

고분자 나노구조 제어 공정

황원석 · 박철민

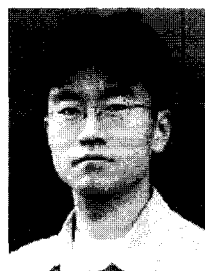
1. 서론

고분자 재료는 전통적 기능으로의 기계적 성질뿐만 아니라 다양한 기능성, 예를 들면, 전도성, 반전도성, 광학성과 같은 성능에 대한 관심으로 최근 각광을 받고 있으며, 특히 현대 과학의 새로운 물결인 나노와 바이오 과학과의 인터페이스(interface)에서 그 역할이 중요시 되고 있다. 특히 이들 고분자를 원하는 기능에 적합하게 배열하고 형상화하는 새로운 가공기술에 대한 필요성이 부각되고 있다. 새로운 개념의 나노구조 제어공정기술과 더불어 기존의 대량 생산을 위해 널리 이용되고 있는 다양한 종류의 재료공기기술을 바탕으로 나노미터 크기의 구조를 제어하여 최종적으로 원하는 두께, 크기, 표면성질 등을 갖게 하는 방향으로의 연구가 활발히 진행되고 있다. 이와 같은 맥락에서 본 글은 새롭게 시도되고 있는 고분자를 이용한 나노구조물을 형성하는 방법과 응용, 그리고 이들 응용의 실현을 위해 필수적으로 요구되는 나노구조체의 제어를 위해 이용되는 새로운 가공 방법들을 소개하고자 한다. 다양한 고분자 재료 중에서 상분리를 통한 자기조립 나노구조를 형성할 수 있는 블록 공중합체를 이용한 나노 과학에서의 활용 및 나노구조 제어기술에 초점을 맞추고자 한다.

1.1 나노 패턴

나노 과학은 새로운 물리, 화학적 그리고 재료학적 현상들과 이를 바탕으로 한 응용을 제시하고 있다. 나노 세계에서의 독특한 현상을 해석하고 연구

하는 분야로부터 나노 과학에서 제시한 특성과 성능을 실현하고 소자화, 제품화하기 위해서는 나노 과학이 제안하고 연구하는 여러 종류의 나노 물질들, 예를 들면, carbon nanotube, quantum dots, 그리고 nanowire 등을 선택적으로 분리하고, 배열하고 나아가 array 형성을 가능하게 하는 툴, 즉 나노패턴의 개발을 필요로 한다.



황원석
 2003 연세대학교 금속시스템공학과 (학사)
 2003~ 연세대학교 금속시스템공학과 석사과정
 현재



박철민
 1988~ 서울대학교 섬유공학과 (학사)
 1992~ 서울대학교 섬유고분자공학과 (석사)
 1995~ 한국과학기술연구원 연구원
 1996~ 1999 Massachusetts Institute of Technology, Department of Materials and Science (박사)
 2001~ 2002 Harvard University, Department of Chemistry and Chemical Biology (Post-Doc.)
 2002~ 연세대학교 신소재공학부/금속시스템공학전공 조교수
 현재

Processes for Controlling Polymeric Nano-structures

연세대학교 신소재공학부 (Wonseok Hwang and Cheolmin Park, Department of Metallurgy System Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea)
 e-mail: cmpark@yonsei.ac.kr

1.2 Top-down 방식에 의한 나노패턴 제조 방법

Top-down 방식으로 대표되는 나노패턴의 제작은 다양한 형태의 방식으로 진행되고 있으며, 이를 통해 최근 들어 수십에서 수 나노미터에 해당하는 미세 패턴들이 소개되고 있다. 리소그래피 (lithography)는 이와 같은 나노패턴 제조에 있어 가장 일반적으로 사용되는 방법 중의 하나이며, 그 중 포토 리소그래피 (photo lithography)는 기본적으로 고분자 필름에 photon energy를 mask를 이용하여 선택적으로 노출시킨 후, 그 부분의 화학적 성질을 변화시켜 잠재적인 image 저장하고, 최종적으로 이를 화학적 처리에 의해 선택적으로 제거하여 일차원, 혹은 이차원적인 패턴을 얻는다. 이를 위해 사용되는 photon으로는 자외선 (ultraviolet, deep ultraviolet), X-ray 등이 사용된다.

Photon 대신에 electron이나 ion과 같은 입자를 이용하여 물리 혹은 화학적으로 표면을 패터닝시키는 방법 역시 사용되고 있다. 앞서 설명한 포토 리소그래피와 같이 선택적으로 노출된 image에 의한 패턴이 가능하며, 특히 이 경우는 electron이나 ion을 focus하여 재료 표면을 주사 (scanning)하는 방법에 의해서도 패턴을 제작한다. 이 중 electron을 소스 (source)로 사용하는 e-beam lithography는 최근 들어 나노 크기의 패턴을 만드는데 널리 이용

되고 있다. 이 방법은 최근의 연구결과를 통해 10 nm의 패턴을 형성했다고 알려지고 있으나, 이것은 state-of-art 수준에서의 연구이며, 일반적으로 100 nm 정도의 패턴이 비교적 균일하게 제조되고 있다.

이밖에 나노패턴을 제조하기 위한 방법으로는 두 가지 혹은 세 가지 이상의 레이저를 이용, 이들의 간섭효과를 이용하여 비교적 빠른 시간에 패턴을 제조할 수 있는 interferometric lithography, 그리고 Fresnel zone plate array를 이용하여 mask 없이 직접적으로 표면을 패터닝하는 zone array 법도 제안되었다. Nanostencil라고 불리는 구멍이 규칙적으로 나 있는 membrane을 이용하여, 금속이나 반도체 패턴을 만드는 방법이 발표되었다.

Atomic force microscope (AFM), scanning tunneling microscope (STM)과 같은 scanning probe가 나노패턴을 제조하는 데도 널리 이용되어, 원자 레벨에서의 패터닝, 평면이 아닌 표면에서도 패터닝, 그리고 tip의 물리, 화학적 변형을 통한 전기적, 자기적, 혹은 화학적 패터닝이 실현되었다. 하지만 스캐닝 시간이 매우 길다는 단점이 있다. 이 같은 scanning probe에 의한 방법은 단백질을 선택적으로 패터닝할 수 있는 nanografting법과 유기 화학물질을 ink처럼 이용하여 선택적으로 패터닝하는 dip pen lithography법과 같은 응용 기술로 발전하고 있다. 지금

표 1. 다양한 패터닝 방법의 특성과 장,단점

방법	Resolution (nm)	Source재료	Nature of Patterns	근본적인 한계점	장점	참고문헌
UV photo lithography	250	248 nm KrF excimer laser	2D	Diffraction Depth of focus	Easy replication	1
Electron beam lithography	10~30	Focused electron beam	2D	Electro static interaction Serial writing Small field writing	Writhing pattern	2
X-ray lithography	25	Soft X-ray with λ Near 1 nm	2D	Diffraction Depth of focus	Easy replication	3
Interferometric lithography	>100	Halographic Interactions between Two or more lasers	2D	Diffraction Depth of focus Limited patterns	Nomask Easy replication	4
Zone plate array lithography	>100	Fresnel zone plates X-ray beam	2D	Zone plate fabrication	Nomask	5
Nanostencil	<100~750	Perforated ultra thin SiN membrane	2D	Fabrication of mask Relatively low resolution	Nophotore sist	6
Nanografting	5~50	Modified AFM tip	2D	Serial patterning Limited writhing speed	High resolution Arbitrary geometries Chemical patterns	7
Dip-pen lithography	5~50	Modified AFM tip	2D	Serial patterning Limited writhing speed	High resolution Arbitrary geometries Chemical patterns	8

까지의 여러 가지 나노패턴을 제조하는 방법들의 특성을 표 1에 정리하였다.

1.3 자기 조립에 의한 나노패턴 형성

앞서 설명한 top-down 형식의 패터닝 방법과는 별도로 최근 들어서는 화학적인 방법을 이용하여 원자, 혹은 분자 단위에서 시작하여 구성 요소들을 조립해 나가는 bottom-up 방식에 의한 패터닝 방법들이 제안되고 있다. 이중에서도 생물체의 자기조립에 의해 형성된 고차구조 (hierarchical structure)를 화학적인 방법에 의해 재현하고, 나아가 이들 생물체의 완벽한 나노구조물을 패터닝에 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 같은 자기 조립 현상은 유기 화학적으로 합성이 가능한 고분자 중의 하나인 블록 공중합체에서도 발견되며,⁹ 이 블록 공중합체는 다양한 일차원, 이차원 혹은 삼차원의 나노패턴 형성 능력으로 인해 앞서 기술한 top down 방식에 의한 기술들과 함께 나노미터 크기의 균일한 패턴을 제조할 수 있는 또 다른 방법으로 제안되었다.

1.4 블록 공중합체에 의한 나노패턴 제조

블록 공중합체는 고분자 재료의 한 종류로서 두 가지 이상의 고분자가 공유결합을 통해 서로의 끝을 연결하고 있다. 가장 간단한 구조로서의 diblock copolymer는 서로 다른 성향을 갖는 두 고분자가 연결되어 하나의 고분자를 형성한다. 이 때 연결되어 있는 두 고분자의 상이한 재료적 성질로 인해, 온도의 변화에 의해 상분리를 하게 되고 보통의 고분자 블렌드에서 보이는 macrophase 분리와는 달리 중간 공유결합으로 인한 물리적 제한으로 인해 공간적으로 microphase 분리를 하게 된다. 이 때 형성되는 미세 도메인은 고분자 길이의 균일성으로 인해 정확한 크기를 규칙적으로 갖게 되고, 그 도메인의 크기는 합성 시 결정되는 고분자 사슬의 길이에 scale law를 가지면서 비례한다. 일반적으로 합성되고 형성되는 블록 공중합체의 도메인 크기는 5~100 nm 정도로 광범위하여 다양한 사이즈의 균일한 나노 패턴의 제작이 가능하다. 블록 공중합체는 단지 두 고분자의 상대적인 길이를 조절함으로써, 열역학적으로 안정한 보다 다양한 미세구조들을 형성할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 서로 공유결합에 의해 연결되어 있는 두 고분자의 상대적인 길이의 차이는 두 고분자가 상분리를 통해 미세구조를 형성할 때 그 계면에서의 계면장력과 공유하게 될 interdividing materials surface (IDMS)에서의 열역학적으로 에너지 균형에 의한 곡률 (curvature)을 형성하고

이 때문에 블록 공중합체는 다양한 미세구조를 가진다. 예를 들어 lamellar, cylindrical 그리고 spherical 구조가 형성되고, 그 밖에 double gyroid와 같은 삼차원적인 bicontinuous한 미세구조 역시 얻을 수 있다.¹⁰ 그림 1은 diblock copolymer의 상대적인 길이에 따른 다양한 형태의 나노패턴을 보여준다.

1.5 블록 공중합체를 이용한 나노기술

블록 공중합체의 다양한 자기조립 패턴을 이용한 여러 가지 나노 기술에서의 응용 가능성이 제시되고, 최근 들어 일부가 실현을 눈앞에 두고 있다. 많은 연구가 진행되는 분야는 블록 공중합체를 2차원 형태로 박막화하고, 형성된 나노패턴을 리소그래피의 mask로 이용하고 그 패턴을 다른 재료로 전사 (transfer)하는 블록 공중합체 리소그래피가 대표적이며, 이를 통해서 초고밀도 저장매체에 대한 새로운 방법을 제시하고 있다. 일본의 Toshiba 연구소는 최근 들어 나노 imprinting 방법과 블록 공중합체의 나노패턴을 응용하여 3인치 wafer 크기의 자기조립형 강자성 나노 패턴을 제조하는 데 성공하였다 (그림 2).¹¹

다른 방향으로, 블록 공중합체의 규칙적인 나노패턴을 photonic band gap 재료로 이용하는 방법이 광범위하게 연구되고 있다. 또한 블록 공중합체의 나노패턴은 다른 금속이나 세라믹재료를 나노 크기로

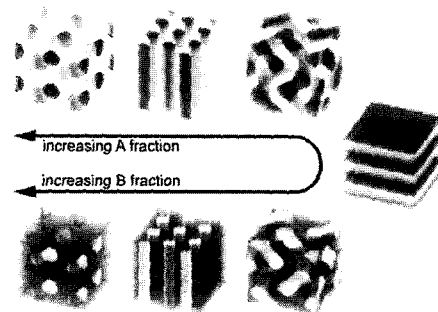


그림 1. 부피비에 의한 A-B 블록 공중합체의 다양한 미세구조.

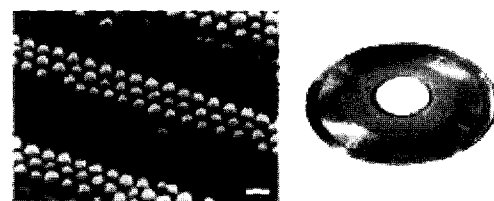


그림 2. 나노 패턴을 이용한 정보 저장 매체 제조.

제조하는 반응기로 이용되어, 균일한 크기의 나노점 (nanodots), 나노선 (nanowire)을 제조하는 데 이용되고 있다. 이 밖에도 유기/무기물질의 하이브리드 나노 복합체 제조 기술, 강유전체를 함유하는 블록 공중합체를 이용한 차세대 bistable switch 개발 등 다양한 분야에서의 연구가 진행되고 있다. 블록 공중합체의 나노 과학에의 응용에 관한 보다 넓은 정보는 다른 리뷰 논문에 소개되었다.¹²

2. 블록 공중합체 나노구조의 제어

나노구조 패턴 형성의 용이성, 패턴의 다양성, 나노미터 스케일의 패턴 크기를 고분자의 길이를 변화시킴에 의해 조절이 가능하다는 패턴 크기의 조절 용이성, 뿐만 아니라 화학적 방법에 의해 패턴의 성질을 쉽게, 선택적으로 변형하고 조절할 수 있는 점들의 장점으로 앞서 블록 공중합체는 잠재적인 응용 가능성을 가진 재료로서 각광을 받고 있다.

하지만 앞서 말한 응용이 실제 소자화, 제품화되기 위해서는 풀어야 할 문제점이 있다. 다른 아닌 일반적인 자기 조립체가 갖는 공통적인 문제점인 나노패턴의 배향을 조절이 어렵고 자체적으로 많은 결함을 형성한다는 점이다. **그림 3**에서와 같이 실현하고자 하는 응용이 요구하는 패턴의 배향과 대면적 ordering을 실현하기 위한 많은 연구가 동시에 진

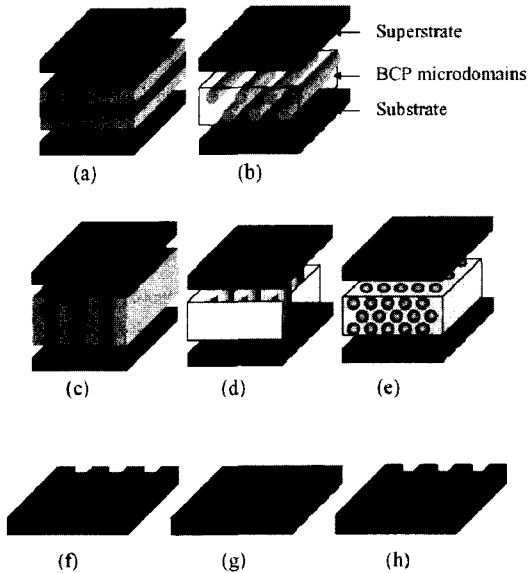


그림 3. 응용을 위한 블록 공중합체 나노 패턴 배향.

행되고 있으며, 이는 새로운 혹은 개량된 형태의 재료 가공기술을 필요로 한다. 특히 가공을 위해 적용되는 외력은 블록 공중합체 나노구조의 거동에 영향을 줄 수 있는 형태이어야 하며, 더불어 우리가 원하는 배향으로의 조절이 가능하여야 한다는 요구 조건이 있다. 기존의 고분자 혹은 다른 금속/세라믹 재료 가공기술의 원리를 이용하면서 일부 기능을 변형하여 나노구조체 제어에 이용하는 기술이 적용되고 있으며, 최근 들어서는 새로운 개념의 나노구조 제어 기술이 소개되고 있다.

현재 연구가 진행되고 있는 대표적인 외력으로는 기계적 shear, elongation을 이용하는 방법, shear 와 elongation field를 동시에 이용하는 법, 전기장을 이용하는 방법, 그리고 온도구배를 이용하는 방법들이 제시되고 있으며, 블록 공중합체의 박막에의 응용을 위한 epitaxy법, graphoepitaxy법 그리고 directional crystallization법 등이 연구되고 있다. 다음에서는 블록 공중합체 나노구조 제어공정의 원리와 기존의 재료 가공기술과의 유사성 및 차이점 등을 고찰한다.

2.1 Shear Field

블록 공중합체의 나노구조를 제어하기 위해 사용된 가장 오래된 방법으로 이미 이론적으로 잘 알려진 shear field를 블록 공중합체에 적용하여 비교적 두꺼운 시료 (100 μm 이상)에서의 배향을 조절한다. 사용되는 shear의 종류로는 static, oscillatory shear가 대표적이며, 보통 일반적으로 사용하는 rheometer를 이용하여 실험한다.

블록 공중합체의 다양한 나노구조가 성공적으로 제어되었으며 특히 라멜라 구조에 대해서는 매우 심도 깊게 연구가 진행되고 있다. **그림 4**에서 보는

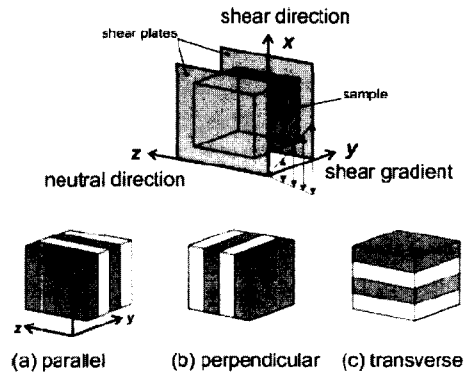


그림 4. Shear field에 의하여 조절되는 블록 공중합체.

바와 같이 oscillatory shear의 경우 shear에 대한 parameter에 따라 같은 라멜라 시료 내에서도 다양한 배향이 얻어 질 수 있음이 실험과 이론적으로 연구되었다.¹³

2.2 Channel Die

고분자 필름의 가공을 위해 널리 이용되는 외력 중 순수한 elongational field를 이용하여 블록 공중합체의 나노구조를 제어하는 방법이 제안되었다. Channel die라고 불리는 이 방법은 **그림 5**에서 보는 바와 같이 샘플을 제작된 channel 내에 위치시키고 D 방향으로의 압축력을 작용시켜 순수하게 F- 방향으로의 elongation을 유도하는 방법이다. Channel은 온도조절이 가능하며, 블록 공중합체가 압축력에 변형될 수 있을 정도의 온도를 적용한다. 배향의 정도는 다른 방법에 비해 떨어지지만, 제작이 용이하고 적은 양의 샘플에 적용이 가능하여 실험실 차원에서의 응용이 가능하다는 장점이 있다.¹⁴

2.3 Roll Casting

위의 두 가지 방법에서 이용되는 shear와 elongation을 모두 이용하기 위해 제안된 방법이 roll casting이다. Roll casting법은 **그림 6**에서와 같이 기존

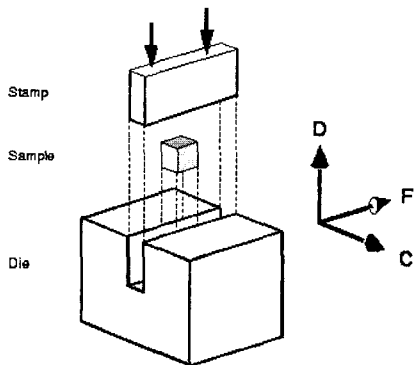


그림 5. Channel die를 이용한 블록 공중합체의 배향.

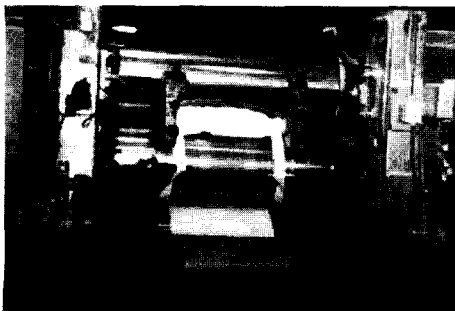


그림 6. Calendaring을 이용한 고분자 제조 공정.

의 고분자 필름 제조 방법으로 널리 이용되고 있는 calendaring법과 매우 유사한 구조를 가지고 있다. 기존의 calendaring이 고체상태의 고분자 필름의 두께를 조절하여 균일한 필름을 제조하는 방법인데 비해 roll casting은 용액 상태에서 시작하여 용매의 증발을 조절하여 상분리에 의해 형성되는 블록 공중합체 나노구조를 원하는 방향으로 대면적 배향을 이룬다는 점이 다르다고 할 수 있다. **그림 7**에서 보는 바와 같이 두개의 counter-rotating하는 roll 사이로 블록 공중합체 용액이 적용되고 용매의 증발과 나노구조의 배향이 동시에 달성되어 최종적으로 나노구조가 제어된 고분자 필름을 얻게 된다.¹⁵

블록 공중합체 나노구조 제어를 위해 사용되는 field는 앞서 말한 바와 같이 shear와 elongation이며 두개의 roll 사이에서 재료가 받는 field에 대한 모식도는 **그림 8**과 같다.

위와 같은 field에 의해 발생하는 shear rate와 ex-

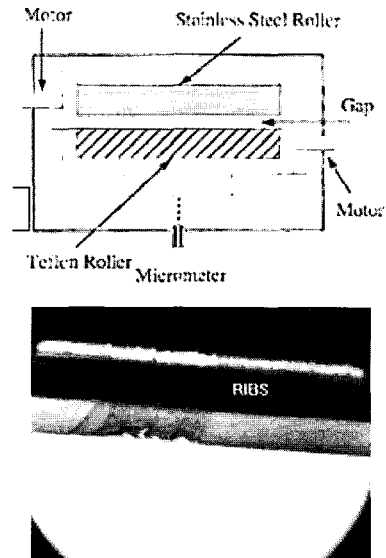


그림 7. Roll casting 장치의 평면도와 실제 이용 사진.

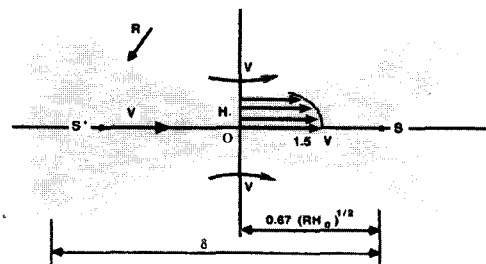


그림 8. Roll casting 장치에서의 field 분포.

tension rate는 다음 식으로 주어진다. 이를 통해서 최적의 나노구조 제어가 가능하다.

$$\dot{\gamma} \approx \frac{V}{2H_0} \quad \dot{\epsilon} \approx 0.75 \frac{V}{(RH_0)^{1/2}}$$

위의 식에서 $\dot{\gamma}$, $\dot{\epsilon}$ 는 각각 shear rate와 extension rate이며, V 는 유체의 속도, H 는 gap의 두께, 그리고 R 은 roll의 반지름이다.

그림 9는 roll casting에 의해 제어된 블록 공중합체 나노구조의 일례로 실린더 구조를 갖는 poly(styrene-isoprene-styrene) 블록 공중합체이다. 그림 내에 있는 모식도에서와 같이 일부 dislocation과 같은 결함을 제외하고는 거의 단결정에 가까운 미세구조가 얻어졌다.¹⁶

2.4 Electric Field

블록 공중합체의 나노구조가 갖는 서로 다른 유전 상수 (dielectric constant)는 전기장을 적용하였을 경우 전기장에 대해 이방성 (anisotropy)을 나타내게 되며, 이를 통해서 원하는 방향으로 나노구조체를 배향하는 방법이 제안되었다. 이론적으로 실린더 나노구조의 경우 실린더 부분이 외부 전기장에 대해 수직 혹은 수평으로 배향할 수가 있으며, 각각의 상태에 대한 자유에너지를 계산하면 다음 식과 같다.¹⁷

$$\Delta F = F_{\parallel} - F_{\perp} = \frac{1}{2} E_0^2 \epsilon_0 (\epsilon - 1) \frac{1 - \epsilon}{1 + \epsilon} V$$

여기서 ϵ_0 는 진공상태의 유전율이며 V 는 전체 부피이다. 자유 에너지의 차이는 항상 음이 되어 전기장에 대해 실린더 축방향의 배향이 우선됨을 알 수 있다.

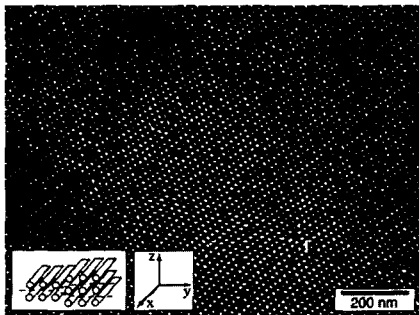


그림 9. Roll casting으로 제조된 블록 공중합체의 TEM 사진.

그림 10에서와 같이 최근 들어서는 블록 공중합체의 박막 (~100 nm)에 적용되어 성공적으로 수직배향된 실린더형 나노구조체를 형성하였으며, 제조된 실린더 나노구조를 선택적인 etching법에 의해 제거한 후 그 부분을 강자성 물질로 증착, filling하는 연구가 수행되었다. 이 방법은 블록 공중합체의 양면에 전기장을 적용할 수 있는 전극을 설치해야 한다는 제약조건이 있다.^{18,19}

2.5 Temperature Gradient

그림 11에서와 같이 금속의 정제, 실리콘의 단결정을 제조하기 위해 널리 이용되는 zone refining 방법은 온도구배 하에서의 재료의 용융과 재결정을 선택적인 위치에서, 한쪽 방향으로 일어나게 조절하여 미세구조를 조절하는 방법으로 블록 공중합체 나노

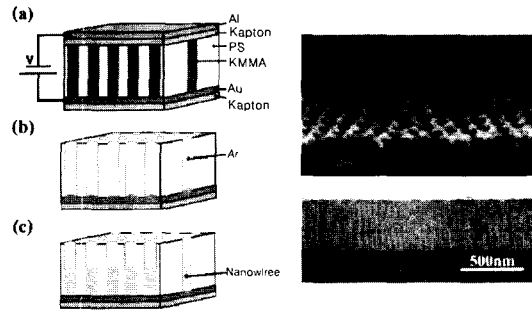


그림 10. 전기장을 이용한 나노구조체 제조.

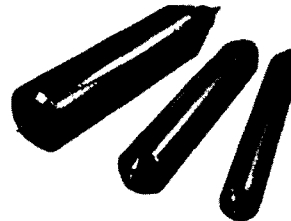
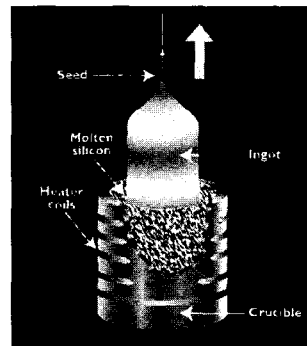


그림 11. Zone refining 법 (Czochralski 법) 모식도와 제조된 실리콘 단결정.

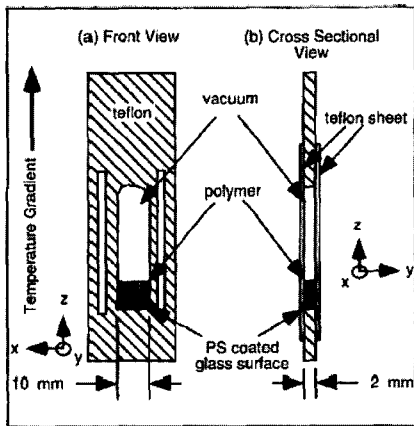
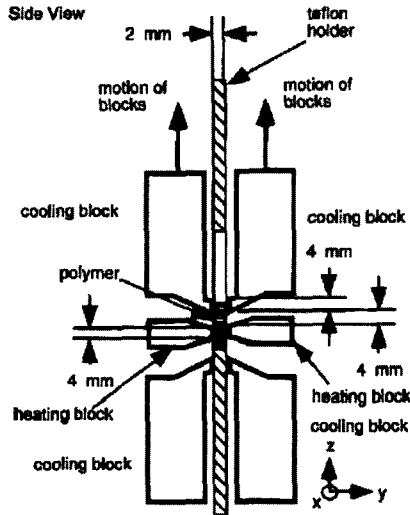


그림 12. 온도 구배장치의 모식도.

구조의 조절을 위해서도 성공적으로 이용되었다.

그림 12에서와 같이 블록 공중합체의 특성에 맞게 조절된 온도 구배장치는 라멜라 구조를 갖는 블록 공중합체 나노구조의 대면적 배향을 달성하였다. 비록 대면적을 형성하는 속도는 비교적 느리지만 (2 mm/day), 박막에도 쉽게 적용이 가능하며, 전극과 같은 별도의 장치없이 사용할 수 있으며 이를 통해 다양한 물리, 화학적 성질을 갖는 기판과 함께 사용할 수 있는 장점이 있다.²⁰

2.6 Epitaxy

금속이나 반도체 초박막을 제조하기 위해 널리 이용되는 에피택시 방법이 블록 공중합체 나노구조를 제어하기 위한 기술로 이용되었다. 그림 13에서와 같이 분자레벨의 결정기판 위에 증착되는 분자들은 기판의 결정구조를 인식하고 그 패턴과 유사



그림 13. 에피택시의 개념도.

한 성장을 하게 된다. 이와 같이 하여 서로 다른 재료의 이질성을 줄이고 계면을 확고히 할 수 있다. 하지만 고진공을 요구하여 비용에 대한 문제가 있다.

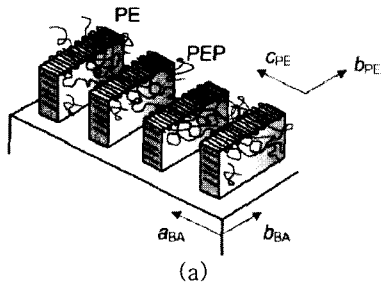
블록 공중합체 나노구조를 박막에 이용하기 위해 사용된 방법으로 결정성 기판과 결정구조가 matching할 수 있는 결정성 블록 공중합체를 이용하여 선택적인 결정배향을 유도하고 이를 이용하여 나노구조체의 배향을 제어하는 방법이다. 분자레벨에서의 구조제어가 가능하다는 점, 진공을 필요로 하지 않는 점과 초박막 (20 nm 이하)에 적용될 수 있다는 장점이 있지만, 결정성 고분자를 함유한 블록 공중합체가 필요하다는 재료적인 제약과 함께 각 고분자 결정과 matching할 수 있는 결정성 기판을 선택해야 하는 단점이 있다. 현재까지는 benzoic acid (BA)와 같은 유기 결정기판을 이용한 배향이 시도되어 그 가능성이 인정되었다.²¹

BA 단결정 위에 형성된 polyethylene (PE) 결정성 고분자를 함유한 블록 공중합체가 그림 14 (a)에서와 같은 에피택시를 통해서 결정의 배향이 유도되고 그림 14 (b), 이와 같이 형성된 배향은 최종적으로 블록 공중합체의 나노구조의 배향을 가져왔다 (그림 14 (c)).

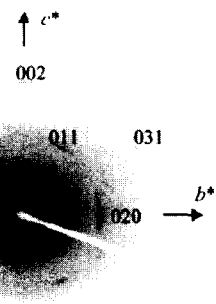
2.7 Graphoepitaxy

블록 공중합체 나노구조를 제어하기 위해 도입된 새로운 방법으로 앞서 설명한 top-down 방식의 마이크로 패터닝을 이용하는 방법이다. 일반적으로 리소그라피와 같은 패터닝 방법을 이용하여 마이크로 혹은 서브-마이크론 패터닝을 제조하고 여기에 블록 공중합체의 박막을 적용하여 블록 공중합체의 나노구조와 패터닝의 coupling을 유도하여 나노구조의 배향을 조절한다. 이 때 coupling은 기판으로 사용된 패터닝의 크기가 블록 공중합체 나노구조체 크기의 정수배가 될 때 일어나며, 기판 패터닝의 크기가 지나치게 커지게 되면 정수배를 만족하더라도 나노구조체의 배향 정도는 떨어지게 된다. 이와 같은 배향법을 graphoepitaxy라 하며, 그림 15는 graphoepitaxy의 일례를 보여준다.²²

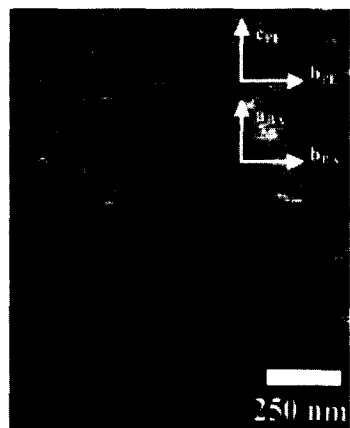
이 방법은 리소그라피를 이용하므로 손쉽게 대면



(a)



(b)



(c)

그림 14. Epitaxy를 통한 블록 공중합체의 나노구조 배향.

적이 가능하고 제어된 블록 공중합체 나노구조 역시 우수하게 배향되어 앞으로의 초고밀도 정보저장용 나노패턴 제조를 위해 적용이 가능하다.

2.8 Directional Crystallization

금속재료에서 일반적으로 관찰되는 일방성 응고 (eutectic directional solidification)에 의한 두 결정질의 대면적 배향 현상이 블록 공중합체와 유기 결정의 혼합물에서도 유사하게 관찰되었다. 블록 공중합체가 BA와 같은 유기 결정과 혼합되었을 때, BA의 녹는점 이상에서 BA가 블록 공중합체의 용매

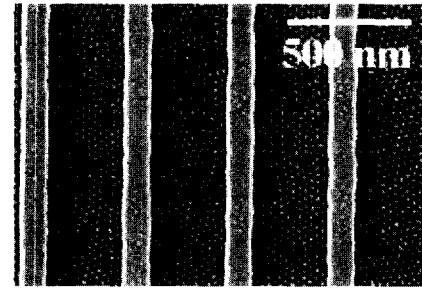
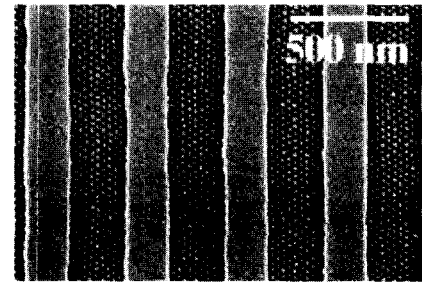


그림 15. Graphoepitaxy를 이용한 나노구조제의 제어.

로 작용하여 homogeneous한 단일상을 형성하였다. 온도가 BA의 결정온도보다 낮아졌을 때, BA는 결정의 성질에 의해 결정의 b-axis 방향으로 일방성 결정을 형성하고 동시에 BA를 용매로 녹아있던 블록 공중합체는 용매의 부재로 인해 상분리를 일으키게 된다. 상분리에 의해 형성된 나노구조체는 BA의 일방성 결정화 (directional crystallization)에 의한 field의 영향을 받아 같은 방향으로 대면적 배향을 하게 된다.²³ 그림 16은 일방성 결정화법의 개념도와 일례를 보여준다.

현상적으로 그 가능성이 인정된 일방성 결정화법은 현재 여러 연구그룹에서 실제 대면적 가공을 위한 장치의 제작에 그 노력을 기울이고 있다. 앞서 설명한 온도 구배장치와 같이 정밀한 온도조절과 시료의 움직임 조절, 그리고 환경조절 등 많은 변수가 제어되고 있으며, 특히 대면적 유기 단결정의 일방성 결정화를 위한 실험인자 및 이를 위한 가공 장치의 개발이 진행되고 있다.

일방성 결정법은 유기 단결정을 이용한다는 점에서 앞서 설명한 에피택시법과 함께 사용될 수 있다. 유기 단결정과 에피택시할 수 있는 결정성 블록 공중합체를 이용하면 에피택시에 의한 분자레벨의 조절과 더불어 나노구조의 제어가 가능하기 때문에 보다 정교한 제어법으로 이용될 수 있다.²⁴ 그림 17은 그 가능성이 시험된 예로서 대면적화되어 수직

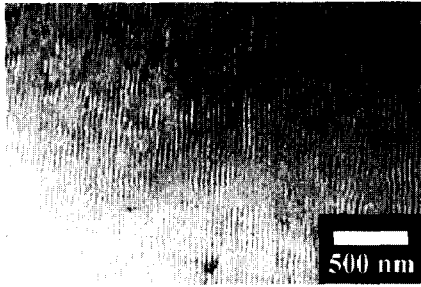
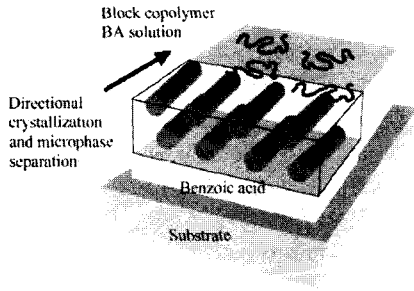


그림 16. 일방성 결정화의 개념도와 이를 이용한 실제 구조체의 TEM 사진.

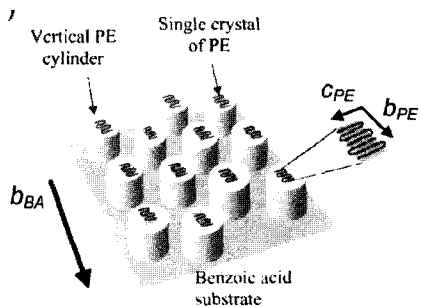
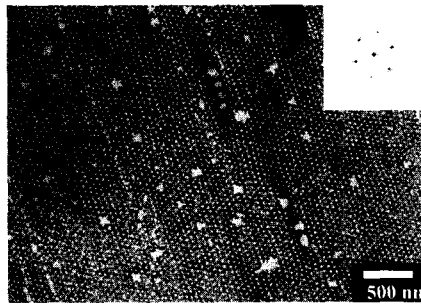


그림 17. 일방성 결정화를 이용한 블록 공중합체 나노패턴 및 모식도.

배향된 PE 실린더 나노구조 내에 에피택시에 의해 형성된 PE의 단결정이 환개씩 위치하고 있는 미세 구조를 보여준다.

3. 결론

지금까지 새롭게 대두되고 있는 유기 고분자를 이용한 나노패턴과 응용, 그리고 이들 나노패턴을 제어하는 가공기술에 대해 살펴보았다. 클린룸이나 고진공을 이용하지 않고 나노미터 크기의 패턴을 제작할 수 있다는 점에서 고분자 나노패턴은 그 발전이 예상되고 있으며 실용화, 산업화를 위해 필수적인 이들 패턴의 가공기술의 개발은 고분자 나노패턴을 이용한 소자의 실현을 결정하는 중요한 인자이다.

앞서 살펴본 바와 같이 지금까지 제시되고, 실제 그 가능성이 높고 평가되고 있는 가공기술은 이미 고분자를 비롯한 재료분야에서 널리 이용되고 있는 기술의 변형에 의한 것들이 많다. 21세기를 이끌어 나갈 나노과학에 있어 고분자 나노패턴의 제어기술은 지금까지 상상하지 못한 새로운 개념의 나노구조 가공기술의 출현과 더불어 나노구조의 재료적 성질을 이해하고 이에 적용할 수 있는 기존의 재료 가공공정을 찾아 변형하고 발전시키는 방향으로 진행되고 있다.

최근에 들어서는 보다 정교한 블록 공중합체 나노구조의 제어를 위한 방법으로 지금까지 설명한 다양한 외력을 복합적으로 조합하여 이용하는 연구가 제시되고 있다. 예를 들어 전기장과 온도구배의 조합과 같이 실험과 시료의 여건에 따라 다양한 조합이 가능하며, 이것이 앞으로 블록 공중합체 나노구조를 이용한 응용의 실현을 위해 현재 전 세계적으로 연구되고 있는 분야이다. 이 같은 소위 하이브리드 나노구조 제어기술도 역시 기존의 가공기술의 다양한 조합에 의해 장치의 변형과 개량이 가능하다.

나노패턴의 배향을 조절하려는 연구들과 나노패턴을 이용하여 나노 과학에 응용하려는 총체적인 움직임은 앞으로 짧은 시간 내에 자기조립을 이용한 초고밀도의 하드디스크나 광통신에 이용될 수 있는 photonic band gap 소자와 같은 최초의 나노 기술 소자를 상품화 할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. W. M. Moreau, *Semiconductor Lithography: Principles and Materials*, Plenum Press, New York, 1988.
2. O. Dial, C. C. Cheng, and A. J. Scherer, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, 3887 (1998).

3. H. I. Smith, M. L. Schattenberg, S. D. Hector, J. Ferrera, E. E. Moon, I. Y. Yang, and M. Burkhardt, *Microelectron Eng.*, **32**, 143 (1996).
4. M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, and A. J. Turberfield, *Nature*, **404**, 53 (2000).
5. I. J. Djomehri, T. A. Savas, and H. I. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **16**, 3426 (1988).
6. S. C. Minne, S. R. Manalis, A. Atalar, and C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 1427 (1996).
7. S. Xu, S. Miller, P. E. Laibinis, and G. Liu, *Langmuir*, **15**, 7244 (1999).
8. S. Hong and C. A. Mirkin, *Science*, **288**, 1808 (2000).
9. M. Muthukumar, C. K. Ober, and E. L. Thomas, *Science*, **277**, 1225 (1997).
10. M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, **29**, 7641 (1996).
11. K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata, and K. Asakawa, *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1949 (2002).
12. C. Park, J. S. Yoon, and E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6725 (2003).
13. Z. R. Chen and J. A. Kornfield, *Polymer*, **39**, 4679 (1998).
14. K. C. Douzinas and R. E. Cohen, *Macromolecules*, **25**, 5030 (1992).
15. C. C. Honeker and E. L. Thomas, *Chem. Mater.*, **8**, 1702 (1996).
16. C. C. Honeker and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **33**, 9407 (2000).
17. K. Amundson, E. Helfand, D. D. Davis, X. Quan, S. Patel, and S. D. Smith, *Macromolecules*, **24**, 6546 (1991).
18. T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, *Science*, **290**, 2126 (2000).
19. T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. Derouchey, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **12**, 787 (2000).
20. T. Hashimoto, J. Bodycomb, Y. Funaki, and K. Kimishima, *Macromolecules*, **32**, 952 (1999).
21. C. De Rosa, C. Park, B. Lotz, L.J. Fetters, J. C. Wittmann, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **33**, 4871 (2000).
22. J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, and G. J. Vancso, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3657 (2002).
23. C. Park, C. De Rosa, and E. L. Thomas, *Macromolecules*, **34**, 2602 (2001).
24. C. De Rosa, C. Park, B. Lotz, and E. L. Thomas, *Nature*, **405**, 433 (2000).