

자기조립 제어와 블록공중합체

김승현 · 이찬섭

1. 블록공중합체

나노과학(nanoscience)과 나노기술(nanotechnology)이 급격히 발전함에 따라 현대 디바이스의 특성크기는 점점 작아지고 이에 따라 기존의 디바이스 생산을 위해 사용하던 하향식 접근방법인 리소그래피 방법은 기술적 한계와 급격히 증가된 생산 비용의 문제점을 나타내었다. 따라서 고밀도 회로나 저장장치 또는 디스플레이 등의 제작에 있어 생산 비용이나 기술적 문제를 해결하기 위해서는 기존의 방식을 대체할 수 있는 새로운 방법을 시급히 개발해야 한다. 이러한 시점에서 상향식 접근방법인 자기조립 거동이 그 대안으로서 많은 사람들의 관심을 끌기 시작하였다. 자기조립 거동은 자연계에서 흔히 볼 수 있는 현상으로, 인위적인 개입없이 자발적 과정을 통하여 복잡한 형태의 구조를 구현하게 된다. 자기조립은 기술적 관점에서 보면 저렴하고 빠른 공정이며 쉽게 크기를 확장할 수 있고, 약한 상호작용이 서로 복잡하게 얽혀 나타나기 때문에 학문적으로도 매우 흥미로운 현상이다.¹

연성소재(soft materials)는 분자 또는 초분자 성분간의 작지만 넓은 영역에 걸쳐 나타나는 상호작용으로 인하여 계층적 특성을 나타내는 정적, 동적 구조를 갖고 있으며, 다양한 크기와 시간 스케일 상에서 cooperative interaction에 의존하는 물리적 성질을 나타낸다. 콜로이드(colloids)나 계면활성제(surfactants), 투과막(membrane), 생체재료(biomaterials), 고분자(polymers) 및 이들의 복합체(composites)가 포함되며, 외부응력에 쉽게 변형되고 경우에 따라서는 비평형거동을 나타낸다. 특히 많은 경우에 있어 연성소재는 자기조립 거동을 나타내어 나노구조를 형성하기 때문에 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 물질 중에서 블록공중합체는 자기조립 거동을 갖는 대표적인 연성소재로서, 기존의 리소그래피 방법을 대체할 수 있는 자기조립체로서 최근에 매우 활발한 연구가 진행되고 있다.²⁻⁵

블록공중합체는 공유결합으로 연결된 두 개 또는 그 이상의 고분자사슬로 구성되어 있기 때문에, 고분자 블렌드에서와 같이 이종 성분간의 비상용성으로 인하여 상분리가 일어나게 된다. 하지만 고분자 블렌드의 경우와는 달리, 구성성분이 공유결합으로 서로 연결되어 있기 때문에 거대상이 아닌 미세상분리(microphase separation)가 일어나고 그 결과 고분자 사슬 크기에 해당하는 5~50 nm 수준의 나노구조를 형성하게 된다.⁶ 이러한 크기의 나노구조가 바로 현

재 나노기술이 요구하는 수준의 크기에 해당되기 때문에 블록공중합체의 자기조립 거동이 많은 관심을 끌고 있는 것이다. 더욱이 같은 성분으로 구성되어 있다 하더라도 블록공중합체의 구성성분간의 상대적 양에 따라 다양한 나노구조를 형성할 수 있으며, 그 크기는 블록공중합체의 분자량을 통하여 일정 범위 내에서 자유롭게 조절할 수 있다. **그림 1**은 두 개의 성분으로 구성된 선형이종 블록공중합체가 구성성분간의 상대적 비에 따라 형성하는 나노구조를 보여주는 개략도이다. 상대적 양에 따라 구형, 실린더, gyroid, 라멜라 및 반전된 구조가 나타나며, 이외에도 열역학적으로 불안정한 구조이지만 실제 실험에서는 몇가지 더 다른 구조가 관찰되기도 하였다. 이처럼 다양한 나노구조와 더불어 최근에 고분자 합성기술의 눈부신 발전으로 인하여 정확한 구조제어 및 원하는 기능성을 블록공중합체의 특정 성분에 부여할 수 있기 때문에 나노기술 분야에서의 블록공중합체의 활용가능성은 매우 높다. 그러나 기존 생산공정의 대안으로서 블록공중합체를 실제 이용하기 위해서는 몇가지 문제점, 특히 열역학적 자기조립 과정에서 필연적으로 나타나는 배열의 결함이나 나노구조



김승현

1992 서울대학교 섬유고분자공학과(학사)
 1994 서울대학교 섬유고분자공학과(석사)
 1998 서울대학교 섬유고분자공학과(박사)
 1999 Pennsylvania State University
 재료공학과 Post-Doc.
 2000~2002 서울대학교 신소재공동연구소 특별연구원
 2002~2005 University of Massachusetts at
 Amherst 고분자공학과 Post-Doc.
 2005~현재 인하대학교 나노시스템공학부
 섬유신소재전공 조교수



이찬섭

2007 인하대학교 섬유공학과(학사)
 2007~현재 인하대학교 섬유공학과 석사과정

Directed Self-Assembly and Block Copolymers

인하대학교 나노시스템공학부 (Seung Hyun Kim and Chansub Lee, Division of Nano-Systems Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea) e-mail: shk@inha.ac.kr

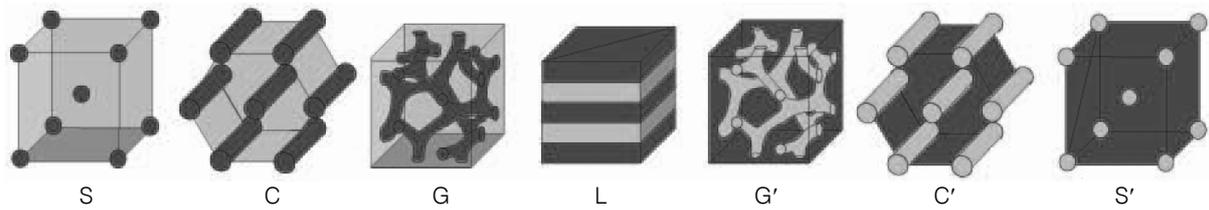


그림 1. 블록공중합체 구성 성분간의 상대적 비에 따른 구조 변화.

표 1. 블록공중합체 나노패턴을 이용한 대표적 Templating 공정 예²³

공정	블록공중합체	구조	응용
나노리소그래피 패터닝	PS- <i>b</i> -PB	실린더	Si ₃ N ₄ , Ge 나노점
	PS- <i>b</i> -PI	구	Si ₃ N ₄ 금속반도체 나노점
	PS- <i>b</i> -PMMA	구	Co ₇₄ Pt ₂₅ 와 Co ₇₄ Cr ₆ Pt ₂₀ 자성체
	PS- <i>b</i> -PMMA	실린더	반도체 콘덴서
	PS- <i>b</i> -P2VP	구형 마이셀	GaAs 양자점
	PS- <i>b</i> -P2VP	구형 마이셀	나노세공 알루미늄 필름
	PS- <i>b</i> -PFDMS	구	실리카 나노필러
나노입자나 나노클러스터 패터닝 (Patterning of Nanoparticles or Nanoclusters)	PS- <i>b</i> -PMMA	라멜라	Au islands
	PS- <i>b</i> -PMMA	라멜라	Co nanoclusters
	PS- <i>b</i> -PtBA	구	Pt, Ag, or PbS nanoclusters
	PS- <i>b</i> -P2VP	구	Au islands
	PS- <i>b</i> -P2VP	라멜라	Fe, Fe-Co, Co-Ni nanoparticles
	PS- <i>b</i> -P2VP	구형 마이셀	Au nanoparticles
	PS- <i>b</i> -PB- <i>b</i> -PS	실린더	Nanopatterning of BaTi
	PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS	라멜라	Au nanopaticles
	PS- <i>b</i> -PFEMS	실린더	Carbon nanotubes
	PS- <i>b</i> -PFEMS	실린더	Magnetic α-Fe ₂ O ₃ nanoparticles
	PMTCD- <i>b</i> -P2NB	구형	PbS, CdS nanoclusters
Lysine- <i>b</i> -cysteine	구	Silica, Au nanopaticles	
나노세공 물질 (Mesoporous and Nanoporous Materials)	PI- <i>b</i> -PEO	다양	Mesoporous aluminosilicate
	PEO- <i>b</i> -PPO- <i>b</i> -PEO	hexagonal 마이셀	Mesoporous silicate and oxides
	PEO- <i>b</i> -PPO- <i>b</i> -PEO	구형 마이셀	nanopores for low-k dielectric applications
	PEO- <i>b</i> -PPO- <i>b</i> -PEO	hexagonal 마이셀	Mesoporous metal oxides
	PB- <i>b</i> -PVP	구형 마이셀	Mesoporous silica
	PS- <i>b</i> -PB	실린더	Nanoporous polymer
	PS- <i>b</i> -PI	구	Nanoporous polymer
	PS- <i>b</i> -PMMA	실린더	Nanoporous polymer
	PtBA- <i>b</i> -PCEMA	실린더	Nanoporous polymer
	PS- <i>b</i> -PLA	실린더	Nanoporous polymer
	PCHE- <i>b</i> -PLA	실린더	Nanoporous polymer
	PMS- <i>b</i> -PHS	실린더	Nanoporous polymer
	PPDPS- <i>b</i> -P4VP	실린더	Nanoporous polymer
	PVPDMPS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PVPDMPS	라멜라, 구/실린더	Nanoporous polymer
	PI- <i>b</i> -PMDSS- <i>b</i> -PI	gyroid	Nanoporous polymer
	PS- <i>b</i> -P2VP- <i>b</i> -PtBMA	perforated 라멜라	Nanoporous polymer
	PPQ- <i>b</i> -PS	구형 마이셀	Microporous materials
	PPOPPV- <i>b</i> -PS	구형 마이셀	Microporous materials
PS- <i>b</i> -PPP	구형 마이셀	Microporous materials	
나노복제 (Nanoreplications)	PS- <i>b</i> -PMMA	실린더	Ferromagnetic nanowires
	PS- <i>b</i> -PMMA	실린더	SiO ₂ nanoposts
	PS- <i>b</i> -PMMA	실린더	Metal nanodots, Nanoporous metal films
	PS- <i>b</i> -PMMA	실린더	Nanoelectrode arrays
	PS- <i>b</i> -PMMA	실린더	Surface patterned PDMS
	PS- <i>b</i> -PMMA	실린더	CdSe nanorods
	PS- <i>b</i> -PI	구	Metal nanodots
	PS- <i>b</i> -P2VP	구형 마이셀	Nanoporous Au films
PDOPPV- <i>b</i> -PS	구형 마이셀	Hexagonal-packed Al cup arrays	

약어 : Polystyrene, PS; polybutadiene, PB; polyisoprene, PI; poly(methyl methacrylate), PMMA; poly(2-vinylpyridine), P2VP; poly(ferrocenyl-dimethylsilane), PFDMS; poly(tert-butylacrylate), PtBA; poly(ferrocenylethylmethylsilane), PFEMS; poly(methyltetradecylododecene), PMTCDD; poly(substituted-2-norbornene), P2NB; poly(ethyleneoxide), PEO; poly(propyleneoxide), PPO; poly(butadiene-*b*-vinylpyridinium), PVP; poly(4-vinyl-phenyldimethyl-2-propoxysilane), PVPDMPS; poly(cinnamoyl-ethylmethacrylate), PCEMA; poly(pentamethyldisilylstyrene), PPMDs; polylactide, PLA; poly(cyclohexylethylene), PCHE; poly(α-methylstyrene), PαMS; poly(4-hydroxystyrene), PHS; pentadecyl phenol modified polystyrene, PDPMS; poly(tert-butylmethacrylate), PtBMA; poly(tert-butylacrylate), PtBA; poly(paraphenylene), PPP.

배향의 임의성 등은 반드시 극복해야 한다. 이를 위하여 최근에 다양한 외부장을 이용하여 블록공중합체의 자기조립 거동을 제어하기 위한 시도가 활발히 이루어지고 있으며, 본 총설에서는 최근에 활발한 연구가 이루어지고 있는 블록공중합체의 directed self-assembly(DSA)에 대해서 간략하게 소개하고자 한다. 이와 관련된 내용이 이미 여러 번 소개된 바 있으나, 본 총설에서는 최근에 발표된 연구결과를 중심으로 DSA를 기반으로 하는 블록공중합체의 활용을 다루고자 한다.

2. 블록공중합체의 활용

자기조립 거동을 통해서 구현되는 블록공중합체의 규칙적인 나노패턴은 양자점 배열이나^{7,8} 나노선,^{9,10} 자성저장매체,^{11,12} 반도체 콘덴서의^{13,14} 제작 등을 위한 블록공중합체 리소그래피로 이용되거나 또는 광결정,^{15,16} 도포판 재료,¹⁷ 생체활성 표면¹⁸ 및 높은 표면적을 갖는 나노기공의 제작¹⁹⁻²² 등 다양한 분야에 응용하기 위하여 연구가 진행되었으며, 일부는 이미 상업화가 시도되고 있다. **표 1**은 블록공중합체의 나노구조를 이용하여 여러 가지 분야에 응용한 대표적인 예를 보여주고 있다.²³

블록공중합체의 활용에 대한 구체적인 예는 이미 여러 번 소개된 바 있어, 본 총설에서는 생략하고자 한다.

이러한 블록공중합체의 나노패턴을 실제 적용하여 대용량 나노제작을 수행하는데 있어 크게 2가지 문제점이 있다. 첫째는 자기조립 거동을 보이는 시스템에서 흔히 관찰되는 short-range order이고 둘째는 나노구조의 배향을 원하는 방향으로 얻을 수 없다는 점이다. 실제 계에 블록공중합체 나노패턴을 성공적으로 활용하기 위해서는 나노구조의 배향과 배열을 조절할 수 있어야 한다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근에 블록공중합체의 자기조립 거동을 제어하고자 하는 directed self-assembly에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다음 절에서는 블록공중합체에 적용된 directed self-assembly에 대해서 최근 연구결과를 중심으로 대표적인 방법에 대해서 소개한다.

3. Directed Self-Assembly(DSA)

3.1 리소그래피 패턴과의 결합

Graphoepitaxy는 블록공중합체의 자기조립거동과 전통적인 리소그래피를 결합한 방법으로, Kramer 그룹에서 처음으로 구형을 형성하는 블록공중합체에 대해서 적용하였다.²⁴ 이 방법에서는 포토리소그래피와 에칭을 이용하여 기판 위에 마이크론 크기의 홈(groove) 패턴을 만들고, 이러한 패턴 위에 블록공중합체 박막을 만들어 ordering을 제어함으로써 long-range order의 구조를 형성한다. Graphoepitaxy의 주된 목적은 패턴 위에 자기조립을 적용함으로써 기존의 리소그래피 방법의 해상도를 높이며, 블록공중합체에 의해 자연스럽게 형성되는 나노구조 배열의 위치 조절과 배열의 완벽성을 유도하는 것이다. Graphoepitaxy 방법은 수직배향과 수평배향을 갖는 실린더 구조의 블록공중합체에도 적용되었으며,²⁵⁻²⁸ 선 형태의 홈 뿐만 아니라 원이나 구부러진 형태의 홈에도 적용하여 우수한 배열도를 갖는 나노구조를 제작하였다. **그림 2**는 수직배향의 실린더 블록공중합체 graphoepitaxy를 적용하여 홈 패턴 내에 자성점(magnetic dots)을 만드는 과정과 그 결과를 보여주고 있다.²⁵

최근에 IBM 연구 그룹에서는 블록공중합체와 graphoepitaxy 방법을 이용하여 고밀도 고해상도 나노선 배열을 제작하였다(**그림 3**).²⁹ 포토리소그래피와 화학적 기능성을 통하여 기판의 원하는 특정 위치에 완벽한 배열을 갖는 자기조립을 유도하였으며, 이를 바탕으로 라멜라 구조의 PS-*b*-PMMA 블록공중합체를 이용하여 고해상도의 실리콘 나노선을 제작하였다 (**그림 3(B)**).

이러한 graphoepitaxy는 2차원 형태의 패턴 뿐만 아니라 3차원 배열에도 적용될 수 있다.³⁰ **그림 4**는 V모양의 홈 내에 만들어진 구형 블록공중합체의 자기조립 모습을 보여주고 있다. 이와 같은 경우, 구형 블록공중합체에 흔히 관찰되는 bcc 형태의 배열이 아닌, 홈 벽에 평행한 방향으로의 구형 배열에 따라 fcc의 배열구조가 만들어지고, 따라서 필름 표면에서는 hexagonal symmetry가 아닌 square symmetry가 관찰된다.

Graphoepitaxy 방법을 확장하여 topography의 특징이 아닌 화학

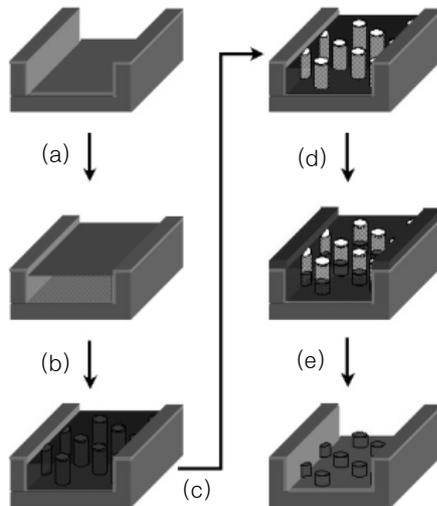
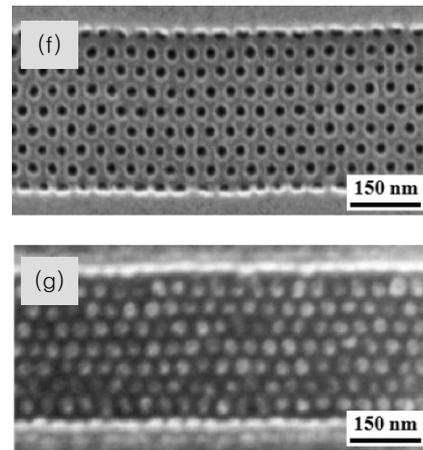


그림 2. 실린더 구조의 블록공중합체에 graphoepitaxy 방법을 적용하여 자성점을 만드는 방법에 대한 개략도(a-e)와 실제 PS-*b*-PMMA 블록공중합체에 적용하여 코발트 자성점 배열을 만들기 직전 및 직후 모습(f, g).²⁵



적 패턴을 이용하여 블록공중합체의 자기조립 거동을 제어할 수 있다. 미국 Wisconsin 대학의 Nealey 그룹을 중심으로 많은 연구가 진행되고 있으며,³¹⁻³⁴ 이 경우 선모양의 단순 구조 뿐만 아니라 회로를 만들기 위해서 필요한 90° 꺾인 구조와 휘어진 배열, T-junction과 같은 비대칭 구조도 화학적 패턴에 의한 DSA를 통하여 자기조립 구조를 제어할 수 있다(그림 5(B)). 이러한 결과는 기존의 나노생산 공정에서 사용되고 있는 장치 설계를 그대로 이용하여 자기조

립 거동 기반의 고밀도 고해상도 리소그래피의 실현가능성을 보여 주고 있다.

3.2 외부장(Solvent Vapor Field, Electric Field and Shear Field) 도입

외부장을 이용하여 블록공중합체의 자기조립 거동을 제어하기 위한 시도는 이미 오래 전부터 시작되었다. 그 중에서 전기장은 블록공중합체 구성성분간의 유전율(dielectric constant) 값의 차이를 이용

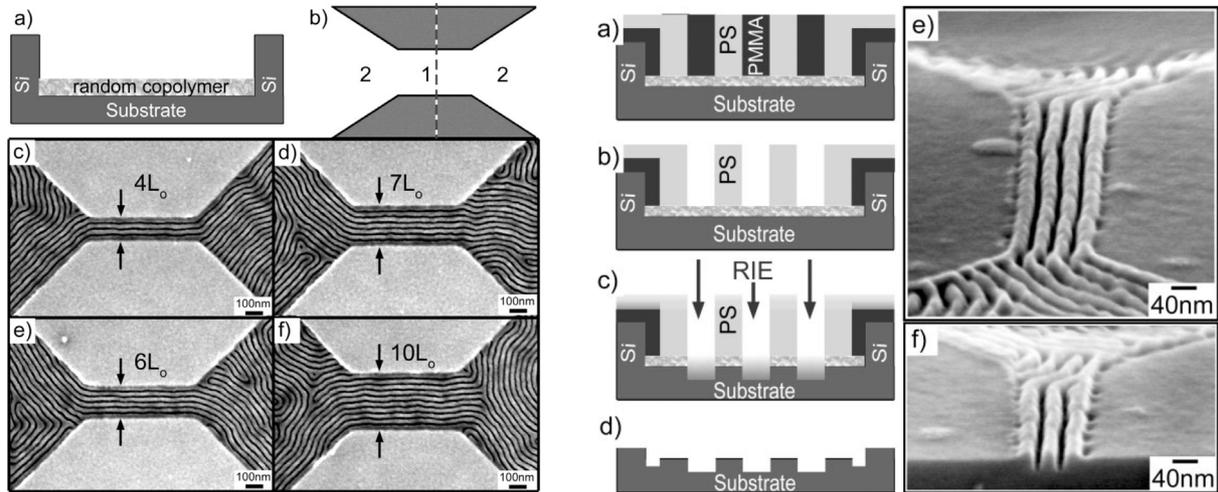


그림 3. (A) 블록공중합체 적용에 앞서 (b)에 있는 선을 따라 trench내의 단면도(a)와 trench 넓이에 따른 제작된 실린더 채널의 모습(c-f). (B) 라멜라 블록공중합체의 패턴을 따라 trench내에 실리콘 나노선 배열 제작 개략도(a-d)와 실제 SEM 사진(e,f).²⁹

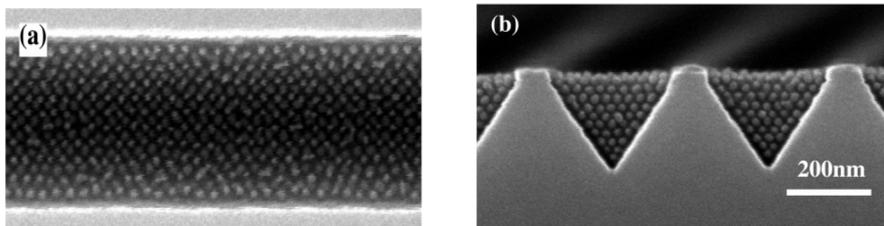


그림 4. V형 홈에 구형 블록공중합체를 코팅한 후 높은 온도에서 어닐링한 후의 표면 및 단면도 모습.³⁰

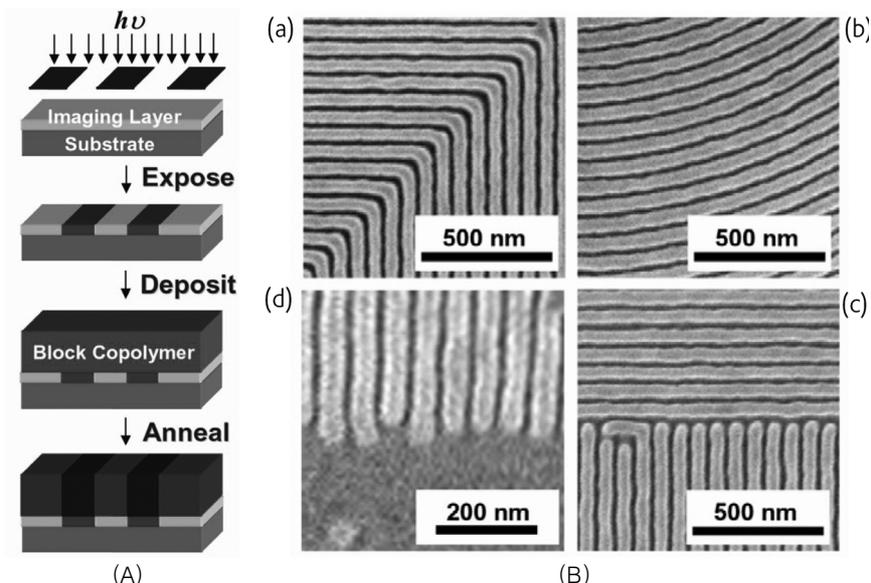


그림 5. 기판의 화학적 패턴에 의한 DSA 개략도 (A)와 이를 통해 얻어진 비대칭구조의 패턴 (B).

한 것으로³⁵ 각 구성성분이 가해진 전기장에 반응하는 정도의 차이에 따라 고분자 사슬 및 미세상의 배향을 조절하고 더 나아가 넓은 영역에 걸쳐 배열을 좋게 하는 효과를 얻을 수 있다. 가해진 전기장은 미세상 배열이나 배향을 조절할 뿐만 아니라 가역적으로 미세상의 크기를 조절할 수 있다는 연구결과가 최근에 발표되었다.³⁶ **그림 6**은 가해진 전기장에 따른 블록공중합체 용액의 SAXS 패턴과 도메인 간의 거리 변화를 보여주고 있다. 블록공중합체 도메인의 배향이 가해진 전기장의 방향과 평행한 경우(closed symbol)에는 가해진 전기장에 따라 고분자 사슬의 수축 현상이 일어나 도메인의 크기가 줄어드는 효과를 나타내며(**그림 6(C)**), 반대로 도메인의 방향과 전기장의 방향이 수직인 경우(open symbol)에는 도메인의 크기가 약간 증가하는 효과를 관찰하였다. 이러한 변화는 가역적 변화로써 전기장을 제거하게 되면 원래의 크기로 돌아가게 된다. 블록공중합체의 자기조립 거동을 통해서 얻어지는 미세상의 크기는 블록공중합체의 분자량을 통해서 조절할 수 있지만, 분자량을 조절하기 위해서는 결국 새로운 블록공중합체의 합성이 필요하다. 따라서 전기장의 경우 블록공중합체의 배향과 배열뿐만 아니라 블록공중합체의 특성 크기를 조절할 수 있다는 장점이 있다.

용매속성(solvent annealing)에 의한 효과는 Russell 그룹과 Krausch 그룹을 중심으로 최근에 활발하게 연구가 진행되고 있다. 용매는 휘발시 블록공중합체 도메인의 배향에 방향성을 줄 수 있는 강력한 외부장으로서, 방향성뿐만 아니라 속성시 흡착된 용매 증기 분자는 고

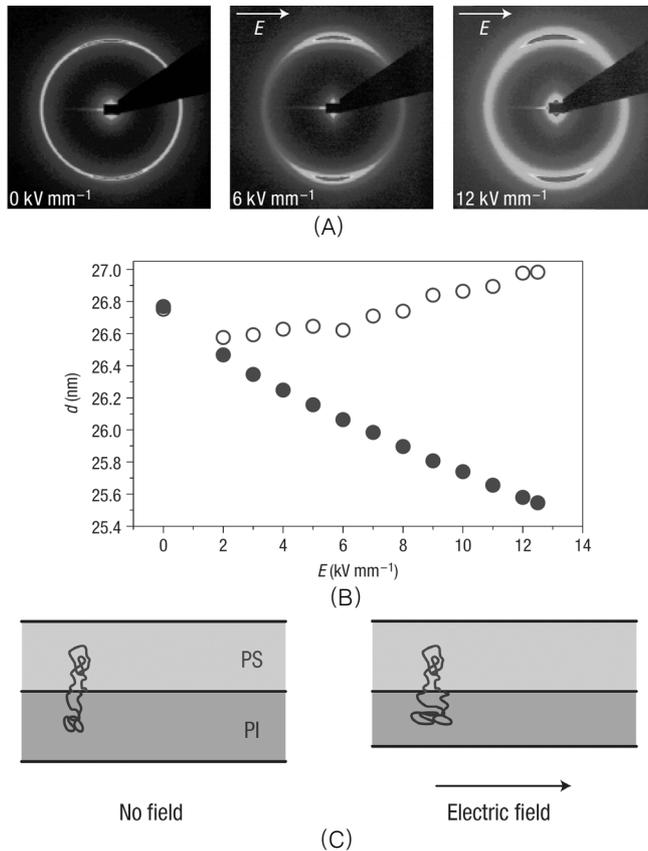


그림 6. 가해진 전기장에 따른 블록공중합체 용액의 특성크기의 변화. (A) PS-*b*-PI 용액의 이차원 SAXS 패턴; (B) 블록공중합체 도메인의 배향에 따른 도메인 크기 변화; (C) 전기장에 따른 고분자 사슬과 도메인의 크기 변화에 대한 개략도.³⁶

분자 사슬의 유리전이온도를 낮추는 효과를 갖는다. 따라서 속성기간 동안 고분자 사슬은 충분한 움직임을 가지게 되며 그 결과 블록공중합체 내에 있는 구조 결함을 제거하여 넓은 영역에 걸쳐 완벽한 배열을 갖는 구조를 형성하게 된다. Russell 그룹은 실린더를 형성하는 PS-*b*-PEO 블록공중합체에 용매속성법을 적용하여 long-range order를 갖는 수직 배향의 나노구조를 만들었으며, 이를 통하여 블록공중합체의 실제 응용가능성을 높였다.³⁷ 하지만 경우에 따라서 용매속성시 필름이 dewetting되는 문제가 발생하기도 하는데, 오히려 이러한 dewetting 거동과 용매속성을 결합하여 블록공중합체의 계층적 구조를 유도할 수 있다. **그림 7**은 그러한 결과를 보여주는 것으로, 리소그래피 방법으로 만든 PDMS 몰드를 이용하여 micro-contact printing 방법으로 기판 위에 마이크론 크기의 일정한 패턴을 만들

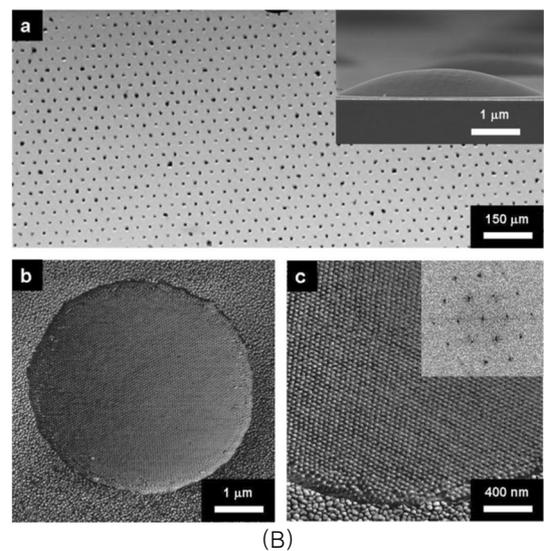
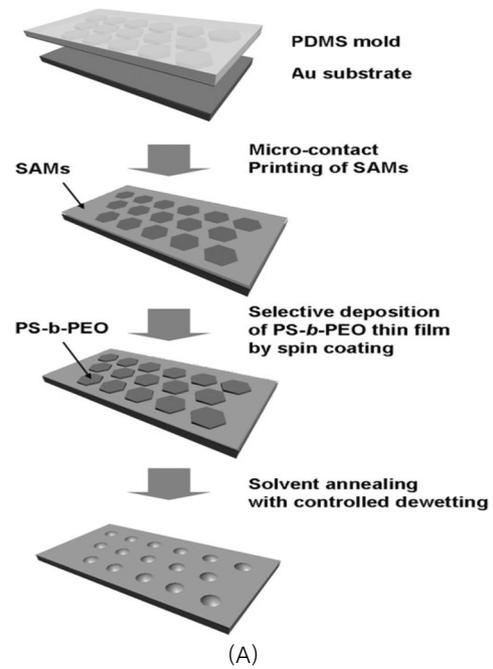


그림 7. 마이크로-접촉 프린팅법과 용매속성법을 결합하여 블록공중합체의 자기조립 거동을 제어하는 방법의 개략도(A)와 이러한 방법을 PS-*b*-PEO 블록공중합체에 적용하여 얻어진 결과(B).³⁸

고, 그 위에 블록공중합체를 코팅한 다음 용매속성법을 적용하였다.³⁸ 코팅할 때 일어나는 dewetting 현상과 용매속성법을 적용하여 특정 위치에 나노크기의 매우 규칙적인 구조를 갖는 패턴을 형성한다. 이러한 용매속성법의 응용은 용매속성법의 장점인 배향의 조절 효과를 이용하여 블록공중합체의 자기조립 효과를 극대화할 수 있는 기회를 제공한다.

전단(shear field)은 블록공중합체뿐만 아니라 액정이나 콜로이드 등 일정한 패턴을 갖는 시스템에 적용하여 그 구조를 효과적으로 제어할 수 있다. 블록공중합체의 경우 오래전부터 벌크상에서 orientational order를 제어하기 위하여 전단흐름(shear flow)을 적용하였으며, 필름의 경우 최근에 Princeton 대학의 연구그룹에서 PDMS 고무패드를 이용하여 one layer의 실린더 구조와 two layer의 구형 구조에 전단장을 가함으로써 전단방향으로 완벽한 배향 및 배열을 갖는 구조를 만들었다.³⁹ 이러한 전단장은 블록공중합체를 코팅하기 전에 미리 기판 위에 topographical 또는 chemical pattern을 만들지 않고 적용할 수 있는 장점이 있다. 하지만 실제 블록공중합체의 패턴을 이용하기 위해서는 선 패턴뿐만 아니라 육각형 패턴 등 다양한 구조가 요구되나, 특히 구형 구조를 형성하는 블록공중합체의 경우 단층구조에 전단장을 가하여 정렬시킬 수 없으며, 이층구조의 구형 블록공중합체는 실제 패턴을 이용할 수 없다는 문제점이 있다. 최근 Princeton 그룹은 이러한 문제점을 제거하기 위하여 먼저 전단장을 가하여 배향과 배열을 조절한 후에, 다단계 에칭 공정을 통하여 위에 있는 구조를 제거하고 남아있는 단층의 블록공중합체 구조를 이

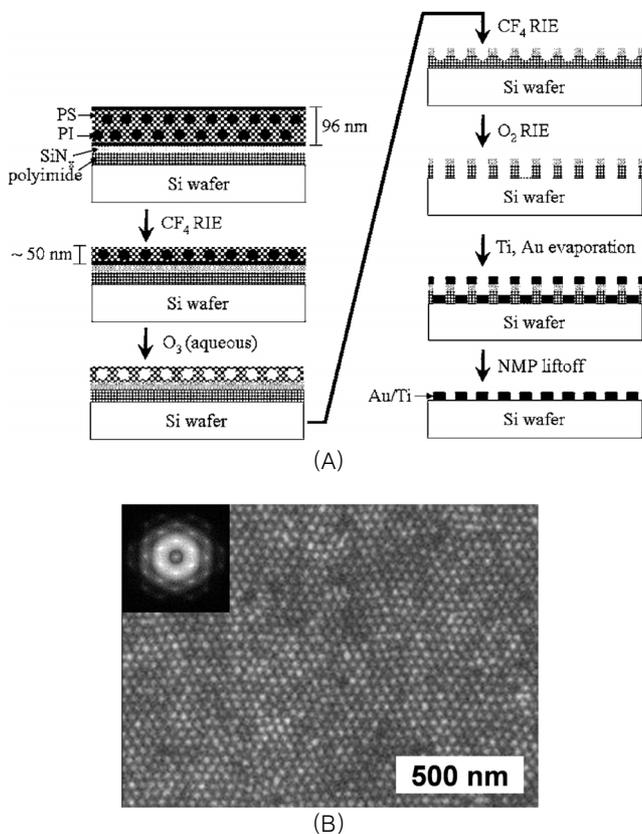


그림 8. 이층의 구형 블록공중합체 필름을 이용하여 배열된 금속 나노점을 만드는 공정(A)과 이러한 공정을 통하여 얻어진 금 나노점 배열의 SEM 사진(B).⁴⁰

용하여 육각형 배열의 금 나노점을 제작하였다(그림 8).⁴⁰ 이러한 방법은 실리콘이나 금 기판뿐만 아니라, Ge, GaAs, SiO₂ 기판에도 적용 가능하며, 금속의 증착법 대신에 기판에 바로 패턴을 전사하여 다양한 물질의 나노점 배열을 제작할 수 있다.

3.3 Zone Annealing or Zone Refinement

블록공중합체의 자기조립 거동에서 배향 및 배열을 향상시키기 위하여 일반적으로 어닐링을 도입하여 열역학적으로 안정한 구조를 만들어서 그 목적을 달성하고자 한다. 어닐링의 경우, 특히 열에 의한 어닐링의 경우(thermal annealing) 수일에 걸쳐 어닐링을 하여도 상당한 구조 결함이 여전히 블록공중합체 내에 남아 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 어닐링의 경우에도 하향식 접근방법과 결합한 DSA 방법을 적용하여 배열과 배향을 조절하고자 하였다. 이것이 바로 zone annealing 또는 zone refinement에 해당된다. 일본의 Hashimoto 그룹에서 처음으로 이 방법을 블록공중합체에 적용하여 넓은 영역에 걸쳐 결함이 없는 구조를 만들었으며,^{41,42} 최근에 Princeton 대학의 Register 그룹은 그림 9(A)에서 보는 장치를 이용하여 oscillating temperature gradient 등을 적용하여 강하지만 매우 천

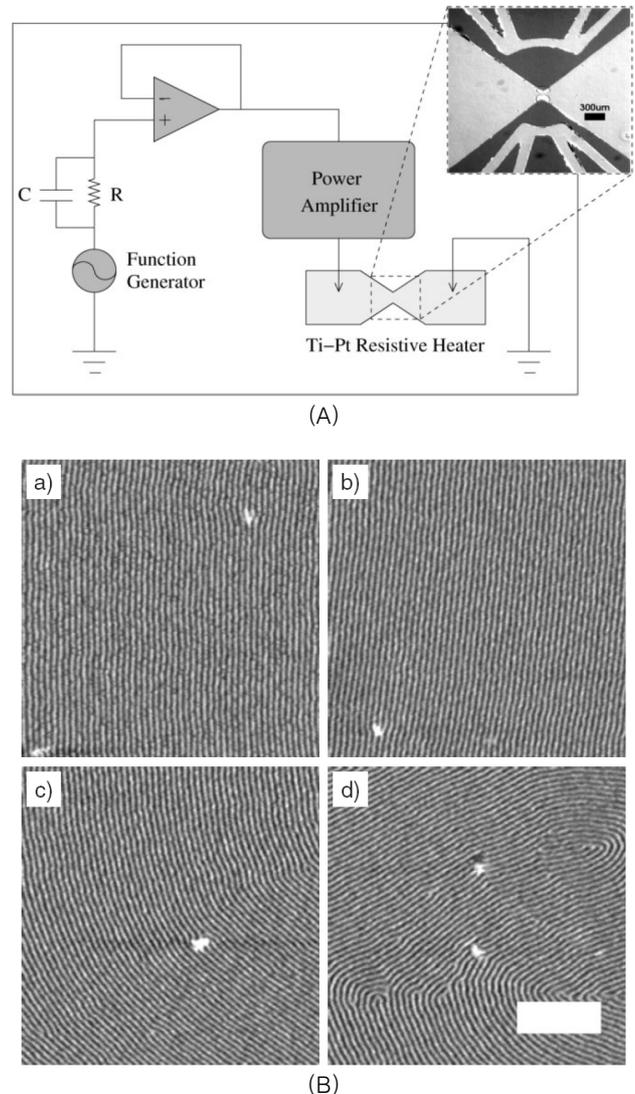


그림 9. Heating 장치의 구조(A)와 zone annealing 후 heater의 위치에 따른 구조 변화(B).⁴³

천히 진행되는 온도구배를 통하여 실린더구조의 블록공중합체 order를 제어하였다(그림 9(B)).⁴³ 미국 NIST에 있는 그룹에서는 cold zone annealing 방법을 도입하여 블록공중합체의 order-disorder transition 온도보다 낮은 온도에서 어닐링을 함으로써 배열 및 배향을 조절하였다.⁴⁴ 이 방법의 경우 실제 응용에서 요구되는 배열 정도 보다는 낮으나, graphoepitaxy나 chemical pattern과 결합하여 적용할 경우 thermal annealing을 통해서 완벽한 배열을 갖는 구조를 만들 수 있으리라 기대된다.

3.4 기타

블록공중합체 박막의 배향을 제어하기 위해서 블록공중합체의 특정 성분과 기판 간의 선택적 상호작용을 제거해야 한다. 이러한 상호작용으로 인하여 특정 성분이 기판 위에 선택적으로 위치하게 되고 그 결과 블록공중합체 박막은 외부의 작용이 없는 경우 항상 수평 배향만을 갖게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 중성층(neutral layer)을 만들어 블록공중합체의 자기조립을 제어할 수 있으며, 실제 Russell 그룹은 중성층으로 블록공중합체의 구성성분으로 이루어진 랜덤중합체를 만들고 말단에 OH 그룹을 붙임으로써 실리콘 기판과 반응하여 실리콘 기판 위에 중성층을 형성하도록 하였다.^{45,46} 그 결과 얇은 필름에서 수직배향을 갖는 블록공중합체 박막을 제조하였다. 최근에 같은 그룹에서 실리콘 기판뿐만 아니라 임의의 기판 위에서 같은 효과를 얻을 수 있는 방법을 발표하였다.⁴⁷ 이 경우 가교결합을 하는 중성층 웹(web)을 만들어 기판의 선택적 상호작용을 제거함으로써 다양한 기판 위에서 수직배향의 실린더구조를 형성할 수 있다.

이 외에도 블록공중합체에 금속염을 첨가하여 블록공중합체의 배향과 배열을 조절할 수 있다.^{48,49} 일반적으로 첨가된 염의 경우 전기화학적 특성을 부여하여 고체상상태의 리튬전지나 연료전지, 화학센서, 또는 플렉서블 기판 등에 이용되기도 한다. 블록공중합체에 첨가된 경우 금속염은 선택적으로 한쪽 블록과 결합하여 그 블록의 기판과의 선택적 결합을 제거함으로써 수직방향의 블록공중합체 배향을 얻을 수 있다(그림 10(A)). 특히 이 경우 *in-situ* GISAXS 실험을 통해서 용매속성 과정에서 높은 수준의 배열 정도를 갖는 구조가 형성됨을 알 수 있었다(그림 10(B)).⁴⁸ 이러한 구조를 얻기 위한 방법을 연구함으로써 기존에 볼 수 없었던 완벽한 배향과 배열을 갖는 블록공중합체의 구조를 만들 수 있다.

4. 요약 및 향후 전망

자기조립 거동을 통해서 형성되는 블록공중합체의 나노구조는 현재 나노기술이 요구하는 가장 이상적인 구조를 제공할 수 있기 때문에 많은 분야에서 응용가능성이 높다. 이러한 블록공중합체의 응용가능성을 실제 응용 단계로 발전시키기 위해서는 블록공중합체의 자기조립 거동을 제어할 수 있는 기술이 필요하며, 특히 나노구조의 위치나 배향을 제어하고 조절할 수 있어야 한다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 directed self-assembly의 도입은 필수적이며, 앞서 살펴본 듯이 최근에 많은 DSA 방법이 발표되었고, 그 결과 블록공중합체의 자기조립 거동을 통해서 얻어지는 나노구조의 배열과 배향을 크게 향상시킬 수 있었다. 하지만 블록공중합체의 장점을 최대한 이용하기 위해서는 아직까지 해결해야 몇가지 문제점들이 남아있다.

우선, DSA 거동에 대한 정확한 이해가 필요하다. 앞서 블록공중합체 나노구조의 배열과 배향을 조절하는 많은 방법들에 대해서 살펴보았지만 대부분의 공정이 간단하지는 않다. 따라서 DSA 거동에 대한 정확한 이해를 바탕으로 가장 시간 효율적인 방식, 그리고 높은 재현성(reproducibility) 및 넓은 공정 영역(processing window)을 갖는 방식으로 DSA를 나노제조 공정에 결합할 수 있도록 해야 한다. 또한, 앞서의 예에서 보았듯이 2개 또는 그 이상의 추진력이 동시에 작용할 때 더 높은 수준의 배열과 배향을 얻을 수 있기 때문에 각각의 거동에 대한 근본적인 이해가 요구된다.

DSA를 바탕으로 하는 나노제조 공정이 기존의 리소그래피 방식을 대체하기 위해서는 반드시 기존의 생산 공정을 어느 정도 공용할 수 있는 방식이어야 한다. 가령 용매속성법은 PS-*b*-PEO 블록공중합체의 배열과 배향을 조절하는데 있어 매우 뛰어난 결과를 보여주었지만, 생산가능한 용매속성 공정은 아직 반도체 생산공정에 적용할 수 없으며, 특히 필요한 용매가 매우 독성이어서 생산공정에 적용하기 어렵기 때문에 용매속성법을 실제 생산공정에 적용하는데 어려움이 많다.

블록공중합체는 패턴을 제조한 후에 반드시 블록공중합체의 구성 성분 중 하나를 제거할 수 있는 etch selectivity를 가질 수 있도록 설계되어야 한다. 패턴을 위한 물질로 PS-*b*-PMMA 블록공중합체가 갖는 최대 장점은 PS 필름은 그대로 놔두고, PMMA 블록을 손쉽게 제거할 수 있다는 점이다. 남아있는 PS 필름은 패턴을 정확하

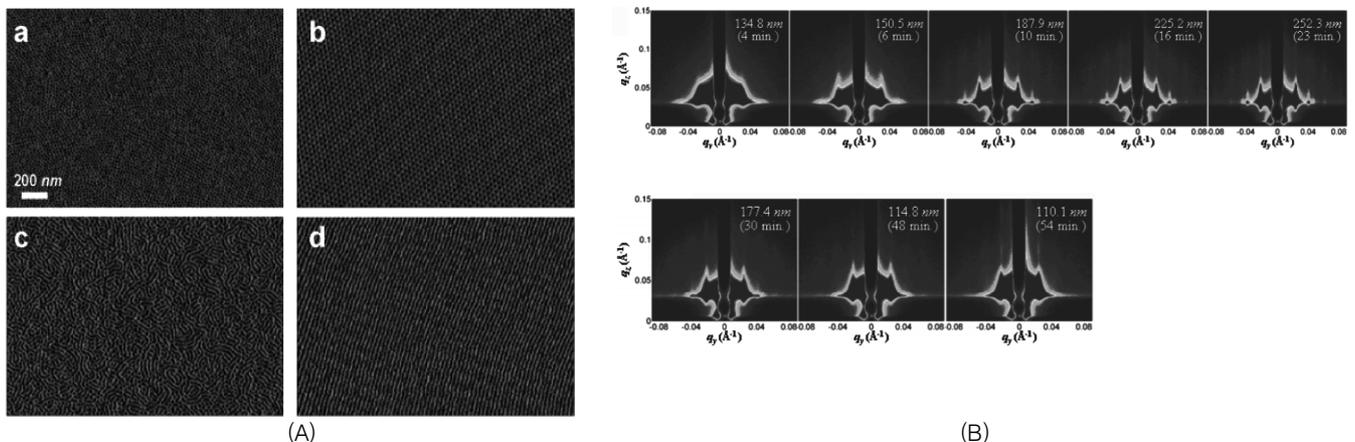


그림 10. (A) 금속염 첨가에 따른 블록공중합체 실린더 배향의 변화. (a)와 (b)는 KI가 첨가된 경우이고 (c)와 (d)는 첨가된 금속염이 없는 경우; (a)와 (c)는 어닐링 전, (b)와 (d)는 어닐링 후의 모습. (B) 금속염이 첨가된 블록공중합체의 용매속성 과정에서의 *in-situ* GISAXS 패턴의 변화.⁴⁸

게 전사할 수 있는 sacrificial mask로서 역할을 할 수 있으며, 따라서 DSA를 적용할 블록공중합체의 경우에도 이러한 특징을 갖고 있어야 한다. 한편, 금속을 포함한 블록공중합체의 경우 자연스럽게 etch selectivity를 가지면서 동시에 여러 가지 기능성을 부여할 수 있다. 최근에 합성기술의 발달로 금속을 포함한 블록공중합체에 대한 연구도 많이 이루어지고 있으나, 아직까지 이 시스템에 대해 완벽하게 배열이나 배향을 조절한 연구결과는 없다.

리소그래피 관점에서 블록공중합체의 자기조립 거동을 이용하기 위해서는 다양한 리소그래피 구조를 제작할 수 있어야 한다. 주기적이고 고립된 선뿐만 아니라 bend, T-junction, jog 등을 포함하는 패턴을 만들 수 있어야 하며, 이러한 개별적 패턴이 가능하다면 다음 단계에서는 이 모든 요소를 하나의 리소그래피 설계(layout)에 종합적으로 넣을 수 있어야 한다. 따라서 DSA를 통해서 얻어진 자기조립 패턴을 디바이스에 효율적으로 적용할 수 있는 방법이 개발되어야 한다. 이와 관련하여, 쉽지 않을 것으로 보이나 다양한 크기와 pitch를 갖는 구조를 하나의 공정에 만들 수 있는 능력도 요구되는 사항 중에 하나이다.

복잡한 3차원의 구조를 자기조립 거동에 의해서 구현하는 것도 최근에 DSA와 블록공중합체 리소그래피와 관련하여 주목받는 분야이다. 불일치의 조건을 갖는 화학패턴을 이용한 블록공중합체에서 bi-continuous, network 구조가 관찰되기는 하였으나, 다층(multi-layer) 디바이스에 대한 자기조립을 적용한 예는 아직까지 없으며, 집적화된 장치에 다층구조의 패턴을 동시에 만드는 것은 아직까지 개념 단계에 있다.

결론적으로 블록공중합체의 DSA 방법은 나노 스케일에서 패턴을 효율적으로 만들 수 있는 방법으로써, 자기조립 거동을 보이는 물질의 특성인 원자 수준에서의 제어를 바탕으로 리소그래피에서 얻을 수 있는 perfection, registration, 및 geometry를 반복할 수 있는 기술이다. 하지만 블록공중합체의 자기조립 거동이 궁극적으로 30 nm 이하의 공정에서 나노제작을 위한 대안으로서 최선의 선택이 되기 위해서는 물질과 자기조립에 대한 이해와 체계적인 제어가 요구된다.

참고문헌

1. G. M. Whitesides and B. Grzybowski, *Science*, **295**, 2418 (2002).
2. C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6725 (2003).
3. I. W. Hamley, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **42**, 1692 (2003).
4. C. J. Hawker and T. P. Russell, *MRS Bull.*, **30**, 952 (2005).
5. M. P. Stoykovich and P. F. Nealey, *Mater. Today*, **9**, 20 (2006).
6. X. M. Yang, *et al.*, *Macromolecules*, **33**, 9575 (2000).

7. R. R. Li, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1689 (2000).
8. M. Park, *et al.*, *Science*, **276**, 1401 (1997).
9. T. Thurn-Albrecht, *et al.*, *Macromolecules*, **33**, 3250 (2000).
10. W. A. Lopes and H. M. Jaeger, *Nature*, **414**, 735 (2001).
11. J. Y. Cheng, *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 1174 (2001).
12. K. Naito, *et al.*, *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 1949 (2002).
13. C. T. Black, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 409 (2001).
14. C. T. Black, *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.*, **25**, 622 (2004).
15. A. Urbas, *et al.*, *Adv. Mater.*, **12**, 812 (2000).
16. A. M. Urbas, *et al.*, *Adv. Mater.*, **14**, 1850 (2002).
17. D. H. Kim, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15381 (2006).
18. M. J. Dalby, *et al.*, *Biomaterials*, **23**, 2945 (2002).
19. V. Z. H. Chan, *et al.*, *Science*, **286**, 1716 (1999).
20. U. Jeong, *et al.*, *Adv. Mater.*, **16**, 533 (2004).
21. T. Xu, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 698 (2003).
22. S. Y. Yang, *et al.*, *Adv. Mater.*, **18**, 709 (2006).
23. M. Q. Li and C. K. Ober, *Mater. Today*, **9**, 30 (2006).
24. R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E.J. Kramer, *Adv. Mater.*, **13**, 1152 (2001).
25. S. G. Xiao, *et al.*, *Nanotechnology*, **16**, S324 (2005).
26. H.W. Li and W.T. S. Huck, *Nano Lett.*, **4**, 1633 (2004).
27. D. Sundrani, S. B. Darling, and S. J. Sibener, *Langmuir*, **20**, 5091 (2004).
28. D. Sundrani, S. B. Darling, and S. J. Sibener, *Nano Lett.*, **4**, 273 (2004).
29. R. Ruiz, *et al.*, *Adv. Mater.*, **19**, 2157 (2007).
30. V. P. Chuang, *et al.*, *Nano Lett.*, **6**, 2332 (2006).
31. S. O. Kim, *et al.*, *Nature*, **424**, 411 (2003).
32. E. W. Edwards, *et al.*, *Adv. Mater.*, **16**, 1315 (2004).
33. M. P. Stoykovich, *et al.*, *Science*, **308**, 1442 (2005).
34. M. P. Stoykovich, *et al.*, *ACS Nano*, **1**, 168 (2007).
35. K. Amundson, *et al.*, *Macromolecules*, **27**, 6559 (1994).
36. K. Schmidt, *et al.*, *Nat. Mater.*, **7**, 142 (2008).
37. S. H. Kim, *et al.*, *Adv. Mater.*, **16**, 226 (2004).
38. T. H. Kim, *et al.*, *Adv. Mater.*, **20**, 522 (2008).
39. D. E. Angelescu, *et al.*, *Adv. Mater.*, **17**, 1878 (2005).
40. J. Vedrine, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 143110 (2007).
41. J. Bodycomb, *et al.*, *Macromolecules*, **32**, 2075 (1999).
42. T. Hashimoto, *et al.*, *Macromolecules*, **32**, 952 (1999).
43. D. E. Angelescu, *et al.*, *Adv. Mater.*, **19**, 2687 (2007).
44. B. C. Berry, *et al.*, *Nano Lett.*, **7**, 2789 (2007).
45. P. Mansky, *et al.*, *Science*, **275**, 1458 (1997).
46. E. Huang, *et al.*, *Macromolecules*, **31**, 7641 (1998).
47. D. Y. Ryu, *et al.*, *Science*, **308**, 236 (2005).
48. S. H. Kim, *et al.*, *Macromolecules*, **39**, 8473 (2006).
49. J. He, *et al.*, *Adv. Mater.*, **19**, 4370 (2007).