특 집

블록공중합체 템플레이트를 이용한 나노입자 자기조립

권태균 · 백관열 · 김범준

1. 서론

블록공중합체의 자기조립은 공유결합으로 이루어진 블록간의 상호작용에 의하여 분자량, 각 블록의 부피비 등에 따라서 라멜라, 실린더, 구형 등의 특정한 형태의 나노구조를 자발적으로 형성하는 것을 말한다(**그림 1**). 최근 나노구조의 크기 및 형태조절, 나노입자를 이용한 복합재료 연구 등 블록공중합체 템플레이트를 이용한 나노입자의 자기조립에 대한 연구가 미국 메사추세스 주립대학의 Russell 그룹과 캘리포니아 주립대학의 Kramer 그룹 등 국내외 여러 연구기관에서 활발히 진행되고 있다.

나노입자는 1~100 nm의 크기를 가지는 입자의 작은 크기로 인하여 일반적인 벌크 또는 원자와 다른 독특한 전기, 광학, 자기적 특성을 가진다. 나노입자는 기존의 물질에 비해 매우 높은 비표면적과 표면에너지를 가지기 때문에 표면활성, 녹는점 강하, 저온 소결 특성 등을 보이며 이러한 나노입자의 독특한 물리화학적 특성들은 크기와 형태로부터 기인하게 된다. 이러한 특성들을 바탕으로 지난 수년간 나노입자를 이용하여 발광다이오드,[2] 센서,[3] 바이오,[4] 촉매[5] 등 다양한 분야로의 응용에 대한 연구가 진행되었다. 나노입자를 합성하기 위해 리소그래피 등을 통하여 나노미터 수준의 구조물을 인공적으로 형성하는 'Top-down' 방식과 물질의 최소 단위인 원자나 분자를 조작하여 원하는 기능을 가지는 구조체를 자기조립하는 'Bottom-up' 방식 모두 활발히 연구가 진행되고 있다.[6] 특히, 나노입자를 다양한 분야에 응용하기 위해 가장 중요한 점 중 하나는 나노입자들의 3차원적 배열인데 이를 위해서는 나노입자간의 인력과 matrix 안에서의 분산도를 이해하고 조절하는 것이 매우 중요하다.

무기물 나노입자와 유기물의 고분자를 이용한 혼합물은 나노입자의 독특한 특성을 그대로 혼합물 내에서 유지하면서도, 나노입자와 고분자간의 상호작용에 의해 새로운 성질을 유발시킬 수 있다. 그러나, 나노입자는 입자표면에 존재하는 원자의 비율이 높기 때문에 표면에너지가 높아 뭉치려는 성질이 강하고, 이로 인해 나노입자 고유의 특성을 잃게 된다. 이를 막기 위하여 유기분자나 고분자 등을 이용한 나노입자의 표면을 개질하는 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 나노입자의 표면을 리간드(또는 고분자 브러쉬)를 이용하여 물리적 흡착, 리간드-금속간의 상호작용, 고분자와 나노입자 표면의 공유결합 등을 통해 코팅하게 된다. 이때, 고분자는 나노입자의 표면을 passivation 하고, 산화나 뭉침 현상을 막아 주는 역할을 하게 된다.

고차원 나노입자 자기조립체는 일반적인 단일 나노입자와는 다른 성질을 가지고 있다. 잘 배열된 나노입자간의 상호인력은 사슬 구조에 수직 및 수평 방향으로 빛의 진행 속도를 다르게 하여 흡수 스펙트럼의 변화를 준다. 또한, 마그네틱 나노입자는 배열에 따라 비등방적인 자기 성질을 가지게 되는데, 이로 인해 일반적인 나노입자에서는 볼 수 없는 선형 나노입자 조립체의 독특한 자기적 성질을 보여준다.

권태균

2007 중앙대학교 화학공학과(학사)
2009 서울대학교 화학생물공학부(석사)
2009~현재 한국과학기술원 생명화학공학과 (박사과정)

백관열

2007 충남대학교 화학공학과(학사)
2009 광주과학기술원 신소재공학과(석사)
2010~현재 한국과학기술원 생명화학공학과 (박사과정)

김범준

2000 서울대학교 화학공학과(학사)
2006 University of California, Santa Barbara 화학공학과(박사)
2008 University of California, Berkeley 화학과 (Post-Doc)
2008~현재 한국과학기술원 생명화학공학과 조교수

Controlling Nanoparticle Assembly via Block Copolymer Templates

한국과학기술원 생명화학공학과 (Taegyun Kwon, Kwanyeul Paek, and Bumjoon Kim, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 335 Gwahak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea) e-mail : bumjoonkim@kaist.ac.kr

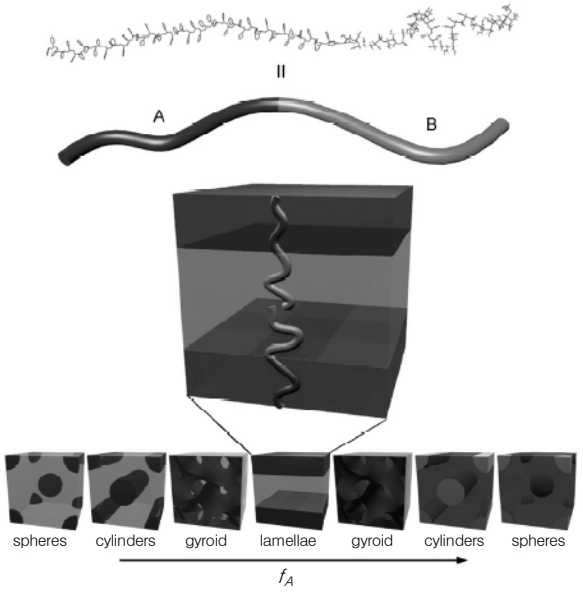

그림 1. 구성비(f_A)에 따른 블록공중합체의 구조 변화.[1]

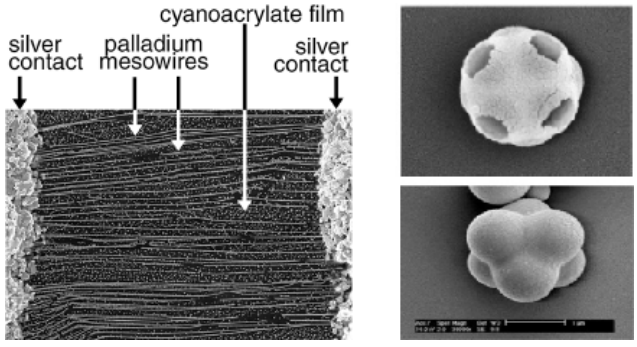

그림 2. 팔라듐 나노입자의 수평적 배열(왼쪽)과[9] PS-실리카 복합체의 다양한 구조(오른쪽).[10]

예를 들어, 고차원 구조의 나노입자의 배열은 표면적이 극대화되면서도 나노구조 사이의 응집을 현저히 방지할 수 있고, 수평적으로 배열된 나노입자 사이의 갭을 이용하여 가스의 흡착과 방출을 이용해 가스 센서로의 응용이 가능하며,[7-9] 다이아몬드 격자 형태와 같은 잘 배열된 구조의 고차원 나노입자는 굴절률의 변화가 수백 나노미터 정도의 크기를 가지는 반복구조가 공간적으로 존재하게 되어 특정 파장영역의 빛의 진행을 막고, 입사되는 빛의 방향에 무관하게 특정 파장대의 빛만을 전반사시킬 수 있는 완전한 밴드갭을 갖게 된다(**그림 2**).[10] 이러한 고차원 나노입자 자기조립체의 새로운 성질은 나노입자 사슬에서 입자간의 거리를 제어해 이에 의존하는 전자, 광디바이스, 전기통신, 센서 등의 분야에 폭 넓게 응용할 수 있게 된다.

본 특집에서는 나노입자와 블록공중합체 사이에 발생하는 상호작용과 템플레이트내에서 나노입자의 자기조립방법 그리고 응용분야에 대한 내용을 다루려고 한다.

2. 본론

2.1 블록공중합체와 나노입자간의 상호작용 이해 및 조절

블록공중합체 내 나노입자의 위치는 (1) 입자의 크기 변화에 따른 블록공중합체 사슬의 엔트로피 에너지 변화에 따른 효과와 (2) 블록공중합체 사슬과 나노입자 표면간의 엔탈피 상호작용에 따라 좌우된다.

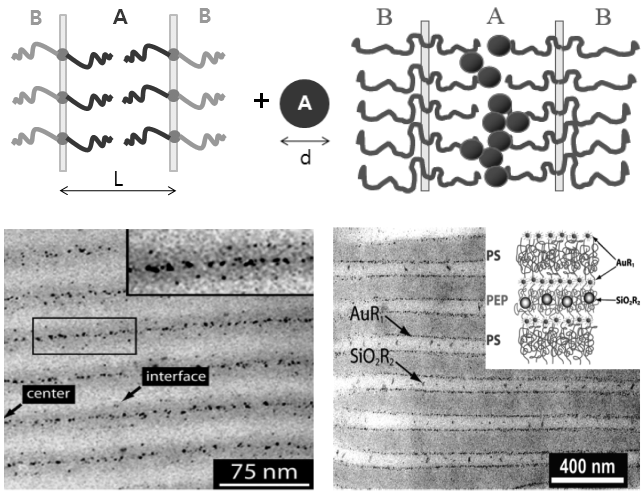

그림 3. 입자 크기에 따른 구조 내 위치 변화.[12-15]

2.1.1 엔트로피 상호작용

복합체에 사용되어지는 나노입자들은 보통 고체로 되어져 있기 때문에, 이들이 채워질 때 매트릭스 내에 있는 고분자의 사슬들은 입자들을 피해서 늘어지게 된다. 이로 인해, conformational 엔트로피의 손실이 발생하게 되며, 이는 고분자의 radius of gyration에 비해 입자들의 크기가 커질수록 증가하게 된다. 이러한 경향 때문에 나노입자들은 크기가 큰 경우 conformational 엔트로피 손실을 최소화하기 위해 A-*b*-B 블록공중합체의 A 영역 중간에 위치하게 된다. 이와 반대로 나노입자의 크기가 작은 경우는 conformational 엔트로피에 비해 나노입자의 translational 엔트로피가 중요해지므로, 나노입자의 위치가 A 영역에 고루 분산되거나[11] **그림 3**에 보이는 것처럼 A와 B의 계면에 조금 더 선택적으로 위치하는 것을 관찰할 수 있다.

2.1.2 엔탈피 상호작용

위에 언급한 것과 같이, 고분자 내 나노입자의 위치는 엔트로피뿐만 아니라 엔탈피에도 매우 큰 영향을 받는다. 엔탈피 상호작용이란, 나노입자 표면에 붙어있는 리간드와 블록공중합체 사슬간의 상호작용으로서, A-*b*-B 블록공중합체에서 한 쪽의 영역에만 침투하도록 나노입자의 표면에 그 영역과 화학적 성질이 비슷한 고분자로 기능화시키는 연구가 엔탈피 상호작용을 이용하여 나노입자의 위치를 조절하는 대표적인 예이다.[16]

엔탈피의 영향은 Flory-Huggins 변수(χ)에 의해서 표현될 수 있다. χ_{AP} 혹은 χ_{BP}는 블록공중합체의 한 쪽 영역과 입자간의 화학적 친화성을 각각 나타낸다. A라는 고분자로 개질되어 있는 나노입자가 A-*b*-B 블록공중합체와 혼합체를 형성한다면 나노입자와 A 블록 사슬간의 χ_{AP}=0, B 블록사슬간의 상호작용 보통 χ_{BP}>0이 되게 된다. 엔트로피 상호작용에서도 잠깐 언급하였던 입자의 크기에 따른 블록공중합체 내의 위치 변화도 이와 같이 한 쪽 블록과 완전히 compatible한 나노입자이기에 가능하다.[11,12,14]

PS thiol로 coating된 금 나노입자는 polystyrene-*block*-poly(2-vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP) 블록공중합체 내에 위치할 때, 엔탈피를 감소시키기 위해 PS 영역으로만 들어간다는 실험적인 결과를 통해서 엔탈피 상호작용을 확인할 수 있다.[16] 반면에, PS와 P2VP thiol

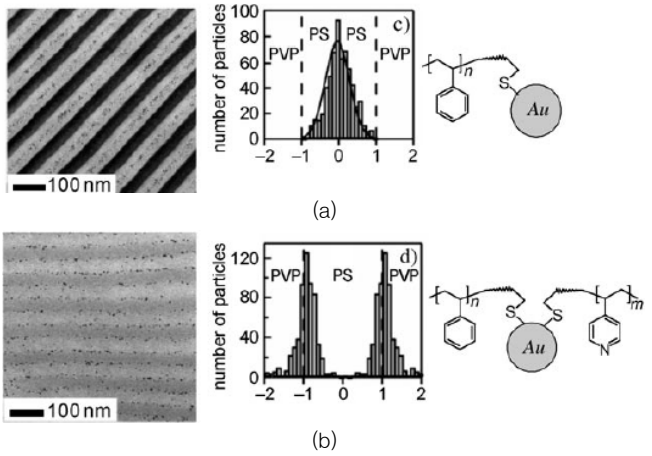

그림 4. 리간드 종류에 따른 구조 내 위치 변화. (a) 파티클이 PS 영역 중앙에 위치한 경우, (b) 파티클이 PS/P2VP 계면에 위치한 경우.

을 혼합하여 개질된 금 나노입자는 PS와 P2VP 영역의 계면에 위치함을 확인하였다(**그림 4**).

이러한 현상을 PS−*b*−P2VP, Au−PS, Au−P2VP의 계면장력($\gamma_{PS-P2VP}$, γ_{Au-PS}, $\gamma_{Au-P2VP}$)을 도입해서 이해할 수 있다. 계면에서 나노입자의 에너지는 식 (1)과 같다.

$$E_a = \pi R^2 \gamma_{PS-P2VP} (1-|\cos\theta|)^2 \quad (1)$$

이때, R은 입자의 반지름, $|\cos\theta| = |\gamma_{Au-P2VP} - \gamma_{Au-PS}| / \gamma_{PS-P2VP}$ 을 의미한다.[17] $|\cos\theta| \ll 1$이기 때문에, $|\gamma_{Au-P2VP} - \gamma_{Au-PS}| \ll \gamma_{PS-P2VP}$ 이고, $E_a \simeq \pi R^2 \gamma_{PS-P2VP}$이다. 실험에서 사용되었던 나노입자 반지름 $R \simeq 4$ nm, 블록공중합체 블록간의 계면장력 $\gamma_{PS-P2VP} \simeq 2.8$ mN m^{-1} 을 고려하면, $E_a \simeq 10\ k_BT$이다. 이는 나노입자가 PS−*b*−P2VP의 계면에 위치해야 함을 의미하는 것이다. 계면에 위치한 나노입자는 블록공중합체 내 영역간의 계면장력을 줄여주는데 있어 큰 역할을 하게 된다.

2.2 블록공중합체 템플레이트를 이용한 나노입자 자기조립 및 배열의 위치조절

2.2.1 *In-Situ* Method

블록공중합체내에 포함된 금속 또는 금속염의 환원반응을 통하여 블록공중합체내의 한 영역에서 안정성 및 분산성을 지닌 나노입자를 합성하는 방법을 *in-situ* 방법이라 한다. 이 방법은 고분자 또는 고분자를 포함한 두 전구체를 양수성의 용액에 넣으면 친수성(또는 소수성)의 성질을 가지는 고분자가 미셀 구조를 형성하게 되어 나노입자의 형성이 가능한 장소를 제공하고, 이때, 환원이 가능한 염을 첨가하고 열처리, 자외선 조사 등을 이용하여 화학적 환원 반응을 유도해 블록공중합체내에서 나노입자를 합성하는 방법이다. *In situ* 방법을 통하여 양수성 블록공중합체내에서 합성된 나노입자는 전구체로 사용된 염의 화학적 친화도에 의해서 친수성 고분자 영역 내에 존재하게 된다. Hashimoto 그룹에 의해 발표된 polyisoprene(PI)−*b*−P2VP 내에서 팔라듐 나노입자 합성의 예를 보면,[18]

$$Pd^{2+} + C_6H_5CH_2OH \rightarrow Pd + C_6H_5CHO + 2H^+ \quad (2)$$

팔라듐 전구체로 Palladium(Ⅱ) bis(acetylacetonate), 환원제로 벤질알코올을 사용하여 140 ℃에서 환원반응을 일으켜 P2VP 영역에 분산된 팔라듐 나노입자를 얻게 된다(**그림 5**).

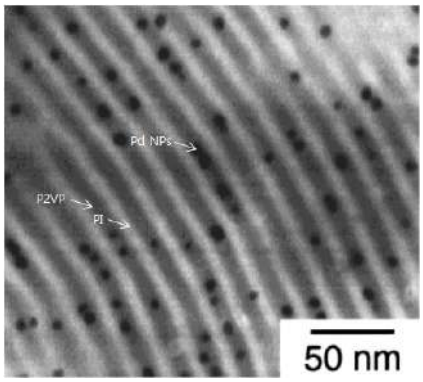

그림 5. PI−*b*−P2VP 블록공중합체 내에서 형성된 Pd 나노입자.

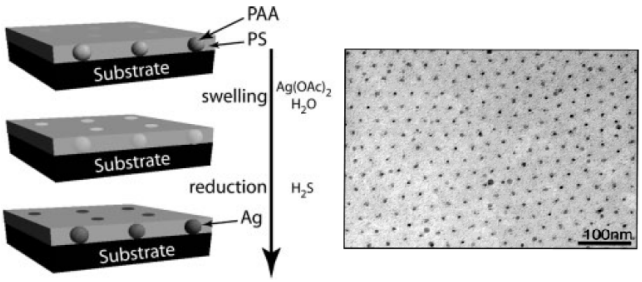

그림 6. PS−*b*−PAA 미셀 블록공중합체에서의 은 나노입자 합성.

이러한 *in situ* 방법은 1992년 Schrock 그룹에 의해 포스핀 그룹을 가지고 있는 라멜라와 실린더형 블록공중합체내에서 금속염을 이용하여 선택적인 블록공중합체 영역에서 금, 은, 팔라듐, 백금 등의 금속 나노입자를 합성함으로써 시작되었다.[19]

이후, Saito 그룹은 라멜라 및 구형의 구조를 가지는 PS−*b*−P2VP 내에서 요오드를 환원제로 이용하여 P2VP 영역에서 이온교환을 통하여 은 나노입자를 합성하였다.[20] 또한, 블록공중합체내의 P2VP 양을 조절하여 합성되는 은 나노입자의 양을 조절하고, 라멜라 구조의 고분자를 이용한 전도성 고분자로의 응용 가능성을 보여주었다.[21,22]

이러한 선행연구를 바탕으로 Cohen 그룹은 PS−*b*−poly(acrylic acid)(PAA) 블록공중합체 내에서 PAA 미셀을 템플레이트로 사용하여 은 염을 이용한 이차원 육방결정을 가지는 금속 나노입자를 합성하였다(**그림 6**). 이 연구에서는 블록공중합체 내에서 PAA 미셀 템플레이트의 카르복시기를 이용하여 팔라듐, 구리, 금, 은 등의 금속 나노입자뿐 아니라 PbS 등의 반도체 나노입자의 합성 가능성을 제시하였다.[23]

블록공중합체내에서의 다양한 나노입자의 합성뿐 아니라 다양한 변수를 조절하여 나노입자의 특성을 조절하는 연구도 진행되었는데, Stadler 그룹은 pH 변화를 이용하여 PS−*b*−poly(ethylene oxide)(PEO)와 금속염과의 결합력에 의해서 나노입자의 크기 및 형태의 조절이 가능함을 보였다.[24] 또한, 서울대 손병혁 교수팀에서는 금 나노입자를 포함한 라멜라 구조의 PS−*b*−poly(4−vinylpyridine)(P4VP)에 P4VP층에 금 나노입자의 전구체로 $HAuCl_4$를 첨가하고, $NaBH_4$에 의해 환원반응을 일으켜 다층구조의 고분자 나노구조를 만들었다(**그림 7**).[25]

이러한 *in-situ* 방법에 의한 블록공중합체 내에서의 나노입자의 합

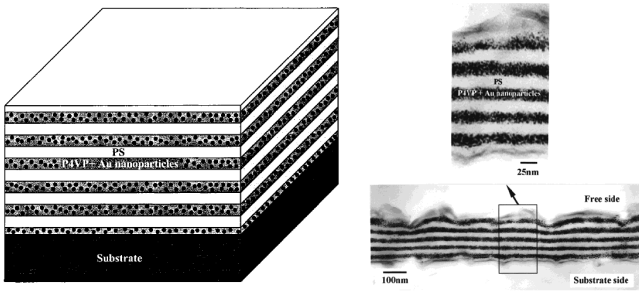

그림 7. 다층구조 PS−*b*−P4VP 블록공중합체내에서의 금 나노입자 합성.

성은 고분자 성분 변화를 통하여 각종 전자 소자로의 응용이 가능하고, 한 종류의 금속 박막에서 이종 나노입자를 선택적으로 제조할 수 있으며, 비용이 저렴하다는 장점이 있다. 하지만, 나노입자의 형태 조절이 어렵고, 정확한 나노입자의 크기 조절이 어렵다는 단점을 가지고 있다.

2.2.2 *Ex-Situ* Method

Ex-situ 방법은 블록공중합체 내에서가 아니라 용액상에서 나노입자를 합성하고 완성된 입자를 블록공중합체와 혼합하여 복합체를 한 번에 만드는 방법이다. 원하는 크기, 형태 등으로 용액상에서 합성된 나노입자를 좋은 분산성 및 안정성을 가지도록 나노입자의 표면을 블록공중합체의 한 영역과 화학적 친화력을 가지는 올리고머나 고분자 등으로 코팅하여 블록공중합체 템플레이트내에서 자기조립을 할 수 있다. 이러한 고분자로 코팅된 core−shell 형태의 나노입자를 합성하는 방법은 코팅된 shell을 만드는 방법에 따라 'grafting to'와 'grafting from'으로 나눌 수 있는데, 전자는 나노입자의 표면과 결합이 가능한 그룹을 가지는 고분자 코팅물질을 나노입자에 화학적으로 결합시키는 것이고, 후자는 나노입자의 표면에 올리고머나 고분자 등의 합성이 가능한 개시제를 붙이고, controlled 라디칼 중합 등의 방법을 통해 나노입자의 표면에서 물질을 성장시키는 방법이다.

*Ex-situ*에 의한 나노입자의 자기조립은 1996년 Clinard 그룹에 의해 처음으로 연구되었는데, 이 연구에서는 PS으로 코팅되어 있는 3.5 nm 크기의 iron oxide를 라멜라 구조의 PS−*b*−poly(butyl methacrylate) (PBMA)에 넣었을 때, 나노입자들이 PS 영역 내에 선택적으로 분산되어 있음을 보였다.[26]

Wei 그룹에서는 CdS 나노입자 등의 양자점도 라멜라 구조의 PS−*b*−PEO의 PEO 영역에 선택적으로 들어가 침투한 CdS 나노입자의 표면에너지를 최소화하고 결정화를 방해하여 블록공중합체의 모폴로지를 실린더 구조로 변화시킬 수 있음을 보고하였다(**그림 8**).[27]

또한, TiO_2 나노입자의 표면에 공유결합이나 이온결합을 이용하여 친수성 또는 소수성의 성질을 가지는 물질로 코팅하여 PS−*b*−PMMA 블록공중합체중 하나에 원하는 고분자 영역에 선택적으로 위치시킬 수 있음이 보고되었다.[28] CdSe 양자점은 열분해 방법을 통하여 합성 시 trioctylphosphine oxide로 코팅이 되어있는데, 이는 소수성의 성질을 보인다. 합성된 CdSe 양자점을 PS−*b*−P2VP에 넣게 되면, 소수성의 성질에 의해 PS 영역 내에서 뭉침 현상을 보이게 된다. 이들을 PEO로 리간드교환을 통하여 코팅하게 되면 친수성의 성질에 의해 P2VP 영역 내에 분산되어 쉽게 양자점의 위치 조절이 가능함을 보였다.[29]

나노입자의 표면을 친수성을 가진 고분자와 소수성을 가진 고분자를 모두 사용하여 코팅하면 양수성의 성질을 가진 나노입자를 얻을 수

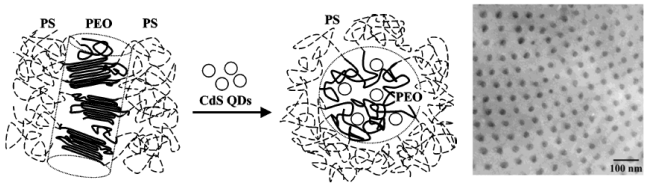

그림 8. CdS 나노입자에 의한 PS−*b*−PEO 블록공중합체의 구조 변화.

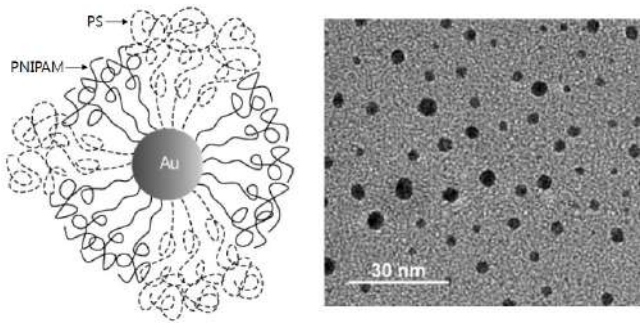

그림 9. PS와 PNIPAM을 이용한 양수성 금 나노입자.

있다. 2005년 Tenhu 그룹은 소수성의 PS와 친수성의 poly(*N*−iso−propylarcylamide) (PNIPAM)을 리간드로 사용하여 양수성의 금 나노입자를 합성하였다(**그림 9**).[30] 이러한 양수성 나노입자는 Langmuir−Blodgett (LB) 필름 상에서 물 또는 유기층 한 쪽으로의 배열이 가능하며, 매우 얇은 필름의 형성과 다층구조의 필름 형성을 가능하게 해준다.

블록공중합체내에서의 나노입자의 위치(블록공중합체의 계면 또는 하나의 고분자의 중앙)는 다양한 변수에 의하여 조절이 가능하다. 본 연구그룹에서는 PS−*b*−P2VP 블록공중합체 내에서 금 나노입자의 위치를 조절하기 위한 연구를 진행하였는데, 금 나노입자의 표면을 PS 또는 P2VP 하나의 고분자만으로 코팅한 경우 금 나노입자는 각각의 고분자 영역 중앙에 위치됨을 보였고, PS와 P2VP 고분자를 혼합하여 코팅하였을 경우 블록공중합체의 계면사이에 위치함을 확인하였다(**그림 4**).[16] 그러나, 위의 방법은 나노입자의 위치를 조절하기 위해서 두 종류의 고분자가 필요하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 금 나노입자 표면을 코팅하고 있는 PS 양을 조절(areal chain density: Σ)하여 적은 양의 PS로 코팅된 금 나노입자(Σ : 1.22 chains/nm^2)의 경우 금 나노입자의 표면과 P2VP 체인 사이의 엔탈피 상호작용에 의하여 블록공중합체의 계면에 위치하게 되고, 많은 양의 PS로 코팅된 금 나노입자(Σ: 1.64 chains/nm^2)의 경우 나노입자의 PS shell이 입자의 표면과 P2VP사이의 상호작용을 차단하게 되고, 나노입자는 PS 영역의 중앙에 위치함을 보였다(**그림 10**).[31,32]

위의 논문과 같이 나노입자 위의 고분자 사슬의 Σ에 따라 블록공중합체내에서 나노입자의 위치변화가 되는 시스템을 이용하면 수 나노미터의 직경을 가지는 입자표면 위에서의 고분자 사슬 거동을 이해하는데 매우 중요한 정보를 얻어낼 수 있다. 금 나노입자의 표면을 코팅하는 PS의 분자량을 1.5에서 13 kg/mol로 증가하였을 경우, 나노입자의 위치변화를 가져오게 하는 areal chain density 임계점(Σ_C)은 3.1에서 0.9 chains/nm^{2}으로 감소하게 된다. 이는 나노입자 표면 위의 고분자의 분자량이 증가할 때 더 적은 수의 고분자 사슬로 나노입자 표면을 완전히 코팅할 수 있다는 것을 의미한다. 재미있는 점은

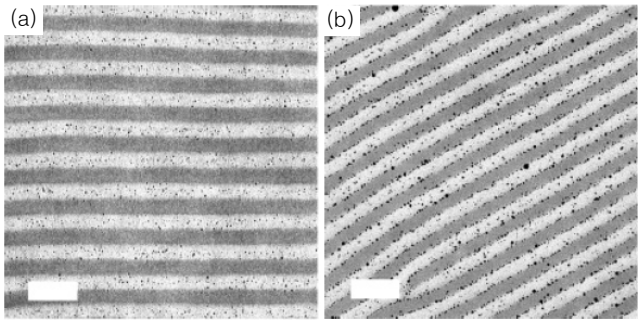

그림 10. PS−*b*−P2VP 내에서의 areal chain density에 따른 금 나노입자의 위치 변화. (a) 1.64, (b) 1.22 chains/nm^2(Scale bar: 100 nm).

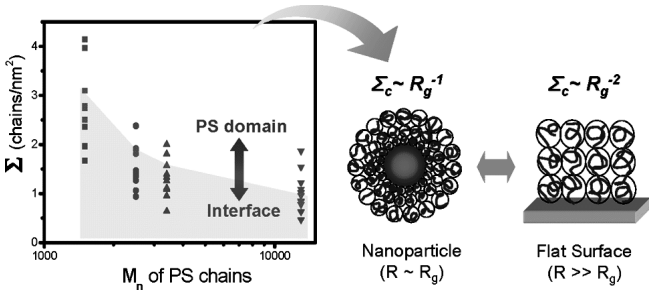

그림 11. PS 분자량에 따른 나노입자의 위치 변화.

이러한 Σ_C은 radius of gyration(R_g) −1승에 비례하여 감소한다는 것이다. 이는 평면에서 일반적인 고분자사슬의 움직임 R_g가 −2승에 비례하여 감소하는 것과 매우 다른 결과인데, 사용된 고분자의 R_g의 길이와 나노입자의 직경이 매우 비슷한 경우로 인해 일어나는 현상으로 이해할 수 있다(**그림 11**).[33]

*Ex−situ*를 이용한 나노입자에 자기조립은 간단한 변수 조절을 통하여 블록공중합체 내에서 원하는 위치에 다양한 형태의 나노입자를 쉽게 위치시킬 수 있다는 장점을 가지고 있어 바이오, 전자재료 등 다양한 분야로의 응용이 가능할 것으로 사료된다.

2.3 블록 공중합체/나노입자 복합재료의 응용

2.3.1 광학적 응용

금, 은을 비롯한 나노입자들은 크기에 따라 나타내는 색이 다른데, 이것을 이용하여 고분자−무기 나노입자가 특정 색을 띄게 할 수 있다.[34−38] 시뮬레이션을 통해서도 광학적인 특성을 나타냄을 확인하였는데, Balazs 그룹에서는 고분자 내에서 나노입자들의 분포에 의해서 광밴드갭이 형성되기 때문에 특정 파장의 빛에 영향을 준다는 것을 보였다.[39]

광학적으로 적용하기 위해서 refractive index는 중요한 인자이다. 보통 유기 고분자는 1.3~1.7의 값을 가지고 있는데, 이를 무기 나노입자와 결합하여 그 이상의 범위까지 확대할 수 있다.[40] **그림 12**는 gelatin과 PbS 복합체에서 PbS의 부피비에 따른 refractive index 변화를 나타낸 것이다.[41]

2.3.2 센서 및 전자재료로의 응용

Willner 그룹에서는 처음으로 반도체 나노입자와 효소의 복합체를 이용, 광전류 생성과 바이오센서에 응용 가능하다는 것을 밝혔다. 이는 acetylcholine esterase(AChE)/CdS 나노입자의 복합체를 이용한 효소 억제제에 관한 것으로, AChE/CdS 복합체는 acetylthiocholine의 농도에 의해서 광전류의 양이 결정되는데, 위와 같은 효소

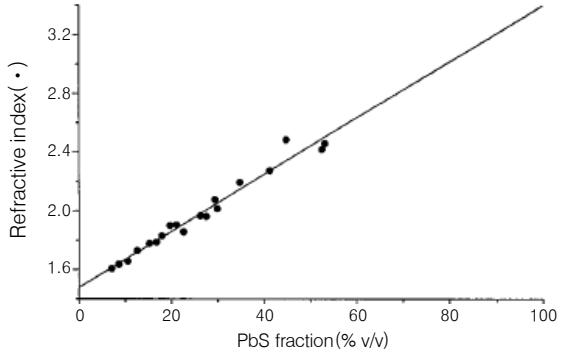

그림 12. 나노입자 부피비와 refractive index의 선형 관계.

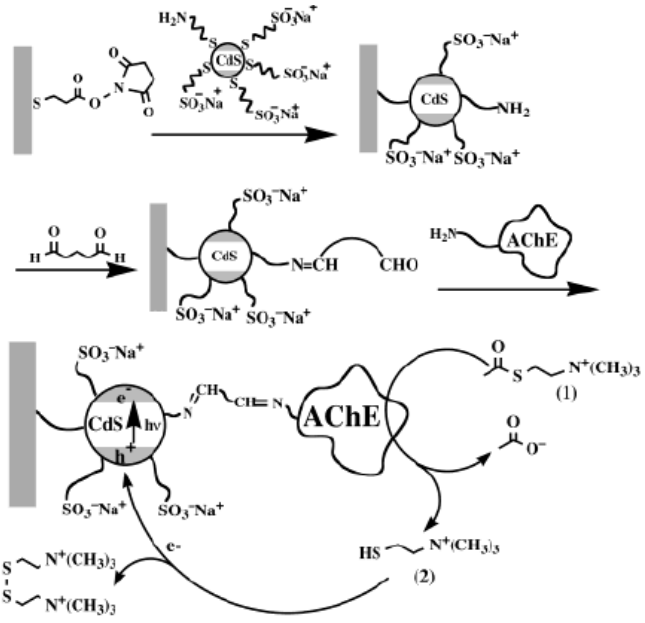

그림 13. 광전기적 특성을 이용한 효소 활성 정도.

억제제는 광전류를 줄일 수 있기 때문에, AChE/나노입자는 바이오센서로 사용가능하다는 것이 알려져 있다(**그림 13**).[42]

한편, 기판에 평행한 실린더 모폴로지를 가지는 블록공중합체 템플레이트를 이용, 나노입자들을 한 영역에 선택적으로 넣을 수 있다면 나노와이어의 제조가 가능하다. 특히, 전도성이 있는 나노입자들을 이용, 나노와이어를 제조한다면 Fahmi 그룹과 Jaeger 그룹에서 발표한 것처럼 전도성을 매우 향상시킬 수 있다(**그림 14**).[43,44] Pd 금속 이온을 환원시켜 얻은 입자들은 P4VP와 선택적으로 친화성이 있기 때문에, P4VP 영역에서 nanocluster를 이루게 된다.

시카고 대학교의 Jaeger 그룹에서는 은과 금 입자들을 PS−*b*−PMMA 블록공중합체 내에 위치시키고 배열을 확인하였다. 열 증착법으로 PS−*b*−PMMA 기판 위에 은과 금을 바로 증착시켰을 때는 무작위로 위치하다가, 열을 약간 가해주면 은 입자와 친화력이 높은 PS 층에 선택적으로 위치하는 것을 보여준다(**그림 15**). 이렇게 선택적으로 위치한 나노입자/ PS−*b*−PMMA에 추가로 열경화를 가해주게 되면, PS층 내에서 금 입자들이 서로 뭉치게 되어 나노와이어 형태를 띄게 되고, 따라서 매우 높은 전도도를 가지게 된다.

2.3.3 계면활성제로의 응용

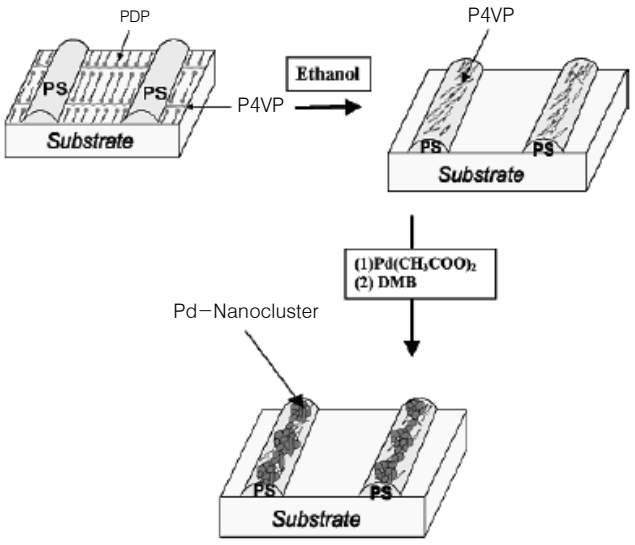

그림 14. PS−*b*−P4VP를 이용한 Pd 나노입자의 PS내의 선택적 배열.

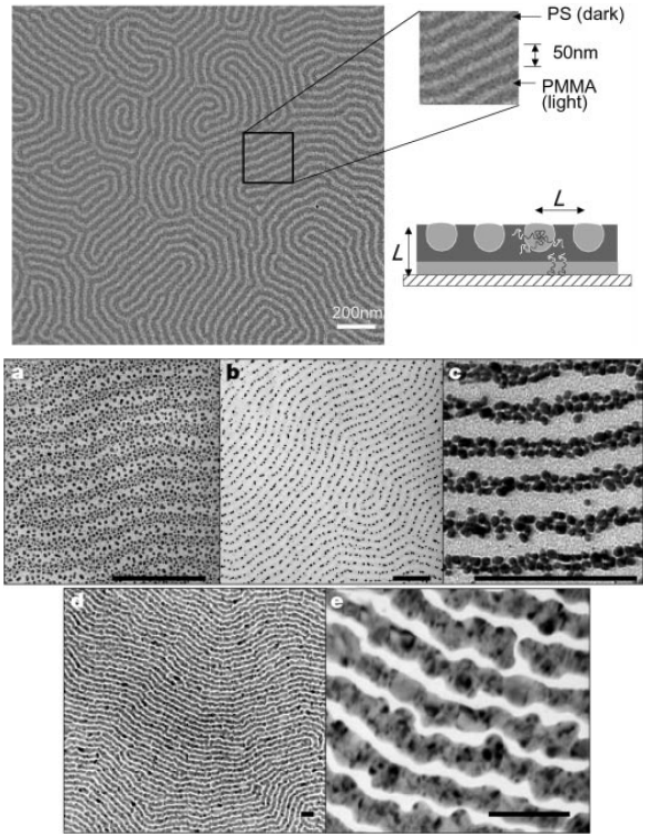

그림 15. 블록공중합체를 이용한 나노와이어의 제조.

콜로이드 입자들이 혼합되지 않은 두 개의 액체 블렌드(예: 물과 기름)에서 계면 활성제로 널리 사용되고 있는 것은 잘 알려져 있는 현상이다. 이러한 콜로이드 입자들은 물과 기름 사이의 계면에 위치하여 계면에너지를 낮추어주고, 동시에 물 혹은 기름으로 이루어져 있는 droplet 상간의 충돌을 억제시키고, 안정화시키는 역할을 해주게 된다. 같은 원리로 물과 기름 모두와 비슷한 친화력을 가지는 나노입자들을 합성할 수 있다면, 물과 기름 사이의 계면에 위치하여 계면활성제로 사용될 수 있다. 예를 들어, 물과 톨루엔의 혼합물에서 수 나노미터의 CdSe 양자점이 첨가되었을 때 물방울을 안정화시키고 있는 것을 confocal microscopy를 통해서 확인하였다(**그림 16**).[45]

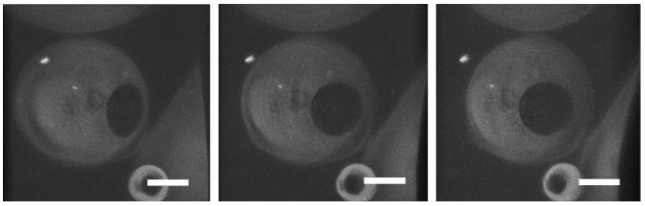

그림 16. CdSe 양자점에 의해 안정화된 물 입자들의 confocal 이미지.

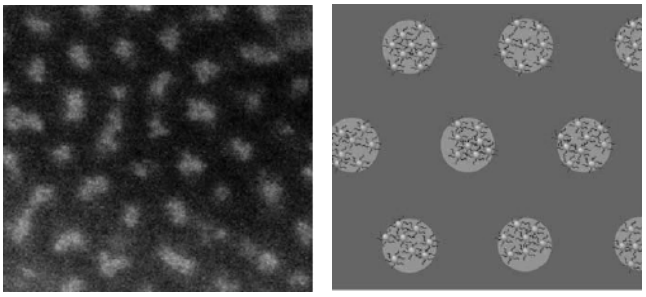

그림 17. PS−*b*−P2VP 블록공중합체내 P2VP 층에서의 CdSe 나노입자의 자기조립.

2005년 Nature에 실린 Russell 그룹의 CdSe와 PS−*b*−P2VP 블록공중합체의 복합물질도 블록공중합체 필름 표면과 진공간의 계면에 surfactant로의 응용 가능성을 보여준다.[46] 표면이 활성화된 나노입자를 블록공중합체 내에 넣으면, CdSe 나노입자는 두 상 중에서 더 높은 표면에너지를 갖는 P2VP 고분자 영역 내에 선택적으로 뭉치게 된다. 이러한 CdSe나노입자를 부피비를 적절하게 조절할 때 PS 영역과 CdSe를 함유한 P2VP 영역간의 표면에너지 차이가 매우 적어져서 기존에 발견되는 수평으로 배열된 실린더가 아닌 수직으로 배열된 실린더의 모폴로지를 관찰함을 보고하였다(**그림 17**).

2007년 Macromolecules에 발표된 연구 결과에서는 PS−*b*−PMMA 블록공중합체 내에 PEO로 코팅된 금 나노입자를 넣어 그 양에 따른 실린더 배열의 변화를 관찰하였다. 이 경우에서는 PEO−Au 입자와 PMMA간의 상호친밀도가 선택적이기 때문에 PEO−Au 입자는 PMMA에 위치하게 된다. 따라서, PS−*b*−PMMA/PEO−Au 복합체에서도 나노입자의 양이 추가되었을 때 기존의 PS−*b*−PEO의 벤젠/물 solvent annealing에서[47] 보이는 것처럼 수직으로 매우 잘 배열된 실린더 모폴로지를 가질 수 있음을 보여주었다. 더 나아가 PS−*b*−PMMA/PEO−Au 복합체에서 PMMA 영역은 선택적으로 제거될 수 있으므로 나노기공을 가지는 템플레이트를 제조할 수 있게 된다(**그림 18**).[48]

본 연구진에서는 기존에 전혀 보고되지 않은 블록공중합체의 두 가지 다른 영역 사이의 계면에 나노입자를 첨가한 논문을 발표하였다. 라멜라 구조를 가지는 다양한 분자량의 PS−*b*−P2VP 블록공중합체 계면에 금 나노입자를 선택적으로 도입하여 surfactant 효과를 확인하였다.[49] 나노입자의 양이 적을 때는 블록공중합체의 라멜라 형태가 유지되다가, 그 양이 증가하면 섞이지 않는 두 개의 상(PS, P2VP)이 surfactant의 역할을 하는 금 나노입자로 인해서 bicontinuous 형태로 변화된다. 특히, 계면에 위치한 나노입자의 양이 증가할 때 블록공중합체의 domain spacing이 급격히 감소되게 되는데, 이것 역시 나

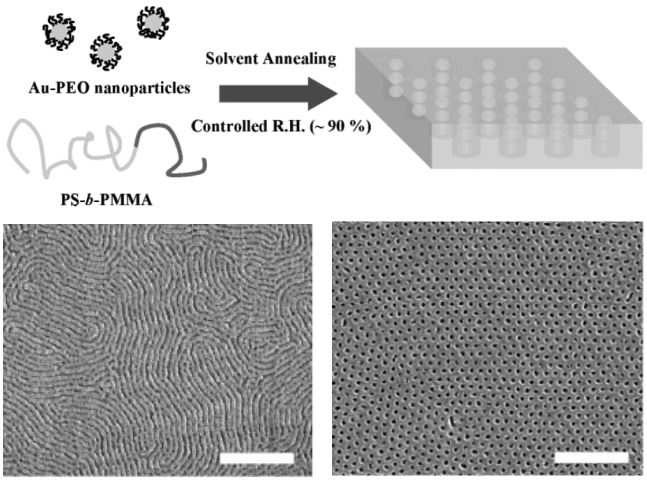

그림 18. 금 나노입자의 양에 따른 PS−*b*−PMMA의 배열 변화.

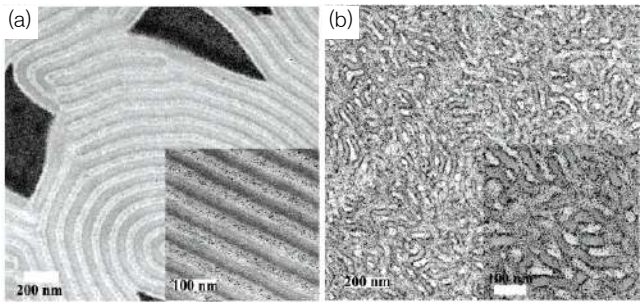

그림 19. 계면에 위치한 금 나노입자의 양에 따른 블록공중합체 구조의 변화.

노입자들이 surfactant로 작용하였음을 증명해주는 중요한 증거이다 (**그림 19**).

3. 결론

앞서 서술하였듯이, 유기물 고분자와 무기물 나노입자를 혼합한 유−무기복합재료는 나노입자 특유의 독특한 전기화학적 특성과 블록공중합체의 간편한 공정, 기계적 성질, 저렴한 비용 등의 장점을 모두 가지고 있어 향후 대용량 저장매체, 광전자재료, 에너지, 바이오, 촉매 등의 다양한 분야로의 응용이 가능하다. 특히, 블록공중합체를 이용한 나노입자의 자기조립은 기존의 리소그래피 공정이 가진 크기와 표면의 결점에 한계를 극복하고, 원하는 위치에 다양한 크기와 형태의 나노입자를 위치시킴으로써, 다양한 기능을 부여할 수 있다는 점에서 그 활용 가능성이 매우 클 것으로 기대된다.

참고문헌

1. S. B. Darling, *Prog. Polym. Sci.,* **32**, 1152 (2007).
2. U. Simon, in *Nanoparticles From Theory to Application*, G. Schmid, Editor, Wiley−VCH, Weinhein, p.328 (2004).
3. A. N. Shipway, E. Katz, and I. Willner, *Chem. Phys. Chem.,* **1**, 18 (2000).
4. N. L. Rosi and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.,* **105**, 1547 (2005).
5. A. Wieckowski, E. R. Savinova, and C. G. Vayenas, in *Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces*, Marcel Dekker, New York, 2003.
6. D. L. Feldheim and C. A. Foss, Jr., in *Metal Nanoparticles: Synthesis Characterization and Applicatios*, Marcel Dekker, New York, 2002.
7. A. Kolmakov, Y. Zhang, G. Cheng, and M. Moskovits, *Adv. Mater.,* **15**, 997 (2003).
8. C. S. Moom, H, R, Kim, G. Aucherlonie, J. Drennan, and J. H. Lee, *Sens. Actuators B,* **131**, 556 (2008).
9. F. Favier, E. C. Walter, M. P. Zach, T. Benter, and R. M. Penner, *Science*, **293**, 2227 (2001).
10. Y. Cho. G. Yi, J. Lim, S. Kim, V. N. Manoharan, D. J. Pine, and S. Yang, *J. Am. Chem. Soc.,* **127**, 15968 (2005).
11. J. J. Chiu, B. J. Kim, G.−R. Yi, J. Bang, E. J. Kramer, and D. J. Pine, *Macromolecules*, **40**, 3361 (2007).
12. R. B. Thompson, V. V. Ginzburg, M. W. Matsen, and A. C. Balazs, *Science,* **292**, 2469 (2001).
13. M. R. Bockstaller, Y. Lapetnikov, S. Margel, and E. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.,* **125**, 5276 (2003).
14. R. B. Thompson, V. V. Ginzburg, M. Matsen, and A. C. Balazs, *Macromolecules,* **35**, 1060 (2002).
15. R. J. Spontak, R. Shankar, M. K. Bowman, A. S. Krishnan, M. W. Hamersky, J. Sameseth, M. R. Bockstaller, and K. O. Rasmussen, *Nano Letters,* **6**, 2115 (2006).
16. J. J. Chiu, B. J. Kim, E. J. Kramer, and D. J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.,* **127**, 5036 (2005).
17. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.,* **45**, 569 (1980).
18. T. Hashimoto, M. Harada, and N. Sakamoto, *Macromolecules*, **32**, 6867 (1999).
19. Y. Ng Cheong Chan, G. S. W. Craig, R. R. Schrock, and R. E. Cohen, *Chem. Mater.*, **4**, 885 (1992).
20. R. Saito, S. Okamura, and K. Ishizu, *Polymer*, **33**, 1099 (1992).
21. K. Ishizu, Y. Yamada, R. Saito, T. Kanbara, and T. Yamamoto, *Polymer*, **34**, 2256 (1993).
22. R. Saito and K. Ishizu, *Polymer*, **36**, 4119 (1995).
23. Y. Boontongkong and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **35**, 3647 (2002).
24. L. Bronstein, M. Seregina, P. Valetsky, U. Breiner, V. Abetz, and R. Stadler, *Poly. Bull.,* **39**, 361 (1997).
25. B. H. Sohn and B. H. Seo, *Chem. Mater.,* **13**, 1752 (2001).
26. B. Hamdoun, D. Ausserre, S. Joly, Y. Gallot, V. Cabuil, and C. Clinard, *J. Phys. II,* **6**, 493 (1996).
27. S. W. Yeh, K. H. Wei, Y. S. Sun, U. S. Jeng, and K. S. Liang, *Macromolecules*, **36**, 7903 (2003).
28. C. C. Weng and K. H. Wei, *Chem. Mater.,* **15**, 2936 (2003).
29. S. Zou, R. Hong, T. Emrick, and G. C. Walker, *Langmuir*, **23**, 1612 (2007).
30. J. Shan, M. Nuopponen, H. Jiang, T. Viitala, E. Kauppinen, K. Kontturi, and H. Tenhu, *Macromolecules*, **38**, 2918 (2005).
31. B. J. Kim, G. H. Fredrickson, J. Bang, C. J. Hawker, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **42**, 6193 (2009).
32. B. J. Kim, J. N. Bang, C. J. Hawker, and E. J. Kramer, *Mac-*

romolecules, **39**, 4108 (2006).
33. B. J. Kim, G. H. Fredrickson, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **41**, 436 (2008).
34. J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, *Trans. Faraday Soc. Discuss.,* **11**, 55 (1951).
35. G. Frens, *Nat. Phys. Sci.,* **241**, 20 (1973).
36. S. L. Goodman, S. L. Hodges, L. K. Trejdosiewicz, and D. C. Livingston, *J. Microsc.,* **123**, 201 (1981).
37. W. Heffels, J. Friedrich, C. Darribere, J. Teisen, K. Interewicz, C. Bastiaansen, W. Caseri, and P. Smith, *Macromol. Res.,* **2**, 24 (1997).
38. C. Bastiaansen, W. Caseri, C. Darribere, S. Dellsperger, W. Heffels, A. Montali, C. Sarwa, P. Smith, and C. Weder, *Chimia,* **52**, 591 (1998).
39. G. Buxton, J. Y. Lee, and A. C. Balazs, *Macromolecules,* **36**, 9631 (2003).
40. J. Brandrup and E. H. Immergut, Editors, in *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 1989.
41. W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.,* **21**, 11, 705 (2000).
42. V. Pardo-Yissar, E. Katz, J. Wasserman, and I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.,* **125**, 622 (2003).
43. A. W. Fahmi and M. Stamm, *Langmuir,* **21**, 1062 (2005).
44. W. A. Lopes and H. M. Jaeger, *Nature,* **414**, 735 (2001).
45. Y. Lin, H. Skaff, A. Dinsmore, T. S. Emrick, and T. P. Russell, *Science,* **299**, 226 (2003).
46. Y. Lin, A. Boker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs, and T. P. Russell, *Nature,* **434**, 55 (2005).
47. S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, and T. P. Russell, *Adv. Mater.,* **16**, 226 (2004).
48. S. C. Park, B. J. Kim, C. J. Hawker, E. J. Kramer, J. Bang, and J. S. Ha, *Macromolecules,* **40**, 8119 (2007).
49. B. J. Kim, G. H. Fredrickson, C. J. Hawker, and E. J. Kramer, *Langmuir*, **23**, 7804 (2007).