

## 유/무기 복합박막의 마이크로/나노패턴화 동향

안동준

고려대학교 공과대학 화학공학과 부교수

다방면에서 세계 최강국인 미국은 2000년 초 정부 주도로 대규모의 예산을 나노테크놀로지에 투자하는 내용을 골자로 하는 NNI(National Nanotechnology Initiative) 계획을 발표했다(관련 웹사이트 <http://www.nano.gov>). NNI 제안서에 열거된 연구주제에는 나노구조 재료의 설계, 나노 광·전자·자기 소자, 진보된 의료기술, 나노 환경공정, 효율적인 에너지 저장 및 변환, 초소형 우주선, 바이오-나노 센서, 그리고 교통 및 국방에의 응용 등이 포함되어 있다[1]. 이 중에서 나노구조 재료의 설계는 보다 강하고 가볍고 단단하고 안전하며 자기수선이 가능한 기능을 지향하고 있다. 여기서는 여러 가지 나노구조 재료 중 유/무기 복합박막 성형의 발전과정과 마이크로/나노패턴화 동향에 관하여 살펴보도록 한다.

자연계에서는 유/무기 복합막의 형성이 자발적이면서도 가장 정교하게 이루어지고 있다[2-3]. 예로 조개 껍질이나 산호 그리고 생물체의 뼈의 생성은, 폴리사카라이드 등의 유기물 표면에서 강한 상호작용력을 갖는 무기물이 결정화되면서 2차원적으로 정교한 배열 구조를 가지며 유기물 층과 무기물 층이 계속 반복되는 3차원 구조를 형성하며 이루어지는 것으로 알려져 있다. 자연계에서 관찰되는 이러한 유/무기 복합막은 유기물과 무기물 각각의 장점을 유지하고 단점을 보완하여 강하면서도 단단하고 자기수선이 가능하다는 바람직한 기능을 보유하고 있다.

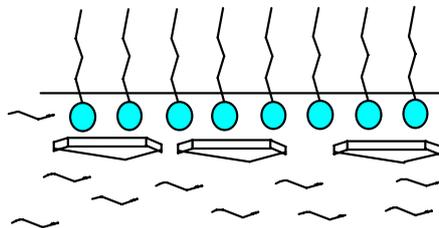


그림 1. Langmuir 단분자막을 이용한 생체모방 결정화 모식도.

자연계의 유/무기 복합막을 인공적으로 재현하기 위한 시도가 다각적으로 이루어져 왔으며 이를 통칭하여 생체모방 결정화(biomineralization 또는 biomimetic crystallization)라 한다. 자기조립 초분자체들(supramolecules)의 다양한 구조를 활용하여 생체모방 결정화가 진행되어 왔다. 가장 자주 시도된 시스템으로 공기/물 표면에 형성된 Langmuir 단분자막을 들 수 있다(그림 1). Langmuir 단분자막의 표면에서 성장하는 무기물의 형상을 관찰함으로써 막을 구성하는 유기분자의 말단 화학종의 종류와 배향이 성장된 결정의 형상에 미치는 영향을 분석한다. 그림 2에서 보듯이 유기물 단분자막의 표면에서 무기물의 결정화가 더욱 조직적으로 이루어진다.

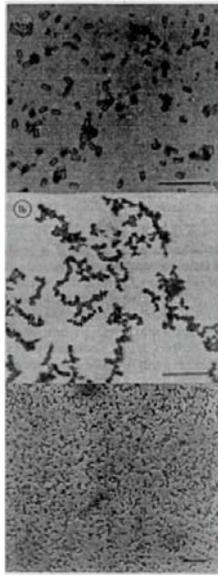


그림 2. 성장한 BaSO<sub>4</sub> 결정: (상) 반응기 하부, (중) 공기/물 계면, (하) Langmuir 단분자막 표면.

유/무기 계면에서 생체모방 결정화의 예들을 그림 3에 소개하였다[4-6]. CaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub>, PbS, CdS 등 다양한 무기물(부도체 또는 반도체) 결정이 유기물 표면의 구조에 따라 여러 가지 형상으로 결정화되며 동종의 무기물도 유기분자의 미세한 구조차이에 따라 각기 상이한 결정면에서 성장된다.

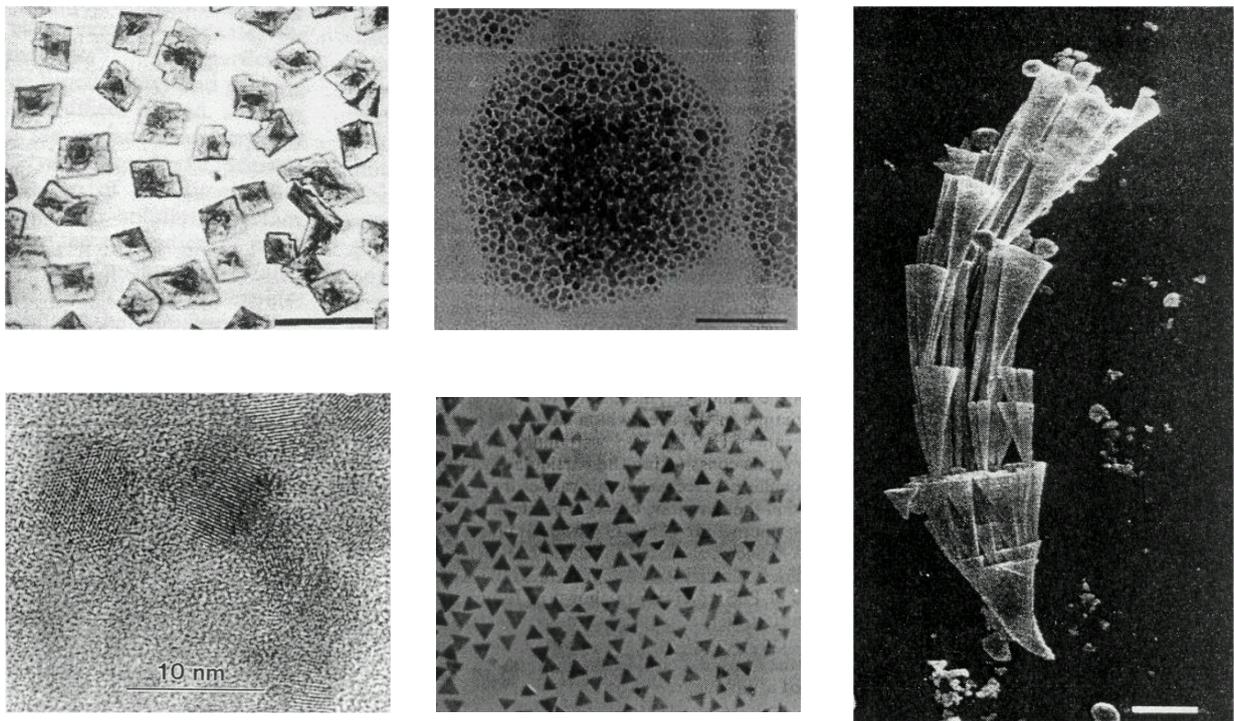


그림 3. 유/무기 계면에서의 결정화 예: CaCO<sub>3</sub>(scale bar: 100 $\mu$ m), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(scale bar: 100nm), BaSO<sub>4</sub>(scale bar: 10 $\mu$ m), PbS(crystal size: 50nm), CdS(scale bar: 10nm) (좌상에서 시계방향으로).

상기한 결정화의 예들은 유기물 층의 표면 성질에 따라 결정면이 정해져 그 수직 방향으로 성장된 결정들의 형상이 상이한 경우이다. 하지만 이 경우는 자연계에서 관찰되는 바와 같은 2차원적 결정 방향은 제어되지 못한 것이다. 표면에서 결정의 2차원적 방향 제어를 가능하게 하는 요인의 하나로 유기물 층의 분자배열을 들 수 있다. 그림 4에 나타낸 것은  $\text{CaCO}_3$  결정이 성장하면서 표면으로 사용된 폴리다이아세틸렌의 선형 주축의 방향을 따라 결정의 장축이 정해지고 말단 화학종의 기울기에 따라 나머지 결정축들이 정해지게 되어 전반적으로 결정들이 2차원적 방향성을 유지하는 경우이다[7].

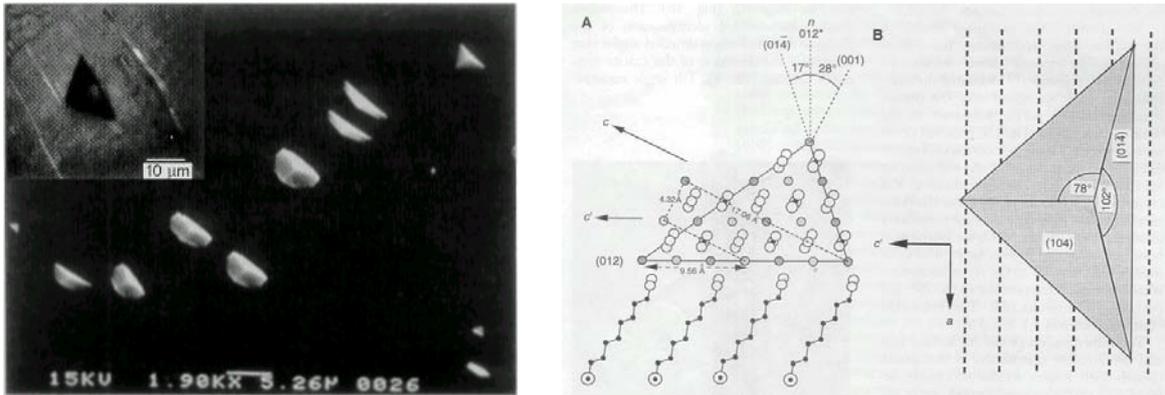


그림 4. 유기막의 분자구조에 의해 2차원 표면 방향성이 제어된 결정의 성장.

한편, 기술적 응용성을 확장하기 위해서 유/무기 복합박막의 패터닝이 매우 중요하다. 몇 가지 패터닝 기술 중에서 마이크로 인쇄 기법(micro contact printing,  $\mu\text{CP}$ )을 활용하는 것이 간편한 공정이라 할 수 있다[8]. 그림 5에서 보듯이 탄성체 스탬프를 제작한 후 유기물을 흡수시킨 다음 적합한 기판위에 찍어 눌러 패터닝된 자기조립 분자막을 형성하고 나머지 공간에 다른 유기물을 다시 자기조립 시킨다. 이렇게 패터닝된 유기 분자막에 무기물을 결정화시키면 원하는 영역에만 결정이 성장한다.  $\mu\text{CP}$ 에 사용되는 스탬프는 그 형태가 자유로이 변화될 수 있으므로 결정들을 원하는 대로 2차원 공간에 배열할 수 있다는 장점이 있다[9].

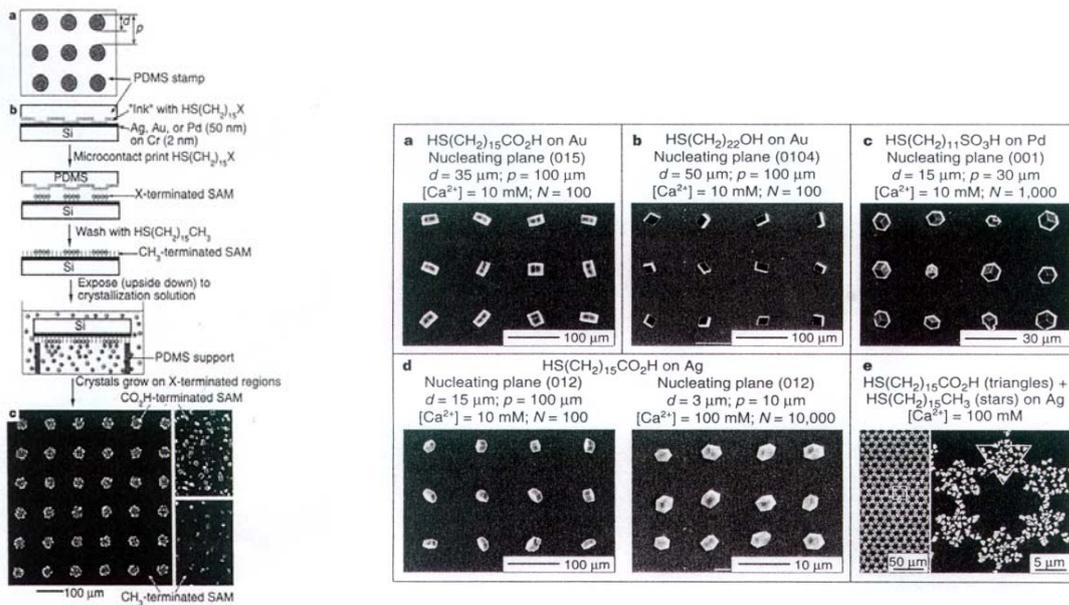


그림 5. 마이크로 인쇄 기법( $\mu$ CP)을 활용하여 배열이 패턴화된 결정의 성장.

$\mu$ CP의 경우 스탬프의 제작과정에 반도체 공정의 식각·인쇄공정을 활용하므로 스탬프의 공간 정밀도 역시 현재 반도체 공정의 정밀성에 한계된다. 따라서 이 기법을 이용하여 성장시킨 결정들의 크기도 더 이상 감소되지 못하고 있다. 이러한 관점에서 최근 개발된 나노펜(또는 dip-pen)기술이 주목된다[10]. AFM 바늘을 펜촉으로 그리고 유기물을 잉크로 사용하여 기관위에 자유자재로 나노 형상을 그리거나 나노 글자를 쓸 수 있다(그림 6). 나노펜 기술을 활용할 경우 기능성 무기물의 나노 패턴 형성이 보다 수월할 것으로 기대되며 나노 전자소자나 분자소자의 제작을 위해 가능성 있는 공정의 하나로 기대된다.

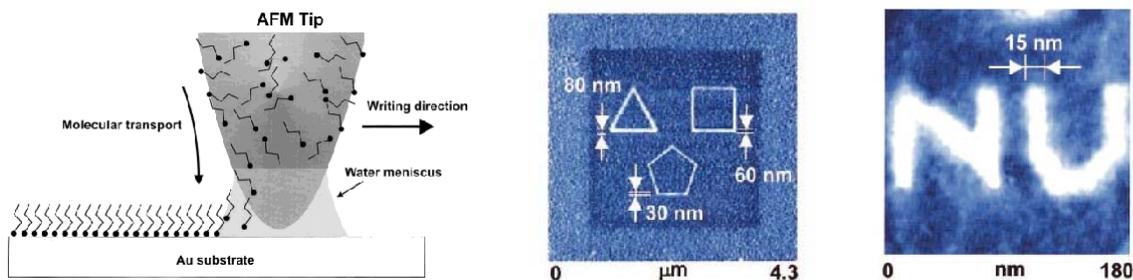


그림 6. 나노펜(또는 dip-pen)의 작동과 나노 형상 및 글자.

이상에서 간략하나마 유/무기 복합박막의 제작과 그 나노 패턴 성형에 관한 동향에 대해 소개하였다. 제한된 지면으로 인해 유/무기 복합재료를 제작하는 다양한 공정을 포함하지 못하였다. 유/무기 복합재료는 현재의 정밀성을 뛰어 넘는 초소형 소자에의 응용뿐 아니라 손상된 뼈의 복구와 신기능 재료로 사용될 수 있으며, 유/무기 계면현상을 활용하면 인공장기의 항칼슘 표면 설계에 응용된다.

## 참고문헌

- [1] Committee on Technology, National Science and Technology Council, *Natioanl Nanotechnology Initiative*, A Report by the Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology, Washington, D.C., Feb. 2000.
- [2] H.A. Lowenstam and S. Weiner, *On Biomineralization*, Oxford Univ. Press, New York, 1989.
- [3] J.H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [4] S. Mann, *Nature*, vol. 365, 499-505 (1993); and references therein.
- [5] X.K. Zhao, et al., *J. Phys. Chem.*, vol. 96, 9933-9939 (1992).
- [6] V.L. Colvin, A.N. Goldstein, and A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, 5221-5230 (1992).
- [7] A. Berman, D.J. Ahn, A. Lio, M. Salmeron, A. Reichert, and D. Charych, *Science*, vol. 269, 515-518 (1995); D.J. Ahn, A. Berman, and D. Charych, *J. Phys. Chem.*, vol. 100, 12455-12461 (1996).
- [8] Y. Xia and G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 37, 550-575 (1998); and references therein.
- [9] P.C. Rieke, et al., *Langmuir*, vol. 10, 619-622 (1994); J. Aizenberg, A.J. Black, and G.M. Whitesides, *Nature*, vol. 398, 495-498 (1999); H.O. Jacobs and G.M. Whitesides, *Science*, vol. 291, 1763-1766 (2001).
- [10] C.A. Mirkin, et al., *Science*, vol. 283, 661-663 (1999); *Science*, vol. 286, 523-525 (1999); *Science*, vol. 288, 1808-1811 (2000).