

## 블록공중합체 필름에서의 계층구조

이승규, 김승현

인하대학교 나노시스템공학부

## Hierarchical Structure in Block Copolymer Films

Seung-Kyu Lee and Seung Hyun Kim

Division of Nano-Systems Engineering, Incheon, Korea

### 1. 서론

고분자의 자기조립거동(self-assembly)을 이용하여 제조한 나노스케일과 마이크론스케일의 구조를 갖는 막(membrane)이나 필름(film), 모놀리스(monolith) 등은 단순한 유전체 물질로서 뿐만 아니라 태양전지 등의 복잡하고 다양한 용도에 활용가능하기 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 구조재료의 제작은 대부분의 경우 templating을 이용하는데, 여기에는 콜로이드입자의 규칙적 배열이나 에멀전을 이용한 templating, 그리고 계면활성제(surfactant)나 미세상분리 거동을 보이는 블록공중합체를 이용하는 방법이 있다. 최근에는 breath figure를 이용하여 나노 및 마이크론스케일에서의 구조를 만드는 templating 방법도 활발히 연구가 진행되고 있다. 또한 블록공중합체는 미세상분리를 통하여 블록공중합체 사슬크기에 해당하는 나노스케일에서 다양한 구조를 형성하기 때문에 블록공중합체를 이용한 나노 templating 방법에 대해서 많은 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 나노스케일에서 자기조립거동을 통해서 구조를 구현하는 블록공중합체와 마이크론스케일에서 비교적 손쉽게 구조를 제어할 수 있는 breath figure 방법을 결합하여 고분자 박막에서의 계층구조에 관해서 연구하고자 하였다.

### 2. 실험

#### 2.1. 재료

본 연구에서 모델시스템으로 사용한 블록공중합체는 polystyrene-block-poly(ethylene oxide) (PS-*b*-PEO) (PS 19.0kg/mol, PEO 6.4kg/mol), polystyrene-block-poly(4-vinyl pyridine) (PS-*b*-P4VP) (PS 19.0kg/mol, P4VP 5.2kg/mol) 그리고 polystyrene-block-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA) (PS 16kg/mol, PAA 4.3kg/mol)이다. 용매는 carbon disulfide(CS<sub>2</sub>), 벤젠, 톨루엔, 클로로포름 등을 사용하였다.

#### 2.2. 구조제어 및 분석

블록공중합체 필름의 마이크론스케일에서의 구조를 위하여 블록공중합체 용액을 높은 습도를 갖는 공기중에서 solution-casting 방법으로 필름을 제조하였다. 다양한 용매와 용액 농도 등을 이용하여 블록공중합체 필름 두께와 필름 제조 속도 등을 조절하였다. 얻어진 블록공중합체 필름의 구조는 광학현미경(optical microscope)와 원자현미경(atomic force microscope, AFM) 등을 이용하여 주로 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 토론

그림 1a는 높은 습도를 갖는 air blowing을 통하여 제조한 PS-*b*-PEO 블록공중합체 필름의 구조를 보여주는 광학현미경 사진이다. 그림에서 보는 것처럼 마이크론스케일에서 어느 정도 일정 규칙을 갖는 박막이 형성되었다. 이러한 구조는 습도가 높은 공기가 블록공중합체 용액 위를 지나갈 때 용매가

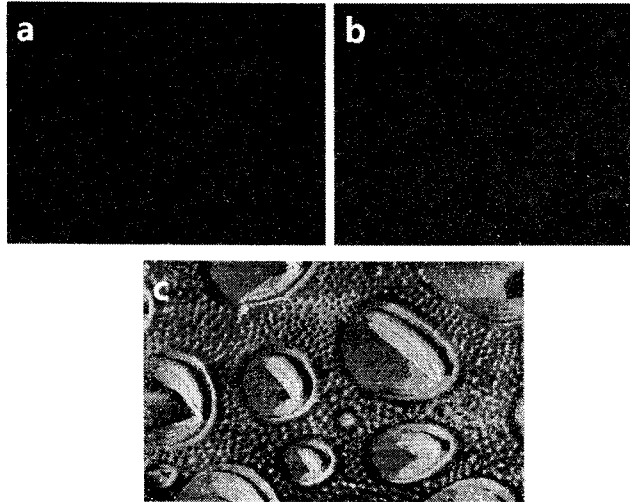


그림 1. 높은 습도의 공기하에서 제조된 PS-*b*-PEO 필름의 광학현미경 사진(a와 b)와 AFM height image(c). 사용한 용매는 CS<sub>2</sub>이고 각 0.5 wt%(a와 c), 1 wt%(b) 농도의 용액을 이용함.

날아가면서 증발열로 인하여 물방울이 블록공중합체 용액의 표면에 생기기 때문에 나타나는 것이다. 일정한 크기를 갖는 droplet은 육각형 형태로 배열하게 되며, 용매와 물방울이 제거된 후에 육각형의 기포를 갖는 고분자 필름을 형성하게 된다. 그러나 실제 이러한 거동은 사용한 용매의 종류나 블록공중합체 용액 농도에 크게 의존하여, 같은 블록공중합체를 사용한 경우에도 벤젠이나 클로로포름 등의 용매를 사용한 경우에는 그림 1a와 같은 규칙적인 구조를 얻지 못하였다. 그림 1a는 CS<sub>2</sub>를 용매로 사용한 경우로서, 그림 1b에서처럼 같은 용매를 사용하였음에도 불구하고 농도를 진하게 한 경우 일정한 구조를 갖는 고분자 필름을 얻지 못하였다. 그림 1c는 그림 1a에서 관찰한 블록공중합체 필름을 AFM을 이용하여 구조를 관찰한 것이다. 그림에서 보는 것처럼 breath figure 사이에 블록공중합체의 자기조립거동을 통해서 얻어진 나노스케일의 구조를 관찰할 수 있다. 사용한 블록공중합체는 PS 매트릭스에 PEO 실린더를 형성하는 블록공중합체로서, 본 실험에서는 PEO 실린더가 수직배향을 갖는 나노구조를 형성하였다. 광학현미경과 원자현미경 결과를 종합하면, 본 연구에서 사용한 블록공중합체를 이용하여 블록공중합체 자체의 자기조립 거동을 통한 구조 구현과 breath figure 방법을 이용한 마이크론스케일의 구조 구현을 이용하여, 하나의 블록공중합체 필름에서 다양한 스케일에서 구조를 갖는 계층구조가 만들어진 것을 알 수 있다.

### 4. 참고문헌

- (1) U. H. F. Bunz, *Adv. Mater.*, **18**, 973 (2006).
- (2) T. Hayakawa, T. Kouketsu, M. Kakimoto, H. Yokoyama, and S. Horiuchi, *Macromol. Res.*, **14**, 52 (2006).
- (3) M. Haupt, S. Miller, P. Sauer, K. Thonke, A. Mourrand and M. Moeller, *J. Appl. Phys.*, **96**, 3065 (2004).