

고수율의 용액공정용 저분자 전계-효과 트랜지스터 단일공정법

● ● 영국 임페리얼 대학과 네덜란드 Technische Universiteit Eindhoven의 공동연구진에 의해 작년 12월에 발표된 이 논문은 저분자 반도체의 높은 이동도를 위해 간단한 대체 공정법으로서, 증착 후 공정단계가 필요치 않은 단일 공정법에 대한 보고이다. 이 공정은 반도체의 주물 온도를 조절하여, 대면적에 걸친 소자 효율의 재생산성과 트랜지스터의 균등하면서도 빠른 생산성을 갖도록 한다. 용해성 펜타신(pentacene)과 티오피엔(thiophene)은 유기 전계-효과 트랜지스터(organic field-effect transistors, OFETs)를 위해 TES ADT(5,11-bis(triethylsilylethynyl)anthra-dithiophene) 화합물 중 전하-캐리어의 이동도가 비교적 빨라 유망한 전자재료들로 손꼽혀 왔다. 그러나 이러한 저분자 재료에 기초한 소자들의 재생산성과 내구성은 여전히 기술적 도전과제였다. 한편, 고성능 트랜지스터의 대부분은 top-게이트 소자와 비교적 두껍고, 낮은 유전상수의 폴리머 게이트 유전체의 조합으로 구성되며, 게이트 전극과 반도체성 채널 사이의 작은 커패시턴스는 높은 동작 전압의 원인이 된다. 최근, TES ADT 단일 활성층을 bottom-gate/bottom-contact 트랜지스터 소자를 위해 사용한 예가 발표된 바 있지만, TES ADT 구조에서 약 $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 을 얻기 위해서는, 진공 중에서 최소 7일 이상 동안 재료의 aging이 필요하다. Aging은 TES ADT 박막의 구조와 소자 효율의 관계 등을 조사하기 위해 매우 유용하지만, 대량생산을 위해서는 적합하지 않다. 따라서, 장시간이 필요한 공정없이도 TES ADT의 분자 순서를 조작할 수 있는 지의 여부를 조사하고자 하였다. 소자 공정 전,

pentafluorobenzenethiol 단일층이 Au 전극 위에 증착되었고, SiO_2 는 trichlorophenylsilane으로 처리되어졌다. 그리고 유기 반도체층은 4wt%의 TES ADT chloroform용액이 사용되었고, $30\sim 40^\circ\text{C}$ 의 온도에서 캐스팅되었다. Aging은 주어진 재료의 유리 전이 온도(glass transition temperature)나 그 이상에서 한다. 따라서 높은 캐스팅 온도는 이 공정을 가속시킨다. 고온 캐스트 된 TES ADT 박막의 무결정 특성은 (그림 1)에 제시된 WAXS(wide angle X-ray scattering)과 광학 현미경 사진에서 볼 수 있듯이, 어떤 굴절율이나 반사 특성이 없는 것으로 증명된다. 이와 같은 고온 캐스트 TES ADT 구조에서 높은 분자 무질서(disorder)로 인해, bottom-gate/bottom-contact 소자의 포화 전하-캐리어 이동도는 약 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 에 불과하다. 무결정 구조의 형성은 급작스런 용매의 제거가 부분적인 원인이 되는 것으로 분석된다. 높은 온도에서 더 빠른 분자 이동은 향상된 분자 정렬을 유도하여 보다 결정성이 높은 TES ADT 구조를 가지도록 한

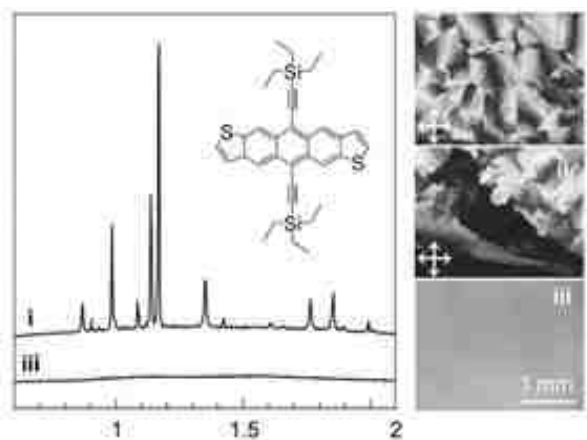


그림 1. (좌) 그림 i, iii는 40°C 에서 캐스팅된 박막의 WAXS결과, (우) 그림 i는 5°C 에서 캐스팅된 TES ADT 박막의 편광현미경 사진, ii는 상온에서의 결과 마지막으로 iii는 40°C 에서의 결과.

다. 그러나 보다 낮은 5°C의 온도에서 캐스트 된 높은 균질성(homogenous)의 박막은 단일 공정으로 bottom-gate/bottom-contact 소자를 공정할 수 있도록 해 줌으로써, 90 개 이상의 단일 OFET 소자들의 특성을 측정한 결과 모든 트랜지스터들이 가파른 sub-threshold 기울기와 높은 전류 modulation을 가지고, 10^5 배 이상의 on/off 전류비를 가지는 것으로 측정되었다. 그리고 $0.23\sim0.61\text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 의 높은 포화 이동도를 가지며, 2.7~4.5 V의 안정적인 threshold 전압을 가지는 것으로 측정되었다. 최대 이동도는 $1.3\text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 로 평가되었다. 100%에 이르는 소자 공정 수율을 가져 단순화된 소자 집적과 대량 생산을 위해 적합한 공정법으로 평가된다. 트랜지스터 데이터는 평면(in-plane) 전하 전달을 분석하기 위한 대체 툴(tool)을 제공하는 lateral time-of-flight transient 광전도성(LTOF) 측정법에 의해 분석되었다.

<L. Yu et al., *Applied Phys., Lett.*, **99**, 263304 (2011), DOI: 10.1063/1.3673280>

세계 최초로 실온에서 0.3초 자외선조사로 배선 형성할 수 있는 Ag 잉크 개발

● ● 일본 TANAKA 홀딩스 주식회사는 타나카 귀금속 그룹의 제조 사업을 담당하고 있는 타나카 귀금속 공업 주식회사가 자외선(UV)에 의한 경화만으로 가열 경화하지 않고 전자 회로 배선을 형성할 수 있는 도전성 Ag 잉크를 세계에서 최초로 상용화했다고 지난 1월 17일 발표했다. 이 Ag 잉크로 기재에 회로를 인쇄한 후, UV를 약 0.3초 간 조사하는 것만으로 실온 상태에서도 순식간에 인쇄막을 경화해 회로를 형성할 수 있다. 막 두께 5



그림 2. UV 경화형 Ag 잉크를 이용하여 제조된 플렉스 프린팅.

마이크로미터 이상으로 전기 저항율은 $10^{-3}\Omega\text{cm}$ 로 현재 일반적으로 사용되고 있는 도전성 재료와 동등한 수준의 배선을 형성할 수 있다(그림 2). 이 Ag 잉크를 사용하는 것으로 유리기재나 기판은 물론, 지금까지는 열에 약해 전자 회로 배선을 형성할 수 없었던 폴리염화비닐 필름(PVC 필름)이나 폴리에스테르 필름(PET 필름) 등 유연한 기재에도 배선을 형성할 수 있다. 특히, 고무판의 볼록부분에 잉크를 부착시켜 전사하는 플렉스 인쇄법으로 이 Ag 잉크를 그대로 사용해 모든 필름기재에 배선을 형성할 수 있기 때문에 인쇄 기술로 전자 부품을 제조하는 분야에 있어서 매우 유효한 배선 재료이다. 태양전지(실리콘, 색소 증감형 등)나 유기 EL(전계 발광) 조명 외 터치 패널 디스플레이, 전자책, RFID(무선 자동 식별)태그, 복약 관리용 전자 패키지 등 폭넓은 제품의 전자 회로에 적용하는 것을 기대할 수 있다. 일반적으로 사용되어 온 열경화식 프린트드 일렉트로닉스는 얇고 가벼우며, 깨지지 않는 전자 기기를 저가로 제조할 수 있는 차세대 기술로서, 현재 실용 수준의 보급을 위해 다양한 기술이 개발되고 왔다. 배선 재료에 대해서는 인쇄한 금속 나노 입자를 가열하는 것으로 회로를 만들 수 있는 재료 등이 개발되고 있지만, 열에 약한 PET 필름 등 모든 기재에 회로를 형성하기 위해서는 가열하지 않고 회로를 형성하는 것이 필요하다. 그러나 지금까지의 배선 재료는 50°C에서 100°C정도로 수십

분의 가열이 필요한 재료나, UV 조사에 의한 경화를 가열로 보조해야 하는 재료 등 모두 가열 프로세스가 필수 조건이며, 잉크 경화의 온도 조건이 과제가 되고 있었다. 그러나 이번에 세계 최초로 상용화한 이 도전성 Ag 잉크는 Ag 입자에 함유시키는 수지와 반응 개시제의 조성배합을 최적화시키는 것으로, 가열하지 않고 실온 상태에서 UV를 조사하는 것만으로 순간에 전자 회로 배선을 형성할 수 있는 배선 재료이다. 따라서 열경화식에서 필요했던 큰 장치나 가열 처리 시간이 불필요하게 되기 때문에 압도적으로 작은 장치 면적으로 단위 면적 당 생산 스피드를 크게 향상시킬 수 있다. 상용화한 Ag 잉크는 총 3종류로 종류가 다른 수지와 반응 개시제를 혼합하고 있어 고객들은 제조 장치나 용도에 따라 재료를 선정할 수 있다고 한다.

<<http://pro.tanaka.co.jp/topics/fileout.html?f=62>>

보다 안전하고 친환경적인 폭발물을 만드는 이온고분자 개발

● ● 미국 Texas Tech. Univ. 화학자들이 새롭게 밝혀진 이온 고분자 구조를 이용해, 고감도 폭발물을 보다 안정되고, 친환경적으로 만들 수 있는 방법을 최근 미국화학회지 온라인판에 발표하였다. 이번에 개발된 재료를 이용하면, 독성이 강한 중금속인 납과 수은으로 만들었던 폭발물을 대체할 수 있게 된다. 채굴 또는 군사 응용 프로그램에 민감성이 떨어지는 많은 양의 폭발물을 사용하기 위해서, 정기적으로 뇌관에 민감한 재료가 폭발물로 사용된다. 문제는 현장에서, 이들 물질들이 안전하게 처리할 수 있을 만큼 안정되어야 하며, 폭발시킬 수 있을 만큼 민감해야 하고, 가능한 에너지가 넘치는 펀치(punch)로 패키징이 되어 있어야 한다는 것이다. 이번 연구의 책임자인 Louisa Hope-Weeks 박사는 이번 연구를 균형의 연구라고 말했다. Hope-Weeks 박사는 “우리는 광학적으로 활성이 있는 재료를 만들고자 하였다.”고 설명한다. 예를 들어, 폭발물 처리반이 차량 내부에 테러장치가 있을 것으로 의심되어, 이를 폭발하기를 원하면, 폭발물 처리반은 차 아래에 원격으로 조절할 수 있는 것을 가져다 놓을 수 있고, 이것을 레이저로 활성화시킬 수 있다”고 말한다. 지금까지 만들어졌던 어떤 재료도, 이런 목적에 도달하지 못했지만, 금속성 하이드라진 고분자를 기반으로 세 가지 재료의 X-선 결정 구조가 밝혀지면서, 연구팀은 재료의 특성과 구조 관련성을 알아낼 수 있었다. 그러나 이런 종류의 연구는 분명 상당한 위험이 따른다. 이들 화합물들은 2010년에 연구실에서 심각한 폭발의 원인이 되었으며, 이번 논문의 저자 중 한 명인 Preston Brown이 심하게 다치기도 했다.

사고 이후, 실험실 관리 방법이 변경되었다고 박사는 덧붙였다. 사고는 결정을 만드는 실험실에도 신경이 가게 했다. 이미 매우 민감하다고 알려진 니켈 하이드라진 퍼클로레이트(nickel hydrazine perchlorate)의 경우, 적당한 크기로 결정을 자를 필요가 있었다고 Hope-Weeks가 말했다. 그래서 박사가 직접 잘랐다. 하지만, 특별한 결정 도구가 필요했던 것은 아니라고 지적한다. 왜냐하면, 연구팀이 조사했던 결정의 크기는 회절계에 심각한 손상을 줄 정도는 아니었기 때문이다. 독일의 University of Munich 에너지 재료 전문가인 Thomas Klapotke 박사는 재료를 결정화하고 특성을 조사한 연구팀의 노력이 인상 깊었다고 말한다. “이런 연구는 쉽지 않으며, 이런 종류의 고분자는 용액 속에서는



그림 3. 니켈 하이드라진 퍼클로레이트(좌)와 질소화 니켈 하이드라진 니트레이트(우) 사이의 구조적 차이.

파우더 형태로 부서지는 특성이 있기 때문이다”라고 말한다. 니켈 하이드라진 퍼클로레이트(좌)와 질소화 니켈 하이드라진 니트레이트(우) 사이의 구조적인 차이점은 이들 물질의 민감성과 에너지 특성을 설명할 수 있다(그림 3). Hope-Weeks 박사가 얻게 된 지식은 관련 화합물의 안정성과 에너지 특성을 이해하고, 조절하고, 수정하는데 도움이 되었다. 예를 들어, 이미 주요 폭발물에 사용되고 있는 니켈 하이드라진 니트레이트는 결정 구조가 알려져 있지 않다. 각 금속 원자는 세 개의 하이드라진 리간드에 의해 링크되어 있다. 하지만, 니켈 하이드라진 퍼클로레이트는 하이드라진 하나는 금속 중앙을 사이에 두고 연결되어 있고, 각 니켈에 4개의 하이드라진이 배위결합으로 연결되어 있다. 이것은 고분자들이 서로 강하게 연결되어 있지 않으며, 따라서 매우 민감하다는 것을 보여준다. 이 재료가 폭발할 때는, 더 많은 에너지를 방출할 수 있는데, 금속 원자 당, 더 많은 질소 기체를 만들어낼 수 있는 가능성과 니켈 금속 보다도 염소화 니켈 같은 열역학적으로 안정한 생산물을 더 만들기 때문이다. 연구팀은 금속을 코발트로 바꾸면, 같은 구조를 가진 재료가 만들어지지만 민감성은 현저하게 줄어든다는 것을 발견했다. Hope-Weeks 박사는 이런 종류의 재료의 장점 중 하나는 조절 가능성이라고 말한다. “우리는 다른 금속들과 다른 음이온과 다른 리간드를 시도할 것이다”라고 말했다. Klapotke 박사는 조사해야 할 많은 가능성이 있다는 것에 동의했다. 이들 이온 고분자들은 매우 흥미로운데, 특별히 고분자들이 흡습성과 독성이 없기 때문이라고 박사는 지적했다. 이것은 이들 고분자들은 물과 반응하지 않기 때문에 보관 수명이 길다고 말한다. 물과 반응하면 민감도가 바뀔 수 있으며, 재료를 신뢰할 수 없게 되기 때문이다.

<O. S. Büshuyev et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 1422 (2012), DOI: 10.1021/ja209640k>

차세대 반도체 보호막용 포지형 감광성 폴리이미드 세계 최초 개발

● ● 일본 Toray는 새로운 분자설계 기술과 가공기술을 이용하여 높은 내약품성과 내열성을 가지면서도 170℃의 저온경화가 가능하며 잔류응력이 종래의 저온경화형 재료의 거의 절반에 해당하는 13 MPa 이하의 포지(positive)형 감광성 폴리이미드를 세계 최초로 개발하였다고 밝혔다. 이 재료는 포지형이 가지는 우수한 해상특성을 보유하고 있을 뿐 아니라, 범용 알칼리 수용액을 이용한 현상이 가능한 것이 특징이다. 특히 저온경화, 저응력이 요구되는 차세대 반도체 소자의 용도를 중심으로 다수의 반도체 업체가 기술의 평가를 진행 중이다. 최근 휴대형 정보단말기 등 IT 기기의 고기능화와 다기능화가 진행되고 있는 가운데, 이러한 기기의 핵심 소자인 반도체 소자의 처리능력을 고도화하고자 하는 요구가 높아지고 있다. 반도체 소자의 미세화와 고속화를 실현하기 위해 회로를 형성할 때 저유전율 중간절연막과 고유전율 게이트절연막의 도입이 진행되고 있으나, 막 구조의 취약에 따른 내열성의 저하와 열에 의한 성능의 변화 등의 문제가 지적되고 있다. 또한 반도체 소자의 고밀도화를 진행하기 위해 반도체 칩의 적층 기술과 TSV(through silicon via) 구조의 채용이 보급되고 있으나, 칩이 박형화됨에 따라 열처리 후 잔류응력에 의한 웨이퍼의 휨 현상이 과제로 지적되고 있다. 이러한 반도체 소자의 신뢰성을 높이기 위해서는 저온경화가 가능하며 저응력 특성을 가지는 보호막 소재가 필요하다. 특히 높은 해상도를 얻을 수 있는 포지형 감광성 코팅 재료에 대한 요구가 매우

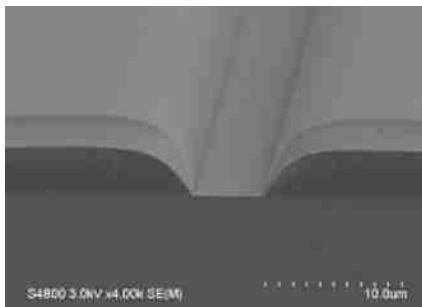


그림 4. 막 두께 5마이크로미터, 선평 3마이크로미터 패턴을 170℃와 250℃ 경화조건에서 패턴한 예의 사진.

높다. 이번에 Toray 연구팀이 개발한 포지형 감광성 폴리이미드는 폴리이미드의 분자구조와 가교제를 새로 설계하는 방법으로 지금까지 요구되어 온 내약품성과 내열성을 크게 향상시키면서 에폭시 수지와 비슷한 수준인 170℃에서의 저온경화를 세계 최초로 실현하였다. 또한 종래의 저온경화형 재료의 절반에 해당하는 13 MPa의 저잔류응력 특성을 달성하였다. 아울러, 범용 알칼리 수용액으로 현상이 가능하기 때문에 환경을 배려한 설계라고 할 수 있다. 미세화와 고속화가 진행되고 있는 차세대 반도체 디바이스 분야에서는 신뢰성과 수율 향상을 위한 저온경화 및 저응력 특성을 가지는 보호막이 필요하다. 따라서 이에 적합한 감광성 코팅 소재의 개발이 필수적이다. 지금까지 200℃ 정도에서 경화가 가능한 감광성 소재는

있었지만 저온처리에 대한 기술적인 요구가 더욱 강해지고 있으며, 현재는 170℃ 정도에서 경화가 가능한 재료가 요구되고 있다. 아울러, 지금까지 저온경화형 재료는 노광 부분이 불용화되는 네가(negative)형이 주류였으나, 반도체 분야에서 보다 높은 해상도가 필요하다는 점에서 노광한 부분이 가용화 되는 포지형 감광성 폴리이미드 소재에 대한 개발 요구가 더욱 높아지고 있는 시점이다. 네가형의 경우에는 노광 부분이 가교반응을 일으켜 현상 과정에서 잔류하기 때문에 내약품성이나 내열성의 향상이 비교적 용이하지만, 포지형의 경우에는 광분해 반응을 이용하기 때문에 광반응에 의한 물성의 향상이 어렵다는 과제를 가지고 있었다. 연구팀이 이번에 개발한 포지형 폴리이미드 소재는 폴리이미드의 분자구조를 새로 설계하는 한편, 패턴 가공 시에 추가되는 120℃의 열처리에서는 반응하지 않고, 170℃에서 충분히 반응하는 독자적인 가교제 설계를 수행함으로써 납땜 공정에 견딜 수 있는 높은 내약품성과 높은 내열성을 실현하였다. 이에 따라 지금까지는 불가능했던 에폭시 수지와 동등한 수준인 170℃에서의 저온경화를 실현함과 동시에 저응력 특성을 달성하여 칩 적층시에 문제로 지적되어 온 웨이퍼의 휨 문제를 크게 개선할 수 있게 되었다.

<<http://www.toray.co.jp/news/rd/nr120106.html>>

음이온, 양이온 성분을 가진 가지형 폴리티오펜 합성

● ● 독일 스투가르트 대학과 프라이버그 대학 연구자들은 카르복실산(음이온, P3T-COOH) 혹은 methylimidazolium(양이온, P3T-MIM) 말단그룹을 가진 이온적으로 기능화된 가지화 폴리티오펜의 합성을 발표하였다(그림 5). 고분자에 있는 말단그룹의 수가 많아 기능화는 고분자 용해도에 중요한 영향을 미친다. P3T-COOH 경우 고분자는 pH에 의존하여 완전한 가역적 상전이를 보여준다. 이온액체 개질 고분자 P3T-MIM은 상온에서 이온액체에 용해한다. 흡수 특성은 기능화된 말단그룹에 의해 영향을 받지 않는다. 콘주게이트 고분자들은 광변색 윈도우, 유기 태양전지, 전계효과 트랜지스터, 그리고 발광 다이오드와 같은 용액-공정 전자 장치 등 응용에 아주 흥미있는 물질들이다. 물질 특성들은 일반적으로 대형 합성 노력을 필요로 완전히 새로운 빌딩블록의 개발 혹은 확립된 고분자들의 기능화에 의해 영향을 받을 수 있다. 물질특성에 영향을 미치는 중합 후 기능화(고분자 유사 반응)는 확립된 고분자를 개질할 수 있고 기존 특성을 가진 새로운 고분자를 위한 플랫폼으로 사용할 수 있어 매력적

이며 다양하다. 음이온 혹은 양이온 전하 가지 그룹을 가진 콘쥬게이트 고분자의 기능화는 콘쥬게이트 고분자전해질(CPEs)로 알려진 고분자 그룹을 만든다. 하전 그룹 즉, 설펜화, 카르복실화, 혹은 이미다졸늄 등을 주쇄에 공유결합으로 붙여 고분자를 용액화(예를 들면 물에) 할 수 있다. 물에 녹는 콘쥬게이트 고분자들은 공정상 더 친환경적 방법이며 생물학적 환경에서 사용할 수 있어 매력적이다. 게다가 이온그룹은 화학적 기질, 이온 혹은 DNA와 상호작용을 할 수 있어 바이오 그리고 화학센서로서 응용이 가능하다. 최근 가지화 콘쥬게이트 올리고머와 고분자들이 poly(3-hexylthiophene)과 같은 선상 콘쥬게이트 고분자들과는 달리 유기 용매에서 좋은 용해도와 등방성 광전자 특성으로 인해 관심을 일으키고 있다. 예를 들면 Advincula와 Bauerle는 티오펜 기반의 덴드리머 합성을 발표하였다. Phosphonic acid-기능화 올리고티오펜 덴드리머들은 CdSe 나노입자의 안정화에 사용되었으며 cyanoacrylic acid-기능화된 올리고티오펜 덴드리머는 염료감응 태양전지의 금속이 없는 염료로서 사용되었다. 연구팀은 최근 hyperbranched 폴리티오펜의 합성을 원발 반응으로 FeCl_3 로 산화 중합에 기초하여 발표하였다. 이 물질들은 홀-전도 특성을 보였으며 유기 태양전지에 시험되었다. 기능화에 관한 가지화 콘쥬게이트 구조들은 선상 물질과 비교하여 말단 그룹의 높은 밀도를 가지고 있다. 아주 최근 Bunz그룹은 iodine 그룹을 가진 hyperbranched poly(phenylene vinylene-co-phenylene ethynylene)고분자의 합성을 보고하였다. 저자들은 여러가지 기능성 그룹 즉, 아민, 포스핀, 페놀유도체, 카르복실 에스터, 혹은 불소화 그룹을 가진 쉬운 포스트 기능화를 소개하였다. 특히, carboxylic ester-functionalized hyperbranched poly(phenylene vinylene-co-phenylene ethynylene) 경우에 가수분해 물/메탄올 혼합물에 녹는 고분자를 얻었다. 이에 본 저자들은 음이온적 그리고 양이온적으로 기능화한 가지화 폴리티오펜을 butyllithium으로 티오펜 말단 그룹의 탈수소화에 의한 중합 방법을 사용하여 합성하였다. 합성방법은 이전에 보고한 바와 같이 개질 전 가지화 폴리티오펜을 사용하였다. 분자량과 polydispersity index (PDI)는 폴리스티렌 표준샘플을 사용한 크기 배제 크로마토

그래피로 분석하여 1,650 g/mol과 1.74였다. 이 방법의 중요 단계는 이후 다른 친전자성과 반응할 친핵성 센터를 만드는 butyllithium에 의한 P3T의 탈수소화이다. 이렇게 만들어진 콘쥬게이트 고분자전해질은 콘쥬게이트 고분자와 고분자전해질 양쪽 물질 그룹의 특성 즉, 전자적 이온적 전도 특성을 결합하였다. 이것은 감지, 염료-감응 태양전지, 혹은 광변색소자에 아주 흥미있는 새로운 물질이다.

<T. V. Richter *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 43 (2012), DOI: 10.1021/ja207458b>

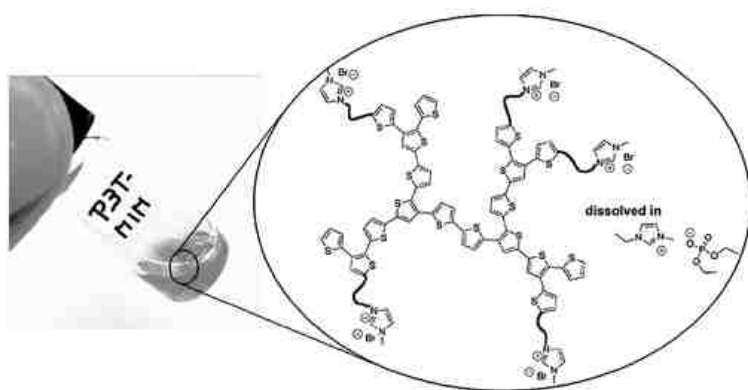


그림 5. Methylimidazolium(양이온, P3T-MIM) 말단그룹을 가진 이온적으로 기능화된 가지화 폴리티오펜.

낮은 표면에너지를 가지는 테프론 소재 등에 적용된 블록 공중합체의 리소그래피의 잠재력

● ● 자가 배열 블록 공중합체는 나노 전자 소자의 미래를 이끌 유망한 리소그래피 소재 중 하나로 주목을 받고 있다. 공중합체를 이용했을 때 10 nm 이하의 패턴 형성이 가능하다는 평가를 받고 있다. 블록 공중합체 리소그래피는 가격 경쟁력이 높으면서 동시에 반복적인 어레이 패턴을 정밀하게 형성하고 그 패턴의 폭을 크게 줄일 수 있다는 점에서 기존의 포토리소그래피의 한계를 넘어서는 새로운 대안으로 주목을 받고 있다. 이번 연구팀을 이끈 KAIST의 김상욱 교수는 “지금까지 블록 공중합체 리소그래피는 테프론, 그래핀, 금과 같이 낮은 표면 에너지를 가진 소재에 적합하지 않다고 인식되어져 왔다.”고 말했다 그 이유에 대해서는 “표면 에너지는 분자 배열에 미세한 영향을 미치며 이는 자기 배열 물질의 나노 도메인 정렬에도 비슷한 영향을 미치는데, 현재 적용 가능한 방법은 특정한 기판을 사용하는 것 뿐이며, 아직 표면 에너지가 낮은 물질에는 이러한 기술이 적용된 사례가 없다.”고 밝혔다. 김교수 연구팀은 이러한 문제를 해결할 수 있는 새로운 방법으로 블록 공중합체 리소그래피를 소개했다. 연구팀은 젖음성을 높이기 위한 사전 처리로 폴리도파민 코팅을 적용했다. 이는 홍합에 있는 접착성 단백질에서 영감을 받은 것이다. 연구팀은 폴리도파민 층에 있는 카테콜(catechol group)이 블록 공중합체 리소그래피의 화학적인 개조 사이트 역할 뿐만 아니라 낮은 표면에너지를 가진 기판에 일반적인 표면 접착제로 작용할 수 있는 것을 실험으로 입증하였다. 지금까지 블록 공중합체 리소그래피의 잠재적인 활용가능성을 높이기 위한 노력이 많이 진행되어 왔다. 그럼에도 불구하고 기존의 연구는 대부분 낮은 표면 에너지를 가진 물질이 가지는 고유의 한계에

부딪치는 솔루션 캐스팅(solution casting) 기법에 의존하고 있다. 솔루션 캐스팅 그 자체로는 이러한 한계를 뛰어넘을 수는 없다. 연구팀은 이번 연구 성과를 입증하기 위해서 테플론 나노와이어 어레이를 블록 공중합체 리소그래피를 이용하여 제조하였다. 이를 통해서 기존에는 볼 수 없었던 가장 낮은 표면 에너지를 가진 물질에서도 블록 공중합체 리소그래피 공정이 적용될 수 있다는 것

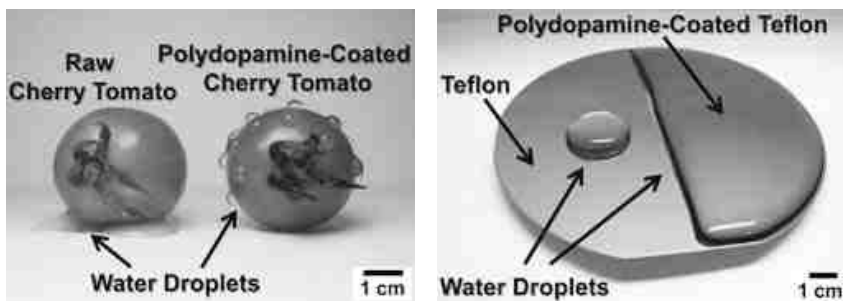


그림 6. 홍합에서 영감을 받은 테플론 필름과 체리 토마토의 표면 개질 : 소수성인 체리 토마토와 합성 테플론 필름 표면은 폴리도파민 처리 이후에 완전히 친수성으로 바뀐다.

을 증명하였다. 테플론은 기존의 솔루션 캐스팅 기법으로는 나노 패턴을 형성하기가 불가능한 영역이었다. “이번 결과는 그림 6에서 보여지는 것처럼 폴리도파민 처리는 체리 토마토의 표면까지 개질할 수 있는 다재 다예한 기술임을 입증한다.”고 김교수는 말했다. 또한 “비평면의 생체 분자로 이루어진 체리 토마토는 표면 개질의 소재로 사용하기에는 꽤 까다로운 소재이지만 폴리도파민 코팅을 한 토마토는 물방울이 표면에서 흐르지 않고 안정적으로 뭍쳐져 있을 수 있다는 것을 보여주고 있다”고 말했다. 이 새로운 나노 제조 공정기술은 탄소나노튜브와 그래핀 등으로 구성된 탄소 전자 소자나 초소수성 표면에 나노 패턴을 형성하는 데 커다란 잠재력이 있다는 것을 보여주고 있다. 연구팀은 우리의 다음 목표는 비평면이나 유연한 기판 위에 블록 공중합체 리소그래피를 활용하여 나노패턴을 형성하는 데 있다고 밝혔다.

<B. H. Kim et al., *Advanced Materials*, **23**, 5618 (2011), DOI: 10.1002/adma.201103650>

유전자 전달체로 사용될 나선형 폴리머

● ● **일리노이대학의 한 연구진이** 최근에 유전자 치료의 상용화를 좀더 가까운 현실로 만들 수 있는 새로운 기술을 발표했다. Jianjun Cheng 교수와 Fei Wang 교수 연구진은 짧은 나선형의 단백질을 이용하여 유전자를 세포 안에 효과적으로 주입하는 데 성공했다. 연구팀은 생체 친화력이 좋은 α -나선형 폴리펩타이드 템플릿을 이용하여 유전자 치료의 성공률을 높일 수 있게 되었다. 특별히 이러한 방법은 그 동안 유전자치료의 부작용으로 인한 종양의 생성 등의 문제를 크게 줄여줄 수 있을 것으로 기대된다. 연구팀은 유전자 전달을 위한 두 가지의 주요한 공정을 실험하였다. 개조된 바이러스와 합성 폴리머나 지질(lipids)과 같은 비바이러스 매개체를 가지고 실험을 진행했다. 독성과 효율성에 모두 초점을 맞추어 실험을 진행했다. 폴리펩타이드라고 불리는 짧은 단백질 체인은 생체 친화성이 있고 크기 조정이 가능할 때 매우 매력적인 소재이다. 이러한 소재는 비트로트랜스펙션(vitrotransfection, 생체외형질주입) 매개체로 매우 좋은 장점을 가지고 있다. 그러나 이들은 독성이 강하며 또한 그 크기가 너무 커서 체내에 직접 주입하기에는 적합하지 않다. 연구진은 이번에 폴리펩타이드를 200 nm 크기 이하로 줄이는 데 성공했다. 이는 생체 내에서 전달 매개체로 사용될 수 있는 적합한 크기이다. 폴리펩타이드라고 불리는 PLL(poly-L-lysine)은 유전자 전달 분야에서 일찍부터 연구되어 왔다. PLL은 양전하를 띤 체인 형태로 분자 구조는 각각의 아미노 산이 연결된 줄기 형태이며 수용성 소재이다. 그러나 PLL은 세포 내로 유전자를 전달하는 즉 트랜스펙션(transfection, 형질주입) 능력의 한계로 인해서 점점 논의의 대상에서 멀어지고 있다. 이는 강한 독성과 낮은 효율성 때문이다. 연구팀은 이 낮은 효율성은 구상의 모양에 있다고 판단했다. 폴리펩타이드는 규칙적인 나선형의 구조보다는 무작위적인 코일의 구조가 되는 경향이 있다. 지금까지 트랜스펙션 효율성과 구조의 관계에 대한 연구는 진행된 적이 없었다. 이는 음이온을 띠면서 나선형의 구조를 가진 물질을 합성하는 것은 불가능했기 때문이다.

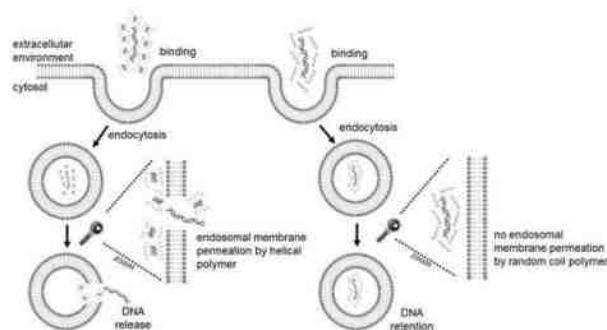


그림 7. 유전자 전달 매개체로 활용되는 폴리머, 나선형 폴리펩타이드는 엔도솜 막을 파열시켜 세포 내로 DNA를 전달할 수 있다. 반면에 랜덤 코일 구조를 한 폴리머는 막을 파열시키지 못하고 세포 내로 DNA를 전달할 수 없다.

이번 연구결과는 나선형 구조가 트랜스펙션 효율성을 높일 수 있다는 것을 밝혀낸 최초의 성과로서 그 의미가 깊다고 연구팀은 밝혔다. 올해 초 Cheng 연구팀은 양전하를 띤 체인을 가진 나선형의 폴리펩타이드를 만드는 기법을 개발했다. 나선형 폴리펩타이드의 유전자 전달 매개체로서의 가능성을 시험하기 위해서 연구팀은 31개의 나선형 폴리펩타이드를 연결했으며 이러한 폴리펩타이드는 넓은 pH 영역에서 안정적이라는 것과 DNA와 효과적으로 결합될 수 있다는 것이 확인되었다. 이들의 대부분은 PLL보다 우수한 효율성을 보였으며 효율성이 높지만 독성이 강한 것으로 유명한 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI)보다 더 효율성이 우수한 것으로 확인되었다. 나선형 분자는 줄기 세포나 섬유아세포와 같이 트랜스펙션에서 가장 어려운 세포에서도 유전자 전달 작용을 한다는 사실이 확인되었다. “유전자 전달체로서 폴리펩타이드에 대한 연구를 포기한 사람들은 PLL이 효율성은 낮고 독성은 강하다고 말하고 있다.”고 Cheng 교수는 말했다. 또한 그는 “우리가 설계한 폴리펩타이드는 효율성이 매우 높으며 독성 관리가 비교적 잘 된다. 개조된 나선형 폴리펩타이드가 기존의 여러 상업적인

매개체보다 뛰어나다는 것이 실험으로 입증되었다.”고 밝혔다. Cheng 박사와 그의 동료들이 개발한 폴리펩타이드는 측면 체인이 길기 때문에 나선형 구조를 만들 수 있으며 양전하를 띠어 단백질 와인딩으로 인한 서로의 영향을 배제할 수 있다. 양전하는 음전하를 띤 DNA와 쉽게 결합을 할 수 있다. 내부적으로 엔도솜(endosome)이라 불리는 세포 내의 작은 공간이 만들어진다. 나선형 구조는 엔도솜 막을 끊어 DNA를 세포 밖으로 보내는 역할을 한다. 나선형 폴리펩타이드 모양이 트랜스팩션의 핵심이라는 것을 입증하기 위해서 연구팀은 가장 효율성이 높은 폴리펩타이드 두 배치를 합성하였다. 한 배치는 나선형 구조이고 다른 하나는 일반적인 랜덤한 코일 구조이다. 나선형 폴리펩타이드는 랜덤한 코일 펩타이드보다 효율성과 안정성이 훨씬 뛰어났다. 이는 나선형 구조가 매우 중요하다는 것을 입증하는 것이다. 폴리머는 정확하게 같은 화학적 구성으로 이루어진다. 그 차이는 구조일 뿐이다. 다음에는 연구진은 나선형 폴리펩타이드의 특성, 특별히 세포 투과 능력에 대한 연구를 진행할 계획이다. 연구진은 유전자 전달, 약물 전달, 세포-멤브레인 투과 및 항균 활성을 포함한 특별한 적용 분야에 사용될 수 있도록 그 배열 및 구조를 정밀하게 조절할 수 있기를 바란다고 밝혔다.

<N. P. Gabrielson *et al.*, *Angewandte Chemie*, **51**, 1143 (2011), DOI: 10.1002/anie.201104262>

본 기술뉴스는 KISTI 미리안의 글로벌동향브리핑(GTB)에서 발췌, 정리하였습니다.

<충주대학교 나노고분자공학과 이지훈, e-mail : jihoonli@cjnu.ac.kr>