Appl. Chem. Eng., Vol. 21, No. 2, April 2010, 200-204

고체 기판에 고분자 박막의 고정화

김민성 · 정연태 †

부경대학교 공과대학 이미지시스템공학과
(2009년 12월 23일 접수, 2010년 2월 16일 채택)

Fabrication of Polymer Thin Films on Solid Substrates

Min Sung Kim and Yeon Tae Jeong †

Department of Image Science & Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Received December 23, 2009; Accepted February 16, 2010)

고체 표면의 성질은 물질의 사용을 결정하는데 있어서 중요하다. 그래서 고분자 박막을 사용하여 표면을 개질시켜 표면층의 물리적, 화학적 성질을 제어하는 방법이 떠오르고 있다. 본 연구에서는 기판 표면과 고분자 간의 화학적 derivatization 없이 광화학 반응을 통하여 간단하고 효과적인 방법으로 고체 표면위에 고분자 박막을 흡착하여 표면을 개질시키는 방법을 설명하였다. 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅으로 형성된 광반응성이 있는 P4VP 박막을 이용하여 다른 고분자를 얹혀 UV 노광을 조사하여 벤질 라디칼 moieties 반응으로 고정하였다. 광화학 반응의 결과, UV 가교가 일어난 고분자는 P4VP 박막에 고정되어 지고, 반응이 일어나지 않은 부분은 초음파 세척으로 제거할 수 있다. 고정된 박막의 두께는 UV 노광 시간과 고분자의 분자량에 상관하여 형성되며, 광화학 반응으로 고정되기 때문에 photolithography 공정으로 마이크론 패턴 형성이 가능하다.

Surface properties are important for determining the functions and uses of materials. So modification of materials with polymer thin films has emerged as an important method to control the physical and chemical properties of the surface layer. We report a simple and effective method to photochemically attach thin polymeric layers to solid surface without chemical derivatization of the substrate and/or the polymer. The system is based on a photoreactive poly(4-vinylpyridine) (P4VP) thin film which is formed on the SiO_2 surface via spin coating. This substrate is then covered with another polymer film that is reacted with the benzyl radical moieties by UV irradiation. As a result of photochemical reaction, a thin layer of the later polymer is covalently bound to the surface of P4VP. Unbounded polymer is removed by sonication. The thickness of the attached film is a function of the irradiation time and the molecular weight of the polymer. Spatially defined polymer thin films can be fabricated by way of photolithography.

Keywords: *P4VP, PMMA, UV cross-linked, photolithography*

1. 서 론

고분자 박막 기술은 cell adhesion[1], 패터닝[2-4], 센서[5], 분자전자공학[6,7], 생체적합성 표면[8], 부식 억제[9]를 포함하여 다양한 응용 분야에서 만은 연구자들의 주요 연구 주제가 되어가고 있다. 또한, 유기 고분자와 생체 분자의 박막은 나노 기술의 새로운 재료로써 생체적합성에 대한 성과와 함께 주목받고 있다[10,11]. 고분자 박막을 이용한 표면 개질은 표면층의 물리적 · 화학적 성질 제어와 작용 도입에 중요한 방법으로 부상하고 있다. 물질 표면의 구성과 구조는 습윤성[12,13], 흡착력[14], 생체적합성[15,16]과 같은 성질에 영향을 미치기 때문에, 표면층의 물리적 · 화학적 성질은 물질의 기능과 용도를 결정하는데 중요한 역할을 한다[17]. 이러한 표면 개질에서 특히 중요한 박막의 성질은 안정성과 완벽함이다[4]. Covalent, non-covalent 방법으로 모두 박막을 형성할 수 있더라도, covalent attachment는 고체 기판과 분자 사이에 화학적 결합을 형성하고, non-covalent attachment는 화학적 결합 없이 기판 위에 고분자가 물리적인 흡착을 형성하는 방법이다. Solution casting은 평평판 기판 사용시 스핀 코팅과 함께 고분자 박막을 형성시키는데 많이 이용되는 일반적인 방법이다. 하지만 이렇게 물리 흡착된 박막은 약한 반데르발스 힘에 의해 기판 표면에 붙어있는 것이므로, 용액에 헹구어내는 것만으로도 쉽게 제거된다. 이에 비해 공유적으로 결합된 박막은 기판에 견고하게 붙어있게 되고, 주위 환경과 처리 조건에 대해 더욱 강건하고 안정적이다. 고체 표면에 대한 고분자 박막의 공유적 결합은 용매와 치환제에 대한 안정성을 높인다는 점에서 매력적이다. 하지만 이러한 covalent immobilization 방법은 때로 광대하고 복잡한 합성 과정을 필요로 하고 대부분 기판 혹은 고분자의 화학적 유도를 포함한다. 다양한 고분자 박막을 기판 표면에 고정화하는 방법 중에서 스핀 코팅된 고분자 박막에 UV 노광을 이용하여 고분자 박막을 기판 표면에 가교를 시켜 강하고 고정화하는 연구 결과가 있다[18]. 이 연구결과를 보면 UV 노광을 주기 전에는 용매에 의해 고분자 박막에 쉽게 제거되어지지만, UV 노광을

† 교신저자 (e-mail: ytjeong@pknu.ac.kr)

주어 가교를 시키면 고분자 박막이 기판 표면에 고정화되는 뿐만 아니라 용매에 의해 고분자 박막이 제거되지 않는 것을 확인된다. 그리고 다양한 고분자 중에서 polystyrene, poly(vinylchloride), poly(vinylpyrrolidine), poly(4-vinylpyridine)은 UV 노광 후 용매로 추출하여도 실리콘 웨이퍼 표면에 접착되어지지만, poly(methyl methacrylate), poly(ethyleneglycol), poly(acrylic acid), cellulose acetate butyrate는 접착되지 않는 것을 보고되었다[18].

본 논문에서는 UV 노광으로 실리콘 웨이퍼에 고정되어지는 poly(4-vinylpyridine) (P4VP) 고분자를 사용하여 실리콘 웨이퍼 표면에 직접적으로 고정되어지지 않은 poly(methyl methacrylate) (PMMA)를 P4VP 박막 위에 UV 노광을 이용하여 고정시키고자 하였다. 또한 전기적 장치나 광전자 장치로 응용하기 위해 P4VP 박막에 스핀 코팅으로 생성된 PMMA에 photolithography 방법을 이용하여 마이크론 단위의 패턴을 제작할 수 있었다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

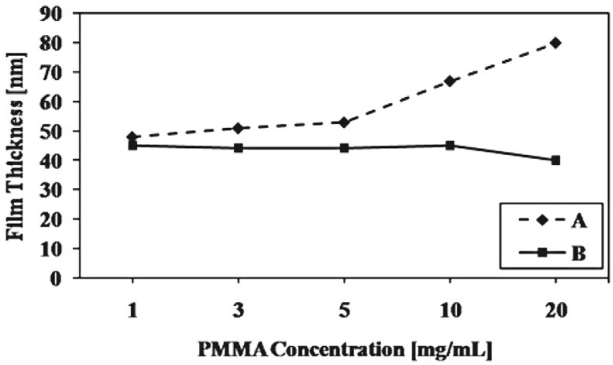
실험에 사용된 시약 poly(4-vinylpyridine) (Mw 160000 g/mol)는 Aldrich, PMMA는 Waters Corporation Gmbh. INC.사의 standard 샘플로 사용되는 분자량 5050, 10600, 173000, 355000 및 592000 g/mol을 사용하였다. 용매로 사용된 2-butanol과 toluene은 Junsei사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 실리콘 웨이퍼를 세정하기 위해 사용된 sulfuric acid와 30 wt% hydrogen peroxide는 각각 PFP사와 Junsei 사에서 구입하여 정제 없이 사용하였고, 사용된 증류수는 탈이온수(DIW, deionized water)와 증류수(DDW, double distilled water)를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼에 고분자 박막을 형성시키기 위해 JD TECH 사의 모델 JSP-4A spin coater를 사용하였고, 스핀 코팅 된 고분자 박막의 두께는 Gaertner사의 모델 L2W16E의 ellipsometer로 He/Ne 레이저를 사용하여 입사각 70°로 측정하였다. UV 노광기는 low-pressure Hg lamp (10 Watt)를 사용하였고, 나노입자가 고정된 표면의 형태와 패턴 이미지를 보기 위해 Atomic Force Microscopy (AFM) (Digital Instruments (USA), multimode TM SPM)와 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) (Jeol (Japan), JSM-6700F), Fourier Transform Infra Red Spectrometer (FT-IR) (Bruker (Germany), IFS88 / Perkin Elmer (USA), Spectrum GX)를 사용하였다.

2.2. 실리콘 웨이퍼 세정

실리콘 웨이퍼 표면에 있을 수 있는 불순물을 제거하기 위해 1×1 cm^2 크기의 실리콘 웨이퍼를 80~90 ℃로 가열된 piranha 용액 (7 : 3 v/v H_2SO_4/35 wt% H_2O_2)으로 1 h 동안 세정하고, 그 다음 90 ℃의 deionized water에 1 h 동안 세정한 후 질소 가스로 불어서 건조하여 준비하였다.

2.3. P4VP 고분자 박막의 형성

고분자를 이용하여 박막을 만들기 위해서 spin casting 방법을 이용하였다. Spin casting을 이용하여 제조한 모든 고분자 박막의 스핀 코팅은 1800 rpm에서 15 s (1 step) 동안 가한 후 연속적으로 2000 rpm에서 45 s (2 step) 동안 행해졌다. 이러한 spin casting을 통하여 기판 위에 직접 용액을 떨어뜨려서 고분자 박막을 제조하였다. 세정된 실리콘 웨이퍼 기판에 10 mg/mL로 2-butanol에 녹아 있는 P4VP 용액을 스핀 코팅하여 형성된 P4VP 박막의 두께는 40 nm 정도로 ellipsometer 측정 결과로 확인하였다.



PMMA (concentration)	PMMA	UV irradiation
1 mg/mL	48 nm	44 nm
3 mg/mL	51 nm	45 nm
5 mg/mL	53 nm	44 nm
10 mg/mL	63 nm	45 nm
20 mg/mL	80 nm	40 nm

Figure 1. The experiments were carried out by spin coating a 10 mg/mL PMMA/toluene solution at 2000 rpm on P4VP thin films (A). The film which was formed by UV irradiation was then extracted with toluene for 5 min (B).

2.4. P4VP 박막에 PMMA의 고정화

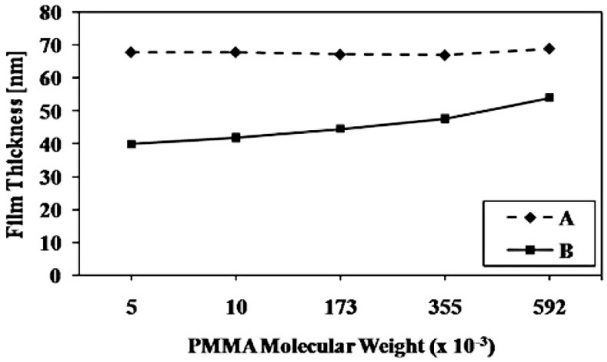
P4VP 박막이 형성된 실리콘 웨이퍼 기판에 연속적으로 PMMA를 스핀 코팅하여 다중막 고분자 표면을 형성시킨 후 스핀 코팅된 고분자 박막에 low-pressure Hg lamp (10 Watt)를 4 cm의 일정한 높이에서 2 min 동안 UV 노광을 주어 광 가교를 시켜 P4VP 박막 위에 PMMA를 고정화시켰다. 이렇게 형성된 PMMA의 두께는 67 nm 정도로 Ellipsometer 측정을 통해 확인하였다. PMMA가 P4VP 박막 위에 고정되어 있는 것은 Ellipsometer, FT-IR, FE-SEM과 AFM 측정으로 확인하였다.

그리고 PMMA를 패턴 형성시키기 위해 위와 같은 방법같이 P4VP 박막에 PMMA를 스핀 코팅 후 quartz crystal photo-mask를 이용하여 UV 노광을 주어 광 가교를 시키고, 가교되지 않은 부분은 용매 toluene으로 제거하여 형성된 PMMA의 micropattern은 AFM 측정으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PMMA/toluene의 농도에 따른 고정된 PMMA의 두께 변화

PMMA를 P4VP 박막에 광 가교를 통해 고정화되어지는 적당한 PMMA 용액 농도를 찾기 위하여 분자량 173000의 PMMA를 사용하여 1 mL의 toluene 용액에 1, 3, 5, 10, 20 mg의 서로 다른 농도의 PMMA으로 녹인 후 P4VP 박막에 PMMA를 스핀 코팅하여 고정화시켰다. 각 농도별로 스핀 코팅한 PMMA의 두께변화를 ellipsometer로 측정하여 Figure 1(A)에 나타내었다. 그리고 UV 노광을 사용하여 고정화된 PMMA의 두께변화도 측정하기 위하여 스핀 코팅된 PMMA에 UV 노광을 주어 광 가교를 시킨 후, toluene 용액으로 미노광 부분을 추출하여 남은 박막의 두께 변화를 Figure 1(B)에 나타내었다. 측정결과를 통해 서로 다른 농도의 PMMA 용액을 P4VP 박막이 형성된



PMMA (Mw)	PMMA	UV irradiation
5,050	67.9 nm	45 nm
10,600	67.9 nm	47 nm
173,000	67.2 nm	49 nm
355,000	67 nm	52 nm
592,000	69 nm	59 nm

Figure 2. The experiments were carried out by spin coating a 10 mg/mL PMMA/toluene solution at 2000 rpm on P4VP thin films (A). The film which was formed by UV irradiation was then extracted with toluene for 5 min (B).

기판에 스핀 코팅하였을 때, PMMA 용액의 농도가 증가할수록 P4VP 박막에 스핀 코팅된 PMMA의 두께도 증가하는 것을 Figure 1(A)의 그래프로 알 수 있다. 하지만 광 가교를 시키고 toluene으로 추출하여 최종 고정화된 PMMA의 두께 변화의 결과를 보면 1~10 mg/mL 용액 농도로 고정화된 PMMA 두께는 44 nm로 거의 일정하게 유지되는 것을 Figure 1(B)의 그래프로 확인된다. 이 결과로부터 PMMA 용액이 일정 농도까지는 UV 노광 후 분자량 173000인 PMMA의 단층만 P4VP 박막에 부착되는 것을 알 수 있었고, 20 mg/mL 농도의 PMMA 용액의 경우에는 증가된 두께에 의해 UV 노광이 P4VP 박막까지 도달하지 못하여 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되지 않은 것으로 추정된다. 이 결과로부터 PMMA 용액의 농도가 P4VP 박막에 UV 노광에 의한 PMMA의 고정화에 영향을 주는 것을 확인하였다.

3.2. PMMA의 분자량에 따른 고정화된 PMMA의 두께 변화

최종적으로 형성되는 PMMA 고분자의 두께에 대한 고분자 분자량의 영향을 알아보고자 하였다. 이 실험은 다양한 분자량의 PMMA (Mw 5050, 10600, 173000, 355000, 592000)를 사용하여 수행하였다. P4VP 박막이 형성된 실리콘 웨이퍼에 10 mg/mL의 각 분자량에 따른 PMMA/toluene 용액을 스핀 코팅하여 PMMA를 형성하여 ellipsometer로 두께 변화를 측정하였다. 이 결과는 Figure 2(A)의 그래프에 나타내었다. 그리고 UV 노광을 광 가교를 시키고 toluene 용액으로 미노광 부분을 제거한 P4VP 박막에 고정화된 PMMA의 두께 변화도 측정하였다. 이 결과는 Figure 2(B)의 그래프에 나타내었다. Figure 2에 나타난 결과를 보면 광 가교를 주기전의 P4VP 박막 위에 스핀 코팅된 PMMA의 두께는 1 mL에 녹아 있는 고분자 수와 크기에 의해 분자량이 다르더라도 PMMA의 두께가 거의 일정하게 형성된 것을 알 수 있었고, 광 가교 후 고정화된 PMMA의 두께는 분자량이 증가함에 따라 최종적으로 고정화되는 PMMA의 두께가 두꺼워지는 것을 나타내고 있다. 낮은 분자량(5050)에서 약 45 nm으로 고정되는 반면 높은 분자량(592000)에서는 더욱 두꺼운 약 59 nm으로 고정되었다. 이러

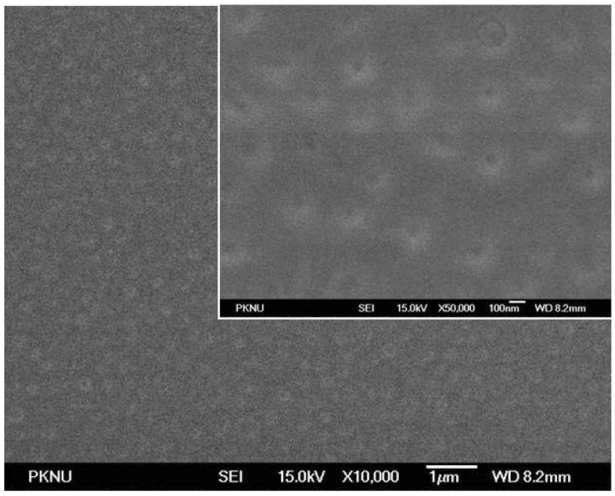


Figure 3. FE-SEM images of immobilized PMMA on P4VP thin films. Insets are magnification images of respective films.

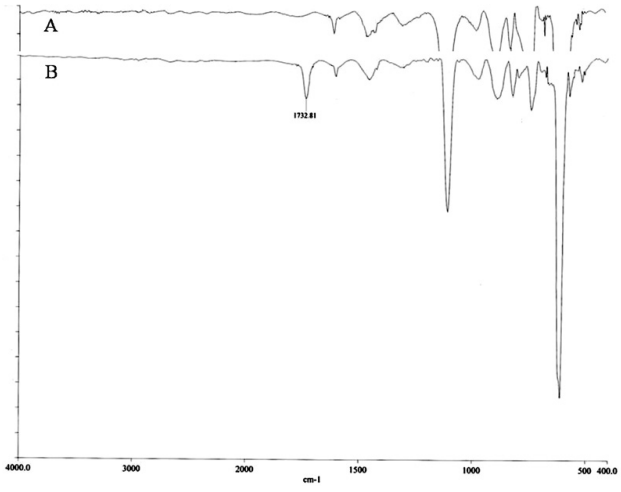


Figure 4. FT-IR image of P4VP thin films (A) and immobilized PMMA on P4VP thin films (B).

한 결과는 고분자의 분자량과 함께 증가하는 고분자 coil의 gyration 반경(Rg)에 관련된 것이다[19]. 고분자의 분자량이 높아질수록, gyration 반경도 커지고 그에 따라 고정화되어진 PMMA의 두께가 두꺼워지는 것이다. 따라서 고분자의 분자량이 증가함에 따라 형성되는 고분자 박막의 두께도 함께 두꺼워지는 것이다.

3.3. P4VP 박막에 고정화된 PMMA의 확인

Figure 3에는 P4VP 박막에 고정화된 PMMA의 morphology를 FE-SEM으로 측정하여 나타내었다. 뚜렷이 PMMA가 고정되어 있는 이미지가 보이지는 않지만, 이 결과를 통하여 광 가교를 이용하여 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되는 것을 알 수 있다. FE-SEM 측정을 통해 보이는 고정화된 고분자가 PMMA인 것을 확인하기 위해서 FT-IR 분광분석 기술을 이용하여 확인하였다. Figure 4(A)는 PMMA가 고정화되기 전인 P4VP 박막의 FT-IR spectra를 나타내고, Figure 4(B)는 PMMA가 광 가교를 이용하여 P4VP 박막에 고정화된 spectra를 나타내고 있다. 전체적으로는 P4VP 박막과 PMMA가 고정화된 P4VP 박막의 그래프가 비슷하게 나타났다. 하지만 PMMA가 고정화

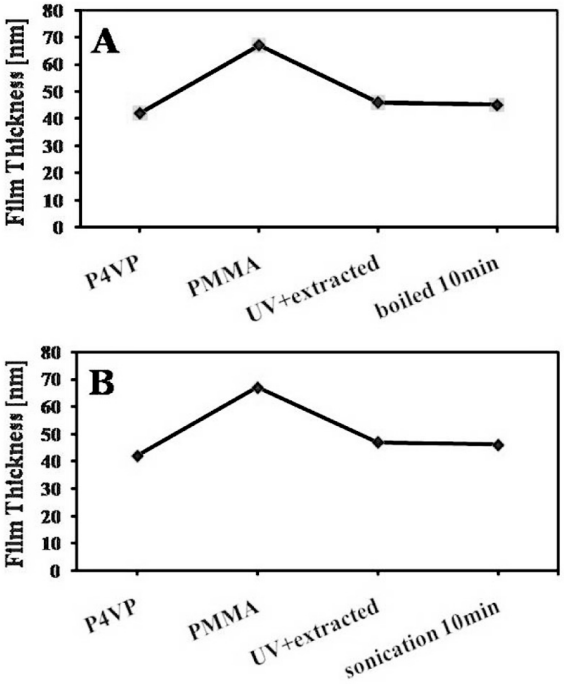


Figure 5. The adhesion strength of the immobilized PMMA on the surface of P4VP.

된 그래프에서는 P4VP 박막으로만 형성된 spectra에서는 나타나지 않았던 1732 cm^{-1} 파장 영역에서의 흡수 피크가 나타나는데, 이것은 PMMA의 carboxylic acid group에 기인한 것으로, 이 결과로부터 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되었음을 알 수 있다.

그리고 PMMA를 P4VP 박막에 광 가교를 시켜 고정화되어 있는 표면의 강도를 측정해 보았다. 먼저 시료를 toluene 용매의 끓는점에서 10 min 동안 담근 후 ellipsometer로 두께를 측정한 Figure 5(A)의 두께 변화를 보면 10 min 후에도 P4VP 박막에 고정화되어 있는 PMMA의 두께가 감소되지 않은 것을 결과로 확인하였다. 또한, sonication을 사용하여 표면의 강도를 측정해 보았다. 10 min 동안 toluene 용매에 시료를 넣고 sonication 하였을 때에도 마찬가지로 Figure 5(B)에서 보다시피 광 가교를 시킨 시료는 sonication 후에도 고정화되어 있는 PMMA의 두께 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 UV 노광으로 인해 P4VP 박막에 고정화되어 있는 PMMA가 강하게 고정화되어 있는 것을 알 수 있다.

3.4. Micropattern으로 고정화된 PMMA의 AFM 측정 결과

광 가교에 의해 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되었기 때문에 photolithography로의 응용이 가능할 것이라 생각되어 P4VP (Mw 160000) 박막에 스핀 코팅 된 PMMA (Mw 173000) 위에 quartz photo mask를 얹어 UV 노광을 실행하였다. Photo mask는 10 μm L/S (Line/Space) 패턴을 가진다. UV 노광받은 부분은 짧은 시간에도 쉽게 광 가교가 일어나 PMMA가 고정화되어졌으며, UV 노광을 받지 않은 부분은 toluene 용액에 쉽게 제거되어졌다. 이로써 간단한 방법으로 마이크로 패턴으로 형성된 PMMA를 만들 수 있었다. Figure 6에 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되어 있는 패턴 형성된 AFM 이미지를 나타내었다. 이 결과로부터 10 μm 간격으로 광 가교가 일어난 PMMA와 미노광 부분의 형태가 뚜렷이 확인되어 마이크론패턴이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 이용목적에 따른 다양한 패턴의

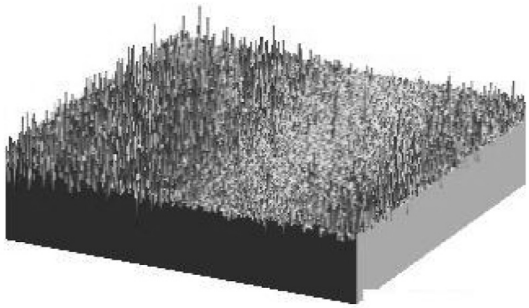
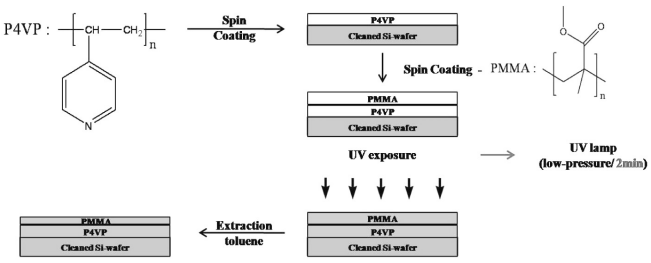


Figure 6. Micropatterned PMMA, Mw 173000 (scan area is 30 × 30 μm^2).



Scheme 1. Strategy for the preparation of immobilized PMMA onto P4VP films.

형상으로 PMMA를 P4VP 박막에 광 가교를 이용하여 고정화한 표면의 특성을 이용한 많은 응용 가능성이 예상되어진다.

4. 결 론

고체 표면 성질을 변경하는 방법으로 고분자 박막을 고체 표면에 형성시키는 방법이 많이 사용되어져 왔다. 본 연구에서는 광반응성이 있는 P4VP 고분자를 이용하여 PMMA를 실리콘 웨이퍼에 형성된 P4VP 박막에 스핀 코팅하여 UV 노광을 통해 고정화시켜 간단하게 표면 성질을 변경하는 방법에 대해 알아보았다. PMMA/toluene의 농도에 따라 고정화되어진 PMMA의 두께변화를 보면 10 mg/mL 농도까지는 P4VP 박막에 PMMA가 단층으로 고정화되지만, 20 mg/mL의 농도에서는 증가된 두께에 의해 UV 가교가 일어나지 않아 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되지 않는 것을 알 수 있었다. 그리고 PMMA의 분자량이 커질수록 UV 가교에 의해 PMMA가 P4VP 박막에 고정화되어지는 두께도 같이 증가되어 PMMA의 분자량으로 두께 조절이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 광 가교에 의해 PMMA가 P4VP 박막에 고정화가 이루어지므로, 실리콘 기판 위에 스핀 코팅된 P4VP 박막에 PMMA를 얹혀 photomask를 사용하여 photolithography 방법으로 마이크론 패턴형성을 간단하게 얻을 수 있어 다양한 응용 가능성을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. D. A. Stenger, J. H. Georger, C. S. Dulcey, J. J. Hickman, A. S. Rudolph, T. B. Nielsen, S. M. McCort, and J. M. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 8435 (1992).
2. N. L. Jeon, K. Finnie, K. Branshaw, and R. G. Nuzzo, *Langmuir*, **13**, 3382 (1997).
3. Y. Xia, X. M. Zhao, and G. M. Whitesides, *Microelectronic*

Engineering, **32**, 255 (1996).
4. H. Y. Kim and H. Kim, *J. Ind. Eng. Chem*., **4**, 78 (1998).
5. M. H. Keefe, R. V. Slone, J. T. Hupp, K. F. Czaplewski, R. Q. Snurr, and C. L. Stern, *Langmuir*, **16**, 3964 (2000).
6. W. K. Wen, J. H. Jou, H. S. Wu, and C. L. Cheng, *Macromolecule*, **31**, 6515 (1998).
7. J. T. Santini Jr, M. J. Cima, and R. Langer, *Nature*, **397**, 335 (1999).
8. S. J. Sofia, V. Premnath, and E. W. Merrill, *Macromolecules*, **31**, 5059 (1998).
9. F. P. Zamborini and R. M. Crooks, *Langmuir*, **14**, 3279 (1998).
10. X. Zhang, S. A. Jenekhe, and J. Perlstein, *Chem. Mater.*, **8**, 1571 (1996).
11. J. E. Babensee, J. M. Anderson, L. V. MxUntire, and A. G. Mikos, *Adv. Drug Delivery Rev.*, **33**, 111 (1998).
12. D. Oner and T. H. McCarthty, *Langmuir*, **16**, 1777 (2000).
13. C. D. Bain and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc*., **110**, 5897 (1988).
14. L. A. Baker, F. P. Zamborini, L. Sun, and R. M. Crooks, *Anal. Chem.*, **71**, 4403 (1999).
15. M. L. Bruening, Y. U. Zhou, G. Aguilar, R. Agee, D. E. Bergbreiter, and R. M. Crooks, *Langmuir*, **13**, 770 (1997).
16. W. Inglis, G. H. W. Sanders, P. M. Williams, M. C. Davies, C. J. Roberts, and S. J. B. Tendler, *Langmuir*, **17**, 7402 (2001).
17. S. H. Um, J. B. Lee, J. W. Choi, and K. K. Koo, *J. Ind, Eng, Chem*., **9**, 243 (2003).
18. M. Yan and B. Harnish, *Adv. Mater.*, **15**, 244 (2003).
19. D. G. H. Ballard, G. D. Wignall, and J. Schelten, *Eur. Polym. J.*, **9**, 965 (1973).