sq	디피아이솔루션스
연구개발	프린팅 가능한 유기 TFT용 탄소나노튜브 복합재 전극개발	디피아이솔루션스
연구개발	레이더 스텔스 후막형 전자파 흡수체 개발	재료연구소

미국 및 유럽의 경우 구조성능 기반으로 하는 항공과 에너지, 방산 분야에서는 복합재료의 적용이 급속히 증가됨에 따라 기존 금속재료에서는 문제되지 않던 낙뢰(lightning strike)의 문제가 심각하게 대두되고 있으며, 레이더 주파수 대역에서의 전자파 차폐 또는 스텔스 기능이 요구되고 있다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위해 구조적인 성능과 전도성 제어가 가능한 고성능 프리프레그의 개발이 주목받고 있다. 미국의 Hollingsworth & Vose사 등은 금속 무전해 도금 탄소 섬유를 개발하여 전도성 제어 나뉜 대응소재에 적용하였으며, 미국의 Martin Marietta사에서는 흑연 섬유상과 금속코팅 흑연 섬유상을 이용하여 Radar 주파수 대역에서 우수한 전자파 흡수성능을 지닌 전도성 제어 복합재료에 대해 연구 중이다. 프랑스의 Hage 등은 탄소섬유상에 구리 코팅을 실시하였으며, 미국방성에서는 섬유상 개체에 무전해 금속도금을 일부회사와 공동으로 추진하고 있다.

투명전극의 경우 기존 ITO 전극의 제조단가 및 구조적 안정성의 문제로 인해 대체 소재로 고가의 전도성 고분자 개발(독일 바이엘사 Baytron P, 미국 TDA사 Aedotron/Oligotron)과 탄소나노튜브 복합재료 개발에 집중되어 있으므로 저가의 전도성 입자의 개발과 이를 통해 가능성이 제어된 복합재료의 연구가 시급한 실정이다.

실장용 전도성 접속재료의 경우, 국내에서는 90년 중반부터 LG전선, 제일모직, SK케미칼, Telephus 등 기업체에서 ACF에 대한 연구

개발을 수행하고 있으나 경화온도 180 °C, 경화시간 20초, 대응피치 130 μm의 수준으로 선진국에 비해 신뢰성, 가격 경쟁력, 고분자 기반 기술에서 열세이다(표 9). 전극재료의 경우 순천대, 명지대, 고려대 등에서 전도성 고분자의 합성 및 응용 연구를 진행하고 있고, (주)DPI솔루션에서는 폴리티오펜계 나노입자 용액과 필름을 개발하여 PriMet™ (용액 및 필름)이라는 제품을 시판 중이며, 또한 전도성 고분자와 탄소 나노튜브 복합재료를 이용하여 프린팅 가능한 유기TFT용 단자 및 배선 전극을 개발하고 있다.

낙퇴 방지용 구조용 복합재료개발에 있어 국내 연구개발은 미미한 상황이며, 재료연구소와 국방과학연구소에서 전도성 탄소나노입자와 자성의 금속입자를 첨가하여 레이저 주파수대역에서 전자파 흡수능을 가지는 복합재료의 개발이 진행 중이다.

4.6 삼차원 구조제어를 통한 고식각선택비 제어 기술개발 동향

세계 각국은 21세기 핵심인 반도체 기반기술 확보에 총력을 경주하고 있다. 특히, 차세대 반도체 제조의 핵심으로 부상하고 있는 40 nm 이하의 초미세 공정의 현실화를 위한 대대적인 연구개발 투자를 정부주도뿐만 아니라 민간주도로 진행하고 있다. 이러한 공정실현을 위해 크게 두 가지 연구개발이 진행되고 있으며, 그 하나는 미세패터닝을 위한 새로운 단파장의 광원개발과 다른 하나는 그에 필요한 첨단 소재개발을 들 수 있다.

반도체 산업분야에서 반도체 회로 선평의 미세화를 위해 보다 짧은 파장의 조명광원을 요구하고 있다. 현재 반도체 업체는 0.13 μm 공정까지는 파장이 248 nm인 KrF 레이저를 조명 광원으로 널리 사용하고 있으나 최근 나노 반도체급인 60 nm 이하의 디자인 룰(Design Rule) 적용을 위해 보다 파장이 짧은 ArF 레이저(λ=193 nm) 및 immersion lithography 공정을 이용하고 있다.

100 nm 이상의 공정에서는 리소그래피의 광원으로 레이저 기술이 사용되고 있으나 상대적으로 파장이 너무 커 나노급 반도체에 적용하는 데는 한계가 있다. 나노반도체 제조용 차세대 광원으로는 극자외선(EUV: extreme ultra-violet), 전자빔(electron-beam), X-레이, 이온빔(ion-beam) 등이 기대를 받고 있다. 이 가운데 EUV와 전자빔은 차세대 리소그래피 기술로 경쟁해 왔지만, 전자빔은 45 nm급 공정에만 적용될 것으로 보이나, EUV는 32 nm 공정까지 적용될 수 있어 EUV 노광 장비 기술개발에 박차를 가하고 있다.

하드마스크의 대표적 성공사례는 a-carbon 공정이다(그림 8). a-Carbon은 식각에 대한 내구성이 높고 strip 과정에서 변형이 적은 등의 장점이 있는 반면, a-Carbon을 적용하기 위해서는 BARC 코팅 단계 전에 CVD 공정에 의한 SiON의 증착이 필수적이므로 a-carbon/SiON/BARC의 구조를 가져야 하는 복잡성이 단점으로 지적되어 왔다. 대안으로 제안된 기술로서, 하드마스크의 구조를 Spin-On 공정을 통해 carbon의 함량이 높은 polymer와 Si를 함유한 BARC를 개발하여 유기고분자/Si-BARC/PR 구조의 pattern transferring 구조를 갖게 하는 것이 이상적인 모델로 여겨지지만, 현재 이러한 구조를 일본의 NISSAN사 외에 다수의 기업부설연구소에서 개발 중이다.

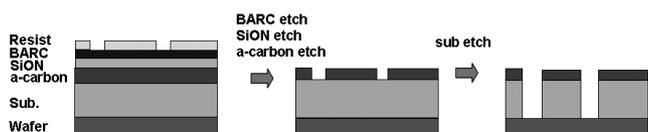


그림 8. 기존의 a-carbon 하드마스크를 이용한 식각공정.

현재 Rohm & Hass Electric Materials사의 마이크로일렉트로닉 기술사업부와 실리콘 기반기술업체인 Dow Corning사가 65 nm 노드 이하의 플래시, DRAM 및 로직 집적회로 디바이스를 목표로 하는 스펀코팅용 실리콘 하드마스크 반사방지막(Si-BARC) 제품에 관한 공동기술개발을 진행 중이다.

JSR(Japan Synthetic Rubber, Co., Ltd)사는 반도체 제조공정에서의 액침 노광용 고굴절률 액체를 최근에 신규개발 하였고, 이를 실용하기 위해 필요한 리소그래피 재료인 ArF 레지스트, 상층막재료, 도포형 하드마스크 재료 등 종합적인 개발을 진행 중이다.

선진 각국은 정부주도하에 반도체 산업정책 및 기술정책을 세워 반도체를 전략산업으로 인식하여 경쟁력을 강화하고 있는 실정이다(표 10).

현재 반도체 미세패터닝 공정을 실현하기 위해 나노산업기술연구조합에서 산업자원부 지원하에 ‘나노급 반도체용 EUV 리소그래피 핵심기술개발’사업을 통해 감광제 개발을 추진 중이다.

KAIST 김진백교수팀이 현재 블록공중합체 자체에 감광성 물질을 첨가하여 기존의 리소그래피 방식으로 큰 패턴을 형성한 후 그 안에서 블록공중합체의 자기조립현상을 유도함으로써, 원하는 위치에 초미세 패턴을 형성시킬 수 있는 연구를 진행 중이다.

2007년 10월 21일 삼성전자는 세계최초로 DPT(double patterning technology)를 이용하여 30 nm급 flash 메모리의 개발성공을 발표하였다(그림 9). 하지만, 에칭된 substrate를 얻기 위한 DPT 공정이 그림 9에서 보는 바와 같이 매우 복잡하여 천문학적인 공정비용문제로 인해 양산에 큰 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하려는 노력을 삼성전자연구소내에서 진행중이며, 그 대안중에 하나가 single-layer 하드마스크가 될 수 있다.

이상적인 하드마스크의 구조는 습식공정을 이용해서 carbon의 함량이 높은 polymer와 실리콘을 함유한 BARC를 개발하여 유기고분자/Si-BARC/PR 구조의 pattern transferring 구조를 갖게 하는 것

표 10. 주요국의 반도체 산업정책 및 기술정책

	주요국의 반도체 산업정책 및 기술정책	현황
미국	<ul style="list-style-type: none"> · 나노기술 법안 -나노급 반도체 개발을 위한 법안 -4년간 37억 달러 투자 · 미국반도체 연구개발 컨소시엄 -SIA 주축의 연구개발조합 -반도체 기술개발의 저변 확대를 위해 60여개 이상의 반도체 업체와 정부기관 참여 	산·학·연이 합동해 반도체 기술 경쟁력 우위를 지속하기 위한 투자증
일본	<ul style="list-style-type: none"> · 2001년부터 7개년 계획인(MIRAI) 추진 -‘경제 산업성’의 반도체 핵심 R&D 프로젝트 -미세화 세대 기반 기술 개발 · 컨소시엄 프로젝트(아스카) 추진 -설계 효율화를 추진하기 위한 IP유통 촉진 등 	시장점유율 회복을 위해 SOC 분야를 집중육성중
유럽	<ul style="list-style-type: none"> · 유럽 16개국 공동연구 프로젝트(메디아 플러스)추진 -유럽 반도체산업 기술우위를 목적으로 2008년까지 연구 -16개국, 280여개 기업체, 25,000여명의 연구진 -매년 3억 달러를 유럽 각국 정부가 분담 · 나노 CMOS 프로젝트 -범유럽 차원의 2010년까지 32 nm 공정개발 목표 연구 	범유럽 차원에서 첨단 반도체 기술경쟁 우위를 위한 투자를 진행중

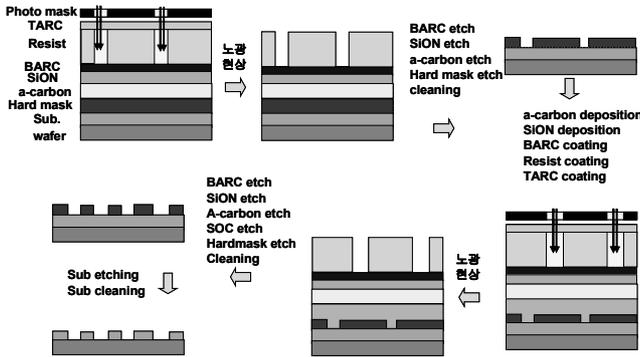


그림 9. DPT(Double Patterning Technology) 공정도.

이나, 이러한 연구는 국내에서 하이닉스 반도체와 제일모직 등에서 기초연구가 이루어지고 있으며 제일모직에서 Si-BARC만을 일부 삼성전자에 제품을 납품하고 있다.

a-Carbon을 대체시킬 수 있는 탄소함량이 높은 고내열성 고분자를 반도체 전문 장비 및 소재회사인 (주)씨티엔지니어링에서 현재 연구 진행 중이다.

참고문헌

1. L. Nicolais and G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
2. A. D. Pomogailo and V. N. Kestelman, *Metallopolymer Nanocomposites*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
3. P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, and C. E. Tattershall, *Chem. Commun.*, 230 (2004).
4. O. M. Yaghi, M. Keefe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Ed-daoudi, and J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).
5. N. B. McKeown, P. M. Budd, and D. Book, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 995 (2007).

6. J.-Y. Lee, C. D. Wood, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, and A. I. Cooper, *Chem. Commun.*, 2670 (2006).
7. M. Dinca and J. R. J. Long, *Am. Chem. Soc.*, **128**, 16876, (2006).
8. G. Ferey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble, and I. Margiolaki, *Science*, **309**, 2040 (2005).
9. T. M. Long and T. M. J. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3826, 2002
10. J. W. Yoon, S. H. Jhung, Y. K. Hwang, S. M. Humphrey, P. T. Wood, and J.-S. Chang, *Adv. Mater.*, **19**, 1830 (2007).
11. H. R. Moon, N. Kobayashi, and M. Paik, *Inorg. Chem.*, **45**, 8672 (2006).
12. 박종규, 강상규, “고분자 나노복합재 기술개발” 기술동향분석보고서, 한국과학기술정보연구원.
13. D. Dong, S. Jiang, Y. Men, X. Ji, and B. Jiang, *Adv. Mater.*, **12**, 646 (2000).
14. “Antenna Effect”, *Material Research*, 4 (2001)
15. B.-S. Bae, *Polymer Science and Technology*, **12**, 716 (2001).
16. 소대섭, 김진홍, “나노공정 측정기술” 한국과학기술정보연구원 (2002).
17. J. Pyun and K. Matyjaszewski, *Chemistry of Materials*, **13**, 3436 (2001).
18. P. J. Miller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **32**, 8760 (1999).
19. J. Pyun, J. Xia, and K. Matyjaszewski, *ACS Symposium Series*, **838**, 273 (2003).
20. 해외 화학기업의 나노기술 개발동향, KISTI 분석보고서 (2005).
21. 이관용, ReSeat, 첨단 기술 분석, 도전성 접착제의 최근 동향.
22. 차세대디스플레이 시장기술분석, 전략경영연구원 보고서 (2003).
23. 오창섭, KISTI, 모니터링 분석, 신규 도전성 접착제 개발.
24. www.compositesworld.com/.../2006/July.
25. 스티스 기술과 전파흡수재료, 물리학과 첨단기술, p.55 (2006).
26. Fuji chimera, 2003 & 2004, DPI solutions, 산업자원부 (2005).
27. J. H. Han, *Polymer Science and Technology*, **16**, 162 (2005).
28. 기술평가정보유통 시스템, 극미세 피치 COG용 이방성 전도 필름 개발.