(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년02월06일
(11) 등록번호 10-1490405
(24) 등록일자 2015년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B82B 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0116608
(22) 출원일자 2012년10월19일
심사청구일자 2013년10월31일
(65) 공개번호 10-2014-0050330
(43) 공개일자 2014년04월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110097027 A
JP2012051060 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
한양대학교 산학협력단
서울 성동구 왕십리로 222, 내 (행당동, 한양대학교)
(72) 발명자
한양규
서울 노원구 노원로 62, 309동 301호 (공릉동, 공릉효성화운트빌)
이제권
서울 마포구 연남로 30, 106동 401호 (연남동, 코오롱하늘채아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 정명주

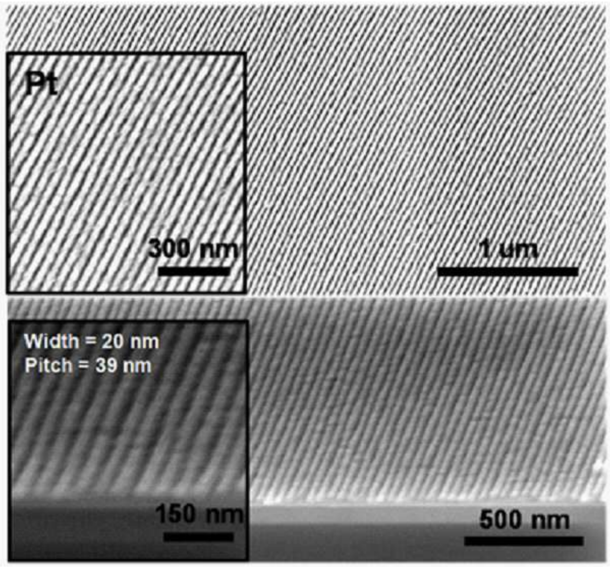
(54) 발명의 명칭 **금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 금속 나노구조체의 형성 방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 보다 단순화된 방법으로 다양한 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 원하는 형태로 형성할 수 있는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1b



상기 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법은 기재 상에, 소정의 하드세그먼트와, 폴리(메타)아크릴레이트계, 폴리알킬렌 옥사이드계, 폴리비닐피리딘계, 폴리스티렌계, 폴리디엔계 및 폴리락톤계로 이루어진 군에서 선택된 고분자 반복단위를 1종 이상 포함한 소프트세그먼트를 포함하는 블록공중합체의 박막을 형성하는 단계; 블록공중합체의 박막에서, 상기 하드세그먼트 및 소프트세그먼트를 라멜라 형태 또는 실린더 형태로 배향시키는 단계; 소프트세그먼트를 선택적으로 제거하는 단계; 하드세그먼트 상에 금속 전구체를 흡착시키는 단계; 및 하드세그먼트를 제거하는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

이현진

대전 유성구 엑스포로 448, 205동 1507호 (전민동, 엑스포아파트)

김노마

대전 유성구 배울2로 61, 1009동 104호 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

윤성수

대전 유성구 엑스포로 448, 304동 1404호 (전민동, 엑스포아파트)

신은지

대전 유성구 배울1로 35, 410동 1302호 (관평동, 쌍용스윗닷홈)

특허청구의 범위

청구항 1

기재 상에, 하기 화학식 1의 반복단위를 포함한 하드세그먼트와, 폴리(메타)아크릴레이트계 반복단위, 폴리알킬렌 옥사이드계 반복단위, 폴리비닐피리딘계 반복단위, 폴리스티렌계 반복단위, 폴리디엔계 반복단위 및 폴리락톤계 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 고분자 반복단위를 1종 이상 포함한 소프트세그먼트를 포함하는 블록공중합체의 박막을 형성하는 단계;

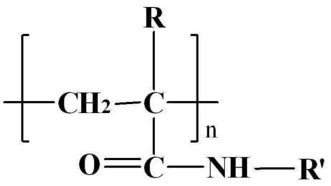
블록공중합체의 박막에서, 상기 하드세그먼트 및 소프트세그먼트를 라멜라 형태 또는 실린더 형태로 배향시키는 단계;

소프트세그먼트를 선택적으로 제거하는 단계;

하드세그먼트 상에 금속 전구체를 흡착시키는 단계; 및

하드세그먼트를 제거하는 단계를 포함하는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬인 금속 나노구조체의 형성 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, n은 5 내지 600의 정수이고, R은 수소 또는 메틸이고, R'는 X, $-Y-NHC(=O)-X$, $-X-Y-C(=O)NH-X$, $-X-Y-C(=O)NH-Y-C(=O)NH-X$ 또는 $-X-Y-C(=O)NH-Y-C(=O)NH-Y-C(=O)NH-X$ 이고, X는 -Z-R"이고, Y는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, Z는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌이고, R"은 탄소수 10 내지 20의 선형 또는 분지형 탄화수소, 또는 탄소수 10 내지 20의 선형 또는 분지형 퍼플루오로하이드로카본(perfluorohydrocarbon)이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 블록공중합체는 10 내지 90중량%의 하드세그먼트와, 90 내지 10중량%의 소프트세그먼트를 포함하는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 블록공중합체는 결정성 하드세그먼트를 포함하는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 5 내지 50 nm의 선폭을 갖는 복수의 금속 나노와이어를 5 내지 100 nm의 간격으로 형성하는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 5 내지 70 nm의 직경을 갖는 복수의 금속 나노메쉬를 5 내지 100 nm의 간격으로 형성하는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 배향 단계는 상기 블록공중합체의 박막을 용매숙성시키거나, 하드세그먼트의 융점 및 소프트세그먼트의 유리 전이 온도 이상에서 열처리하는 단계를 포함하는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 배향 단계에 의해, 상기 하드세그먼트와 소프트세그먼트가 기재에 수직한 라멜라 형태 또는 실린더 형태로 배열되되, 상기 실린더는 기재의 평면 방향으로 사각 모양 또는 육각 벌집 모양으로 배열되는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 배향 단계 후에, 하드세그먼트에 선택적으로 흡착 가능한 물질을 상기 박막 상에 흡착시키는 단계를 더 포함하는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 소프트세그먼트의 선택적 제거 단계는 블록공중합체 박막에 자외선을 조사하는 단계를 포함하는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 금속 전구체는 중성의 금속염의 수용액 형태로 사용되는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 금속 전구체는 Pt, Pd, Co, Fe, Ni, Au, Ti, Cu, Ta, W 및 Ag로 이루어진 군에서 선택된 금속의 양이온으로부터 제조된 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 중성의 금속염은 Na_2PtCl_4, Na_2PdCl_4, $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Co(CN)_6$, $KAg(CN)_2$, $CuCl_2 \cdot 6H_2O$ 또는 $HAuCl_4$을 포함하는 금속 나노구조체의 형성 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 하드세그먼트의 제거 단계는 산소 플라즈마로 처리하는 단계를 포함하는 금속 나노구조체의 형성 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 보다 단순화된 방법으로 다양한 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 원하는 형태로 형성할 수 있는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 나노 과학기술이 급격히 발전함에 따라 1차원 금속 나노와이어 구조와 같은 형태의 무기 나노 구조 등은 광학장치, 광학 waveguide, 바이오 센서 또는 자기저장매체와 같은 분야에 널리 적용 가능한 것으로 각광을 받아왔다. 일반적으로 이러한 나노와이어는 vapor-liquid-solid (VLS) 성장 방법을 이용하여 직접 합성 가능한 것으로 알려져 있다. 이 방법은 사용되는 촉매 물질의 종류와 촉매 방울의 크기에 따라서 합성되는 나노와이어의 성장 속도를 예측할 수 있다. 하지만, 이러한 VLS 방법은 합성 가능한 나노와이어의 스케일(길이 또는 너비 등), 성질 또는 조성 등에 제약이 있고, 정확한 위치에 나노와이어를 성장시키기 어렵다는 단점이 있다. 따라서 나노와이어의 스케일, 성질 또는 조성 등을 용이하게 조절하여 얻을 수 있는 방법이 계속적으로 요구되어 왔다.

[0003] 한편, 블록공중합체의 자기조립 과정을 통한 나노 구조의 형성은 공정이 단순하여 저비용으로 가능하며, 물질의 화학구조가 현재 사용되는 포토레지스트와 유사하기 때문에 반도체 생산공정에 쉽게 적용할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 블록공중합체는 서로 다른 화학적 구조를 가지는 고분자 블록들이 공유결합을 통하여 연결된 중합체로서, 블록공중합체를 이루는 블록간의 조성과 사슬의 길이, 상호인력계수(Flory-Huggins interaction parameter) 등에 따라, 구(sphere), 실린더(cylinder) 또는 라멜라(lamellae)와 같은 기본적인 구조부터 자이로이드(gyroid)나 HPL(hexagonal perforated lamellae) 구조와 같은 복잡한 3차원 구조에 이르기까지 다양한 나노 구조의 형성이 가능하다. 또한, 상기 블록공중합체의 화학적 구조, 블록의 조성 비율, 또는 분자량 등에 따라 나노 구조의 크기를 5에서 50 nm까지 임의로 조절할 수 있으며, 비파괴적 공정을 적용할 수 있을 뿐만 아니라, 나노 구조를 고밀도로 배열하는데 필요한 주형(template)의 제작도 쉽기 때문에, 나노 구조를 형성하기 위한 차세대 기술로서 많은 관심을 받고 있다.

[0004] 이에 블록공중합체의 나노 구조를 주형 혹은, 반응기로 이용하여 다양한 금속 나노와이어(nanowire), 나노메쉬(nanomesh), 또는 나노링(nanoring) 등을 제조하기 위한 기초 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 일 예로서, Buriak 그룹에서는 polystyrene-b-poly(2-vinylpyridine) (PS-b-P2VP) 블록공중합체의 원통형 나노구조를 수백 나노미터 이상 너비의 토포그래픽(topographic) 패턴 내에 규칙적으로 정렬시킨 후, 이를 이용하여 금속 나노와이어를 형성하는 방법을 제안한 바 있다. 이러한 방법에서는, 위와 같이 정렬된 원통형의 내부에 존재하는 P2VP 블록을 산 처리하여 양전하를 띠게 하고, 정전기적 인력을 통해 음전하를 띄는 염화금속 이온을 원통형 내부에 흡착시킨 후, 플라즈마 공정을 통해 블록공중합체만을 선택적으로 제거함으로서, 일정한 간격으로 배열된 금속 나노와이어를 실리콘 기질 표면에 선택적으로 형성하였다 [*Nature Nanotechnology* 2007, *2*, 464; *Acs Nano* 2008, *2*, 489]. 한편, Ross 그룹에서는 용매 숙성을 통하여 수평 배향된 poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane) (PS-*b*-PDMS) 실린더를 형성하고, 이를 주형으로 이용해 반응성 이온 식각을 진행함으로서 다양한 금속(Ti, W, Pt, Co, Ni, Ta, Au, Al) 나노와이어를 구현하였다 [*Nano Lett*. 2010, *10*, 3722].

[0005] 또한, 상기 PS-*b*-PDMS 블록공중합체로부터 형성된 구(sphere) 모양의 나노 구조를 주형으로 사용하고 역 패턴 전사(reverse pattern transfer) 공정을 진행함으로서, 다양한 금속의 나노메쉬를 형성하는 방법 역시 제안된 바 있다 [*Small* 2009, *5*, 1654]. 이외에, Russell 그룹에서는 기판에 수직 배향된 poly(styrene-*b*-4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) 박막을 용매 숙성을 통해 형성하고, 표면 재구성(surface reconstruction)을 이용하여 다공성 나노구조를 만든 다음, 나노 스케일의 다공성 나노구조에 금을 증착시킨 후 열처리하여 금 나노링 등을 형성한 바도 있다 [*Nano Lett*. 2008, *6*, 1667].

[0006] 그러나, 블록공중합체로부터 나노와이어 또는 나노메쉬를 형성하는 상술한 종래의 방법에서는, 블록공중합체 상에 금속 전구체를 흡착시키기 위해 주로 산성 수용액을 사용하였다. 이로 인해, 흡착 가능한 금속 전구체의 종류 및 적용 가능한 금속의 종류에 한계가 있었으며, 예를 들어, 은(Ag)의 나노와이어 또는 나노메쉬 등은 형성이 불가능 하였다. 더구나, 금속 전구체의 흡착 공정 이전에 별도의 표면 처리, 중간층 코팅 또는 금속 증착 등

의 화학적 또는 물리적 처리 공정의 진행이 필요하였기 때문에, 전체적인 나노와이어 또는 나노메쉬 등의 형성 공정이 복잡해지는 단점 또한 존재하였다.

발명의 내용

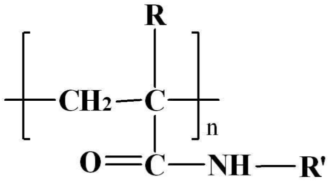
해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 보다 단순화된 방법으로 다양한 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 원하는 형태로 형성할 수 있는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법을 제공하는 것이다.

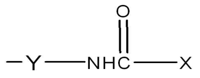
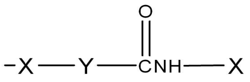
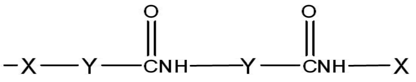
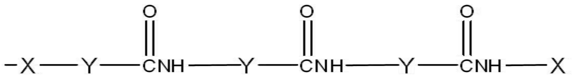
과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 기재 상에, 하기 화학식 1의 반복단위를 포함한 하드세그먼트와, 폴리(메타)아크릴레이트계 반복단위, 폴리알킬렌 옥사이드계 반복단위, 폴리비닐피리딘계 반복단위, 폴리스티렌계 반복단위, 폴리디엔계 반복단위 및 폴리락톤계 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 고분자 반복단위를 1종 이상 포함한 소프트세그먼트를 포함하는 블록공중합체의 박막을 형성하는 단계; 블록공중합체의 박막에서, 상기 하드세그먼트 및 소프트세그먼트를 라멜라 형태 또는 실린더 형태로 배향시키는 단계; 소프트세그먼트를 선택적으로 제거하는 단계; 하드세그먼트 상에 금속 전구체를 흡착시키는 단계; 및 하드세그먼트를 제거하는 단계를 포함하는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법을 제공한다:

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서, n은 5 내지 600의 정수이고, R은 수소 또는 메틸이고, R'는 X, , ,  또는  이고, X는 -Z-R"이고, Y는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이고, Z는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌이고, R"은 탄소수 10 내지 20의 선형 또는 분지형 탄화수소, 또는 탄소수 10 내지 20의 선형 또는 분지형 퍼플루오로하이드로카본(perfluorohydrocarbon)이다.

[0012] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법 등에 대해 상세히 설명하기로 한다.

[0013] 발명의 일 구현예에 따르면, 기재 상에, 상기 화학식 1의 반복단위를 포함한 하드세그먼트와, 폴리(메타)아크릴레이트계 반복단위, 폴리알킬렌 옥사이드계 반복단위, 폴리비닐피리딘계 반복단위, 폴리스티렌계 반복단위, 폴리디엔계 반복단위 및 폴리락톤계 반복단위로 이루어진 군에서 선택된 고분자 반복단위를 1종 이상 포함한 소프트세그먼트를 포함하는 블록공중합체의 박막을 형성하는 단계; 블록공중합체의 박막에서, 상기 하드세그먼트 및 소프트세그먼트를 라멜라 형태 또는 실린더 형태로 배향시키는 단계; 소프트세그먼트를 선택적으로 제거하는 단계; 하드세그먼트 상에 금속 전구체를 흡착시키는 단계; 및 하드세그먼트를 제거하는 단계를 포함하는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법이 제공된다.

[0014] 본 발명자들은 소정의 (메타)아크릴레이트계 단량체 및 아크릴아미드계 단량체를 리빙라디칼 중합법으로 알려진

RAFT 중합법 등을 통해 순차 중합하는 방법으로 신규의 블록공중합체를 합성하고 그 특성을 밝혀내어 한국 특허 출원 제 2012-0027392 호로 특허 출원한 바 있다.

[0015] 그런데, 본 발명자들의 계속적인 실험 결과, 이러한 신규 블록공중합체의 박막을 이용한 블록공중합체 리소그라피를 통해, 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬 등을 원하는 형태로서 매우 단순화된 방법으로 형성할 수 있음이 확인되었다. 또, 신규 블록공중합체의 구조에서, 소프트세그먼트가 폴리알킬렌 옥사이드계 반복단위, 폴리비닐피리딘계 반복단위, 폴리스티렌계 반복단위, 폴리디엔계 반복단위 또는 폴리락톤계 반복단위로 되더라도, 상기 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 용이하게 형성할 수 있다.

[0016] 보다 구체적으로, 일 구현예에 따르면, 상기 블록공중합체의 박막에서 용매숙성법 또는 열처리법 등을 적용하여 각 세그먼트를 라멜라 형태 또는 실린더 형태로 배향시킨 후, 소프트세그먼트를 선택적으로 제거하고, 잔류하는 하드세그먼트에 금속 전구체를 흡착시키고, 상기 하드세그먼트를 제거하는 간단한 방법으로 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 형성할 수 있다. 이때, 상기 블록공중합체 중의 각 세그먼트의 분자량, 각 세그먼트의 함량 범위 또는 상기 배향 조건 등을 조절하여, 각 세그먼트가 배향된 라멜라 형태 또는 실린더 형태 등의 구체적인 형태나 스케일을 원하는 형태로 용이하게 제어할 수 있으며, 이로부터 원하는 형태나 스케일을 갖는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 형성할 수 있게 된다.

[0017] 더구나, 일 구현예의 형성 방법에서는, 상기 금속 전구체의 흡착 공정 이전에, 블록공중합체 박막의 별도의 표면 처리, 중간층 코팅 또는 금속 증착 등의 추가적인 화학적 또는 물리적 처리 공정을 진행할 필요 없이, 상기 하드세그먼트에 금속 전구체를 흡착시킨 후 이러한 하드세그먼트를 제거하는 공정만으로 상기 금속 나노 와이어 또는 금속 나노메쉬를 보다 단순화된 공정으로 형성할 수 있음이 확인되었다.

[0018] 부가하여, 일 구현예의 형성 방법에서는, 화학식 1의 반복단위 등을 포함하는 특정한 블록공중합체의 사용으로 인해, 상기 금속 전구체로서 기존에 주로 사용하던 산성의 수용액 대신 중성의 금속염 수용액을 사용할 수 있다. 따라서, 일 구현예의 형성 방법에 적용 가능한 금속 전구체 및 금속 성분의 종류가 보다 다양화될 수 있고, 특히, 기존의 블록공중합체를 이용한 방법으로는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 형성이 불가능 한 은(Ag)에 대해서도, 은(Ag) 전구체를 적절히 사용하여 이의 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 형성할 수 있게 된다.

[0019] 결국, 일 구현예의 형성 방법에 따르면, 보다 단순화된 방법으로 다양한 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 원하는 형태로 형성하고, 이를 광학장치, 바이오 센서, 자기저장매체 또는 차세대 소자나 전극 등에 바람직하게 적용할 수 있다.

[0020] 상술한 바와 같이, 상기 블록공중합체를 이용해 각 세그먼트가 라멜라 형태 또는 실린더 형태로 배향된 고분자 박막을 형성하고, 이로부터 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 형성할 수 있는 것은 하드세그먼트를 이루는 화학식 1의 아크릴아미드계 중합체 블록의 자기조립 거동과, 소프트세그먼트와의 미세상분리 현상에 의해 기인한 것으로 보인다. 이러한 기술적 원인을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0021] 상기 하드세그먼트를 이루는 중합체 블록(즉, 화학식 1의 반복단위)은 후술하는 소정의 아크릴아미드계 단량체를 중합하여 얻어질 수 있다. 그런데, 이러한 아크릴아미드계 단량체는 자기조립을 할 수 있는 비극성의 지방족 탄화수소(탄소수 10 이상)와, π-π 오비탈들의 상호작용을 일으키는 아릴렌 그룹과, 분자 내 또는 분자 간 수소결합을 야기할 수 있는 아미드 그룹이 도입된 화학 구조를 갖는 것이다. 이러한 지방족 장쇄 탄화수소의 자기조립 거동과, 아릴렌 그룹들의 π-π 상호작용과, 아미드 그룹들의 수소결합(intramolecular hydrogen bonding) 등을 통해, 상기 단량체는 고체 상태에서 규칙적인 입체구조를 형성할 수 있다.

[0022] 따라서, 이러한 단량체를 중합하면, 상기 단량체 분자들이 잘 배향된 상태에서 중합반응이 일어나며, 이로 인해, 상기 고분자 사슬 내에서 각 단량체 분자들이 규칙적으로 배열될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중합반응을 통해 잘 배향된 단량체 분자들이 결합하여 한 개의 고분자 사슬 (예를 들어, 한 개의 고분자 빌딩블록)을 형성할 수 있으며, 이러한 고분자 빌딩블록들이 모여 규칙적으로 배열된 중합체를 형성할 수 있다. 그러므로, 이러한 중합체 내에서의 고분자 빌딩블록들의 규칙적 배열 상태로 인해, 상기 하드세그먼트의 중합체 블록(즉, 화학식 1의 반복단위)은 중합 후 균일한 크기를 갖는 다수의 공간을 정의하는 자기 조립 특성을 나타낼 수 있다.

[0023] 그런데, 상기 블록공중합체는 소정의 단량체에 대한 중합으로 소프트세그먼트를 이루는 중합체 블록을 형성한 상태에서, 상기 아크릴아미드계 단량체를 중합시켜 제조되는 것이다. 따라서, 상기 아크릴아미드계 단량체에 대한 중합을 진행하면, 상기 하드세그먼트 및 이를 이루는 단량체의 자기 조립 특성에 의해 다수의 공간이 정의되

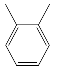
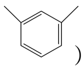
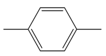
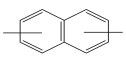
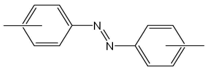
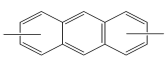
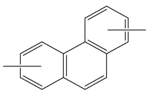
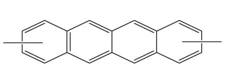
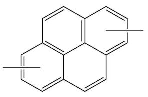
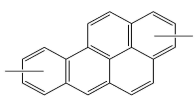
며, 소프트세그먼트 말단에 하드세그먼트의 중합체 블록이 규칙적, 자발적으로 배열되어 상술한 블록공중합체가 형성될 수 있다. 이러한 하드세그먼트 중합체 블록의 규칙적 배열은 결정성 하드세그먼트의 자기조립거동과, 양 세그먼트 간의 미세 상분리 현상에 기인한 것으로 보인다.

[0024] 그 결과, 상기 블록공중합체 및 이를 용매숙성법 또는 열처리법 등으로 처리한 박막에서는, 예를 들어, 상기 화학식 1의 반복단위를 포함한 하드세그먼트와, 이와 다른 특성을 갖는 소프트세그먼트가 상분리되어 실린더 형태 또는 라멜라 형태 등으로 규칙적으로 배열된 나노 구조 또는 나노 패턴이 발현될 수 있다. 또, 상기 용매숙성법 또는 열처리법 등의 처리 조건을 조절하거나, 상기 블록공중합체의 각 세그먼트의 분자량이나 함량 범위 등을 조절함에 따라, 상기 블록공중합체 및 이의 박막은 상기 실린더 형태가 사각 모양 (square array) 또는 육각 모양(hexagonal array) 등으로 규칙적으로 배열되거나, 상기 실린더 형태 또는 라멜라 형태가 원하는 형태 및 스케일로 제어된 나노 구조 또는 나노 패턴을 가질 수 있게 된다. 이러한 규칙적 나노 구조 또는 나노 패턴의 발현은 상기 블록공중합체의 박막에 대한 AFM(atomic force microscopy) 또는 SEM(scanning electron microscopy) 분석 등을 통해 확인할 수 있다.

[0025] 따라서, 이러한 나노 구조 또는 나노 패턴 등이 발현된 블록공중합체의 박막에서, 소프트세그먼트 등을 선택적으로 제거한 후, 나머지 잔류하는 하드세그먼트에 금속 전구체를 흡착시키고 나서, 이러한 하드세그먼트를 제거하면, 상기 하드세그먼트가 정의하는 실린더 형태 또는 라멜라 형태 등의 나노 구조에 따라 형성된 금속 성분에 의해, 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬가 원하는 형태나 스케일로 형성될 수 있다.

[0026] 또, 일 구현예의 형성 방법에 따르면, 소프트세그먼트를 제거하기 위한 공정 조건이나 처리 물질의 종류, 또는 소프트세그먼트가 제거된 박막 상의 금속 산화물 등의 물질 흡착 여부, 흡착되는 물질의 종류, 농도 또는 처리 시간 등에 조건을 조절함에 의해서도, 최종 얻고자 하는 나노와이어 또는 나노메쉬에 대응하는 형태 및 스케일을 갖는 라멜라 형태 또는 실린더 형태의 하드세그먼트 나노 구조를 용이하게 조절하여 형성할 수 있다. 따라서, 일 구현예의 형성 방법에 따르면, 이렇게 얻은 하드세그먼트의 나노 구조를 이용해, 최종 얻고자 하는 형태 및 스케일을 갖는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 보다 용이하게 제어하여 형성할 수 있다.

[0027] 한편, 이하에서는 상술한 발명의 일 구현예에 따른 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 보다 구체적으로, 먼저, 일 구현예의 방법에서 사용된 블록공중합체에 관해 설명하고, 이를 사용한 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형성 방법에 대해 각 공정 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

[0028] 일 구현예의 방법에서 사용되는 블록공중합체는 화학식 1의 반복단위를 포함한 하드세그먼트를 포함한다. 이러한 화학식 1의 반복단위에서, 상기 Z는 탄소수 6 내지 20인 임의의 아릴렌으로 될 수 있는데, 이러한 아릴렌의 예로는 오르소페닐렌(ortho-phenylene, ), 메타페닐렌(meta-phenylene, ), 파라페닐렌(para-phenylene, ), 나프탈렌(naphthalene, ), 아조벤젠(azobenzene, ), 안트라센(anthracene, ), 페난스렌(phenanthrene, ), 테트라센(tetracene, ), 파이렌(pyrene, ) 또는 벤조파이렌(benzopyrene, ) 등을 들 수 있다.

[0029] 또한, 상기 R"는 Z에 포함된 방향족 고리의 오르소, 메타 또는 파라 위치에 치환되어 있는 선형 또는 분지형의 지방족 탄화수소로 될 수 있으며, 이러한 탄화수소는 탄소수 10 이상, 보다 구체적으로 탄소수 10 내지 20의 긴 사슬 길이를 가질 수 있다. 또, 상기 R"의 탄화수소는 불소로 치환될 수 있고, R"는 탄소수 10 내지 20의 선형 또는 분지형 퍼플루오로하이드로카본(perfluorohydrocarbon)으로 될 수도 있다.

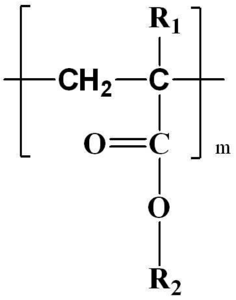
[0030] 상기 화학식 1의 반복단위 및 후술하는 화학식 4의 단량체가 이러한 장쇄 탄화수소 및 아릴렌을 가짐에 따라, 상기 하드세그먼트나 단량체의 자기 조립 특성 등이 두드러지게 나타날 수 있고, 그 결과 미세 상분리 현상에 의해 결정성 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가 사각 모양 또는 육각 모양 등으로 규칙적으로 배열된 실린더 형

태 또는 라멜라 형태의 나노 구조를 형성할 수 있다.

[0031] 그리고, 상기 하드세그먼트는 화학식 1에 속하는 반복단위의 1종만을 포함할 수도 있지만, 화학식 1의 범주에 속하는 2종 이상의 반복단위를 포함하여, 공중합체 형태의 반복단위를 포함할 수도 있다.

[0032] 또한, 상기 일 구현예의 방법에서 사용되는 블록공중합체는 상술한 하드세그먼트와 함께 소프트세그먼트를 포함하는데, 이러한 소프트세그먼트는 하기 화학식 2의 폴리(메타)아크릴레이트계 반복단위, 폴리알킬렌 옥사이드계 반복단위, 폴리비닐피리딘계 반복단위, 폴리스티렌계 반복단위, 폴리디엔계 반복단위 또는 폴리락톤계 반복단위를 포함할 수 있다.

[0033] [화학식 2]



[0034]

[0035] 상기 화학식 2에서, m은 30 내지 1000의 정수이고, R_1은 수소 또는 메틸이고, R_2는 탄소수 1 내지 20의 알킬이다.

[0036] 이러한 소프트세그먼트의 각 고분자 반복단위는, 각 고분자를 형성하기 위한 통상적인 단량체로부터 유래한 것으로 될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리(메타)아크릴레이트계 반복단위는 C_1~C_{10} 알킬(메타)아크릴레이트계 단량체로부터 유래한 폴리[C_1~C_{10} 알킬(메타)아크릴레이트] 반복단위로 될 수 있고, 구체적인 예로서 메틸아크릴레이트(methyl acrylate; MA), 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate; MMA), 에틸아크릴레이트(ethyl acrylate; EA), 에틸메타크릴레이트(ethyl methacrylate; EMA) 또는 n-옥틸아크릴레이트(n-octyl acrylate; OA) 등에서 유래한 것으로 될 수 있다. 또, 상기 폴리알킬렌 옥사이드계 반복단위는 알킬렌 옥사이드계 단량체로부터 유래할 수 있고, 구체적인 예로서 에틸렌 옥사이드에서 유래한 폴리에틸렌 옥사이드 반복단위로 될 수 있다. 그리고, 폴리비닐피리딘계 반복단위는 비닐피리딘계 단량체로부터 유래할 수 있고, 구체적인 예로서 2-비닐피리딘 또는 4-비닐피리딘에서 유래한 폴리(2-비닐피리딘) 반복단위 또는 폴리(4-비닐피리딘) 반복단위로 될 수 있다. 또, 폴리스티렌계 반복단위는 치환 또는 비치환된 스티렌 등의 단량체에서 유래할 수 있고, 폴리디엔계 반복단위는 공액 디엔계 단량체 등으로부터 유래할 수 있다. 이러한 폴리디엔계 반복단위의 예로는, 부타디엔 또는 이소프렌에서 유래한 폴리부타디엔 반복단위 또는 폴리이소프렌 반복단위로 될 수 있다. 그리고, 폴리락톤계 반복단위는 폴리락타이드 반복단위 또는 폴리엡실론카프로락톤 반복단위 등의 고분자 반복단위로 될 수 있고, 예를 들어, 락타이드(유산) 또는 엡실론카프로락톤 등의 단량체로부터 유래할 수 있다.

[0037] 그리고, 이러한 소프트세그먼트는 단일한 단량체에서 유래한 1종의 반복단위만을 포함할 수도 있지만, 2종 이상의 단량체에서 유래한 공중합체 형태의 반복단위, 즉, 2종 이상의 반복단위를 포함할 수도 있다.

[0038] 또한, 상기 블록공중합체는 약 5,000 내지 200,000의 수평균분자량, 혹은 약 10,000 내지 100,000의 수평균분자량을 가질 수 있다. 또, 상기 블록공중합체 중에서 하드세그먼트는 약 10 내지 90중량%, 혹은 약 20 내지 80중량%로 포함될 수 있고, 소프트세그먼트는 약 90 내지 10중량%, 혹은 약 80 내지 20중량%로 포함될 수 있다.

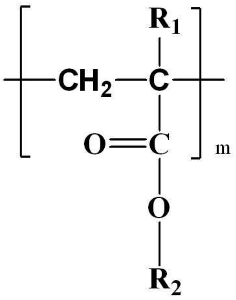
[0039] 상기 블록공중합체가 이러한 분자량 특성 및 각 세그먼트의 함량 범위를 충족함에 따라, 상기 블록공중합체를 용매숙성법 또는 열처리법 등으로 처리하여 규칙적인 실린더 형태 또는 라멜라 형태의 나노 구조가 발현된 블록공중합체의 박막을 적절히 형성할 수 있다. 또, 상기 블록공중합체의 분자량 및/또는 각 세그먼트의 분자량이나 함량 범위를 조절함에 따라, 상기 나노 구조의 구체적인 형태나 스케일을 용이하게 제어할 수 있고, 이로부터 최종 얻고자 하는 구체적 형태 및 스케일을 갖는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 용이하게 제어하여 얻을 수 있다.

[0040] 그리고, 상기 하드세그먼트 및 이를 포함하는 블록공중합체는 약 200 내지 300℃의 융점(T_m), 혹은 약 220 내지 280℃의 융점을 가질 수 있다. 또한, 상기 소프트세그먼트는 약 40 내지 130℃의 유리 전이 온도(Tg), 혹은 약 95 내지 120℃의 유리 전이 온도를 가질 수 있다. 상기 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가 이러한 범위의 융점 및 유리 전이 온도 범위를 가짐에 따라, 규칙적인 실린더 형태 또는 라멜라 형태의 나노 구조가 발현된 블록공중합체의 박막을 보다 바람직하게 형성할 수 있다.

[0041] 한편, 상술한 블록공중합체는 상술한 소정의 단량체를 중합하여 소프트세그먼트에 대응하는 중합체를 얻은 후, 이의 존재 하에, 화학식 4의 단량체를 1종 이상 포함하는 반응물을 RAFT 중합하는 단계를 포함하는 제조 방법으로 제조될 수 있다. 다만, 상기 소프트세그먼트에 대응하는 중합체를 얻는 방법 및 조건은 당업자에게 통상적인 방법 및 조건에 따를 수 있으므로, 이하에서는 상기 소프트세그먼트가 폴리(메타)아크릴레이트계 반복단위를 포함하는 경우를 주된 예로 들어 설명하기로 한다.

[0042] 이러한 제조 방법의 일 실시예에 따르면, 라디칼 개시제 및 RAFT 시약의 존재 하에, 화학식 3의 (메타)아크릴레이트계 단량체를 1종 이상 포함하는 반응물을 RAFT 중합하여 화학식 2의 반복단위를 갖는 중합 생성물을 형성하는 단계; 및 상기 중합 생성물의 존재 하에, 화학식 4의 단량체를 1종 이상 포함하는 반응물을 RAFT 중합하는 단계를 포함하는 제조 방법으로 상기 블록공중합체가 제조될 수 있다:

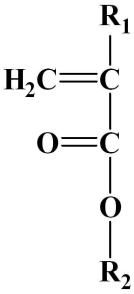
[0043] [화학식 2]



[0044]

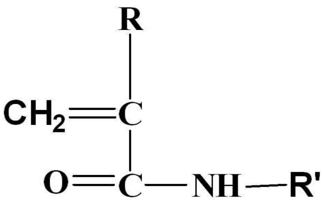
[0045] 상기 화학식 2에서, m은 30 내지 1000의 정수이고, R_1은 수소 또는 메틸이고, R_2는 탄소수 1 내지 20의 알킬이다.

[0046] [화학식 3]



[0047]

[0048] [화학식 4]



[0049]

[0050] 상기 화학식 3 및 4에서, R_1, R_2, R 및 R'는 화학식 1 및 2에서 정의된 바와 같다.

[0051] 이와 같이, 소정의 단량체를 중합하여 소프트세그먼트를 이루는 중합체 블록을 형성하고, 이의 존재 하에 화학식 4의 아크릴아미드계 단량체를 RAFT 중합하여 하드세그먼트를 이루는 중합체 블록을 형성함에 따라, 일 구현예의 방법에서 사용되는 블록공중합체가 쉽게 제조될 수 있다. 즉, 상기 첫 번째 중합 단계를 진행하면, 상기 화학식 3의 단량체의 중합체와 같이 소프트세그먼트에 대응하는 중합체가 형성된다. 이 중합체의 말단에 결합된 chain transferring group에 의해 중합이 일어날 수 있으므로, 이러한 중합체를 일종의 거대개시제(macroinitiator)로 사용하여 화학식 4의 단량체에 대한 RAFT 중합을 진행하면, 상기 거대개시제의 말단으로부터 화학식 4의 단량체가 중합될 수 있다. 그 결과, 상술한 하드세그먼트 및 소프트세그먼트를 포함하는 블록공중합체가 제조될 수 있는 것이다.

[0052] 이렇게 제조된 블록공중합체 및 이를 포함하는 박막은 블록공중합체의 자기 조립 특성 등으로 인해, 하드세그먼트 및 소프트세그먼트가 상분리되어 실린더 형태 또는 라멜라 형태 등으로 규칙적으로 배열된 특성을 나타낼 수 있다. 따라서, 이러한 블록공중합체를 이용해, 상기 실린더 형태가 사각 모양 또는 육각 모양 등으로 규칙적으로 배열되거나, 라멜라 형태로 배열된 블록공중합체의 박막을 제조하고, 이를 이용해 일 구현예의 형성 방법에 따라 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 형성할 수 있다.

[0053] 상술한 블록공중합체의 제조 방법을 단계별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0054] 먼저, 상기 제조방법에서, 첫 번째 중합 단계에서 사용 가능한 단량체의 종류에 대해서는 이미 설명한 바가 있으므로, 이에 대한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.

[0055] 또한, 상기 화학식 4의 단량체로는 화학식 4의 구조를 충족하는 임의의 단량체를 사용할 수 있는데, 그 구체적인 예로는 파라도데실페닐아크릴아미드[N-(p-dodecyl)phenyl acrylamide, DOPAM], 파라테트라데실페닐아크릴아미드[N-(p-tetradecyl)phenyl acrylamide, TEPAM], 파라헥사데실페닐아크릴아미드[N-(p-hexadecyl)phenyl acrylamide, HEPAM), 파라도데실나프틸아크릴아미드[N-(p-dodecyl)naphthyl acrylamide, DONAM], 파라테트라데실나프틸아크릴아미드[N-(p-tetradecyl)naphthyl acrylamide, TENAM], 파라헥사데실나프틸아크릴아미드[N-(p-hexadecyl)naphthyl acrylamide, HENAM), 파라도데실아조벤젠닐아크릴아미드[N-(p-dodecyl)azobenzenyl acrylamide, DOAZAM], 파라테트라데실아조벤젠닐아크릴아미드[N-(p-tetradecyl)azobenzenyl acrylamide, TEAZAM], 파라헥사데실아조벤젠닐아크릴아미드[N-(p-hexadecyl)azobenzenyl acrylamide, HEAZAM], 또는 N-[4-(3-(5-(4-도데실-페닐카바모일)펜틸-카바모일)-프로필)페닐 아크릴아미드 {N-[4-(3-(5-(4-dodecyl-phenylcarbamoyl)pentyl-carbamoyl)-propyl)phenyl acrylamide, DOPPPAM) 등을 들 수 있으며, 이들 중에 선택된 2종 이상의 단량체를 사용할 수도 있다.

[0056] 이러한 단량체로는, 본 발명자들의 한국 특허 출원 제 2011-0087290 호(한국 특허 등록 제 1163659 호)에 기재된 것을 사용할 수 있다. 상기 화학식 4의 단량체 및 이의 제조 방법은 본 발명자들의 한국 특허 출원 제 2011-0087290 호(한국 특허 등록 제 1163659 호) 등에 당업자에게 자명하게 개시되어 있다.

[0057] 한편, 상기 블록공중합체의 제조 방법에서는, 화학식 4의 단량체를 중합하기 전에, 소프트세그먼트를 형성하기 위한 단량체를 중합할 수 있다. 예를 들어, 라디칼 개시제 및 RAFT 시약의 존재 하에, 화학식 3의 (메타)아크릴레이트계 단량체를 1종 이상 포함하는 반응물을 RAFT 중합할 수 있다. 그 결과, 화학식 3의 단량체가 중합된 (메타)아크릴레이트계 중합체의 양 말단에 RAFT 시약이 결합된 형태의 일종의 거대개시제가 얻어질 수 있다.

[0058] 이때, 상기 라디칼 개시제, RAFT 시약 및 화학식 3의 단량체 등은 유기용매에 용해된 반응용액으로 준비될 수 있고, 이러한 반응용액 상태에서 RAFT 중합공정이 진행될 수 있다. 이때, 유기용매로는 메틸렌클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 벤젠 및 톨루엔 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 할로겐계 또는 방향족계 용매나, 아세톤, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란(THF), 디옥산(dioxane), 모노글라임(monoglyme), 디글라임(diglyme), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸술폭사이드(DMSO) 및 디메틸아세트아미드(DMAC) 등으로 이루어진 군에서 선택된 단독 또는 2종 이상의 극성 혼합용매를 사용할 수 있다. 이러한 유기용매는 화학식 3의 단량체 중량에 대해 약 2배 내지 10배로 사용될 수 있다. 이러한 유기용매는 후술하는 화학식 4의 단량체에 대한 RAFT 중합 단계에서도 반응 매질로서 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0059] 그리고, 라디칼 개시제로는 라디칼 중합에 사용 가능한 것으로 알려진 개시제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 이러한 라디칼 개시제의 예로는 아조비스이소부티로니트릴 (azobisisobutyronitrile, AIBN), 2,2'-아조비스-2,4-디메틸발러로니트릴 (2,2'-azobis-(2,4-dimethylvaleronitrile), 벤조일퍼옥시드(benzoyl peroxide, BPO) 또는 디터시아리부틸퍼옥시드(di-t-butyl peroxide, DTBP) 등을 들 수 있으며, 이들 중에 선택

된 2 종 이상을 사용할 수도 있다. 이러한 라디칼 개시제 역시 후술하는 화학식 4의 단량체에 대한 중합 단계에서도 마찬가지로 사용될 수 있다.

[0060] 또, 상기 RAFT 시약으로는 S-1-도데실-S'-(α,α'-디메틸-α"-아세틱에시드)트리티오카보네이트 [S-1-dodecyl-S'-(α,α'-dimethyl-α"-acetic acid)trithiocarbonate], 시아노이소프로필 디티오벤조에이트(cyanoisopropyl dithiobenzoate), 큐밀디티오벤조에이트(cumyl thiobenzoate), 큐밀페닐티오아세테이트(cumyl phenylthioacetate), 1-페닐에틸-1-페닐디티오아세테이트(1-phenylethyl-1-phenyldithioacetate), 또는 4-시아노-4-(티오벤조일티오)-N-숙신이미드바러레이트(4-cyano-4-(thiobenzoylthio) -N-succinimide valerate)와 같은 열분해 개시제를 사용할 수 있으며, 이들 중에 선택된 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0061] 상기 RAFT 시약은 상기 화학식 3의 단량체의 중량에 대해 약 0.001 내지 5.0 몰%의 비율로 사용될 수 있고, 상술한 라디칼 개시제는 상기 RAFT 시약에 대하여 약 0.1 내지 1.0의 몰 당량비로 사용될 수 있다. 이러한 함량으로 라디칼 개시제 및 RAFT 시약을 사용하여 RAFT 중합 공정을 효과적으로 진행할 수 있다.

[0062] 상술한 RAFT 중합 공정을 진행하면, 화학식 3의 단량체가 중합된 (메타)아크릴레이트계 중합체의 양 말단에 RAFT 시약이 결합된 형태의 일종의 거대개시제가 얻어질 수 있다. 이러한 거대개시제는 최종 제조되는 블록공중합체의 소프트세그먼트에 대응하는 분자량을 가질 수 있다.

[0063] 한편, 다른 예로서, 알킬렌 옥사이드계 단량체를 산 또는 염기 촉매 하에 중합하여 폴리알킬렌 옥사이드계 중합체를 형성하거나, 금속 촉매 하에 락타이드(유산) 또는 엡실론카프로락톤 등을 중합하여 폴리락톤계 중합체를 형성하는 등의 방법으로 첫 번째 중합 단계를 진행할 수도 있다. 또한, 통상적인 방법으로 비닐피리딘계 단량체, 치환 또는 비치환된 스티렌, 부타디엔 또는 이소프렌 등의 단량체를 중합하여 첫 번째 중합 단계를 진행할 수도 있고, 이를 통해 소프트세그먼트에 대응하는 중합체를 얻을 수 있다.

[0064] 상술한 첫 번째 중합 단계 후에는, 이의 중합 생성물 및 라디칼 개시제의 존재 하에 화학식 4의 단량체에 대한 RAFT 중합 단계를 진행한다. 이러한 RAFT 중합 공정은 첫 번째 중합 단계에서와 동일한 종류 및 양으로 라디칼 개시제 및 유기용매를 사용해 진행할 수 있고, 다만, 상술한 RAFT 시약 대신 첫 번째 중합 단계의 생성물인 거대개시제의 존재 하에 진행할 수도 있다. 그 결과, 화학식 4의 단량체가 중합되면서 하드세그먼트가 형성되고, 이러한 하드세그먼트가 거대개시제 양 말단에 결합되면서 일 구현예의 방법에서 사용되는 블록공중합체가 제조될 수 있다. 예를 들어, 화학식 3의 RAFT 중합 공정 후에, 상기 거대개시제, 라디칼 개시제, 화학식 4의 단량체 및 유기용매를 균일하게 혼합하여 용액을 형성하고, 질소 분위기 하에서 용액 내에 존재하는 산소를 제거한 후, 이후의 화학식 4의 단량체에 대한 RAFT 중합 단계를 진행할 수 있다.

[0065] 상술한 제조방법에서, 각각의 중합공정은 약 30 내지 140℃, 또는 60 내지 130℃의 반응 온도에서, 약 30 내지 200시간, 또는 약 50 내지 170시간 동안 진행될 수 있다.

[0066] 또, 상기 화학식 4의 단량체에 대한 RAFT 중합 단계를 진행한 후에는, 이의 중합 생성물을 비용매 내에서 침전시키는 단계를 더 진행할 수 있다. 그 결과, 상술한 블록공중합체가 고순도로 얻어질 수 있다. 상기 비용매로는 상술한 중합 생성물(예를 들어, 각 세그먼트에 대응하는 중합체 및 블록공중합체)을 용해시키지 않는 용매를 사용할 수 있다. 이러한 비용매의 예로는, 메탄올, 에탄올, 노르말 프로판올, 이소프로판올, 또는 에틸렌글리콜과 같은 극성 용매나, 일부의 비극성 용매를 들 수 있으며, 이들 중에 선택된 2종 이상의 혼합용매를 사용할 수도 있음은 물론이다.

[0067] 한편, 다음으로 상술한 블록공중합체를 사용한 일 구현예의 나노 패턴 형성 방법에 대해 각 단계별로 설명하기로 한다.

[0068] 일 구현예의 형성 방법에서는, 먼저, 기재 상에, 상술한 블록공중합체의 박막을 형성한다. 이때, 상기 기재는 실리콘 기판 또는 웨이퍼 등의 통상적인 기재로 되거나, 이러한 통상적인 기재 상에 실리콘 옥사이드 등 소정의 하부막이 형성된 것으로 될 수도 있다.

[0069] 또, 블록공중합체의 박막 형성을 위해서는, 상기 블록공중합체를 유기용매에 용해시켜 기재 상에 도포할 수 있다. 이때, 상기 블록공중합체는 약 5,000 내지 200,000의 수평균분자량을 가질 수 있고, 약 10 내지 90중량%의 하드세그먼트와, 약 90 내지 10 중량%의 소프트세그먼트를 포함할 수 있음은 상술한 바와 같다.

[0070] 상기 블록공중합체가 이러한 분자량 및 각 세그먼트의 함량 범위를 충족함에 따라, 이후의 공정에서 상기 블록공중합체를 용매숙성법 또는 열처리법 등으로 처리하여 규칙적인 실린더 형태 또는 라멜라 형태의 나노 구조가 발현된 블록공중합체의 박막을 바람직하게 형성할 수 있다. 또, 상기 블록공중합체의 분자량 또는 각 세그먼트

의 분자량이나 함량 범위 등을 조절하여 상기 나노 구조의 형태, 크기 또는 간격 등을 적절히 조절할 수 있고, 이를 통해 최종 얻고자 하는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 원하는 형태로 용이하게 제어하여 형성할 수 있다.

[0071] 또한, 상기 블록공중합체를 용해하기 위한 유기용매로는 n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 사이클로헥산, 메틸렌클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로포름, 에틸에테르, 벤젠, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 톨루엔, THF, 아세톤, 디옥산, 에틸아세테이트, DMF, DMAC, 또는 DMSO와 같은 비극성 또는 극성 용매들 중 선택된 1종 이상의 용매를 사용할 수 있다. 유기용매의 양은 블록공중합체 중량에 대하여 약 10배 이상으로 할 수 있다.

[0072] 그리고, 상기 블록공중합체의 유기 용액을 균일한 두께로 도포하기 위해서는, 이러한 유기 용액을 스핀코터 등으로 기재 상에 스핀도포하여 박막을 형성할 수 있다. 이때, 용매의 종류 및 농도는 물론 스핀코터의 회전수와 회전시간도 중요하며, 이러한 점을 고려하여 회전수와 시간을 각각 약 1000-5000 rpm, 약 10-120초 사이로 조절할 수 있다.

[0073] 한편, 상기 블록공중합체의 용액을 도포하여 블록공중합체의 박막을 형성한 후에는, 이러한 블록공중합체의 박막에서, 상기 하드세그먼트 및 소프트세그먼트를 상분리시켜 라멜라 형태 또는 실린더 형태로 배향시키는 단계를 진행할 수 있다. 이러한 배향 단계는, 예를 들어, 상기 블록공중합체의 박막을 용매숙성시키거나, 하드세그먼트의 융점 및 소프트세그먼트의 유리 전이 온도 이상에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0074] 이중, 용매숙성에 있어서는, 상기 블록공중합체의 용해를 위해 사용된 것과 동일한 유기 용매를 사용할 수도 있지만, 비극성 용매와 극성용매에서 각각 선택된 2종 이상의 혼합용매를 사용하는 것이 좋다. 또, 상기 용매숙성은 상온의 온도에서 약 4 내지 96시간 사이로 진행할 수 있다. 상술한 조건 하에, 용매숙성 단계를 진행함에 따라, 블록공중합체의 박막 상에 보다 규칙적인 소프트세그먼트의 실린더 형태 또는 라멜라 형태의 나노 구조 등을 발현시킬 수 있다.

[0075] 그리고, 블록공중합체의 분자량에 따라, 상기 박막을 열처리하여 블록공중합체의 각 세그먼트를 배향시킬 수도 있다. 이때, 하드세그먼트를 이루는 화학식 1의 반복단위의 융점(T_m)과, 소프트세그먼트를 이루는 반복단위의 유리전이온도(T_g) 이상의 온도에서 약 2내지 24시간 사이로 열처리할 수 있다. 이러한 방법에 의해서도, 상기 박막 상에 규칙적인 나노 구조 등을 발현시킬 수 있다.

[0076] 또, 상기 용매숙성 조건 또는 열처리 조건 등을 조절함에 따라, 상기 실린더 형태 등을 갖는 나노 구조의 배열 형태를 사각 모양 또는 육각 모양 등의 다양한 모양으로 조절하거나, 상기 라멜라 형태 또는 실린더 형태를 갖는 나노 구조의 크기, 간격 또는 구체적 형태 등을 조절할 수 있다. 그리고, 이러한 나노 구조를 원하는 모양, 크기 또는 간격으로 균일하게 배열시키기 위해 상기 블록공중합체의 분자량이나 각 세그먼트의 화학적 구조, 분자량 또는 조성비 역시 적절히 조절할 수 있다.

[0077] 상술한 방법으로 배향 단계를 진행하면, 상기 하드세그먼트와, 소프트세그먼트가 기재에 수직한 라멜라 형태 또는 실린더 형태로 배열될 수 있고, 이러한 실린더는 기재의 평면 방향으로 보아 사각 모양 또는 육각 벌집 모양 등으로 배열되어, 일정한 나노구조가 블록공중합체의 박막 상에 발현될 수 있다. 이러한 나노 구조는 최종 형성하고자 하는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬에 대응하는 형태, 배열 모양, 크기 및 간격 등을 가질 수 있다.

[0078] 한편, 상술한 배향 단계를 진행한 후에는, 하드세그먼트에 선택적으로 흡착 가능한 물질을 상기 박막 상에 흡착시키는 단계를 진행할 수 있다. 이러한 하드세그먼트에 흡착 가능한 물질로는, 금속 산화물, 예를 들어, Ru 또는 Os와 같은 전이 금속의 산화물을 사용할 수 있다. 구체적인 일 예에서, 이러한 물질의 흡착 단계는 상기 블록 공중합체의 박막 상에, 약 0.05 내지 1.0 중량%, 혹은 약 0.1 내지 0.8 중량%, 혹은 약 0.1 내지 0.6 중량% 농도의 금속 산화물의 용액(예를 들어, RuO_4 또는 OsO_4의 용액)을 처리하는 방법으로 진행할 수 있다.

[0079] 이러한 하드세그먼트에 흡착 가능한 물질의 종류, 처리 농도 또는 처리 시간 등의 조건은 물론이고, 소프트세그먼트를 제거한 후 남아 있는 하드세그먼트의 중합체 사슬과 선택적 화학적 반응을 일으키는 반응조건에 의해서도, 라멜라 형태 또는 실린더 형태의 하드세그먼트 나노 구조가 적절히 제어될 수 있다. 따라서, 상기 물질의 처리조건과, 반응조건 등을 조절하여, 상기 하드세그먼트의 나노 구조를 원하는 형태로 제어하는 한편, 이를 사용해 최종 얻고자 하는 형태 및 스케일을 갖는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 보다 용이하게 제어하여 형성할 수 있다.

[0080] 상술한 배향 단계 및 선택적으로 금속 산화물 등의 흡착 단계를 진행한 후에, 이러한 박막에서 소프트세그먼트

를 선택적으로 제거하는 단계를 진행한다. 이러한 소프트세그먼트의 선택적 제거를 위해, 상기 블록공중합체의 박막에 자외선을 조사할 수 있다. 이러한 자외선 조사를 통해, 상기 소프트세그먼트를 선택적으로 분해시킬 수 있고, 이후의 탈이온수 세정 공정 등을 통해 자외선으로 분해된 소프트세그먼트를 제거할 수 있다. 이러한 세정 공정은 이후의 금속 전구체 흡착 단계 후에 진행할 수도 있다.

[0081] 상기 소프트세그먼트의 제거 단계에서는, 예를 들어, 약 254 nm 파장의 자외선을 면적(cm^2) 당 약 5 내지 50 주울(Joule)의 강도로, 약 1 내지 60분간 조사할 수 있고, 이를 통해 소프트세그먼트를 적절히 분해하여 세정 등을 통해 제거되도록 할 수 있다.

[0082] 상술한 조건 하에, 자외선 조사 공정 등을 진행함에 따라, 블록공중합체 박막에서 소프트세그먼트를 선택적으로 제거하고, 하드세그먼트를 잔류시켜 실린더 형태 또는 라멜라 형태의 나노 구조 등이 정의된 블록공중합체의 박막을 형성할 수 있다.

[0083] 이때, 상기 박막에 처리되는 자외선 처리 조건 또는 세척 시간 등의 조절에 의해서도, 블록공중합체 박막 상에 형성된 나노 구조의 구체적 형태, 크기 또는 간격 등을 제어 및/또는 일부 변형할 수 있다. 이러한 현상은 블록공중합체의 하드세그먼트가 갖는 독특한 중합체 사슬 구조 및 화학적 반응성에 기인하여, 이러한 중합체 사슬들이 소프트세그먼트 제거 공정의 구체적 조건에 따라 자체적으로 특이한 화학반응을 일으키기 때문에 나타나는 것으로 보인다. 그 결과, 상기 하드세그먼트의 나노 구조를 원하는 형태로 더욱 용이하게 제어하는 한편, 이를 사용해 최종 얻고자 하는 형태 및 스케일을 갖는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 더욱 용이하게 제어하여 형성할 수 있다.

[0084] 한편, 상술한 공정으로 소프트세그먼트를 선택적으로 제거한 후에는, 블록공중합체의 박막에 나머지 하드세그먼트만이 잔류하게 되며, 이러한 하드세그먼트는 실린더 형태 또는 라멜라 형태의 나노구조를 정의할 수 있다. 이에 따라, 일 구현예의 형성 방법에서는, 상기 나노구조를 정의하는 하드세그먼트 상에 금속 전구체를 흡착시키는 공정을 진행한다.

[0085] 이때, 상기 금속 전구체는 중성의 금속염의 수용액 형태로 사용될 수 있다. 상술한 바와 같이, 일 구현예의 형성 방법에서는 특정한 블록공중합체의 사용으로 인해, 상기 금속 전구체로서 기존에 주로 사용하던 산성의 수용액 대신 중성의 금속염 수용액을 사용할 수 있다. 따라서, 일 구현예의 형성 방법에 적용 가능한 금속 전구체 및 금속 성분의 종류가 보다 다양화될 수 있고, 특히, 기존의 블록공중합체를 이용한 방법으로는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 형성하기 어려웠던 은(Ag)에 대해서도, 중성의 은(Ag) 염의 수용액 등으로 되는 은(Ag) 전구체를 적절히 사용하여 이의 나노와이어 또는 나노메쉬를 형성할 수 있다.

[0086] 이와 같이, 일 구현예의 형성 방법이 보다 다양한 금속 전구체를 사용하여 다양한 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 형성하는데 사용할 수 있음에 따라, 상기 금속 전구체는 Pt, Pd, Co, Fe, Ni, Au, Ti, Cu, Ta, W 또는 Ag 등의 다양한 금속의 전구체로 될 수 있고, 기타 다양한 금속의 전구체로 될 수 있다. 또한, 이러한 금속 전구체는 이러한 금속의 양이온으로부터 얻어진 금속염의 수용액 등으로 될 수 있다. 이러한 금속염의 예로는, Na_2PtCl_4, Na_2PdCl_4, $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Co(CN)_6$, $KAg(CN)_2$, $CuCl_2 \cdot 6H_2O$, 또는 $HAuCl_4$ 등을 들 수 있으며, 이외에도 일반적으로 알려진 다양한 금속염의 형태로 될 수 있다.

[0087] 상술한 금속 전구체, 예를 들어, 중성의 금속염 수용액을 하드세그먼트에 처리하게 되면, 이로부터 유래한 금속이 상기 하드세그먼트의 화학식 1의 반복단위와 결합하여 금속-고분자 착물을 형성할 수 있다. 이에 따라, 상기 금속 성분이 하드세그먼트의 실린더 형태 또는 라멜라 형태의 나노 구조를 따라 형성될 수 있고, 이후의 공정에서 상기 하드세그먼트를 제거하면, 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬가 형성될 수 있다.

[0088] 한편, 상기 금속 전구체를 흡착시킨 후에는, 상기 하드세그먼트를 제거하여, 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 최종 형성할 수 있다. 이러한 하드세그먼트의 제거 공정은, 예를 들어, 상기 하드세그먼트를 포함한 박막을 산소 플라즈마로 처리하는 방법으로 진행할 수 있다. 이와 같이, 하드세그먼트가 제거된 결과, 하드세그먼트의 나노 구조를 따라 흡착 및 형성되었던 금속 성분만이 남아 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬가 형성될 수 있다.

[0089] 이때, 상기 하드세그먼트의 적절한 제거를 위해, 산소 플라즈마를, 예를 들어, 약 20~60 sccm, 약 20~100W, 약 1~10분의 조건으로 처리할 수 있다.

[0090] 이러한 산소 플라즈마 처리 공정의 조건 등에 따라서도, 일 구현예에서 최종 형성되는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬의 형태, 크기 또는 간격 등을 용이하게 제어할 수 있다.

[0091] 한편, 상술한 바와 같이, 금속 전구체를 흡착시킨 후 산소 플라즈마 등으로 처리해 하드세그먼트를 제거하면, 환원된 상태의 금속을 포함하는 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬가 형성될 수 있기는 하지만, 경우에 따라, 이렇게 형성된 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬에 적어도 일부의 금속 산화물이 포함된 형태로 형성될 수도 있다. 참고로, 후술하는 실시예 및 도 7을 참고하면, 금(Au) 전구체를 흡착시킨 후, 상기 하드세그먼트를 제거하면, 환원된 상태의 순수한 금(Au)의 나노와이어 또는 나노메쉬가 바로 형성될 수 있는 것으로 확인되었고, 이는 금(Au)의 우수한 안정성에 기인한 것으로 보인다. 이에 비해, Pt, Fe, Co 또는 Ag 등의 여타 금속의 전구체를 흡착시킨 후, 하드세그먼트를 산소 플라즈마 등으로 제거하면, 상기 나노와이어 또는 나노메쉬에 적어도 일부의 금속 산화물이 포함될 수 있는 것으로 보인다.

[0092] 이와 같이 금속 산화물이 일부 형성되는 경우, 질소 등의 불활성 기체 분위기에서, 수소 기체의 존재 하에 상기 금속 산화물을 환원시키는 공정을 추가로 진행할 수도 있다. 이러한 환원 공정에 의해, 상기 환원된 상태의 순수한 금속으로 이루어진 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬가 형성될 수 있다. 이러한 환원 공정의 구체적인 조건은 금속이나 금속 산화물의 종류 등에 따라 달라질 수 있으며, 당업자에게 자명하게 알려져 있다. 일반적으로는, 상기 환원 공정을 약 200 내지 500℃의 온도에서, 약 1 내지 10분 동안 진행할 수 있다. 참고로, 본 발명자들은 은(Ag)의 산화물(예를 들어, Ag_2O)을 포함하는 나노와이어 또는 나노메쉬를 얻은 후에, 환원 공정 등을 거쳐 순수한 은(Ag)의 나노와이어 및 나노메쉬를 얻은 바 있다. 이러한 나노와이어 및 나노메쉬가 순수한 은(Ag)으로 이루어져 있음은, 예를 들어, 도 7의 우측 하단의 XPS 분석 결과로부터 뒷받침될 수 있다.

[0093] 상술한 일 구현예의 방법으로 형성된 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬는, 예를 들어, 약 5 내지 50 nm의 선폭을 갖는 복수의 나노와이어들이 기재 상에 약 5 내지 100 nm의 간격으로 형성되어 있거나, 약 5 내지 70 nm의 직경을 갖는 복수의 나노메쉬들이 기재 상에 약 5 내지 100 nm의 간격으로 형성되어 있는 형태로 될 수 있다.

[0094] 이때, 나노와이어의 "선폭"이라 함은, 하나의 나노와이어의 길이 방향과 수직하는 폭 방향에서, 하나의 나노와이어 표면 상의 임의의 두 점을 잇는 폭 방향의 직선 거리 중 가장 짧은 거리를 의미할 수 있고, 나노메쉬의 "직경"이라 함은, 기재와 수평하는 방향으로 하나의 나노메쉬의 표면 상의 임의의 두 점을 잇는 직선 거리 중 가장 긴 거리를 의미할 수 있다. 또, "간격(또는 피치)"이라 함은 서로 인접하는 나노와이어 또는 나노메쉬들간의 거리 중 가장 짧은 직선 거리를 의미할 수 있다.

[0095] 이러한 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬는 다양한 광학장치, 광학 waveguide, 화학적 센서, 바이오 센서, 자기저장매체, 차세대 소자 또는 투명 전극 등에 적합하게 적용할 수 있다.

발명의 효과

[0096] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, Ag를 포함한 보다 다양한 금속을 사용하여 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 원하는 형태로 형성할 수 있다. 더구나, 별도의 표면 처리, 중간층 코팅 또는 금속 증착 등의 추가적인 화학적 또는 물리적 처리 공정을 진행할 필요 없이, 소정의 금속 전구체를 블록공중합체의 하드세그먼트에 흡착시킨 후 이러한 하드세그먼트를 제거하는 것만으로, 상기 금속 나노와이어 및 금속 나노메쉬를 형성할 수 있다.

[0097] 따라서, 본 발명에 따르면, 보다 단순화된 방법으로 다양한 금속 나노와이어 또는 금속 나노메쉬를 원하는 형태로 형성하고, 이를 광학장치, 바이오 센서, 자기저장매체 또는 차세대 소자나 전극 등에 바람직하게 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0098] 도 1a는 실시예 5에서 고분자 박막의 표면에 발현된 라멜라 형태의 나노구조에 자외선을 조사시켜 분해된 소프트세그먼트를 제거한 다음, 상기 라멜라 형태의 나노구조의 표면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 1b는 실시예 5에서 최종 형성된 Pt 금속 나노와이어 표면과 단면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 2는 실시예 6에서 최종 형성된 Fe 금속 나노와이어의 표면과 단면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 3은 실시예 6에서 최종 형성된 Co 금속 나노와이어의 표면과 단면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 4는 실시예 6에서 최종 형성된 Ag 금속 나노와이어의 표면과 단면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 5는 실시예 6에서 최종 형성된 Au 금속 나노와이어의 표면과 단면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 6a는 실시예 7에서 고분자 박막의 표면에 발현된 육각 모양으로 배열된 실린더 형태의 나노구조에 자외선을 조사시켜 분해된 소프트세그먼트를 제거한 다음, 상기 실린더 형태의 나노구조의 표면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 6b는 실시예 7에서 최종 형성된 Pt 금속 나노와이어 표면과 단면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 6c는 실시예 8에서 최종 형성된 Fe 금속 나노메쉬의 표면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 6d는 실시예 8에서 최종 형성된 Co 금속 나노메쉬의 표면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 6e는 실시예 8에서 최종 형성된 Ag 금속 나노메쉬의 표면을 SEM으로 측정한 사진이다.

도 7은 실시예 5 및 실시예 6를 통하여 제조한 다양한 금속 나노와이어들에 대한 결합에너지의 XPS 분석자료이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0099] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[0100] 실시예 1 내지 4: 거대개시제 및 블록공중합체의 제조

[0101] **[실시예 1]**: 거대개시제(Macro-PMMA)-1의 제조

[0102] 단량체 MMA 6.0 g과 RAFT 시약인 시아노이소프로필디티오벤조에이트 66.3 mg, 라디칼 개시제인 AIBN 24.6 mg, 벤젠 6.82 mL를 20 mL 유리 앰플에 넣고, 동결-해동(freeze-thawing) 방법으로 용액 내에 존재하는 산소를 제거한 후, 앰플을 밀봉하고 60 ℃의 오일 용기에서 24시간 동안 RAFT 중합반응을 수행하였다. 중합 후 반응용액을 추출용매인 메탄올 200 mL에 침천시킨 후, 감압 여과하고 건조시켜, RAFT 시약이 MMA의 중합체(PMMA) 양 말단에 결합된 분홍색의 거대개시제(Macro-PMMA)-1을 제조하였다. 중합전환율, 수평균분자량(M_n), 분자량분포(M_w/M_n) 및 유리전이온도(T_g)는 각각 95%, 19700, 1.14 및 119℃ 이었다.

[0103] **[실시예 2]**: 새로운 블록공중합체-1의 제조

[0104] 한국 특허 등록 제 1163659 호의 실시예 1에서 합성한 아크릴아미드계 단량체 DOPAM 0.732 g, 실시예 1에서 제조한 거대개시제-1 0.45 g, AIBN 2.54 mg, 벤젠 3.794 mL를 10 mL Schlenk 플라스크에 넣고 질소분위기 하에서 상온에서 30분 동안 교반한 후 70 ℃의 실리콘 오일 용기에서 72시간 동안 RAFT 중합반응을 수행하였다. 중합용액을 메탄올 200 mL에 침천시킨 다음, 여과하고 감압하면서 건조시켜 연한 노랑색의 블록공중합체-1 (PMMA-b-PDOPAM-1)을 제조하였다. 블록공중합체-1에서, 하드세그먼트에 대한 소프트세그먼트의 조성비(GPC로 측정한 수평균 분자량에 대한 비율)는 47 중량% 대 53 중량%로 확인되었다. 중합전환율, 수평균분자량, 분자량분포, T_g 및 용융온도(T_m)는 각각 55%, 37000, 1.25, 119 ℃, 235 ℃ 이었다.

[0105] **[실시예 3]**: 거대개시제(Macro-PMMA)-2의 제조

[0106] 단량체 MMA 4.085 g과 RAFT 시약인 시아노이소프로필디티오벤조에이트 90.3 mg, 라디칼 개시제인 AIBN 33.5 mg, 벤젠 4.684 mL를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 분홍색의 거대개시제(Macro-PMMA)-2를 제조하였다. 중합전환율, 수평균분자량(M_n), 분자량분포(M_w/M_n) 및 유리전이온도(T_g)는 각각 90%, 10800, 1.15 및 119 ℃ 이었다.

[0107] **[실시예 4]**: 새로운 블록공중합체-2의 제조

[0108] 한국 특허 등록 제 1163659 호의 실시예 1에서 합성한 아크릴아미드계 단량체 DOPAM 0.774 g, 실시예 3에서 얻

은 거대개시제-2 0.3 g, AIBN 3.0 mg, 벤젠 4.011 mL를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 진행하여 연한 노랑색의 새로운 블록공중합체-2 (PMMA-b-PDOPAM-2)를 제조하였다. 블록공중합체-2에서, 하드세그먼트에 대한 소프트세그먼트의 조성비(GPC로 측정한 수평균 분자량에 대한 비율)는 66 중량% 대 34 중량%로 확인되었다. 중합전환율, 수평균분자량, 분자량분포, T_g 및 T_m는 각각 66%, 29400, 1.30, 119 ℃, 235 ℃ 이었다.

[0109] 실시예 5 내지 6: 다양한 금속 나노와이어의 형성 및 확인

[0110] **[실시예 5]** 블록공중합체-1을 이용한 Pt 금속 나노와이어의 형성

[0111] 실시예 2에서 제조된 블록공중합체-1 (PMMA-b-PDOPAM-1)을 클로로포름 용매에 녹여 0.5 중량% 용액으로 만든 다음, 스핀코터를 이용하여 표면에 SiO_2가 코팅된 실리콘 웨이퍼 기판 위에 3000rpm의 속도로 60초 동안 코팅하여 박막을 형성하였다. 제조된 블록공중합체의 박막을 THF/사이클로헥산 8/2(v/v, 부피 비)의 혼합용매 증기의 분위기로 유지된 데시케이터 안에 넣고 24 시간 동안 숙성시켜 박막의 표면에 라멜라 형태의 나노구조를 발현시켰다.

[0112] 라멜라 형태의 나노구조가 형성된 박막을 0.4 중량% RuO_4 액체가 들어 있는 바이알(vial)에 넣고4분 동안 RuO_4를 흡착시킨 다음, 254 nm의 파장을 갖는 자외선을 15분 동안 조사하여 소프트세그먼트(PMMA)를 분해하였다. 이어서, 20 mM Na_2PtCl_4 수용액 3 mL에 3 시간 동안 담근 후, 꺼내어 물로 여러 번 세척하여 분해된 소프트세그먼트를 제거한 다음, 건조시켜 하드세그먼트(PDOPAM)에 Pt금속이 흡착된 박막을 제조하였다. 이 박막에 산소 플라스마(40 sccm; 50 W; 60 초)를 조사하여 라멜라 형태의 Pt 금속 나노와이어를 형성하였다.

[0113] 도 1a는 고분자 박막의 표면에 발현된 라멜라 형태의 나노구조에 자외선을 조사시켜 분해된 소프트세그먼트를 제거한 다음, 상기 라멜라 형태의 나노구조의 표면을 SEM으로 측정한 사진이다. 도 1b는 도 1a의 라멜라 형태의 나노구조에서 Pt 금속 이온을 하드세그먼트에 선택적으로 흡착시킨 후, 산소플라스마 공정을 수행하여 하드세그먼트를 제거하여 형성한 Pt 금속 나노와이어 표면과 단면을 SEM으로 측정한 사진이다. 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 넓은 면적(4X3 ㎛)의 실리콘 기판에 Pt 금속 나노와이어가 잘 배열되어 있음이 확인된다. 이러한 Pt 금속 나노와이어의 선폭과, 간격은 각각 약 20 nm 및 약 39 nm이었다.

[0114] **[실시예 6]** 블록공중합체-1을 이용한 다양한 금속 나노와이어의 형성

[0115] 금속 전구체로서 Na_2PtCl_4 수용액 대신 $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Co(CN)_6$, $KAg(CN)_2$, 또는 $HAuCl_4$ 수용액를 사용한 것 외에는, 실시예 5와 동일한 방법으로 라멜라 형태를 갖는 Fe, Co, Ag, 또는 Au의 다양한 금속 나노와이어를 형성하였다. 이러한 Fe, Co, Ag, 또는 Au의 금속 나노와이어의 표면과 단면을 SEM으로 측정하고 그 사진을 도 2 내지 5에 도시하였다. 도 2 내지 5를 참조하면, 넓은 면적(4X3 ㎛)의 실리콘 기판에 금속 나노와이어가 잘 배열되어 있음이 확인된다.

[0116] 이때, 각 금속 나노와이어가 금속으로 이루어져 있음은 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석기법을 이용하여 다양한 금속 종류에 따른 고유의 결합에너지를 측정함으로서 확인될 수 있다. 도 7은 실시예 5 및 실시예 6를 통하여 제조한 다양한 금속 나노와이어들에 대한 결합에너지의 분석자료이다. 그 결과 금속 나노와이어들이 잘 제조되었음을 확인하였다.

[0117] 실시예 7 내지 8: 다양한 금속 나노메쉬의 형성 및 확인

[0118] **[실시예 7]** 블록공중합체-2를 이용한 Pt 금속 나노메쉬의 형성

[0119] 실시예 4에서 제조된 블록공중합체-2(PMMA-b-PDOPAM-2)를 클로로포름 용매에 녹여 0.5중량% 용액으로 만든 다음, 스핀코터를 이용하여 표면에 SiO_2가 코팅된 실리콘 웨이퍼 기판 위에 3000rpm의 속도로 60초 동안 코팅하

여 박막을 형성하였다. 제조된 블록공중합체의 박막을 THF/사이클로헥산 8/2(v/v, 부피 비)의 혼합용매 증기의 분위기로 유지된 데시케이터 안에 넣고 24 시간 동안 숙성시켜 박막의 표면에 육각 모양으로 배열된 실린더 형태의 나노구조를 발현시켰다.

[0120] 실리더 형태의 나노구조가 형성된 박막을 0.4 중량% RuO_4 액체가 들어 있는 바이알(vial)에 넣고4분 동안 RuO_4를 흡착시킨 다음, 254 nm의 파장을 갖는 자외선을 15분 동안 조사하여 소프트세그먼트(PMMA)를 분해하였다. 이어서, 20 mM Na_2PtCl_4 수용액 3 mL에 3 시간 동안 담근 후, 꺼내어 물로 여러 번 세척하여 분해된 소프트세그먼트를 제거한 다음, 건조시켜 하드세그먼트(PDOPAM)에 Pt금속이 흡착된 박막을 제조하였다. 이 박막에 산소 플라스마(40 sccm; 50 W; 60 초)를 조사하여 벌집 구조의 Pt 금속 나노메쉬를 형성하였다.

[0121] 도 6a는 고분자 박막의 표면에 발현된 실린더 형태의 나노구조에 자외선을 조사시켜 분해된 소프트세그먼트를 제거한 다음, 상기 실린더 형태의 나노구조의 표면을 SEM으로 측정한 사진이다. 도 6a를 참조하면, 소프트세그먼트가 선택적으로 제거된 검은색의 나노메쉬 패턴이 2차원 육각 모양의 벌집 구조로 잘 배열되어 있음이 확인된다. 또, 실린더 형태의 각 나노패턴의 직경과, 간격(pitch)은 각각 약 15 nm와, 약 30 nm로 확인되었다. 도 6b는 도 6a의 실리더 형태 나노구조에서 Pt 금속 이온을 하드세그먼트에 선택적으로 흡착시킨 후, 산소플라스마 공정을 수행하여 하드세그먼트를 제거하여 형성한 Pt 금속 나노메쉬 표면을 SEM으로 측정한 사진이다. Pt 금속 나노메쉬의 직경과 간격은 각각 약 19 nm와, 약 31 nm로 확인되었다. 또한, 전술한 XPS 분석기법을 이용하여 대면적의 벌집 구조의 Pt 금속 나노메쉬가 잘 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 그 결과는 도 7과 동일하였다.

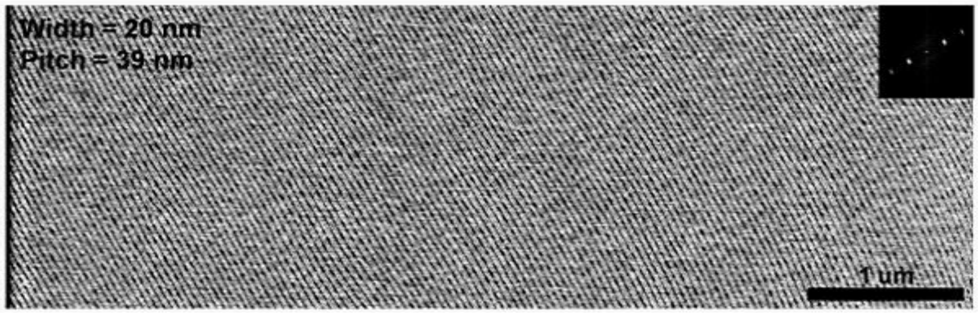
[0122] [실시예 8] <u>블록공중합체-2를 이용한 다양한 금속 나노메쉬의 형성</u>

[0123] 금속 전구체로 Na_2PtCl_4 수용액 대신 30 mM의 $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Co(CN)_6$, 또는 $KAg(CN)_2$ 수용액을 사용한 것 외에는, 실시예7과 동일한 방법으로 Fe, Co 또는 Ag의 다양한 금속 나노메쉬를 형성하였다. 이러한 Fe(직경= 약 15 nm; 간격= 약 31 nm), Co(직경= 약 15 nm; 간격= 약 31 nm) 또는 Ag(직경= 약 19 nm; 간격= 약 31 nm) 의 금속 나노메쉬의 표면을 SEM으로 측정하고 그 사진을 도 6c 내지 6e에 도시하였다. 도 6c 내지 6e를 참조하면, 넓은 면적(4X3 ㎛)의 실리콘 기판에 벌집 구조의 금속 나노메쉬가 잘 배열되어 있음이 확인된다.

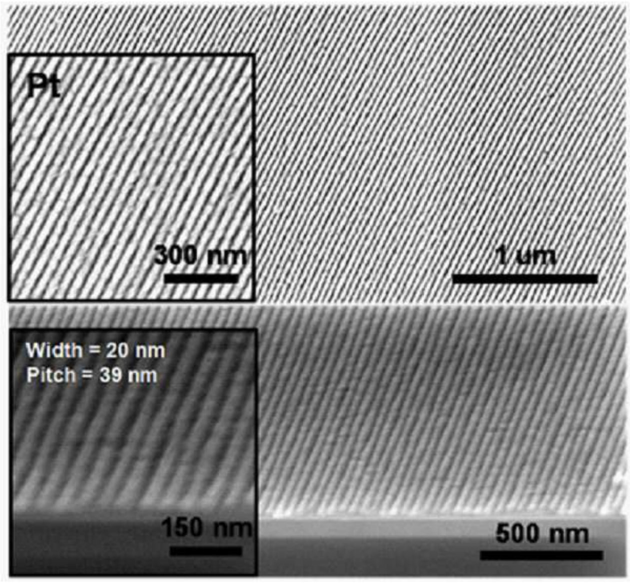
[0124] 또한 전술한 XPS 분석기법을 이용하여 대면적의 벌집 구조의 다양한 금속 나노메쉬가 잘 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 그 결과는 도 7과 동일하였다.

도면

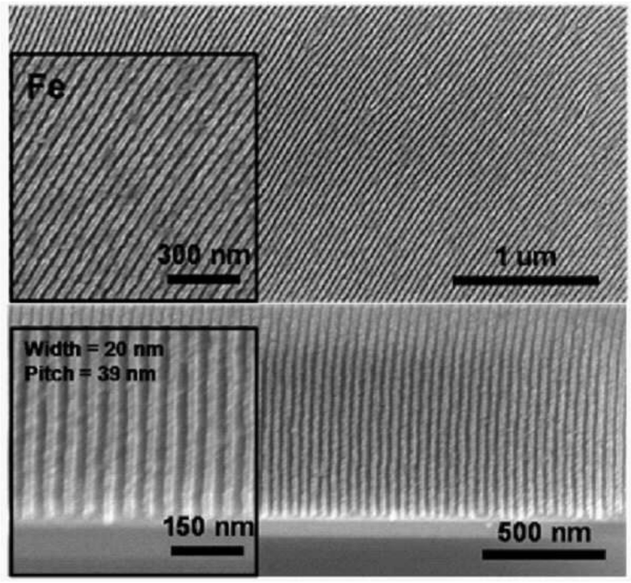
도면1a



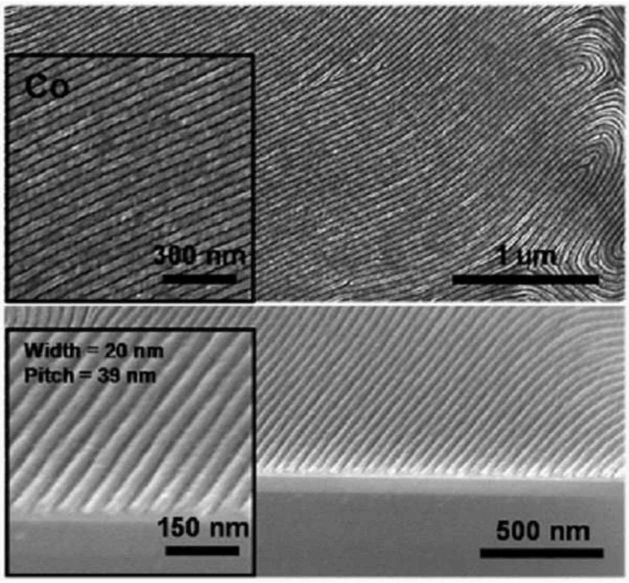
도면1b


Pt
300 nm
1 um
Width = 20 nm
Pitch = 39 nm
150 nm
500 nm

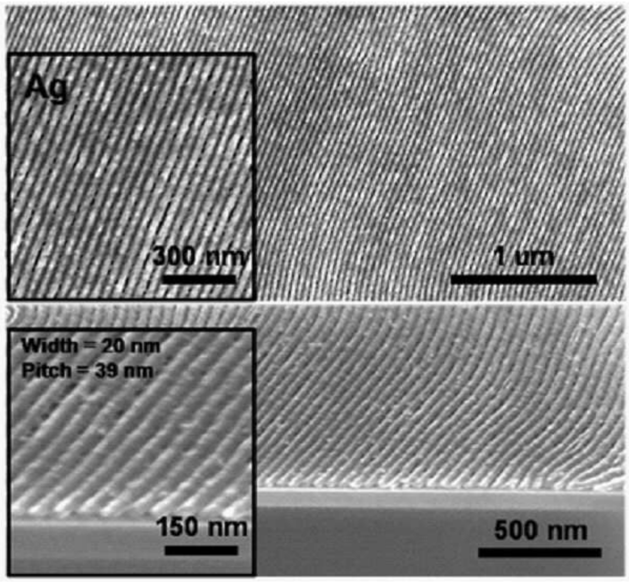
도면2


Fe
300 nm
1 um
Width = 20 nm
Pitch = 39 nm
150 nm
500 nm

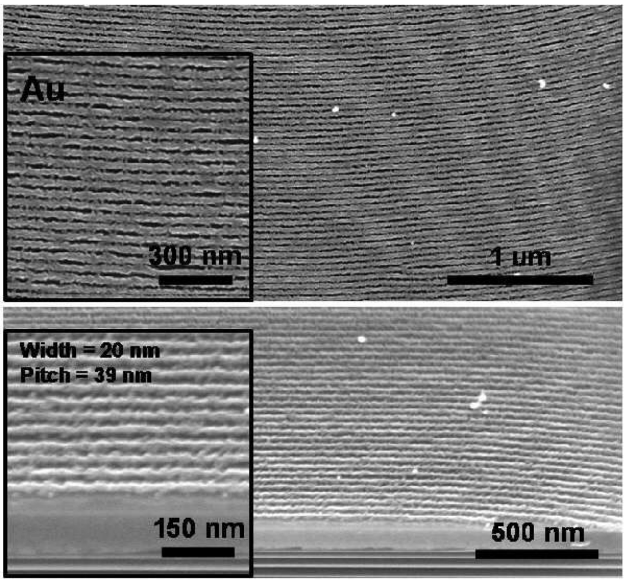
도면3


Co
300 nm
1 um
Width = 20 nm
Pitch = 39 nm
150 nm
500 nm

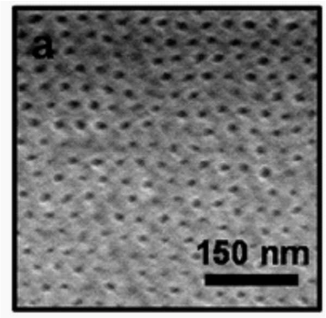
도면4


Ag
300 nm
1 um
Width = 20 nm
Pitch = 39 nm
150 nm
500 nm

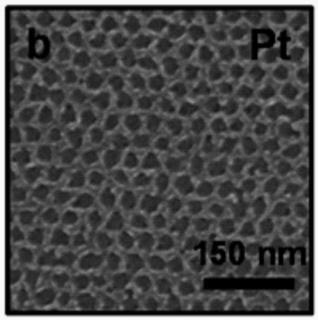
도면5



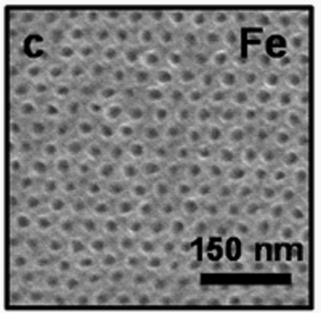
도면6a



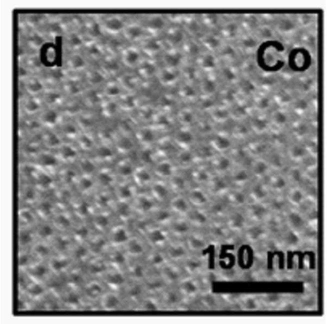
도면6b



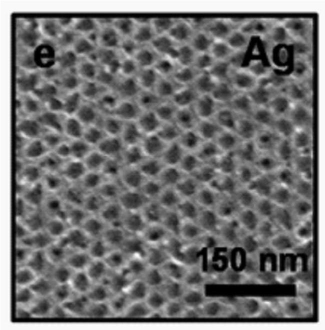
도면6c



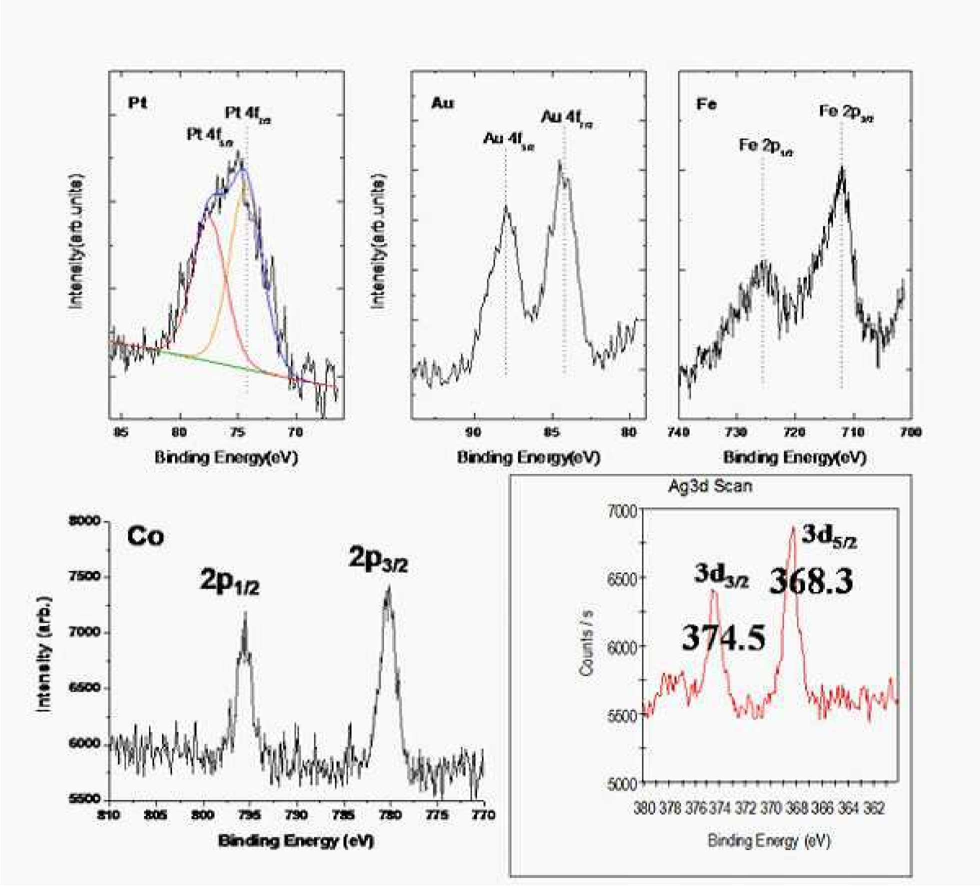
도면6d



도면6e



도면7


Pt
Pt 4f7/2
Pt 4f5/2
Intensity(arb.units)
Binding Energy(eV)
Au
Au 4f7/2
Au 4f5/2
Fe
Fe 2p3/2
Fe 2p1/2
Co
2p1/2
2p3/2
Intensity (arb.)
Binding Energy (eV)
Ag3d Scan
3d5/2
3d3/2
368.3
374.5
Counts / s
Binding Energy (eV)