

그래포에피택시에 의한 블록 공중합체 라멜라 유도 자기조립의 동역학

Dynamics of Graphoepitaxial Assembly of Molten Block Copolymer

허 준 | June Huh

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Anam-dong 5-ga, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea
Email: junehuh@korea.ac.kr

1. 서론

두 개 이상의 고분자 블록이 공유결합에 의해 연결되었는 사슬분자인 블록 공중합체는 분자 회합 등의 자기조립(self-assembly) 과정에 의해 대략 5~50 nm 범위의 상분리 도메인이 반복되는 규칙 구조(ordered structure)를 자발적으로 형성하는 분자체로서, 1980년대 이후로 연성재료/고분자 재료 분야에서 가장 활발한 연구가 진행되고 있는 분야 중의 하나이다. 이러한 규칙 구조는 나노 일렉트로닉스 등, 나노 패턴화 공정이 필요한 응용 분야에서 매우 유용한 소재로서 이용될 수 있는데, 이러한 패턴화 공정에 블록 공중합체를 이용하기 위해서는 블록 공중합체가 보이는 분자자기조립의 개념을 위치조립(positional assembly)이라는 개념과 대비하여 이해할 필요가 있다. 위치조립은 분자 혹은 분자들이 이루는 구조물을 제조함에 있어서 그 조립주체가 엔지니어, 즉 인위에 의하는 직접적 조립 방법을 통칭하며 각종 리소그래피(lithography), 임프린팅(imprinting) 방법 등이 이에 속한다. 이에 대비하여 분자자기조립은 조립주체가 분자 자신으로서 다른 외부적 조작 없이 분자 내 혹은 분자 간의 작용 힘에 의해 분자 스스로 규칙적 구조물을 조립하는 현상을 말하며 생물체계에서 발견되는 지질(lipid)이나 단백질(protein)이 보이는 분자집합 방식은 이의 가장 대표적인 예라 할 수 있다. 분자자기조립은 인위에 의한 위치조립에 비하여 분자 스스로의 조립방식에 의하기 때문에 상대적으로 보다 미시적인 스케일의 패턴 형성이 가능하나 패턴의 그레인 크기 등, 거시적인 스케일에서의 패턴의 완전도가 위치조립보다 좋지 않다는 단점을 갖고 있다.

최근 자기조립에 의한 패턴의 완전성을 향상시킬 수 있는 방법으로서 이른바 유도 자기조립(directed self-assembly, DSA)이라는 개념의 전략을 이용한 패턴화 방법이 많이 연구되고 있는데,¹⁻⁷ 이는 상기에서 기술한 위치조립과 자기조립을 병용한 형태로서 자기조립능이 있는 분자의 자기조립을 외부장, 열처리, 분자가 접촉하고 있는 표면의 화학적 또는 지형적 개질 등의 가공 요인에 의하여 원하는 배향으로 제어하거나 패턴의 완전도를 높이는 방법이다. 특히 유도자기조립 방법에 의하여 제어된 블록 공중합체의 패턴은 집적도의 한계에 직면하고 있는 나노 일렉트로닉스 분야에서 큰 관심을 모으고 있다.^{8,9} 블록 공중합체 유도자기조립 방법의 한 종류로서 그래포에피택시(graphoepitaxy)에 의한 블록 공중합체의 자기조립 제어는 차세대 나노 일렉트로닉스 분야에 가장 유망한 DSA 방법 중의 하나로서, 기존의 리소그래피에 의해 얻어지는 트렌치 형태의 가이드 템

Author



허 준

1990 서울대학교 섬유공학과 (학사)
1992 서울대학교 섬유고분자공학과 (석사)
1998 네덜란드 University of Groningen, Faculty of Mathematics and Natural Science, Zernike Institute for Advanced Materials (박사)
1998-2000 미국 University of Pittsburgh, Department of Petroleum & Chemical Engineering (박사후 연구원)
2013-현재 고려대학교 화공생명공학과 연구교수

플레이트안에서 블록 공중합체 용융물의 자기조립을 유발시켜, 자기조립 패턴을 템플레이트의 형태와 같거나 방향성을 갖도록 복제시키는 방법이며(그림 1),⁷ 템플레이트의 반복 주기보다 수배~수십 배 작은 패턴화와 패턴의 LER(line edge roughness)의 향상이 가능하다.

이러한 유도자기조립 패턴의 정렬을 결정하는 인자들은 크게, 고분자 자체의 고유인자(화학종, 분자량, 등)와 가공 상의 외부인자(기판 표면, 기판 형태, 어닐링 방법 등)로 나눌 수 있는데, 이러한 인자들의 다양성과 그 복합적 작용으로 인해 실험에 의한 시행착오법에 의한 연구는 그 체계적 접근과 연구 효율성에 많은 한계가 있다. 따라서 이러한 시행착오법에 의한 시간적, 경제적 손실을 줄이고, 보다 목적에 최적화

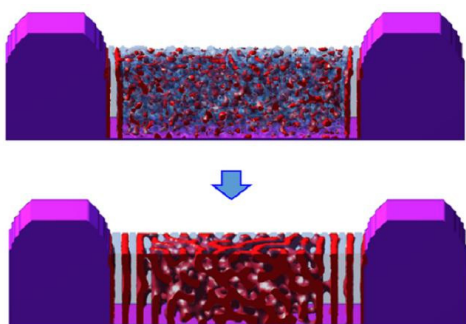
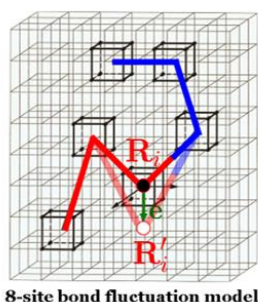


그림 1. 트렌치 기판을 이용한 블록 공중합체 유도자기조립 과정.



8-site bond fluctuation model

Dynamic Monte Carlo

Trial move: $\mathbf{R}'_i(t + \delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{e}(t)$

Metropolis importance sampling with 8-site bond fluctuation model

$$\mathbf{R}_i(t + \delta t) = \begin{cases} \mathbf{R}'_i(t + \delta t) & \text{for } P_{\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'} \geq \xi \\ \mathbf{R}_i(t) & \text{otherwise} \end{cases}$$

$$P_{\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}'} = \exp \left[- \frac{V(\mathbf{R}'_i) - V(\mathbf{R}_i)}{kT} \right]$$

그림 2. 8-site bond fluctuation 모델 (우측)에 의한 dynamic Monte Carlo 모사 방법의 개요. t 의 시간에 $R_i(t)$ 위치에 있는 임의의 비드 i 가 random hopping unit vector \mathbf{e} 에 의해 hopping하고 hopping 전후의 시스템 에너지 차이 $V(R'_i) - V(R_i)$ 로부터 얻어지는 전이 확률 $P_{R \rightarrow R'}$ 에 의해 δt 시간 후의 위치 $r_i(t + \delta t)$ 를 업데이트하는 과정을 보여주고 있다.

된 나노 패턴 튜닝을 가능하게 하기 위한 해석적 방법으로서, 계산기법에 의한 블록 공중합체 DSA 구조 예측 연구는 최근 에 그 필요성이 매우 부각되고 있는 연구 분야이다.

본 기고에서는 전산모사 기법에 의한 블록 공중합체 유도 자기조립의 예로서 극소 피치(pitch)의 라멜라 패턴을 형성하는 블록 공중합체 그래포에픽택시 자기조립의 동력학적 특성을 조명한 본 저자의 연구를 소개하고자 한다.

2. 모델 및 전산모사

블록 공중합체 자기조립은 수많은 원자, 모노머, 분자로 구성된 다분자계의 현상이기 때문에 양자역학적 모델은 물론, 보다 큰 스케일의 원자 스케일의 모델로도 현실적인 계산 시간 범위 내에서 의미있는 결과를 얻을 수 없다. 이러한 한계성에 대한 해결 방법으로서 원자군, 모노머군을 한 개의 최소 입자로서 재규격화(renormalization)하는 방식의 메조스케일 입자 모델(particle-based mesoscale model)에 의한 모사 방법과 자기조립의 상태(state)를 입자의 위치가 아니라 화학포텐셜 필드(chemical potential field)나 밀도 필드(density field)와 같은 필드(field)에 의해 기술하는 필드 모델에 의한 모사 방법이 있는데, 필드 모사기법(field theoretic simulation)은 블록 공중합체 상분리 구조를 예측함에 있어서 매우 효과적인 방법이지만, 그 기법의 요체가 기본적으로 지배적인 상분리 요동파(dominant compositional fluctuation)에 의해서 상분리 구조가 결정된다는, 이른바 평균장 가설(mean field approximation)에 의존하고 있다. 따라서 분자량이 큰 블록 공중합체의 구조 예측에는 정확하지만, 지배적인 요동파 외에도 다른 요동 파들의 기여도 중요해지는 저분자량 블록 공중합체의 구조 예측에는 그 정확성이 상대적으로 떨어지게 된다. 이와 반대로 메조 입자 모델은 요동 효과를 반영하고 있지만 상대적으로 장 시간의 계산 시간이 소요되어 국소적인 공간 범위의 자기 조립 모사에만 한정되는 단점이 있다. 본 글에서는 저분자량 블록 공중합체를 비교적 간단한 모델에 의해 구현하여 요동 효과 반영과 효율적 계산 시간을 동시에 꾀할 수 있는 전산모사 모델로서, 메조스케일 입자 방식의 모사기법의 한 종류인 8-site bond fluctuation model을 이용한 Metropolis Monte Carlo 방법에 의한 자기조립 거동 모델 연구를 소개하고자 한다.¹⁰⁻¹¹

8-site bond fluctuation model은 메조스케일 입자 모델의 대표적 모델인 bead-spring model의 격자 버전으로서 사슬 분자계의 포텐셜 에너지 V 는 다음과 같이 기술된다.

$$V = \sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^{N-1} U(\mathbf{R}_{\alpha,i}, \mathbf{R}_{\alpha,i+1}) + \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\beta \geq \alpha}^p \sum_{i=1}^N \sum_{j > i+1}^N E(\mathbf{R}_{\alpha,i}, \mathbf{R}_{\beta,j}) \quad (1)$$

여기서 p 는 시스템 내 블록 공중합체 사슬의 수, N 은 사슬 당 비드 수, $\mathbf{R}_{\alpha,i}$ 는 α 번째 블록 공중합체 사슬에 속해있는 i 번째 비드의 위치 벡터이다. U 와 E 는 각각 결합 포텐셜 에너지(bonded potential)와 비결합 포텐셜 에너지이며 본 모델에서는 유한신장 결합 모델(finite extensible bond model)과 square potential로 간략화된 형태의 다음과 같은 근사 포텐셜을 사용하였다.

$$U(\mathbf{R}_{\alpha,i}, \mathbf{R}_{\alpha,i+1}) = \begin{cases} 0 & \text{if } |\mathbf{R}_{\alpha,i+1} - \mathbf{R}_{\alpha,i}| = 2a, \sqrt{5}a, \sqrt{6}a, 3a, \sqrt{5}a \\ \infty & \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

$$E(\mathbf{R}_{\alpha,i}, \mathbf{R}_{\beta,j}) = \begin{cases} \infty & \text{if } |\mathbf{R}_{\alpha,i} - \mathbf{R}_{\beta,j}| = 0 \\ \epsilon & \text{if } |\mathbf{R}_{\alpha,i} - \mathbf{R}_{\beta,j}| = 2a, \sqrt{5}a, \sqrt{6}a \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

식 (2), (3)에서 a 는 격자점 간의 거리이고 비결합 비드 간의 상호 작용 에너지인 ϵ 은 이중 비드 A-, B- 비드 사이에는 $\epsilon = kT \chi / z_{eff}$ (kT : thermal energy, χ : Flory interaction parameter, z_{eff} : effective coordination number), 동종 비드 사이에는 $\epsilon = 0$ 이다. 그림 2에 8-site bond fluctuation model에 의한 dynamic Monte Carlo 모사 방법을 요약하였다.

본 연구에서는 BCP는 두 블록 간의 비친화도 계수 χ 가 큰 Polystyrene-*b*-Poly(dimethyl siloxane) (PS-*b*-PDMS) 또는 Poly(vinyl pyridine)-*b*-Poly(dimethyl siloxane)를 모델 타겟으로 하여 대략 6~10 kg/mole의 분자량대의 PS-*b*-PDMS, PVP-*b*-PDMS를 구성 모노머의 비중, 사슬의 강직 유연성(persistence length)를 고려하여 비드-스프링 사슬 모델로 변환하고 벌크 조건과 가이드 패턴 내에서 자기 조립을 모사하였다. 이를 위해 동수의 A-, B-비드 수로 구성되는 전체 비드 수 $N=6$ 의 이중 블록 공중합체(diblock copolymer)를 사용했으며(라멜라 피치, $L_0=14a$), 그래포에픽택시 유도자기조립 모사를 위한 요철기판은 측벽간의 폭이 300a인 트렌치 형태 기판으로서, 측벽과 각 블록 간의 상호작용 에너지는 $\epsilon_{AS}=0$, $\epsilon_{BS}=\epsilon$, ($\epsilon_{\alpha S}$: α -비드와 측벽 간의 상호작용 에너지), 기판 바닥 표면 및 블록 공중합체 필름 top과 맞닿는 표면은 두 블록에 중성 조건으로 주어졌다.

3. 블록 공중합체 유도 자기조립 정렬 거동

트렌치 내에서 블록 공중합체 라멜라 구조의 정렬 거동은 한쪽 블록에 선택성이 있는 측벽으로부터 라멜라 형성이 개시되어 트렌치의 중간 지역으로 라멜라 층 정렬이 전파되는, 비교적 빠른 정렬 속도의 유도 조립 모드와 트렌치 폭 중간

지역에서 임의적으로 형성된 상분리 핵으로부터 자발적으로 상분리가 진행되는, 비교적 느린 속도의 자발 조립 모드의 상보 또는 위화 관계에 의해 패턴의 정렬도가 결정되게 된다. 측벽 간의 폭이 아주 좁은 경우는 빠른 속도의 유도 자기 조립 모드가 측벽 사이의 전 지역으로 진행되며, 상대적으로 느리게 진행되어 충분히 성숙하지 못한 자발 조립 모드에 의한 미소 그레인 및 국부적 구조들을 흡수하기 때문에 높은 정렬도의 라멜라 패턴이 형성된다. 트렌치 폭이 넓은 경우는 유도 자기조립 모드에 의해 진행되어 측벽 방향으로 정렬된 라멜라 그레인과 트렌치 중간 지역에서 자발 조립 모드에 형성되어 임의의 배향성을 갖는 라멜라 그레인이 측벽 사이 일정 부분에서 충돌하여 정렬이 제한되거나 정렬 속도가 더디게 된다.

그림 3은 전술한 bond fluctuation model에 의한 트렌치 지형에 의한 블록 공중합체 유도 자기조립의 전산모사 결과로서 유도 자기 조립 모드와 자발 모드에 의해 형성된 라멜라 그레인 충돌의 전형적인 구조의 예이다. 이러한 그레인 충돌의 구조는 자유 에너지가 준안정 상태에 있기 때문에 더 이상 정렬이 안된 채 머물거나, 완전 정렬에 이르기까지 많은 시간이 소요되게 된다. 따라서 배향성이 다른 두 그레인의 충돌

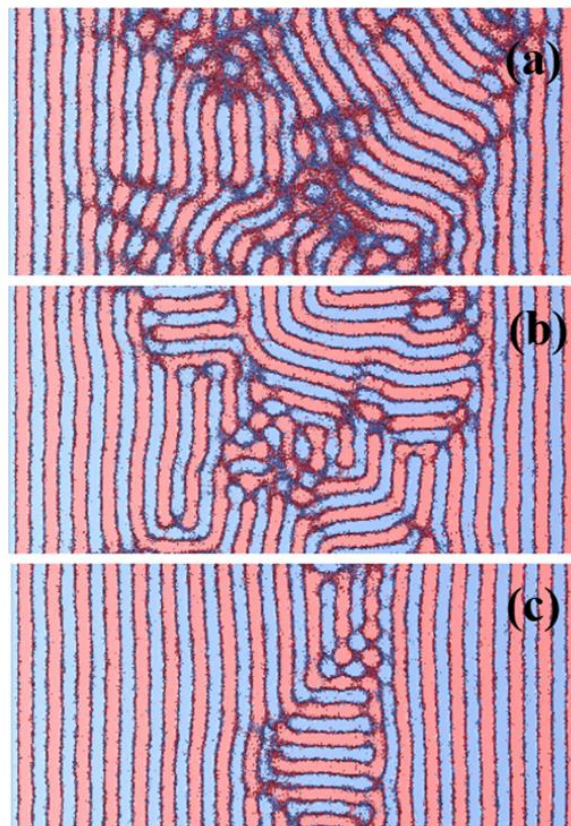


그림 3. 시간적 변화에 따른 블록 공중합체 라멜라 정렬 구조 ($N_{\chi}=40$). (a) $t=2 \times 10^6$ MCS (Monte Carlo steps); (b) $t=5 \times 10^6$ (MCS); (c) $t=1 \times 10^7$ (MCS).

돌 구조를 치유할 수 있는 열역학적 또는 분자구조적 요인을 최적화하는 것은 그래포 에픽택시를 이용한 블록 공중합체 유도자기조립 연구에 있어서 매우 중요하다. 대표적인 열역학적 제어 요인에 의한 방법은 온도나 솔벤트 어닐링(solvent annealing)¹² 방법에 의해 $N\chi$ 으로 특성화되는 블록 공중합체의 상분리 정도를 조절하는 방법이다. 어닐링 온도에 따른 열적 에너지(kT)에 대한 비친화 상호 작용(unfavorable interaction)을 나타내는 χ 는 온도 또는 솔벤트 침투에 의한 screening 효과에 의해 제어될 수 있는, 가공상의 제 일차적인 변수 요인이라고 할 수 있다.

그림 4는 블록 공중합체의 상분리 정도를 나타내는 $N\chi$ 의

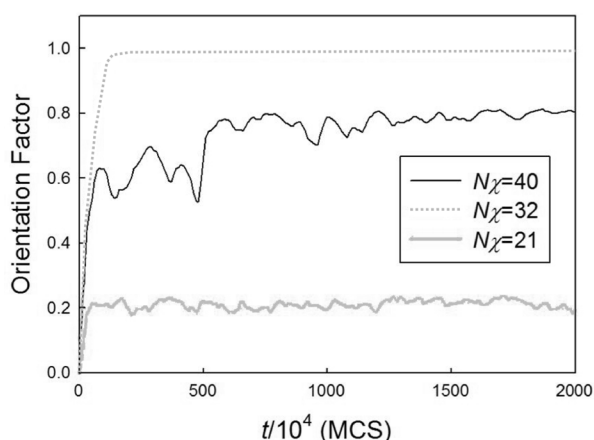


그림 4. 트랜치 내에서 블록 공중합체 라멜라 배향도의 시간적 변화.

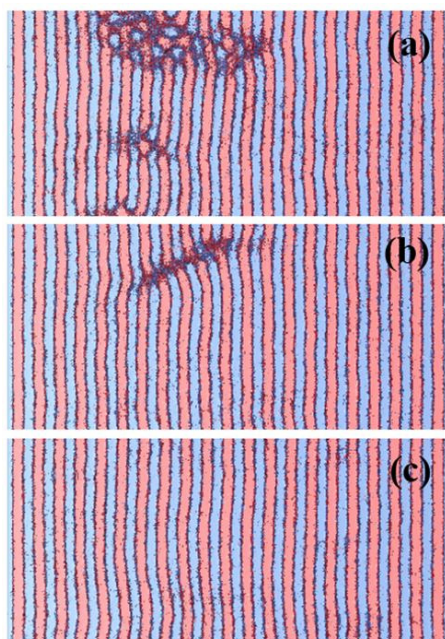


그림 5. 시간적 변화에 따른 블록 공중합체 라멜라 정렬 구조 ($N\chi=32$). (a) $t=2 \times 10^6$ MCS (Monte Carlo steps); (b) $t=5 \times 10^6$ (MCS); (c) $t=1 \times 10^7$ (MCS).

크기에 따른 라멜라의 배향도를 보여주는 그래프이다. 상분리 정도가 큰 $N\chi=40$ 의 경우에는 그림 3에서 나타난 것처럼 그래인 층들에 기인하는, 정렬 경로 상에 많은 국부적 준안정 상태가 존재하여 정렬 진행이 실질적으로 멈추게 됨을 알 수 있으며, 이와 반대로 상분리 정도가 ODT(order-disorder transition)에 가까운 $N\chi=21$ 에서는(저분자량 블록 공중합체($N=6$)에 기인한 요동 효과로 현 시스템의 ODT는 약 $N\chi=20$) 유도 자기조립효과가 거의 미미함을 볼 수 있다. 최대 및 고속의 정렬 효과는 $N\chi=32$ 에서 얻어졌으며, 정렬 경로 상에 국부적 준안정 상태가 존재하지 않음을 알 수 있다. 그림 5, 6은 각각 $N\chi=32$, $N\chi=21$ 에서의 트랜치 내 라멜라 구조 발전의 시간적 변화이다.

정렬 경로상에 존재할 수 있는 국부적 준안정 상태로부터 빠져나올 수 있으려면 블록 공중합체 분자의 운동성이 라멜라 계면에 수평방향 뿐 아니라 수직 방향으로도 활발해야 한다. 이를 조사하기 위해 라멜라 A/B계면에 수평인 방향의 확산 계수 ($D_{||}$)와 수직 방향의 확산 계수(D_{\perp})를 블록 공중합체 비드들의 mean square displacement(g_1)와 무게 중심의 mean square displacement(g_3)를 통해 측정하였다. 그림 7a는 그 예로서 $N\chi=10$, $N\chi=40$ 에서의 계면에 수평, 수직인 g_1, g_3 의 시간적 변화 곡선을 보여주고 있으며 등방적인 확산 운동을 하는 $N\chi=10$ 에서와 달리 $N\chi=40$ 에서는 계면에 수평 방향의 운동성이 수직 방향으로의 운동성보다 훨씬 활발함을 알 수 있다. 그림 7b는 g_1, g_3 에 의해 측정된 $D_{||}$ 와 D_{\perp} 의 $N\chi$ 에 대한 의존도 곡선이다. ODT를 기준으로 확산 계수

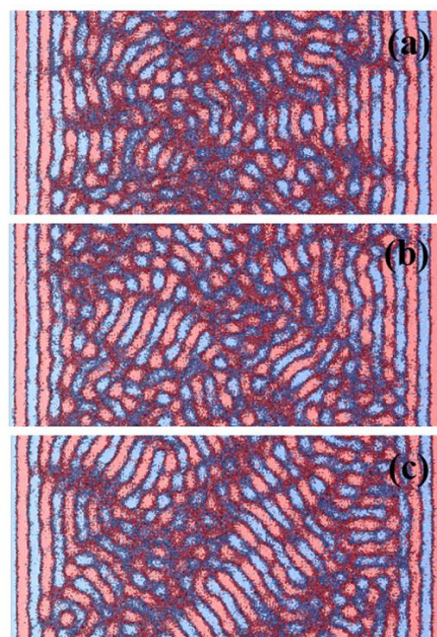


그림 6. 시간적 변화에 따른 블록 공중합체 라멜라 정렬 구조 ($N\chi=21$). (a) $t=2 \times 10^6$ MCS (Monte Carlo steps); (b) $t=5 \times 10^6$ (MCS); (c) $t=1 \times 10^7$ (MCS).

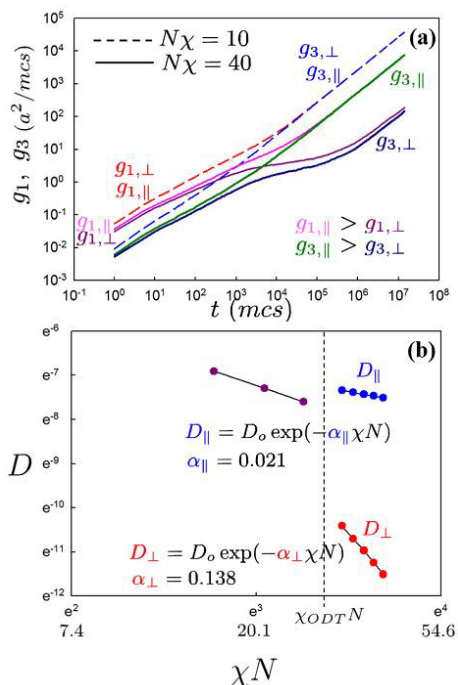


그림 7. (a) 블록 공중합체 비드의 mean square displacement(g_i) 및 블록 공중합체 무게 중심의 mean square displacement(g_3)의 시간적 변화. (b) 상분리 정도 $N\chi$ 에 대한 블록 공중합체 확산계수의 의존도(\parallel : 계면에 수평 방향; \perp : 계면에 수직방향).

가 D_{\parallel} 와 D_{\perp} 으로 나뉘어지는 것을 볼 수 있으며 라멜라에 수직 방향으로의 블록 공중합체의 움직임이 수평 방향으로의 움직임보다 매우 느리나 온도(또는 χ)에 대한 의존성은 훨씬 더 민감함을 알 수 있다. 또한 정렬도 및 정렬 속도를 위한 최적의 D_{\parallel}/D_{\perp} 은 대략 40~50 정도로서, 이 정도 범위의 비등방성 운동 하에서는 정렬 경로 상에 있는 국부적 준안정 상태로부터 빠져 나올 수 있는 블록 공중합체의 운동성이 확보된다고 판단될 수 있다. 이러한 전산 모사 결과에 의한 예측은 최대 및 최고 정렬 속도를 위한 온도 또는 솔벤트 어닐링 조건의 최적화뿐만 아니라 향후 병솔형, 스타형, 등 다양한 블록 공중합체의 사슬 구조에 대한 최적화로 확장 연구가 필요하며 최근 다양한 사슬 구조를 갖는 블록 공중합체 합성기술 발달과 더불어 관심이 높아지고 있다.¹³

4. 결론

본 특집에서는 그래포에픽택시에 의한 블록 공중합체 정렬 동역학을 비교적 간단한 모델의 격자형 비드-스프링 모델을 이용하여 모델하고, 전산모사를 통해 정렬 속도에 영향을

미치는 변수 효과를 고찰할 수 있는 기본적인 연구 방법론을 소개하였다. 미시적인 스케일은 물론, 거대 스케일의 모사가 필요한 블록 공중합체 패턴화 과정을 전산 모사가 앞으로 어느 정도까지 모사할 수 있을지는 예단하기 어렵지만, 본 기고에서 소개한 간략화된 형태의 격자 모델 외에도, 보다 정교하면서도 계산시간 면에서도 효율적인 모델들이 분자 이론, 재규격화, 필드 이론 등의 기존 이론을 토대로 제안되고 있음을 볼 때 향후 전산모사가 예측할 수 있는 시간 및 공간 스케일, 예측 성질의 범위도 보다 확대될 것으로 전망한다. 컴퓨터 연산속도의 기하급수적인 발전에도 불구하고 결국 그 속도는 유한하다는 면을 생각한다면 전산 모사는 앞으로도 여러 가지 기법의 효율적 형태로 발전될 가능성이 높으며 이에 따르는 기술적인 면과 검증도 앞으로 연구되어야 할 분야이다. 가까운 장래에 전산모사에 관한 세밀하면서도 효율적인 계산이 가능한 혁신적인 전산모사 기법의 창출을 기대하면서 본 기고를 마친다.

참고문헌

1. T. Xu, A. V. Zvelindovsky, G. J. A. Sevink, K. S. Lyakhova, H. Jinnai, and T. P. Russell, *Macromolecules*, **38**, 10788 (2005).
2. S. W. Hong, J. Huh, D. H. Lee, W. H. Jo, S. Park, T. Xu, and T. P. Russell, *PNAS*, **109**, 1402 (2012).
3. B. C. Berry, A. W. Bosse, J. F. Douglas, R. L. Jones, and A. Karim, *Nano Lett.*, **7**, 2789 (2007).
4. K. Shin, H. Xiang, S. I. Moon, T. Kim, T. J. McCarthy, and T. P. Russell, *Science*, **306**, 76 (2004).
5. S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Nature*, **424**, 411 (2003).
6. M. P. Stoykovich, M. Müller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edward, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Science*, **308**, 1442 (2005).
7. R. Segalman, H. Yokoyama, and E. Kramer, *Adv. Mater.*, **13**, 1152 (2001).
8. D. J. C. Herr, *J. Mater. Res.*, **26**, 122 (2011).
9. H. Kim, S. Park, and W. Hinsberg, *Chem. Rev.* **110**, 146 (2009).
10. I. Carmesin and K. Kremer, *J. Phys. (Paris)*, **51**, 915 (1990).
11. H.-P. Deutsch and K. Binder, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2294 (1991).
12. E. Kim, H. Ahn, S. Park, H. Lee, M. Lee, S. Lee, T. Kim, E.-A. Kwak, J. H. Lee, X. Lei, J. Huh, J. Bang, B. Lee, and D. Y. Ryu, *ACS Nano*, **7**, 1952 (2013).
13. W. Gu, J. Huh, S. W. Hong, B. R. Sveinbjornsson, C. Park, R. H. Grubbs, and T. P. Russell, *ACS Nano*, **7**, 2551 (2013).