

블록공중합체 패턴 형성시 전기에 의한 영향

황성민, 김경섭, 김남훈, 노용한*
성균관대학교

Effect of Electrical Field on Blockcopolymer Patterning

Sung-min Hwang, Kyoung Seob Kim, Nam-Hoon Kim and Yonghan Roh*
Sungkyunkwan Univ.

Abstract : Polystyrene-block-polymethyl methacrylate (PS-b-PMMA) can pattern nanoscale structures over large areas. However these patterns have a short-range order. These short-range order limits their utility in some applications. Consequently, we have to overcome this limitation of block-copolymer. In this study we added a electrical field to the standard block-copolymer patterning method for long-range ordered arrays of nanostructures. This method is conformed by annealing a block copolymer with applied voltages. It is very simple method that do not have any additional hour. In this reason it can be applied easily for other nanostructure fabrications. This method opens up a new route to the controlled phase separation of block copolymers with precise place of the nanostructures.

Key Words : PS-b-PMMA, electrical field, order, nanostrutures

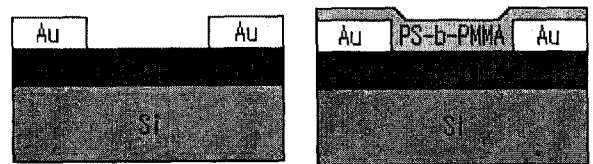
1. 서 론

블록공중합체란 단일중합체와는 달리 두 가지 이상의 서로 다른 고분자 사슬이 공유결합으로 연결된 물질이다. 블록공중합체는 다른 고분자 블록 사이의 상호 배척하는 성질과 같은 고분자 블록들이 공유결합으로 연결되는 성질로 인하여 유리전이 온도 이상에서 자발적인 미세상 분리가 일어나는데 이러한 특징으로 인해 수 nm 에서 수십 nm 정도의 크기를 갖는 나노구조를 자기 조립 방식으로 만들 수 있다[1]. 자기 조립된 나노구조의 형태와 크기는 블록공중합체의 분자량, 각 블록의 부피비, 각 블록간의 Flory - Huggins 상호작용계수 등[2]에 의하여 평판형, 실린더형, 구형 등의 나노구조를 형성한다[3]. 이러한 블록공중합체의 나노구조는 크기뿐만 아니라 형태와 밀도 그리고 화학적 특성에 대해서도 선택이 가능하기 때문에 나노기술로 적용에 유리하다. 이러한 이유로 기존 반도체 공정기술로 도달하기 힘든 나노크기의 템플레이트 형성이 가능하여 현재 연구가 많이 되고 있는 분야이다[4]. 실험에서 쓰인 PS-b-PMMA는 블록공중합체의 대표적인 물질이다.

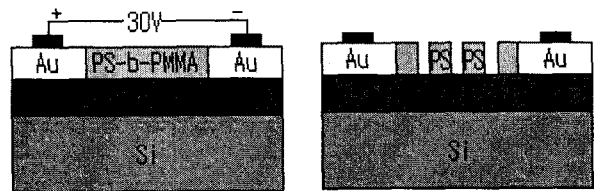
2. 실험

실험은 그림 1과 같은 순서로 진행하였다. a) SiO₂ 기판에 Au를 증착시켜서 1 μ m 간격의 전극을 준비한다. b) 0.01g의 PS-b-PMMA(46.1 kDa styrene and 21.0 kDa methyl methacrylate, Polymer Source Inc.)을 톨루엔 0.99g에 넣고 20분동안 용해 시켜 1w% PS-b-PMMA 톨루엔 용액을 만든다. 전극이 증착된 기판에 용액을 충분히 부어주고 2500 RPM으로 100초 동안 스팀 코팅을 한다. c) 전극 위

에 형성된 박막을 제거하고 전원 공급 장치에 연결된 전선을 Ag페이스트를 이용하여 전극에 연결한다. 먼저 Ag페이스트를 굳혀서 전선과 전극을 단단히 고정시킨다. 전선을 연결한 샘플을 HOT 플레이트에 올려놓고 170도로 가열하는 상태에서 전원공급장치를 통해 30V의 전압을 인가하여 48시간동안 열처리한다. d) 아세트산은 PS는 녹이지 못하지만 PMMA는 제거할 수 있으므로 30분 동안 샘플을 아세트산에 담그면 PMMA만 선택적으로 제거 할 수 있다 [5]. 마지막으로 DI water로 헹군 후 건조시킨다. 실험 결과는 E-SEM을 이용하여 확인하였다.



a) Au전극을 증착된 SiO₂기판 b) PS-b-PMMA 2500 RPM 100초 스팀코팅



c) 30V전압인가 170도 48시간 열처리 d) 아세트산으로 PMMA제거

그림 1. 실험 순서

3. 결과 및 검토

그림 2는 전계를 가하지 않은 상태에서 유리전이온도 이상의 열을 가해 PS-b-PMMA가 자기 조립되어 패턴을 형성한 모습이다. 양쪽은 Au전극이고 밝은 부분은 PS, 그리고 어두운 부분은 PMMA가 제거된 void이다. E-SEM으로 실험 샘플을 촬영한 결과, 선명하게 점과 선 모양의 나노크기의 구조물이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 하지만 grain(패턴이 규칙적으로 배열된 부분) 크기에 한계가 있어서 전체적으로는 불규칙적인 형태가 된다. 일반적으로 규칙적이지 못한 패턴은 유용성이 적기 때문에 long-range order를 구현하는 것이다.

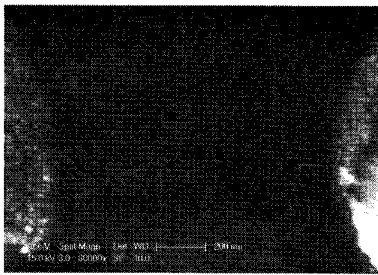
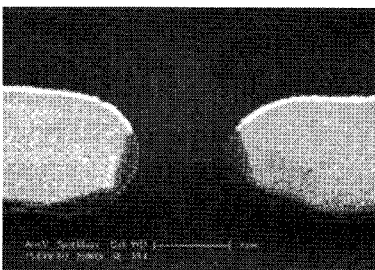
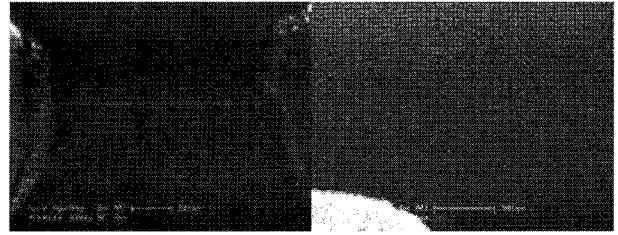


그림 2. 전계를 없을 때 PS-b-PMMA의 나노구조물

그림 3은 자기 조립을 위해 열처리를 할 때 30V의 전압을 가한 결과이다. 전극 사이 간격이 1 μm 이므로 전계의 세기는 30V/ μm 이다. 그림 2와 비교해보면 a) 두 전극 사이에 전계의 방향에 따라 나노구조물인 점과 선들이 일정한 방향으로 정렬되어있음을 확인하였으며 long-range order를 구현하였다. b) 전극사이 뿐만 아니라 c) 전극 주변으로도 전계방향에 따라 정렬이 잘 나타났는데 대면적 응용과 정렬 방향 조절에 용이함을 알 수 있다. 전계를 가했을 때 얻을 수 있는 추가적인 효과로 나노점과 같은 경우 전계방향으로 길쭉한 타원형태가 형성됨을 알 수 있었는데 전계의 세기와 방향을 가지고 나노구조물의 배열 뿐만 아니라 형태를 변화시키는 응용도 가능함을 확인할 수 있었고 나노선의 경우도 전계방향으로 늘어나 그림 2에 비해 선의 두께가 얇아지고 길이가 길어짐을 알 수 있는데 이는 전계가 미세구조형성에 도움이 됨을 보여주는 것이다. 따라서 이 분야에 추가적인 연구가 요구된다.



a) 전 체



b) 전극사이 확대

c) 전극 주변

그림 3. 전계를 가했을 때 PS-b-PMMA의 나노구조물

4. 결론

현재 PS-b-PMMA를 이용한 패턴링이 많이 연구되고 있는데 본 논문에서는 나노패턴이 형성됨에 있어서 전계의 영향에 관해 연구하였다. 실제로 나노점과 나노선이 전계에 따라 배열됨을 확인하므로써 grain 크기의 한계를 극복하고 long-range order를 구현할 수 있었다. 이는 향후 전계의 방향을 조절하여 넓은 면적에 다양한 패턴링을 할 수 있음을 보여준다. 뿐만 아니라 위 실험 결과는 PS-b-PMMA에 국한된 것이 아니라 다른 블록공중합체에도 적용가능하기 때문에 다양한 분야에서 응용이 가능하리라 기대된다.

추가적으로 실험에서는 전계의 영향만을 확인한 것이 아니라 나노점과 나노선이 혼재해 있지만 블록공중합체의 특성을 응용하면 몇 가지의 환경변화만으로 원하는 패턴만으로 형성되어있는 나노템플레이트를 만들 수 있을 것이다. 그 후 여러 가지 물질을 증착하여 특성을 연구하는 실험도 요구된다.

참고 문헌

- [1] Rob G. H. Lammertink, Mark A. Hempenius, Jan E. van den Enk, Vanessa Z.-H. Chan, Edwin L. Thomas, and G. Julius Vancso Vol. 12, No 2, p. 98, 2000.
- [2] HO-CHEOL KIM, THOMAS P. RUSSELL. Vol. 39, p. 663, 2001.
- [3] Georg Krausch, Rober Magerle. Vol. 14, No. 21, p. 1579, 2002.
- [4] Miri Park, Christopher Harrison, Paul M. Chaikin, Richard A. Register, Douglas H. Adamson. Vol. 276, p. 1401, 1997.
- [5] Ting Xu, Jodi Stevens, Julieann Villa, James T. Goldbach, Kathryn W. Guarini, Charles T. Black, Craig J. Hawker, and Thomas P. Russell. Vol 13, No 9, p. 698, 2003.