

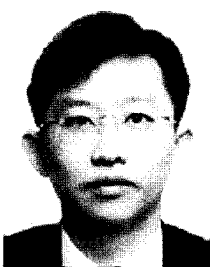
블록 공중합체 박막의 나노구조 제어

김상욱 · 구종민 · 김봉훈 · 김광현

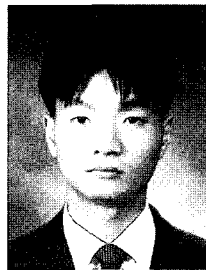
1. 서론

블록 공중합체는 서로 다른 화학적 구조를 가지는 고분자 블록들이 공유결합을 통하여 연결되어 있는 분자 구조를 가지고 있다. 한 분자내에 존재하는 서로 다른 블록들은 상분리를 일으키려하나 이들을 연결하고 있

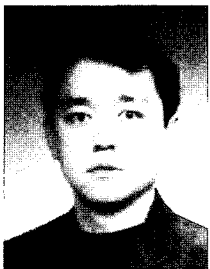
는 공유결합에 의해 그 정도가 제한되어 마이크로 상분리(microphase separation)가 일어나면 결국 구(sphere)나 실린더(cylinder), 라멜라(lamella) 등이 주기적으로 배열된 형태의 나노구조들을 형성하는 것으로 알려져 있다.¹ 5~50 나노미터 수준의 주기를 가지는 이들 자기조립 나노구조(self assembled nano-



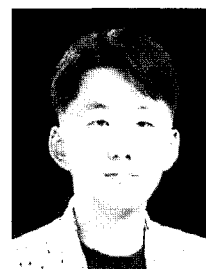
김상욱
 1994 KAIST 화학공학과(학사)
 1996 KAIST 화학공학과(석사)
 2000 KAIST 화학공학과(박사)
 2000 KAIST 응용과학연구소, 박사 후 연구원
 2001~ University of Wisconsin-Madison, USA, 박사 후 연구원
 2003 삼성 SDS, 책임 컨설턴트
 2004 University of Wisconsin-Madison, USA, 박사 후 연구원
 2004~ KAIST 신소재공학과 조교수
 현재



김봉훈
 2005 고려대학교 재료금속공학부(학사)
 2005~ KAIST 신소재공학과, 석사과정
 현재



구종민
 1997 한양대학교 공업화학과(학사)
 1999 KAIST 화학공학과(석사)
 2003 KAIST 화학공학과(박사)
 2003~ University of Minnesota, USA, 박사후 연구원
 2005 박사후 연구원
 2005~ LG 화학연구소, 선임연구원
 현재



김광현
 2002 KAIST 생명화학공학과(학사)
 2004 KAIST 생명화학공학과(석사)
 2004~ KAIST 생명화학공학과, 박사과정
 현재

Control of Nanostructure in Block Copolymer Thin Film

한국과학기술원 신소재공학과(Sang Ouk Kim and Bong Hoon Kim, Department of Materials Science and Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea)

e-mail: sangoukkim@kaist.ac.kr

LG 화학연구소(Chong Min Koo, LG Chem, Ltd./Research Park, 104-1 Moonji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea)

한국과학기술원 생명화학공학과(Kwanghyon Kim, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea)

structure)를 이용하면, 기존의 마이크로 제작법(microfabrication)으로 제작이 어려운 30나노미터 이하 수준의 나노패턴들을 용이하게 제작할 수 있을 것으로 기대되고 있어 양자점이나² 나노선제작,^{3,4} 고밀도 자기 저장매체 제작,⁵ 높은 표면적을 가지는 나노기공구조의 제작 등⁶ 다양한 나노기술(nanotechnology)분야에 적용하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다.

블록 공중합체가 형성하는 나노구조는 i) 열역학적으로 안정한 구조이므로 구조의 형성이 자발적으로 진행되며, ii) 각 블록의 상대적 비와 전체적인 분자량을 조절함으로써 손쉽게 나노 구조의 형태와 크기를 조절할 수 있고, iii) 나노 도메인 간의 계면이 수 앙스트롬 수준으로 얇아 화학적 대비(contrast)가 높은 구조를 얻을 수 있으며, iv) 각 블록의 화학 구조 조절을 통해 분자구조 내에 원하는 기능을 부여할 수 있는 등 다양한 장점을 가지고 있다. 그러나 블록 공중합체 나노 구조를 이용한 패턴 제작법이 다른 방법들과 차별되는 가장 중요한 특성은 패턴 형성의 동시성(parallelism)이라 할 수 있다. E-beam 리소그래피나 dip-pen 나노리소그래피 등 나노미터 수준의 패턴을 제작할 수 있는 대부분의 공정들이 각 구조들을 하나씩 그려가야 하는 직렬식 공정(serial process)인데 반해 블록 공중합체 나노구조를 이용한 패턴 형성법은 구조의 형성이 시료전체에서 동시에 진행되므로 양산 공정에 적용될 수 있다는 장점을 가지고 있다.

블록 공중합체가 형성하는 나노구조를 나노제작(nanofabrication) 공정에 적용하기 위해서는 박막(thin film) 상태의 시료 내에서 나노구조의 형성을 원하는 형태로 조절할 수 있는 공정의 확립이 선행되어야 한다.⁷ **그림 1**에 나타나 있는 바와 같이 자연적으로 형성되는 나노구조는 수많은 결함구조들을 포함하고 있어 큰 활용 가치를 기대할 수 없다. 그러나 그 구조를 원하는 형태로 자유롭게 조절할 수 있다면 다양한 나노기술분야에 적용될 수 있을 것이다. 이에 나노구조의 배향방향을 조절하거나 구조의 형성을 원하는 형태의 규칙적인 배

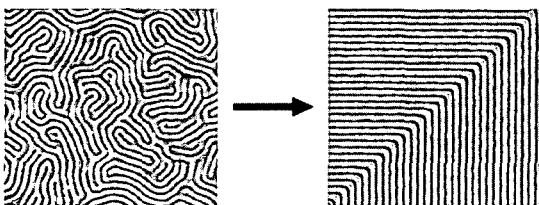


그림 1. 자연적으로 형성된 불규칙한 형태의 라멜라구조와 잘 제어된 라멜라 구조.

열로 조절할 수 있는 공정을 확립하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있으며, 이러한 연구들의 전반적인 연구경향에 대해 개략적인 소개를 하는 것이 본 총설의 목적이다. 국내에서 발표된 같은 주제를 다룬 기존 논문과의 중복을 최소화하기 위하여 특히 최근(2003년 이후)에 개발된 기술들을 위주로 정리하였음을 밝혀둔다.⁸

2. 블록 공중합체 나노구조의 배향 (Orientation) 조절

2.1 기질위에서 형성되는 블록 공중합체 박막내의 나노구조

블록 공중합체의 박막을 특정 기질 위에 형성시킬 경우 기질과 공중합체 각 블록간의 화학적 친화성에 따라 나노구조의 형성이 결정되는 것으로 알려져있다. **그림 2(A), (C)** 그리고 **(E)**는 두가지 블록으로 이루어진 공중합체(diblock copolymer)들이 화학적으로 한가지 블록을 선호하는 기질 위에서 박막형태로 존재할 때 나타내는 나노구조를 도식적으로 나타내고 있다. 벌크 상태에서 body-centered cubic 형태로 패키징되는 구조의 경우 박막 상태에서는 평면상에 육각형(hexagonal) 모양으로 배열된 형태를 가지게 되며, 비등방적인 구조인 실린더나 라멜라는 기질에 평행하게 배향되게 된다. 한편 구나 실린더 구조에서 기질이 minor component를 선호할 경우 기질과 나노구조 사이에 블록공중합체의 브러쉬 구조가 형성되어 계면에

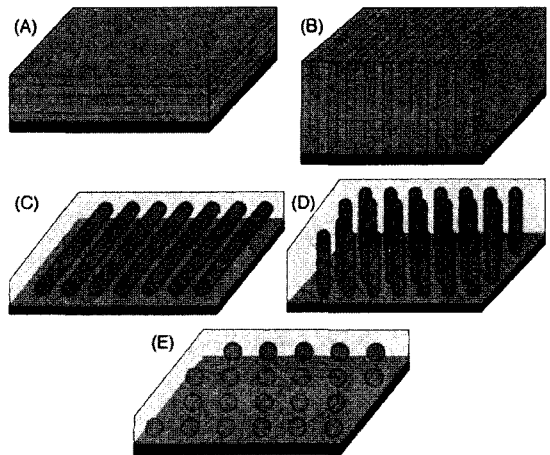


그림 2. 블록 공중합체 박막이 특정 기질 위에서 형성하는 다양한 나노구조들.

너지를 낮추어주게 된다. 라멜라 구조의 경우는 기질이 선호하는 성분이 기질과의 계면쪽에 먼저 위치하고 그 위에서 기질에 평행한 방향으로 라멜라층이 순차적으로 쌓이게 된다.

2.2 중횡비가 높은 나노구조의 형성

블록공중합체 박막내에 형성된 나노구조들을 박막 평면에 수직한 방향에서 관찰하면 단층의 구(sphere) 구조는 육각형 구조로 배열된 점 형태를, 그리고 기질에 평행한 실린더 구조는 서로 평행하게 배열된 선 형태를 보이게 된다. 그러나 이들 구조는 패턴의 높이가 실린더나 구의 직경 이하인 중횡비가 매우 낮은 패턴에 해당하며 그 활용도가 매우 낮다. 중횡비가 높은 나노구조를 만들기 위해서는 **그림 2(B)와 (C)**에 나타난 바와 같이 기질에 수직하게 배향된 실린더나 라멜라 구조를 얻는 것이 바람직하다. 그러나 앞에서 설명한 바와 같이 비등방적인 나노구조들은 기질과의 상호작용에 의해 기질에 평행한 방향으로 배향하게 되므로, 배향 방향을 바꿔주려면 부가적인 공정을 도입하여야 한다. 본 절에서는 실린더나 라멜라를 기질에 수직한 방향으로 배향시키기 위해 현재까지 개발되어온 다양한 기술들을 소개할 것이다. 그러나 배향을 조절하기 위

한 공정들은 구조의 배향도(orientational order)는 개선시키나, 평면 내에서 나노구조의 배열이 갖는 long range order에는 영향을 미치지 못한다. 즉 박막의 두께방향으로 단면구조를 관찰하면 실린더나 라멜라가 박막두께 전체에 걸쳐 기질에 수직한 방향으로 잘 배향되어 있으나, 박막평면에서 이루는 나노구조들의 배열을 관찰하면 수많은 결합구조들을 포함하고 있다.

2.3 블록 공중합체 나노구조의 배향을 제어하기 위한 방법들

2.3.1 용매증발법(Solvent Evaporation)

용매증발법은 블록 공중합체 용액을 단순히 기질 위에 스핀 코팅함으로써 기질에 수직한 방향으로 배향된 나노구조를 얻는 방법이다(**그림 3**). 과량의 용매에 녹아 있는 블록 공중합체는 무질서한 사슬구조를 가지고 있으나, 이를 기질 위에 스핀 코팅하게 되면 용매가 증발함에 따라 고분자 농도가 높아지게 되고 서로 다른 블록 간의 마이크로상 분리(microphase separation) 현상이 나타나게 된다. 이 때, 용매는 고분자 박막과 공기의 계면에서 증발하게 되므로 박막 두께 방향으로 농도구배가 발생하게 되며, 최종적으로 얻어지는 나노구조는 이 농도구배에 의해 기질에 수직방향으로 배향되게 된다. 생성된 나노구조는 열역학적으로 안정한 상태가 아니므로 고온에서 열처리할 경우 나노구조의 배향 방향이 바뀌기도 한다. 이를 방지하기 위해서는 UV 조사 등을 통하여 구조를 고정시키는 추가적인 공정이 도입되기도 한다.⁹

용매증발법은 간단한 스핀 코팅 과정만을 통하여 매우 쉽게 나노구조를 제어할 수 있다는 장점을 가진다. 그러나 최종 생성된 나노구조의 형태를 유지하기 위해 블록 공중합체를 구성하는 성분들 중 적어도 한 성분은 상온보다 높은 유리 전이 온도를 가져야 하며, 두 성분의 화학적 성질의 차이가 커서 상분리 되려는 경향이 클 때만 가능하다는 제한점이 있다.

2.3.2 중성표면 처리(Neutral Treatment)

블록 공중합체의 나노구조의 배향방향을 제어하기 위해서 널리 사용되는 방법 중 하나로써 기질 표면을 블록 공중합체 두 성분에 대한 화학적 선호도가 동일한 중성적인 표면으로 만드는 방법이 있다(**그림 4**). 여기서 '중성적'이라는 것은 블록 공중합체를 구성하는 각 성분들이 기질표면에 대해 동일한 계면 장력(surface tension) 값을 가짐을 의미한다. 구체적으로 중성적인 표면은 기질 위에 적절한 유기 단분자층(self-assembled monolayer) 이나 고분자 브러쉬 층을 도입하여 구현할 수 있다.

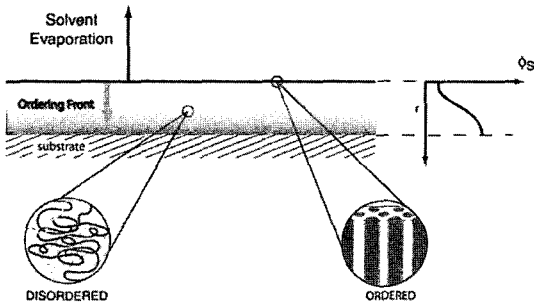


그림 3. 블록공중합체 박막에서 용매증발에 의한 나노구조 배향 원리.¹⁰

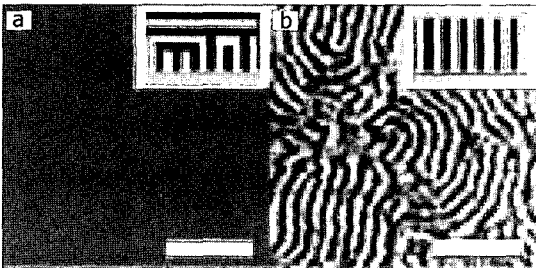


그림 4. P(S-b-PMMA) thin film의 morphology. (a) 기질 표면에만 중성표면 처리를 한 경우, (b) 기질표면과 공기와의 계면 모두에 중성표면처리를 한 경우(scale bar : 1 μm).¹¹

일반적으로 블록 공중합체를 구성하는 두 성분들이 기질표면에 대해 계면장력의 차이를 가진다면 계면장력이 작은 성분이 기질과의 계면에 위치하게 되고 결과적으로 기질에 평행한 방향으로 배향된 나노구조를 형성하게 될 것이다. 그러나 중성적인 표면에서는 어느 성분이 계면에 존재하더라도 화학적 에너지는 동일하다. 이 때 나노구조의 배향을 결정하는 것은 기질표면에 의한 'hard surface effect'이다. 이는 마이크로 상분리 효과에 의해 비등방적인 형태를 가지는 블록공중합체 사슬이 평평한 표면에서 표면과 평행하게 배향하게 되는 현상을 의미한다. 중성적 표면처리를 이용한 나노구조 조절법은 열역학적으로 안정한 구조를 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다.

2.3.3 전기장(Electric Field)

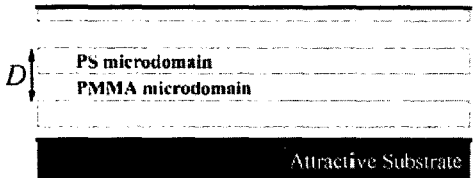
블록 공중합체의 나노구조를 조절하기 위해서 다양한 외부장(external field)을 걸어주는 방법들이 연구되고 있으며, 그 중 가장 대표적인 방법이 전기장을 가하는 방법이다. 블록 공중합체 박막에 전기장을 가하게 되면, 블록 공중합체를 구성하는 성분들간의 계면에 전하들이 축적되게 되고, 이 때 에너지를 최소화하기 위하여 계면이 전기장에 수직한 방향으로 배향되게 된다.¹²

전기장을 이용하여 나노구조의 배향을 조절하는 방법은 블록 공중합체의 성분 중 한가지 성분과 기질과의 상호작용이 강하여 나노구조가 기질에 평행하게 배열하려는 경향이 매우 강한 경우에도 적절한 세기의 전기장으로 이를 극복하도록 조절할 수 있기 때문에 다양한 종류의 기질표면에 적용할 수 있으며, 매우 두꺼운 막에 대해서도 나노구조의 배향을 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 전기장을 가한 후 전극을 제거하는 과정에서 블록 공중합체 박막이 손상될 수 있다는 문제점이 있다.³

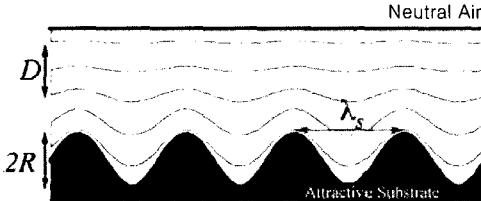
2.3.4 Rough Surface

블록 공중합체 나노구조의 배향은 기질표면의 거칠기(roughness)를 조절함으로써 제어할 수 있다.¹⁻³ 이 방법은 기질표면의 화학적인 성분에 관계없이 특정 임계값 이상의 거칠기를 가지는 기질 위에서 블록 공중합체 나노구조가 자발적으로 수직 방향으로 배향하는 특성을 이용한 것이다. 그림 5는 기질 표면의 거칠기와 블록 공중합체의 라멜라구조의 배향간의 관계를 보여주고 있다.¹³ 거칠기는 $q_s R$ 에 의해 정량화될 수 있으며, 이 때 q_s 는 $2\pi/\lambda_s$ (λ_s 는 표면에 형성된 규칙적 구조의 수평방향 주기)를, R 은 수직방향으로의 높이 편차를 각각 나타낸다. 기질 표면에서 $q_s R$ 값이 그리 크지 않고, 화학적으로 블록 공중합체의 한쪽 블록에 더 강한 친화력을 가지는 경우 나노구조는 기질에 수평하게 배향하게 된다(그림 5(a)) 그러나 기질표면의 $q_s R$ 이 특정 임계값 ($(q_s R)_c$) 이상이 되면 나노구조는 화학적인 친화력을 극복하여 기질 표면에 수직 배향하게 된다(그림 5(c)). 이러한 현상은 나노구조의 변형에 따른 자유에너지(free energy)의 증가로부터 이해할 수 있다. $q_s R$ 값이 작은 경우에는 거친 표면을 따라 기질에 평행하게 배향하더라도 나노구조의 변형이 그리 심하지 않으나, 그 값이 증가하여 변형되는 정도가 커지게 되면 자유에너지가 점차 증가하게 된다. 그러다가, $q_s R$ 값이 $(q_s R)_c$ 이상으로 증가하면 수평 배향이 오히려 수직 배향보다 더 큰 에너지를 가지게 되어 결국 블록 공중합체는 상대적으로 안정한 수직배향을 하게 된다.¹⁴

(a) Reference: Parallel lamellae on flat substrate



(b) Parallel lamellae on rough substrate



(c) Perpendicular lamellae on rough substrate

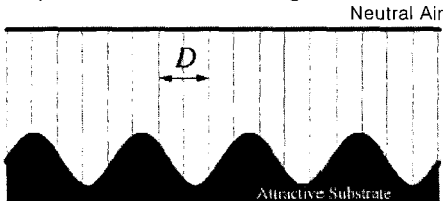


그림 5. 기질표면의 거칠기($q_s R$)와 블록공중합체 나노구조의 배향간의 관계.

3. 블록 공중합체 나노구조 배열의 Long Range Order 조절

3.1 결함구조들의 자연적인 소멸속도

블록 공중합체의 나노구조 형성시 나타나는 결함구조들은 고온에서의 열처리 과정을 통하여 그 밀도를 감

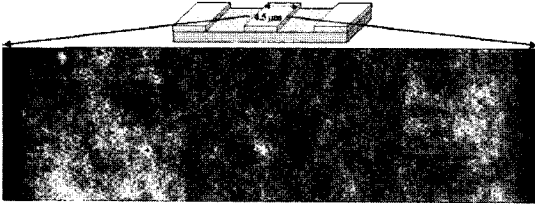


그림 6. 4.5 μm 간격의 mesa와 groove를 가지는 마이크로 패턴 위에 형성된 블록 공중합체의 나노구조.¹⁶

소시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 그 감소속도는 네마틱 액정이나 계면활성제가 형성하는 자기조합 구조에서보다 낮은 것으로 알려져 있으며, 이는 블록 공중합체가 고분자량의 물질로 이루어져있고 특히 박막시료의 경우 기질과의 상호작용으로 인해 결합구조들의 자연적인 소멸속도가 제한 받기 때문이다. 실제로 기질에 평행하게 배향된 실린더들에 의하여 나타나는 선형구조에서 실험적으로 확인된 바에 의하면 결합구조들의 밀도는 $\sim t^{1/4}$ 의 낮은 지수관계에 따라 감소하는 것으로 확인되었다.¹⁵ 또한 오랜 열처리 과정을 통하여 결합구조의 밀도를 낮추더라도 나노구조의 배열 방향이 임의로 결정되므로 현실적인 활용도를 높이려면 원하는 형태로 나노구조의 배열을 조절할 수 있는 추가적인 공정을 도입하는 것이 필수적이라 할 수 있다. 이 절에서는 원거리 배열도의 조절을 위해 그 동안 개발되어온 다양한 접근 방법들을 소개한다.

3.2 Long Range Order를 제어하기 위한 방법들

3.2.1 Graphoepitaxy

Graphoepitaxy란 기질표면의 마이크로 패턴을 이용하여 long range order를 가지는 블록 공중합체 나노구조를 제조하는 방식을 의미한다.¹⁶ 이 방법은 일반적으로 무기물질의 원자배열을 조절하기 위하여 사용되는 epitaxy 방식과 유사하지만, 기질의 화학적(chemical) 또는 구조적(topological) 패턴이 블록 공중합체의 나노 구조 주기보다 훨씬 큰 경우에도 효과적으로 배열을 조절할 수 있으므로 마이크로미터 수준의 표면 패턴을 활용하여 손쉽게 수십 나노미터 수준의 패턴을 제작할 수 있다는 장점이 있다.

그림 6은 graphoepitaxy법을 사용하여 제어된 블록 공중합체 구조를 보여준다. 4.5 μm의 폭을 가지는 패턴을 사용하여 약 30 nm의 주기를 가지는 구들을 일체의 결합없이 완벽한 배열을 가지도록 조절하였다. 이 방법에서 블록 공중합체 나노구조는 패턴 가장자리로부터 정렬되기 시작하여 박막전체에 걸쳐 long range order를 가지게 된다. 따라서 패턴의 간격이 너무 넓

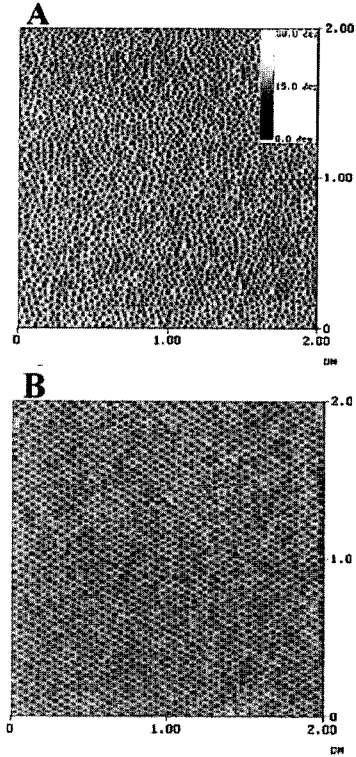


그림 7. AFM 결과, (A) 스핀 코팅 후 형성되는 불규칙한 배열의 실린더구조와 (B) 용액숙성 후 long range order를 가지면서 배열된 실린더구조.¹⁹

게 되면 패턴 가장자리에 의한 경계 효과(boundary effect)가 미치지 못하는 곳에서는 결합들이 생기게 된다. 또한 현재 기술로는 패턴 가장자리가 블록공중합체의 분자수준으로 깨끗한 단면(clear cut)을 가지도록 제조되는데 한계가 있어 결합구조가 생기는 또 다른 원인이 되기도 한다.

최근에는 graphoepitaxy 방법을 사용하여 블록 공중합체 실린더 구조를 long range order를 가지면서 기질표면에 수평 또는 수직으로 배향을 자유롭게 조절할 수 있는 방법도 제시되었다.^{17,18} 기질 표면이 블록 공중합체의 특정 블록을 선호하면 실린더들은 long range order를 가지면서 기질표면과 수평하게 배향하게 된다. 반면, 표면 처리를 통하여 기질표면을 중성적으로 처리하게 되면 long range order를 가지면서 기질표면에 수직방향으로 배향된 실린더들을 얻게 된다.

3.2.2 용액숙성법(Solvent Aging)

용액숙성법이란 블록공중합체 박막을 용해시킬 수 있는 용매의 증기하에서 일정시간 유지시켜 long range

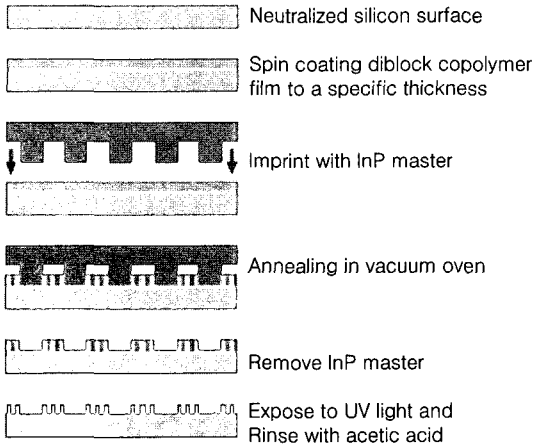


그림 8. Nanoimprint assisted BC self assembly의 공정단계도.²¹

order를 가지는 나노구조를 제조하는 방식을 의미한다.^{19,20} **그림 7**은 실린더구조를 가지는 블록 공중합체 박막의 용액 숙성 전후의 AFM 사진을 보여주고 있다. 용액숙성을 거치지 않은 박막내의 실린더는 기질에 수직방향으로 배향하고 있지만 그 배열은 완전히 불규칙한 형태이다. 반면, 용액숙성법을 거쳐 제조된 박막 내의 실린더들은 일체의 결합없이 완벽하게 배열된 구조를 보여주고 있다. 용액숙성법은 고온에서의 열처리를 거치지 않으므로 공정이 용이하다는 장점이 있으며, 숙성시 다른 용매를 혼합하여 사용할 경우 나노구조의 형태를 조절할 수도 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 graphoepitaxy 방법과 결합하여 적용되기도 한다.

3.2.3 Nanoimprint Assisted BC Self Assembly

나노임프린트(nanoimprint)는 기존에 반도체 디바이스 제작에 이용되고 있는 광학적 리소그래피(photolithography) 방식의 미세화 한계점을 극복하고자 개발된 기술로서 마스터 패턴이 새겨진 스텝프와 감광제의 물리적 접촉을 통해 패턴을 전사하는 방법이다. 이 기술을 활용하면 수십 나노미터 수준의 패턴들을 비교적 안정적으로 제작할 수 있고, 하나의 스텝프가 제작되면 다량의 패턴 제작이 가능하므로 공정 및 장비에 소요되는 비용이 적은 것으로 알려져 있다.

나노임프린트를 블록 공중합체의 자기조합현상과 결합시켜 적용하면 잘 조절된 나노구조를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다.²¹ **그림 8**에 보여지는 바와 같이 중성표면처리된 기질 위에 블록 공중합체 박막을 코팅하고 그 위에 마스터 패턴을 임프린트한 후 고온에서 열처리하면 스텝프 표면에 의한 가장자리 효과(boun-

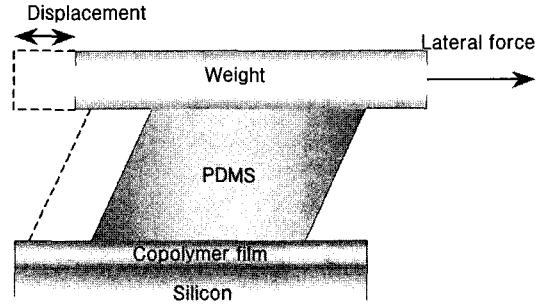


그림 9. 전단흐름법에 의한 블록 공중합체 나노구조의 제어.²²

dary effect)에 의해 잘 정렬된 실린더 패턴을 얻을 수 있다. 이 방법의 장점은 최종 패턴의 해상도가 블록 공중합체의 나노구조의 크기에 의해 결정되므로 임프린트 과정에서 형성되는 구조의 해상도가 그리 높지 않아도 고밀도의 나노구조를 얻을 수 있다는 점이다.

3.2.4 전단흐름법(Shearing)

계면활성제나 액정 등 나노구조를 형성하는 다양한 물질들의 구조를 조절하기 위해 전단흐름을 가하는 방법이 널리 이용되고 있다. 블록 공중합체의 경우 이 방법은 주로 벌크 시료나 두꺼운 필름형태의 시료에 주로 적용되어왔다. 그러나 최근 수십나노미터 정도의 두께를 가지는 단층의 실린더에 안정적으로 전단흐름을 가하여 넓은 면적에서 잘 배열된 실린더들을 얻을 수 있는 방법이 개발되었다. **그림 9**에 보여진 바와 같이 유연성을 가지는 PDMS 층을 완충층으로 도입하여 전단흐름을 가하는 과정에서 박막이 파괴되는 현상을 방지함으로써 나노구조를 정렬하는데 성공하였다.²²

전단흐름법에서는 가해지는 전단흐름의 변형율(shear rate)이 최종적으로 얻어지는 블록 공중합체 구조에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 전단흐름이 약할 경우에는 잘 조절된 구조가 형성되나, 너무 높은 경우에는 오히려 불규칙적인 구조가 나타나는 것으로 보고되었다. 이러한 현상은 전단율(shear rate)이 너무 커서 실린더 구조의 완화시간보다 timescale이 짧은 경우 구조의 변화 속도가 전단율을 따라가지 못해 구조의 동요(fluctuation)가 생기고 구조가 파괴되기 때문이다.

3.2.5 Zone Casting

Zone casting이란 움직이는 표면(advancing surface or moving support)에 블록 공중합체 용액을 미량씩 분사하여 나노구조의 형성이 방향성을 가지고 진행되게 함으로써 그 배열을 제어하는 방법이다.²³ 이 방법은 원래 물질의 결정 형성을 조절하기 위하여 개발되

었으나 블록 공중합체의 나노구조를 정렬시키기 위하여 적용될 수 있다. 특히 나노구조의 정렬상태와 박막의 두께를 제어하기 위하여 온도나 기질 표면이 움직이는 속도 등의 인자들을 조절할 수 있다.

라멜라구조를 가지는 블록 공중합체를 적절한 용매에 용해시켜 zone casting을 적용하게 되면, **그림 10**에 보여지는 바와 같이 기질이 움직이는 방향으로 수직으로 배향된 라멜라를 얻을 수 있다. 이 때 나노구조의 배향에 영향을 미치는 요소는 용매의 증발에 의해 유도되는 고분자의 농도구배(concentration profile)이다.

3.2.6 나노스케일의 표면패턴을 이용한 Epitaxial Self-Assembly

블록 공중합체 나노구조와 일치하는 주기를 가지는 표면패턴을 형성시키고 이를 이용하여 나노구조를 조절하는 epitaxial self-assembly법은 임의의 넓은 면적

에 대해 원하는 형태로 배열된 자기조합 나노구조를 얻을 수 있는 가장 대표적인 방법중 하나로서 많은 관심을 모으고 있다. 사실 기질표면에 화학적 대비를 갖는 표면패턴을 형성시키고 이를 이용하여 블록 공중합체 박막 내의 나노구조 형성을 조절하는 방법은 이론적 연구나 시뮬레이션 등을 통하여 블록 공중합체의 나노구조를 완벽하게 조절할 수 있는 가장 대표적인 방법중 하나로서 꾸준히 제시되어왔던 것이다. 하지만 이를 실험적으로 실현하기 위해서는 30나노미터 이하 수준의 표면패턴을 안정적으로 형성시킬 수 있는 공정이 필요하며 이를 확립하는 것이 기술적 걸림돌로 여겨져 왔다. 이를 극복하기 위하여 단결정 실리콘웨이퍼의 mis-cut 표면을 이용한 패턴 제작방법을 도입하는 시도가 있었으나 표면패턴의 균일도가 낮아 최종적으로 얻어진 나노구조에 많은 결함구조들이 포함되는 문제점을 노출하였다.²⁴

표면패턴을 이용한 블록 공중합체 나노구조의 제어법이 본격적으로 실현된 것은 표면패턴의 제작을 위해 차세대 리소그래피 공정을 도입하고 이로부터 형성된 감광제의 topographic 패턴을 표면상의 화학적 패턴(chemical pattern)으로 변환할 수 있는 효과적인 공정이 개발됨으로써 가능해졌다.^{25,26} **그림 11**은 나노패턴을 이용한 epitaxial self-assembly법의 공정 단계들을 개략적으로 보여주고 있다. 극자외선 간섭 광식각 공정(extreme ultraviolet interferometric lithography)이나 고해상도 E-beam 리소그래피 등

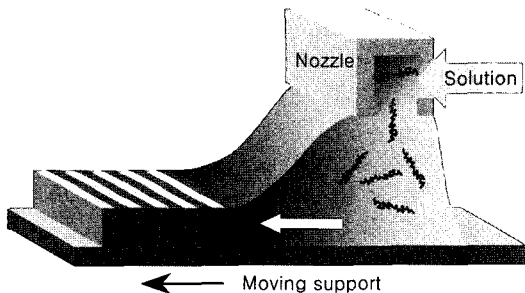


그림 10. Zone casting에 의한 블록공중합체 나노구조의 제어법.²³

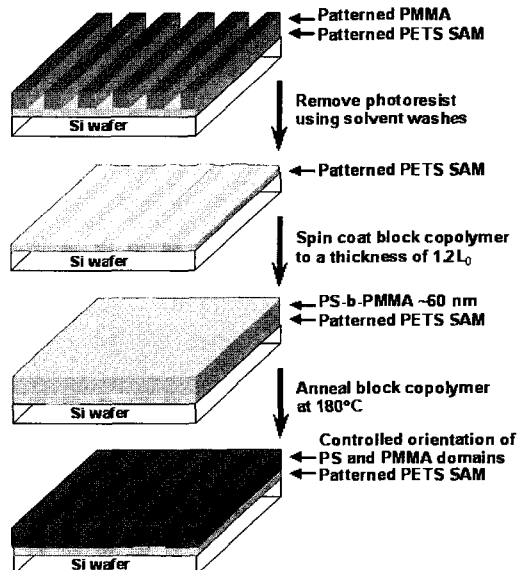
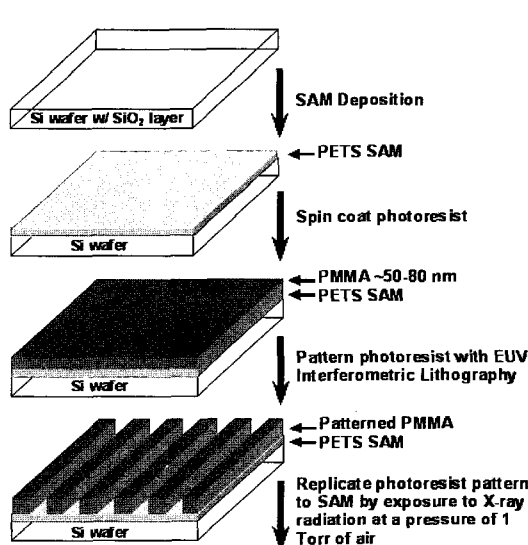


그림 11. Epitaxial self assembly법의 공정.²⁵

을 적용하여 감광제에 topographic 패턴을 형성시켰으며, 이를 광화학적 패턴전사(photochemical pattern transfer)를 통해 화학적 패턴으로 변환하였다. 이와 같은 공정으로 얻어진 표면패턴은 그 위에서 형성되는 나노구조를 일체의 결함없이 조절할 수 있는 것으로 밝혀졌으며 ‘기’자 형태로 꺾인 선 등 블록 공중합체의 자연적 구조에서 벗어나는 형태까지도 유도할 수 있음이 밝혀졌다.

4. 결론

지금까지 본 총설에서는 박막상태의 블록 공중합체가 형성하는 나노구조의 배향과 배열을 제어하기 위해 오랜 기간동안 개발되어온 다양한 연구들을 살펴보았다. 앞에서 언급한 바와 같이 블록 공중합체 자기조립 나노구조를 이용한 나노제작법은 30나노미터 이하 수준의 나노구조들을 병렬적 공정을 통하여 대량으로 제작할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이를 다양한 나노구조 제작에 좀 더 폭넓게 활용하고 더 나아가 실제 반도체 디바이스나 자기기억매체의 제작 등에 적용하기 위해서 나노구조를 제어할 수 있는 공정을 확립하는 것이 무엇보다 시급한 과제이다. 그러나 앞에서 살펴본 바와 같이 지금까지 진행되어온 연구들이 대부분 학교를 중심으로 기초원리의 확립을 위한 학문적인 수준에 머물러왔던 것이 사실이다.

최근에는 산업계에서도 블록 공중합체 나노구조를 활용하여 차세대 디바이스에 적용하려는 시도들이 시작되고 있다. 일본의 Toshiba에서는 graphoepitaxy법으로 구 구조의 배열을 제어하여 2.5 inch 크기의 disk 형태를 가지는 초고밀도의 자기기억매체를 제작하여 발표하였다. 또한 미국의 IBM에서는 블록공중합체 나노구조를 에칭이나 lift-off 공정 등 다양한 반도체 제작공정들과 결합시켜 적용함으로써 대용량의 축전기(capacitor) 등에 응용하기 위해 연구를 진행하고 있다.²⁸ 산업발전에 실질적으로 기여할 수 있는 블록 공중합체 나노기술의 실현을 위해서 앞으로는 실제 반도체 디바이스 제작 공정과 친화성이 있는 공정을 개발하는 방향으로 더 많은 연구들이 수행되어야 할 것이다. 이를 통해 블록 공중합체 나노기술을 적용한 차세대 디바이스가 제작될 날을 앞당길 수 있을 것이다.

참고문헌

1. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
2. M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, *Science*, **276**, 1401 (1997).
3. T. Thurn-Albrecht, *et al.*, *Science*, **290**, 2126 (2000).
4. W. A. Lopes and H. M. Jaeger, *Nature*, **414**, 735 (2001).
5. J. Y. Cheng, *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 1174 (2001).
6. C. T. Black, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 409 (2001).
7. M. J. Fasolka and A. M. Mayes, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **31**, 323 (2001).
8. W. Hwang and C. Park, *Polym. Sci. and Tech.*, **14**, 699 (2003).
9. Z. Lin, *et al.*, *Adv. Mater.*, **14**, 1373 (2002).
10. S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **16**, 226 (2004).
11. E. Huang, L. Rockford, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Nature*, **395**, 757 (1998).
12. K. Amundson, E. Helfand, D. D. Davis, and S. D. Smith, *Macromolecules*, **24**, 6546 (1991).
13. E. Sivaniah, *et al.*, *Macromolecules*, **38**, 1837 (2005).
14. M. S. Turner and J. F. Joanny, *Macromolecules*, **25**, 6681 (1992).
15. C. Harrison, *et al.*, *Science*, **290**, 1558 (2000).
16. R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, *Adv. Mater.*, **13**, 1152 (2001).
17. R. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, and G. J. Vancso, *Adv. Mater.*, **15**, 1599 (2003).
18. X. Yang, S. Xiao, C. Liu, K. Pelhos, and K. Minor, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 3331 (2004).
19. S. Ludwigs, *et al.*, *Nature*, **2**, 744 (2003).
20. S. H. Kim, M. J. Misner, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **16**, 226 (2004).
21. H.-W. Li and W. T. S. Huck, *Nano letters*, **4**, 1633 (2004).
22. D. E. Angelescu, *et al.*, *Adv. Mater.*, **16**, 1736 (2004).
23. C. Tang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6918 (2005).
24. L. Rockford, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2602 (1999).
25. S. O. Kim, *et al.*, *Nature*, **424**, 411 (2003).
26. M. P. Stoykovich, *et al.*, *Science*, **308**, 1443 (2005).
27. K. Naito, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata, and K. Asakawa, *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1949 (2002).
28. C. T. Black, *et al.*, *IEEE Elec. Dev. Lett.*, **25**, 622 (2004).