

표면 제어를 이용한 블록 공중합체 자기조립 구조의 수직 배향

윤세영 · 인인식

1. 서론

블록 공중합체 박막은 미세상분리 과정을 통하여 수십 나노미터 크기의 영역을 가지는 다양한 나노구조체를 형성한다. 이와 같은 블록 공중합체 자기조립 구조가 최근 각광을 받는 이유는 대면적에서 차세대 반도체가 갖추어야 할 30 nm 이하의 규칙적인 나노구조체를 형성할 수 있다는 점과 이 과정이 자기조립에 의한 자발적 과정이기 때문에 반도체 분야 등에서 사용하는 포토리쓰그래피 등의 복잡한 공정이 필요치 않기 때문이다.¹⁻⁵ 블록 공중합 자기조립체는 주로 각 블록을 형성하는 고분자의 상대적인 비율에 따라 구형(sphere), 실린더형(cylinder), 라멜라형(lamella) 등의 모양을 가지게 된다. 이와 같은 미세상의 종류를 형성하는 다른 요인으로는 전체 블록 고분자의 길이 그리고 각 블록간의 상호작용의 정도를 들 수 있으며 이 세가지 요인에 의하여 평형 상태에서의 나노구조체의 모양이 결정될 수 있다(그림 1). 한편, 블록 공중합체의 박막 제조시 선택적인 용매 증기와와의 접촉을 통하여 비평형 상태의 다양한 나노구조체를 형성하는 연구가 다양하게 보고되고 있으나 이와 같이 형성된 비평형상태의 나노구조체는 다양한 외부 자극에 의하여 평형상태의 나노구조체로 전이되는 것이 예상될 수 있기 때문에 실제적 응용에서는 일부 제약이 있을 수 있으며 본 특집에서는 이에

대한 내용은 다루지 않고자 한다.

블록 고분자가 형성하는 다양한 나노구조의 실제 응용에서 가장 중요한 이슈는 블록 공중합체 미세상의 배향을 조절하는 것이다. 구형 블록 공중합체 나노구조체가 특별한 배향의 방향을 지니지 않는 0차원의 구조체라면 실린더형과 라멜라형 나노구조체는 각각 1차원 그리고 2차원의 구조체로서 배향성을 지니고 있다. 블록 공중합체의 대표적인 배향성으로 나노구조체의 배향이 기판 방향과 평행(parallel)한 ‘평행 배향’ 그리고 기판 방향과 수직(vertical)인 ‘수직 배향’을 들 수 있겠다. 특히, 이 둘 중에서는 수직 배향이 수평 배향보다 더 큰 중요성을 가지게 된다. 이는 통상적으로 블록 공중합체 나노패턴은 기능성이 없는 유기 고분자 패턴으로 이 자체로 사용되기 보다는 블록 공중합체 필름의 아래에 있는 기판에 블록 공중합체 패턴을 전이하거나 실린더형 나노구조체 등에서 실린더를 형성하는 블록을 선택적으로 제거하여 이를 템플레이트로 사용하기 때문이다. 수직 실린더형 나노구조체와 수직 라멜라형 나노구조체는 각각 원형 패턴과 선형 패턴을 형성하며 통상적으로 에칭 마스크의 형태로 사용하여 밑의 기판을 블록 공중합체 나노패턴 모양대로 에칭하게 된다. 이때, 동일한 원형과 선형 패턴을 구형 나노구조체 그리고 수평 실린더형 나노구조체로도 제작이 가

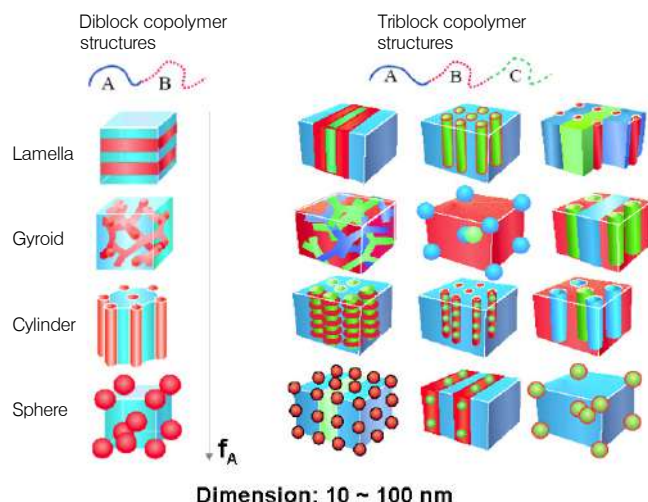


그림 1. 다양한 블록 공중합체 자기조립 나노구조체의 모식도.



윤세영

2009 충주대학교 나노고분자공학과(학사)
2009~ 충주대학교 나노고분자공학과 석사과정
현재



인인식

1996 한국과학기술원 화학과(학사)
1998 한국과학기술원 화학과(석사)
2003 한국과학기술원 화학과(박사)
2003~ 한국과학기술원 자연과학부(연구원)
2004
2004~ Department of Materials Science, University of Wisconsin-Madison(연구원)
2007
2007~ 충주대학교 나노고분자공학과(조교수)
현재

Vertical Orientation of Block Copolymer Self-Assembled Structures Using Surface Engineering

충주대학교 나노고분자공학과 (Insik In and Se Young Yoon, Department of Polymer Science, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea) e-mail: in1@cjnu.ac.kr

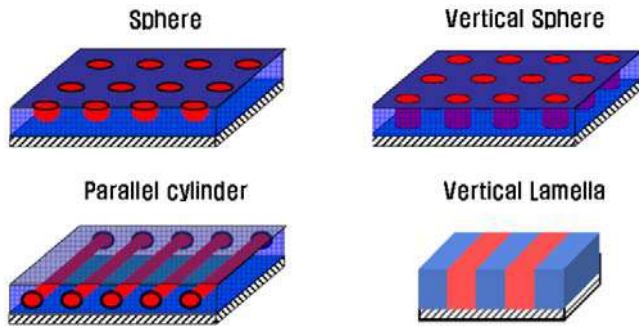


그림 2. 블록 공중합체 나노구조체의 배향.

능하지만 그림 2에서와 같이 오른쪽의 수직 실린더와 수직 라멜라 구조가 더 큰 비등방성(aspect ratio)을 가짐으로써 더 효과적인 에칭 마스크로 사용될 수 있다는 장점을 가질 수 있겠다.

따라서, 동일한 평형상태의 블록 공중합체의 나노구조체의 배향을 다양한 기판 위에서 수평 혹은 수직으로 조절하는 기술은 블록 공중합체의 실제적 응용에서 매우 큰 비중을 차지하는 연구이며 이에 대한 효율적인 기술에 대한 정립이 필요하겠다. 블록 공중합체 박막에서의 나노구조체 배향 조절은 다양한 방법으로 가능할 수 있다. 표면 제어법, 전기장, 화학 패턴을 사용하는 방법, 선택적 용매 증기를 사용하는 방법들이 효과적으로 블록 공중합체 나노구조체의 배향을 효과적으로 조절할 수 있는 것으로 알려져 있으며 이외에도 다양한 외부 자극에 의하여 블록 공중합체의 나노구조체의 무결성을 증대시키며 수직 혹은 수평 배향 조절이 가능하다는 연구가 보고되어 오고 있다. 본 특집에서는 이중 표면 제어법을 사용한 블록 공중합체 나노구조체의 배향 조절에 국한하여 최근의 연구 동향을 정리하고자 한다. 특히, 이와 같은 표면 제어법은 간단한 기판의 표면 개질을 통하여 배향 조절이 이루어진다는 점과 조절된 배향이 열역학적으로 안정한 상태인 평형상태의 배향이라는 점에서 많은 관심을 받아오고 있다. 특히, 블록 공중합체의 가장 중요한 응용 분야인 반도체 분야의 공정에 쉽게 추가될 수 있다는 점에서 큰 중요성이 있다고 할 수 있겠다.

2. 본론

2.1 중성 표면 제작을 사용한 블록 공중합체 박막의 나노구조체 배향 조절

통상적으로 블록 공중합체 박막에서 나노구조체의 배향은 블록 고분자를 형성하고 있는 두 개의 블록 중 어느 블록이 표면 혹은 공기 중에 노출되는가에 의하여 결정된다. 즉, 해당 블록의 선택적 wetting에 의하여 나노구조체의 배향이 결정된다는 것인데 일반적으로 다수의 기판이 극성이고 공기는 비극성이기 때문에 블록 고분자에서 더 큰 극성을 가지는 블록은 기판에 wetting하고 더 작은 극성을 가지는 블록은 공기와의 계면에서 wetting하게 된다. 그림 3은 라멜라형의 나노구조체를 가지는 PS-*b*-PMMA 블록 고분자 박막에서 나노구조체의 배향이 조절되는 것을 보여주는데 일반적으로 실리콘 옥사이드(SiO_x) 층을 가지고 있는 실리콘 기판 위에서는 PMMA 블록의 선택적인 wetting으로 인하여 기판에 평행한 형태의 나노구조체 배향을 형성하게 된다. 만약 표면 제어에 의하여 기판 표면 위에서 블록 고분자

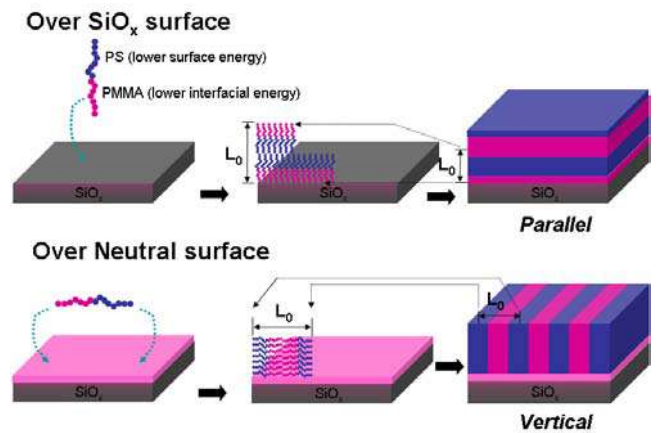


그림 3. 표면 제어에 따른 PS-*b*-PMMA 블록 공중합체의 수평 배향과 수직 배향의 모식도.

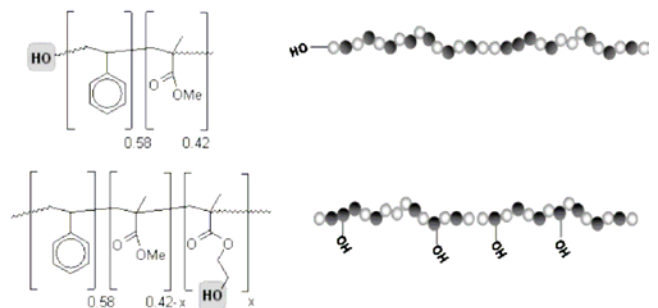


그림 4. 말단과 주사슬에 각각 히드록시 그룹을 가지는 PS-*r*-PMMA 랜덤 공중합체의 구조.

의 어느 한쪽 블록도 선택적으로 wetting되지 않고 양쪽 블록에 대한 wetting이 동일하도록 만들어준다면 블록 고분자는 동시에 wetting이 일어나게 되고 연속적인 미세 상 분리 과정을 통하여 수직 형태의 나노구조체 배향을 형성하게 되는 것이다. 이와 같이 블록 공중합체 나노구조체가 수직 배향하도록 하게 해주는 표면 제어 기술은 넓은 범위에서 ‘중성 표면(neutral surface)’ 기술이라고 일컬어지며 다양한 방식으로 중성 표면 기술을 사용하여 기판 표면을 제어하고 이를 통하여 수직 배향된 블록 고분자 나노구조체를 제작하는 연구에 대하여 자세히 살펴 보고자 한다.

2.2 고분자 그래프팅을 사용한 중성 표면 제작 기술

가장 먼저 보고된 중성 표면 제작 기술은 블록 공중합체를 구성하는 각 고분자의 랜덤 공중합체를 기판에 그래프팅을 하는 방식이다. Russell과 Hawker 그룹은 히드록시(-OH) 그룹을 가진 개시체를 사용한 NMP(nitroxide-mediated radical polymerization) 중합법을 사용하여 말단에 히드록시 그룹을 가진 폴리스티렌(PS)과 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 랜덤 공중합체를 합성하고(그림 4) 이를 실리콘 옥사이드를 가진 표면에 탈수 반응을 통하여 공유결합시켜 중성 표면을 제작하였다.⁶ 기판 위에 생성된 고분자 박막은 통상적인 고분자 brush와 동일한 형태이므로 사용된 랜덤 공중합체는 ‘중성 brush’라고 명명되었으며 제작된 중성 표면 위에 PS-*b*-PMMA를 코팅하고 열처리할 경우 수직 라멜라 혹은 수직 실린더 형태의 나노구조체 배향이 이루어진다는 것을 확인하였다. 여기에서 가장 중요한 이슈로서는 중성 표면 제작에 사용되는 랜덤 공중합체의 PS 비율이 약 0.58의 비율에서 효과적인 중성 표면이 제작된다고 발표하였다. 이 방식에서 사용된 NMP 중

합법은 리빙 중합과 유사한 정밀 라디칼 중합법으로 분자량 조절이 가능하다는 점에서 사용되었다. 실제 사용된 중성 brush는 분자량 약 10,000 Da 정도의 공중합체로서 이는 높은 분자량일 경우 grafting 반응의 효율성을 저하시킬 수 있기 때문인 것으로 고려되며 정밀 라디칼 중합법을 사용하지 않고 히드록시 그룹을 가진 AIBN 유사 개시제를 사용한 일반 라디칼 중합법으로도 유사한 중성 표면 제작이 가능하다고 보고되어 있다. 이 방식이 가지는 단점은 랜덤 공중합체와 기관과의 그래프팅 반응이 두 개의 히드록시 그룹 사이의 탈수 반응으로 진공 아래의 140 °C의 고온 조건에서 48시간 이상의 반응 조건에서만 효과적인 그래프팅이 이루어지는 것으로 알려져 있었다.

Padma와 Nealey 그룹은 이와 같은 기존 방식의 문제점을 극복하고자 히드록시 그룹이 말단에 존재하지 않고 고분자 주사슬에 위치한 랜덤 공중합체를 제작하여 이를 사용한 중성 표면 제작을 발표하였다.⁷ 이는 기존 방법에 대하여 두가지 큰 장점을 가지게 된다. 첫번째로 히드록시 그룹을 가진 개시제를 사용하지 않아도 되기 때문에 AIBN 등의 범용 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있고 두번째로 히드록시 그룹을 가진 단량체인 HEMA(hydroxyethyl methacrylate)를 소량 공중합하는 방법으로 랜덤 공중합체가 제작되기 때문에 공중합체의 히드록시 수를 미세하게 조절 가능하여 그래프팅 시간을 현저히 줄일 수 있다는 점을 들 수 있겠다. 중성 표면은 기존과 동일한 조건에서 2시간 이내에 효율적으로 제작된다는 것을 발표하였고 이 표면 위에 입혀진 PS-*b*-PMMA 블록 공중합체 박막은 실린더형 나노구조체와 라멜라형 나노구조체 모두 수직 배향하는 것이 확인되었다. 주사슬에 히드록시 그룹을 가지는 랜덤 공중합체를 사용하여 더 빠른 시간에 중성 표면을 제작할 수 있는 이유로서는 기관과 결합할 수 있는 히드록시 그룹이 3~13개로 더 많아졌기 때문에 **그림 5**와 같이 실리콘 옥사이드 기

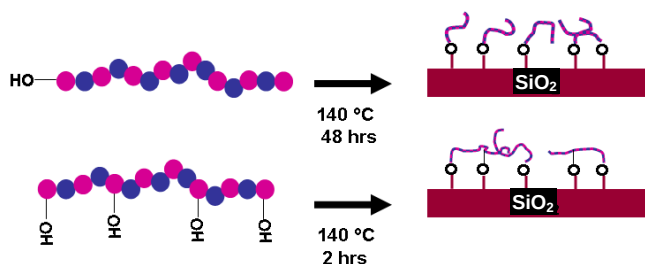


그림 5. 히드록시 그룹을 말단과 주사슬에 가지는 랜덤 공중합체의 그래프팅 과정의 모식도.

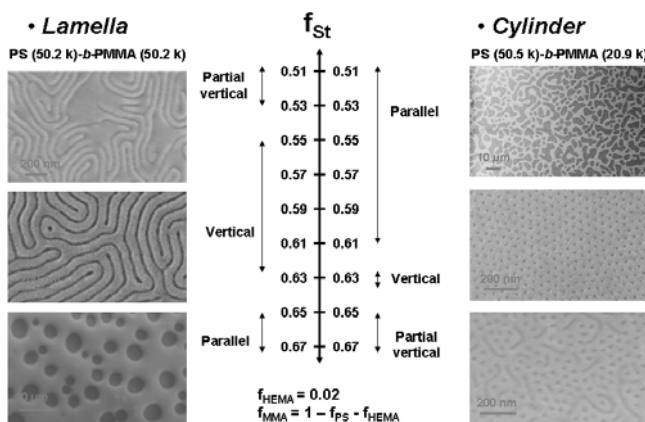


그림 6. ABC 삼중 블록 공중합체의 나노구조.

판과의 그래프팅 반응 속도가 더 증가되었기 때문으로 설명하고 있다.

다음으로 랜덤 공중합체의 조성에 따른 중성 표면의 window가 보고되었다.⁸ 말단에 히드록시 그룹을 가지는 중성 브러시의 경우 약 0.58의 PS 비율에서 라멜라형과 실린더형 나노구조체를 가지는 블록 공중합체에 대하여 수직 배향을 유도한다고 알려져 있는 것과 달리 히드록시 그룹이 주사슬에 있는 랜덤 공중합체의 경우 라멜라형 나노구조체에 대해서는 0.55~0.63의 PS 비율에서 그리고 실린더형 나노구조체에 대해서는 0.63의 PS 비율에서만 완벽한 수직 배향을 형성하는 것이 관측되었다. **그림 6**과 같이 중성 표면에 대한 window를 약간 비껴간 경우 수평과 수직 배향 나노구조체가 혼합되어있는 것이 확인되었고 이 window에서 많이 벗어난 경우 완전한 수평 배향을 형성하는 것이 확인되었다. 실린더형 블록 공중합체에 대한 수직 배향 window가 더 좁은 영역에서 나타나는 이유로는 블록 공중합체의 미세 상 분리 과정에서의 차이로 인한 것으로 설명되어졌다.

중성 표면 제어 기술에서 표면에 랜덤 공중합체 그래프팅이 완벽히 이루어지지 않으면 부분적으로 나노구조체의 평행 배향이 이루어지는 결과를 얻게 된다. 동일 그룹은 이와 같이 전체적인 블록 공중합체의 수직 배향에서 나타나게 되는 일부 수평 배향 나노구조체의 계면을 분석하여 이 계면에서의 블록 공중합체 미세상의 거동을 설명하였다. 3각형, 4각형, 그리고 원형의 다양한 수평 배향 영역과의 계면에서 수직 배향된 나노구조체는 다시 이 계면에 수직 방향으로 배향하는 것을 확인하였다. 이는 **그림 7**과 같이 계면에서 이루어지는 나노구조체의 수직 배향으로부터의 수평 배향으로의 전이 과정에서 ‘꼬이는(twisting)’ 방식이 ‘s넘어지는(flipping)’ 방식보다 열역학적으로 선호되기 때문으로 설명되어졌다. 계면에서의 추가적인 수직 배향은 이와 같은 ‘꼬이는’ 방식으로 이루어지는 것이 더 용이하기 때문에 수직 배향 영역과 수평 배향 영역 사이에서의 계면에 추가적인 계면으로의 수직 배향이 이루어진다고 설명하고 있다.

고분자 그래프팅 방법은 전반적으로 특정 블록 공중합체에 대하여 적당한 조성의 랜덤 공중합체를 기관 위에 그래프팅하는 것으로 고분자 그래프팅이 불가능한 기관 위에서는 중성 표면 제작이 불가능하다. 실리콘 웨이퍼, 유리와 같이 히드록시 그룹을 가지는 표면 위에서는 그래프팅 반응이 이루어질 수 있지만 금 표면과 같이 히드록시 그룹이 없는 경우는 추가적인 표면 반응으로 히드록시 그룹을 도입해야 한다는 단점이 있을 수 있겠다. 또한, 그래프팅 시간을 개선시키려는 노력에

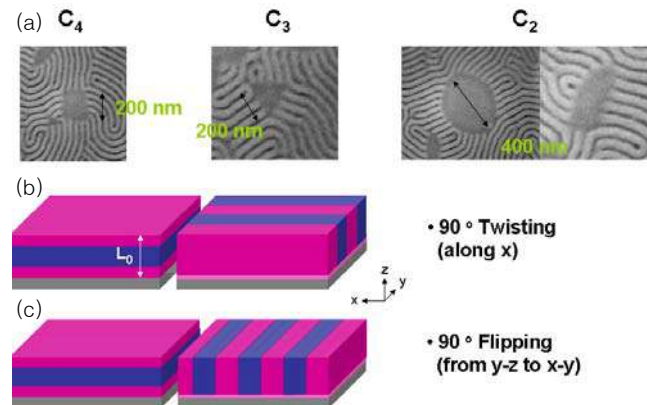


그림 7. (a) 다양한 geometry를 가지는 수평 배향 defect와의 계면에서의 수직 배향 블록 공중합체 나노구조체의 추가적인 수직 배향의 SEM 사진들, (b) 그리고 (c) 계면에서의 나노구조체의 twisting과 flipping의 모식도.

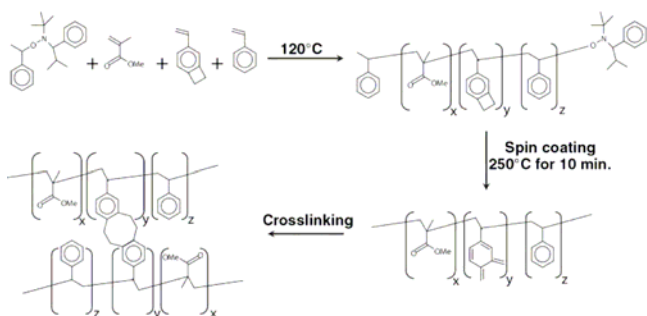


그림 8. 열경화형 랜덤 공중합체를 사용한 중성 표면 제작 기술.

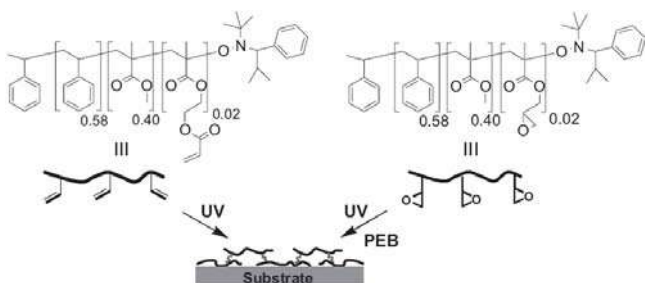


그림 9. 광경화형 랜덤 공중합체를 사용한 중성 표면 제작 기술.

도 불구하고 여전히 한 시간 이상의 반응 시간이 필요함으로 인하여 실제 응용에서도 많은 제약이 있을 것으로 사려된다. 다음에서는 고분자 그래프팅이 아닌 고분자 경화 반응을 통한 중성 표면 제작 기술에 대하여 살펴보고자 한다.

2.3 고분자 경화반응을 사용한 중성 표면 제작 기술

앞에서 언급한 고분자 그래프팅 방법은 공유결합을 통하여 기판과 랜덤 공중합체를 결합시킴으로 인하여 화학적, 기계적으로 안정성이 우수한 중성 표면을 제작할 수 있다. 최근에는 경화반응을 통하여 랜덤 공중합체를 기판 위에 코팅하여 중성 표면을 제작하는 기술이 여러 그룹에 의하여 보고되고 있다. 이 방법의 대표적 장점으로서는 경화 반응이 가지는 신속성과 간편성 그리고 기판과의 화학적 결합이 아닌 랜덤 고분자 층의 경화에 의한 중성 표면 제작 기술이기 때문에 어떠한 기판에서도 중성 표면 제작이 가능하다는 것이다. 실제 고분자 박막의 경화는 다양한 기판 위에 기계적, 화학적으로 안정한 고분자 층을 생성하는 손쉬운 방법 중의 하나로서 다양한 분야에서 널리 이용되는 방법이라고 할 수 있겠다.

먼저 Hawker와 Russel 그룹에서는 열경화형 랜덤 공중합체를 사용하여 대부분의 기판에서 수직 배향된 블록 공중합체 나노구조체 제작이 가능한 중성 표면 제작 기술을 그림 8과 같이 발표하였다.⁹ 250 °C 이상에서 열경화하는 cyclobutane 그룹을 가지는 단량체를 랜덤 공중합체 제작 과정에서 공중합하여 열경화형 랜덤 공중합체를 제작하였고 이를 실리콘 옥사이드 기판과 금 코팅된 기판 그리고 다양한 고분자 기판 위에서 열경화하여 기판에 상관없이 블록 공중합체의 수직 배향이 가능한 결과를 보여주었다. 하지만 이와 같은 방식은 고온의 열경화를 요구한다는 점에서 내열성이 낮은 기판을 사용할 경우 제한적일 수밖에 없다.

Padma와 Nealey 그룹은 이와 같은 열경화 반응 대신 광경화가 가능한 랜덤 공중합체를 제작하여 이를 사용한 중성 표면 제작을 그림 9와 같이 발표하였다.¹⁰ 비닐 그룹과 에폭시 그룹이 랜덤 공중합체의 주사슬에 도입되었고 비닐 그룹의 경우 광개시제의 도움으로 상온에서 경화

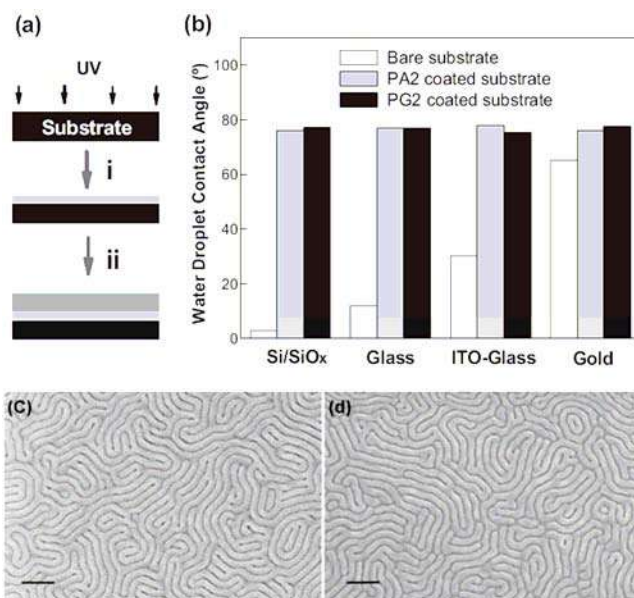


그림 10. (a) 광경화형 랜덤 공중합체를 사용한 중성 표면 제작 과정의 모식도. (b) 다양한 기판에서 광경화 반응 후의 물방울 접촉각. (c) 그리고 (d) 실리콘 기판과 금 코팅 기판 위에서의 수직 배향된 리멜라형 블록 공중합체 나노구조체 SEM 사진들.

가 가능하였고 에폭시 그룹의 경우 PAG(photoacid generator)를 사용하여 고온에서 경화가 가능하였다. 이 방식은 열경화형 랜덤 공중합체와 마찬가지로 기판과의 화학 반응이 아닌 경화 반응을 사용함으로 인하여 기판의 종류와 관계없이 중성 표면을 제작할 수 있다는 장점이 있겠다. 기판의 종류와 관계없이 광경화형 랜덤 고분자는 다양한 기판 위에서 그림 10과 같이 유사한 물방울 접촉각을 나타내었고 실리콘 웨이퍼와 금 코팅된 표면 위에서 모두 블록 공중합체 나노구조체의 수직 배향을 보여주었다.

이 경우 기존의 열경화형 랜덤 공중합체와 달리 포토마스크를 사용한 블록 고분자 나노구조체 배향의 패터닝이 그림 11과 같이 가능하였다. 포토마스크에 의하여 광경화가 이루어진 영역에서는 수직 배향의 나노구조체를 그리고 광경화가 이루어지지 않은 영역에서는 수평 배향의 나노구조체가 형성되는 것을 발표하였다. 이와 같은 광경화 반응은 포토리소그래피에서 일반적으로 사용되는 방법으로 기존의 반도체 산업에서 널리 사용되는 패터닝 기술이다. 따라서, 매크로한 영역에서 중성 표면을 패터닝할 수 있는 광경화형 랜덤 공중합체를 사용하면 기판 위에서 원하는 영역에서만 블록 공중합체를 수직배향시킬 수 있다는 것에서 큰 장점이 있다고 할 수 있겠다.

3. 결론

표면 제어를 통한 블록 공중합체 나노구조의 배향 조절은 다양한 블록 공중합체 나노구조 배향 조절 중에서도 가장 열역학적으로 안정한 형태의 나노구조체 배향 조절 기술이다. 통상적인 반도체 공정 과정에 손쉽게 도입될 수 있다는 점과 특히 적당한 랜덤 공중합체의 디자인으로 인하여 어떠한 블록 공중합체도 수직 배향을 시킬 수 있다는 점에서 장점이 있을 수 있겠다. 하지만, 제작된 중성 표면 위에서 블록 공중합체 나노구조체를 미세상 분리 과정에 의하여 형성시키는 데에 여전히

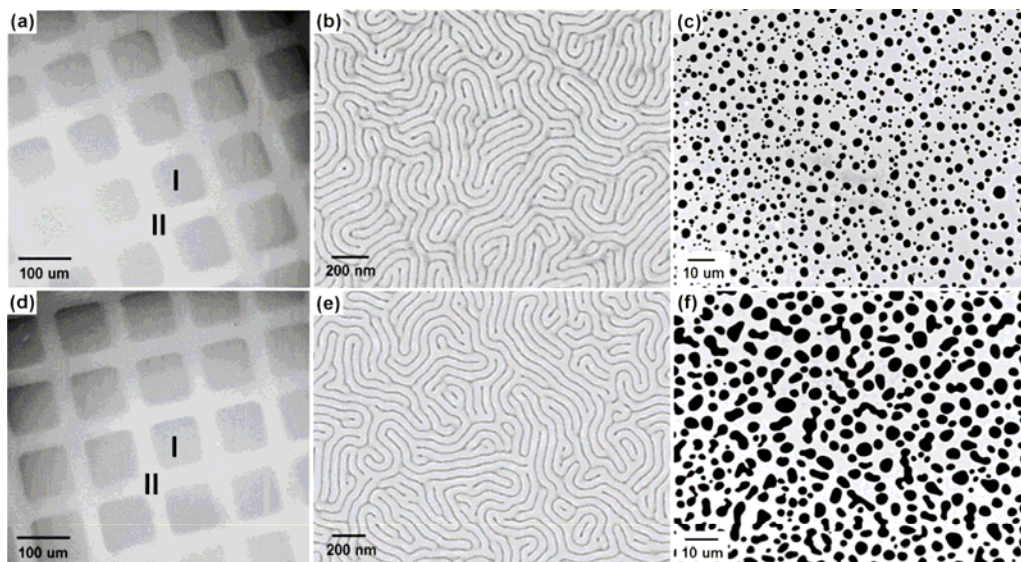


그림 11. (a) 그리고 (c) 비닐 그룹을 가지는 광경화형 랜덤 공중합체를 사용한 배향 패터닝 구조의 SEM 사진들. (b), (c), (e) 그리고 (f) SEM 사진 (a)와 (c)에서의 영역 I과 II의 확대 SEM 사진.

히 많은 시간이 필요하다는 점과 블록 공중합체에 따라 서로 다른 구조와 조성의 랜덤 공중합체 제작이 필요하다는 점은 실제 상용화에 큰 단점으로 지적될 수 있겠다. 중요한 것은 단순한 표면의 wetting 제어로 블록 공중합체의 나노구조 배향 조절이 가능하다는 것으로 이것은 역으로 표면의 미세한 변화에도 블록 공중합체 나노구조는 많은 영향을 받을 수 있다는 것이다. 이와 같은 표면 제어에 따른 나노소자의 구조와 특성의 변화는 비단 블록 공중합체에 국한된 것이 아니면 다른 많은 나노, 바이오 소자에서도 중요한 특성 조절 변수라고 할 수 있겠다. 다른 여러가지 블록 공중합체 배향 조절 기술과 병행 혹은 경쟁하면서 블록 고분자 나노구조의 실제 상용화에 따른 많은 문제점이 개선, 극복되어 차세대 나노소자가 블록 공중합체 나노구조체를 바탕으로 제작되어 지기를 기대해 본다.

참고문헌

1. J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **18**, 2505 (2006).
2. M. P. Stoykovich and P. F. Nealey, *Mater. Today*, **9**, 20 (2006).
3. T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, P. Mansky, and T. P. Russell, *Science*, **273**, 931 (1996).
4. S. M. Park, B. C. Berry, E. Dobisz, and H. C. Kim, *Soft Matter*, **5**, 957 (2009).
5. J. Chai and J. M. Buriak, *ACS Nano*, **2**, 489 (2008).
6. P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, and C. Hawker, *Science*, **275**, 1458 (1997).
7. I. In, S.-M. Park, Y.-H. La, P. F. Nealey, and P. Gopalan, *Langmuir*, **22**, 7855 (2006).
8. I. In, S.-M. Park, Y.-H. La, P. F. Nealey, and P. Gopalan, *Polymer Preprints*, 85 (2006).
9. D. Y. Ryu, K. Shin, E. Drockenmuller, C. J. Hawker, and T. P. Russell, *Science*, **308**, 236 (2005).
10. E. Han, I. In, S.-M. Park, Y.-H. La, Y. Wang, P. F. Nealey, and P. Gopalan, *Adv. Mater.*, **19**, 4448 (2007).