

# 고분자 공중합체와 알루미늄 양극 산화막 템플레이트를 이용한 나노점 배열 형성

박성찬<sup>1</sup> · 배창현<sup>2</sup> · 박승민<sup>2</sup> · 하정숙<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>고려대학교 화공생명공학과, 서울 136-701

<sup>2</sup>경희대학교 화학과, 서울 130-701

(2006년 6월 9일 받음)

자발적인 미세상 분리에 의해 실린더형의 규칙적인 배열을 형성하는 고분자 공중합체와 알루미늄의 양극산화에 의해 실린더형 기공 배열이 형성되는 알루미늄 템플레이트를 이용하여 다양한 물질의 나노점 배열을 형성하였다. 펄스형 레이저 기상 증착법을 이용하여 은, 니켈, 산화아연, 실리콘, 코발트/백금 나노점 배열을 얻었는데, 나노점의 크기와 배열은 템플레이트의 기공 크기와 배열을 보여주었다. 이러한 템플레이트 기법을 이용하면 나노점의 밀도는 고분자 공중합체와 알루미늄의 경우 각각  $6 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ 와  $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 이다. 이중 에르븀이 도핑된 실리콘 나노점과 ZnO 나노점 배열은 PL 측정을 통하여 물질의 광학적질에 관해 알아보았다. 에르븀이 도핑된 실리콘 나노점 배열은 1.54  $\mu\text{m}$ 에서 강한 빛을 내며 ZnO 나노점 배열은 380 nm에서 강한 PL 세기를 나타낸다.

주제어 : 고분자 공중합체, 알루미늄 양극 산화막, 나노점 배열, 펄스형 레이저 기상 증착법

## I. 서 론

많은 종류의 소자는 복잡한 구조를 가지지만 보통의 경우 주기적인 배열만으로도 광전자 소자나 정보 저장 소자, 센서 등의 응용 가능성이 매우 크다.[1-2] 이러한 주기적 배열을 만드는 방법으로 최근에 많이 이용하는 것으로 고분자 공중합체와 알루미늄 양극 산화막을 들 수 있다. 특히나 기존 반도체 공정으로 도달하기 힘든 나노 크기의 주기적 배열을 만들는데 용이하다는 점이 큰 장점이라 할 수 있다.

고분자 공중합체는 두 가지 다른 고분자의 끝이 공유결합으로 연결되어 있다. 이러한 고분자 공중합체는 유리전이 온도 이상에서 자발적으로 미세상 (microphase) 분리가 일어나게 된다. 이때 두 고분자의 조성비에 따라 평판형, 실린더형, 구형 등의 여러 형태를 가지게 된다. 또한 분자량과 조성비를 조절하여 수~수십 나노미터 단위로 쉽게 크기를 조절 할 수 있어 나노점의 크기나 밀도의 조절이 용이하다.[3-4]

알루미늄 양극 산화막은 전해질의 종류와 적정 전압을 가해줌에 따라 공극의 크기와 산화막의 두께를 쉽게 조절할 수 있다는 장점이 있다.[5] 산화막과 알루미늄을 분리한 후 산화막을 기판에 붙이면 다양한 증

착 방법을 이용하여 쉽게 나노점 배열을 형성할 수 있다.[6] 또한 나노임프린트 등의 응용도 가능하다.[7]

나노점 증착 방법으로는 펄스형 레이저 기상 증착법을 이용하였다. 펄스형 레이저 기상 증착법은 반도체, 금속, 유전체 물질 등 다양한 물질의 증착이 가능하며 조성 조절이 쉽다.[8]

본 논문에서는 고분자 공중합체로 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트 (PS-b-PMMA)를 이용하고, 알루미늄 양극 산화막은 알루미늄을 옥살산 전해질 용액에서 40 V의 전압을 가하여 만들었다. 형성된 템플레이트를 실리콘 기판에 붙인 후 펄스형 레이저 기상 증착법을 이용하여 은, 니켈, 코발트/백금, 산화아연 및 에르븀이 도핑된 실리콘 나노점 배열을 만들었다. 또한 광소자로의 응용성이 뛰어난 에르븀이 도핑된 실리콘과 산화아연 나노점 배열의 PL을 측정하고 광특성을 살펴보았다.

## II. 실험 방법

### 2.1. 폴리머 공중합체 템플레이트 제작

고분자 공중합체에서 적은 양이 들어있는 성분이

\* [전자우편] jeongsha@korea.ac.kr

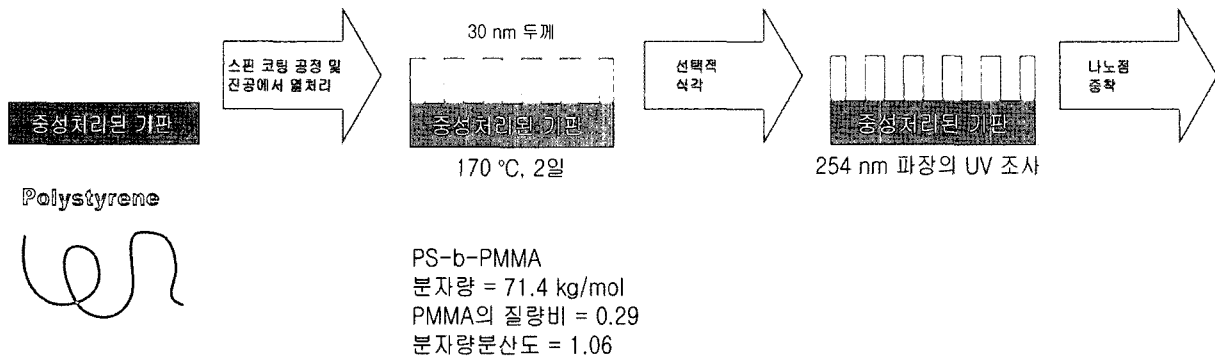


그림 1. 고분자 공중합체를 템플레이트로 이용하여 나노점 배열을 형성하기 위한 실험 방법 개요도.

나노 실린더를 형성하는 방식으로 미세상 분리가 일어날 때, 실린더가 대부분 기판에 평행하게 배열하게 된다. 그러나, 나노점 어레이를 형성하기 위해서는 기판에 평행하게 존재하는 실린더 성분을 기판에 수직 방향으로 미세상 분리가 일어나게 하는 것이 필요하다. 이를 위해서는 기판을 중성화 시켜야 한다.[9-11] 기판을 중성화하기 위해 두 가지 방법을 이용하였다. 첫 번째는 실리콘 기판 표면을 수소로 치환하여 불활성화하였으며, 두 번째는 불규칙 배열을 갖는 고분자 공중합체 (random copolymer)를 이용하였다. 실리콘 기판의 수소 치환을 위해서 실리콘 기판을 불산 수용액에 3분가량 담근 후 증류수로 세척하여 이용하였다. 불규칙 배열을 갖는 고분자 공중합체로는 폴리스티렌의 몰비가 0.59인 (PS(polystyrene) -r- PMMA (polymethylmethacrylate))를 이용하였다. PS-r-PMMA가 1~2 wt. %가 되도록 톨루엔 용액을 만든 후 2000~4000 rpm의 속도로 스핀 코팅 공정을 통해 실리콘 기판에 올린 후 진공상태에서 170 °C로 3일간 보관하였다. 그 후 톨루엔을 이용하여 PS-r-PMMA를 제거하면 대략 5 nm 정도의 PS-r-PMMA가 실리콘 기판위에 남게 되며 중성화된 기판을 만들 수 있게 된다.

고분자 공중합체는 PS(46.1 k)-b-PMMA(21.0 k) (Polymer Source Inc.)를 이용하였다. 1~2 wt. %의 톨루엔 용액을 만들고 2000~4000 rpm 정도로 스핀 코팅 공정을 통해 중성화된 기판 위에 코팅한 후 진공상태에서 170 °C로 2일간 보관하였다. 그리고 254 nm의 UV를 30분간 조사하게 되면 PS는 경화가 일어나는 반면 PMMA는 분해된다. 이를 아세트산으로 30분간 세척해 주면 PS는 기판 위에 남게 되고 PMMA만 제거된다. 그림 1에 고분자 공중합체 템플레이트를 이용한 실험방법을 간략히 나타내었다.

## 2.2. 알루미늄 템플레이트 제작

그림 2는 알루미늄 양극 산화막을 템플레이트로 이용하여 나노점 배열을 형성하는 실험을 간략히 나타낸 것이다. 알루미늄 양극 산화는 옥살산을 전해질로 하여 7 °C에서 6시간 이상 40 V의 전압을 걸어준다. 이렇게 1차적으로 형성된 산화막의 패턴은 균일하지 못하므로 산화막을 제거한 후 다시 7 °C의 옥살산 전해질에 40 V로 20분간 산화막을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 산화막은 패턴이 균일하다. 형성된 산화막을 템플레이트로 사용하기 위하여 과포화된 염화수은 수용액을 이용하여 알루미늄과 산화막을 분리하게 되고 분리된 산화막의 밑바닥이 막혀 있기 때문에 수산화나트륨 수용액을 이용하여 바닥부분을 제거 하면 알루미늄 산화막 템플레이트가 완성된다. 이를 실리콘 기판위에 올린 후 다양한 물질을 증착한다. 알루미늄 산화막 템플레이트는 제거 한 후 SEM과 AFM을 이용하여 형성된 나노점 배열을 관찰하였다.

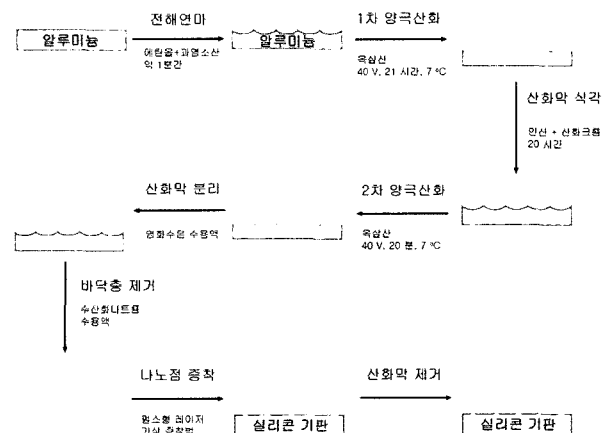


그림 2. 알루미늄 양극 산화막을 템플레이트로 이용하여 나노점 배열을 형성하기 위한 실험 방법 개요도.

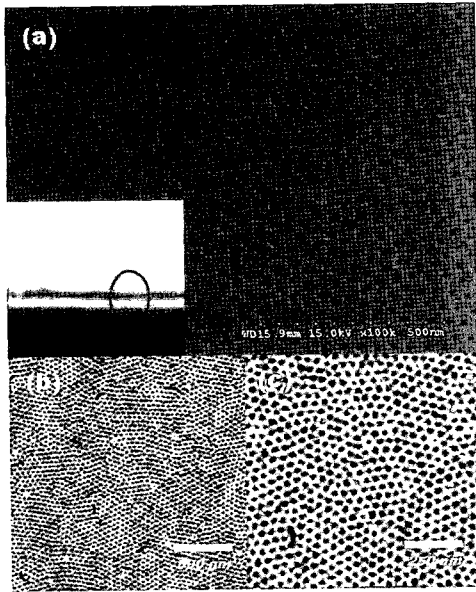


그림 3. 고분자 공중합체 템플레이트의 SEM 및 AFM 사진((a)의 삽입도는 측면그림으로 실린더가 기판까지 뚫려있음을 보여줌).

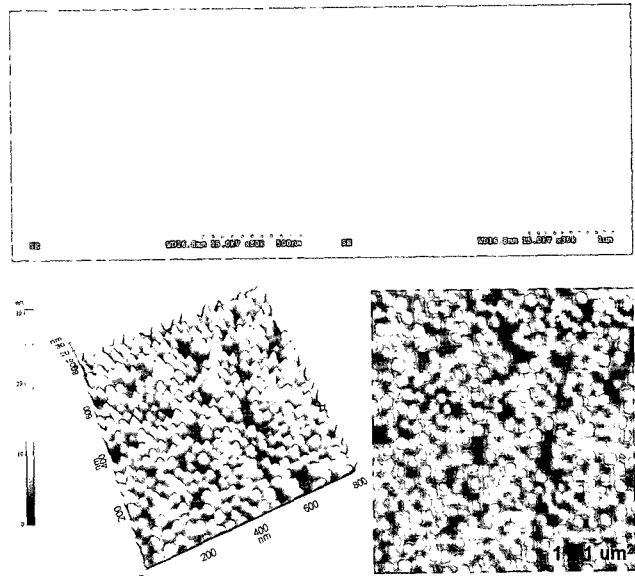


그림 4. 펄스형 레이저 기상 증착법을 이용해 증착한 나노점 배열의 SEM 및 AFM 사진.

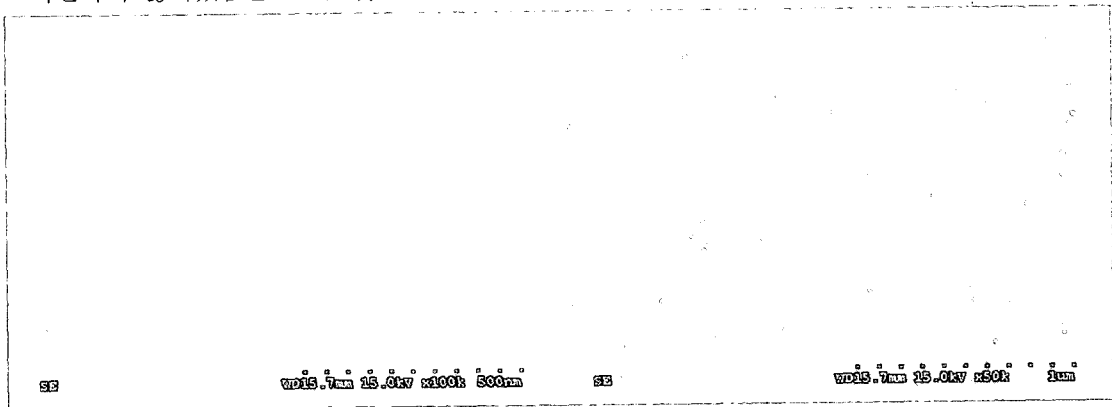


그림 5. PLD를 이용해 증착한 Co/Pt 나노점 배열의 SEM 사진.

### 2.3. 펄스형 레이저 기상 증착법

나노점 배열을 형성하기 위한 증착 방법으로는 펄스형 레이저 기상 증착법 (Pulsed laser deposition: PLD) 을 이용하였다. 증착하고자 하는 물질에 펄스형 레이저를 쏘아줌으로써 기화된 물질이 맞은편에 놓인 기판 위에 증착된다. 펄스형 레이저 기상 증착법은 시스템이 간단하며 다양한 물질의 증착이 가능한 장점이 있다.

## III. 결과와 토의

### 3.1. 폴리머 공중합체

그림 3은 PMMA가 제거된 고분자 공중합체 템플레

이트의 SEM 및 AFM 사진이다. PMMA가 제거된 부분의 지름은  $20 \pm 2$  nm이며 실린더와 실린더 사이의 거리는  $40 \pm 1$  nm 이다. 그림 3(a)에 삽입된 그림은 고분자 공중합체 템플레이트의 측면그림으로 PMMA가 기판까지 다 제거됐음을 보여준다.

그림 4와 5는 PLD 공정을 통해 나노점 배열을 형성한 것이다. PLD 공정은 He 50 mTorr 분위기에서 10분간 진행하였다. 그림 4는 은을 증착한 것으로 높이는 14 nm, 지름은  $23 \pm 1$  nm, 그리고 나노점과 점 사이의 거리는  $44 \pm 2$  nm이다. 강자성체인 코발트는 백금이나 크롬 같은 물질과 다층 성장을 시키면 더욱 강한 자성을 띄게 되는데 특히 나노점 배열을 형성하게 되면 자기 저장 소자로서의 응용가능성이 높다.[12] 그림 5는 PLD 공정을 이용하여 Co/Pt 나노점 배열

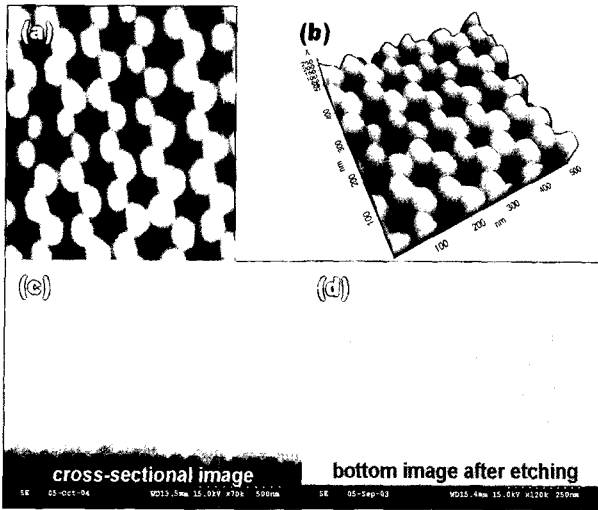


그림 6. 알루미늄 양극 산화막의 AFM 및 SEM 사진. (a)(b)는 산화막의 윗부분의 AFM 그림이며 (c)는 산화막의 측면 SEM 사진, (d)는 (c)에서 보이는 막힌 부분을 식각한 후의 SEM 사진.

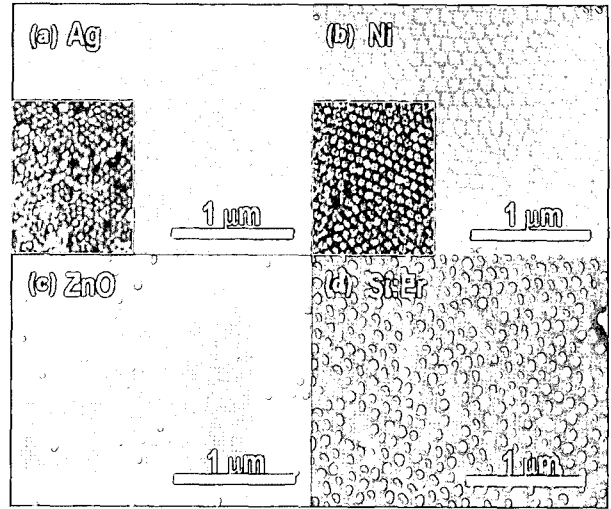


그림 7. 알루미늄 양극 산화막을 템플레이트로 이용하여 PLD 공정을 통해 증착한 다양한 나노점의 SEM 및 AFM (삽입이미지) 사진.

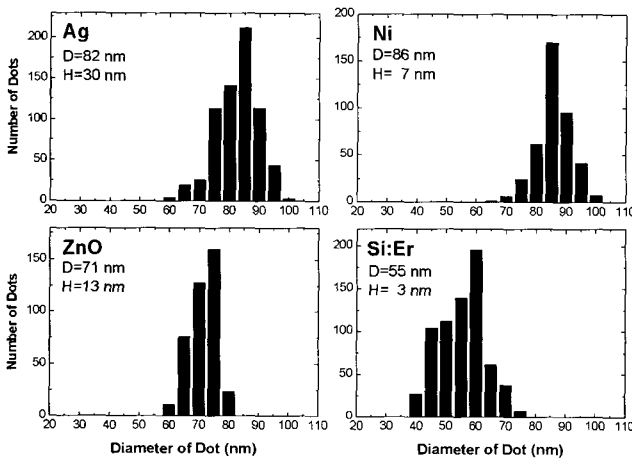


그림 8. 성장된 나노점의 크기 분포도.

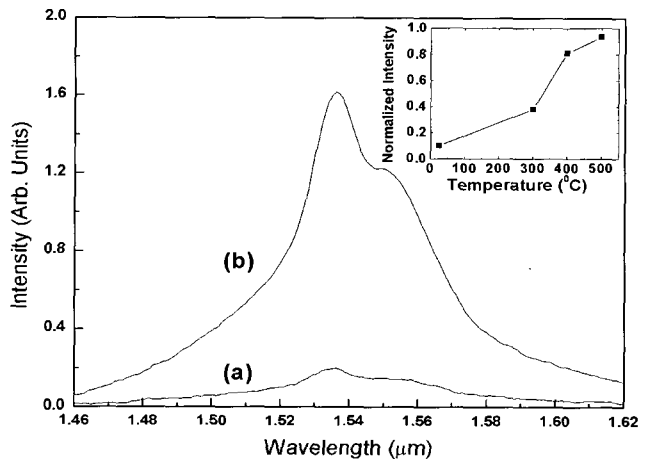


그림 9. 에르븀이 도핑된 실리콘 나노점 배열의 PL 스펙트럼. (a) 나노점 배열이 증착된 직후의 PL 스펙트럼 (b) 증착된 나노점 배열을 400 °C로 사후 열처리 한 후의 PL 스펙트럼, 삽입도는 사후 열처리 온도에 따른 1.54 μm에서의 PL 세기 변화를 나타냄.

을 만든 것으로 나노점의 지름은  $18 \pm 2$  nm, 거리는 약 45 nm 정도이다. 이는 고분자 공중합체 템플레이트의 크기와 잘 부합된다. 그림 4, 5의 나노점들 가운데 부분적으로 없는 곳이 존재하는데 이는 템플레이트 자체의 일부 결함과 나노점 증착 후 템플레이트를 제거하는 과정에서 몇몇 나노점들이 같이 제거되었기 때문에 생긴 것이다. 향후 템플레이트 자체의 결함이나 템플레이트 제거시에 발생하는 나노점 제거 문제의 개선이 필요하며 특히 Co/Pt 나노점 배열의 자기 저장 소자로의 응용성에 대한 추가 연구가 필요하다.

### 3.2. 알루미늄 양극 산화막

양극산화를 통해 형성된 알루미늄 산화막의 두께는 700~800 nm이다. 형성된 실린더의 지름은  $50 \pm 2$  nm이며 실린더 간 거리는  $100 \pm 5$  nm이다. 그림 6은 양극산화과정 후의 알루미늄 산화막의 AFM 및 SEM 사진이다. 그림 6(a)는 산화막의 윗부분으로 실린더의 크기 및 거리를 보여준다. 그림 6(b)는 (a)의 3차원 그림이다. 그림 6(c)는 산화막의 두께 및 구멍이 균일하게 밑바닥까지 연결되어 있음을 보여준다. 알루미늄과 분리된 산화막의 아랫부분은 막혀있음을 알 수

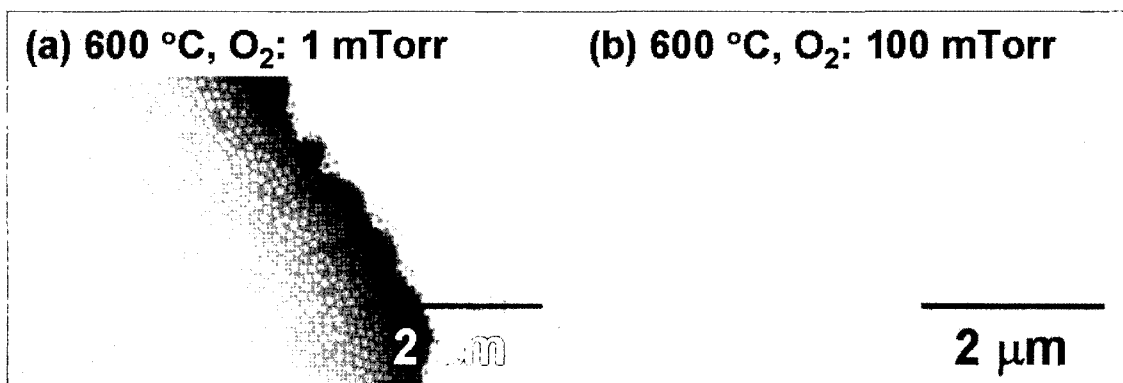


그림 10. PLD로 증착한 ZnO 나노점의 SEM 사진. 증착 시 기판의 온도는 600 °C로 동일하며 (a) 산소 1 mTorr 분위기, (b) 산소 100 mTorr 분위기에서 각각 증착. (b)의 삽입도는 ZnO 나노점이 육각모양임을 보여줌.

있다. 템플레이트로 이용하기 위해서는 산화막의 막힌 아랫부분을 제거해야 하며 이를 위해 수산화나트륨 수용액으로 식각을 하게 된다. 식각 후의 산화막 밑 부분을 SEM을 통해 촬영하였다(그림 6(d)).

PLD 공정의 장점으로는 다양한 물질의 증착을 꼽을 수 있는데 알루미늄 양극 산화막을 템플레이트로 이용하여 여러 물질을 증착하였다. 그림 7은 PLD를 통해 증착된 은, 니켈, 산화아연 및 에르븀이 도핑된 실리콘 나노점의 SEM 및 AFM 그림이다. 산화막 템플레이트에 대응하여 잘 증착되었음을 알 수 있다. 그림 8은 증착된 나노점의 크기 분포도이다. 산화막과 비교하여 나노점의 지름이 조금 더 큰 것을 볼 수 있는데 이는 산화막을 실리콘 위에 물리적 흡착을 통해 붙이기 때문에 약간의 간격이 발생 할 수 있음을 보여준다. 따라서 실제 증착 과정에서 간격 사이로 일부 퍼져나가 산화막 템플레이트의 크기보다 조금 더 큰 나노점이 증착되었다고 볼 수 있다.

증착된 나노점 배열 중 에르븀이 도핑된 실리콘 나노점 배열과 산화아연의 배열의 광특성에 관한 연구를 진행하였다. 에르븀은 전자 내부의 4f 껍질의 전이현상( $^4I_{3/2} \rightarrow ^4I_{5/2}$ )에 의해 1.54  $\mu\text{m}$ 에서 강한 PL 세기를 나타낸다.[13] 1.54  $\mu\text{m}$  파장의 빛은 광통신에서 많이 쓰이는 파장대로서 응용가능성이 매우 크다. 그림 9는 에르븀이 도핑된 실리콘 나노점 배열을 PL 측정된 결과이다. 그림 9(a)는 증착된 나노점 배열의 PL 스펙트럼이다. 1.54  $\mu\text{m}$ 의 파장에서 피크가 보이니 작다는 것을 알 수 있다. 그림 9(b)는 400 °C에서 사후 열처리를 한 결과로 같은 파장대에서 세기가 크게 증가함을 보여준다. 삽입도는 사후 열처리 온도에 따른 PL 세기의 변화를 보여준다. 이는 사후 열처리를

통해 에르븀의 광 비활성 부분이 감소하였음을 나타내는 결과이다.

산화아연은 밴드갭이 3.37 eV로, 안정한 엑시톤을 형성하여 발광 효율이 높으며 광전자소자나 광학소자로의 응용 가능성이 높다. 다양한 산소 압력 분위기 하에서 ZnO 나노점 배열을 형성하여 PL 스펙트럼 측정을 하였다. 그림 10은 기판 온도를 600 °C로 하고 산소 압력을 각각 1 mTorr(a)와 100 mTorr(b)로 하여 증착한 ZnO 나노점 배열의 SEM 사진이다. 산소 압력에 따른 ZnO 나노점의 크기는 동일하다. 그림 10(b)의 삽입도는 ZnO 나노점이 육각모양임을 보여준다. 그림 11은 ZnO 나노점과 필름의 PL 스펙트럼

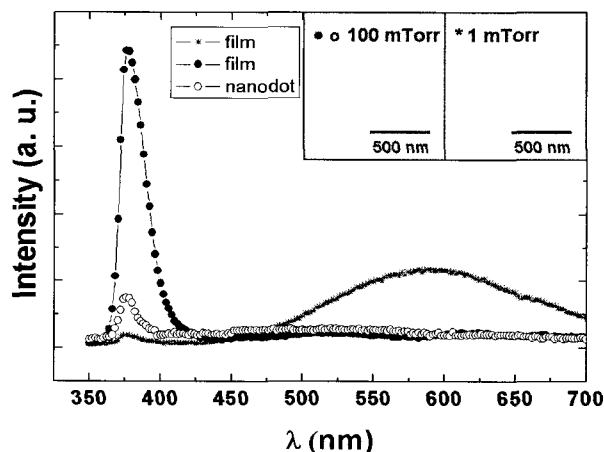


그림 11. 다른 압력하의 산소 분위기에서 증착된 ZnO 필름과 나노점의 PL 스펙트럼. 산소 100 mTorr 분위기에서 증착된 ZnO 필름(●)과 ZnO 나노점 배열(○)은 380 nm의 파장에서 주된 빛이 남. (\*)는 산소 1 mTorr 분위기에서 증착된 ZnO 필름의 PL 스펙트럼. 삽입도는 두 가지 산소 압력에 따른 필름의 표면 SEM 사진.

이며 삽입도는 2가지 조건에서 성장된 필름의 SEM 사진이다. 산소 압력이 1 mTorr 일 때는 380 nm에서 약한 크기의 빛이 나오며 매우 넓은 가시광 영역에서 빛이 나오나, 100 mTorr에서는 필름과 나노점 배열 모두 380 nm에서 큰 세기의 빛이 나옴을 볼 수 있다. 절대값으로 비교하게 되면 동일한 100 mTorr 압력에서 증착된 필름의 세기가 나노점 배열의 세기보다 크다는 것을 알 수 있다. 이는 동일 면적에 대한 ZnO의 밀도 차가 나타나서 생기는 결과로 생각된다. 산소 압력이 낮을 때 주로 나타나는 가시광 발광은, 산소 부족에 의한 결합 상태에서부터 나오는 것으로 생각된다. 따라서, 산소 압력을 조절하여 380 nm에서의 발광 만을 선택적으로 유도할 수 있음을 알 수 있다.

#### IV. 결론

이 논문은 템플레이트를 이용한 나노점 배열 형성에 관한 연구 결과를 보여준다. 이용된 템플레이트는 고분자 공중합체와 알루미늄 양극 산화막으로 각각의 밀도는  $6 \times 10^{11}/\text{cm}^2$  및  $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 이다. 형성된 템플레이트를 이용하여 PLD 공정을 통해 다양한 물질의 나노점을 형성하였으며 형성된 나노점은 템플레이트의 배열과 잘 대응함을 알 수 있었다. 고분자 공중합체의 경우 템플레이트의 결합 및 템플레이트를 제거할 때 나노점이 함께 제거되는 문제가 있어 향후 이에 관한 개선이 필요하다. 알루미늄 양극 산화막의 경우 형성된 나노점이 템플레이트의 크기에 비해 일부 커지는 경향이 나타나며 이는 템플레이트와 기판 간의 물리적 결합에 의한 간격의 발생에 기인하는 것으로 생각된다. 알루미늄 양극 산화막 템플레이트를 통해 증착한 나노점 중에서도 특히 에르븀이 도핑된 실리콘과 산화이연의 광특성을 살펴보았다. 에르븀이 도핑된 실리콘 나노점은 1.54  $\mu\text{m}$ 에서 강한 PL 세기를 나타내며 ZnO는 증착 시 산소 압력 분위기에 따른 PL 세기가 달라지며, 이를 조절하여 380 nm 파장대의 빛을 선택적으로 내게 할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 나노원천기술 과제 (M10503000187-05M0300-18710), 과학재단의 특정기초 (R01-2005-000-10648-0), 그리고 학술진

흥재단의 중점연구소 사업 (KRF-2004-005-C00068)에 의해 진행되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1] D. -G. Choi, J. -R. Jeong, K. -Y. Kwon, H. -T. Jung, S. -C. Shin, and S. -M. Yang, *Nanotechnology* **15**, 970 (2004).
- [2] C. T. Black, K. W. Guarini, K. R. Milkove, S. M. Baker, T. P. Russell, and M. T. Tuominen, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 409 (2001).
- [3] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525 (1990).
- [4] G. M. Whiteside, J. P. Mathias, and C. T. Ceto, *Science* **254**, 1312 (1991).
- [5] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gosele, *J. Appl. Phys.* **84**, 6023 (1998).
- [6] W. Nam, H. Seo, S. C. Park, C. H. Bae, S. H. Nam, S. M. Park, and J. S. Ha, *J. Appl. Phys.* **43**, 7793 (2004).
- [7] C. Goh, K. M. Coakley, and M. D. McGehee, *Nano Lett.* **5**, 1545 (2005).
- [8] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, *Pulsed Laser Deposition*, eds. (John Wiley & Sons, New York, 1994).
- [9] T. Xu, H. -C. Kim, J. DeRouchey, C. Seney, C. Levesque, P. Martin, C. M. Stafford, and T. P. Russell, *Polymer* **42**, 9091 (2001).
- [10] E. Huang, L. Rockford, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Nature* **395**, 757 (1998).
- [11] P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, and C. Hawker, *Science* **275**, 1458 (1997).
- [12] I. -J. Jeon, D. -W. Kang, D. -E. Kim, D. -H. Kim, S. -B. Choe, and S. -Chul. Shin, *Advanced Materials* **14**, 1116 (2002).
- [13] M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi, and K. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **84**, 4525 (1998).

## **Fabrication of Nanodot Arrays Via Pulsed Laser Deposition Technique Using (PS-b-PMMA) Diblock Copolymer and Anodic Aluminum Oxide Templates**

Sung Chan Park<sup>1</sup>, Chang Hyun Bae<sup>2</sup>, Seung Min Park<sup>2</sup>, and Joeng Sook Ha<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 136-701*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Kyung Hee University, Seoul 130-701*

(Received June 9, 2006)

We have fabricated nanodot arrays by using phase separated (PS-b-PMMA) diblock copolymer film and anodic aluminum oxide (AAO) membrane as templates with hexagonal arrays of cylindrical microdomains perpendicular to the substrate. Pulsed laser deposition technique was used to deposit various kinds of materials including Ag, Ni, ZnO, Si:Er, and Co/Pt onto Si substrates. The size and separation of nanodots correspond to those of the templates used. The density of nanodots was estimated to be  $6 \times 10^{11}/\text{cm}^2$  and  $1 \times 10^{10}/\text{cm}^2$  when the diblock copolymer and AAO were used, respectively. In particular, the optical properties of ZnO and Si:Er nanodot arrays were investigated and the strong photoluminescence at 380 nm and 1.54  $\mu\text{m}$  was observed from ZnO and Si:Er nanodot arrays, respectively.

Keywords : Diblock copolymer, Anodic aluminum oxide, Nanodot arrays, Pulsed laser deposition

\* [E-mail] jeongsha@korea.ac.kr