

고불소계 용제에 분산된 고불소화 고분자-무기 복합재료 분산액의 합성 및 특성 평가

김미선[#] · 김영태[#] · 손종찬 · 권호영 · 이상호 · 이진균[†]

이하대학교 고분자공학과

(2017년 2월 3일 접수, 2017년 5월 19일 수정, 2017년 5월 29일 채택)

Inorganic Nanomaterials with a Highly Fluorinated Polymer Ligand Dispersed in Fluorous Solvents

Mi-Seon Kim[#], Youngtae Kim[#], Jongchan Son, Ho-Young Kwon, Sang-Ho Lee, and Jin-Kyun Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received February 3, 2017; Revised May 19, 2017; Accepted May 29, 2017)

초록: 재료친화적, 환경친화적인 고분소계 용제에 분산되어 용액 공정을 통해 적층 구조의 유기소자 제작을 가능케 하는 ‘고분소화 고분자-나노 복합재료 분산액’의 개발 노력을 보고한다. 고분소계 용제에 무기 나노입자를 분산시키고자 *N*-hydroxysuccinimide(NHS) ester를 이용하는 커플링 반응을 적용하여 높은 유전상수를 지니는 BaTiO₃(BTO) 표면에 고분소화 고분자인 poly(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecyl methacrylate)(PFDMA)를 리간드로 도입하였다. 회수된 ‘고분소화 유/무기 나노 복합재료(BTO-PFDMA)’는 고분소계 용제에 대한 분산 특성을 나타내었으며, 고분소화 고분자 감광재료인 P(FDMA-*r*-GMA)와 고분자-무기입자 복합재료 분산액을 형성하여 자외선 조사를 통해 10 μm급 패턴 형성이 가능함을 보여주었다.

Abstract: We report a study to develop ‘highly fluorinated polymer-inorganic hybrid materials’ and their dispersions in materials-and-environment-friendly fluorosolvents. Because of their limited interactions with conventional organic materials, the fluorosolvents are regarded to be advantageous processing media in constructing multi-layered organic electronic devices by solution processing. With the help of an efficient coupling reaction between amine-functionalized BaTiO₃ (BTO) and poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate) (PFDMA) chains modified with *N*-hydroxysuccinimide (NHS) ester group, it was possible to recover the highly fluorinated organic/inorganic nanocomposite, BTO-PFDMA. The dispersion of BTO-PFDMA with highly fluorinated negative-tone photoresist polymer, P(FDMA-*r*-GMA), in a hydrofluoroether solvent, HFE-7500 or PF-7600, showed sufficient dispersion stability and spin-casting properties. Thin films of polymer-inorganic composite materials were fabricated by spin-casting method, and patterns as small as 10 μm could be built by UV exposure and rinse with a fluorosolvent.

Keywords: organic-inorganic nanocomposites, photopatterning, highly fluorinated polymer ligand, fluorous solvents, NHS-ester coupling reaction.

서론

고분자와 무기 나노입자로 구성된 고분자-나노 복합재료는 크기 및 조성에 따라 다양한 물리적, 화학적 특성을 가지는 무기 입자와, 용액공정을 통해 손쉽게 가공할 수 있는 기능성 고분자 재료를 융합, 제조한 것이다.^{1,2} 두 이질 재료간 시너지 효과에 의해 독특하며 뛰어난 특성을 발현할 수 있게 되어 전자,³⁻⁷ 바이오⁸ 그리고 포토닉스^{9,10} 등 여러 응용분야에

서 유용한 소재로 각광받고 있다. 특히 전자공학의 발전에 따라 보다 작으면서도 더욱 높은 집적도를 지닌 전자소자, 우수한 표시성능을 가진 디스플레이 등이 요구되고 있으며, 이를 위해 나노 복합재료에 추가적으로 포토패터닝 성능을 부여하는 시도가 활발히 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁵ Marques-Hueso 그룹에서는 전통적인 포지티브 감광재료인 2-diazo-2H-naphthalen-1-one(DNQ)-novolac에 금 입자 혹은 은 나노입자를 첨가한 후 마이크로 포토패터닝을 진행하여 나노입자 크기에 따른 광학적 특성 변화에 대해 확인하였으며, 특정 화학물질에 대한 센서로 기능을 확인하였다.¹¹ Jiguet 그룹에서는 네거티브 감광재료인 SU-8을 적용, 실리카 입자가 분산된 에폭시 고분자-나노입자 복합재료의 패턴 형성을 진행하여 부착성 및 민

[#]Both authors contributed equally to this study.

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ikl36@inha.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

감도가 증가된 10 μm 급 패턴이 형성됨을 확인한 바 있다.¹²

무기 나노입자를 함께 혼합하여 포토패터닝이 가능한 수준의 감광성 고분자-나노 복합재료 분산액을 제조하기 위해서는 입자의 고분자 용액에 대한 우수한 분산성이 확보되어야 한다. 그러나 박막성형에 사용되는 용제와 무기 입자의 화학적 특성이 상이하고, 또한 일정 크기 이상의 입자를 사용하게 되는 경우 입자의 분산성이 현저하게 감소되는 문제가 발생한다.¹⁶⁻¹⁸ 이를 극복하기 위해 무기 입자의 표면에 적용 용제와의 화학적 상용성을 부여하는 표면 개질에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 대표적으로, 입자 표면에 고분자 사슬 형태의 리간드를 도입한 코어-셸 구조의 유/무기 나노 복합재료를 제조하게 되면 입자의 분산성을 현저하게 개선할 수 있다.¹⁹⁻²² 무기 입자 표면에 고분자를 리간드로 도입하는 방법에는 ‘grafting-from’ 기법과 ‘grafting-to’ 기법이 있다. ‘Grafting-from’의 경우, 입자 표면으로부터 단량체가 고분자 리간드로 전환되는 기법으로, 무기 입자 표면에 중합반응의 개시가 가능한 작용기를 도입한 후 고분자화 반응을 진행하게 된다.^{18,20,23} 반면, ‘grafting-to’ 기법은 무기 입자와 이미 합성된 고분자 리간드를 고효율 커플링 반응을 통해 화학적으로 결합시키는 것이다.^{22,24,25} 이를 통해 형성된 나노 복합재료는 적용 용제에의 분산 특성을 강화하는 고분자 리간드의 존재로 인해 보다 용이하게 용액 공정에 응용될 수 있다.

우리는 상기의 선행 연구를 근거로,²⁶⁻²⁸ 재료친화적, 환경친화적인 고불소계 용제를 이용하여 포토패터닝이 가능한 ‘고불소화 고분자-무기 나노복합재료’ 용액의 제조를 시도해 보았다. 비불소화 유기재료와 제한적인 상용성을 보이는 고불소계 용제를 복합재료 분산액의 도포에 적용하게 되면 하부 유기 재료박막의 박리 또는 용해 현상을 억제할 수 있어 우수한 품질의 다층 박막구조를 형성하는데 큰 도움이 될 것이라 기대하였다.^{26,27} 본 논문에서는, 무기 나노입자로서 금속산화물 중 하나인 BaTiO_3 를, 표면 개질을 위한 리간드로는 고불소화 고분자인 poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate) (PFDMA)를 선정하여 실험을 진행하였다. Reversible addition-fragmentation chain-transfer(RAFT) 중합기법을 이용, PFDMA를 합성하고 사슬의 말단을 BaTiO_3 의 표면에 ‘grafting-to’ 기법을 통해 결합시켜 고불소계 용제인 3-ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-trifluoromethylhexane (HFE-7500) 또는 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy) pentane (PF-7600)에 분산시킬 수 있었다. 확보된 BTO-PFDMA 복합재료를 가교결합의 형성이 가능한, glycidyl methacrylate (GMA)를 포함하는 고불소화 고분자인 P(FDMA-*r*-GMA)와 혼합하여 고불소화 고분자-무기 나노복합재료 분산액을 형성하였다.²⁹ 마지막으로 분산액을 용액 공정 기법인 스핀코팅법을 이용해 박막으로 성형하였고, 자외선 조사 및 고불소계 용제를 이용한 현상과정을 통해 10 μm 급의 고불소화 고분자-무기 나노입자 복합재료 패턴을 형성할 수 있었다.

실 험

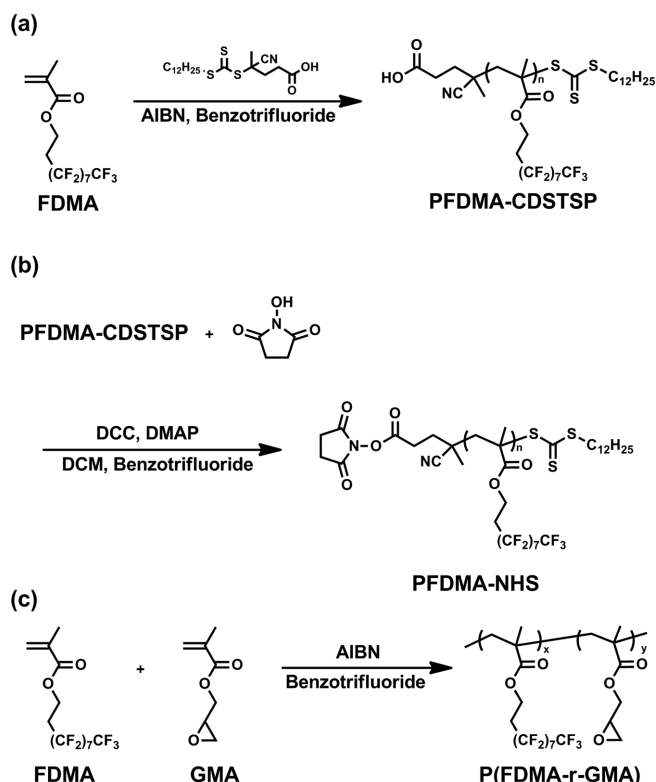
재료 및 시약. Benzotrifluoride(>99%, anhydrous), BaTiO_3 (nanopowder, cubic, 50 nm), glycidyl methacrylate(GMA, >98.0%), *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide(99%)는 Sigma-Aldrich에서 구매하였으며, *N*-hydroxysuccinimide(>98%), 4-dimethylaminopyridine(>99%)는 TCI에서 구매하였다. 3-(Aminopropyl)trimethoxysilane(95%)는 Acros에서, 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-methoxy-4-(trifluoromethyl)pentane (HFE-7300), HFE-7500, PF-7600은 3M사에서 구매하였다. 이 외에도 iodine (Yakuri Pure Chemicals), 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl methacrylate(FDMA, Fuxin Hengtong), 그리고 Irgacure[®] CGI 1907 (BASF)은 각 업체에서 구입하였다. 모든 재료 및 시약은 별도의 추가 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 단 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei Chemical)은 $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 에서 재결정 후 사용하였다. 연쇄이동제인 4-cyano-4-[(dodecylsulfanythiocarbonyl)sulfanyl]pentanoic acid(CDSTSP)는 보고된 문헌을 바탕으로 합성하여 적용하였다.³⁰

분석. ¹H NMR 스펙트럼은 Varian Inova-400 spectrometer (400 MHz)로 CDCl_3 ($\delta=7.24$ ppm) 피크를 내부 표준물질로 이용하여 상온에서 측정하였다. 분자량 및 분자량분포(PDI)를 확인하고자 Asahiklin AK-225G[®]을 이동상으로 적용하는 gel permeation chromatography(GPC, 영린기기)를 이용하였다. 이때 Agilent Technology사의 PMMA 표준품을 이용하여 기기를 검정하였다.

BaTiO_3 입자의 표면 개질 여부를 확인하기 위해 투과전자현미경(Philips CM200, 가속전압 200 kV) 분석 및 FTIR (Bruker VERTEX 80V) 분석을 진행하였고, IR의 경우 KBr을 사용하여 시료를 펠릿 형태로 제작한 후 측정하였다. 무기 나노입자 대비 리간드의 비율을 확인하기 위해 열중량분석(Q50, TA instruments)을 진행하였다. 고불소계 용제 내에서 BTO-PFDMA와 P(FDMA-*r*-GMA) 혼합분산액의 분산성을 확인하고자 재료를 PF-7600(Refractive Index: 1.33, viscosity: 1.64 cP)에 분산시켜 입도분석기(ELS-Z)를 이용한 입경 분포 측정 실험을 실시하였다.

고분자-나노 복합재료의 포토패터닝을 위한 자외선 조사는 365 nm의 단일 파장을 방출하는 SMT UV Technology사의 spot-type UV-LED curing system 및 포토마스크를 사용하여 진행하였다. 형성된 복합재료 패턴 및 패턴에 포함된 원소는 Hitachi사의 주사전자현미경(S-4300SE) 및 이에 결합되어 있는 에너지분산형 분광분석기(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)로 분석하였다. Si-wafer에 박막으로 형성된 고분자-나노 복합재료의 두께는 Brucker사의 surface profiler (DektakXT)를 사용하여 측정하였다.

Poly(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Methacrylate) (PFDMA)의 합성. PFDMA의 합성은 본 연구실의 선행연구를 바탕으



Scheme 1. (a) Synthesis of PFDMA by RAFT polymerization employing CDSTSP as a chain-transfer agent; (b) modification of the terminal carboxylic acid functional group of PFDMA with *N*-hydroxysuccinimide; (c) synthesis of a statistical copolymer binder P(FDMA-*r*-GMA).

로 진행하였다.²⁸ 25 cm³ Schlenk tube에 AIBN(0.03 g, 0.18 mmol) 그리고 CDSTSP(0.15 g, 0.37 mmol)를 넣어준 후, 반응기 내부를 질소로 치환한다. 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecyl methacrylate(FDMA)에 첨가되어 있는 중합금지제를 제거하기 위해 Al₂O₃로 충전된 컬럼을 통과시킨다. FDMA(4 g, 7.5 mmol)와 benzotrifluoride(5 cm³)를 각각 바이알에 넣고 질소를 붙여 넣어준다. 이를 앞서 기술한 반응의 개시제가 담겨 있는 Schlenk tube에 차례로 넣어주고 세 번의 freeze-pump-thaw 과정을 진행하여 tube 안을 질소 조건으로 치환한다. 이후 80 °C에서 13시간 동안 교반시키며 반응을 진행한다. 반응이 종결되면 미반응 단량체, 올리고머 및 잔여 부산물 등을 제거하기 위하여 MeOH에 중합 반응액을 적가하여 생성된 고분자를 회수한다. 여과된 고체를 감압하여 상온에서 건조하면 연노란색 고체형태의 PFDMA 3.7 g이 얻어진다 (Scheme 1).

PFDMA-*N*-Hydroxysuccinimide(PFDMA-NHS)의 제조. PFDMA의 말단 작용기에 *n*-hydroxysuccinimide를 도입하는 반응은 참고문헌을 참고하여 진행하였다.³¹ 1구 250 cm³ 둥근 플라스크에 앞에서 합성된 PFDMA(4.0 g, 0.31 mmol), 4-

dimethylaminopyridine(0.03 g, 0.25 mmol)을 투입한 후 benzotrifluoride(40 cm³)을 넣어 용해시킨다. CH₂Cl₂(20 cm³)에 녹인 *N*-hydroxysuccinimide(0.1 g, 0.86 mmol)를 추가로 투입하고, 반응기의 온도를 5 °C로 낮춘다. *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide(DCC)를 CH₂Cl₂(20 cm³)에 충분히 녹인 후 천천히 적가한다. 이 때, CH₂Cl₂의 투입에 의해 PFDMA가 침전되면 benzotrifluoride를 추가한다. 5 °C의 온도에서 약 10분간 교반 진행 후, 상온에서 2-3일 교반한다. 반응이 진행됨에 따라 흰색 고체 형태의 부산물이 석출되며, 반응 종료 후 이를 여과하여 제거한다. 감압하에서 용매를 제거하고 얻어진 고체를 benzotrifluoride(5 cm³)에 용해시켜 CH₂Cl₂(100 cm³)에 적가하여 침전을 형성시킨다. 고체상 고분자는 여과하여 회수하고, 상온에서 진공 건조하면 연노란색 고체형태로 얻어진다(3.5 g 회수). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, ppm): δ_H = 4.51-4.22 (br, 40H, -COOCH₂CH₂-), 2.88-2.75 (br, 4H, -COCH₂CH₂CO-), 2.75-2.42 (br, 40H, -COOCH₂CH₂-)

BaTiO₃의 Hydroxylation을 통한 BTO-OH의 제조. BaTiO₃ 입자의 hydroxylation은 참고문헌을 참고하여 진행하였다.³² 1구 100 cm³ 둥근 플라스크에 BaTiO₃ 입자(5.0 g, 21 mmol)를 투입한다. H₂O₂ 수용액(30% w/w) 40 cm³ 첨가한 후, 30분 가량 초음파조사 하에서 이를 방치한다. BaTiO₃ 입자의 분산액은 연노란빛을 띠게 되며, 이 후 105 °C에서 4시간 동안 교반한다. 온도를 상온으로 낮추고, 탈이온수를 이용한 세척을 포함한 원심분리(4000 rpm, 10 min)를 통해 처리된 입자를 회수한다. 이를 탈이온수에 재분산, 원심분리를 수 회 반복하여 잔여물을 제거한다. 얻어진 입자를 80 °C의 온도에서 24시간 동안 진공 건조한다(BTO-OH 4.1 g 회수).

BTO-OH 입자 표면의 아민 작용기 도입(BTO-APS 제조). 5 g의 BTO-OH와 50 cm³의 toluene을 1구 100 cm³ 둥근 플라스크에 넣고 30분 가량 초음파를 조사한다. 3-aminopropyl trimethoxysilane(2.5 g, 13.9 mmol)을 투입한 후, 80 °C에서 24시간 동안 교반한다. 온도를 상온으로 낮추고 toluene을 추가로 투입하여 희석한 후 원심분리(4000 rpm, 10 min)를 통해 입자를 회수한다. BTO-APS 입자를 toluene에 재분산, 침전 및 회수를 수 차례 반복 진행한다. 잔여물이 제거된 입자를 80 °C의 온도에서 24시간 동안 진공 건조한다(BTO-APS 4.0 g 회수).

BTO-APS 표면의 PFDMA 고분자 리간드 도입(BTO-PFDMA 제조). 표면이 3-aminopropyl trimethoxysilane으로 치환된 BaTiO₃에 *n*-hydroxysuccinimide를 도입하는 반응을 참고하여 진행하였다.²⁰ 50 cm³ Schlenk tube에 BTO-APS(0.5 g), benzotrifluoride(20 cm³)을 넣고, 약 10 분간 초음파를 조사한다. Benzotrifluoride(10 cm³)에 녹인 PFDMA-NHS(0.5 g)를 천천히 투입한 후, 상온에서 15시간 이상 교반한다. 과량의 acetone을 투입하여 입자를 침전시키고 원심분리(4000 rpm, 10 min)를 통해 회수한다. 미반응 PFDMA-NHS가 입자 사이

에 존재할 수 있으며, 이를 제거하기 위해 benzotrifluoride(5 cm^3)를 추가적으로 투입한 후 30분간 초음파 처리한다. 다시 과량의 acetone을 넣고 원심분리(4000 rpm, 10 min)하여 입자를 회수한다. 이를 수회 반복한 후 회수된 입자를 상온에서 진공 건조하여 BTO-PFDMA를 얻는다(0.45 g 회수).

고분소계 고분자 감광재료 [P(FDMA-*r*-GMA)]의 제조. 고분소계 고분자 감광재료는 참고문헌을 참고하여 합성하였다.²⁹ 25 cm^3 Schlenk tube에 AIBN(0.05 g, 0.30 mmol)을 넣어준 후, 반응기 내부를 질소로 치환한다. FDMA와 GMA에 첨가되어 있는 중합금지제를 제거하기 위해 Al_2O_3 로 충전된 컬럼을 통과시킨다. FDMA(4.00 g, 7.51 mmol)와 GMA(1.00 g, 7.03 mmol)를 바이알에 넣고 질소를 불어넣어 산소를 제거한다. 마찬가지로 benzotrifluoride(6 cm^3)도 질소를 불어 넣어 산소를 제거한다. AIBN을 담고 있는 Schlenk tube에 FDMA, GMA, benzotrifluoride를 차례로 넣어주고 세 번의 freeze-pump-thaw 과정을 진행하여 반응기 안을 질소 조건으로 만든 후, 80°C 에서 13시간 동안 교반시킨다. 반응이 종결되면 미반응 단량체, 올리고머 및 잔여 부산물 등을 제거하기 위하여 hexane에 고분자를 침전시킨다. 침전된 고분자를 여과하고, 상온에서 진공 건조하면 흰색 고체 형태인 P(FDMA-*r*-GMA)가 얻어진다(3.8 g 회수).

자외선 조사를 통한 마이크로패턴 형성. 고분소화 고분자 리간드인 PFDMA가 도입된 고분자-나노 복합재료(BTO-PFDMA)와 바인더 고분자인 P(FDMA-*r*-GMA)와 함께 고분소계 용제인 PF-7600에 분산시켰다. 먼저 BTO-PFDMA를 10%(w/v) 비율로 PF-7600에 넣은 후, BTO-PFDMA와 동일한 양의 P(FDMA-*r*-GMA)를 넣어 용해시켰다. 제조된 분산액은 분산성의 차이를 확인하고자 두 가지로 준비하였다. 하나는 ball-mill을 사용하여 약 24시간 350 rpm으로 분쇄를 진행하였으며, 다른 하나는 약 30분간 초음파를 조사하였다. 이후 광산발생제인 Irgacure® CGI 1907을 바인더 재료인 P(FDMA-*r*-GMA)의 5%(w/w) 비율로 두 분산액에 첨가하여 용해시켰다. 각 분산액을 이용 Si wafer 위에 1500 rpm으로 1 분간 스핀코팅을 진행하였고, 고분자-입자 복합 박막이 형성되었다. 코팅된 시편을 90°C 에서 3분간 가열하여 잔여 고분소계 용제를 제거한 후, 포토마스크를 사용하여 480 mJ/cm^2 의 세기로 노광한 후 90°C 에서 3분간 가열하였다. 이후 현상을 위해 PF-7600에 30초간 담가 준 뒤, HFE-7300에 15초간 담가 초음파를 조사하며 세척하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 다층 박막의 제조가 가능함과 동시에 자외선 조사를 통해 마이크로패턴을 형성할 수 있는 고분소화 고분자-무기 나노복합재료 분산액의 제조를 목표로 하였다. 표면에 다수의 아민기를 가지는 BaTiO_3 입자 표면에 ‘grafting-

to’ 방법을 이용하여 고분소화 고분자인 PFDMA를 리간드로 도입함으로써 고분소계 용제에 대한 분산성을 확보할 수 있을 것으로 기대하였다.

고분자 사슬의 말단이 카복실기를 지녀, BaTiO_3 표면과 화학결합을 형성할 수 있는 PFDMA의 제조를 위해서는 고성능 연쇄이동제 중 하나인 CDSTSP를 적용하여 RAFT 중합을 진행하였다(Scheme 1(a)). CDSTSP는 methacrylate 기반 단량체의 중합에 적합하며, 합성되는 고분자의 분자량 분포(polydispersity index) 또한 작게 조절할 수 있어 균일한 용해도 특성을 지니는 PFDMA를 제공할 수 있을 것으로 예상되었다. CDSTSP는 보고된 문헌을 참조하여 합성된 후 적용되었다.³⁰ CDSTSP를 연쇄이동제로 AIBN을 라디칼 개시제로 사용해 benzotrifluoride 내에서 PFDMA를 합성한 결과, 회수된 고분자는 대략 수평균분자량(M_n) 13000, 분자량분포(PDI)는 1.16 정도임이 확인되었다(Figure 1(a)).

중합 과정 이후 PFDMA 말단에 도입된 COOH 기는 표면이 아민기로 개질된 BaTiO_3 입자와의 반응성 증대를 목적으로 *N*-hydroxysuccinimide(NHS) ester(PFDMA-NHS)로 전환

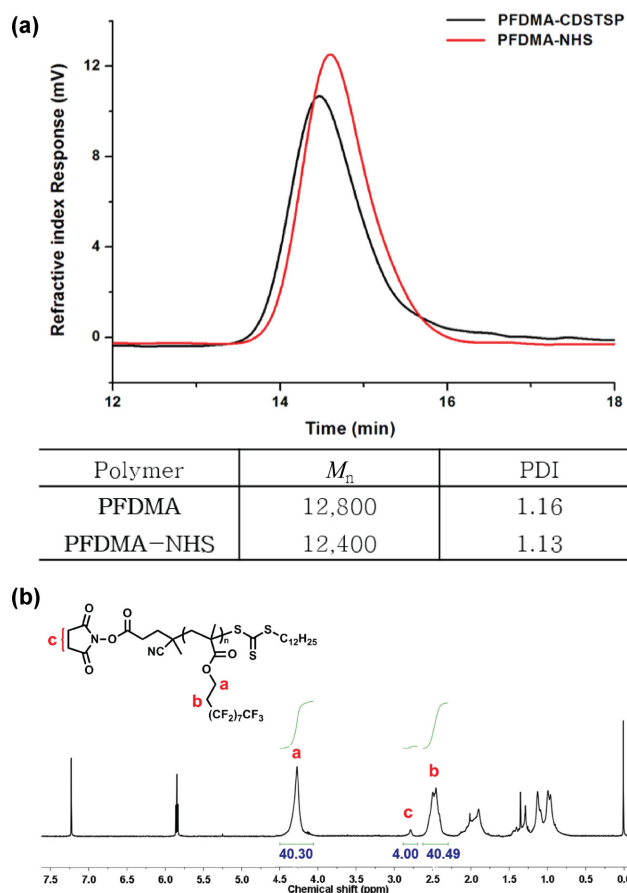


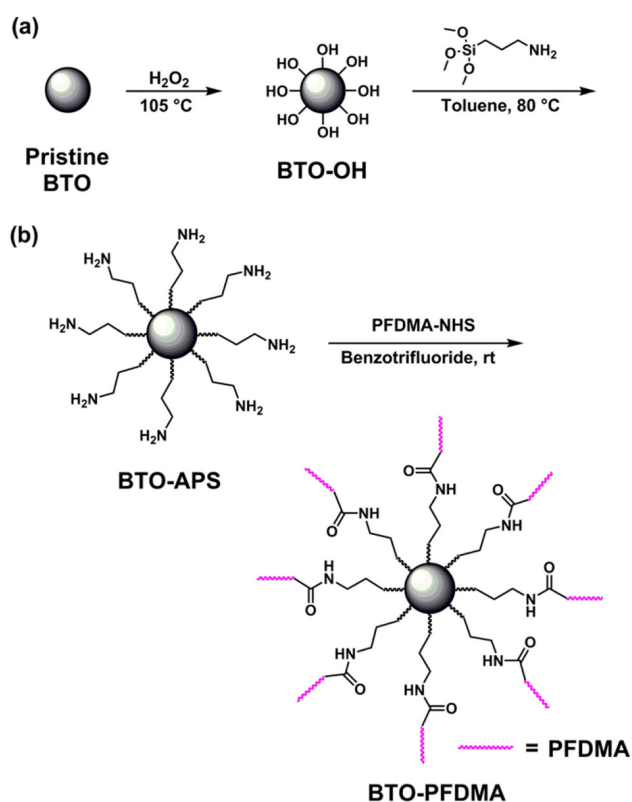
Figure 1. (a) Gel permeation chromatogram of PFDMA and PFDMA-NHS, and summary of M_n and PDI values; (b) ^1H NMR spectrum of PFDMA-NHS.

되었다. Figure 1(b)의 ^1H NMR 스펙트럼에서 PFDMA 고분자 말단에 도입된 succinimide 작용기를 확인할 수 있었고, 또한 GPC 결과(Figure 1(a))도 PFDMA-NHS로 전환되는 과정에서 고분자의 분자량 특성이 크게 변화하지 않음을 보여주었다.

BaTiO₃ 입자의 표면에 아민작용기를 도입하기 위해 아미노실란 유도체 중 하나인 3-(aminopropyl)trimethoxysilane (APS)을 적용하여 표면개질 과정을 진행한 후, BTO-APS를 회수하였다. 이 때 표면개질의 효율을 극대화하고자 상업적으로 구입가능한 BaTiO₃ 입자(평균 입경 50 nm) 표면을 먼저 과산화수소수로 활성화시켰다(Scheme 2(a)).³² 이렇게 얻어진 BTO-APS를 Scheme 2(b)와 같이 benzotrifluoride 내에서 PFDMA-NHS와 반응시켜 고분자 리간드와 BaTiO₃ 입자 사이의 화학결합 생성을 유도하여 BTO-PFDMA를 제조할 수 있었다.

BaTiO₃ 입자에 대한 고불소화 고분자 리간드의 도입 여부를 판단하기 위하여, BTO-OH, BTO-APS 그리고 BTO-PFDMA를 각각 FTIR, TGA 그리고 TEM을 이용하여 분석하였다. FTIR 스펙트럼으로부터 BTO-APS에는 1130, 1040 cm⁻¹에 siloxy 결합에 의한 피크가, 또한 1560 cm⁻¹ 부근에 아민기의 bending 피크 그리고 2930 cm⁻¹에 알킬기에 의한 피크가 새로

이 생성된 것을 확인할 수 있었다(Figure 2(a)). BTO-PFDMA 스펙트럼에서는 1730 cm⁻¹ 인근에서 ester의 카보닐 피크와, 1100-1250 cm⁻¹에서는 고불소화 사슬에 존재하는 C-F 결합의 stretching에 해당하는 피크를 확인할 수 있었고, 이를 통해 BaTiO₃ 입자 표면에 고불소화 고분자 리간드가 성공적으로 결합했음을 확인할 수 있었다.



Scheme 2. (a) Functionalization of the BaTiO₃ surface with an aminosilane reagent; (b) anchoring of PFDMA ligand onto the amine-functionalized BaTiO₃ particle.

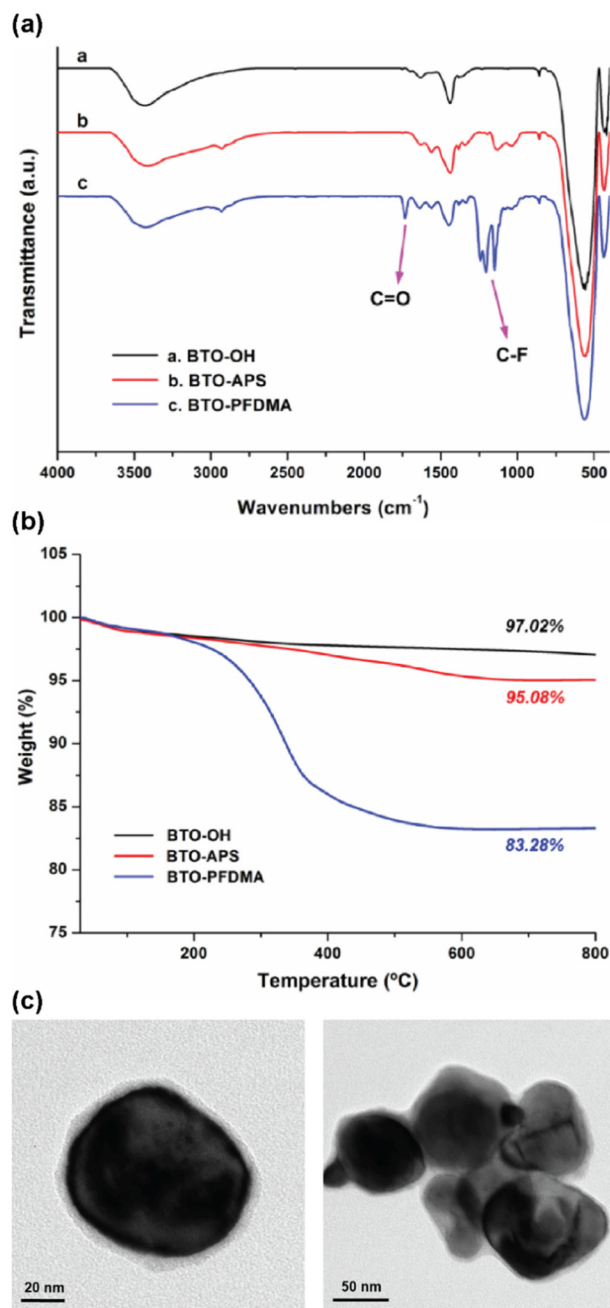


Figure 2. (a) FTIR spectra of BTO-OH, BTO-APS and BTO-PFDMA; (b) TGA thermograms of BTO-OH, BTO-APS and BTO-PFDMA; (c) TEM images of BTO-PFDMA.

또한 TGA를 통해서 무기 입자 대비 표면에 존재하는 고불소화 고분자 리간드의 대략적인 함량을 파악하였다(Figure 2b). TGA 그래프를 살펴보면 BTO-APS는 BTO-OH 대비 약 2%의 중량 감소를 보였으며, BTO-PFDMA는 350 °C 부근부터 고불소계 리간드의 탈리에 의해 약 14%의 중량 감소를 보였다. 이를 통해 APS에 의한 중량 감소를 고려했을 때 고분자 리간드의 함량이 약 12% 정도에 이르는 것을 알 수 있었다.

제조된 고불소화 나노복합재료 표면에서 직접 고분자 코팅층을 확인하기 위해 투과전자현미경으로 관찰하였다. 바인더 혼용 없이 고불소계 용제인 HFE-7500를 이용하여 제조한 입자 분산액을 copper grid 위에 한 방울 떨어뜨린 후, 24시간 건조시켜 샘플을 제조하였다. Figure 2(c)에서 확인할 수 있듯, BaTiO₃ 입자 표면에 고불소화 고분자 리간드가 대략 8 nm 두께의 껍질형태로 도입된 것을 볼 수 있으며, 또한 여러 개의 입자가 뭉쳐진 클러스터 주변으로도 고분자 껍질이 존재하는 것이 관찰되었다.

고불소화 고분자사슬이 부가된 BTO-PFDMA의 분산성 확인 실험을 계속 진행하였다. 비교를 위해 BTO-OH, BTO-APS와 함께 고불소계 용제인 HFE-7500에 1%(w/v)의 농도로 분산시켜본 결과(Figure 3), 고불소화 고분자가 도입되지 않은 두 비교대상 시료는 모두 빠른 시간 내에 가라앉아 침전을 형성한 반면, BTO-PFDMA는 안정된 분산액을 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

최종적으로, 고불소계 용제에서 분산성이 확보된 BTO-PFDMA와 고불소화 고분자 바인더인 P(FDMA-*r*-GMA)를 혼합하여 제조한 고불소화 고분자-무기 나노복합재료의 포토패터닝 특성을 확인하고자 하였다. 입자 분산액을 획득하는 방법에 따른 결과의 차이를 파악하기 위해, 하나의 분산액은 ball-mill 기법으로, 다른 하나는 초음파 분산 조건을 적용하여 제조하였다. 먼저 BTO-PFDMA 무기 입자를 PF-7600에 10%(w/v)의 농도로 투입하고, 나노 재료와 동일한 중량의 바인더인 P(FDMA-*r*-GMA)를 넣은 후 분산과정을 진행하였다. 각각 얻어진 분산액의 분산 정도를 입도분석기(ELS-Z)를 사

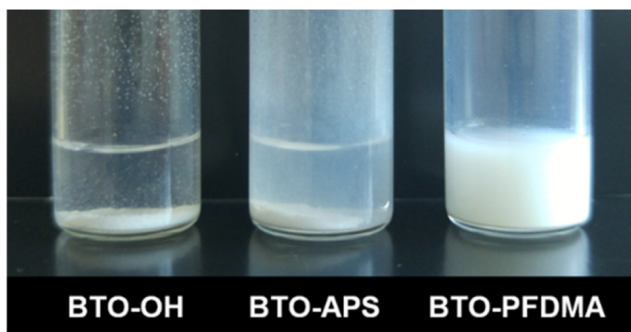


Figure 3. Pictures showing the dispersion characteristics of BTO-OH, BTO-APS and BTO-PFDMA in HFE-7500.

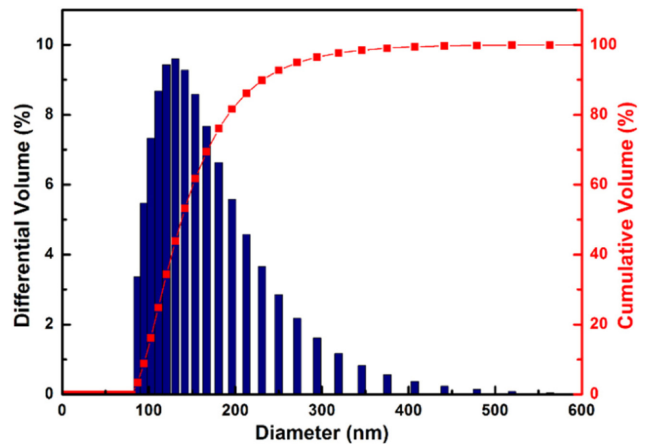


Figure 4. Size-distribution of BTO-PFDMA dispersed in PF-7600 with P(FDMA-*r*-GMA).

용, 입경 분포를 측정하는 것으로 확인하였다. Ball-mill을 이용하여 얻어진 분산액은 평균 입경이 약 160 nm로, 50~80 nm의 BaTiO₃ 입자가 약 2~3개 정도 뭉쳐있는 것으로 판단할 수 있었다. Figure 4에서 볼 수 있듯, 대략 90%의 입자가 230 nm 이하로 존재하는 것을 통해 분산상태가 우수한 것을 확인할 수 있었다.

고불소화 고분자 바인더인 P(FDMA-*r*-GMA)는 FDMA와 GMA 단량체를 중량비 4 대 1의 비율로 혼합 후 라디칼 공중합을 통해 확보한 것이다(Figure 1(c)). P(FDMA-*r*-GMA) 자체는 자외선의 조사를 통해서 분자간 가교결합을 형성하지는 않으나, 광산발생제와 혼합 후 자외선에 노출되면 광산발생제로부터 생성되는 강산에 의해 경화 반응이 진행되어 현저히 감소된 용해도를 보일 수 있다.²⁹ 365 nm 파장의 자외선을 위한 광산발생제로는 Irgacure® CGI 1907이 적용되었다.³³ P(FDMA-*r*-GMA)를 포함하는 고불소화 고분자-무기 나노복합재료 분산액에 Irgacure® CGI 1907을 투입하여 코팅액을 제조한 후, Si wafer에 스핀코팅을 통해 약 350 nm 두께의 박막을 형성하여, 자외선 조사 및 가열(post-exposure bake) 과정을 진행하였다. 냉각 후 PF-7600을 이용한 현상, 그리고 HFE-7300 및 초음파 조사를 통한 세척 과정을 거쳐 Figure 5에 보이는 것처럼 10 μm에 이르는 고분자-나노 복합재료 패턴을 형성할 수 있었다. 무기 입자의 분산을 위해 ball-mill을 진행한 분산액(Figure 5(a))이 초음파 조사를 진행하여 확보된 시료(Figure 5(b))보다 패턴된 박막의 형상이 우수함을 확인할 수 있었다. 패턴에 포함된 원소 조성을 주사전자현미경을 사용한 에너지분산형 분광분석법을 통해 확인해 본 결과, Ba과 Ti, F 등을 모두 포함하고 있음을 알 수 있었다(Figure 6). 이를 통해 고불소화 고분자-무기 나노복합재료를 고불소계 용제 및 이에서 가교결합을 형성할 수 있는 고불소화 고분자 바인더 재료를 이용하여 포토패터닝을 진행할 수 있음을 명확히 확인할 수 있었다.

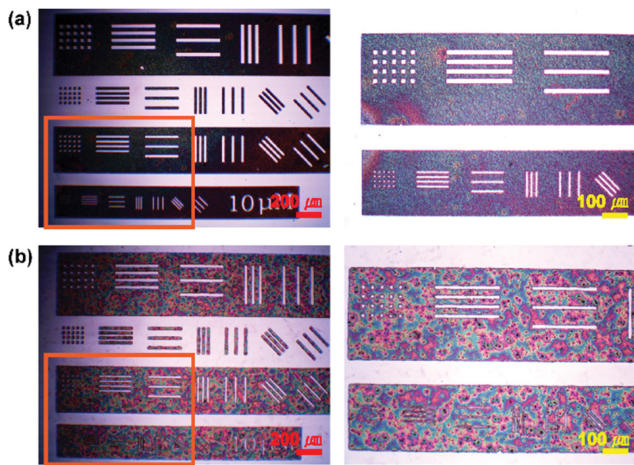


Figure 5. Optical images of photo-patterned P(FDMA-*r*-GMA)/BTO-PFDMA nanocomposite films. Photo-patterning was carried out using (a) ball-milled dispersion; (b) ultra-sonicated dispersion. The regions marked with boxes are magnified.

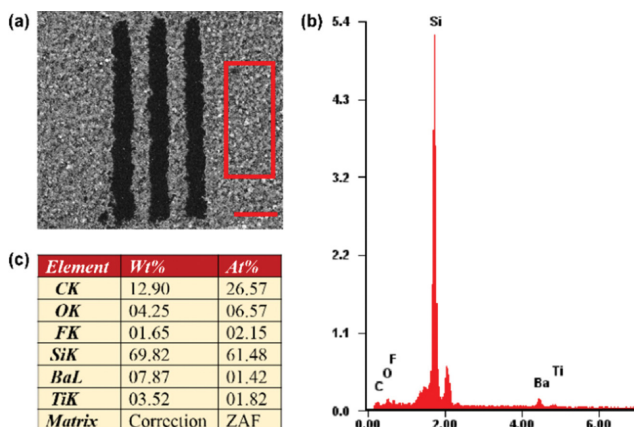


Figure 6. (a) Scanning electron micrograph of the photo-patterned nanocomposite film (scale bar is 20 μ m). (b) Energy dispersive X-ray (EDS) spectrum taken from the region marked in red box; (c) summary table of contained elements.

결론

본 논문에서는 재료친화적, 환경친화적인 고분소계 용제 내에서 분산이 가능하여 용액공정을 통해 적층구조의 소자 제작에 적용할 수 있는 고분소화 고분자-무기 나노복합재료의 합성 연구를 소개하였다. 고분소계 용제에 대해 매우 낮은 화학적 상용성을 가지는 무기 입자를 분산시키기 위해, 말단에 NHS ester가 포함된 고분소화 고분자인 PFDMA-NHS를 제조한 후 이를 아민기가 도입된 BaTiO₃ 나노 입자 표면에 결합시켰다. FTIR, TGA 및 TEM을 이용한 분석을 통해 대략 8 nm 두께의 PFDMA 겹질이 BaTiO₃ 입자 주변에 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 얻어진 BTO-PFDMA는 고분소

계 용제 내에서 어느 정도 안정적으로 분산되는 것이 관찰되었다. BTO-PFDMA를 고분소계 고분자 바인더인 P(FDMA-*r*-GMA) 및 광산발생제와 함께 고분소계 용제인 PF-7600에 분산시켜 포토패터닝이 가능한 분산액을 확보하였다. 이를 스펀코팅을 통해 박막으로 성형한 후 자외선 조사, 가열, 그리고 고분소계 용제를 이용한 현상과정을 진행하여 10 μ m 정도의 패턴 박막도 형성할 수 있음을 확인하였다. 본 연구를 통해 화학적 침해성이 제한적인 고분소계 용제를 이용하여 무기 나노재료를 포함한 다양한 소재의 포토 패터닝이 가능함을 검증할 수 있었다.

감사의 글: 김미선, 김영태 두 저자는 본 연구에서 실험 및 문헌 작성에 동일하게 기여하였습니다. 본 연구는 인하대학교 WCSL(World Class Smart Lab, 과제번호 55052) 연구지원 사업에 의하여 진행되었습니다.

참고 문헌

- C. Ingrosso, A. Panniello, R. Comparelli, M. L. Curri, and M. Striccoli, *Materials*, **3**, 1316 (2010).
- S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 1232 (2013).
- R. Schroeder, L. A. Majewski, and M. Grell, *Adv. Mater.*, **17**, 1535 (2005).
- N. Guo, S. A. DiBenedetto, D. K. Kwon, L. Wang, M. T. Russell, M. T. Lanagan, A. Facchetti, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 766 (2007).
- J. J. Li, J. Claude, L. E. Norena-Franco, S. Il Seok, and Q. Wang, *Chem. Mater.*, **20**, 6304 (2008).
- H. M. Jung, J. H. Kang, S. Y. Yang, J. C. Won, and Y. S. Kim, *Chem. Mater.*, **22**, 450 (2010).
- H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim, M. L. J. Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, *Polymer*, **52**, 1837 (2011).
- A. Sugawara-Narutaki, *Polym. J.*, **45**, 269 (2013).
- L. L. Beecroft and C. K. Ober, *Chem. Mater.*, **9**, 1302 (1997).
- A. N. Cao, Z. Liu, S. S. Chu, M. H. Wu, Z. M. Ye, Z. W. Cai, Y. L. Chang, S. F. Wang, Q. H. Gong, and Y. F. Liu, *Adv. Mater.*, **22**, 103 (2010).
- J. Marques-Hueso, R. Abargues, J. L. Valdes, and J. P. Martinez-Pastor, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7436 (2010).
- S. Jiguet, A. Bertsch, M. Judelewicz, H. Hofmann, and P. Renaud, *Microelectron. Eng.*, **83**, 1966 (2006).
- J. D. Cho, H. T. Ju, Y. S. Park, and J. W. Hong, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 1155 (2006).
- J. W. Xu and C. P. Wong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1523 (2007).
- E. Yilmaz, G. Ertas, E. Bengu, and S. Suzer, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 18401 (2010).
- B. B. Jiang, X. C. Pang, B. Li, and Z. Q. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11760 (2015).

17. P. Kim, N. M. Doss, J. P. Tillotson, P. J. Hotchkiss, M. J. Pan, S. R. Marder, J. Y. Li, J. P. Calame, and J. W. Perry, *ACS Nano*, **3**, 2581 (2009).
18. K. Yang, X. Y. Huang, Y. H. Huang, L. Y. Xie, and P. K. Jiang, *Chem. Mater.*, **25**, 2327 (2013).
19. L. Y. Xie, X. Y. Huang, Y. H. Huang, K. Yang, and P. K. Jiang, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 22525 (2013).
20. K. Yang, X. Y. Huang, L. Y. Xie, C. Wu, P. K. Jiang, and T. Tanaka, *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 1921 (2012).
21. S. A. Paniagua, Y. Kim, K. Henry, R. Kumar, J. W. Perry, and S. R. Marder, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 3477 (2014).
22. K. Yang, X. Y. Huang, M. Zhu, L. Y. Xie, T. Tanaka, and P. K. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 1812 (2014).
23. M. Zhu, X. Y. Huang, K. Yang, X. Zhai, J. Zhang, J. L. He, and P. K. Jiang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 19644 (2014).
24. Z. F. Huang, C. K. Fu, S. Q. Wang, B. Yang, X. Wang, Q. S. Zhang, J. Y. Yuan, L. Tao, and Y. Wei, *Macromol. Chem. Phys.*, **216**, 1483 (2015).
25. X. Y. Huang and P. K. Jiang, *Adv. Mater.*, **27**, 546 (2015).
26. H. Kim, S. H. Jo, J. H. Jee, W. Han, Y. Kim, H. H. Park, H. J. Jin, B. Yoo, and J. K. Lee, *New J. Chem.*, **39**, 836 (2015).
27. M. Park, S. H. Jung, J. Lim, D. Y. Kim, H. J. Kim, S. Lee, H. Jung, S. Lee, C. Lee, and J. K. Lee, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 2759 (2015).
28. Y. Kim, K. H. Kim, A. Lee, M.-S. Kim, B. Yoo, and J.-K. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 5510 (2017).
29. Y. Mao, N. M. Felix, P. T. Nguyen, C. K. Ober, and K. K. Gleason, *Chem. Vap. Deposition*, **12**, 259 (2006).
30. G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, and S. H. Thang, *Polymer*, **46**, 8458 (2005).
31. X. Q. Zhang, J. G. Li, W. Li, and A. Zhang, *Biomacromolecules*, **8**, 3557 (2007).
32. S. J. Chang, W. S. Liao, C. J. Ciou, J. T. Lee, and C. C. Li, *J. Colloid Interface Sci.*, **329**, 300 (2009).
33. J. Son, S. G. Chae, W.-W. Park, A. Lee, H.-R. Kim, B. J. Jung, and J.-K. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 5806 (2017).