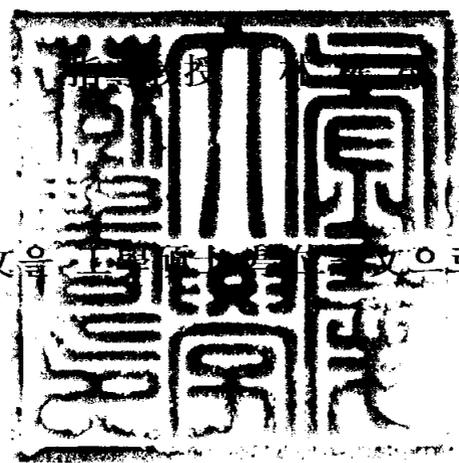


719
650/13
4
=2

工學碩士學位論文

기 이동 중합법을 이용한 불소계 블록
공중합체의 합성 및 이산화탄소
내에서의 응용에 관한 연구



이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

2003年 2月

釜慶大學校 大學院

寫眞情報工學科

李 壽 鉉

李壽鉉의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 12月

主 審 理學博士 鄭 淵 泰
委 員 理學博士 許 焄 焄
委 員 理學博士 林 權 澤



목 차

1. 서론	
1.1 초임계 이산화탄소 (Supercritical Carbon Dioxide)	1
1.2 이산화탄소용 계면활성제	3
1.3 포토레지스트 (Photoresist)	9
1.4 기이동 중합법 (Group Transfer Polymerization)	13
1.5 연구 목표	17
2. 실험방법	
2.1 시약	18
2.2 중합반응	19
2.2.1 PDMAEMA-b-PFOMA 합성	19
2.2.2 PTHPMA homopolymer 합성	19
2.2.3 PTHPMA-b-PFOMA 합성	20
2.3 초임계 이산화탄소에서의 응용	20
2.3.1 Cloud point 측정	20
2.3.2 W/C microemulsion 제조 및 nanoparticles 형성	22
2.3.3 PTHPMA-b-PFOMA의 용해도 측정	22
2.4 기기분석	22
3. 결과 및 고찰	24

3.1	중합	
3.1.1	PDMAEMA-b-PFOMA 합성	24
3.1.2	PTHPMA homopolymer 합성	36
3.1.3	PTHPMA-b-PFOMA 합성	41
3.2	이산화탄소내의 응용	42
3.2.1	Cloud point 측정	42
3.2.2	W/C microemulsion 제조 및 nanoparticles 형성	45
3.2.3	PTHPMA-b-PFOMA의 용해도 측정	48
4.	결론	50
	참고문헌	52

Synthesis of Semifluorinated Block Copolymers by Group Transfer Polymerization
for Carbon Dioxide Application

Soo-Hyun Lee

*Department of Photographic Science and Information Technology,
Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Amphiphilic Block Copolymers consisted of poly(dimethylaminoethyl methacrylate) (DMAEMA) or poly(methacrylic acid) (MAA) block as hydrophilic and poly(1H,1H,2H,2H- perfluorooctyl methacrylate) (1H,1H,2H,2H-PFOMA) block as CO₂-philic were synthesized by Group Transfer Polymerization (GTP). GTP controlled molecular weight by the ratio of monomer to initiator and led to block copolymers with narrow molecular weight distribution.

The GTP was initiated by methyl trimethyl silyl dimethyl ketene acetal(MTSDA) with tetrabutylammonium bibenzoate(TBABB) as a catalyst.

Titanium dioxide nanoparticles were successfully produced by the controlled hydrolysis of titanium tetraisopropoxide in water-in-CO₂(w/c) microemulsion stabilized with surfactant PDMAEMA-b-PFOMA (1H,1H,2H,2H). Phase behavior of PTHPMA-b-PFOMA(1H,1H,2H,2H) in supercritical carbon dioxide (ScCO₂) were investigated upon the thermolysis of the tetrahydropyranyl group in the PTHPMA block.

1. 서 론

1. 1 초임계 이산화탄소 (Supercritical Carbon Dioxide)

화석연료의 사용으로 날로 심각해지는 환경 파괴 문제 때문에 청정 용매 (Green solvent) 에 대한 연구는 세계적으로 중요하게 다루어지고 있다. 현재 수많은 양의 유기 또는 할로젠 용매가 전 세계적으로 공정 조제, 세정제, 그리고 분산매 등으로 사용되고 있는 가운데, CFC-113이나 1,1,1-트리클로로에탄과 같은 할로젠 용매는 오존층 파괴물질 또는 대기오염 물질로 그 사용이 규제되고 있다. 또한 새로운 대체용매인 탄화 수소계 용매 역시 인화성으로 인해 폭발 위험성을 내재하고 있으며, 또한 그 폐기물을 처리하기 위해 많은 비용과 청정 시설이 필요로 하게 된다. 따라서, 용매 집약적인 산업에서는 새로운 대체 용매를 찾게 되는데, 그 중에서 이산화탄소가 경제적이고 환경 친화적인 차세대 청정 용매로서 매우 각광 받고 있다. 초임계 이산화탄소는 커피에서 카페인을 제거하거나 호프향을 추출하는 것과 같은 단순한 분리분야에서 국내를 비롯하여 전 세계적으로 이미 상업적으로 응용되어 왔으며, 근래에는 반응 용매나 드라이 크리닝과 같은 세정 분야 등으로 응용성을 넓히는 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근에 듀폰사는 이산화탄소를 반응 용매로 하여 테프론을 제조하는 중합공정을 개발하여 상업화하였다.

이산화탄소는 대기중이나 여러 화학 공정의 부산물로 비교적 풍부하게 얻을 수 있다. 이산화탄소는 무독성, 난연성, 그리고 재활용이 용이하고 환경 친화적이다. 또한 이것은 값이 싸고, 낮은 임계온도 (31.1℃)와 임계압력 (73.8 bar)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있는 장점을 가지고 있다 (Fig 1).^[1] 이산화탄소의 상의 변화에 따른 확산 계수, 점도의 변화에 대해 Table 1에 표시하

Table 1. Comparison of the physical of gas, liquid and SCF phases.

Phase	Density (g/cm ³)	Diffusion Coefficient (cm ² /s)	Viscosity (g/cm · s)
Gas	~10 ⁻³	0.01-1.0	10 ⁻⁴
SCF	0.2-0.9	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ -10 ⁻³
Liquid	0.8-1.2	<10 ⁻⁵	10 ⁻²

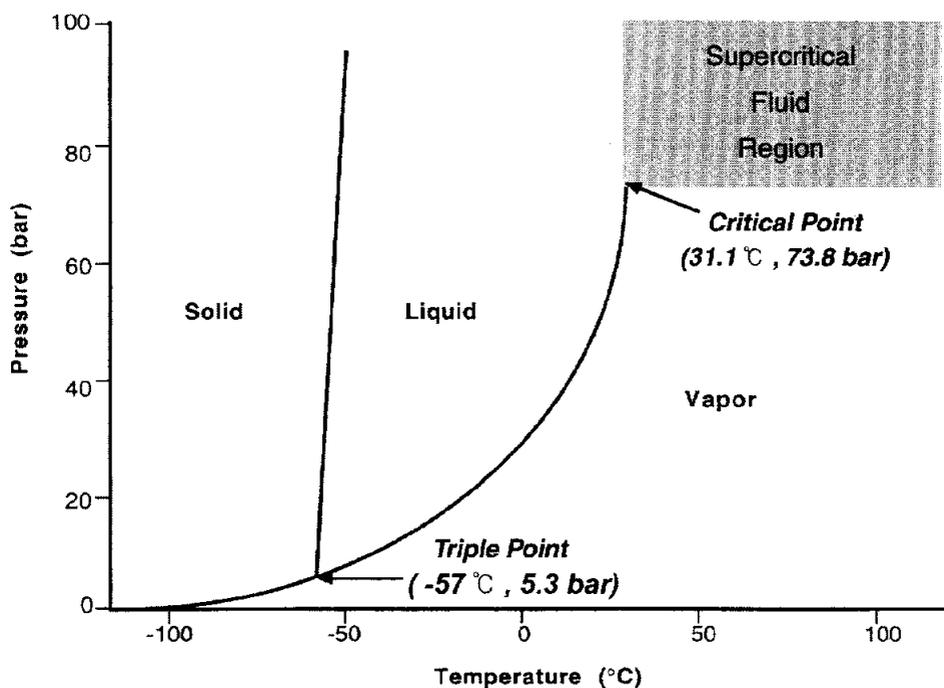


Figure 1. Phase diagram of carbon dioxide

였다. 이산화탄소는 선형의 분자이지만 쌍극자 모멘트를 가지지 않고 사극자 모멘트를 가지며, 낮은 유전상수(1.01~1.67)를 가진다.^[2] 또 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도계수(δ)를 변화시키기 용이하다.^[3] 그러므로 압력과 온도의 조절로서 용질에 대한 용해도를 변화시키고, 최종적으로 감압에 의하여 용질을 쉽게 분리하는 장점을 가진다.

이산화탄소를 용매로 사용하는데 있어 우선, 물질에 대한 용해력이 관심사가 되는데, 액체 및 초임계 이산화탄소의 저분자에 대한 용해도는 탄화수소계 용매와 유사하여 오직 비극성인 분자만 녹인다. 따라서, 물, 아미드, 우레탄, 우레아, 아조 염료, 등 극성 분자에 대해서는 극히 낮은 용해성을 가진다.^[4] 특히 고분자의 경우에는 단지 무정형의 플루오르계와 디메틸 실록산계 고분자만이 이산화탄소에 대한 용해성을 가질 뿐이다.^[5-8] 이러한 낮은 용해성이 이산화탄소의 응용분야에 있어서 한계성을 부과한다. 그러므로 이산화탄소를 넓은 분야에 응용하기 위해서는 이산화탄소에 용해성을 가지는 물질의 개발과 계면활성제를 사용하여 용질을 라텍스 또는 에멀전 상태로 분산시키는 기술이 중요하게 된다. 즉, 이산화탄소에 적합한 계면활성제의 설계가 요구되며 계면활성제를 이용하여 해당물질을 안정하게 분산시키는 것이 필요하다.

1.2 이산화탄소용 계면활성제

이산화탄소용 계면활성제는 응용 목적에 따라서 구조를 설계하고 분자량 조절이 고려되며, 크게 분산계와 에멀전계로 나눌 수 있다.

(1) 분산계

콜로이드계에서 입자의 응집이나 침전을 방지하는 일반적인 메카니즘은 electrostatic, electrosteric, steric 안정화 등이지만, 이산화탄소 연속상에서 중요하게 작용하는 것은 입체 안정화 (steric stabilization) 메카니즘이다. 입체안정화

가 효과적으로 작용하기 위해서는 안정제가 분산 입자의 표면에 그래프팅이나 물리적인 방법으로 부착되어야 한다. 이를 통하여 고분자 안정제는 입자와 용매의 계면에서 입자간의 장거리 반발력을 부여하고 상호간의 응집을 방지하게 된다.^{19,101}

액상과 유기상으로 구성된 전통적인 수계에서는 양쪽성 분자가 오랫동안 가장 좋은 고분자 안정제로 알려져 왔다. 특히 hydrophilic-lipophilic balance (HLB)

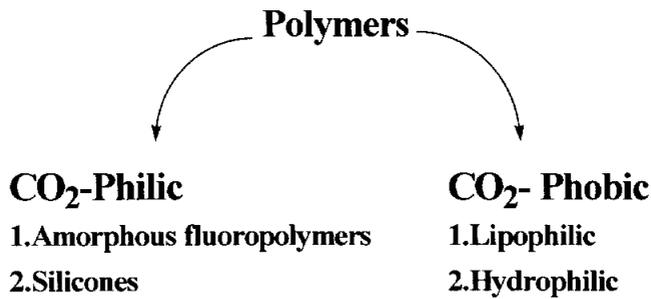


Figure 2. Categorization of Polymer solubility in carbon dioxide

는 액상과 유기상에서 안정제 구성 성분에 대한 상대적인 용해도를 실험적으로 나타내는 용어로 사용된다. 그러나 이산화탄소계에서는, 안정제의 양쪽성을 표현하는 용어로서 HLB 대신에 anchor-soluble balance (ASB)가 더 적절하다. ASB는 이산화탄소 내에서 안정제의 가용성과 불용성 성분의 상대적인 비를 정성적으로 나타내게 된다. 그러므로 안정제가 기능을 효과적으로 발휘하기 위해서는 ASB의 정밀한 조절이 요구된다. 이산화탄소에 사용 가능한 양쪽성 고분자 계면활성제는 기본적으로 이산화탄소에 가용성인 CO₂-philic 성분과 이산화탄소에 불용인 앵커 성분 (CO₂-phobic)을 가진다. CO₂-phobic 성분은 단량체의 성질에 따라서 hydrophilic 또는 lipophilic으로 구분된다 (Fig 2).¹¹¹¹

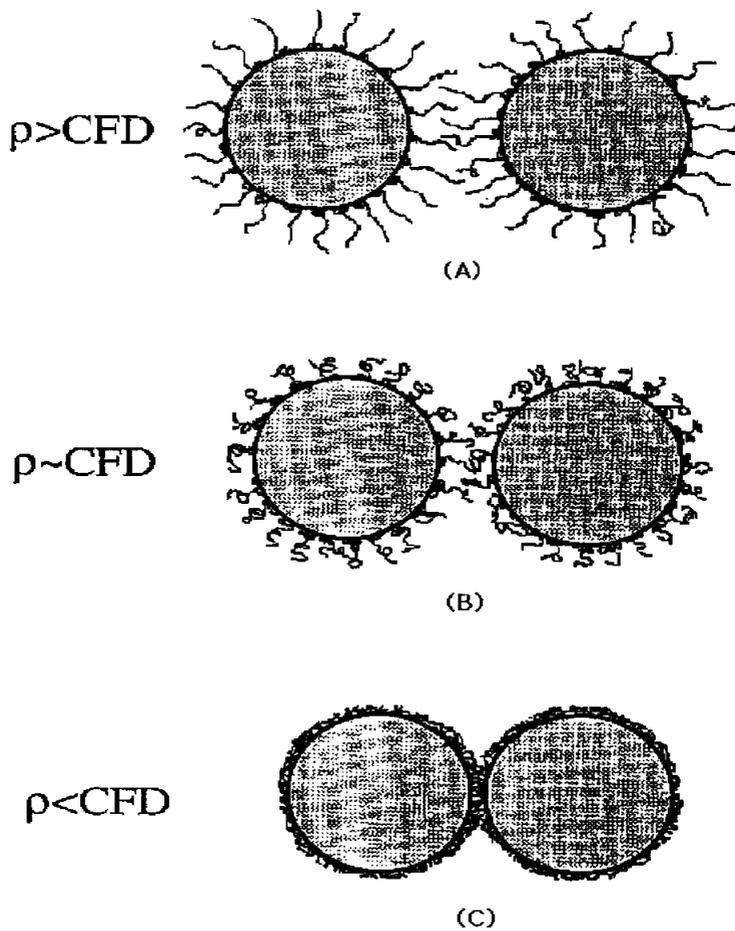


Figure 3. Schematic representation of steric stabilization mechanisms

계면활성제의 안정화 메카니즘과 연관하여, 이산화탄소계에서 아울러 고려해야 할 변수는 이산화탄소의 밀도로서 계의 압력에 의존하는 변수이다.

초임계 이산화탄소는 밀도에 따라 계면활성제의 성분을 녹이는 용해력이 변하게 되므로, 임계응집밀도 (critical flocculation density, CFD)라는 독특한 성질을 가지게 된다.¹¹²⁾ 이산화탄소의 밀도 변화에 따라 계면활성제의 안정화 효과의 변화를 살펴보면, 밀도가 CFD보다 높을 경우에는 이산화탄소의 용해도가 높기 때문에 Fig 3(A)의 모양과 같이 CO₂-philic한 부분이 이산화탄소 상 내로 용해되어 팽창하여 입자간의 응집에 대한 입체적인 장벽을 만든다. 반면에 밀도가 CFD보다 낮아 용해도가 감소하면 CO₂-philic이 수축하게 된다 (Fig 3의 (B)와 (C)). 즉, 이산화탄소의 높은 밀도 (압력) 에서는 CO₂-philic 성분의 용해도가 증가하여 입자간의 입체적 안정도가 생기지만, 이산화탄소의 밀도가 낮아지면 용해도도 함께 감소하여 충분한 입체적인 장벽을 제공하지 못하기 때문에 입자간에 상호 응집하여 상 분리가 일어나게 된다.

(2) 에멀전계

이산화탄소용 계면활성제는 물과 이산화탄소 내에서, 일반 계면활성제가 oil-water 계에서 작용하는 것과 유사한 메카니즘에 의하여 계를 안정화시킨다. 이것은 주로 계면활성제에 의한 입체 안정화 효과와 Marangoni-Gibbs 메카니즘으로 설명될 수 있으며, 계면활성제의 성분과 온도, pH, 염도, 등과 같은 계의 변수들이 안정화에 관계되어진다.^{113,14)}

물과 이산화탄소로 구성된 계에서 계면활성제에 의한 안정화와 모폴로지는 oil-water 계와 유사하게 배합 변수 (formulation variable) 와 계면활성제 농도의 함수인 "fish" 모양의 plot으로 설명할 수 있다 (Fig 4).¹¹⁵⁾ 여기서 일반적인 변수들 외에도 이산화탄소의 용해력과 관련하여 압력의 변수가 더해지고,

oil-water 계에서의 계면활성제의 HLB와 같은 개념인 HCB (hydrophilic CO_2 -philic balance) 가 고려되어진다. 낮은 HCB 값에서는 계면활성제가 CO_2 상을 선호하여 낮은 전도도를 가지는 W/C 에멀전이 형성되며, 높은 HCB값에서는 계면활성제가 물상을 선호하여 높은 전도도의 C/W 에멀전이 형성된다. “fish”의 머리 부분은 과잉의 물상과 이산화 탄소상과 함께 중간의 에멀전 상을 포함하는 삼 성분계를 나타낸다. 그림에서 “fish”의 가운데 수직선은 balanced state로 계면활성제가 양쪽 상을 모두 선호하는 상태를 나타낸다. 이점에서는 계면장력 (γ) 이 낮아지고 에멀전의 안정도도 떨어지게 된다.

계면활성제가 이산화탄소를 이용하는 분산 중합이나 코팅 분야에 사용되기 위해서는 CO_2 -philic한 부분과 lipophilic한 부분으로 구성되어야 하고, water in CO_2 (W/ C)와 CO_2 in water (C/W) 에멀전 분야에 이용되는 계면활성제는 hydrophilic한 부분과 CO_2 -philic한 부분을 가져야 한다. 그리고 계면활성제의 성능을 좌우하는 요인으로는 계면활성제 각 부분의 상대적인 세기 또는 길이가 중요하게 취급된다. 예를 들면 CO_2 -philic기와 hydrophilic 기로 구성된 계면활성제로 이산화탄소와 물의 마이크로에멀전에 적용할 때, CO_2 -philic기와 hydrophilic 기의 상대적인 비에 따라 W/C 또는 C/W 에멀전이 형성되는 것이다. 그리고 CO_2 -philic기와 hydrophilic 기의 세기(용해도), 어느 성분이 주쇄를 형성하고 어느 성분이 측쇄를 형성하느냐 하는 것, 블록 공중합체인지 랜덤 공중합체인지 등 분자 구조적인 측면이 계면활성제의 성능에 영향을 미친다. 따라서, 이런 점을 고려하여 사용되어지는 목적에 적합한 구조를 설계할 수 있다.

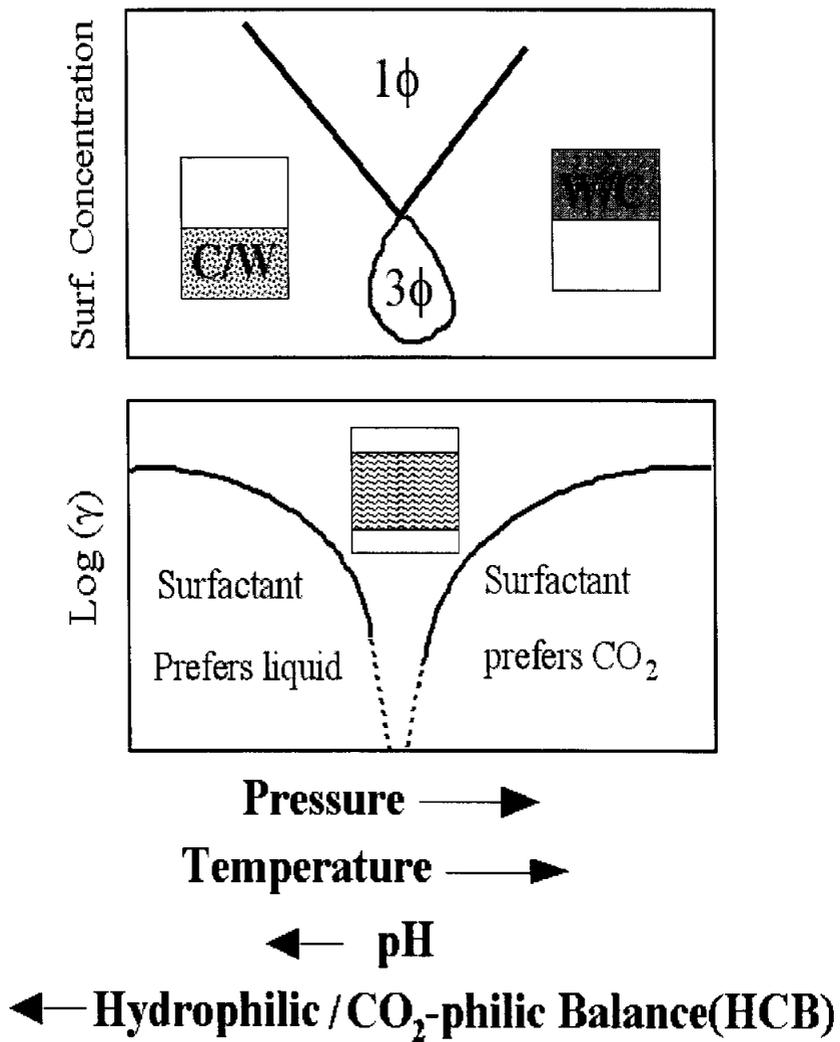


Figure 4. Variable formation of Water/CO₂/surfactant

1.3 포토레지스트 (Photoresist)

반도체 집적회로의 고밀도화는 회로기술, 소자구조의 개량과 축소에 의하여 이루어지고 있다. 소자크기의 미세화를 추진하는 기본이 되는 공정 기술이 미세가공 기술(microlithography)이다.¹¹⁶⁾

미세가공에 의한 패턴 형성공정은 대용량 반도체(VLSI)의 제조에 있어서 가장 중요한 공정중의 하나이다. 미세가공에는 레지스트(resist)가 사용되는데 이 레지스트 재료의 성능에 따라 반도체의 회로선폭이 결정되므로 반도체 고집적도 달성을 결정짓는 핵심 요소라고 할 수 있다.

미세가공 기술에서 레지스트의 재료는 광 또는 X-선, 전자선과 같은 방사선에 의해 화학반응이 일어나 일반적으로 용해도 특성이 변화되는 감광성 또는 감방사선 고분자 물질을 말한다. 미세회로가 그려진 포토마스크를 통하여 빛 또는 방사선 에너지를 레지스트에 조사하면, 조사된 부분에서 화학반응이 일어나 조사되지 않은 부분에 비해서 가용성 또는 불용성이 되어, 이를 현상액으로 현상하면 각각 포지티브형, 네거티브형 미세화상의 패턴을 얻게된다. 다음 단계인 기판에 에칭 공정시, 레지스트는 화상이 에칭에 대한 보호피막으로 작용하여, 기판이 원하는 미세회로의 패턴이 가공된다. Fig 5에 일반적인 포토레지스트를 이용한 패턴 형성을 간단하게 나타내었다.

메모리 반도체인 DRAM(Dynamic Random Access Memory)의 집적도는 거의 18개월마다 2배로 증가되어 왔으며, 집적도의 증가는 해상도의 증가 또는 최소 선폭(CD : critical dimension)의 감소를 뜻하며, 현재 대량 생산이 이루어지고 있는 64 Mb DRAM은 0.35 μm , 256 Mb DRAM은 0.25 μm , 차세대 1 Gb DRAM과 4 Gb DRAM은 각각 0.18과 0.13 μm 최소 선폭을 필요로 하고 있다.

최근 245 nm 의 KrF 엑시머 레이저와 193nm 의 ArF 엑시머 레이저를 이용하는 화학 증폭형 포토레지스트의 연구와 산업이 활발히 이루어지고 있다. 최근

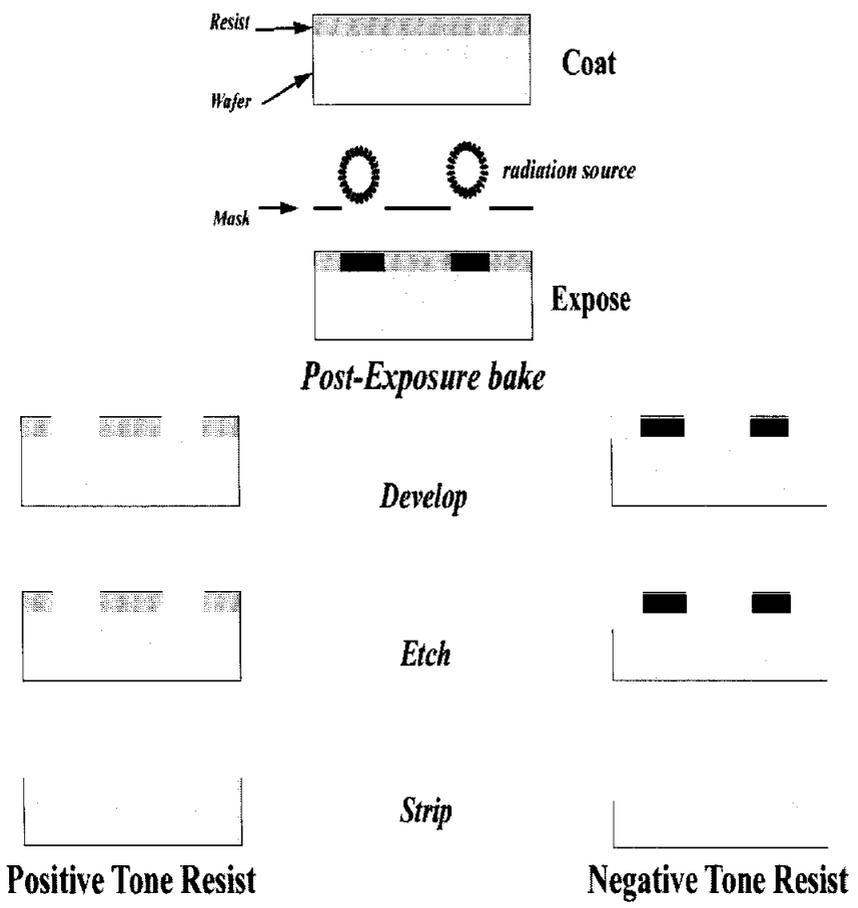


Figure 5. Scheme of the lithographic process showing both positive and negative image

245 nm 의 KrF 엑시머 레이저와 193nm 의 ArF 엑시머 레이저를 이용하는 화학 증폭형 포토레지스트의 연구와 산업이 활발히 이루어지고 있다.

화학증폭형 포토 레지스트는 포토레지스트의 감도를 향상시키기 위해 연쇄반응을 이용한다. 즉 1개의 광자(photon)의 작용으로 생성된 활성종이 연쇄적 화학반응을 일으켜 양자수율이 비약적으로 증폭되어 포토레지스트의 광감도가 증가하는 것이다.

화학 증폭 반응의 예는 광산발생제(photoacidgenerator)로부터 발생한 브린스테드산 또는 루이스 산에 의한 산 촉매 반응(acid-catalyzed reaction)이다 [PAG/산반응성 고분자] 또는[PAG/산 반응성 고분자/매트릭스 수지]의 삼성분계 레지스트에서, 광조사에 의해 PAG로부터 산이 발생하고, 이 산이 촉매로서 레지스트반응에 사용된 후 재생된다. 여기서 사용되는 산반응성 고분자는 산성기가 tert-butoxycarbonyl(t-BOC), tert-butyl, tetrahydropyranyl, benzyl 등의 protecting group 과 같은 기에 의해 봉쇄돼 고분자를 사용한다. 이 고분자가 원자외선에 의하여 강산을 발생시키는 화합물에 의해 소수성의 보호기가 절단되고 (deprotection) 노광받은 부분은 알칼리 현상액에 가용성이 된다.

ArF 엑시머 레이저 리소그래피에서 포토레지스트로 사용되는 고분자가 193 nm에서의 투명성과 현상특성, 접착성을 위한 친수성, 열안정성 및 산에 의하여 전달되는 보호기 등의 특성에 따라 크게 달라지므로 여러 가지 치환기를 갖는 메타크릴레이트 공중합체들이 많이 연구되고 있다. Fig 6 에서 현재 생산되고 있는 193 nm 용 포토레지스트의 구조를 나타내었다. 그러나 이러한 포토레지스트에서는 고출력 엑시머 레이저를 이용하여 선폭이 좁아짐에 따라 몇 가지의 주된 한계점들이 나타나는데, 첫째는 포토레지스트에 사용되는 고분자물질이 초단파의 광선을 흡수하게 되는 부작용이 일어나는 것이다. 둘째, 선폭이 0.18 μ m이하로 작아지면 일반적인 용매는 표면장력과 모세관압력에 의하여 극히 미세한 틈에 효과적으로 스며들지 못하여 잔류물의 세정이 불가능해진다. 더구나 패턴

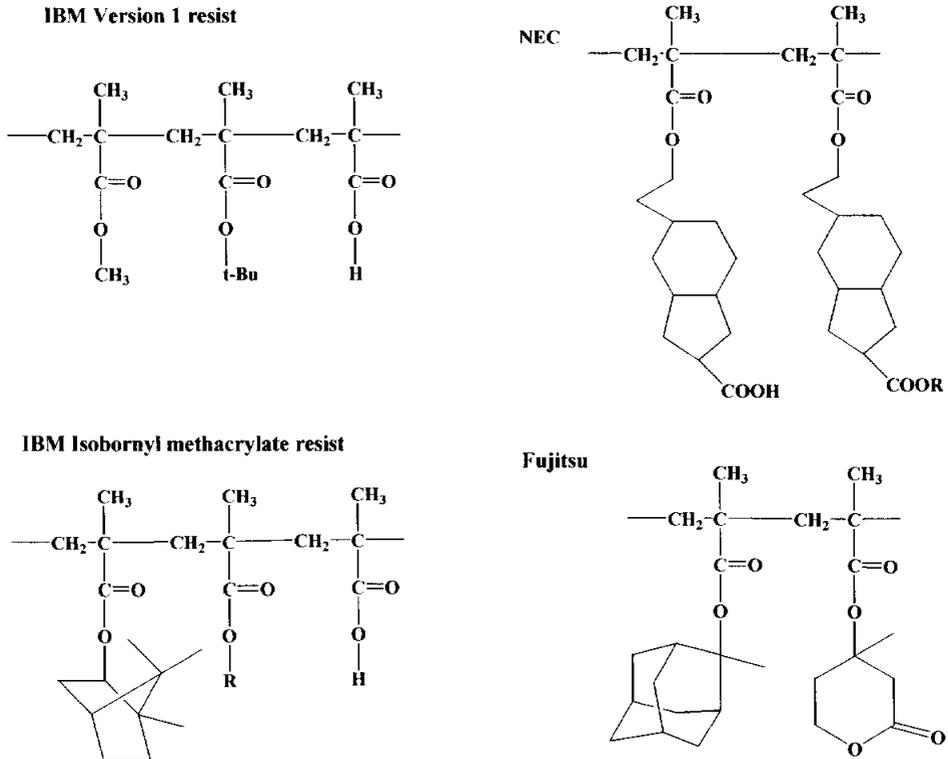


Figure 6. 193 nm photoresist material (polymethacrylate group)

의 폭이 좁아지면 물로 세척하고 건조하는 과정에서 물의 표면장력에 의하여 패턴이 붕괴되는 문제 때문에 high aspect ratio를 구현하지 못하게 되는 한계점도 있다. 이에 탈보호기를 가지는 블록과 습식 현상이 아닌 건식 현상이 가능한 포토레지스트 재료에 대한 연구가 진행되고 있으며 Valiyaveetil group이 193 nm ArF 레이저를 이용하여 패턴 형성 후 이산화탄소로 현상하는 방법을 발표하였다.^[17]

여기서 핵심적인 사실 두 가지는 첫번째 기존 습식 현상의 유기용매를 대체해

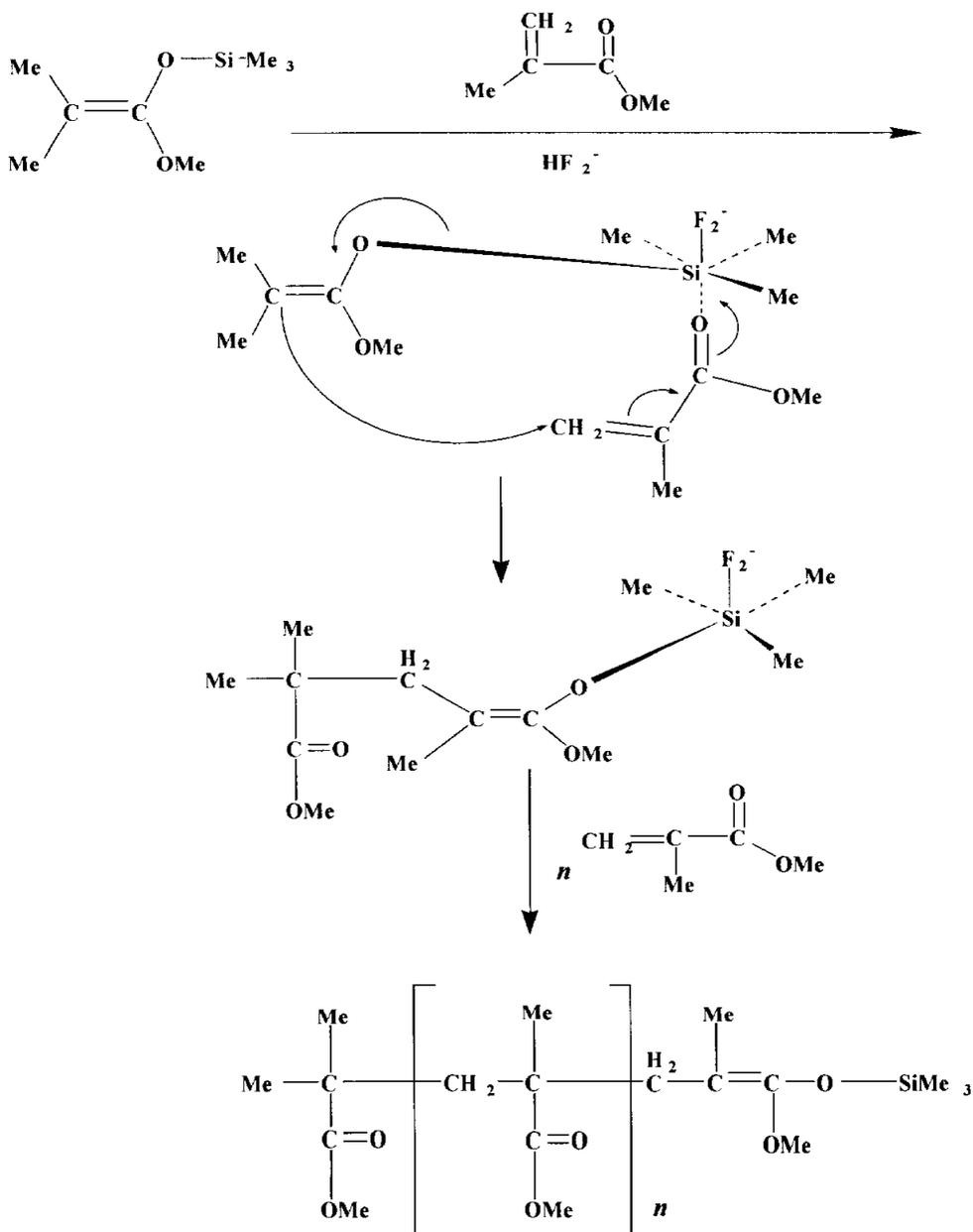
사용될 수 있는 초임계 이산화탄소는 표면장력이 제로에 가깝고, 또한 이산화탄소에서 선택적인 용해성을 가지는 고분자가 불소계 고분자이므로, 이산화탄소를 현상용매로 사용하는 photoresist의 제조이다. 이것은 protecting group에 의해 보호되어진 영역(미노광 부분)과 노광을 받아서 화학증폭이 일어난 노광 부분의 용해도 차이가 생기는데, 노광부분은 탈 보호 반응이 일어나 극성을 띄는 부분은 이산화탄소에 대한 용해도가 급격히 감소하기 때문에 미노광 부분만 이산화탄소에 선택적으로 용해되는 것이다. 두 번째는 현재 사용중인 KrF 엑시머 레이저와 ArF 엑시머 레이저로 생성되는 패턴이 193 nm 이하의 단파장으로 낮아질 경우 카르보닐 그룹조차 그 이하의 파장에서 흡수를 일으키므로 불소계 탄화수소나 polydimethylsiloxane의 사용이 필연적으로 요구되어진다. 이에 불소계 화합물을 포함한 화학증폭형 포토레지스트 재료에 대한 연구는 환경 친화적인 이산화탄소를 이용한 건식 현상 과정과 보다 단파장의 광원에 의한 초미세 공정기술의 기초 연구인 것이다.

1.4 기이동 중합법 (Group Transfer Polymerization)

탄소의 이중결합을 이용하는 연쇄 중합 방법으로 고분자를 합성하는 과정에서 개시반응과 성장 반응만 있고 연쇄 이동이나 정지 반응이 없을 경우, 단량체가 모두 중합된 후에도 활성말단이 살아있어 다시 단량체를 넣어서 중합을 진행시킬 수 있다. 이와 같은 중합방법을 리빙 중합(living polymerization)이라고 하며, 음이온 리빙 중합¹¹⁸⁾이 처음 발표된 이후 양이온 리빙 중합, 배위 리빙 중합 방법들이 연구되었다. 리빙중합은 단분산 고분자 합성이 가능하고 설계 분자량과 같은 고분자의 합성과, 단량체의 순차적인 주입으로 한 분자 내에 서로 다른 성질을 가지는 diblock, triblock 등의 다양한 공중합체를 생성시킬 수 있다.

1983년 말 미국화학회의 추계연구 발표회에서 DuPont 사의 Webster에 의하여

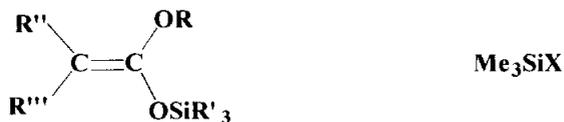
Scheme. 1



처음으로 Group Transfer Polymerization (GTP)이 발표되었다. ¹¹⁹⁾

지방족 카르복실산 에스테르를 LDA[LiN(i-C₃H₇)₂]의 존재 하에 BuLi과 반응시켜 O-리튬화 엔올(enol)을 만든 다음 염화 트리메틸실란 (trimethylsilylchloride) 과 반응시키면 실릴케텐아세탈(silyl ketene acetal)이 생성되는데, 이 케텐아세탈은 플루오르화 음이온(F⁻)을 촉매로 하여 α,β-불포화 카르보닐 화합물에 Michel 첨가반응을 하게 된다. Webster의 방법은 이러한 유기화합반응을 중합에 이용한 형태이며, 전통적인 개시제로는 메틸 트리메틸실릴 케텐 아세탈(methyl trimethylsilyl ketene acetal)을 사용하고, monomer로서 기본적으로 아크릴계를 이용하지만 케톤계, 니트릴계, 카르복사미드계 모노머들도 이 중합반응으로 중합시킬 수 있다고 보고되었다. 기 이동 중합법은 빠른 중합 속도와 좋은 리빙성, 낮은 다분산도 그리고 상온에서 중합이 가능한 장점을 가지고 있어서 최근 많은 연구가 진행되고있다. Scheme 1에서 GTP를 이용한 polymethyl methacrylate (PMMA)의 합성에 대하여 나타내었는데, 개시제인 메틸 트리메틸실릴 디메틸케텐 아세탈(MTSDA)을 사용하고, 모노머가 주입되면 개시제의 실릴케텐아세탈 센터가 모노머 말단으로 이동하게 되고, 그 후 모너머들이 그사이에 첨가되는 동안 개시제는 말단으로 이동을 하면서 반응이 진행된다.

* Initiator:



R = R' = R'' = R''' = methyl X = -CN, -SR, -CH₂CO₂R or OP(OEt)₂

Figure 7. Initiator of Group Transfer Polymerization

Living polymerization에서 low polydispersity를 얻기 위해서는 개시제가 Chain

성장률보다 빠르거나 유사한 비율로 monomer와 반응해야 하는데 개시제의 구조가 성장 말단 체인과 비슷하다면 이것은 가능하다. 그래서 GTP에서는 silylketeneacetal 이 이상적인 개시제로 사용되어진다.(Fig 7)^[20]

* Catalysis:

GTP에 사용되는 촉매는 크게 친핵성 촉매와 친전자성 촉매 두 가지로 나눌 수 있다. HF₂ (bifluoride ion)와 F⁻ 가 가장 효과적인 친핵성 촉매이며 또한 아세테이트, p-니트로 페놀레이트도 유용하게 사용된다. 친핵성 촉매는 낮은 농도로 사용되며 선택적으로 Si-O-C=C의 Si-O 결합을 끊어내는데 작용을 한다.

친전자성 촉매는 염화 아연, 브로모 아연, 요오드아연과 같이 다이알킬 알루미늄 클로라이드가 사용된다. 이러한 친전자성 촉매의 경우에는 단량체의 카르보닐 산소에 배위하여 이중결합의 친전자성을 증가시킴으로써 친핵체의 공격에 잘 반응하도록 하는 작용을 하는 것으로 보고되고 있다. 친전자성 촉매의 경우는 친핵성 촉매의 양보다 훨씬 높은 농도로 사용되어지며 알루미늄 및 아연 촉매의 경우 단량체에 대해서 10~20 mol% 가 사용된다.^[21] 그리고 친전자성 촉매의 경우 분자량이 보다 작은 oligomer의 합성에 사용되고있으며, Mercuric iodide 는 GTP로 acrylate를 중합할 때 좋은 촉매이지만 methacrylate 의 중합에는 촉매반응을 하지 않는다.

GTP에 사용되는 용매의 범위는 음이온 중합에서 보다 넓다. 주로 Tetrahydrofuran(THF)이 사용되어지고, toluene, 1,2-dimethoxyethane, chlorobenzene, DMF 등을 용매로 이용할 수 있다. 또 GTP에 사용되는 단량체의 반응성은 acrylonitrile > methacrylonitrile > acrylate > dienoates > methacrylate 의 순이고, 단량체에 알콜 또는 acid 기를 포함하는 경우 활성 수소에 의한 정지반응 때문에 GTP가 불가능하다. 이것을 보호하기 위해서 단량체에 보호기를 도입하여 반응을 진행시키고 반응이 끝난 후 가수분해를 하여 원래의 작용기인 알콜 또는 acid의 형태를 가지는 고분자를 만드는 방법을 사용한다. 이러한 방법으로

카르복실기, 하이드록시기, 아미노기를 포함하는 고분자를 합성할 수 있다.

1.5 연구 목표

본 연구에서는 이산화탄소내에서 계면활성제로 사용하기 위해 블록 공중합체를 합성하고 그 사용을 실험하였으며, 또한 이산화탄소를 현상용매로 사용할 수 있는 photoresist 재료의 물성에 대해서 연구도 함께 진행하였다. 합성한 블록 공중합체는 CO_2 -philic 한 fluorinated methacrylate인 1H,1H-perfluorooctyl methacrylate (1H,1H-FOMA), 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl methacrylate (1H,1H,2H,2H-FOMA)와 Hydrophilic 한 부분으로는 2-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA)를 이용하였다. 액상의 pH을 통하여 용해도를 변화시킬 수 있는 특성을 가진 DMAEMA를 이용한 양이온성 계면활성제의 합성도 함RP 주어진다. 그리고 1H,1H,2H,2H-FOMA와 protecting 그룹으로 보호된 2-tetrahydropyranyl methacrylate(THPMA)를 이용해 CO_2 -philic 블록과 CO_2 -phobic 블록의 길이에 따른 용해도의 차이와 THPMA의 탈보호 반응이 진행되어 THPMA 블록이 극성의 methacrylic acid 로 변한 후 초임계 이산화탄소내에서의 용해도 변화에 대해서 알아보았다.

이산화탄소내에서의 응용분야는 차이를 가지지만 사용되어지는 블록 공중합체는 단 분산성의 블록 공중합체 합성과 고분자 구조 및 크기 제어가 용이한 리빙 중합의 하나인 GTP로 수행하였다.

계면활성제로 사용되는 블록 공중합체의 경우 Hydrophilic과 CO_2 -philic한 블록의 길이의 비가 CO_2 에서 얻어지는 라텍스의 안정성과 입자 모폴로지에 영향을 미치므로^[22] 각 블록의 길이에 따른 물과 유기용매에 대한 용해도를 측정하고, 물의 온도와 pH 변화에 따른 용해도 특성도 확인하였다. 또 이산화탄소내에서의 용해도 차이를 측정하고, amphiphilic surfactant를 이용하여 water-in-carbon

dioxide(w/c) 마이크로에멀전의 제조와 W_0 ratio(water/ surfactant)에 따른 TiO_2 nanoparticle 형성에 대해 연구하였다.

그리고 이산화탄소를 현상용매로 사용하는 포토레지스트의 재료에 대한 연구는 Hydrophilic 과 CO_2 -philic의 블록 비에 따라 이산화탄소에 대한 용해도를 파악하여 cloud point를 규명하고, 탈보호 반응이 진행된 후 THPMA가 MAA로 바뀌어 극성의 acid기를 가진 블록이 되었을 때 이산화탄소내에서의 용해도 변화를 살펴 이산화탄소를 현상용매로 이용하는 포토레지스트 재료에 대한 기초적이지만 핵심적인 특성에 대해서도 언급하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약

Tetrahydrofuran(THF : J. T. Baker, USA)은 calcium hydride를 이용해 1차 증류한 다음, benzophenone, sodium을 이용하여 사용하기 직전에 정제하였다.

DMAEMA (Aldrich)는 사용 직전 알루미늄아 켈럼을 통과 시켜 중합 금지제를 제거한 후 calcium hydride를 사용하여 감압 증류하여 사용하였다.

Tetrahydropyranyl methacrylate(THPMA)는 MAA와 3,4-dihydro-2H-pyran의 에스테르화 반응을 통해 제조되었던 것을^[23] 사용직전에 basic 알루미늄아 켈럼을 통과시킨 후 calcium hydride를 사용하여 감압 증류하여 사용하였다.

1H,1H-FOMA, 1H,1H,2H,2H-FOMA는 Syn Quest에서 구입하여 중성 알루미늄아 켈럼을 통과시킨 후 사용직전에 감압 증류하여 사용하였다

촉매로 사용되어지는 tetrabutylammonium bibenzoate(TBABB)는 문헌에 발표된 방법으로 합성하여 사용하였다.[24] GTP 개시제인 methyl trimethyl silyl dimethyl ketene acetal(MTSDA)는 calcium hydride를 사용하여 감압 증류하여

사용하였다.

2.2 중합반응

반응기는 사용 바로 직전에 진공 상태에서 프레임 처리를 하여 표면의 수분을 제거하였으며, 질소 가스로 3회 backfill 한 후 사용하였다. 중합반응에 용매로 사용된 THF는 반응 바로 직전에 증류하여 사용하였으며, 반응 초자들은 140 °C에서 24 시간 건조시킨 것들을 사용하였다.

2.2.1 PDMAEMA-b-PFOMA 의 합성

질소 가스로 치환된 50 ml 플라스크에 4 mg의 TBABB를 넣은 후 THF 10 ml를 주입한다. 그리고 반응기에 개시제인 MTSDA를 1 ml 주사기를 이용하여 0.087 ml의 개시제를 주입한 후 5 분간 교반한 후 2 ml 주사기를 사용하여 DMAEMA 2 ml를 1분 동안 서서히 주입한다. 이때 플라스크 내에서 반응열이 일어나는 것을 확인 할 수 있다. 반응을 30분 동안 진행한 후 0.3ml를 뽑아낸 다음 2 ml 주사기를 이용하여 1H,1H,2H,2H-FOMA를 빠른 시간에 주입한다. 1시간 동안 반응을 진행시킨 후 methanol 2 ml를 첨가하여 정지시키고 5 분간 교반 한 후 반응물을 hexane에 침전시켜 필터링 한 후, 진공오븐에서 24시간 건조하여 2.38 g의 생성물을 얻었다. (M_n NMR = 5.756-b-3441)

2.2.2 PTHPMA homopolymer 의 합성

질소 가스로 치환된 50 ml flask에 4 mg의 TBABB를 넣은 후 THF 8 ml를 주입한다. 그리고 반응기에 개시제인 MTSDA를 1 ml 주사기를 이용하여 0.07 ml를 주입한 후 5 분간 교반한 후 2ml 주사기를 사용하여 THPMA를 1분 동안 주입한다. 이때 약 2분 가량 반응열이 발생하고 용액의 점도가 높아진다. 1 시간 경과

후 methanol 2 ml를 첨가해 반응을 중지시키고, 5분간 교반 후 hexane에 침전시켜 필터링을 한 후 methanol로 2~3회 씻어낸 후 진공오븐으로 24시간 건조시켜 흰색 분말 형태의 생성물 1.9 g 을 얻었다.

합성된 THPMA 중합체를 140 °C 진공오븐에 넣고 thermolysis를 진행한 후 시간에 따라 ¹H NMR과 IR, TGA 측정을 하여 THP-group의 deprotection을 확인하였다.

2.2.3 PTHPMA-b-PFOMA 의 합성

질소 가스로 치환된 50 ml flask에 4 mg의 TBABB를 넣은 후 THF 10 ml를 주입한다. 그리고 반응기에 개시제인 MTSDA를 1 ml 주사기를 이용하여 0.063 ml를 주입한 후 5 분간 교반한 후 2 ml 주사기를 사용하여 THPMA 2 ml를 1분 동안 서서히 주입한다. 이때 플라스크 내에서 반응열이 일어나는 것을 확인 할 수 있다. 반응을 40 분 동안 진행한 후 0.5 ml를 뽑아낸 다음 2 ml 주사기를 이용하여 1H,1H,2H,2H-FOMA 1.33 ml를 빠른 시간에 주입한다. 2~3시간 동안 반응을 진행시킨 후 methanol 2 ml를 첨가하여 정지시키고 5 분간 교반 한 후 반응물을 건조시킨 후 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane(FC-113)에 녹여서 hexane에 침전시켜 필터링 한 후, 진공오븐에서 24시간 건조하여 3.8 g의 생성물을 얻었다. (M_n NMR =5780-b-5550)

2.3 초임계 이산화탄소에 응용

2.3.1 cloud point 측정

아래의 Fig 8에 나타나있는 것처럼 고압 반응기와 CO₂-tank 그리고 이산화탄소의 input과 output 할 수 있는 펌프 및 밸브, 반응기안의 마그네틱바를 회전시킬수 있는 스틸러로 구성된 이산화탄소 반응 시스템을 준비한다. 28 ml 고압 반

응기에 PDMAEMA-*b*-PFOMA 0.25 wt%를 넣은 후 반응기 안을 CO₂ 로 채워 넣고, 반응기안에 있는 피스톤을 이용하여 압력을 1000~6000 psi로 조절하고, water bath를 이용하여 온도를 25~70 °C로 조절한다.

온도조절은 water bath를 이용하여 각각 70 °C, 60 °C, 50 °C, 40 °C, 30 °C로 차례로 변화시키고, 측정 시 온도를 고정한 다음 반응기 압력을 50 psi 씩 감압 시키면서 view cell을 통해 cloud point를 측정한다.

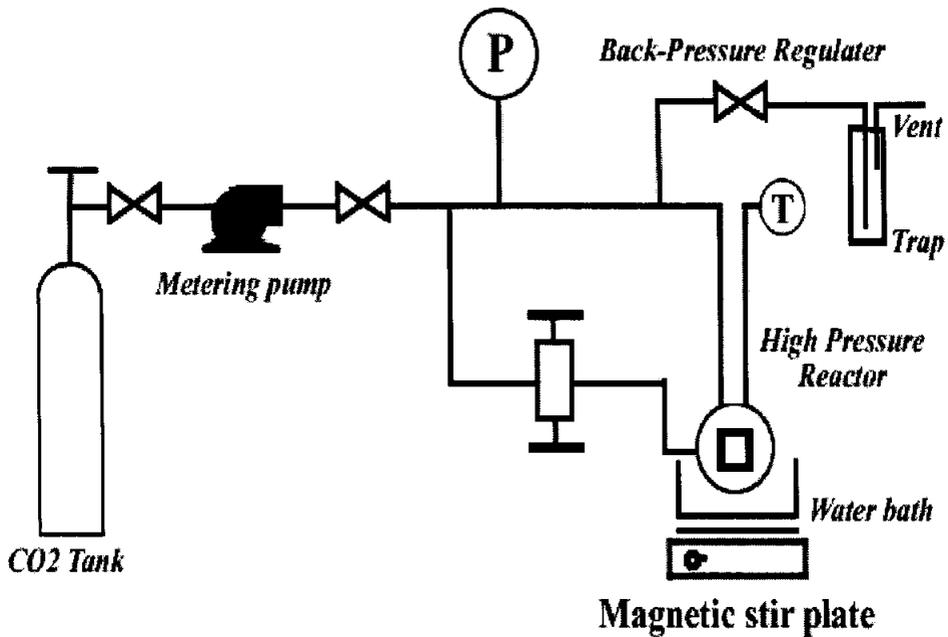


Figure. 8 Scheme of high pressure CO₂ system

2.3.2 W/C microemulsion 제조 및 nanoparticle 형성

전면이 사파이어 글라스로 된 고압 스텐레스 반응기에 제조한 계면활성제 (PDMAEMA_{2k}-b-PFOMA_{10k}) 와 물을 넣은 후 반응기 안을 CO₂ 로 채워 넣고 압력을 2000 psi로 상승시킨 후 반응기 안이 균일한 상태가 될 때까지 교반 시킨다. 그리고 항온조를 이용하여 온도를 25 °C로 유지하고 압력을 3000 psi로 고정한다. 30분 후 반응기 안이 안정화가 되면 Titanium tetraisopropoxide(TTIP) 를 첨가하고 반응기 압력을 4000 psi로 상승시킨다. 그리고 반응이 진행되는 동안 30분간 교반을 진행한다. 그 후 반응기안의 이산화탄소를 서서히 vent 시켰다.

얻어진 입자들을 105 °C에서 하루동안 건조시키고 TiO₂ 결정화를 위해 500 °C에서 소성하였다.

2.3.3 PTHPMA-b-PFOMA의 용해도 측정

합성되어진 블록 공중합체를 이산화탄소 용해도 측정을 위해 0.001 wt%로 넣고 이산화탄소를 채운 후 실온에서 압력을 2000~6500 psi 까지 각각 변화를 주어 블록 공중합체를 녹인 후, 온도를 고정하고 압력을 50 psi씩 감소시키면서 육안으로 보아 반응기안이 암흑이 되는 점(Cloud point)을 측정한다. 그리고 thermolysis를 하여 PMAA-b-PFOMA 블록 공중합체를 동일한 방법으로 이산화탄소 내에서 cloud point를 측정한다.

2.4 분석기기

합성된 고분자의 분자량과 분자량분포를 측정하기 위하여 GPC(Hewlett Packard (USA), 1100series) 를 사용하였다.

polymer standards service columns(guard, 100 Å, 1000 Å, 10000 Å)과 isocratic pump(HP-G1310A)를 이용하여 RI detector로 측정하였다. 25°C의 THF

(1ml/min)에 polystyrene standard (Mn,1350, 2850, 4950, 7000, 10850, 20650, 215425, 330728), polymethylmethacrylate standard (Mn,1660, 5090, 10900, 31600, 93300, 296000)을 사용하여 calibration curve를 구하였다. 시료 용액은 injection volume 100 μ l, 농도는 0.1 wt%로 측정하였다.

합성되어진 고분자의 수평균 분자량(Mn)과 monomer conversion을 측정하기 위하여 JEOL(JNM ECP-400)의 ¹H-NMR을 사용하였으며, 용매는 FC-113과 CDCl₃ 그리고 DMSO를 사용하였다.

IR 분광 스펙트럼은 BOMEN사의 B-100(canada)로써 Michelson series FT-IR spectrometer을 사용하여 측정하였다. Spectral range는 4000~400 cm⁻¹이고, transmittance로 10회 스캔하여 측정하였다.

PDMAEMA-b-PFOMA micelle 크기 측정은 Dynamic laser light scattering (DLS)로 측정하였으며, Brookhaven laser light scattering 기기(Brookhaven Instrument Co) 로 시행하였다. 시료 용액을 0.1 wt% 농도로 제조하여 0.45 μ m syringe filter에 통과시킨 후 사용하였으며, 24 mV의 diode laser로서 25 °C에서 659 nm 파장으로 측정하였다. 수직으로 편광된 레이저의 산란광은 90°각도에서 측정되어 Brookhaven BI 9000 AT autocorrelator에 채집되었다.

Hydrodynamic diameter (d_h) 는 측정된 확산상수로부터 Stokes equation을 이용하여 계산되었고, 마이셀 분산도는 μ_2/τ^2 로서 나타내었다. 여기서 μ_2 는 붕괴지수의 2 차 누적치이고, τ 는 평균특성 선포이다. ^[25,26]

생성된 micelles의 형태를 알아보기 위하여 transmission electron micrograph (TEM:Hitach H-7500)을 사용하여 80 keV에서 측정하였다. 시료의 micelles의 형태를 알아보기 위해 chloroform에 0.1 wt% 농도로 제조하여 kimwipes를 놓고 carbon이 코팅된 copper grid 위에 한 방울 용액을 밀착시켜 떨어뜨린 후 즉시 용매가 건조되어지도록 전처리를 한다. 모든 시료는 stain 없이 이용하였다.

고분자의 유리전이온도(Tg)를 알아보기 위해 Perkin Elmer : Pyris 1 과 Seiko

: EXTRA R6000을 사용하여 측정하였다. 시료는 처음에 200 °C까지 승온하여 상온으로 냉각시킨 다음 다시 분당 10 °C의 속도로 가열하면서 분석하였다. 고분자 열분해 특성을 알아보기 위해서 TGA(Perkin Elmer : TGA 7)를 사용하여 측정하였다. 시료는 질소 분위기에서 750 °C까지 10 °C/min의 속도로 가열하면서 측정하였다

3. 결과 및 고찰

3.1 중합

3.1.1 PDMAEMA-b-PFOMA 합성

Hydrophilic 한 DMAEMA와 CO₂-philic FOMA를 블록 공중합체로 합성하기 위해서 living polymerization인 GTP로 중합을 진행하였다. MTSDA를 개시제로, TBABB를 촉매로 사용하여 먼저 DMAEMA homopolymer를 합성하였다. initiator 와 monomer 의 비로 분자량이 조절된 DMAEMA homopolymer는 FOMA를 첨가하기 바로 직전에 1 ml 주사기로서 0.3 ml를 pick up하여 ¹H NMR (Fig 9. (a)) 측정으로 monomer의 전환율이 90 % 이상인 것으로 확인되었는데 이것으로 GTP가 빠른 시간내에 정량적으로 중합이 진행된다는 것을 알 수 있다. 그리고 diblock을 만들기 위해 FOMA를 단번에 주입하였다. monomer의 첨가하여 반응이 진행되는 동안 개시제의 실릴케텐 아세탈 센터가 monomer 사이로 이동하면서 중합이 진행된다(scheme 2). FOMA 주입 후 반응기안에서는 2~5분 동안 반응열이 발생하는 것이 확인된다. 반응열을 확인하고 30분 간 반응을 진행시킨 후에 methanol로써 반응을 중지시켰다. 그리고 반응물에서 hexane으로 미반응 monomer들을 제거하였다. 건조된 블록 공중합체는 ¹H

NMR 으로 측정하여 개시제와 중합체의 분자량을 계산하고, 블록간의 크기도 계산하였다. ^1H NMR 측정 시 PFOMA는 유기용매에 대해 용해성이 없기 때문에 PFOMA 블록을 용해시키기 위해서 먼저 (FC-113)에 녹인 후 PDMAEMA 블록을 녹이기 위해 CDCl_3 를 첨가한다. [용매비: 3(FC-113) : 1(CDCl_3)] 같은 블록 공중합체에서도 용해성질이 다르기 때문에 CDCl_3 가 상대적으로 많을 경우 용매내에서 FOMA 블록이 core를 이루는 micelle을 형성하게 되므로 PDMAEMA 블록의 분자량이 크게 계산되어지고, FC-113을 많이 첨가할 경우 PFOMA블록이 피크가 상대적으로 커지기 때문에 용매의 비율 조절이 중요하다. Fig 9에서 PDMAEMA 단일중합체와 PDMAEMA-b-PFOMA 공중합체의 NMR 결과가 나타나있는데, 3.6 ppm의 작은 피크가 개시제 메틸기의 특징 피크이다. 개시제와 monomer의 비를 달리하여 블록 공중합체를 합성하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 합성되어진 블록 공중합체의 다분산도를 GPC로 측정하였는데, First block인 PDMAEMA homopolymer의 다분산도는 블록에 따라 조금 차이는 생기지만 리빙 중합의 특징인 낮은 수치값($P.D < 1.15$)을 나타내었다. 합성되어진 블록 공중합체의 용해도를 측정하기 위해 용매에 녹여보았는데, AB, ABA 의 서로 다른 용해도를 가진 블록을 포함할 경우 한쪽 용매에 good solvent이며 다른 용매에는 poor solvent인 용매에 존재하게되면 정해진 구조로 self-assemble 하게된다.^{127 321} Chloroform과 water를 사용하여 용해시켰을 때 PDMAEMA는 good solvent인 chloroform과 water 용액내에서 PDMAEMA는 용매화가 되어 바깥(shell)을 이루고 PFOMA에는 poor solvent로 작용하기 때문에 PFOMA는 안쪽 (core)을 이루게 된다. 또 chloroform에는 모든 블록 공중합체들이 잘 용해되었으나, water에서는 DMAEMA 블록이 큰 5.7k-b-3.4와 8.3k-b-2.1k의 경우에만 용해되었으며, 다른 블록 공중합체들은 용해되지 않고

Scheme 2

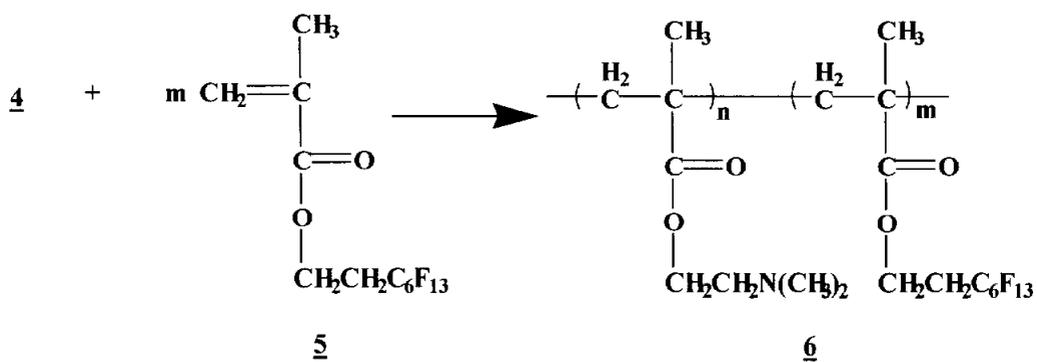
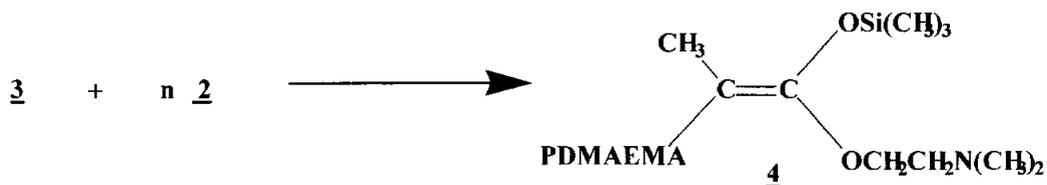
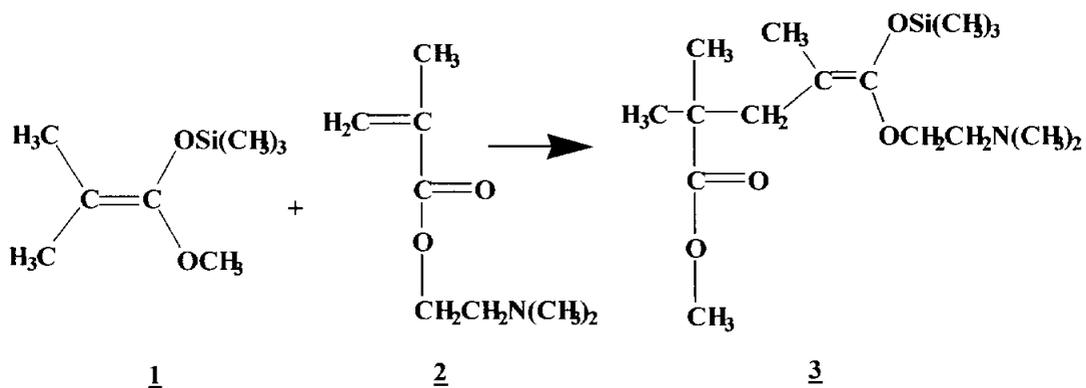


Table 2. Synthesis of PDMAEMA-*b*-PFOMA Copolymer by GTP

	First block			Diblock			Yield(%)
	<i>Mn</i> , th ^a (×10 ³)	<i>Mn</i> , exp ^a (×10 ³)	<i>Mw/Mn</i> ^b	<i>Mn</i> , th ^a (×10 ³)	<i>Mn</i> , calc ^d (×10 ³)	Ratio PDMAEMA /PFOMA(g/g) ^c	
PDMAEMA- <i>b</i> - PFOMA(1H,1H)	5	5.7	1.08	7.5	9.1	2/1	80 %
PDMAEMA- <i>b</i> - PFOMA(1H,1H,2H,2H)	4.5	5		12	12.5	1/1.5	85 %
PDMAEMA- <i>b</i> - PFOMA(1H,1H,2H,2H)	1	1.1	1.08	6	8.8	2.2.5	
PDMAEMA- <i>b</i> - PFOMA(1H,1H,2H,2H)	2	2	1.11	12.	12.7	1.5/5	90 %
PDMAEMA- <i>b</i> - PFOMA(1H,1H,2H,2H)	2.5	4.3	1.11	5	9.7	1/1	80 %
PDMAEMA- <i>b</i> - PFOMA(1H,1H,2H,2H)	7.5	8.3	1.15	9.5	10.4	3/0.8	88 %

^a Calculated by the ratios of monomer to the initiator

^b As determined by GPC (calibrated with polystyrene standard)

^c As determined by ¹H NMR spectroscopy

Table 3. Micelle Characteristics block copolymers in different solvents by Dynamic Light Scattering

	DLS(chloroform)	DLS(water)
PDMAEMA _{5.7k} -b-PFOMA _{3.4k}	42.3 nm	73 nm
PDMAEMA _{5k} -b-PFOMA _{7.5k}	365 nm	×
PDMAEMA _{1.1k} -b-PFOMA _{7.7k}	290 nm	×
PDMAEMA _{2k} -b-PFOMA _{10.7k}	500 nm	×
PDMAEMA _{4.3k} -b-PFOMA _{5.4k}	116.5 nm	×
PDMAEMA _{8.3k} -b-PFOMA _{2.1k}	78 nm	92.3 nm

temperature : 25°C, concentration of micelles : 0.1 wt%

× : No micelles by water

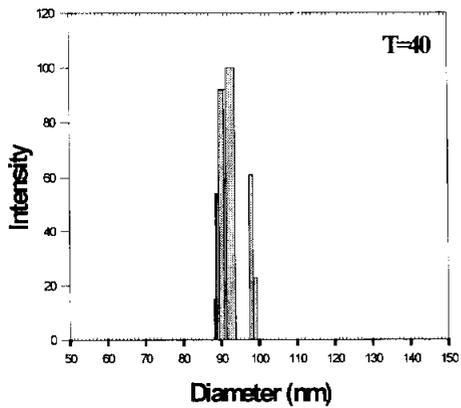
바닥에 침전되었다. 블록 공중합체의 DLS 측정 결과가 table 3에 나타나있는데, 블록 공중합체에서 DMAEMA 블록에 대해서 물보다는 chloroform에 용해도가 크기 때문에 측정되어진 마이셀 크기도 물에 비해 15~30nm 작게 측정되었다. FOMA 블록이 비슷하거나 더 큰 경우에는 블록 공중합체의 hydrophilic한 성질 보다는 FOMA 블록의 hydrophobic한 블록의 성질이 강하기 때문에 물에 용해되지 않는다. chloroform 내에서 마이셀 크기는 FOMA 블록이 작은 경우 작은 마이셀을 형성하고 FOMA 블록이 클수록 더 큰 마이셀 형태를 나타내었다. DMAEMA의 용해도 특징¹³³⁾에 대해 알아보기 위해 온도의 상승과 pH조절로써

물에서의 용해도를 확인하였다.

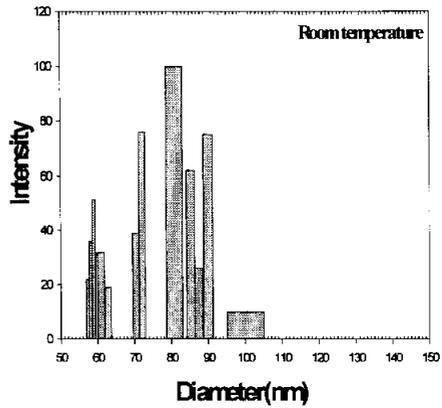
물에서는 용해도를 가지는 5.7k-b-3.4k, 8.3k-b-2.1k 블록 공중합체의 마이셀 크기를 측정하였는데, 온도를 실온과 40℃, 50℃, 60℃이상의 조건으로 측정하여 Fig 10, 11에 나타내었다. 실온에서 70 nm의 작은 크기를 나타낸 마이셀 크기가 40℃로 온도를 상승시킨 결과 90~100 nm로 크기가 조금 증가하고, 50℃에서는 93~110 nm를 나타내었다. 그리고 60℃이상의 온도에서는 마이셀간의 응집으로 인한 크기 분포의 불균일해지고 크기도 300nm 이상으로 증가하여 불투명한 액상을 띄며 시간이 지남에 따라 바닥에 침전되는 것을 확인 할 수 있었다. Fig 12에서는 0.01 M의 NaOH 수용액과 0.01 M의 HCl 수용액을 이용하여 pH 변화에 따른 블록 공중합체의 마이셀 크기를 측정한 것을 나타내었다. PDMAEMA_{5.7k}-b-PFOMA_{3.4k}를 이용하여, pH 2.0~9.0 까지 변화시켜 DLS를 측정하였다. pH 5 이하의 산성 용액에서는 DMAEMA 블록의 용해도가 증가하여 DLS 측정 시 마이셀 크기가 감소하였다. 그러나 다시 pH를 증가시키면 물에 대한 DMAEMA 블록의 용해도가 감소하기 때문에 측정되어지는 마이셀 크기가 증가하고, 크기분포도 넓게 나타났다. 그리고 pH가 9에서는 다수의 입자크기가 크게 증가하고 침전이 발생하였다.

크기가 측정된 마이셀의 morphology를 TEM을 촬영을 통해 확인하였다. TEM 사진이 Fig 13에 나타나있는데, 용매를 chloroform 과 water을 사용했고, 전체적으로 물과 chloroform에서 FOMA가 core를 이루고 DMAEMA가 shell을 이루는 sphere 형태의 마이셀이 확인되었다. 크기는 DLS와 비교했을 때 같거나 조금 작은 크기를 나타내었다.

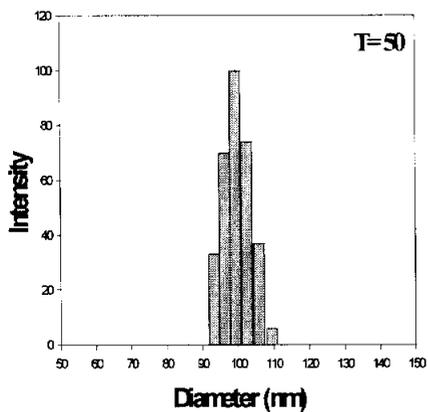
5.7k-b-3.4, 8.3k-b-2.1k은 친수성인 DMAEMA 블록이 크기 때문에 입자간의 입체장벽을 높혀서 크기가 40~60 nm인 균일한 마이셀을 형성할 수 있으나, 3번의 경우 FOMA의 블록이 크기 때문에 마이셀의 core 크기가 크게 증가하고,



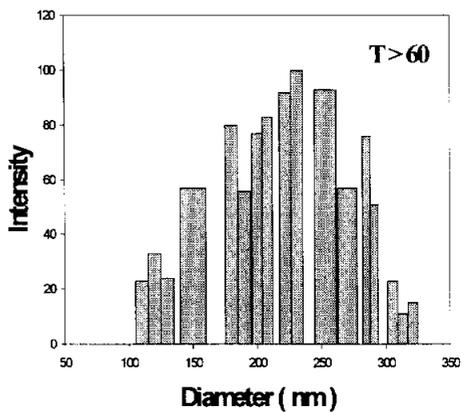
(a)



(b)



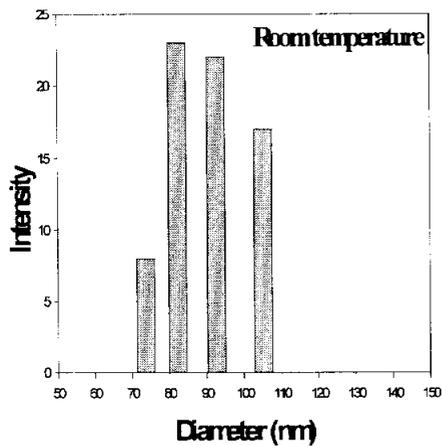
(c)



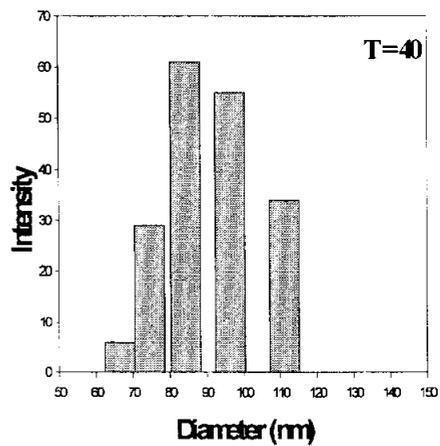
(d)

Figure 10. Micelle size distribution for the PDMAEMA5.7k-b-PFOMA3.4k copolymer at temperature :

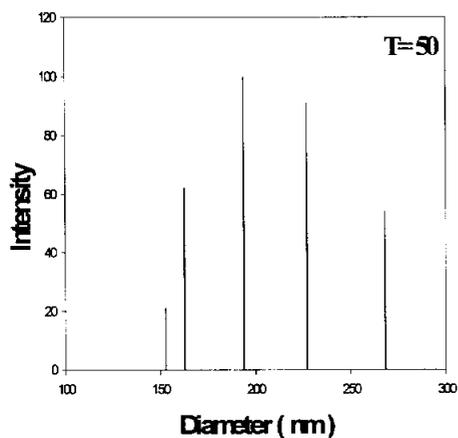
(a) room temperature (b) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, (d) above $60\text{ }^{\circ}\text{C}$



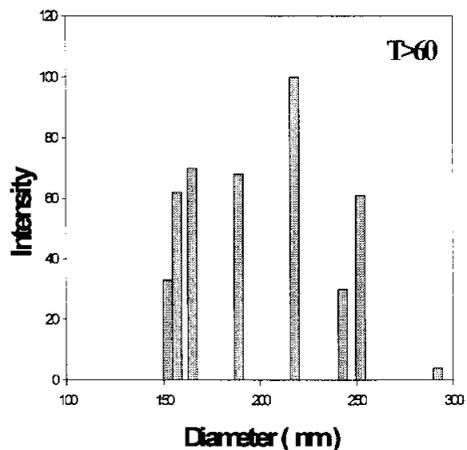
(a)



(b)



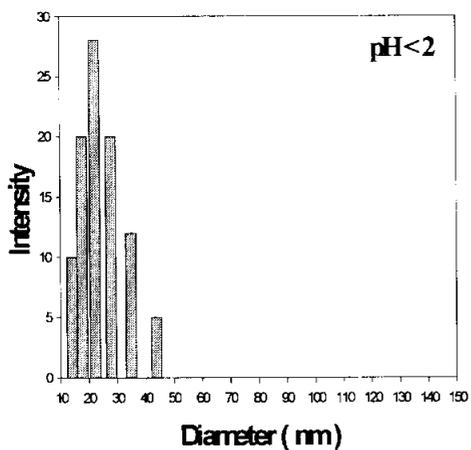
(c)



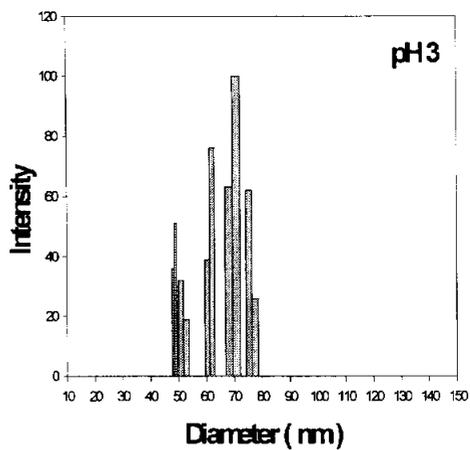
(d)

Figure 11. Micelle size distribution for the PDMAEMA8.3k-b-PFOMA2.1k copolymer at temperature:

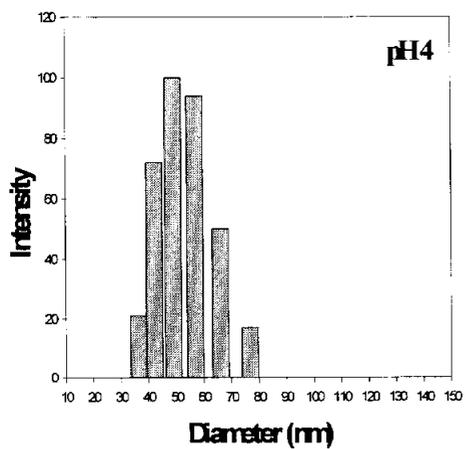
(a) room temperature (b) 40 °C (c) 50 °C (d) above 60 °C



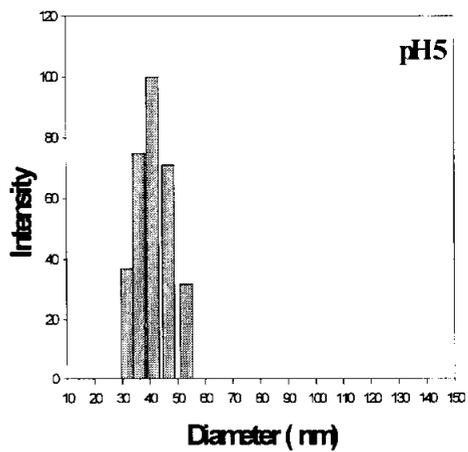
(a)



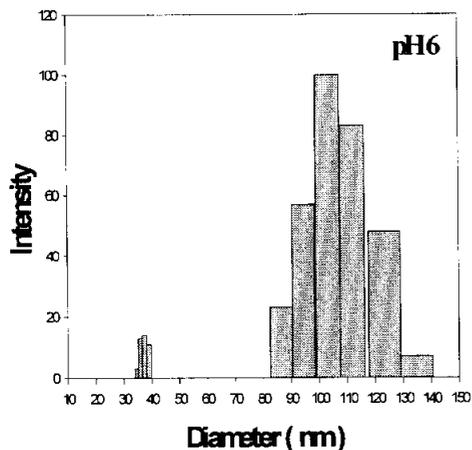
(b)



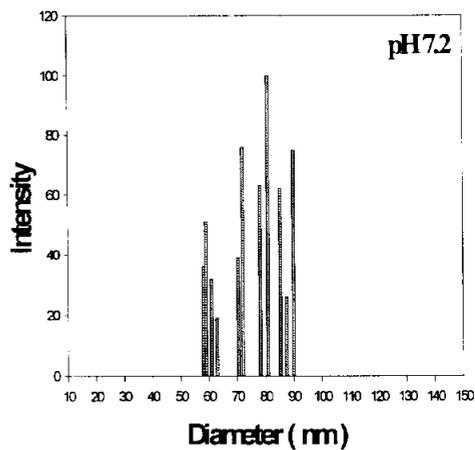
(c)



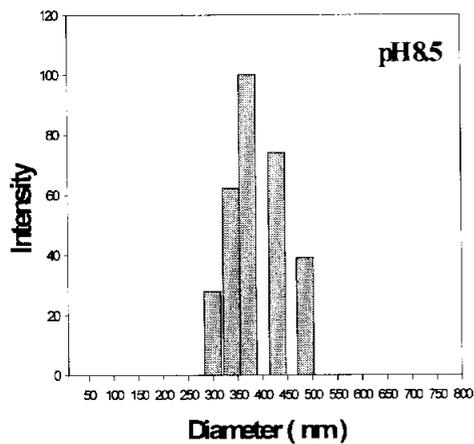
(d)



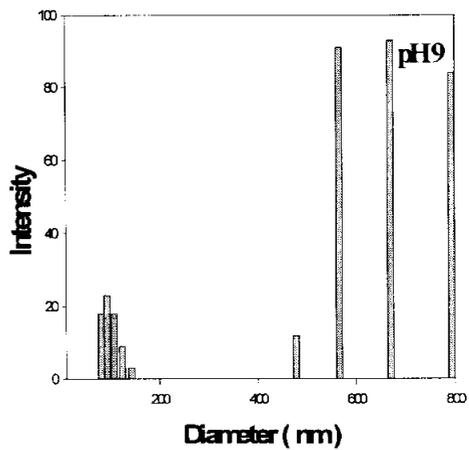
(e)



(f)



(g)



(h)

Figure 12. Micelle size distribution for the PDMAEMA5.7k-b-PFOMA3.4k copolymer at pH value in water : (a) pH < 2 (b) pH 3, (c) pH 4, (d) pH 5, (e) pH 6, (f) pH 7.2, (g) pH 8.5 (h) pH > 9

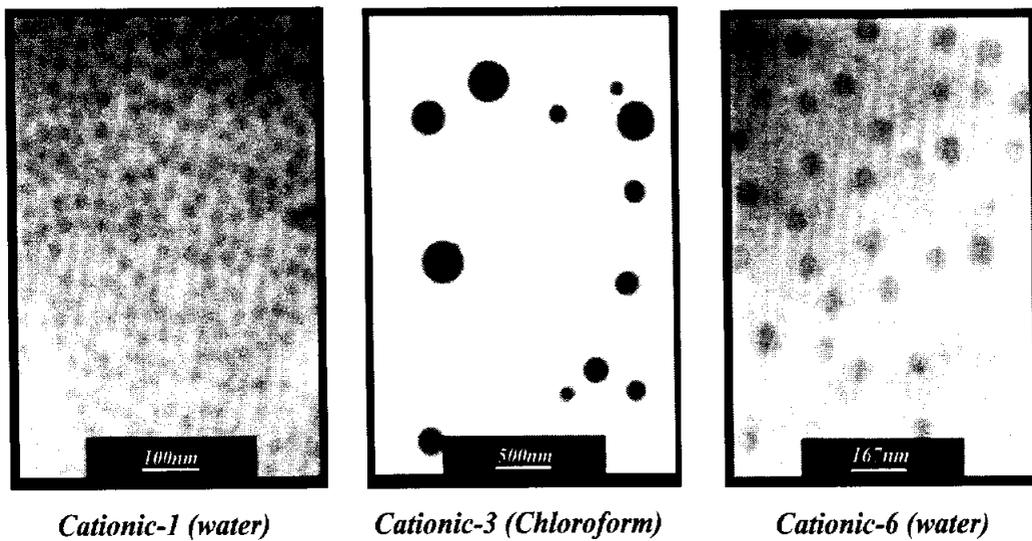


Figure 13. TEM image of spherical micelle of block copolymer

Cationic-1 : PDMAEMA_{5.7k}-b-PFOMA_{3.4k}, Cationic-3 : PDMAEMA_{1k}-b-PFOMA_{7.7k}, Cationic-6 : PDMAEMA_{8.3k}-b-PFOMA_{2.1k}

마이셀의 크기도 불균일한 경향을 나타내고있다. 크기를 살펴보면 평균 크기가 150 nm이지만, 마이셀 입자 중에서 크기가 두 배인 300 nm 이상의 것도 발견되었다.

3.1.2 PTHPMA homopolymer 합성

합성된 PTHPMA 단일 중합체는 ^1H NMR, GPC를 측정하여 분자량과 다분산도를 계산하였다. ^1H NMR에서 5.57와 6.15 ppm에서 나오는 monomer의 methylene 피크가 다 사라지는 것을 확인하고, 생성되어진 단일 중합체를 hexane에 침전시키고, 건조 후 무게 측정 시 90 %이상 중합이 진행되었음을 알 수 있었다.

합성되어진 PTHPMA는 GPC 측정으로서 분자량과 분자량 분포를 확인한 결과 각각 2.1k, 3.5k, 4.5k인 것으로 확인되고, 분자량 분포도 1.13~1.23으로 낮은 분자량 분포의 고분자가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

합성되어진 PTHPMA 중합체의 deprotection 특성을 알아보는 실험을 진행하였다. 발표된 문헌에서 살펴보면 THP-그룹의 deprotection의 방법으로 0.1 M의 HCl을 사용한 acid hydrolysis와 145 °C 이상에서 진행하는 thermolysis가 있다.^{134]} 이 논문에서는 THP-그룹의 deprotection을 알아보기 위해서 진공 오븐에서 140 °C 온도로 thermolyses 시켜, 시간의 경과에 따라 IR과 ^1H NMR을 측정하여 그 정도를 확인하였다. PTHPMA 내에서 THP-그룹의 deprotection이 진행되면 극성의 MAA로 변화되면서 IR에서 3400cm⁻¹에서 -COOH의 -OH band의 생성을 확인할 수 있었다.(Fig 14) 그리고 THPMA와 MAA의 비를 알아보기 위해서 시간 경과에 따라서 단일중합체의 ^1H NMR을 측정하여 THP-그룹의 특성 피크인 5.8 ppm과 MAA의 특성 피크인 12.3ppm의 크기를 비교해보았다.

140 °C 에서 30분 후부터 deprotection 이 진행되는 것을 알 수 있었고 60 분이

지난 후 약 22 % 의 MAA가 존재함을 알 수 있었다 그 후 90 분이 경과 후 중합체내에 THPMA와 MAA 가 거의 1:1 비율이 존재함을 알 수 있었다. 그리고 3시간 30분이 경과 후에는 약 70 % 이상의 MAA가 존재함이 알 수 있었고, 6시간, 18시간, 30 시간 경과하는 동안 MAA의 비율이 증가하고 60 시간 경과

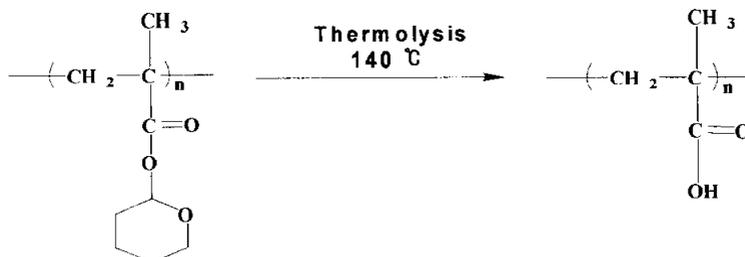
Table 4. Group Transfer Polymerization of 2-tetrahydropyranyl methacrylate

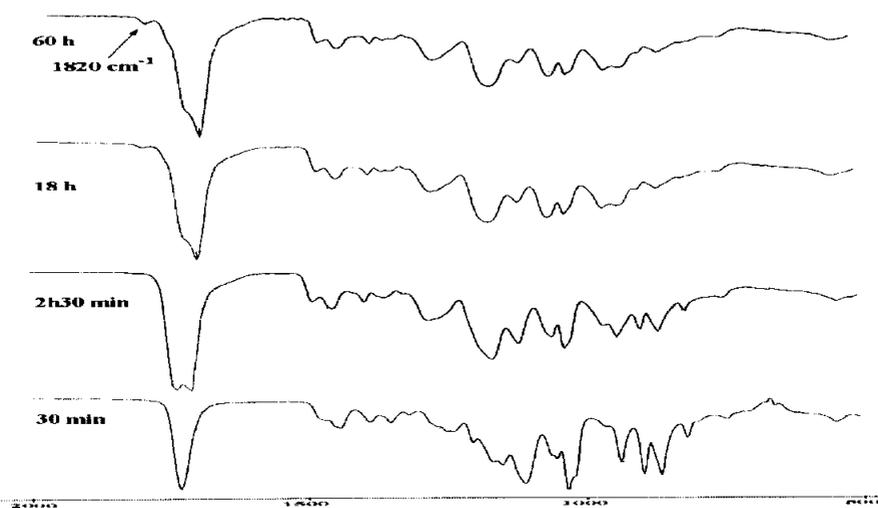
No.	polymer	monomer (mmol)	initiator ^a (mmol)	cat ^b (mmol)	Mn		Yield (%)
					Mn, th ($\times 10^3$)	Mn, calcd ^c ($\times 10^3$)	
1	PTHPMA	5.747	0.5	4	2	2.1	92 %
2	PTHPMA	5.747	0.33	3	3	3.5	95 %
3	PTHPMA	5.747	0.25	2	4	4.5	93 %

^a : methyl trimethyl silyl dimethyl ketene acetal, ^b : tetrabutylammonium bibenzoate,

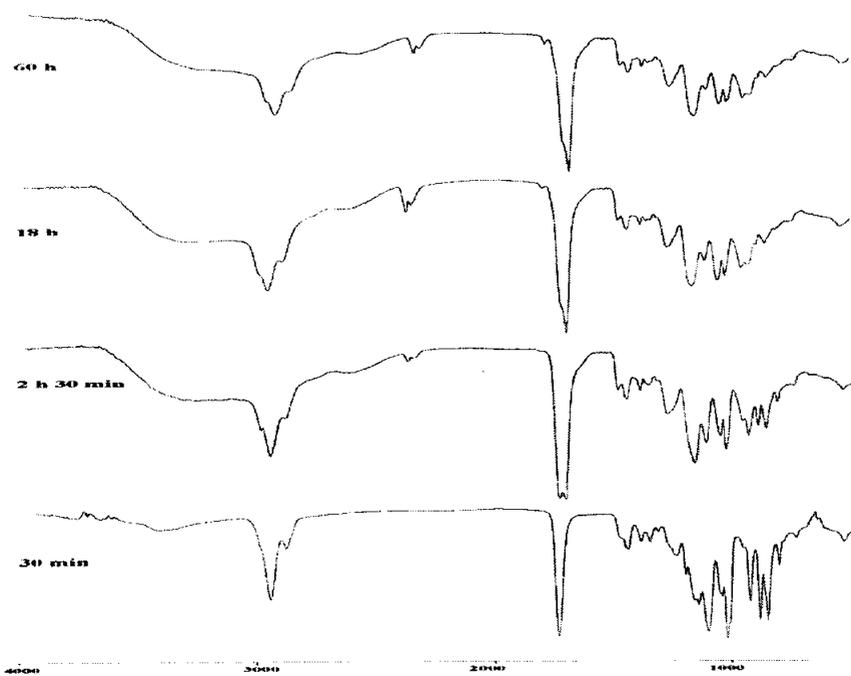
^c : calculated of GPC

Scheme 4 Conversion of PTHPMA to PMAA : Thermolysis 140 °C.





(a)



(b)

Figure 14. FT-IR spectrum of PTHPMA deprotection ratio of thermolysis time. (a) $2000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ (b) $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$

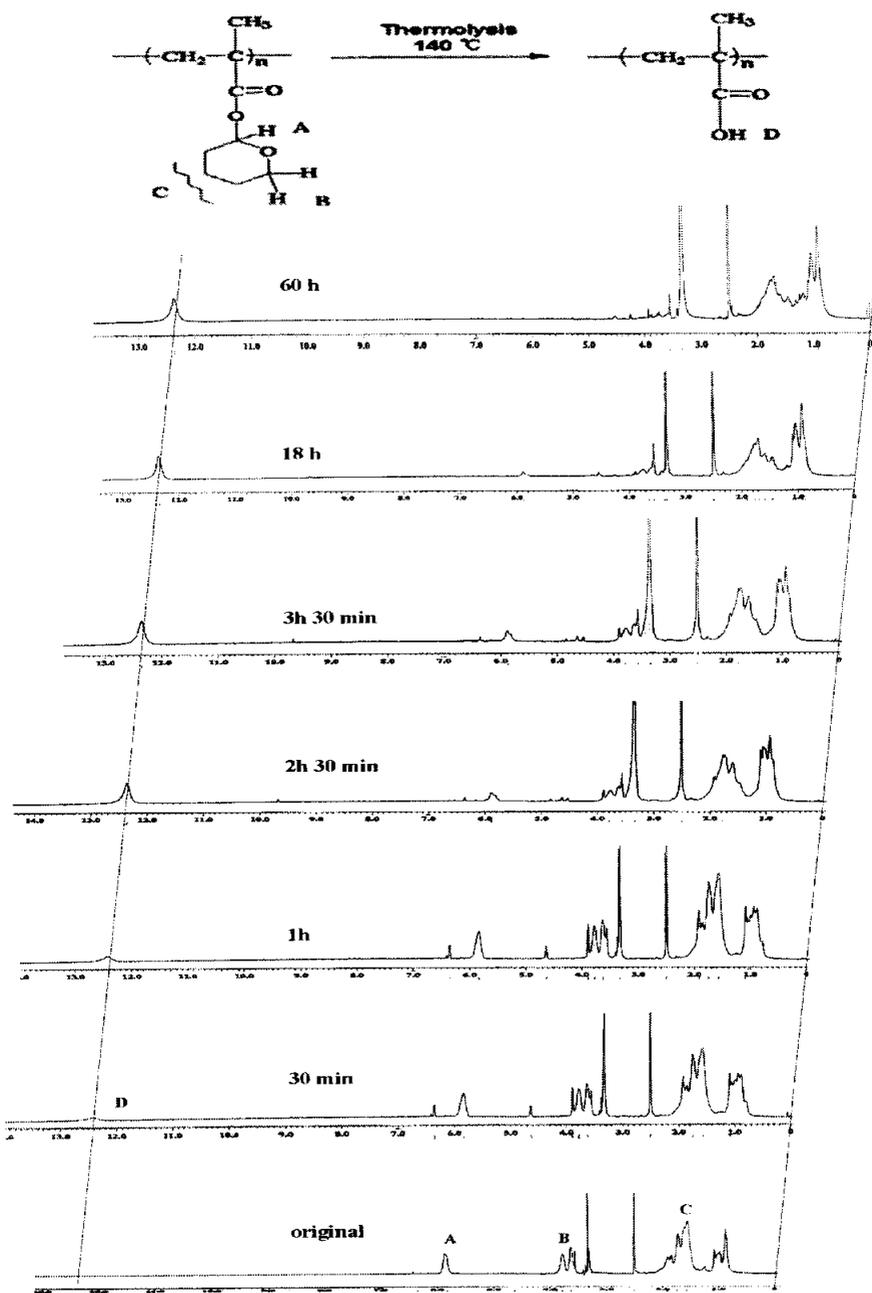


Figure 15. ^1H NMR spectrum of THPMA homopolymer and deprotection ratio of thermolysis time.

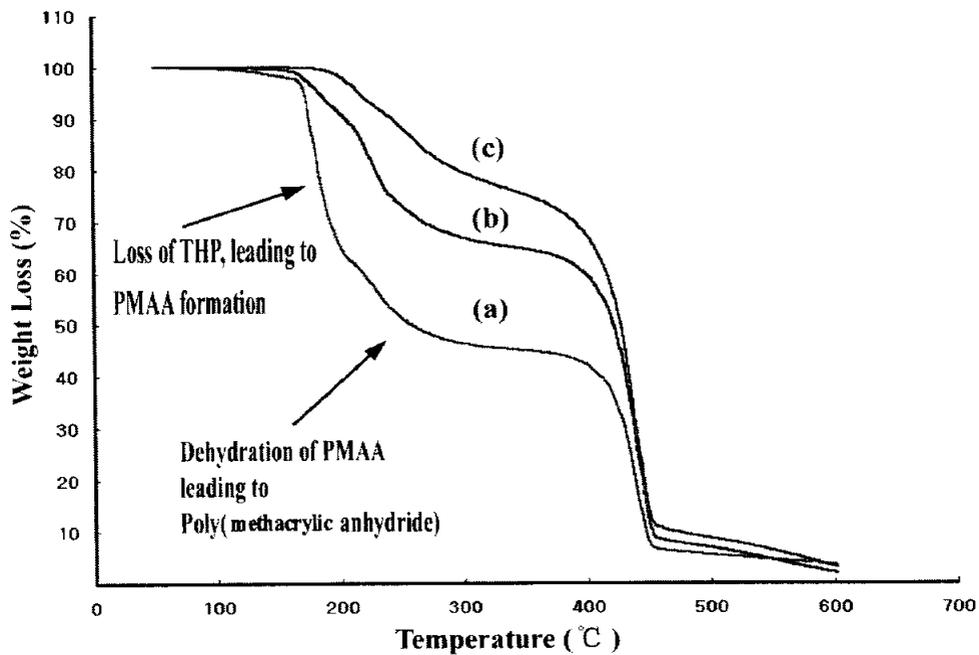


Figure 16. TGA trace of a THPMA homopolymer, showing the initial loss the THP-group and subsequent dyhydration of the PMAA to poly(methacrylic anhydride)

(a) original, (b) thermolysis after 3h 30 min (c) thermolysis after 60 h

후 5.8 ppm에서는 피크가 보이지 않아 THP-그룹의 deprotection으로 모두 MAA로 변했음을 확인 할 수 있었다. ^1H NMR 측정으로 약 6시간 이전에 약 80 % 이상의 반응이 진행됨을 알 수 있었고, 60 시간 경과 후 완전히 일어난 것을 확인하였다.(Fig 15)

Fig 16 에서 THPMA homopolymer의 TGA 커브가 나타나있는데, 150 °C 이하에서는 감소율을 나타내지 않다가, 160 °C 이상에서는 상당량의 무게 감소를 나타낸다. 상대적인 값으로 (a)는 40% 이상의 감소가 보이고, (b)와 (c)는 15% 정도무게 감소와 감소율이 거의 나타나지 않는다. 이것은 THP-group 의 분해가 일어나 PTHPMA가 PMAA로 바뀌는 온도이므로 (a)에 비해 (b),(c)는 thermolysis 진행되는 동안 THP-group의 deprotection이 일정부분 일어나거나 완전히 진행되어 블록내에 MAA가 존재해 있기 때문에 TGA 측정시 상대적 무게 감소치에서 차이가 난다. 그리고 230°C에서 두 번째 커브의 감소가 나타나는데 이것은 MAA의 dehydration에 의한 감소를 나타내게되는 것이다.

3.1.3 PTHPMA-b-PFOMA 합성

기이동 중합법을 이용해 THPMA와 FOMA의 공중합체를 성공적으로 합성하였다. 모너머의 순차적인 주입 후 반응열을 확인하고 반응 정지는 methanol을 첨가하여 반응을 중지하였다. NMR 측정 시 CDCl_3 와 FC-113을 공용매로 사용하였으며, 합성되어진 블록 공중합체의 분자량은 각 블록의 특정 피크를 적분하여 그 적분치를 계산하여 분자량을 결정하였다. 그 결과 THPMA_{5.6k}-b-FOMA_{5.7k}으로 확인되었다. 합성되어진 블록 공중합체의 이산화탄소내에서의 용해도 특성을 파악하기 위해 THP-group의 deprotection을 진행하였다. 실험은 THPMA 단일 중합체의 thermolysis 시킨 분석결과에 따라서 블록 공중합체도 동일한 방법으로 140°C 에서 진행하였다. 시간의 경과에 따라 THP-group의 deprotection에 따

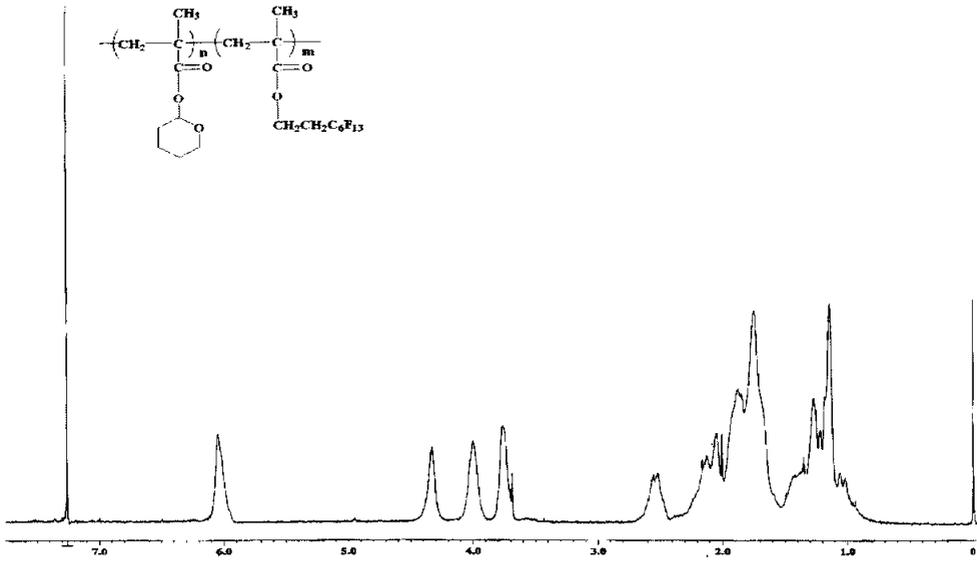


Figure 17. ^1H NMR spectrum of PTHPMA-b-PFOMA block copolymer

라서 블록 공중합체에서 CO_2 -phobic 한 THPMA 블록 과 MAA 블록의 상대적 인 극성에 따라서 이산화탄소내에서 용해도 특성을 파악하였다. Fig 16에서 PTHPMA-b-PFOMA의 ^1H NMR을 나타내었다.

3.2 이산화탄소내의 응용

3.2.1 cloud point 측정

FOMA 블록은 이산화탄소에 좋은 용해성을 가지고 있지만 hydrophilic 한 PDMAEMA 블록은 초임계 이산화탄소에서도 용해되지 않기 때문에 CO_2 -philic 한 FOMA 블록과 CO_2 -phobic 한 DMAEMA 블록의 블록 비에 따라서 이산화탄소에 대한 용해도가 달라지게 된다. 또 이산화탄소는 일반적으로 기체이지만

액체, 초임계 상태로써 변화가 되고, 초임계상태에서도 압력이 변화하거나 온도가 변화하면 이산화탄소의 밀도와 용매 세기가 변화하기 때문에 온도나 압력에 따라 cloud point를 측정하여 이산화탄소에 따른 용해도를 확인할 수 있다.

이산화탄소 부피를 계산하여 블록 공중합체를 0.25 wt%로 넣고, 반응기안을 이산화탄소로 채운 후, 30~70 °C, 1000~6000 psi 사이의 온도와 압력을 조절하여 cloud point를 측정하였다. 그 결과 PDMAEMA_{1k}-b-PFOMA_{7.7k}는 40°C, 1850 psi (d= 0.738)와 50°C에서는 2300 psi, 60°C는 2810 psi의 낮은 압력과 온도 조건에서 cloud point를 측정할 수 있었는데,(table 5) unit 대비 6.4개 : 17.8개로

Table 5. Cloud point pressures for PDMAEMA-b-PFOMA in CO₂

	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
	4100 ^a	4400	5000	5200	5400
	.	.	3400	3900	.
	.	1850	2300	2810	.
	.	2200	2500	3000	3500
	2300	2900	3500	4200	.
	.	4400	5000	5400	5600

^a: pressure (psi)

: block copolymer/CO₂ = 0.25 wt%

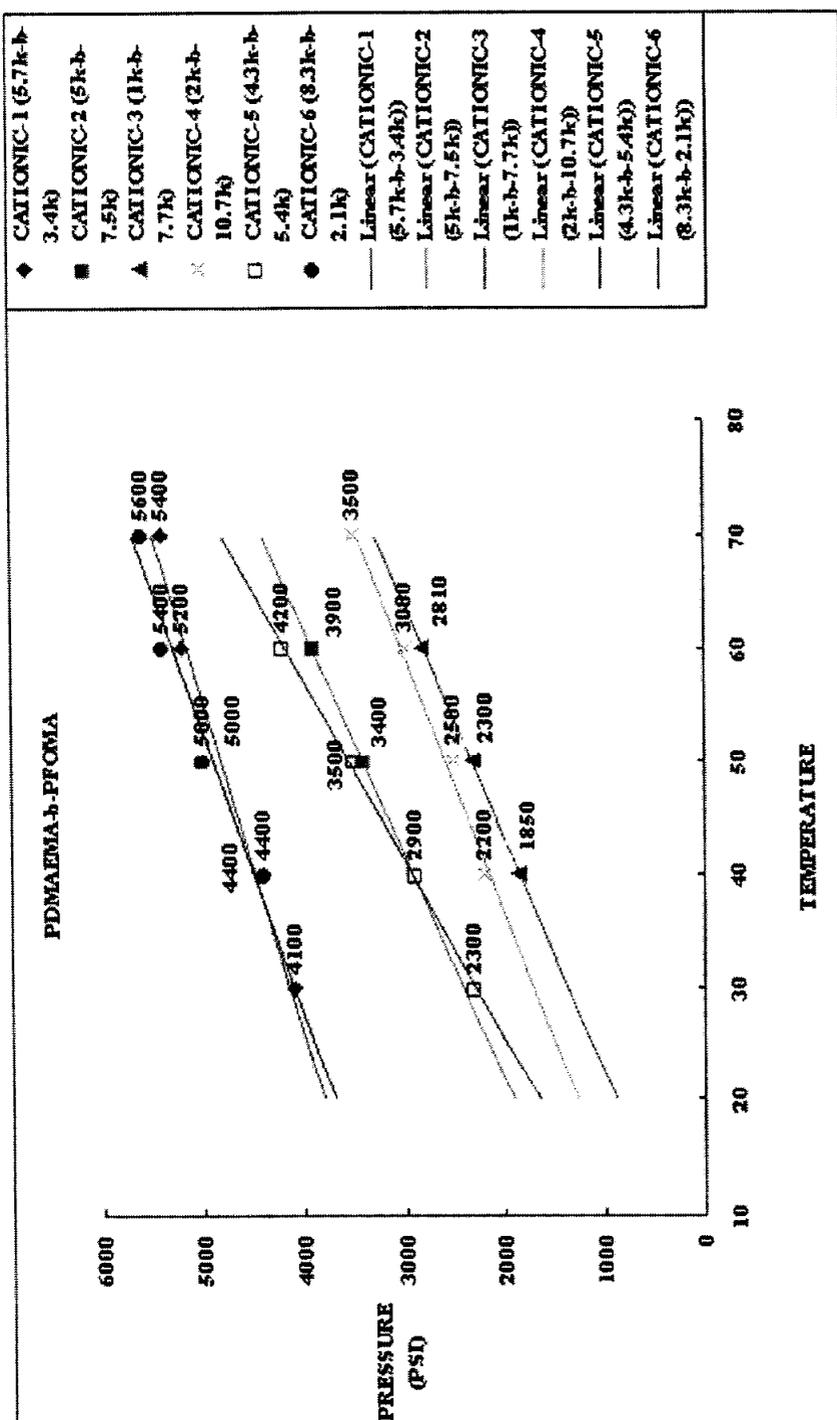
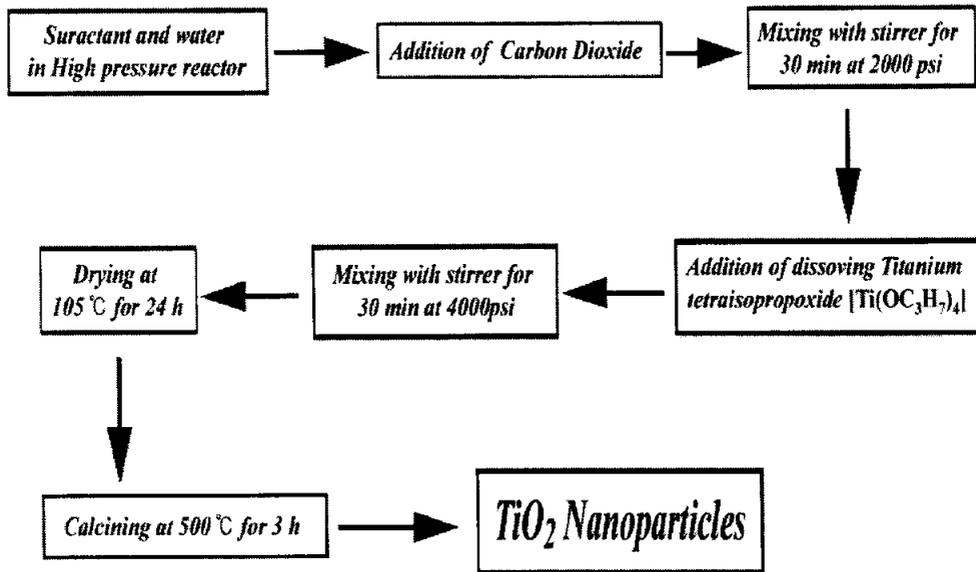


Figure. 18 Cloud point pressures for PDMAEMA-b-PFOMA in CO₂ at 0.25 wt%

서, CO₂-phobic한 PDMAEMA 블록 보다 CO₂-philic 블록의 길이가 길기 때문에 이산화탄소내에서 좋은 용해도를 가질 수 있다. 그러나 상대적으로 PDMAEMA_{4.3k}-b-PFOMA_{5.4k} 와 PDMAEMA_{8.3k}-b-PFOMA_{2.1k}는 모노머의 unit 수가 각각 27.4개 : 12.5개 와 52.8개 : 4.9개로 차이가 나기 때문에 상대적으로 CO₂-phobic 한 PDMAEMA가 블록의 크기가 2배, 11배 크다. 그러므로 shell을 이루는 FOMA 블록이 core부분의 PDMAEMA블록을 충분히 감싸지 못하기 때문에 이산화탄소내에서 용해도는 낮게되고, 상대적으로 높은 온도와 압력조건인 40°C 4400 psi 와 60°C 5200, 5600 psi에서 cloud point가 측정된다. 그리고 각 블록 공중합체에서 cloud point의 성향은 온도의 증가에 따라 일정하게 증가한다는 것을 볼 수 있다. 이것은 이산화탄소의 경우 온도의 증가에 따라 밀도가 감소하는데 40°C에서 1850 psi일 경우 밀도(d=0.738)와 60°C에서 2810 psi의 밀도(d=0.7137)가 거의 유사한 조건이므로 이산화탄소에서의 용해도는 온도 증가에 따른 밀도의 감소를 압력 상승을 통하여 보완할 수 있게된다. 그래서 이산화탄소내에서의 cloud point 측정은 온도와 압력의 변화에 따른 이산화탄소의 용해도를 측정할 수 있는 중요한 측정 방법이다. 이렇게 CO₂-phobic (hydrophilic)한 블록의 길이가 긴 경우 water-in-CO₂ (W/C) 보다는 CO₂-in-water (C/W)의 microemulsion 형성에 유리할 것으로 예상된다. 위 Fig 18에 합성되어진 PDMAEMA-b-PFOMA블록 공중합체의 cloud point 측정 결과가 나타나있다.

3.2.2 W/C microemulsion 제조 및 nanoparticle 형성

합성된 블록 공중합체를 이산화탄소내에서 물을 분산시키기 위한 계면활성제로 사용하여 W/C 마이크로 에멀전을 제조해보았다. 그리고 마이크로에멀전을 이용해 나노 사이즈의 titanium oxide를 형성시켰다. 사용되어진 surfactant로는 PDMAEMA_{2k}-b-PFOMA_{10k}를 사용하였다.



w/c microemulsion은 기존의 water-in-oil (W/O)의 microemulsion 과 유사한 개념에서 시작되었다. 그러나 w/o microemulsion에서는 전구체인 titanium alkoxied의 물에 대한 반응성이 강하기 때문에 입자의 aggregation으로 안정한 나노 사이즈의 TiO_2 를 형성시키기가 어려웠다.^[35 37] CO_2 -philic 과 CO_2 -phobic의 블록공중합체를 surfactant로 이용하여 microemulsion을 형성시키면 이산화탄소내부에서 surfactant가 물을 효과적으로 분산시킬 수가 있어 titanium alkoxied와 물의 반응속도를 조절할 수 있게된다. 그리고 반응후의 물질도 이산화탄소내의 surfactant의 입체적 장애로 인해 서로 응집이 일어나지 않고 안정하게 분산된 형태로 존재하게된다.

반응기안에 물과 surfactant를 넣고 이산화탄소를 첨가한 후 압력을 2000 psi로 상승시킨 후, 반응기안은 surfactant로 인해 물과 이산화탄소는 균일한 상을 이루게 되었다.

그 후 TTIP를 주입함으로써 가수분해 반응에 의해 입자를 생성시켰다. 반응기 압력을 4000psi에서 30분간 교반시켰을 때 희미한 백색의 입자가 이산화탄소내에서 침전 없이 매우 안정하게 분산되어 있었다. 그리고 반응기내의 교반을 멈추고 1시간 이상 액상을 관찰하였으나 surfactant로 인해 안정하게 분산되어있는 입자들의 침전은 관찰되지 않았다.



Figure . 18 TEM micrographs of TiO_2 particles prepared in W/C microemulsions. $W_0=5$

반투명하고 안정한 액상이 반응 종료 시까지 계속 유지되었다. 마이크로 에멀전내에서의 좋은 안정성과 입자간 응집 방지 효과는 FOMA 블록의 긴 tail이 이산화탄소 내에서 충분한 입자간 입체 장벽효과를 나타내기 때문으로 보인다. 그리고 PFOMA 블록의 좋은 용해도 때문에¹³⁸⁾ 마이셀 상호간의 작용이 약화되기 때문이다. 생성되어진 입자 크기는 이산화탄소를 vent 시킨 후 소성하여 TEM

촬영을 통하여 확인될 수 있었는데, 이산화탄소를 vent 시킬 때 일어난 입자의 응집으로 인해 큰 입자들이 생성됨을 알 수 있지만 실제 크기는 8 nm 의 아주 미세한 TiO₂ 입자가 형성됨을 확인할 수 있었다.(fig 18)

3.2.3 PTHPMA-b-PFOMA의 용해도 측정

블록 공중합체의 이산화탄소내에서 용해도 차이를 측정하기 위해 PTHPMA_{5.6k}-b-PFOMA_{5.7k} 와 thermolysis 시킨 PTHPMA_{2.8k}-b-PFOMA_{5.7k} 를 이용하여 cloud point를 측정하였다. PTHPMA-b-PFOMA의 블록 공중합체의 경우에는 블록의 크기가 1:1의 비슷한 크기를 가지고 있으나 thermolysis가 진행된 이후 THP-group의 deprotection에 의해 분자량은 0.5:1로 감소한다. 실온(20℃)에서 압력을 변화를 주었을 때 2000psi에는 녹지 않고 바닥에 침전되어진 형태를 보였고, 4500 psi 이상에서 용해되었다.

Table. 6 Phase behavior of PTHPMA-b-PFOMA in CO₂

	PTHPMA _{5.6k} -b-PFOMA _{5.5k}	PMAA _{2.8k} -b-PFOMA _{5.5k}
2000 psi	insoluble	insoluble
2000~3500 psi	milky	insoluble
3500~4500 psi	cloudy	insoluble
4500~5500 psi	soluble	insoluble
6500 psi	soluble	insoluble

* Calculated temperature : 20 ℃

* block copolymer / CO₂ : 0.001 wt%

용해된 후 감압시키면 3500 psi 까지 반응기 안이 검게 보이는 cloudy 상태였고, 3500~2500psi 압력 내에서는 희게 미세한 입자형태로 분산되었다. 그리고 2000 psi에서는 교반을 중지하면 바닥에 완전히 침전되는 경향을 나타내었다.

Thermolysis 후 PMAA-b-PFOMA 의 용해도 측정을 하였다. thermolysis 이전에는 4500 psi 이상에서는 용해되었지만, termolysis 이후에는 압력을 2000 psi 에서 6500 psi 까지 가압하여도 용해되지 않았다(table 6). 이는 THPMA가 MAA로 바뀌면서 분자량은 절반으로 감소하였지만 각 unit의 말단이 -COOH로 바뀌면서 극성을 띠게되어 이산화탄소내에서 CO₂-phobic한 성질이 커서, 압력을 상승시켜도 녹지 않는다는 것을 알 수 있었다. 또 PMAA_{1k}-b-PFOMA_{10k}의 용해도를 측정한 결과 블록 공중합체 내에 CO₂-philic한 FOMA 블록이 90 %를 차지하고 있지만 이산화탄소내에서 용해되지 못하고 5000psi 이상에서 milky 한 액상으로 블록 공중합체가 이산화탄소에 용해되지 못하고 미세한 입자형태로 분산되어 있었고 6500 psi 까지 가압을 하여도 액상의 변화가 없음을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

리빙 중합인 기이동 중합법을 이용하여 hydrophilic한 DMAEMA 블록과 CO₂-philic한 FOMA(1H,1H,2H,2H) 블록의 블록 공중합체를 성공적으로 합성하였다. 또 좁은 분자량 분포를 가진 THPMA homopolymer를 합성한 후 thermolysis 하여 deprotection 특성을 확인하였고, PTHPMA-b-PFOMA를 합성하여 블록 내에서 THPMA와 MAA의 비에 따른 이산화탄소에서의 용해도 변화를 확인하였다.

합성되어진 PDMAEMA-b-PFOMA는 ¹H NMR과 GPC를 통하여 설계한 분자량과 동일한 분자량의 고분자를 얻어짐을 확인할 수 있었고, 분자량 분포 또한 1.2 이하의 좁은 분포를 가짐을 알 수 있었다. 또한 chloroform과 물에서 용해시켜 마이셀을 측정된 결과 FOMA 블록이 작고 DMAEMA 블록이 큰 블록 공중합체의 경우에는 마이셀 크기가 작고 안정된 형태가 측정되었고 FOMA 블록이 크고 DMAEMA 블록이 작은 경우는 chloroform에서는 마이셀 크기가 크게 확인되어졌고 물에서는 용해되지 않았다. 마이셀의 모폴로지를 확인하기 위해서 TEM을 측정된 경우에서도 FOMA 블록이 core를 이루고 DMAEMA 블록이 shell을 이루는 sphere 형태의 마이셀이 확인되었는데, DMAEMA 블록이 상대적으로 큰 것은 균일한 형태가 확인되었지만, FOMA 블록이 큰 경우 물과 chloroform내에서 안정하지가 못하기 때문에 크기 분포가 불균일한 마이셀이 확인되었다.

또 이산화탄소내에서 블록 공중합체의 cloud point를 측정된 결과 FOMA 블록이 상대적으로 긴 경우 이산화탄소내에서 좋은 용해도를 보여 낮은 조건에서 cloud point가 측정되었고 DMAEMA 블록이 상대적으로 긴 경우는 높은 조건에서 cloud point가 측정되었다. 그리고 PDMAEMA_{2K}-b-PFOMA_{10K}를 사용하여

w/c microemulsion을 제조한 후 나노사이즈의 TiO_2 형성에 성공하였다. FOMA 블록의 긴 tail이 이산화탄소 내에서 충분한 입자간 입체 장벽효과를 나타내기 때문에 마이크로 에멀전내에서의 좋은 안정성과 입자간 응집 방지 효과를 나타내 나노사이즈의 TiO_2 형성시킨 것으로 보인다.

THPMA 단일 중합체를 이용하여 THP-group의 deprotection 특성을 알아보기 위해 140°C 에서 실험을 진행하여 ^1H NMR과 FT-IR을 이용하여 분석한 결과 6시간 이내에 약 80 %가 MAA로 변화됨을 알 수 있었다.

또 PTHPMA-b-PFOMA 블록 공중합체를 합성하여 이산화탄소내에서 용해도를 측정하고, thermolysis 시킨 후, THP-group 이 deprotection 되어 PMAA-b-PFOMA 가 되었을 때 각각의 용해도를 측정하여 비교한 결과 PTHPMA_{5.6k}-b-PFOMA_{5.5k} 20°C 에서 3500 psi에서는 milky한 액상을 4500 psi에서는 cloudy 하였고, 4500 psi 이상에서 용해됨을 확인하였다. 그러나 PMAA로 변했을 때는 CO_2 -phobic 한 블록의 분자량은 반으로 감소했으나 CO_2 -philic한 FOMA 블록이 차지하는 비율이 70 %가 되었으나, PMAA 블록의 극성을 가지는 $-\text{COOH}$ 기 때문에 CO_2 -phobic한 성질이 너무 강해서 압력을 6500 psi까지 가압하여도 이산화탄소에 용해되지 않았다.

본 연구는 리빙 중합법을 이용하여 블록 공중합체의 합성하고 이를 계면활성제로 이용하여 이산화탄소의 응용범위 확대에 위한 첫걸음으로, 앞으로 더 넓은 범위에서의 연구가 진행되리라고 생각된다.

참고문헌

1. K. A. Shaffer and J. M. DeSimone, *Trends Polym. Sci.*, 3, 146 (1995)
2. K. O'Shea, K. Kirmse, M. A. Fox, and K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.*, 95, 7863 (1991)
3. M. A. McHugh, V. J. Krukoni, and J. A. Pratt, *Trends Polym. Sci.*, 2, 301 (1994)
4. J. A. Hyatt, *J. Org. Chem.* 49, 5097 (1984)
5. J. M. DeSimone, Z. Guan, and C. S. Elsbernd, *Science*, 257, 945 (1992)
6. I. Yilgor, J. E. McGrath, and V. J. Krukoni, *Polym. Bull.*, 12, 499 (1984)
7. Z. Guan, J. R. Combes, Y. Z. Menciloglu, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, 26, 2663 (1993)
8. T. A. Hoefling, D. A. Newman, R. M. Enick, and E. J. Beckman, *J. Supercrit. Fluids*, 6, 165 (1993)
9. D. G. Peck, and K. P. Johnston, *Macromolecules*, 26, 1537 (1993)
10. D. G. Peck, and K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.*, 97, 5661 (1993)
11. Z. Guan and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, 27, 5527 (1994)
12. M. L. O'Neill, M. Z. Yates, K. P. Johnston, S. P. Wilkinson, D. A. Canelas, D. E. Betts, and J. M. DeSimone, *Macromolecules*, 30, 5050 (1997)
13. P. A. Psathas, E. A. Sander, W. Ryoo, D. Mitchell, R. J. Lagow, K. P. Johnston, K. T. Lim, *J. Disp. Sci. Tech.*, 23, 81 (2002)
14. P. A. Psathas, E. A. Sander, M. Y. Lee, K. T. Lim, K. P. Johnston, *J. Disp. Sci. Tech.*, 23, 65 (2002)
15. P. A. Psathas, S. R. P. da Rocha, C. T. Lee, K. P. Johnston, K. T. Lim, and S. Webber, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2655 (2000)
16. 김진백, *J. Korea. soc. Imag. Sci & Tech.* 4. 1.(1998)
17. N. Sundarajan. S. yang, K. Ogino, S. Valiyaveetil, J. Wang, X, Zhou, K.

- Christopher, K. Ober, *Chem. Mater.* 12, 41 (2000)
18. Szwarc M. Levy M, Mikovich R. *J. Am. che. Soc.* 78, 2656 (1956)
19. O. W. Webster et.al., *Am. che. soc. polym. preprint*, 24(2) 52, 54 (1983)
20. D. Y. Sogah, W. R. Hertler, O. W. Webster, G. Cohen, *Macromolecules*, 20, 1473 (1988)
21. H. S. Hwang 석사학위논문 “기 이동 중합법을 이용한 양쪽성 블록 공중합체의 합성과 특성에 관한 연구”. 부경대학교, (2002)
21. Ramharack, R.; Nguyen, T. H. *J. polym. Sci. Part C: Polylett.* 25. 93, (1987)
22. M. Y. Lee 석사학위논문 “Synthesis and Characterization of Copolymers Containing Oxyethylene and alkyl Mthacrylate Blocks by ATRP”. 부경대학교. (2002)
23. S. Yang, J. Wang, k. Ogino, S. valiyaveetil, C. Ober, *dep. mat. sci, eng* 12, 33-40, (2000)
24. Dicker IB, Cohen GM, Farnhan WB, Hertler WR, Laganis E D, Sogah DY, *Macromolecules*, 23, 4034, (1990),
25. Allen, C: Trueslsen, J. H: Chem, X:Kops, J.: Batsberg, W *polim. Bull.* 1999, 42, 153
26. Kong, X.: Kawai, T:Abe, J.:Iyoda, T.*J. Am. che. soc.* 2000
27. Zushun, Xu.; Changfeng, Yi.; Shiyuan, C.; Linxian, F. *polim Bull* 44, 215. (2000)
28. Quintana, J. R; villacampa, M; Katime, I. A. *Macromolecules* 26, 601, (1993)
29. Waton, G.; Michels, B.; Zana, K. *Macromolecules*, 34, 907, (2001)
30. Wilhelm, M; Zhao, C. L; Wang, Y.; Xu, R; Winnik, M. A. *Macromolecules* 24, 1033. (1991)
31. Harad, A; Kataoka, K. *Macromolecules* 31, 288, (1998)
32. La, S. B.; Okano, T.; Kataoka, K. *J. pharmaceutical Sci.* 85, 85. (1996)
33. J. F. Cohy, S. Creutz, M. Garcia, B. Mahltig , M. Stamm, R. Jerome, *Macromolecules.* 33, 6378, (2000)

34. A. B. Lowe, N. C. Billingham, and S.P. Armes . *Macromolecules* 1998, 31, 5991-5998
35. T. Hirai, H. Sato and I. Komasaawa, *Ind. Eng, Chem. Res*, 32, 3014, (1993)
36. P. D. Moran, J. R. Bowmaker, J. L. Woolfrey and R. P. Cooney, *J. sol-gel Sci. Technol.*, 0000, 15, 251
37. H. Sakai, H. Kawahara, M. Shimazaki and M. Abe, *Langmuir*, 14, 2208 (1998)
38. D. Chillura-Martino, R. Triolo, J. B. McClain, J. R. Combes, D. E. Betts, D. A. Canelas, J. M. DeSimone, E. T. Samulski, H. D. Cochran, J. D. Londono and G. D. Wignall, *J. Mol. Struct.*, 1996, 383, 3

감사의 글

남들보다 1년 늦게 시작한 대학원 공부지만 그만큼 많은 것을 배우게 된 기간이었습니다. 돌아보면 열정으로만 시작해서 힘든 시기도 많았지만 그 어려움들이 저를 강하게 만들어 주었고 주위의 도움들이 저에게는 무엇보다도 큰 힘이 되어 부족하나마 이 논문을 완성할 수 있게 하였습니다.

대학원 기간동안 저에게 깊은 애정과 관심으로 제가 나아갈 길을 가르쳐주신 임권택 지도교수님께 깊은 감사드립니다. 저에게 연구뿐만이 아니라 많은 삶의 경험과 방법을 가르쳐 주신 고마우신 스승님에게 다시 한번 존경과 감사를 드립니다. 그리고 바쁘신 가운데 시간을 내주셔서 논문 심사를 해주시고 부족한 부분 충고해주신 정연태 교수님과 허훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

힘들게 시작한 프로젝트를 위해서 귀한 실험장비를 허락해주시고 성공하기까지 많은 가르침을 주신 공업화학과 문명준 교수님에게도 존경과 감사를 드립니다. 제가 실험실에서 희망을 잃지 않고 나아갈 수 있게 가장 큰 힘이 되어준 하수, 지친 나에게 힘이 되었던 민영, 많은 어려움 속에서도 나의 말을 잘 따라주고 실험한 은주, 언제나 선배를 받쳐주던 진호, 일년동안 나에게 힘이 되어주었던 재영, 도전적인 인혜, 착실한 2003년 신입생 현정, 지친 나에게 분발할 수 있게 동기를 준 이은주, 매일 실험실에서 씨름하는 경일, 진호, 귀여운 회영, 현주, 성락 그리고 주화, 호은에게도 고마움을 전합니다. 그리고 조교선생님 병훈, 나의 동생 남춘, 원진, 우수, 준호, 경규와 헬리오 식구들과 사진공학과 후배들과 새롭게 시작하는 저에게 도움을 주신 아담스 테크놀러지 식구들에게 감사의 말씀을 전합니다.

마지막으로 못난 자식을 항상 사랑으로 감싸주셨던 하늘에 계신 어머니에게 부족하지만 이 글을 바치며, 언제나 저를 믿고 허락해주신 아버지, 그리고 정신적 물질적으로 힘이 되어준 준 형, 어머니를 대신해서 항상 챙겨주시던 이모, 이모부, 형, 누나들에게 감사와 사랑한다는 말씀을 드리고 싶습니다. 지금까지 저에게 주신 사랑으로 지금 다시 시작하려고 합니다. 항상 감사하고 겸손한 마음가짐으로 더 나은 사람이 되기 위해서 언제나 노력하겠습니다.

그리고 언제나 드리고 싶었던 말 “어머니 사랑합니다.”

2003. 2 이 수 현