

# Layer-by-Layer Self-Assembly의 3차원 구조체 적용 및 그 응용

Layer-by-Layer Self-Assembly for Three-Dimensionally Structured Materials and Its Applications

여선주 · 유필진 | Seon Ju Yeo · Pil J. Yoo

School of Chemical Engineering and SKKU Advanced Institute of Nanotechnology, Sungkyunkwan University, Chuncheon-Dong 300, Jangan-Gu, Suwon 440-746, Korea  
E-mail: pjyoo@skku.edu

## 1. 서론

Layer-by-layer(LbL) 적층기법을 이용한 고분자 전해질의 다층막 형성기술은 최초로 기술이 소개된 90년대 중반 이래로 가장 광범위하게 기술적 파급효과를 유발시킨 분자 자기조립(molecular self-assembly) 기술이라 할 수 있다. 양/음으로 상반된 대전특성을 가지는 고분자 전해질을 수용액 환경 하에서, 간단한 정전기적 상호인력을 구동력으로 활용하여 대면적 상에 구현할 수 있다는 장점으로 인해 다양한 학문분야에서의 기술도입 및 신규 공정기술의 창출을 유도하였으며, 표면 코팅기술 및 광학필름, 기능성 입자, 고용량 에너지 소재, 약물전달제제, 융합전자소자 등에 이르는 전방위적 기술분야에 있어서의 다양한 응용을 파생시켰다.<sup>1,2</sup>

수 천 건에 이르는 LbL 관련 연구논문들 중 대부분은 2차원 평면 기판에 대한 적용 및 기능화 사례를 주로 다루고 있다. 평면의 경우, 1차적인 LbL 공정을 적용한 이후에도 표면 거칠기에 심각한 수준의 변화가 발생하지 않는 조건 하에서는 최외각 표면의 평탄성이 유지되기 때문에 반복적인 공정 적용에 대해서도 예측가능한 성향의 LbL 다층막 성장특성을 확보할 수 있다. 일반적으로 양대전, 음대전 고분자 전해질 사슬의 이온화도가 커져 강한 정전기적 인력을 형성할 경우에는 다층막의 두께는 LbL 공정의 적층회수에 비례하여 선형적으로 증가하는 단순한 특성을 보이지만, 이온화도가 작아져서 정전기적 결합특성이 약화되거나, 자발적인 확산특성이 있는 고분자 전해질 사슬이 적용될 경우에는 비선형적 또는 지수함수적 성장특성이 관찰되기도 한다.<sup>3,4</sup> 하지만 이 모든 경우에도 형성된 다층박막 내에서는 공극과 같은 defect의 형성이 억제되면서 균일한 조성이 유지되며, 이러한 점이 대면적의 2차원 표면 기능화에 있어서 LbL 자기조립 공정이 활발하게 도입된 이유이기도 하다.

최근 들어 기능성 표면의 복합화 및 나노패턴/구조체의 고도 기능화에 대한 기술적 요구가 발생하면서 LbL 자기조립 다층막의 3차원 구조체에의 활용이 필요하게 되었다. 하지만 2차원 평면에서와는 달리 3차원 구조체 내에서의 LbL 자기조립 적층 거동은 확연히 차별화되는 양상을 보일 수밖에 없는데, 우선 용액상의 고분자 전해질 사슬이 흡착을 위해 나노패턴이나 구조체 등의 표면으로 확산되는 과정에서 엔트로피 장벽(entropic barrier)이 발생함으로써 구조체 내의 위치에 따라 흡착거동 및 정도에 큰 차이를 발생시키게 된다. 또한 사슬의 일차적인 흡착이 이루어진 다음에 이루어지는 중간 세정단계에서, 나노패턴이나 구조체 내에 강하게 작용하는

Author



여선주

2011 성균관대학교 화학공학 (학사)  
2013 성균관대학교 화학공학 (석사)  
2013-현재 성균관대학교 화학공학 (박사과정)  
2013-현재 미국 UPENN 화학공학 (방문연구원)



유필진

1998 서울대학교 화학공학 (학사)  
2000 서울대학교 화학공학 (석사)  
2004 서울대학교 응용화학 (박사)  
2004-2007 미국 MIT 화학공학 (Post-Doc.)  
2007-현재 성균관대학교 화학공학부 및 성균나노과학기술원 부교수

모세관력에 의해 구속 상태의 고분자 사슬이나 용액이 용이하게 배출되지 못함으로써 탈착거동에 있어서도 큰 변화를 일으키게 된다. 결과적으로 3차원 구조체에 있어서의 LbL 자기조립은 평면 조건에서와는 전혀 다른 박막성장 거동을 보이게 되며, 특히 패턴이나 구조체의 입구 부분에 국소적으로 적층과정이 집중, 가속화 되면서 발생할 수 있는 내부공극의 형성 가능성으로 인해 매우 제한적인 수준에서의 연구만이 이루어져 왔다.

이러한 배경하에서 본 기고에서는 패턴 및 기공 구조체에 대한 LbL 자기조립 공정의 적용에 있어 외부환경 구속효과에 따른 박막성장 거동의 변화를 살펴보고, 이를 복잡한 3차원 구조체에 확장하여 적용한 사례 및 활용 연구결과에 대해 알아보고자 한다. 이와 더불어 2차원의 LbL 자기조립 기공막을 3차원으로 집적하거나, 3차원 구조체로 변환시켜 활용하는 기술에 대해서도 살펴보고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 구속환경 하에서의 LbL 자기조립

#### 2.1.1 나노채널 내에서의 다층박막 성장특성

높은 종횡비(aspect ratio)를 가지는 사각단면의 나노채널 구조체(폭: 200-500 nm, 깊이: 10-15  $\mu\text{m}$ ) 내에서 양대전성의 poly(allylamine hydrochloride)(PAH)와 음대전성의 poly(sodium 4-styrenesulfonate)(PSS)로 이루어진 고분자 전해질 쌍을 0 - 1 M NaCl의 전해질 환경 및 pH 4의 조건을 적용하여 LbL 적층을 하면, PAH의 이온화도 증가에 따라 높은 표면 대전특성이 유도되어 균일하게 막이 적층된다.<sup>5</sup> 그림 1에 나타나 있듯이, 나노채널 구조 내에서 LbL 적층을 수행할 경우 평면 표면에서와 유사하게 선형적인 막의 성장특성을 보이지만 막의 적층속도에 있어서는 다소 느려진 경향을 발견할 수 있다. 이는 구속환경의 나노채널 구조체 내부에 존재

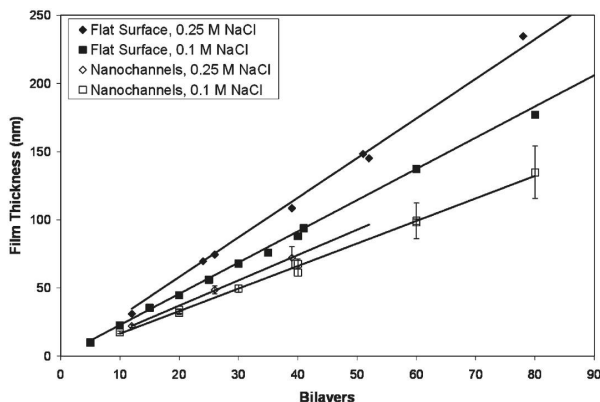


그림 1. 전해질 농도의 변화에 따른 나노채널 내에서의 평면 상에서의 고분자 전해질 다층막 적층두께의 비교. Reprinted with permission,<sup>5</sup> Copyright 2010 American Chemical Society.

하는 표면 전하로 인해서 고분자 전해질의 확산 및 흡착이 감소하는 효과(depletion effect)가 발생하기 때문이다. 또한, 구속 조건하에서 제한적으로 고분자 전해질 다층막의 적층이 이루어지면서 나노채널의 폭이 더욱 좁아짐에 따라 고분자 전해질의 유입 유량 또한 감소하게 된다. 이와 더불어 다분산성의 고분자 전해질 사슬에 있어 상대적으로 높은 분자량을 갖는 사슬들의 입체장애(steric hindrance) 또한 큰 영향을 미치게 된다. 고분자 전해질 사슬의 수용액상 상대이온인 NaCl 전해질의 농도를 증가시켜 나노채널에 형성되는 표면전하의 크기를 약화시킬 수도 있지만, 반대로 고분자 전해질 사슬의 꼬임으로 인한 입체장애의 증가로 인해 나노채널에서의 LbL 박막성장 속도는 평면 상에서의 조건에 비해 지체된 경향을 보인다.

나노채널 구조 내에 고분자 전해질과 함께 대전성의 나노입자를 도입하여 LbL 자기조립을 적용하는 경우에도 박막형성 거동에 큰 제한요인이 발생한다.  $\text{TiO}_2$ (평균 입자크기: 6 nm)/poly(vinylsulfonic acid)(PVS) 혹은 poly(diallyldimethyl ammonium chloride)(PDAC)/ $\text{SiO}_2$ (평균 입자크기: 15 nm)의 나노입자 혼성 복합 다층막을 평면에 형성시킬 경우에는, 박막은 일반적인 선형적 성장특성을 보인다.<sup>6</sup> 반면에 나노채널 내부에서는 적층 초기에는 느린 선형적 성장특성이 나타나지만, 나노채널의 폭이 점차 감소하면서 채널 내부에서의 성장이 더 이상 관찰되지 않게 된다. 이는 고분자 전해질 사슬에 비해 상대적으로 큰 나노입자의 크기로 인해 입체장애 효과가 더욱 강화되었음을 의미한다.

#### 2.1.2 실린더형 세공구조 내에서의 LbL 적층

한쪽 축방향이 열려있는 나노채널에 비해서 측면이 모두 막혀있는 나노기공의 경우에는 구조체의 구속효과가 더욱 강화되어 나타난다. 그림 2에 소개된 바와 같이 대전성의 나노입자를 이용한 Dobrynin 교수 연구진의 분자동역학 시뮬레이션 결과에 따르면, 기공 내에서의 적층이 점진적으로 포화상태에 근접하게 되면, 세공 안쪽 부분에서의 추가적인 박막 적층은 억제되면서 기공입구 부분에만 국소적으로 적층이 가속화되는 결과를 예측할 수 있다.<sup>7</sup> 이와 같은 세공 입구 부분에서의 출입장애에 의한 제한적인 적층 거동은 사슬형의 고분자 전해질 뿐 아니라 덴드리머 구조체의 경우에 대해서도 유사하게 관찰된다.<sup>8</sup>

이와 같은 효과로 인해 대부분의 LbL 기반 나노기공 기능화 연구결과들은 수백 나노 또는 마이크로 미터 수준의 상대적으로 큰 기공에 고분자 전해질 다층막을 적층시키는데 한정이 되어왔다. 예를 들어, 75 nm 기공크기를 갖는 양극산화 알루미늄(anodic aluminum oxide, AAO) 멤브레인 구조체 내에 PAH/PSS의 고분자 전해질 쌍을 pH 9.5 조건 하에서 적층하게 되면, 높은 pH 조건으로 인해 이온화도가 낮아지

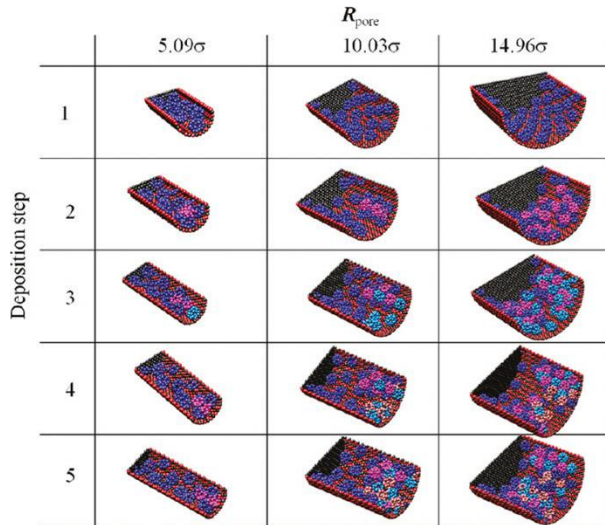


그림 2. 세공 내에서의 나노입자 적층 다층막의 성장 시뮬레이션 결과. 적층 회수를 늘려갈수록 입구 부분에서의 적층이 편향됨. Reprinted with permission,<sup>7</sup> Copyright 2011 American Chemical Society.

면서 사슬의 꼬임 정도가 커짐에 따라, 수화된 사슬 구조체가 세공 내부로 잘 들어가지 못하고 멤브레인의 상층 표면에만 쌓이게 된다.<sup>9</sup> 따라서 세공 내부에 균일한 두께의 다층막을 형성할 수 없게 된다.

하지만 이러한 문제는 CaCl<sub>2</sub>의 첨가 및 저분자량의 고분자 전해질 사슬을 도입하는 방법을 사용함으로써 간단하게 해결될 수 있다. CaCl<sub>2</sub>과 같은 다가염의 사용은 이온 가교효과(ion bridging effect)를 유발시켜 고분자 전해질 사슬상의 단위 전하들 사이에서 강한 인력을 발생시킴으로써, 결과적으로 더 강화된 수준의 고분자 사슬간 수축을 이끌어냄으로써 수십 나노 크기의 세공을 갖는 구조 내에서도 균일한 두께의 고분자 전해질 다층박막을 구현시킬 수 있는 장점을 가진다.

### 2.1.3 패턴 구조체에의 LbL 적층 적용을 통한 표면 평탄도 제어

상기의 예시들은 주로 강한 정전기적 인력에 의한 이온복합체의 형성 및 이의 구속환경 내에서의 특성변화 관찰에 주로 한정되어 왔다. 반면 약한 상호인력을 갖거나, 자발적인 확산특성을 가지는 고분자 전해질 쌍을 나노패턴에 적층할 경우에는 지금까지 살펴본 바와는 매우 상이한 박막 성장 거동을 보이게 된다. 약한 정전기적 결합특성을 갖는 고분자 전해질 쌍인 PAH/poly(acrylic acid)(PAA)의 경우, 고분자 사슬의 낮은 이온화도로 인해 꼬임현상이 더욱 심화되면서 나노기공 패턴의 입구부에서 더욱 심화된 입체장애가 발생한다.<sup>10</sup> 이로 인해 내부 기공을 완전히 채우지 못한 상태에서 입구 부분이 막히는 plugging 현상이 발생하고, 적층된 박막의 표면 거칠기 또한 매우 증가하는 양상을 보이게 된다.

이에 반해 높은 확산 유동성을 가지는 고분자 전해질 쌍인 linear polyethylenimine(LPEI)과 PAA를 pH 4.7의 조건에

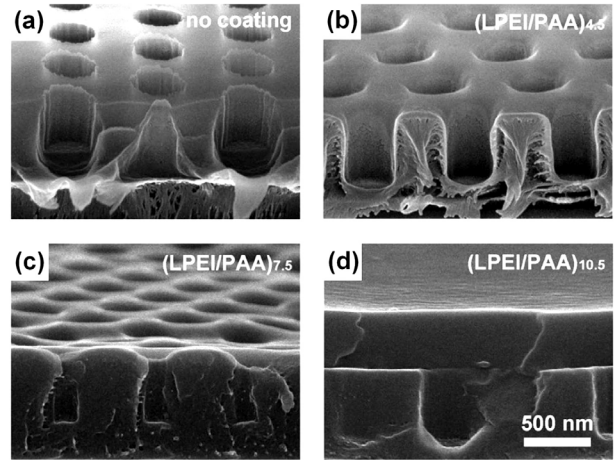


그림 3. LPEI/PAA 고분자 전해질 다층막의 적층을 통한 나노패턴 기판의 표면 평탄화 효과. (a) LbL 적층 이전, (b) 4.5, (c) 7.5, (d) 10.5 bilayer 적층 이후. Reprinted with permission,<sup>10</sup> Copyright 2010 American Chemical Society.

서 400 nm 폭의 나노기공 패턴에 LbL 적층할 경우, LPEI 사슬의 수화도 증가 및 자발적 확산특성의 향상으로 인해, LbL 적층막은 나노기공 내부를 빠르게 채운 이후에 매우 평탄화된 표면을 형성하고, 이후 유사한 수준의 낮은 표면 평탄도를 그대로 유지하면서 박막성장을 이어간다(그림 3). 이는 높은 확산특성으로 인해 고분자 전해질 이온복합체의 유동성이 강화되면서 표면 평탄화를 통해 물과의 접촉 표면적을 최소화 시킴으로써 박막 시스템의 계면에너지를 안정화하려는 경향에 기인한다. 이러한 특성을 잘 활용하면 굴곡 표면의 평탄화 및 표면의 defect 복구 등에 유용하게 적용할 수 있다.

### 2.1.4 구속조건에서의 LbL 자기조립의 응용

앞서 살펴본 바와 같이 구속환경 내에서의 LbL 자기조립 기반 고분자 전해질 다층박막의 형성 기술은 기공 구조체 표면의 기능화를 효과적으로 유도할 수 있다는 측면에서 약물 전달, 폐수처리, 화학센서, 또는 고성능 분리막 소재 등에 활용될 수 있다. 또한 나노입자의 혼성화 도입을 통하여 효율적인 촉매 구조체의 개발에도 이용될 수 있다.

일례로 나노기공 내부에 적층된 PAH/PSS 다층막의 외부 pH 조건 변화에 따른 팽윤/수축 반응성 및 구조변형의 이력현상(hysteresis)을 활용하면 물질의 투과특성을 제어할 수 있는 지능형 멤브레인을 제작할 수 있다(그림 4).<sup>9,11</sup> 이러한 현상은 PAH 분자 내 아민기의 pH 변화에 대한 이온화도와 산해리상수(pK<sub>a</sub>)의 급격한 변화 특성으로 인해 나타난다. 즉, 낮은 pH 조건 하에서는, 아민기의 protonation 및 친수성 고분자 전해질 사슬의 수화도 증가에 따라 다층막이 팽윤 상태를 유지하게 되어 기공이 닫히게 된다. 반대로 높은 pH 조건에서는 사슬 수축에 의한 기공의 개방이 이루어진다. 따라서 주변환경의 pH를 10.5 또는 2.5 조건으로 번갈아 적용시키

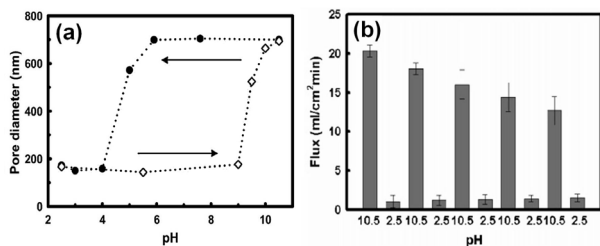


그림 4. 나노채널 내 PAH/PSS 다층막의 적층을 이용한 기공의 가역적인 hysteretic gating on/off 제어특성. (a) pH 변화에 따른 기공의 지름크기 변화 및 (b) 적층 pH 조건에 따른 기공 투과 유량의 변화. Reprinted with permission,<sup>11</sup> Copyright 2006 American Chemical Society.

면서 물을 흘려 보낼 경우 세공입구의 가역적인 개폐 제어가 이루어 지면서 급격한 투수유량의 차이를 발생시킬 수 있다.

촉매 분야에의 또 다른 예를 살펴본다면, 금 입자는 높은 촉매 활성에도 불구하고 빈번한 응집현상으로 인해 안정적인 지지체의 활용 없이는 사용이 어렵다는 단점을 가진다. 하지만 200 nm 크기의 기공을 갖는 AAO 구조체 멤브레인에 PAH/PAA 다층막과 함께 12 nm 크기의 금 나노입자를 복합하여 적층할 경우, 입자간의 응집을 효과적으로 방지하면서도 균일한 복합막을 세공 내에 형성시킬 수 있으며, 높은 활성을 바탕으로 4-nitrophenol을 99% 이상의 효율을 유지하면서 4-aminophenol로 환원시키는 특성을 확보할 수 있다.<sup>12</sup>

## 2.2 3차원 구조 템플레이트의 LbL 자기조립 및 기능화

보다 복잡한 3차원 구조체에 LbL 자기조립 적층막을 구현하고자 할 경우, 앞서 알아본 바와 같은 전하반발 및 입체 장애와 같은 구속효과가 더욱 강하게 나타난다. 따라서 균일한 적층막 특성을 확보하기 위해서는 보다 정교하게 제어된 공정조건의 적용이 필요하다. 본 기고에서는 규칙상의 3차원 구조체인 역오팔상 템플레이트 및 불규칙상의 섬유집적 구조체 템플레이트에 LbL 자기조립을 적용하는 경우에 대해서 살펴보고자 한다.

### 2.2.1 규칙적 정렬구조의 역오팔상 3차원 템플레이트에 대한 LbL 자기조립 특성

콜로이드 입자의 오팔상 자기조립 구조체의 역상 구조에 해당하는 역오팔상(inverse-opal) 구조체는 다공성 채널들이 매우 질서정연하게 상호 연결되어 있는 형태를 가진다.<sup>13</sup> 역상구조의 복제 과정에서 변형 수축률이 작은 자외선 경화성의 고분자 수지를 활용하면 대면적의 자유박막(free standing film) 형태로 역오팔상 구조체의 구현이 가능하며, 이는 추가적인 LbL 적층 기능화를 통해 내부 기공의 크기 및 표면 작용기의 특성을 조절할 수 있는 유용한 템플레이트로 활용될 수 있다.

고분자로 이루어진 3차원 구조체 템플레이트의 경우, 의

력에 의한 자유로운 변형 및 우수한 가공특성을 가지는 장점을 가지지만, 기본적으로 존재하는 표면의 소수성으로 인해 수용액 기반의 LbL 다층막 적층 공정의 적용 시 구조체 내부로의 용액 침투가 용이하지 못한 한계성을 가진다. 이를 극복하기 위한 방안으로 물과 알코올의 혼합용제 조건 하에서 LbL 자기 조립을 유도시켜 주면, 고분자 사슬의 이온화 경향 특성을 유지하면서도 물이 갖는 높은 표면에너지를 낮추어 줌으로써 소수성의 3차원 다공성 구조체 내부에서도 원활한 다층막 적층을 유도할 수 있게 된다.<sup>14</sup>

또한 고분자 전해질 쌍의 적층 pH 조건을 제어함으로써 고분자 사슬의 꼬임 정도를 조절할 수 있고, 이를 통해 역오팔상 구조체 내부에서 적층 다층막의 표면구조와 성상을 자유롭게 변환시킬 수 있게 된다. 일례로 고분자 사슬이 표면의 낮은 대전특성으로 인해 꼬임도가 증가하게 되면, 정전기적 인력 결합 시 내부에 상대적으로 큰 free volume를 포함하면서 거친 구조의 적층 구조체를 형성하게 되고, 이는 역오팔상 구조체 내부에서 라즈베리와 유사한 형태의 구조체 형성을 유발하게 된다. 반대로 고분자 사슬의 표면 대전특성이 높게 유지되어 사슬이 충분히 신장된 상태에서 결합이 이루어지게 되면 free volume의 포함을 최대한 억제하면서 고밀도의 적층막을 형성하게 되고, 막의 성상 또한 매끄러운 형태로 얻어지게 된다(그림 5). 이와 같은 성상의 변화는 최종 구조체의 이온 분리막 분야로의 적용 시 이온제거율 및 용액의 투과 특성에도 큰 영향을 미치게 된다.<sup>14</sup>

역오팔상 구조체 템플레이트는 고분자 전해질의 복합체와 더불어 무기 나노입자의 혼성체 제작에도 활용될 수 있다. 탄소로 이루어진 역오팔상 템플레이트에 균일하게 코팅된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 구조체를 제작하기 위해, 고분자 전해질 쌍을 LbL 자기조립 공정을 통해 일차적으로 적층시켜 템플레이트 내부표면의 흡착특성을 향상시키고, 이후 TiO<sub>2</sub> 나노입자 형성을 위한 전구체인 titanium(IV) bis(ammonium lactato)dihydroxide(TAL)을 복합화시킬 수 있다.<sup>15</sup> 이후 200 °C에서의 수열반응을 통해 TAL을 TiO<sub>2</sub> 나노 입자로 변환시킴으로써 잘 정렬된 탄소-TiO<sub>2</sub> 혼성구조체를 제작할 수 있다.

### 2.2.2 임의 구조의 섬유상 템플레이트에 대한 LbL 자기조립 특성

LbL 자기조립을 통해 추가적인 기능화를 도모할 수 있는 또 다른 3차원 구조 템플레이트의 대표적인 소재로써 섬유상의 집적조립체를 생각할 수 있다.<sup>16,17</sup> 하지만 정렬구조를 갖지 않는 섬유상은 미세기공 및 거대기공이 혼재된 특성을 가지고 있어, 일반적인 침침(dipping)기반 LbL 공정의 적용 시 미세기공 부위에만 편향적으로 고분자 전해질 사슬의 확산 및 흡착이 이루어져, 결과적으로 매우 불균일한 두께와 구조

의 적층막을 형성하는 문제를 수반한다. 따라서 이러한 임의 구조체 3차원 템플레이트에 대해서는 구조체 내외부의 각 적층표면에 대해 균일한 공급속도로 고분자 전해질을 강제적으로 인가해 줄 수 있는 방법이 필요하며, 이는 스프레이 LbL 공정을 이용하여 구현될 수 있다.

스프레이 LbL 공정을 섬유상 구조체에 적용하게 되면 함침공정에 비해서 향상된 수준의 코팅 균일도를 얻을 수 있지만, 실제 섬유 구조체에 코팅된 고분자 전해질 다층막의 단면 형상 및 두께를 정밀하게 조사해 보면, 스프레이의 방사방향에 직면한 부분과 노출에 가려진 부분간의 적층두께 및 코팅 균일도에서 상당한 차이가 존재한다. 이는 섬유상의 전후면에서 발생하는 흐름 특성의 변화에 기인한 것으로, 일반적인 스프레이 공정의 적용시에는 섬유상 후면부에서 유체흐름의 분리가 일어나면서 와류를 형성시켜 불균일한 적층을 유도하기 때문이다. 이를 극복하기 위한 방안으로 감압 또는 진공 스프레이 공정을 활용할 수 있다. 이 경우, 레이놀즈 수의 감소로 인해 섬유상 후면부에서도 점성흐름의 지속적인 유지가 가능하고, 섬유구조체 내부부의 스프레이 흐름 침투도 용이해지면서 섬유상 전후면 및 구조체 내외부에서 공히 균일한 두께의 적층막 형성이 가능하게 된다(그림 6).<sup>16,17</sup>

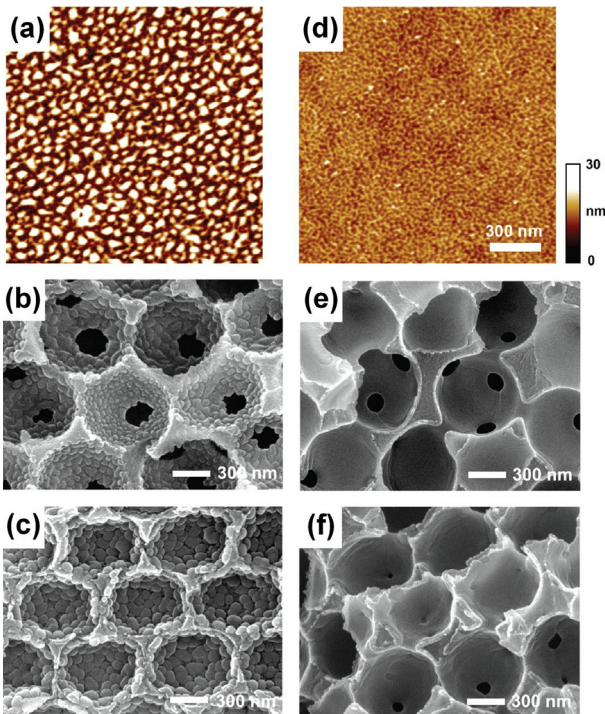


그림 5. 적층 pH 조건에 따른 3차원 역오팔상 구조체 내부에서의 PAH/PSS LbL 다층막 성장 비교. (a, b, c) pH 9.3/9.3 또는 pH 2.3/2.1의 높은 사슬 꼬임도 조건 및 (d, e, f) pH 4.5/4.5의 신장된 사슬 조건에서의 AFM 및 SEM 이미지. (a) 소수성 표면에서 2.5 bilayers 후, (b, c) 역오팔상 구조체 내부에서 (b) 5.5, (c) 27.5 bilayers 적층 후. (d) 소수성 표면에서 5.5 bilayers 후, (d, e) 역오팔상 구조체 내부에서 (e) 30.5, (f) 35.5 bilayers 적층 후. Reprinted with permission,<sup>14</sup> Copyright 2012 American Chemical Society.

스프레이 공정이 아닌 함침공정의 경우에도 공정조건의 보정을 통해 섬유상 구조체에의 LbL 적층을 가능하게 할 수 있다. 일반적인 함침공정의 적용 시에는 위치에 따른 코팅두께의 불균일성으로 인해 구조체가 외기에 노출될 경우 균열과 박리가 발생하는 문제점이 생기는데, 이러한 문제점을 예방하는 방법으로 LbL 공정의 중간 세정단계에서 초음파 처리를 인가하는 방법을 활용할 수 있다.<sup>18</sup> 이 경우, 초음파 세정과정에서 표면에 느슨하게 흡착되어 있던 고분자 전해질 사슬들을 제거해 줄 수 있기 때문에 비교적 균일한 적층막 형성결과를 확보할 수 있다.

### 2.3 LbL 자기조립 박막 및 패턴의 3차원 구조체화 및 응용

앞서 살펴본 경우에서는 기계작된 패턴이나 구조체에 LbL 적층을 적용하여 복합화, 기능화를 구현하는 기술을 주로 다루었다. 다음으로는 이와는 역신의 개념으로서 기형성된 LbL 복합박막을 외부 자극이나 추가 공정의 인가를 통하여 3차원 구조체로 활용하는 기술에 대해서 살펴보고자 하겠다. 후공정을 이용한 LbL 적층막의 3차원 구조화 기술은 LbL 자기조립 기술이 가지는 대면적화 및 확장성(scalability)의 용이함과 외부자극에 대한 능동적인 반응 특성에 기반하여 구현될 수 있다.

#### 2.3.1 외부자극에 반응특성을 가지는 3차원 LbL 적층박막의 제조

수용액 상의 적층공정을 통해서 형성된 LbL 적층박막은 다양한 외부의 자극, 특히 습도 조건에 민감하게 반응할 수 있으며, 위치 선별적인 특정 부피변화를 유도할 경우 가역적으로 형상 변형을 유도할 수 있다.

일례로 polyethylenimine(PEI)/PAA로 이루어진 고분자

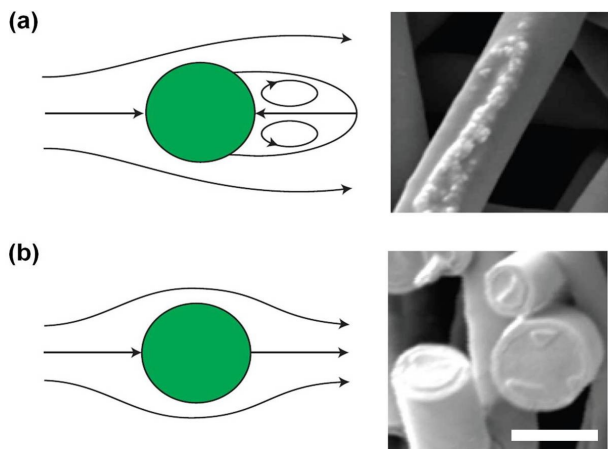


그림 6. (a) 일반 스프레이 LbL 공정 시 발생하는 유체흐름의 분리 및 이로 인한 불균일한 두께의 적층특성 결과. (b) 감압 또는 진공 스프레이 LbL 공정 시 섬유상 전후면에서의 지속적인 점성 흐름의 유지를 통한 균일한 두께의 박막 적층특성 결과 (scale bar = 3 μm). Reprinted with permission from Macmillan Publishers Ltd: Nature Materials,<sup>16</sup> copyright 2009

전해질 다층막을 형성시킨 후, 박막의 한쪽 면에만 선택적으로 불화처리(fluorination)를 가하고 이를 자유박막 형태로 기판으로부터 분리시킴으로써 불화된 면의 초소수성과 반대편 친수성의 상반된 특성을 갖는 비대칭 구조의 박막을 제작할 수 있다.<sup>19</sup> 여기에 상대습도의 변화를 인가할 경우, 상반되는 습윤특성의 차이로 인해 친수성 표면에서만 수분의 흡수/탈착에 의한 부피의 팽창/수축이 일어나게 되면서, 박막 전체에서 가역적인 굽힘/펴짐 변형을 일으킬 수 있게 된다(그림 7).

이러한 변형 복원특성을 직접적으로 활용한 구동기의 제작도 제안할 수 있다. 비투습성의 수지기판 상에 PAH/PAA 다층막을 적층하여 기계적으로 안정한 구조의 자유박막 구조체를 형성하고, 이를 래치(ratchet) 기판에 적용하여 한쪽 방향으로만 선별적으로 이동이 가능한 구동 시스템으로 발전시킬 수 있다.<sup>20</sup> 이 경우, LbL 적층박막의 우수한 기계적 특성으로 인해 박막무게 대비 120배에 이르는 하중의 부하가 인가된 조건 하에서도 안정적인 구동이 가능함을 확인할 수 있다.

### 2.3.2 LbL 패턴의 3차원 집적 구조체화

LbL 적층을 이용하여 3차원 구조 다층막의 미세 패턴을 만드는 방법에는 기계작된 패턴이나 구조체를 템플레이트로 이용하여 LbL 적층을 적용하는 방법도 있지만, 노즐을 이용해 미세액적을 순차적으로 집적/적층시키는 잉크젯 프린팅 기술을 이용할 수도 있다.

일례로 수소 결합을 이루는 고분자 전해질 쌍인 poly

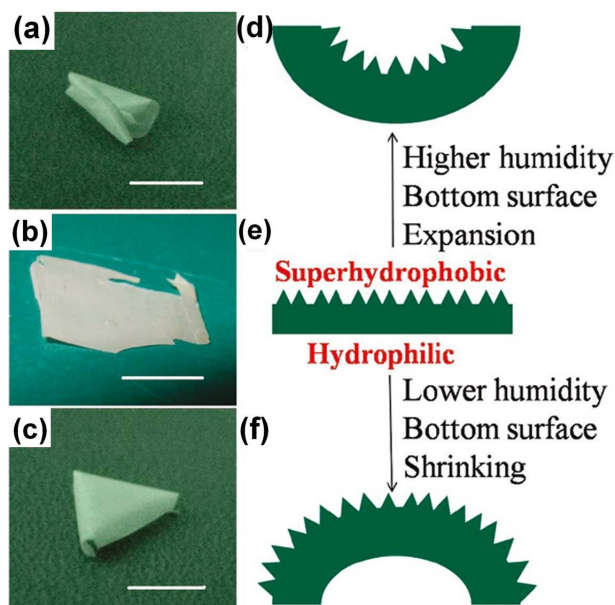


그림 7. 상대습도에 따른 (PEI/PAA)<sub>20</sub> 자유박막의 가역적인 굽힘/펴짐 변형 이미지와 모식도. 상대습도가 (a) 95 %, (b) 85 %, (c) 75 % 일 때. (scale bar = 1 cm). Reprinted with permission,<sup>19</sup> Copyright 2010 American Chemical Society.

(vinylpyrrolidone)(PVPO)/poly(methacrylic acid)(PMAA) 을 잉크젯 프린팅 방법을 이용하여 점 패턴을 형성하고, 여기에 Rhodamine 6G와 같은 기능성 염료물질 첨가함으로써 선택적인 형광발색성 기능을 부여할 수 있다.<sup>21</sup> 잉크젯을 이용한 공정은 액적의 크기 및 노즐의 위치와 속도 등에 따라 다양한 크기의 마이크로 패턴 구조체를 구현할 수 있고, 기판의 소수성 정도의 조절에 따라 액적의 표면 젖음도 차이를 유발 시킴으로써 패턴형상의 변화를 유도할 수도 있다(그림 8).

광리소그래피와 마이크로 프린팅 기술을 LbL 자기조립 공정과 결합시킴으로써 더욱 다양한 구조적 특성을 가진 마이크로 패턴 구조체를 제작할 수 있다. 범용 고분자를 이용하여 기계작된 마이크로 패턴 상에 고분자 전해질 다층막을 스핀 LbL 공정을 이용하여 적층함으로써 미세 반복구조와 나노미터 스케일의 수직적인 구조변형 특성에 기인한 광학 회절 효과를 이용하여 3차원 광격자 구조체를 제작할 수도 있다.<sup>22</sup>

또 다른 예로, PMMA 고분자의 마이크로 패턴에 고분자 전해질 쌍 PAH/PSS를 LbL 공정을 이용하여 적층하여 고분자 다층막 패턴을 제작한 후, 다시 이를 PEI가 적층된 기판으로 이송 전사시키고 기판 부분을 용제처리를 통해서 제거 시키면, 고분자 전해질 다층막으로 이루어진 3차원의 마이크로 챔버(chamber)를 제작할 수 있다.<sup>23</sup> 이 때, 완전한 밀폐구조의 챔버구조를 성공적으로 구현하기 위해서는 고분자 전해질 다층막의 적층두께가 구조체의 변형을 방지할 수 있는 기계적 물성을 위한 임계값보다 커야만 한다. 기판의 제거로 인해 유발될 수 있는 구조적 불안정성과 공정상의 비효율성을 최소화하기 위하여, glassy한 PEI 층을 대신하여 gel과 유사하게 유연한 접착특성을 보일 수 있도록 PDAC/PSS 다층막을 이용할 수 있다. 이 경우, 적절한 압력의 인가조건 하에서 유도될 수 있는 다층막 간의 향상된 접합력으로 인해 기계적으로 더욱 안정적인 밀폐 구조의 마이크로 챔버패턴을 제작할 수 있다(그림 9).<sup>24</sup>

또한 범용되는 점탄성 수지인 polydimethylsiloxane(PDMS) 패턴 구조체에 고분자 전해질과 나노 clay의 복합 적층막을 LbL 공정을 통해 형성시킴으로써 화학적, 물리적으로 안정화된 챔버 구조체를 제작할 수 있다.<sup>25</sup> 이러한 마이크로 챔버 구

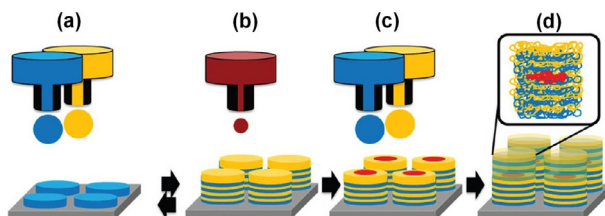


그림 8. 잉크젯 LbL 프린팅 방법을 이용한 점 패턴 형성의 모식도. (a) LbL 점 패턴 형성, (b) 염료 첨가, (c) capping 필름 적층, (d) 염료가 포함된 점 패턴 제작. Reprinted with permission,<sup>21</sup> Copyright 2012 American Chemical Society.

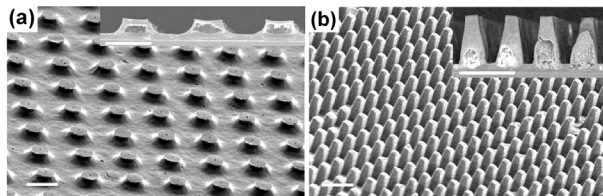


그림 9. 다른 종횡비를 갖는 패턴에 따른 마이크로 챔버 구조체의 SEM 이미지. (a) 상부지름: 7 μm, 하부지름: 10 μm, 높이: 4 μm, 간격: 6 μm. (b) 상부지름: 3 μm, 하부지름: 5 μm, 높이: 9 μm, 간격: 2 μm(scale bar = 10 μm). Reprinted with permission,<sup>24</sup> Copyright 2012 American Chemical Society.

조체 내부에 금속 나노입자 등을 채움으로써 고도로 기능화된 마이크로 용기 구조체로 활용할 수 있으며, 빛이나 자기장과 같은 외부 자극의 인가에 대한 선택성 반응성을 부가하여 위치 특이적인 내부 입자의 맞춤형 방출을 유도할 수도 있다.<sup>25,26</sup>

#### 4. 결론

최근의 layer-by-layer 자기조립 기술에 기반한 다층막 적층기술은 평판 표면상의 코팅막 형성이라는 기초적이고 제한적인 적용 범위를 뛰어넘어 다양한 형태의 패턴 및 3차원 구조체의 고도 기능화 분야에까지 폭넓게 사용되고 있다. 하지만 3차원 구조체가 갖는 물리적 구속환경 및 구속조건 하에서 적층박막이 나타내는 매우 상이한 표면흡착 및 성장거동으로 인하여, 균일한 특성의 박막형성 및 기능화를 위해서는 소재에 대한 이해의 향상과 더불어 정교하게 제어된 공정 조건의 적용이 요구된다. 이와 함께 자극 감응형 LbL 적층박막의 3차원 구조화를 활용하여 구조적, 물리화학적 특성의 다양한 제어가 가능한 지능형 박막소재 개발할 수 있으며, 향후 에너지 소자용 전극소재, 환경분야용 차세대 분리막, 생체의료 분야의 기능성 패치 등에 이르는 다양한 응용기술 분야에의 적용이 가능할 것으로 기대된다.

#### 참고문헌

1. G. Decher, *Science*, **277**, 1232 (1997).
2. P. T. Hammond, *Adv. Mater.*, **16**, 1271 (2004).
3. C. Picart, J. Mutterer, L. Richert, Y. Luo, G. D. Prestwich, P. Schaaf, J.-C. Voegel, and P. Lavalle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **99**, 12531 (2002).
4. P. J. Yoo, N. S. Zacharia, J. Doh, K. T. Nam, A. M. Belcher, and P. T. Hammond, *ACS Nano*, **2**, 561 (2008).
5. J. P. DeRocher, P. Mao, J. Y. Han, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **43**, 2430 (2010).

6. J. Y. Kim, J. P. DeRocher, P. Mao, J. Han, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, *Chem. Mater.*, **22**, 6409 (2010).
7. J. M. Y. Carrillo and A. V. Dobrynin, *ACS Nano*, **5**, 3010 (2011).
8. T. D. Lazzara, K. H. A. Lau, A. I. Abou-Kandil, A. M. Caminade, J. P. Majoral, and W. Knoll, *ACS Nano*, **4**, 3909 (2010).
9. Y. Cho, J. Lim, and K. Char, *Soft Matter*, **8**, 10271 (2012).
10. Y. H. Kim, Y. M. Lee, J. Park, M. J. Ko, J. H. Park, W. Jung, and P. J. Yoo, *Langmuir*, **26**, 17756 (2010).
11. D. Lee, A. J. Nolte, A. L. Kunz, M. F. Rubner, and R. E. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8521 (2006).
12. D. M. Dotzauer, J. H. Dai, L. Sun, and M. L. Bruening, *Nano Lett.*, **6**, 2268 (2006).
13. Y. N. Xia, B. Gates, Y. D. Yin, and Y. Lu, *Adv. Mater.*, **12**, 693 (2000).
14. S. J. Yeo, H. Kang, Y. H. Kim, S. Han, and P. J. Yoo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2107 (2012).
15. Z. Y. Wang, N. S. Ergang, M. A. Al-Daous, and A. Stein, *Chem. Mater.*, **17**, 6805 (2005).
16. K. C. Krogman, J. L. Lowery, N. S. Zacharia, G. C. Rutledge, and P. T. Hammond, *Nat. Mater.*, **8**, 512 (2009).
17. D. S. Liu, J. N. Ashcraft, M. M. Mannarino, M. N. Silberstein, A. A. Argun, G. C. Rutledge, M. C. Boyce, and P. T. Hammond, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3087 (2013).
18. M. Joshi, R. Khanna, R. Shekhar, and K. Jha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2793 (2011).
19. L. Y. Shen, J. H. Fu, K. Fu, C. Picart, and J. A. Ji, *Langmuir*, **26**, 16634 (2010).
20. Y. Ma, Y. Y. Zhang, B. S. Wu, W. P. Sun, Z. G. Li, and J. Q. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6254 (2011).
21. R. Suntivich, O. Shchepelina, I. Choi, and V. V. Tsukruk, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3102 (2012).
22. Y. H. Lin, C. Jiang, J. Xu, Z. Q. Lin, and V. V. Tsukruk, *Adv. Mater.*, **19**, 3827 (2007).
23. M. V. Kiryukhin, S. M. Man, S. R. Gorelik, G. S. Subramanian, H. Y. Low, and G. B. Sukhorukov, *Soft Matter*, **7**, 6550 (2011).
24. M. V. Kiryukhin, S. M. Man, A. Tonoyan, H. Y. Low, and G. B. Sukhorukov, *Langmuir*, **28**, 5678 (2012).
25. C. M. Andres, I. Larraza, T. Corrales, and N. A. Kotov, *Adv. Mater.*, **24**, 4597 (2012).
26. M. V. Kiryukhin, S. R. Gorelik, S. M. Man, G. S. Subramanian, M. N. Antipina, H. Y. Low, and G. B. Sukhorukov, *Macromol. Rapid Commun.*, **34**, 87 (2013).