

산학연 연구실 소개

한양대학교 고분자 나노재료 연구실 (Polymer Nano Material Laboratory)

서울특별시 성동구 왕십리로 222, 한양대학교 자연과학대학 화학과

전 화 : 02-2220-2556 FAX: 02-2299-0762

E-mail : youngjkang@ac.kr, Homepage : http://kang.hanyang.ac.kr



연구책임자 | 강영중 교수
한양대학교 화학과

1. 연구실 소개

2007년 한양대학교 자연과학대학 화학과에 연구실이 신설되어 고분자 나노재료 연구실(polymer nano material laboratory)이란 이름으로 화학, 재료, 엔지니어링과 같은 다양한 연구분야의 종합적 이해와 해석을 바탕으로 고분자 및 나노 입자들을 이용하여 새로운 구조 및 기능을 갖는 기능성 물질을 개발하는데 주력하고 있다. 고분자연구에 있어서 여러 분야가 있지만 그 중에서도 수화젤(hydrogel)이 갖는 특성 연구에 관심을 많이 가지며 이러한 소재의 화학적 변화(pH, 온도, 이온세기)에 의해 특이적 부피상전이(volume phase transition) 현상을 광전자공학(포토닉스: photonics), 센서(sensor), 액추에이터(actuator), 에너지 등의 분야로의 응용 가능성을 주로 다루고 있다. 그 중 블록 공중합체와 유/무기나노입자 등의 무질서하게 배열되어 있는 다양한 기본적 나노물질들을 이용하여 특정한 배열을 가진 새로운 고차원적 나노구조물을 남들과 차별화 되는 핵심 소재를 통하여 개발하고자 한다. 현재는 그 중 블록 공중합체를 이용한 가변광결정을 통해 광전자공학으로의 응용가능성을 연구하고 있으며 이를 토대로 광쌍안정성을 갖는 광결정 메모리를 포함하여 전기적 구동이 가능한 광결정의 제작 및 응용 가능성을 제시하고 있다. 또한 기존의 광결정이 갖는 시야각에 의한 색변화를 극복하는 콜로이드 나노입자를 이용한 준결정성 반사형 디스플레이로의 응용 가능성을 보여주고 있으며 지금까지 가변광결정을 통해 알려진 연구 실적이 상당 수의 인용 횟수가 높은 저명한 SCI 논문에 게재 중이다. 최근에는 진공증착법이나 용액성장 방법으로는 소자제작이 불가능한 알킬 사슬이 없는 고분자 반도체를 공용 결정화법(eutectic crystallization)을 이용하여 결정성(crystallinity), 결정구조(crystal structure) 및 성장방향이 조절된 고분자 단결정 소자의 제작방법을 제시하고 특성을 확인하는 연구를 진행하고 있으며, 이러한 공용 결정화법은 기존 소자 제조방법과의 차별되는 새로운 단결정 유기구조를 만드는 기술로 미래 기술에 핵심이 되는 사업으로 발돋움하길 기대하고 있다.

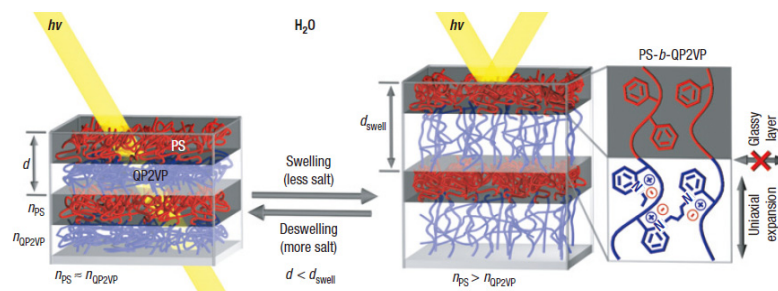


그림 1. 자기조립된 PS-b-QP2VP 블록공중합체 기반 가변광결정 구조.

2. 주요 연구내용

2.1 자기조립을 통한 블록 공중합체 포토닉젤 개발

자기조립에 의한 블록 공중합체는 두 고분자 블록이 화학적으로 연결되어 각 사슬 간의 열역학적 에너지 차이 및 분자량 차이에 따른 상분리 현상에 의해 구형, 실린더, 자이로이드, 층상구조와 같은 다양한 형태의 나노구조로 자발적으로 형성하는 것으로 알려져 있다. 이때 광결정 구조를 형성하기 위한 적절한 분자량과 조성을 갖는 블록 공중합체를 이용할 경우 간편하게 대면적에서 다양한 광결정 구조를 형성할 수 있다. 현 고분자 나노재료 연구실의 연구책임자로 있는 강영종 교수는 MIT의 Edwin Thomas 그룹에서 박사 후 연구원 생활을 하는 기간에 블록 공중합체의 자기조립을 이용하여 층상구조의 1차원 광결정 제조와 광학적 특성을 보고하였다. 보통 가시광선 영역에서 광밴드갭을 형성하기 위해서는 각 층에 해당하는 주기성이 수백 나노미터 이상 되어야 하며, 이정도 큰 주기성을 갖기 위해서는 블록 공중합체의 분자량이 10^6 g/mol 이상을 필요로 한다. 가변광결정은 유리질의 polystyrene(PS)층과 수화젤 형태의 quaternized poly(2-vinyl pyridine)(QP2VP)층이 교대로 균일하게 배열된 층상구조를 갖는다. 이때 수화젤로 구성된 QP2VP 층은 용매에 의해 팽창/수축하며 큰 부피변화를 보이며, 이러한 부피변화는 이온세기, 온도, pH, 전기장 등 다양한 외부자극을 통하여 조절할 수 있다. 새로 개발된 가변광결정은 기존에 보고된 여타 블록 공중합체 광결정과 달리 낮은 분자량($\sim 10^4$ g/mol)을 갖는 블록 공중합체를 사용하더라도 가시광

선 영역에서 충분히 광밴드갭을 가지며 수화젤을 포함하도록 설계되어 수용액에 의해 팽윤되도록 설계되었다. 이때 팽윤에 의해 각 층간의 격자 간 거리와 굴절률 대비가 증가하게 되는데, 이러한 변화는 직접적으로 광밴드갭 변화를 가져온다. 일반적으로 수화젤은 팽윤을 통하여 10~2,000% 이상의 큰 부피변화를 갖는데, 이러한 부피변화를 통한 격자 간 거리 변화가 매우 크기 때문에 비록 낮은 분자량의 공중합체를 사용하더라도 쉽게 팽윤을 통하여 가시광선 혹은 그 이상의 영역에서 광결정 띠 간격을 생성시킬 수 있다. 이러한 수화젤을 포함하는 가변광결정의 광학적 특성은 수화젤의 부피상전이 때 발생하는 주기성 및 굴절률 변화에 의해서 결정되기 때문에, 가변광결정에서 광학적 특성을 조절하기 위해서는 외부 자극에 대한 수화젤의 부피상전이의 이해와 응용이 필요하다. 이를 위해서 이온세기, pH, 용매, 전기장 등의 물리/화학적 자극에 대한 수화젤의 부피상전이 현상을 이해하고, 이러한 수화젤의 부피 팽창/수축이 광결정의 광학적 특성에 어떻게 나타나는지에 대한 연구를 진행하고 있다. 수화젤 기반의 물질의 특성 상 화학적 자극에 민감하게 반응하기 때문에 센서 혹은 메모리로서 높은 응용성을 가지고 있으며 새로운 형태의 반사형 디스플레이 디바이스로도 높은 가능성을 나타낸다.

2.2 콜로이드 나노입자의 자기조립을 통한 준결정성 광결정 개발 및 응용

결정구조가 갖는 광결정의 특성상 시야각에 의해 눈에 보이는 색이 영향을 받는다는 것은 기존에 많이 알려져 있는

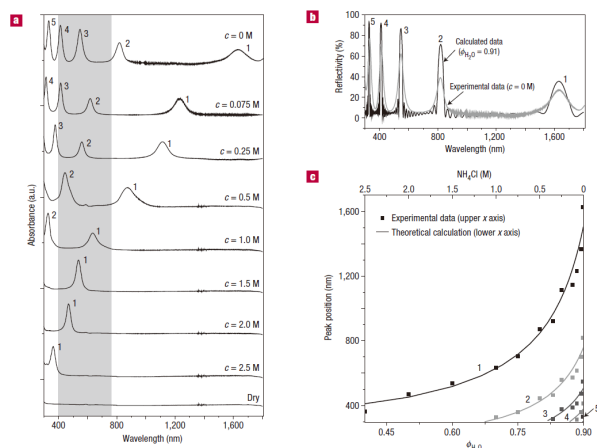


그림 2. PS-*b*-QP2VP 광결정의 밴드갭 조절성.



그림 3. (a) PS-*b*-P2VP 필름에 0.1 M HBr 용액을 인크로 이용하여, HYU 철자를 메모리 형태로 각인후, 0.03 M NaBr 용액에 팽윤시킨 포토닉젤의 모습. (b) 포토닉젤이 용액상에서 96 hrs 시간이 지난후의 모습. (c) 0.1 M NaOH 용액에 담근후 메모리 현상을 지워진 포토닉젤의 이미지.

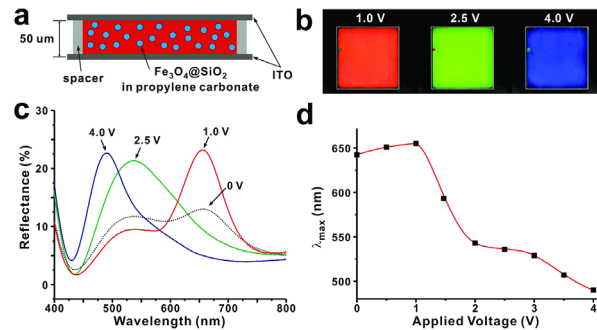


그림 4. 준결정성 콜로이드 광결정 밴드갭의 전기적 조절.

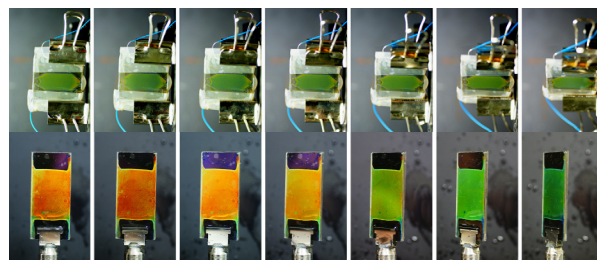


그림 5. 시야각에 무관한 준결정성 콜로이드 광결정.

사실이다. 그러나 최근에는 좁은 범위에서는 결정성 성질을 가지지만 넓은 영역에서는 결정성을 가지지 않는 준결정성 나노구조의 광결정이 학계에 주목을 받고 있으며, 이러한 구조는 시야각에 무관한 색을 반사하는 광학적 특성을 가지고 있다. 이러한 구조는 콜로이드 나노입자의 용액상 농도가 열역학 적으로 더 이상 결정성을 띄기 위한 자기배열을 가지지 않을 만큼 충분히 높을 경우 형성되는 것으로 알려져 있다. 이 때 나타나는 광밴드갭은 입자의 크기 혹은 입자간의 간격에 따라 달라지게 되고, 이와 같은 잘 알려진 재료물리학적 이론을 기반으로 고분자 나노재료 연구실에서는 블록 공중합체의 층상 자기조립과는 달리 콜로이드 나노입자를 이용하여 준결정성 나노구조를 만들었고 이러한 광결정을 반사형 디스플레이로의 응용 가능성을 제시하고 있다. 자기적 성질을 띄고 있는 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 나노입자를 이용하여 준결정성 콜로이드 나노구조를 제조할 경우 외부 자기장 혹은 전기장에 의해 입자간 간격을 조절할 수 있게 되고 따라서 외부 전기장의 세기에 따라 나타나는 광밴드갭이 달라지게 된다. 이 시스템의 장점 중 하나는 자기조립을 하는 나노입자 선택의 다양성을 들 수 있다. 비교적 쉽게 다룰 수 있는 나노입자로의 선택이 가능하며, 각 나노입자가 가지는 물리/화학적 성질을 변화시킴으로써 광결정이 갖는 광학적 성질을 변화시킬 수 있다. 하나의 예로, 비교적 합성이 용이한 SiO_2 나노입자는 굴절률 차이가 물 혹은 공기와 많이 나지 않기 때문에 SiO_2 나노입자를 이용한 광결정 센서 혹은 디스플레이 응용에 어려움을 겪고 있었지만 물리화학적 접착력이 우수하다고 알려진 polydopamine 을 코팅할 경우 넓은 흡수영역을 내포하고 있는 굴절률의 흡수영역과 광결정이 갖는 주기성이 공명을 이루어 광학적 특성을 증가시켜 놓은 바가 있다.

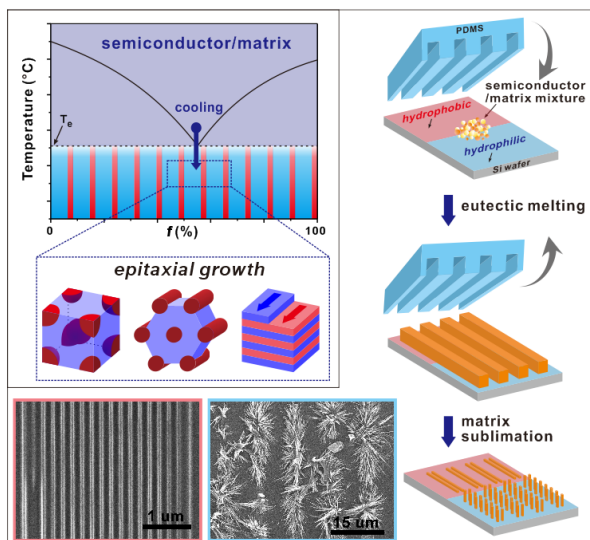


그림 6. 공용반응을 통해 결정성장을 유도하여 다양한 구조체를 가지는 유기 반도체의 높은 단결정을 얻을 수 있으며 조건을 달리하여 결정의 방향성을 조절할 수 있다. 이는 리소그래피에 응용하여 손쉽게 디바이스에 적용할 수 있다.

이러한 콜로이드 준결정성 광밴드갭을 갖는 물질은 용액을 다루는 특수성으로 인해 다른 학문적 영역과 쉽게 접목을 시킬 수가 있다. 최근 연구하고 있는 분야 중 콜로이드 형태의 색가변 소재를 투명한 재질로 이중액적 마이크로캡슐 제조 방법을 통하여 캡슐화하고 마이크로캡슐형 색가변 광결정 필름을 제조하여 표면색상을 임의로 조절 할 수 있는 전자스킨(e-Skin, electronic skin) 뿐만 아니라 화학 센서 등에도 응용이 가능할 것으로 기대하고 있다.

2.3 공용 반응을 통한 유기 반도체의 결정성장 방법제시

최근 수십 년간 유기물을 기반으로 하여 기술이 매우 급속도로 성장하였다. 유기물은 전도성과 무관한 것으로 인식되어 왔지만 최근에는 유기 반도체 물질이 광전자 소자에서 유망한 재료로 떠오르고 있다. 유기 반도체는 단분자, 저중합체에서 고분자까지 종류가 매우 다양하며 이를 이용한 저차원의 나노 단위로 구성된 기능성 물질들이 연구분야에서 점점 더 각광받고 있고 있다. 실제로 사이즈에 따른 나노 구조의 다양한 광전자적 특징 때문에 고효율의 촉매, 새로운 인광물질, 화학센서와 같은 분야에서 중요하게 사용되고 있다. 단결정의 유기 나노 구조를 제작하는 것은 재료화학에서 주요 연구 분야이다. 따라서 보다 빠르고 보다 높은 결정성을 가지는 방법을 확립하는데 도전 하는 것이 필요하다. 본 연구실에서는 아직까지 연구된 예가 없는 공용 반응을 이용한 일차원 유기물 결정성장 연구를 진행 중에 있다. 공용 응고는 이성분계에서 공용 온도 일 때 서로 평형상태인 하나의 액체상이 두 가지의 고체상으로 전환할 때 일어나는데 액체 혼합물로 존재하다가 고체화가 시작되면서 결정화가 된다. 고체상은 액체와의 접촉면에서 용질이 확산되며 생성되기 때문에 성장속도, 접촉 온도 변화도, 액체 상태에서의 대류, 물질의 순도가 공용 미세구조의 형태에 즉각적인 영향을 준다. 조건에 따라 박막층 구조 이외에도 다른 고체상 속에 다른 고체상이 막대형태, 구형, 침상구조로 존재한다. 이를 이용한 유기물 결정성장은 조건에 따라 다양한 구조생성과 다른 번거로운 작업 없이 매우 짧은 시간 내에 간단한 과정을 통해 실험할 수 있으며 원래 유기물의 녹는점보다 낮은 온도에서 과정이 이루어지므로 높은 온도에 의한 유기물 분해를 막을 수 있음을 보인다. 분자간의 상호 에너지 계산을 통한 결정 방향성을 예측할 수 있으며 조건을 달리 함에 따라 성장 방향을 조절할 수 있다. 공용 응고를 통해 만들어진 유기 나노 구조가 높은 단 결정을 가지기 때문에 이를 통해 OFET에서 좋은 소자 특성을 확인할 수 있으며 유기 용매에 녹이기 힘든 알킬 사슬이 없는 고분자 반도체의 경우에도 공용 반응법을 이용하여 손쉽게 소프트 리소그래피에 적용하여 소자에 응용할 수 있다. 이는 여러 유기 반도체 물질들을 공용 응고에 적용시켜 여러 형태의 디바이스에서 높은 응용가능성을 기대한다.

2.4 공용 반응을 통해 만든 유기 반도체 결정 분석 및 응용연구

본 연구실에서는 유기 반도체물질의 결정 성장에 많이 사용되고 있는 Rubrene, AlQ₃, Pentacene, Copper phthalocyanine 등의 단분자 물질부터 분자량이 매우 높은 반도체 고분자까지 공용 응고에 적용시켜 다양한 물질결정의 연구를 진행 중이다. 유기 반도체 물질과 공용 반응을 하는 매트릭스는 선택적으로 결정되고, 만들어진 유기 반도체 결정은 각기 다른 매트릭스에 따라 같은 물질에 대해 다른 결정 구조를 만들 수 있다. 이는 투과전자현미경과 엑스레이(X-ray) 회절 분석기, 그리고 시뮬레이션 계산 등을 통해 결정의 성장 방향이 예측 가능하다. 성장 방향을 쉽게 조절함에 따라 달라질 수 있는 유기 반도체의 전하 전도도를 비교하는 연구도 진행하고 있다. 나노 패터닝과 관련되어 나노크기의 구조를 신속하게 제조할 수 있는 기술로서 소프트 리소그래피에도 손쉽게 적용할 수 있다. 특히 분자량이 높아 용매에 녹이기 힘든 고분자의 경우 소자에 접근하기 어려운 경우가 많은데 공용 반응을 통해 녹는점을 낮추고 결정성장을 유도해냄으로써 충분히 응용가치가 높아진다. 또한 리소그래피 상에서 몰드의

사이즈에 따라 물질의 결정 사이즈가 좌우된다는 것과 한 방향으로만 성장을 유도할 수 밖에 없다는 한계점을 뛰어 넘을 수 있다. 만들어진 일차원 나노 물질은 광전자의 이동에 굉장히 적합하기 때문에 광학적 순회 장비를 만드는데 매우 적합하다. 그 중에서도 일차 나노물질로 이루어진 복합적인 이질 접합 구조가 형성 되었을 때 도파관, 전자 변조기 혹은 편광계와 같은 기능적인 장비에 응용이 될 수 있다. 물질들의 녹는 점은 각기 다 다르기 때문에 공용 온도 또한 물질마다 상이하다. 따라서 서로 다른 공용 온도를 가지는 물질을 온도조절을 통해 성장 시간을 달리 하여 일차원 유기 이질 접합체를 만들 수 있는 또한 다른 파장대에서 발광하는 형광을 가지는 두 물질을 사용하여 관찰한다면 광학 채널 혹은 라우터로서 다양한 응용에 사용 할 수 있을 것이다.

3. 고분자 나노재료 연구실 현황

한양대학교 고분자 나노재료 연구실은 강영종 교수와 연구원 2명, 박사과정 7명, 그리고 학부연구생 3명으로 구성되어 세계적으로 경쟁력을 갖춘 일류 연구실로의 성장을 위해 정진하고 있다.

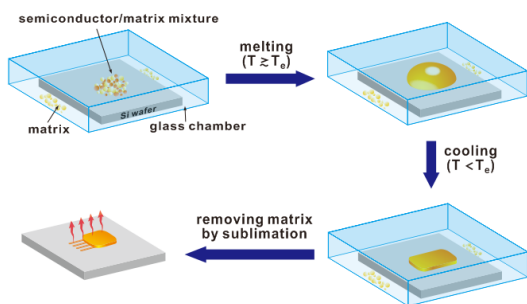
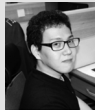


그림 7. 공용반응의 과정. 유기 반도체 물질과 매트릭스를 섞어 공용 응고까지 가해준 후 쿨링시키는 과정을 여러 번 반복한 후에 매트릭스를 승화에 의해 제거하면 깨끗한 유기 반도체 결정을 얻을 수 있다.



[연구진 소개]

 김귀연(Gwiyeon Kim) 연구원 e-mail : Kingyeon84@gmail.com	 현진호(Jinho Hyon) 박사과정 e-mail : castoelz@gmail.com	 치나 바틀라(Chinna Bathula) 박사 후 연구원 e-mail : chinnochem@gmail.com
 서춘희(Chunhee Seo) 박사과정 e-mail : sspringh90@gmail.com	 이은경(Eunkyung Lee) 박사과정 e-mail : 2eunkyung@gmail.com	 권태훈(Taehoon Kwon) 박사과정 e-mail : ventazure@gmail.com
 정재연(Jeyon Chung) 박사과정 e-mail : jychung0323@gmail.com	 남지혜(Jihye Nam) 박사과정 e-mail : swg901226@gmail.com	 김주은(Jueun Kim) 박사과정 e-mail : Jueunkim214@gmail.com
 장정환(Junghwan Jang) 학부 연구생 e-mail : jhjang0229@gmail.com	 정성훈(Seunghoon Jeong) 학부 연구생 e-mail : snorlax.dream@gmail.com	 민 쩡영(Minh Duong) 학부 연구생 e-mail : minhduong92@gmail.com