

블록공중합체를 이용한 나노패턴의 기술동향

안형주 · 이용훈 · 류두열 · 방준하

1. 서론

블록공중합체는 서로 다른 성질의 고분자가 공유결합에 의해 연결된 형태로서 블록공중합체를 구성하는 블록간의 조성(ϕ)과 사슬의 길이(N), 상호인력계수(Flory-Huggins parameter: χ)에 따라서 라멜라(lamella), 실린더(cylinder), 구(sphere)와 같은 기본적 구조부터 자이로이드(gyroid)나 HPL구조와 같은 복잡한 3차원 구조의 다양한 나노구조체 형성이 가능하며 이렇게 만들어진 나노 구조체들은 5~100 nm 크기까지 조절이 가능하다. 또한, "Living Polymerization" 기술이 등장하면서 다양한 성분비와 사슬 길이를 갖는 블록공중합체를 제조하는 것이 다소 손쉽게 가능해지면서 블록공중합체의 자기조직 특성을 이용한 나노 구조체가 더욱 주목받게 되었다.

블록공중합체의 자기조직 성질은 여러 분야의 연구자들에 의하여 실험과 이론적으로 많은 연구가 이루어졌다. 특히, 박막에서의 나노구조체 패턴은 반도체 분야와 같은 부분에서 포토리소그래피 공정

에서 응용이 가능하기 때문에 특히 주목을 받아왔다. 최근 반도체 공정에서 가장 큰 도전 과제는 비용 절감과 함께 큰 실용성을 가지면서 집적도를 높일 수 있는 공정을 개발하는 것이다. 현재 이용되고 있는 반도체 공정 중 Top-down 방식의 포토리소그래피 공정은 최적화와 기존 기술의 응용 면에서 많은 장점을 지니고 있다. 하지만, 빛의 분산 효과(optical diffraction)와 광원의 파장이라는 기술의 근본적인 한계 때문에 30 nm 크기 이하의 포토리소그래피 공정이 불가능하다는 한계점이 존재한다. 상기 언급한 문제점들을 극복하기 위하여 최근 Bottom-up 방식의 포토리소그래피 공정들이 주목받고 있는데, 특히 블록공중합체의 자기조직 성질을 이용한 나노패턴을 이용한 공정이 가장 큰 관심을 받고 있다.¹⁻⁸

나노패턴의 잠재적 실용 가능성을 실현하기 위해서는 박막에서 블록공중합체의 거동을 이해할 필요가 있다. 초기 많은 연구자들의 과학적, 기술적 쟁점은 박막에서 블록공중합체 나노구조체의 배향과 정렬도를 얼마나 잘 조절하여 균일한 패턴을 완성시킬 수 있는지가 쟁



안형주
2007 연세대학교 화학공학과(학사)
2007~ 연세대학교 화공생명공학과 박사과정
현재



류두열
1996 경북대학교 고분자공학과(학사)
1999 POSTECH 화학공학과(석사)
2003 POSTECH 화학공학과(박사)
2003 POSTECH 전자컴퓨터공학부 (Post-Doc.)
2003~ University of Massachusetts-Amherst (Post-Doc.)
2005~ 연세대학교 화공생명공학과 부교수
현재



이용훈
2009 연세대학교 화학과(학사)
2009~ 연세대학교 화공생명공학과 석사과정
현재



방준하
1999 서울대학교 화학공학과(학사)
2004 Univ. of Minnesota 화학공학과(박사)
2004~ Univ. of California, Santa Barbara (Post-Doc.)
2006~ 고려대학교 화공생명공학과 조교수
현재

Recent Technology Trends of Block Copolymer Nano Patterns

연세대학교 화공생명공학과(Hyungju Ahn, Yong Hoon Lee, and Du Yeol Ryu, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Sungsan-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea)

e-mail: dyryu@yonsei.ac.kr

고려대학교 화공생명공학과(Joona Bang, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea University of Science, Anam-dong 5-ga, Seongbuk-gu, Seoul 136-713, Korea) e-mail: Joona@korea.ac.kr

점이었다. 블록공중합체의 벌크에서는 앞서 언급한 블록의 조성비나 상호인력계수에 의하여 상거동이 설명되었지만, 박막에서의 상거동은 이외에도 블록공중합체와 기판 및 표면과의 상호인력이 고려되어야 하며 나노구조체간의 주기와 두께의 상관관계도 고려되어야 한다. 대부분의 경우, 기판 또는 표면에서의 경계면과 블록공중합체의 한 성분사이에 선택적인 상호인력이 작용하여 기판에 평행한 형태의 나노패턴이 형성된다. 따라서, 경계면에서의 상호인력을 조절할 경우 특정한 방향으로 균일하게 배향된 나노패턴을 완성할 수 있으며, 유사한 연구가 현재에도 많은 연구자들에 의해서 이루어지고 있다.⁹⁻¹²

지난 5년간 블록공중합체를 이용한 많은 기술공정이 연구되면서 그 결과 상업적 응용화를 앞두고 있다. 특히, 최근 IBM에서는 “기존의 회로공정에 획기적인 자기조립 나노기술을 적용할 것”이라고 발표하였다.¹³ 이는 블록공중합체(PS-*b*-PMMA)를 이용한 나노패턴 기판을 바탕으로 반도체 공정에 이용 가능한 공기절연체를 제조한다는 것이다. 이는 블록공중합체 나노패턴의 상업적 응용의 첫 번째 사례이지만, 이는 앞으로 블록공중합체 나노패턴이 수많은 분야에서 응용이 가능한 것을 시사하고 있다. 따라서, 본 특집에서는 현재까지 알려진 블록공중합체 나노패턴에 대한 연구동향을 살펴보고 블록공중합체 나노패턴의 응용과 전망에 대해서 검토해 보고자 한다.

2. 표면개질(Surface Modification)에 의한 나노패턴 제조

기판 위에 박막상태로 존재하는 블록공중합체는 유리전이온도 이상이 되면 고분자 사슬은 유동성을 가지게 되고 블록공중합체와 기판의 계면 및 표면인력에 의한 자유에너지를 최소화하기 위하여 자기조립에 의해서 형성된 나노구조체(특히 라멜라 혹은 실린더 형)들은 기판 위에서 특정한 패턴을 가지고 배열되게 된다. 이때, 한쪽 블록이 기판에 선택적인 상호작용을 가지게 될 경우 기판에 평행한 나노구조체의 배향이 일어난다. 하지만, 기판과 블록공중합체의 표면인력을 조절함에 따라서 기판에 평행한 배향부터 수직인 배향까지 조절이 가능하게 된다. 따라서, 표면개질을 이용하여 표면인력을 조절하면 박막에서의 나노구조체들의 균일한 패턴을 만드는 것이 가능해진다. 본 장에서는 현재 연구되고 있는 대표적인 표면개질 방법에 대하여 고찰해 보고자 한다.

2.1 랜덤 공중합체를 이용한 표면개질

박막에서의 표면인력을 조절하기 위하여 가장 많이 이용되고 있는 방법은 랜덤공중합체(PS-*r*-PMMA)를 이용하여 표면개질한 후 블록공중합체와 기판사이의 상호인력을 조절하는 방법이다. Russell 그룹과 Hawker 그룹은 말단에 히드록실기(-OH)가 붙어 있는 HO-PS-*r*-PMMA를 합성하여 이를 실리콘의 산화층과 결합하여 “랜덤공중합체 브러쉬”를 이용한 블록공중합체 패턴 제조방법을 제시하였다.^{12,14} 이 연구에서 PS-*r*-PMMA의 S과 MMA의 조성을 바꿔가며 두 블록간의 상호인력을 측정된 결과 랜덤공중합체를 구성하는 S/MMA의 성분비가 58/42일 때 개질된 표면은 “중성화”가 되는 것을 증명하였고¹⁴ 중성화된 표면에서는 PS와 PMMA 두 블록간의 기판과의 상호인력이 균형을 이루어 라멜라 혹은 실린더 형 나노구조체의 수직의 배향이 일어나게 된다.^{15,16} 앞에서 언급한 기판에 수직으로 배향된 PMMA 실린더 나노구조체 패턴은 **그림 1**과 같은 과정을 통해 만들어지게 된다. 하지만, 랜덤공중합체 브러쉬에 의한 표면개질 방법은 많은 시간이 걸리는 단점이 있다. 이와 같은 방식은 히드록실기가 사슬에 존재하는 랜덤공중합체를 실리콘 기판의 산화층에 화학적으로 결합시키는 방법이지만 다소의 단점을 가지고 있다. 첫째로, 산화층과 같은 특정 표면에만 적용 가능하다는 것이다. 산화층을 가지지 않는 다른 기질의 표면을 개질하기 위해서는 기판에 산화층을 증착시키는 추가적인 과정이 필요하다. 두 번째로 이러한 과정의 표면개질 단계는 하루이상 72시간까지의 느린 과정이 필요로 한다. 이러한 문제점들을 극복하기 위해 랜덤공중합체에 가교결합이 가능한 기능기를 도입함으로써 쉽고 빠른 표면개질 방법을 제시할 수 있었다.¹⁷

Russell 그룹(Ryu 등)은 온도조절을 통해 가교결합 가능한 그룹인 BCB(benzocyclobutene)가 도입된 **그림 2(a)**를 PS-*r*-PMMA 랜덤공중합체를 이용하여 가교결합된 박막 필름을 제조하였으며 표면인력을 효율적으로 조절할 수 있었다.¹⁷ 이렇게 조절된 인력에 따라서 250 °C에서 3~5분간 열처리 후 가교결합된 “랜덤공중합체 기판” 위에서 PS-*b*-PMMA의 나노패턴이 수직 배향이 가능하게 되었다. 기존의 “랜덤공중합체 브러쉬”를 이용하는 방법과 비교하면 이 방법은 획기적인 장점을 지니고 있다. 우선 기판의 표면과 특정한 화학적 반응 여부에 의존하지 않고 표면개질이 가능하며, 표면개질을 하는데 매우 짧은 시간이 요구된다는 점이다. 그 결과 Al, Si₃N₄, Kapton, PET 등과 같은 다양한 종류의 기판에서 표면개질이 가능함을 제시하였다. 유사한 접근법으로서 BCB를 대체할 수 있는 다른 기능기를 가진 물질

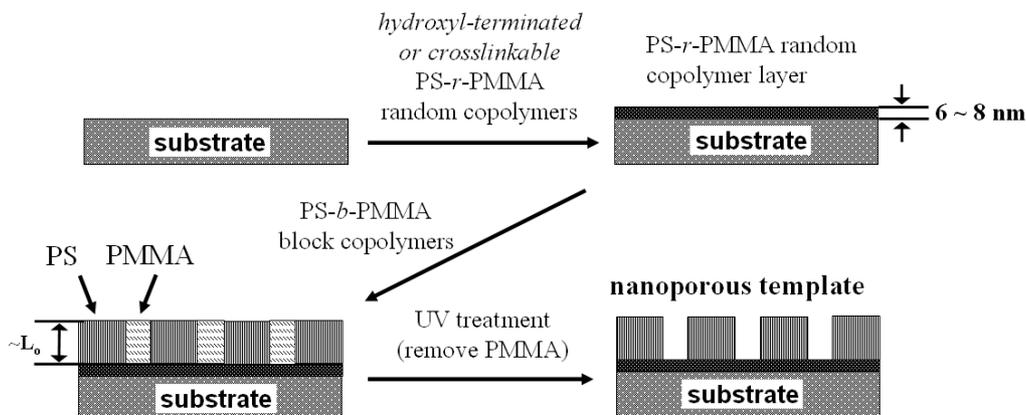


그림 1. PS-*b*-PMMA 블록공중합체 박막을 이용한 나노 기공 기판 제조 방법.¹⁵

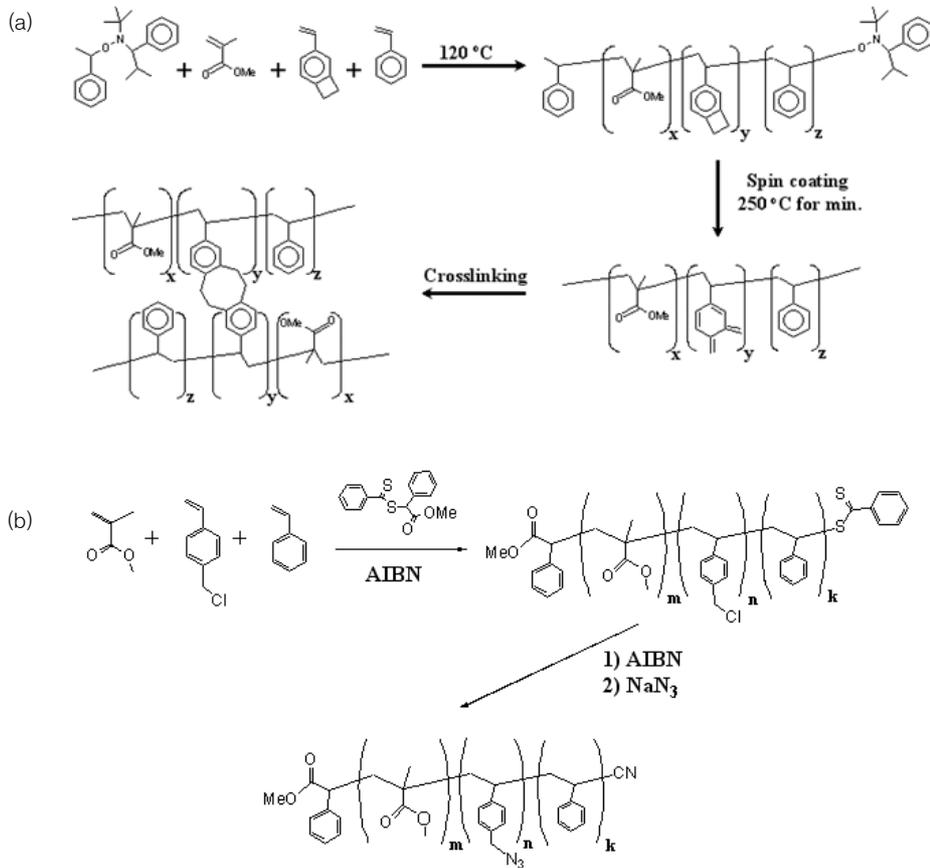


그림 2. (a) 열적 가교 결합이 가능한 BCB 기능기, (b) 열/광 가교 결합이 가능한 azid 기능을 포함한 PS-*b*-PMMA 블록공중합체의 합성과정.^{17,18}

들이 잇달아 소개되었다. 예를 들면, 아자이드(azide) 그룹 **그림 2(b)** 이 열이나 자외선에 의해 가교결합이 가능하며 BCB 그룹과 비교했을 때 그 효율이 비슷하다는 것이다.¹⁸ 여기서, 더 중요한 점은 BCB 그룹과는 다르게 상업적으로 이용 가능한 단량체로부터 아자이드 그룹을 쉽게 만들 수 있다는 것이다. 또한, 앞서 언급한 바와 같이 아자이드 그룹의 자외선에 의한 가교결합 특성을 이용하면 블록공중합체 나노구조체들의 광가교에 의한 나노패턴을 가능하게 한다.

2.2 표면 거칠기를 이용한 표면개질

앞서 소개한 랜덤공중합체에 의한 표면개질 방법과 달리 기판표면의 거칠기를 이용한 나노박막 패턴의 배향에 관한 연구가 소개되었다. Mayes 그룹과¹⁹ Sivaniyah 그룹은²⁰ 거친 기판 위에서 PS-*b*-PMMA 블록공중합체 박막에서 형성되는 라멜라 나노구조체의 배향에 대한 연구를 진행하였다. 표면의 거칠기는 $q_s R$ ($q_s \equiv 2\pi/\lambda_s$)로 표현된다. 여기서, R 은 표면에 대해 수직방향으로의 거칠기를 의미하고 λ_s 는 표면에서의 수평방향으로의 거칠 주기를 나타낸다. 표면 거칠 $q_s R$ 이 증가함에 따라 표면에 수평방향으로 배향된 라멜라 나노구조체들이 구조적 변형(bending deformations of lamellar)이 일어나 라멜라 나노구조체의 평행 배열에 대한 자유 에너지는 증가하게 된다. 따라서, 임계 표면 거칠기($q_s R_{c,true}$) 이상에서는 라멜라 나노구조체의 기판에 대한 평행 배향은 불안정한 상태가 되고 나노구조체들의 수직 배향된 패턴이 에너지 측면에서 더욱 안정한 형태가 됨에 따라서 기판 표면에 대해서 수직 배향된 패턴을 얻을 수 있다.

라멜라 나노구조체의 수직 배향뿐 아니라 실린더 나노구조체의 수

직 배향에 대한 연구도 최근 발표되어졌다. Russell 그룹(Park 등)은 주기적 거친 표면을 가지고 있는 사파이어 기판에 실린더 나노구조체를 가지는 블록공중합체(PS-*b*-PEO)를 이용하여 넓은 영역에서 균일한 정렬도를 가지고 있는 수직 배향된 나노 다공패턴 제조방법에 대한 결과를 제시하였다.²¹ 상업적으로 이용 가능한 단결정 실리콘 웨이퍼나 사파이어 기판을 결정면에 대하여 절단을 하게 되면 불안정한 표면이 형성되게 된다. 이때, 이 기판을 1,300~1,500 °C의 높은 온도에서 하루 정도 열처리한 뒤 불안정한 절단면에서 재배열이 일어나 톱날 모양(saw-tooth)의 패턴은 다양한 크기로 전체 기판에 무작위로 배치되고 표면에 거칠기를 제공한다. 이렇게 형성된 기판 위에 PS-*b*-PEO를 스핀코팅한 후 솔벤트 어닐링 방법을 이용하면 넓은 범위의 높은 정렬도를 가지는 수직 배향의 나노 다공패턴을 얻을 수 있다. **그림 3**은 앞서 설명한 열처리된 사파이어 기판 위의 높은 정렬도의 수직배향을 가지는 블록공중합체의 나노기공 기판을 만드는 방법이다.

2.3 화학적 패턴을 이용한 표면개질

블록공중합체 나노구조체의 패턴을 조절하는 또 다른 대안은 화학적으로 표면에 1차적인 패턴을 새기는 것이다. 이 방법에 대하여 이론과 실험이 광범위하게 연구된 결과, 블록과 무늬 사이에 강한 표면상호작용이 일어나고 화학적 패턴과 블록공중합체의 패턴 크기가 유사할 때 ($L_S \sim L_D$) 블록공중합체의 패턴은 화학적으로 개질된 표면 패턴에 따른다는 것이 소개되었다. 따라서, 원하는 나노구조체 패턴을 얻기 위해서는 블록공중합체의 주기와 표면 패턴 주기가 서로 균형이

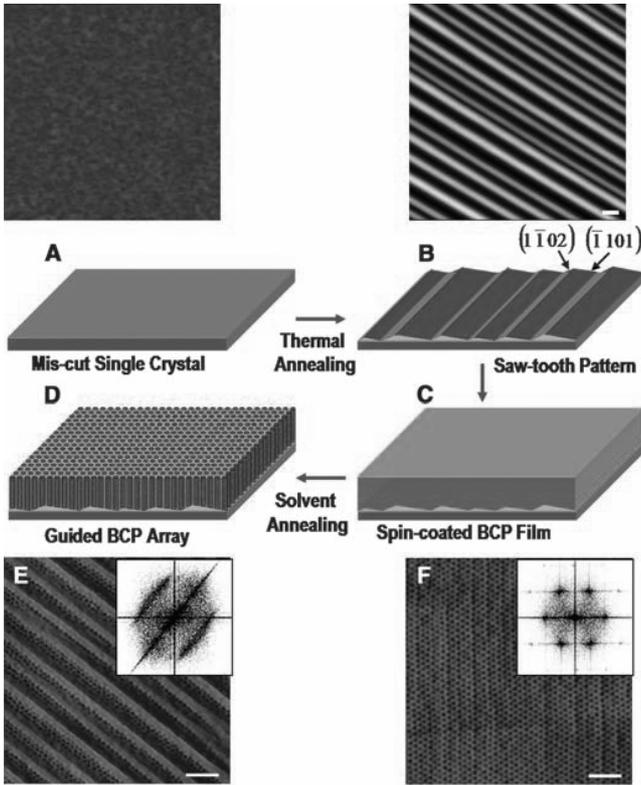


그림 3. 사파이어 기판의 tow-tooth 표면 성질을 이용하여 만들어진 대면적 블록공중합체 패턴.²¹

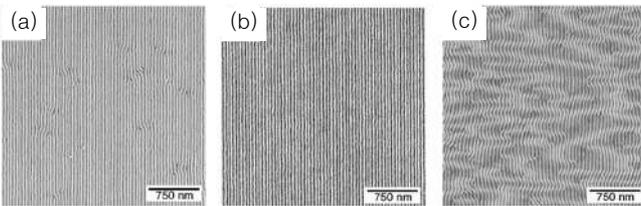


그림 4. 화학적으로 개질된 기판 위에 형성된 PS-*b*-PMMA 블록공중합체 lamellar 구조의 패턴 크기에 따른 SEM 이미지. (a) 45 nm, (b) 47.5 nm, (c) 52.5 nm.²⁴

맞아야 이러한 기준을 만족하지 박막 패턴에 결점들이 생긴다.^{22,23}

Nealey 그룹은 이 개념을 발전시켜 EUV-IL을 이용한 리소그래피 기술을 이용하여 화학적으로 개질된 기판의 패턴을 제조하였다.²⁴⁻²⁸ 이러한 기판을 제조하기 위해서는 다음과 같은 대략적인 과정을 거친다. 첫째, 자기 결합 단층(self-assembled monolayers) 또는 히드록실기가 끝에 붙여진 고분자 브러쉬를 이용하여 실리콘 기판의 표면을 개질한다.^{24,27} 둘째, 포토레지스트로 코팅한 후 이어서 EUV-IL을 이용하여 포토레지스트 위에 기판에 패턴을 새긴다. 결과적으로 X-ray에 노출된 표면은 극성 또는 친수성을 띠고 노출되지 않은 부분은 비극성 또는 소수성인 성질을 갖게 된다. 이후에 남은 포토레지스트를 제거하면 화학적으로 표면개질된 기판의 패턴을 얻을 수 있다. 이렇게 만들어진 기판 위에 블록공중합체를 스핀코팅 후 승온하면 기판의 패턴과 일치하는 블록공중합체의 나노구조체 패턴을 얻을 수 있다. 이때, 기판과 블록공중합체의 패턴 주기값의 차이가 5% 이하(그림 4(b))이면 무결점으로 넓은 범위에서 수직배향된 라멜라 나노구조체를 얻을 수 있다.²⁴ 하지만, 만약 이러한 주기의 차이가 클 경우

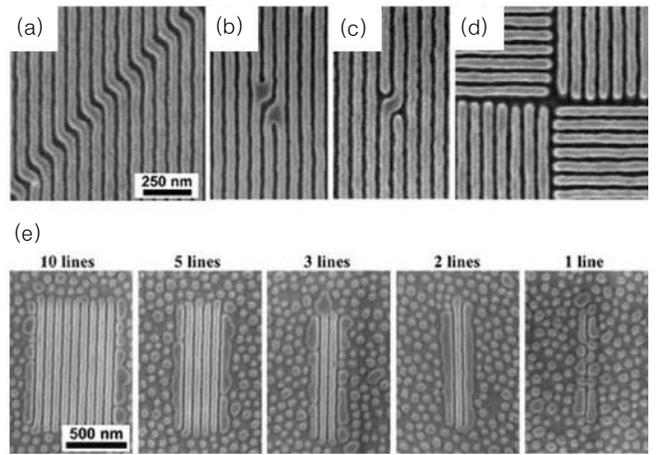


그림 5. 화학적으로 개질된 기판 위에 형성된 PS-*b*-PMMA 블록공중합체 실린더 구조의 다양한 SEM 이미지.²⁸ (a) 골목된 배열, (b) 고립된 PMMA 배열, (c) 고립된 PS 배열, (d) T-junction 배열, (e) 고립된 세그먼트 배열.²⁸

그림 4(a)와 그림 4(c)에서 보는 바와 같이 결점들이 관찰되었다.²⁴ 또한, 화학적으로 표면개질된 기판에 실린더 구조를 가지는 블록공중합체(PS-*b*-PMMA)의 패턴에 대해서 소개되었다. 이때, 화학적 패턴 부분과 각 블록 사이에 선택적인 상호인력(wettability)에 기인하여 블록공중합체의 실린더 나노구조체는 줄무늬를 따라 높은 정렬도를 가지고 기판에 평행하게 배향되었다. 그 예를 그림 5에서 볼 수 있다.²⁸

3. 솔벤트 어닐링(Annealing) 이용한 블록공중합체 패턴 제조

이전까지 블록공중합체 패턴 제조방법중 주로 표면개질 방법에 대해서 연구되어 왔던 반면에, 다른 한편에서는 다양한 방법으로 블록공중합체의 배열을 조절하는 연구가 이루어 졌다. 이때, 가장 간단한 접근 방법으로 제시된 방법은 솔벤트 어닐링을 통해 박막에서의 블록공중합체 사슬의 이동성을 증가시키는 것이다. 일반적인 어닐링(thermal annealing) 방법에서는 유리전이온도 이상온도에서 고분자 사슬에 이동성을 부여하는 반면, 솔벤트 어닐링 방법은 포화된 용매 기체를 이용하여 고분자사슬에 유연성과 이동성을 부여하는 것이다. 이때 용매는 보통 두 블록에 대해 높은 상용성을 가지는 공용매를 사용하며 어닐링 과정은 주로 상온에서 이루어진다. 포화된 용매 분위기 하에서 블록공중합체 박막은 크게 부풀어 오르고 무질서 상으로 변하게 된다. 이때 대부분의 경우, 블록공중합체 박막은 빠른 용매 증발 과정을 거치된다. 용매가 증발하는 동안 표면에서 증발건조가 일어나기 시작하고 표면에 수직인 방향에 대하여 용매의 농도 구배가 형성된다. 용매의 증발건조 과정이 진행됨에 따라 박막의 윗부분에서부터 나노구조체들의 정렬이 시작되고 이러한 나노구조체들 정렬은 점차적으로 박막의 아래 부분까지 전달되어 일어난다.

특히, 솔벤트 어닐링 방법에 있어서 용매 증발속도 혹은 post-evaporation 어닐링과 같은 방법을 이용해 여러 종류의 박막 패턴을 얻을 수 있음이 제시되었다.^{29,30} 예를 들면, PS-*b*-PB-*b*-PS(SBS)의 삼중블록공중합체의 경우 실린더 나노구조체의 형성은 용매 증발 속도에 따라 수직방향의 배향이 이루어진다. 이러한 솔벤트 어닐링 기

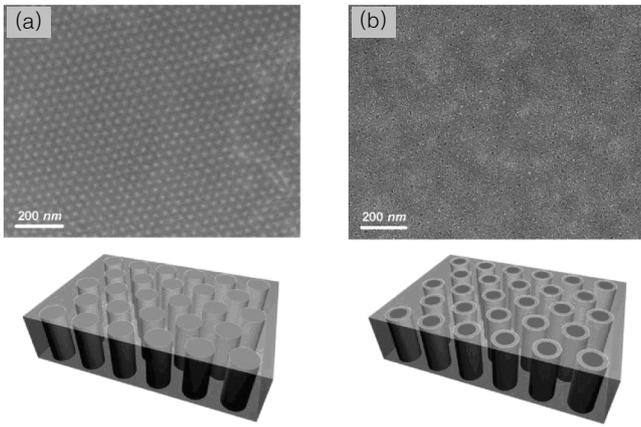


그림 6. PS-*b*-PMMA-*b*-PEO 블록공중합체 패턴의 TEM 이미지와 모식도. (a) 수직배향된 블록공중합체의 패턴, (b) UV로 제거된 후의 나노기공구조.³⁴

술을 이용해 블록공중합체 박막의 다양한 구조적 패턴을 결정하는 가변적인 요소로는 블록의 용해성, 용매 증발속도, 상대습도 그리고 필름의 두께 등이 있다. 이에 대한 예로 실린더형 나노구조체를 가지는 PS-*b*-P2VP-*b*-PtBMA의 삼중 블록공중합체를 이용하여 용매 선택성에 따른 블록공중합체 박막에서의 나노 패턴에 대한 연구가 진행되었다.³¹

솔벤트 어닐링으로 높은 균일도를 가진 나노패턴에 대한 연구는 PEO를 기반으로 한 블록공중합체를 이용하여 주로 연구되어 왔다. 실린더 나노구조체를 갖는 PS-*b*-PEO를 이용한 연구 결과에 따르면 솔벤트 어닐링에 의하여 형성된 블록공중합체 박막은 실린더 나노구조체들이 기판에 수직으로 결집되어 배향되어 있으며 그 크기가 수 마이크로(5×5 μm) 이상의 넓은 범위에서의 패턴이 형성됨이 보고되었다.^{32,33} 이는 열적 어닐링 방법을 이용하여 만들어진 PS-*b*-PMMA 박막의 균일한 패턴 크기가 일반적으로 200~300 nm인 것에 비하면 매우 주목할 만한 일이며, PS-*b*-PEO가 저장매체의 나노기술 응용에 있어 큰 이점을 갖는다는 것을 의미한다. 하지만, PEO 블록의 제거가 쉽지 않다는 점은 이러한 응용에 있어서 큰 제약이 된다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 새로운 블록공중합체(PS-*b*-PMMA-*b*-PEO)가 제시되었다.³⁴ 조성의 미세한 조절을 통하여 PEO와 PMMA 블록이 실린더나 구조체를 형성할 수 있게 하였고, 이를 이용하여 높은 정렬도를 지니는 나노기공 패턴을 완성하였다. 이때, 나노기공 구조는 **그림 6**의 그림에서 보는 바와 같이 PMMA 중간 블록을 UV로 제거하여 만들 수 있었다. **그림 6(b)**는 PEO/PMMA를 자외선을 이용하여 제거시킨 블록공중합체 나노기공 패턴을 SEM으로 관찰한 이미지이다.

PEO를 기반으로 한 공중합체 솔벤트 어닐링 조건이 최적화 조건은 밝혀졌지만 높은 정렬도를 가지는 측면 배향에 대한 메커니즘의 이해가 부족하였다. 습도와 염의 농도라는 두 가지 가변요소를 조절함으로써, 가능한 두 가지 메커니즘이 제시되었다.^{33,35} 첫 번째 메커니즘은 PEO 블록과 다른 블록 사이의 상호 인력 계수(χ)의 강화 효과이다.³³ 포화된 벤젠 증기하에서 박막을 어닐링한 후 습기가 많은 대기에 노출시키면, 위 표면은 용매의 증발로 인하여 냉각된다. 이때, 박막 외부에 존재하던 수분은 표면에서 응축되며 친수성을 가지는 PEO 블록을 부풀게 한다. 용매에 의하여 상호인력계수와 고분자 사슬의 이

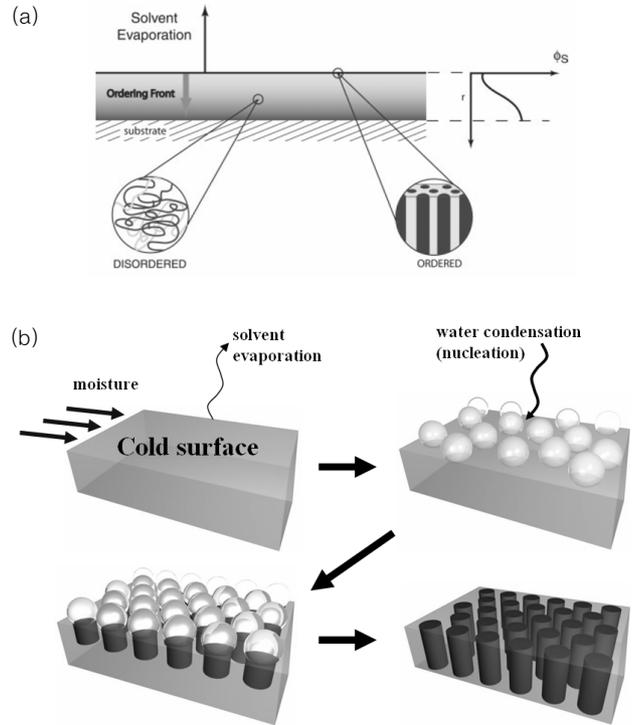


그림 7. (a) 용매 증발, (b) 물 응집에 의한 블록공중합체 박막의 패턴 형성 메커니즘.^{33,35}

동성이 증가하게 되고 그 결과 높은 정렬도를 가진 배향이 일어나게 된다. 같은 방식으로 PEO 블록에 염(salt)을 첨가함으로써 상호인력 계수를 증가시키면, 박막을 수분에 노출시키지 않아도 유사한 결과를 얻을 수 있다. 이러한 과정은 **그림 7(a)**에서 설명되어 있다. 두 번째 메커니즘은 박막 표면 위 잘 정렬된 육각 배열의 형성에 습도가 중요한 역할을 한다는 사실이 기초된다.³⁵ 이 메커니즘은 **그림 7(b)**에서처럼 용매 증발 과정 동안 냉각된 표면 위 물방울의 응축에 의해 정렬되는 breath figure 현상으로 생각할 수 있다. PS-*b*-PEO 박막의 경우 친수성을 띠는 PEO 블록에서 물이 응축되며 이 매우 작은 물방울이 비균질 결정핵 생성을 일어나게 한다. PEO 블록의 물방울들은 점점 커지게 된다. 이렇게 응축된 물방울들은 표면에서의 매우 잘 정렬된 육각형의 배열을 가능케 한다. 표면의 정렬된 배열은 기판으로서의 역할을 할 수 있으며 용매가 증발됨에 따라 나노구조체의 배향은 박막 배부까지 진행된다.

4. 소프트 그라포에피택시(Graphoepitaxy) 방법에 의한 나노패턴 제조

소프트 그라포에피택시 기술은 박막의 표면 위 윤곽 구조(surface relief structures)를 도입함으로써 블록공중합체 나노구조체 패턴의 정렬을 조절하는 유용한 방법이다. 이 기술을 이용한 전형적인 패턴 크기는 블록공중합체 나노구조체 주기의 2~3배 정도에서부터 수 마이크로 크기까지 가능하다. 정렬 메커니즘의 기본은 표면 기질에 각 블록의 상호인력(wettability)과 주기의 균형성(commensurability) 조건으로 이해될 수 있다.

Kramer 그룹은 화학적 식각 기술과 포토리소그래피 기술을 이용하여

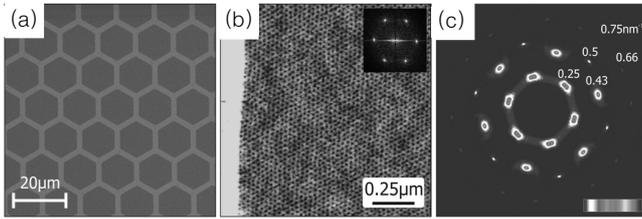


그림 8. 그래포에피택시 방법에 의해 만들어진 (a) 육각 우물 형태의 기판, (b) 구형 블록공중합체 박막의 AFM 이미지, 및 (c) GISAXS의 2D 이미지.³⁷

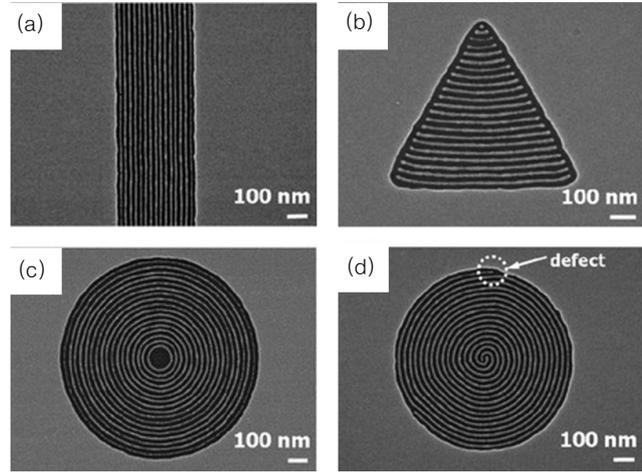


그림 9. 그래포에피택시 위에 형성된 PS-*b*-P2VP 블록공중합체의 다양한 패턴; (a) 직사각형, (b) 삼각형, (c) 원형, (d) 나선형 구조.³⁸

패턴된 기판을 제조하였다. 만들어진 기판은 마루와 골이 반복적으로 연속적인 긴 채널을 가지며, 블록공중합체(PS-*b*-P2VP) 구(sphere)형 나노 구조체 단일층의 높은 측면 정렬도를 일으키는데 있어서 마루 사이의 넓이와 골의 깊이가 중요한 역할을 한다는 것을 밝혀내었다.³⁶ 최근에 GISAXS 기술을 이용하여 넓은 면적에서 블록공중합체 박막에서의 단결정 배열의 구조를 조사하였다.³⁷ 블록공중합체 나노 구조체인 구의 단일 층이 12 μm 넓이를 갖는 그래포에피택시 기술에 의해 형성된 육각형의 우물패턴 위에 배열될 경우, **그림 8(a)**와 **그림 8(b)**에서 보여지는 것처럼 대칭 육각형을 갖는 2차원 단결정 구조가 나타남을 확인하였다. 또한, **그림 8(c)**는 GISAXS로 수 밀리미터의 면적을 갖는 시편을 측정할 것으로 단결정 패턴과 유사한 이미지를 보여준다.³⁷

또한, 상기 개념을 적용하여 P2VP 실린더 나노구조체를 가지는 블록공중합체(PS-*b*-P2VP)를 이용하여 금속 나노와이어를 정렬시키는 기술이 보고되었다. 먼저 기판에 새겨진 2차원 패턴 내 P2VP 실린더를 정렬시키고 P2VP 블록에 다양한 금속 이온을 첨가한 후 플라즈마 처리로 유기 물질을 제거한 결과 정렬된 금속 나노와이어를 다양한 형태로 만들 수 있었다(**그림 9**).³⁸ 또한, 평행한 벽면 사이에 라멜라 나노구조의 블록공중합체 패턴 및 배향에 대한 많은 연구가 진행되었다. 이 시스템에서 블록과 벽 사이의 선택적인 상호작용이 라멜라 나노구조체의 배향을 결정하며 벽면 사이의 간격과 고분자 나노구조체의 주기 사이의 관계가 도메인 크기에 영향을 끼침이 밝혀졌다. 이러한 결과를 기반으로 Nealey 그룹은 라멜라형 블록공중합체(PS-*b*-PMMA) 나노패턴을 제조하는 새로운 그래포에피택시 기술을 제시하였다. **그림 10(a)**와 같이 패턴이 형성된 기판에서 바닥 부분은 두 블록에 대하여 중립적

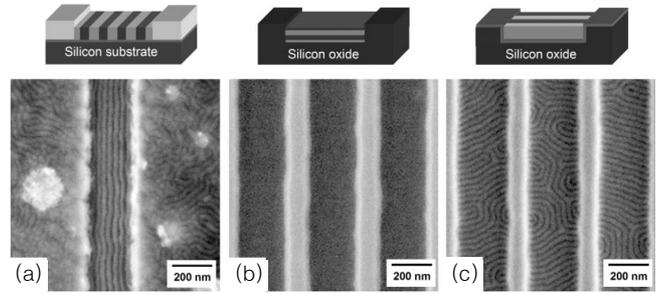


그림 10. 그래포에피택시를 이용하여 만들어진 패턴된 기판 위의 라멜라 구조를 가지는 PS-*b*-PMMA 블록공중합체의 표면 인력에 따른 배향.³⁹ (a) 바닥 부분은 두 블록에 대하여 중립적인 인력을 가지고 벽면은 한쪽 블록에 대하여 선택적인 인력을 가질 경우, (b) 양쪽벽면과 바닥이 모두 PMMA에 선택적인 인력을 가질 경우, (c) 양쪽벽면과 바닥이 모두 두 블록에 대하여 중립적인 인력을 가지는 경우.³⁹

인 인력을 가지고 벽면은 한쪽 블록에 대하여 선택적인 인력을 가질 경우 블록공중합체 나노구조는 수직 배향이 유도됨을 보여준다. **그림 10(b)**의 경우 한쪽 블록에 대해 선택적인 인력을 갖는 경우 라멜라 나노구조는 표면에 대해 평행하게 패턴배향이 형성되며, 기질표면과 sidewalls 둘 다에서의 두 블록에 대해 중립적인 인력을 가질 때는 **그림 10(c)**와 같이 바닥과 sidewalls에 수직하게 라멜라가 배향된다.³⁹

5. 기타 대안 방법에 의한 블록공중합체 나노패턴 제조

블록공중합체를 높은 정렬도로 배향하려는 기타의 대안적인 여러 가지 방법들이 많은 연구진들에 의해서 연구되었다. 그중 한 가지 방법은 전단응력(shear flow field)을 이용하는 것이다. 구, 실린더, 라멜라와 같은 블록공중합체의 나노구조체에 대한 전단력(shear) 반응성에 따른 블록공중합체 나노 패턴의 정렬도와 배향은 전단력(shear)의 상태조건(주기, 일정한 전단력, 전단 속도, 변형도)이 잘 확립되느냐에 따라 좌우된다.⁴⁰ 박막에서 PEP 실린더와 구형 나노구조체를 가지는 블록공중합체(PS-*b*-PEP)를 정렬시키기 위해서, 블록공중합체 박막에 전체적으로 shear stress를 균일하게 적용시키기 위해서 가교 결합된 PDMS 패드 또는 끈적이는 PDMS 오일을 이용한 연구결과의 내용이 주목된다. 이 경우 PEP 실린더의 단일층들은 PEP 실린더가 shear 방향으로 평행하게 정렬되며 **그림 11**에서 보는 바와 같이 높은 정렬도를 가진 나노패턴의 완성이 가능하다.⁴¹ 이 방법은 공정이 간단하고 넓은 부분에 적용 가능하다는 장점으로 산업적 응용 측면에서 주목받고 있다. 하나의 새로운 방법으로 “zone-casting” 기술을 이용하여 라멜라를 형성하는 블록공중합체(PBA-*b*-PAN)를 정렬시키는 방법이 제시되었다.⁴² Zone-casting 방법은 노즐에서 용액이 분사되고 용매가 증발되는 과정에서 블록공중합체의 상분리가 일어난다. 이때, 형성된 라멜라는 casting 방향에 대해서 수직으로 배향된다. 이는 약 3 cm×5 cm의 전 부분에 걸쳐 수직 배향된 라멜라는 높은 정렬도를 가지는 것으로 확인되었다.

Hawker, Kramer, 그리고 Fredrickson 공동 연구 그룹은 초분자 물질에서의 상호작용과 블록공중합체의 자기조립 특성을 결합한 블록공중합체 혼합물의 박막 구조에서 수직 배향성이 우수한 사각 배열의 실린더형 나노구조체를 성공하였다.⁴³ **그림 12(a)**와 같은 두 개의 블록

공중합체를 합성하고 두 개의 블록공중합체를 이용하여 혼합물을 만들었다. 이때 각각의 PS 블록에 존재하는 4-hydroxystyrene 그룹과 4-vinylpyridine 그룹은 강한 2차 결합인 수소결합을 형성하게 된다. 이때 수소 결합은 형성된 실린더 구조에 구조적 안정성을 부여하고 PMMA 그룹은 식각 과정의 편의성을 제공하며, 또한 PEO 그룹은 고분자 사슬의 높은 이동성을 부여하여 넓은 범위에서의 높은 정렬도를 유도한다. 이 두 개의 블록공중합체 혼합물은 박막에서 솔벤트 어닐링 과정 후에 **그림 12(b)**와 **그림 12(c)**에서 보는 바와 같이 PEO와 PMMA 실린더 나노 구조체가 잘 정렬된 사각형 배열로 이루어진다. 또한, 최근 Kim 그룹(POSTECH)은 AFM 팁을 이용하여 블록공중합체로 구성된 고분자 표면에 물리적 접촉을 통하여 나노패턴을 제조하였다. 압력가소성 특징을 지니는 블록공중합체(PS-*b*-PnPMA)는 압력에 의한 질서-무질서 전이현상을 가지는데 AFM 팁에 의해서 가해지는 기계적 압력에 박막 표면에 상온에서 패턴을 제작이 가능

하며, 이렇게 제작된 패턴은 열처리와 팁에 의한 패턴 형성으로 박막 전체에 패턴의 쓰고/지움에 손쉽게 가능하다는 획기적 장점을 제시하였다(**그림 13**).⁴⁴

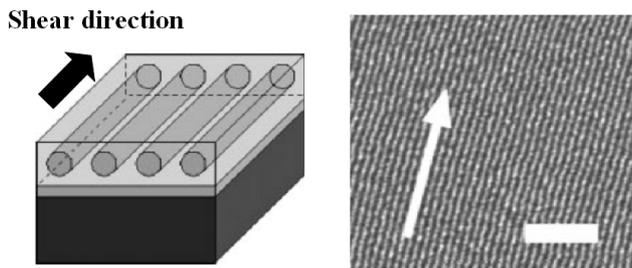


그림 11. 박막 위 실린더 구조의 shear 방향에 따른 배향.⁴¹

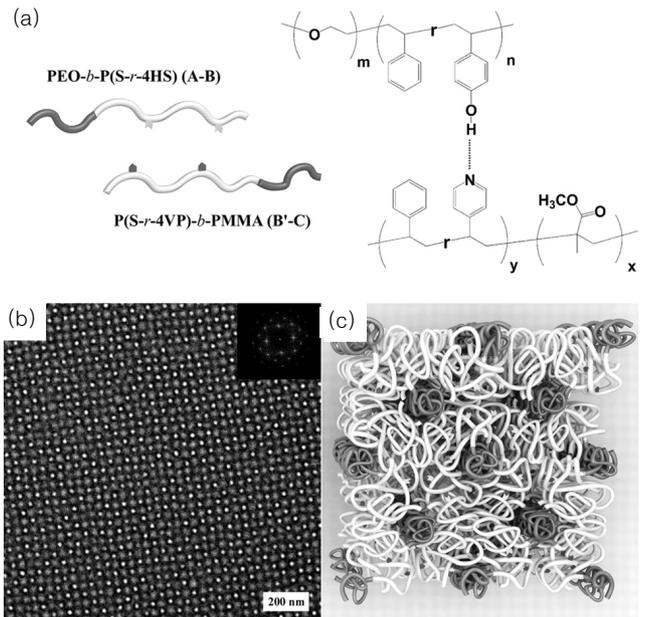


그림 12. (a) 두 개의 블록공중합체 혼합 시 형성되는 수소결합 모식도 및 (b) 박막 위에서의 격자구조 패턴의 SEM 이미지, (c) 박막에서 고분자 사슬의 모식도.⁴³

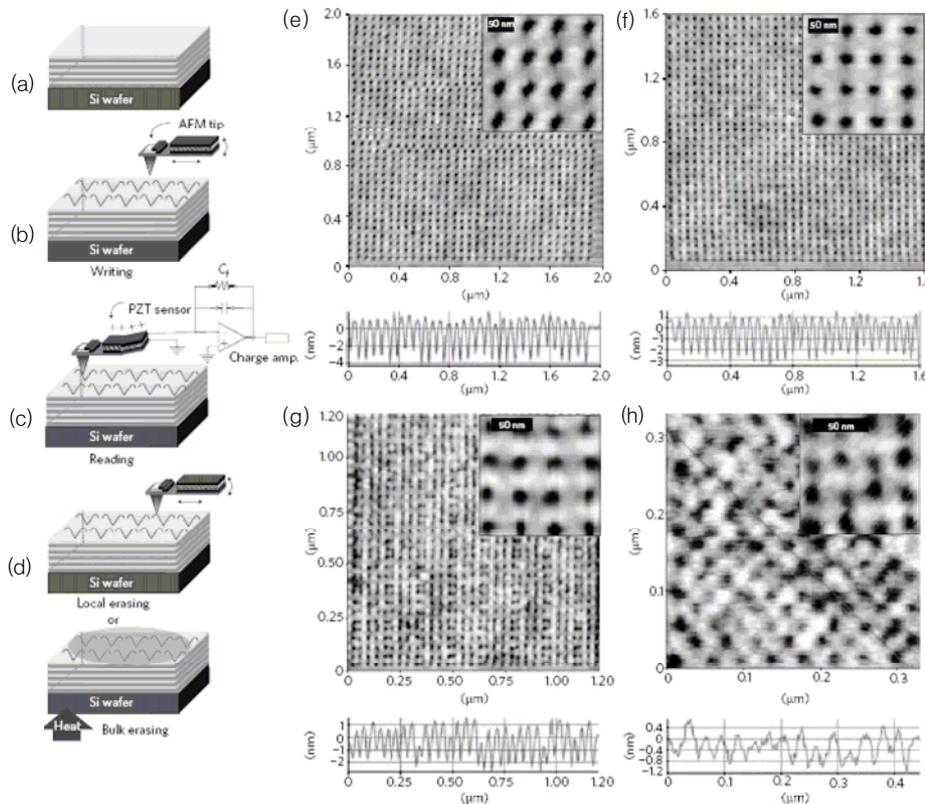


그림 13. AFM 팁을 이용한 PS-*b*-PnPMA 블록공중합체 박막의 패턴 제작 과정 및 AFM 이미지.⁴⁴ (a) Pt로 코팅된 Si wafer 위의 PS-*b*-PnPMA, (b) AFM 팁을 이용한 표면의 나노패턴, (c) Piezoelectric 센서를 이용한 reading, (d) 부분적 열처리를 통한 나노패턴의 삭제, (e) High-aspect-ratio (AR5-NCHR, Nanosensors) 팁을 이용한 패턴구조, (f) Tilted high-aspect-ratio (AR5T-NCHR, Nanosensors) 팁을 이용한 패턴구조, (g) Super-sharpened silicon (SSS-NCH, Nanosensors) 팁을 이용한 패턴구조.⁴⁴

6. 블록공중합체 박막 패턴의 응용

블록공중합체 박막 패턴의 응용 분야에서 가장 관심을 받고 있는 분야는 리소그래피 공정이라고 할 수 있다. 이는 블록공중합체 리소그래피 공정이 기존에 이용되고 있는 전자빔 리소그래피 공정보다 비용 절감 측면에서 우수하고, 광학 특성을 이용하는 리소그래피 공정으로 만들 수 없는 수십 나노 크기의 패턴이 제조도 가능하기 때문이라고 고려된다. 또한, 대량 생산과 공정의 간결화는 다른 기관 제조 기술에 비해 블록공중합체 리소그래피 공정이 더욱 관심을 받는 이유이다. 또한, 원하는 패턴 위치에 선택적인 물질들을 증착시킴으로써 나노점이나 나노선 소재의 제작 또는 기존 나노 패턴 안에 기능성 소재를 채우거나 나노 패턴의 전사에도 이용될 수 있다.

6.1 나노입자의 선택적 증착 및 나노 점·선소재의 제작

블록공중합체(PS-*b*-PMMA) 박막에 표면 처리된 Au 나노입자를 PS 블록에 선택적으로 위치시키거나, 다양한 종류의 금속(Au, Ag, In, Pb, Sn, Bi)을 한쪽 블록에 위치시키기 위해 metal source 증발법도 이용되었으며 **그림 14**와 같은 결과를 보여준다.^{45,46} Au, Ag, 입자

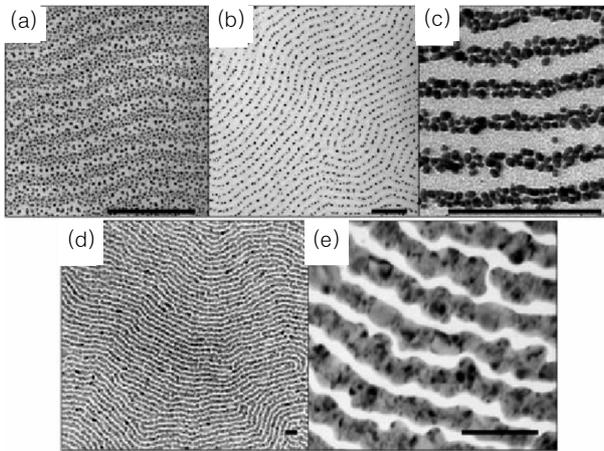


그림 14. 다양한 금속 기체에 의해 증착된 블록공중합체 박막 위의 금속 입자들의 분산형태.⁴⁶ (a) Au 나노입자의 분산구조, (b) 열처리 후의 나노입자의 분산구조, (c) 반복된 deposition과 열처리후의 나노입자의 분산구조, (d) 전체적 이미지, (e) 연속적인 형태의 Ag 분산구조.⁴⁶

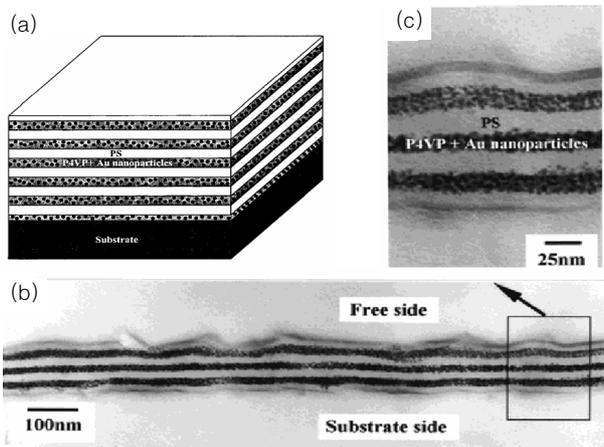


그림 15. PS층과 P4VP/Au 입자 층이 반복적으로 적층된 형태의 PS-*b*-P4VP 박막.⁴⁷ (a) 모식도, (b) 수직단면의 TEM 이미지, (c) 고배율로 확대된 TEM 이미지.

는 PS-*b*-PMMA 박막에서 PS 블록 쪽으로 확산되어 위치하게 되고, PS-*b*-P2VP 박막에서는 P2VP 블록에 위치하며, 반대로 In, Pb, Sn, Bi 나노 입자들은 PS-*b*-PMMA 박막에서 PMMA 블록 쪽으로 확산되어 위치함을 보였다. 블록공중합체 나노 패턴은 무기 나노입자를 합성하는 나노 반응기로도 사용되었다. 금속염을 포함하는 블록공중합체가 자기조립을 하게 되고 이때에 금속염은 환원제에 의하여 환원된다. Sohn 그룹에서는 이러한 무기 나노입자의 *in-situ* coding을 블록공중합체(PS-*b*-P4VP) 박막에 처음으로 도입하였으며 이러한 결과는 **그림 15**와 같다.⁴⁷ Au 전구체인 HAuCl₄는 P4VP와 복합체를 형성하여 5 nm 크기의 나노입자들이 NaBH₄와의 환원반응에 의해 P4VP 영역에 위치한다. Lia 그룹에서는 PEO 실린더 나노구조체를 형성하는 블록공중합체(PEO-*b*-PMA(Az))에 Ag⁺를 도핑시키고 이를 광화학적 치환을 통해 균일한 크기의 Ag 나노점을 형성시켰다.⁴⁸ Wiesner 연구진은 블록공중합체(PI-*b*-PEO)를 이용하여 나노입자의 크기를 조절함으로써 나노튜브, hexapod 등 여러 혼합 구조형 나노구조체를 형성할 수 있음을 보였다.^{49,50}

최근에는 silica dot과 나노선을 제조하는 매우 효과적인 방법이 제시되었는데, **그림 16**에서와 같이 솔벤트 어닐링 법을 이용하여 수직 또는 수평 배향된 실린더 나노구조체의 PS-*b*-P4VP 박막을 제조하고, P4VP에 친화력이 있는 용매로 추가적인 솔벤트 어닐링을 진행함으로써 표면 재구성을 통하여 P4VP 영역에 나노 기공을 형성하였다. 이후, PDMS 층을 나노기공 패턴을 가진 블록공중합체 박막에 도입시켜서 모세관현상에 의하여 기공쪽으로 PDMS를 확산시킨 후, 산소 플라즈마를 통해 PDMS를 silicon oxide로 변화시킬 수 있다.⁵¹

6.2 블록공중합체 나노패턴의 상업적 응용

최근 블록공중합체를 이용한 자성 입자의 고집적, 균일배열 응용 분야에 대하여 자전기 또는 자성체 데이터 저장장치로서 응용이 주목되고 있다. 특히 반도체 장비에서의 응용 중 관심받는 분야는 플래시 메모리 트랜지스터의 플로팅 게이트이다. 플로팅 게이트는 경계(threshold) 전압 범위에서 가역적으로 이동이 가능하며 이러한 점은 정보 저장 능력을 의미한다고 볼 수 있다. 이와 같은 장치를 만들기 위해서는 전하가 source나 drain 전극으로 흐르는 것을 막기 위해 플로팅 게이트가 두꺼운 산화층 사이에 위치해야 한다. 나노구조의 플로팅 게이트를 이용할 경우 작은 전압으로 작동이 가능하며 동시에 연속 플로팅 게

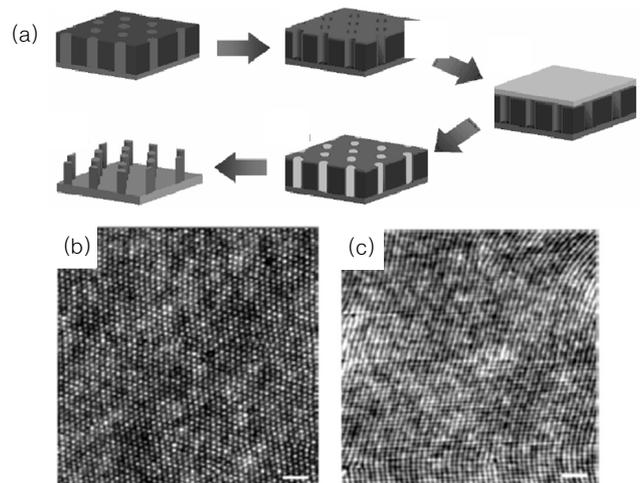


그림 16. (a) PS-*b*-P4VP 블록공중합체 실린더 패턴을 이용한 실리콘 점/선 구조의 제작 과정 및 SFM 이미지.⁵¹

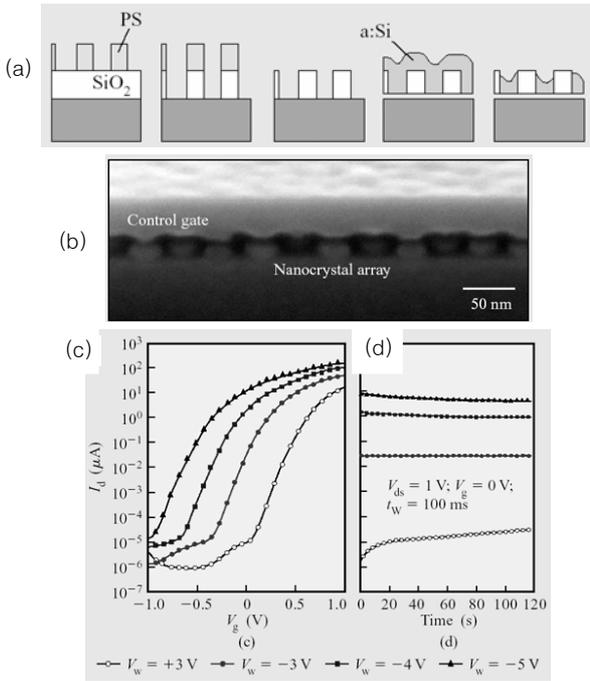


그림 17. 블록공중합체 패턴을 이용하여 만들어진 실리콘 나노크리스탈 플래쉬 메모리의 모식도 및 성능.³ (a) 모식도, (b) 실리콘 나노크리스탈 게이트 구조의 SEM 이미지, (c) 실리콘 나노크리스탈 FET의 I-V 곡선, (d) 실리콘 나노크리스탈 FET의 I-time 곡선.

이트(continuous floating-gate)보다 높은 반복적인 읽기/쓰기의 재현성을 가지게 된다. 하지만, 나노구조 플로팅 게이트의 실질적인 적용에 있어서 플로팅 게이트의 크기와 위치 그리고 입자 밀도의 균일성을 정확하게 조절하는 것이 요구되고 제조시 공정이 간단해야 한다. 이러한 예로 블록공중합체 나노 패턴을 실리콘 산화층에 전사한 후 비결정의 실리콘을 축적시킨 후 (그림 17),^{52,53} 만들어진 메모리 장치는 앞서 언급한 바와 같이 3~5 V의 낮은 작동 전압에서 구동되며 10⁹번 만큼 쓰고 지울 수 있는 높은 재현성을 보여주었다.

또한, 블록공중합체 나노 패턴을 이용하여 나노기공을 갖는 기공 막을 만들 수가 있으며, 그 크기는 특정 분자의 여과, 분류, 분별에 이용될 수 있다. Kim 그룹은 다양한 종류의 바이러스를 분리하기 위해서 나노기공 막막 필름을 이용하였으며 기존의 블록공중합체(PS-*b*-PMMA)에 PMMA 단일 고분자를 섞어서 기공의 직경을 손쉽게 조절하였다(그림 18). 이때, 선택적으로 PMMA만 제거한 결과 직경이 15 nm인 나노기공들을 정렬된 나노기공 패턴을 만들었다. 이 경우 다층 나노기공 막은 용액에 들어있는 HRV14 바이러스를 완전히 제거할 수 있는 성능을 나타내었다.⁵⁴

7. 결론

지금까지 블록공중합체 나노 패턴의 배향 및 정렬도를 조절하기 위한 연구 동향과 그 응용성에 대하여 고찰해 보았다. 여기서, 분명한 것은 블록공중합체를 이용한 나노패턴은 기능성 나노구조체를 제조하는데 있어서 매우 유용한 수단이라는 것이다. 앞에서 설명한 바와 같이 블록공중합체의 나노패턴은 반도체, 전자분야에서의 응용 가능성뿐만 아니라 금속 정렬을 통한 나노기술 응용, 다공성 막을 이용한 바이

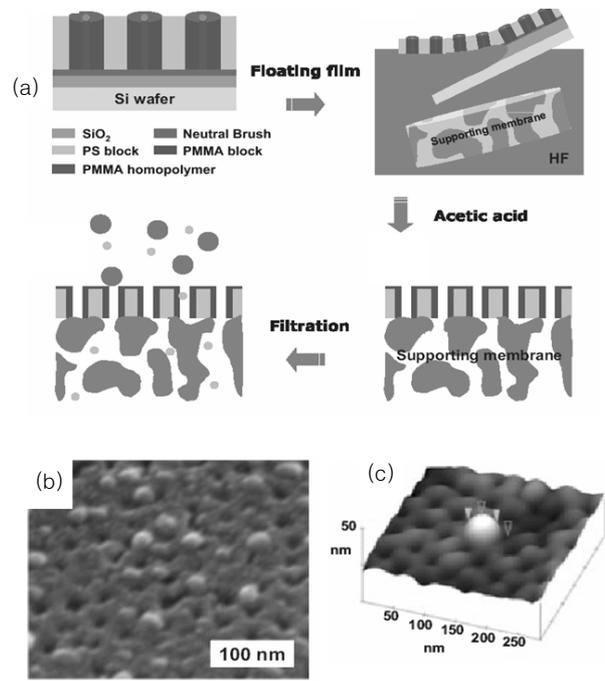


그림 18. (a) 블록공중합체 박막 패턴을 이용한 다공성 멤브레인의 제작과정 및 (b), (c) 다공성 멤브레인을 이용하여 걸러진 HRV14 바이러스의 SFM 이미지.⁵⁴

오 기술 분야까지 여러 분야에서의 응용이 가능하다. 특히, 블록공중합체 나노패턴은 반도체 공정에서의 응용성이 크게 기대되고 있다. 다만, 실제 제품으로 응용되기 위해서는 공정 측면의 연구가 동시에 이루어지는 것이 필요하다. 그 중에서도 패턴의 균일성 및 대면적 응용성과 같은 부분이 중요한 요소라고 할 수 있다. 이러한 단점을 극복한다면 값싸고 간단한 공정이라는 장점을 통해서 높은 집적도의 반도체 장치를 제조가 가능할 뿐만 아니라, 고감도 바이오 센서나 고기능 다공 막과 같은 여러 가지 산업적인 분야로의 즉각적인 응용가능성이 더욱 넓어질 것으로 기대한다.

참고문헌

1. C. J. Hawker and T. P. Russell, *MRS. Bull.*, **30**, 952 (2005).
2. M. J. Fasolka and A. M. Mayes, *Ann. Rev. Mater. Res.*, **31**, 323 (2001).
3. C. T. Black, R. Ruiz, G. Breyta, J. Y. Cheng, M. E. Colburn, K. W. Guarini, H. C. Kim, and Y. Zhang, *IBM J. Res. Dev.*, **51**, 605 (2007).
4. J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, and E. L. Thomas, *Adv. Mater.*, **18**, 2505 (2006).
5. J. K. Kim, J. I. Lee, and D. H. Lee, *Macromol. Res.*, **16**, 267 (2008).
6. M. P. Stoykovich and P. F. Nealey, *Mater. Today*, **9**, 20 (2006).
7. C. T. Black, *ACS Nano*, **1**, 147 (2007).
8. C. T. Black, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 464 (2007).
9. S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 1852 (1989).

10. G. Coulon, T. P. Russell, V. R. Deline, and P. F. Green, *Macromolecules*, **22**, 2581 (1989).
11. T. P. Russell, G. Coulon, V. R. Deline, and D. C. Miller, *Macromolecules*, **22**, 4600 (1989).
12. E. Huang, P. Mansky, T. P. Russell, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, C. J. Hawker, and J. Mays, *Macromolecules*, **33**, 80 (2000).
13. 'IBM Brings Nature to Computer Chip Manufacturing', *Am. Ceram. Soc. Bull.*, May 3 (2007).
14. P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, and C. Hawker, *Science*, **275**, 1458 (1997).
15. K. W. Guarini, C. T. Black, and S. H. I. Yeung, *Adv. Mater.*, **14**, 1290 (2002).
16. T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **12**, 787 (2000).
17. D. Y. Ryu, K. Shin, E. Drockenmuller, C. J. Hawker, and T. P. Russell, *Science*, **308**, 236 (2005).
18. J. Bang, J. Bae, P. Lowenhielm, C. Spiessberger, S. A. Given-Beck, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Adv. Mater.*, **19**, 4552 (2007).
19. M. J. Fasolka, D. J. Harris, A. M. Mayes, M. Yoon, and S. G. J. Mochrie, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3018 (1997).
20. E. Sivaniah, Y. Hayashi, S. Matsubara, S. Kiyono, T. Hashimoto, K. Fukunaga, E. J. Kramer, and T. Mates, *Macromolecules*, **38**, 1837 (2005).
21. S. Park, D. H. Lee, J. Xu, B. Kim, S. H. Hong, U. Jeong, T. Xu, and T. P. Russell, *Science*, **323**, 1030 (2009).
22. Q. Wang, Q. Yan, P. F. Nealey, and J. J. De Pablo, *Macromolecules*, **33**, 4512 (2000).
23. Q. Wang, P. F. Nealey, and J. J. de Pablo, *Macromolecules*, **36**, 1731 (2003).
24. S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Nature*, **424**, 411 (2003).
25. M. P. Stoykovich, M. Mueller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Science*, **308**, 1442 (2005).
26. Y.-H. La, E. W. Edwards, S.-M. Park, and P. F. Nealey, *Nano Lett.*, **5**, 1379 (2005).
27. E. W. Edwards, M. F. Montague, H. H. Solak, C. J. Hawker, and P. F. Nealey, *Adv. Mater.*, **16**, 1315 (2004).
28. M. P. Stoykovich, H. Kang, K. C. Daoulas, G. Liu, C.-C. Liu, J. J. de Pablo, M. Mueller, and P. F. Nealey, *ACS Nano*, **1**, 168 (2007).
29. G. Kim and M. Libera, *Macromolecules*, **31**, 2670 (1998).
30. G. Kim and M. Libera, *Macromolecules*, **31**, 2569 (1998).
31. S. Ludwigs, A. Boeker, A. Voronov, N. Rehse, R. Magerle, and G. Krausch, *Nat. Mater.*, **2**, 744 (2003).
32. S. H. Kim, M. J. Misner, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **16**, 2119 (2004).
33. S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **16**, 226 (2004).
34. J. Bang, S. H. Kim, E. Drockenmuller, M. J. Misner, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7622 (2006).
35. J. Bang, B. J. Kim, G. E. Stein, T. P. Russell, X. Li, J. Wang, E. J. Kramer, and C. J. Hawker, *Macromolecules*, **40**, 7019 (2007).
36. R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, *Adv. Mater.*, **13**, 1152 (2001).
37. G. E. Stein, E. J. Kramer, X. Li, and J. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 086101/1 (2007).
38. J. Chai and J. M. Buriak, *ACS Nano*, **2**, 489 (2008).
39. S.-M. Park, M. P. Stoykovich, R. Ruiz, Y. Zhang, C. T. Black, and P. F. Nealey, *Adv. Mater.*, **19**, 607 (2007).
40. K. A. Koppi, M. Tirrell, and F. S. Bates, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1449 (1993).
41. D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, P. Deshpande, S. Y. Chou, R. A. Register, and P. M. Chaikin, *Adv. Mater.*, **16**, 1736 (2004).
42. C. B. Tang, A. Tracz, M. Kruk, R. Zhang, D. M. Smilgies, K. Matyjaszewski, and T. Kowalewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6918 (2005).
43. C. B. Tang, E. M. Lennon, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, and C. J. Hawker, *Science*, **322**, 42 (2008).
44. A. Jo, W. Joo, W. Jin, H. Nam, and J. K. Kim, *Nature Nanotech.*, **4**, 727 (2009).
45. R. W. Zehner, W. A. Lopes, T. L. Morkved, H. Jaeger, and L. R. Sita, *Langmuir*, **14**, 241 (1998).
46. W. A. Lopes and H. M. Jaeger, *Nature*, **414**, 735 (2001).
47. B. H. Sohn and B. H. Seo, *Chem. Mater.*, **13**, 175 (2001).
48. J. Z. Li, K. Kamata, and T. Iyoda, *Thin Solid Films*, **516**, 2577 (2008).
49. S. Watanabe, R. Fujiwara, M. Hada, Y. Okazaki, and T. Iyoda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1120 (2007).
50. S. C. Warren, F. J. Disalvo, and U. Wiesner, *Nat. Mater.*, **6**, 248 (2007).
51. S. Park, B. Kim, J.-Y. Wang, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **20**, 681 (2008).
52. C. T. Black, K. W. Guarini, R. Ruiz, E. M. Sikorski, I. V. Babich, R. L. Sandstrom, and Y. Zhng, Eds., *IEEE International Electron Devices Meeting Technical Digest*, 163 (2007).
53. C. T. Black and K. W. Guarini, US Patent 7045851 (2006).
54. S. Y. Yang, I. Ryu, H. Y. Kim, J. K. Kim, S. K. Jang, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **18**, 709 (2006).
55. J. Bang, U. Jeong, D. Y. Ryu, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Adv. Mater.*, **21**, 1 (2009).