

블록 공중합체의 동역학적 흐름 제어를 통한 다형성 나노 구조물의 제작

Polymorphic Nanopatterns of Block Copolymers via Manipulated Kinetic Flow

박성준 | Sungjune Park

Department of Polymer-Nano Science and Technology, Chonbuk National University,
567 Baekje-daero, Deokjin-gu, Jeonju-si, Jeollabuk-do 54896, Korea
E-mail: s.park@jbnu.ac.kr

1. 서론

소재의 표면에 규칙적인 나노 구조물을 제작 및 배열하는 기술은 소재의 젖음성(wettability),^{1,2} 광학 특성³ 및 접착력^{4,5} 등이 극대화된 기능성 표면을 제작하기 위한 유용한 기술로 주목 받고 있다. 현재까지 반도체 공정에 기반을 둔 광리소그래피(photolithography) 기술을 통해, 미세한 스케일의 나노 패턴이 주로 제작되어 왔으나, 광원 및 해상도의 제한, 고비용의 장비 그리고 다단계 공정과 같은 한계를 가진다. 이로 인해, 분자들간의 자가 조립(molecular self-assembly)에 기반을 둔 나노 구조체 제어 및 배향 기술들이 활발히 연구되고 있다.

블록 공중합체는 화학적으로 구별되는 서로 다른 모노머 블록들이 공유결합을 통해 연결된 것으로, 자가 조립을 통해 수십~수백 nm 급의 구(sphere), 실린더(cylinder), 라멜라(lamellae) 그리고 자이로이드(gyroid)와 같은 다양한 미세상으로 구분되며, 이는 구성 성분간의 부피 비율, 분자량 그리고 Flory-Huggins interaction parameter(χ , 상호인력계수)에 의해 조절된다.⁶⁻⁹ 또한, 블록 공중합체가 수십~수백 nm 급의 박막을 형성하였을 경우에는, 블록 공중합체와 기판 사이의 표면 에너지와 블록 공중합체의 두께에서 기인하는 더 복잡하고 다양한 나노 구조물 제작이 가능하다고 보고되었다.^{10,11}

블록 공중합체의 자가 조립 기술은 저비용과 단순 제작 공정으로 인해 많은 분야에서 연구되고 있지만, 나노 구조체들의 낮은 정렬도는 극복해야 할 과제이다. 현재까지, 리소그래피를 통해 제작되는 지형학적 기판과¹² 화학적 패턴을¹³ 가지는 기판을 블록 공중합체의 자가 조립 기판으로 활용하여 대면적상에 높은 정렬도를 가지는 패턴의 제작이 연구되었지만, 기판 제작을 위해서는 여전히 리소그래피 방식의 공정이 선행되어야 한다.

본 기고에서는 서로 다른 기계적 물성을 가지는 이중 소재의 계면 불안정성(interfacial instability)에 기반을 둔 비리소그래피 방식을 통해 주름진 나노 패턴을 제작하고 이를 블록 공중합체의 기판으로 활용한 연구를 소개하고자 한다. 결과적으로는 비리소그래피 방식을 통해 대면적상에 유기적으로 연결된, 높은 정렬도를 가지는 블록 공중합체의 나노 구조체를 제작한 연구에 대해 소개할 것이다. 기존에 활용된 지형학적 기판과의 차별점은 수직적 측면 지형(vertical side wall) 대신 주름진 곡면의 측면 지형(curved side wall)을 가진 나노 패턴을 기판으로 활용하여 블록 공중합체의 동역학적 흐름을 유도하는 것이다. 블록 공중합체는 미세상의 주기(periodicity)를 가지며, 미세상 주기와 박막 두께 사이의 commensurability로 인해 미세상 분리 후 평면상에 규

Author



박성준

2007 충남대학교 정밀응용화학학과 (학사)
2009 충남대학교 공업화학학과 (석사)
2013 아헨공과대학교 (RWTH Aachen) (박사)
2013~2016 현대자동차 재료개발센터 책임연구원
2016~2017 North Carolina State University (Post-Doc.)
2017~2018 삼성전자 글로벌 기술센터 책임연구원
2018~현재 전북대학교 고분자나노공학과 조교수

칙적인 표면 거칠기를 형성한다. 이는 블록 공중합체의 분자량과 Flory-Huggins interaction parameter에 의존하며 블록 공중합체의 자발적 표면 양각(볼록) 현상(terracing)으로 잘 알려져 있다.^{14,15} 본 기고에서 소개하고자 하는 내용은 곡면의 주름진 기판 위에서 블록 공중합체의 동역학적 흐름을 제어하여 표면 양각 현상을 극복하고, 두께에 대응하는 다양한 나노 구조체들의 유기적, 연속적 패턴(sequenced 패턴), 그리고 블록 공중합체의 극대화된 유동성에서 기인하는 높은 정렬도를 가지는 미세상의 제어와 배향에 대한 연구이다.

2. 본론

본론에서는 블록 공중합체의 미세상 주기와 고분자 박막 두께의 commensurability로 인해, 자발적으로 형성되는 표면 양각 구조(surface relief structures 혹은 terracing)에 대해 설명하고, 이러한 자발적 표면 거칠기를 극복함과 동시에 다양한 나노 구조체가 연속적, 유기적으로 연결된 sequenced 패턴에 대해 소개하고자 한다. 또한 3차원 주름진 형상 기판 및 용매 숙성을 통해 고분자의 유동성을 극대화하고 이를 통한 블록 공중합체의 미세상 제어 및 대면적 배향 기술을 소개하고자 한다.

2.1 블록 공중합체의 표면 양각(볼록) 구조

블록 공중합체는 고분자 사슬간의 비친화성으로 인해 미세상을 형성하며, 열 혹은 용매 증기 하에서 고분자 사슬들의 유

동성 증가와 함께 자가 조립을 통한 미세상 분리(microphase separation) 현상을 보인다. 블록 공중합체 박막이 자가 조립 시에는, 블록 공중합체의 미세상 주기와 박막 두께와의 commensurability로 인해 평면상에 규칙적 표면 거칠기를 형성한다. 이는 표면 양각(볼록) 구조, 즉 surface relief structures 혹은 terracing으로 알려져 있다.^{14,15} 최근, 그림 1에서 보이는 바와 같이 terraces 형성과 박막의 두께 구배에 따른 다양한 미세상들의 전이 및 배향의 변화가 보고된 바 있다.¹¹ 이러한 박막의 자발적 표면 거칠기를 제어하는 방법과 다양한 나노 구조체를 규칙적으로 연속적으로 제어 및 배향하여 sequenced 패턴을 제작하는 것은 블록 공중합체의 응용 가능성을 더 높일 수 있을 것으로 기대된다.

2.2 블록 공중합체의 Sequenced 패턴

본 기고에서 소개하고자 하는 연구들은 기존의 수직적 측면 지형의 기판 대신, 곡면의 주름진 나노 패턴을 기판으로 활용한 블록 공중합체의 자가 조립 연구결과들이다. 먼저, surface instability에 기반을 둔 wrinkling 공정을 통해 실리콘 고무(PDMS, Polydimethylsiloxane)의 주름진 표면을 제작하고, 이를 세라믹 전구체(PVSZ, polyvinylsilazane)를 활용한 복제 공정에 활용하여 주름진 세라믹 나노 패턴을 제작하였다.¹⁶ 주름진 패턴에 균일한 두께를 가지는 블록 공중합체 (PS-*b*-PB, asymmetric polystyrene-*block*-polybutadiene) 박막을 floating 공법을 활용하여 형성하고, 열 숙성(thermal annealing)을 통해 블록 공중합체의 미세상 분리를 유도하였

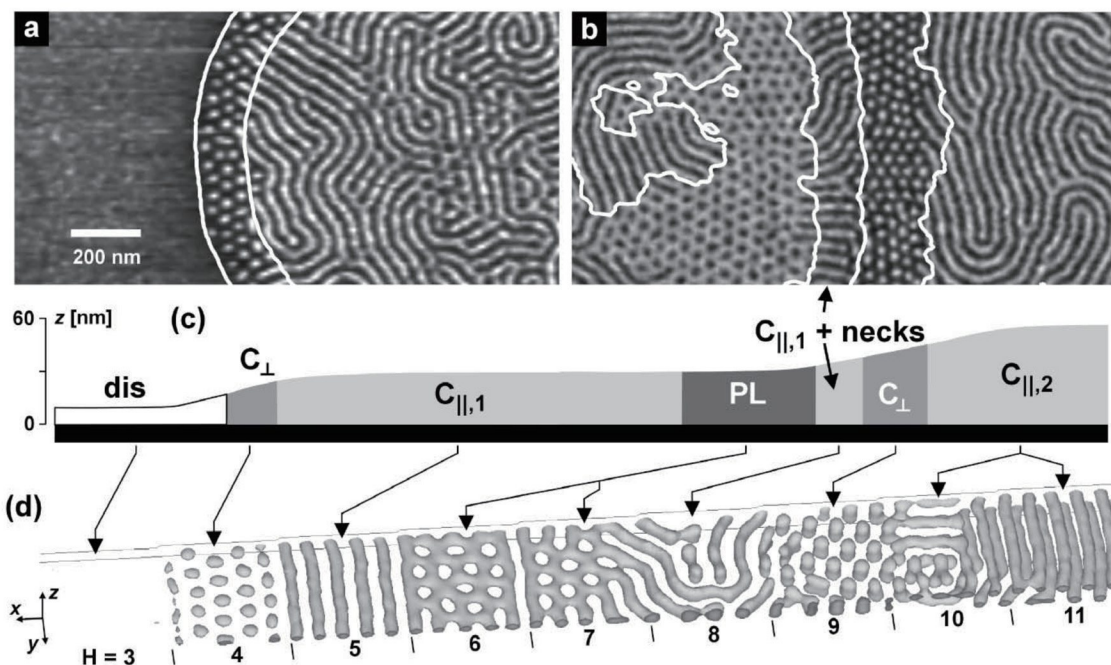


그림 1. 삼블록 공중합체(SBS, polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene) 박막의 용매 숙성 후 두께 구배에 따른 미세상 전이와 배향의 변화를 보여주는 SFM phase 이미지($C_{\perp}$: 수직 배향된 실린더, $C_{\parallel}$: 수평 배향된 실린더, PL: 구멍난 라멜라).¹¹

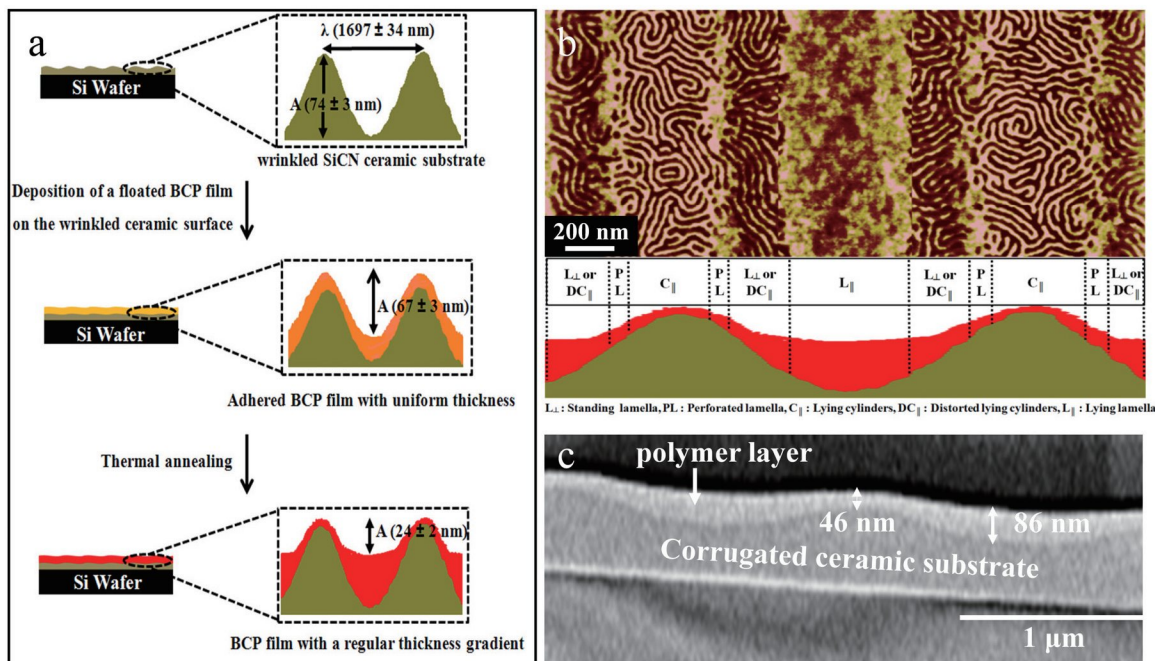


그림 2. (a) 주름진 세라믹 나노 패턴을 기판으로 활용한 PS-*b*-PB 블록 공중합체 박막의 열 숙성 실험과 이에 따른 블록 공중합체 박막의 두께 변화 (b) 열 숙성 후 형성된 PS-*b*-PB 블록 공중합체 박막의 균일한 두께 편차와 이로 인한 sequenced 패턴(C_{||}: 수평 배향된 실린더, L_{||}: 수평 배향된 라멜라, L_⊥: 수직 배향된 라멜라, PL: 구멍난 라멜라), (c) PS-*b*-PB 블록 공중합체 박막의 열 숙성 후 단면 SEM 이미지.^{16,17}

다(그림 2a).¹⁷ 결과적으로 그림 2b에서 보이는 바와 같이 다양한 나노 구조체들, 즉, 수평 배향된 실린더(C_{||}), 구멍난 라멜라(PL), 그리고 수평 배향된 라멜라(L_{||})들이 유기적으로 연결된 sequenced 패턴이 형성됨이 확인되었다. 이는 블록 공중합체가 두께의 균일 편차(gradient)를 가지고, 두께 구배에 따라 달리 형성되는 다양한 나노 구조체들에 의한 것으로 해석된다. 단면 SEM 분석을 통해 주름진 패턴 위에서 고분자가 두께의 gradient를 가짐을 역시 확인할 수 있다(그림 2c). 본 연구에서 사용한 PS-*b*-PB 이 블록 공중합체는 그림 3a에서 보이는 바와 같이 평평한 세라믹 기판 위에서 표면 양각 구조(terracing)를 형성하며, 이는 반복적인 step height와 step width를 가진다(그림 3b). 이때, 주목할 점은, 기판으로 사용된 주름진 패턴의 지형학적 요소(wavelength와 amplitude, 그림 2a)들과 블록 공중합체 terraces의 지형학적 요소(step height와 step width)들이 정확히 일치한다는 것이다. 이는 블록 공중합체 sequenced 패턴의 형성 원인이 블록 공중합체가 자발적으로 형성하는 terracing을 위한 동역학적 흐름에 의한 것으로 풀이된다(즉, 주름진 패턴 위에서 inverted terracing이 형성되었다).

이러한 inverted terracing을 통한 블록 공중합체의 sequenced 패턴은 그림 4에서 보이는 바와 같이, 주름진 패턴들이 wavelength와 amplitude로 표현되는 표면 거칠기의 gradient를 가질 경우(그림 4a), 억제되던 terracing이 점차 더 강화되는 것으로 그 이론이 뒷받침된다. Inverted terracing으로 인

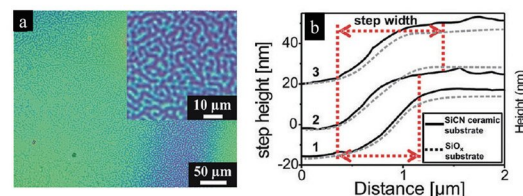


그림 3. (a) PS-*b*-PB 블록 공중합체가 열 숙성 후 평평한 기판 위에서 형성하는 표면 양각 구조 (terracing), (b) 열 숙성 후 표면의 height profiles, 반복적인 step height와 width를 보여준다.¹⁷

해 표면 양각 구조(terracing)가 억제된 기판과는 달리, 기판의 표면 거칠기가 감소함에 따라 블록 공중합체의 terraces가 점진적으로 형성된다(그림 4b). 기판의 전 영역에 걸쳐 terraces가 뚜렷하게 형성된 기판 위에서는 분리된 미세상들이 기판의 지형학적 요소에 의해 영향받지 않음을 알 수 있다(그림 4g). 주름진 나노 패턴의 표면 거칠기가 블록 공중합체의 terracing과 미세상 분리에 미치는 영향을 알아보기 위해, wavelength와 amplitude의 함수로 표현되는 식, $qA/2$ ($q=2\pi/\lambda$ 이며, λ 와 A 는 wavelength와 amplitude를 나타낸다.)을 통해 표면의 거칠기를 분석하였다. 주름진 나노 패턴은 각각 0.16, 0.09 그리고 0.07의 표면 거칠기를 가지며, 이 때, terrace가 형성되지 않는 기판의 표면 거칠기(0.16)는 블록 공중합체의 terracing와 거의 유사한 표면 거칠기(0.15)를 보임을 알 수 있다. 이를 통해 블록 공중합체의 sequenced 패턴은 주름진 나노 패턴 위에서 형성하는 블록 공중합체의 동역학적 흐름에서 기인함을 알 수 있다.

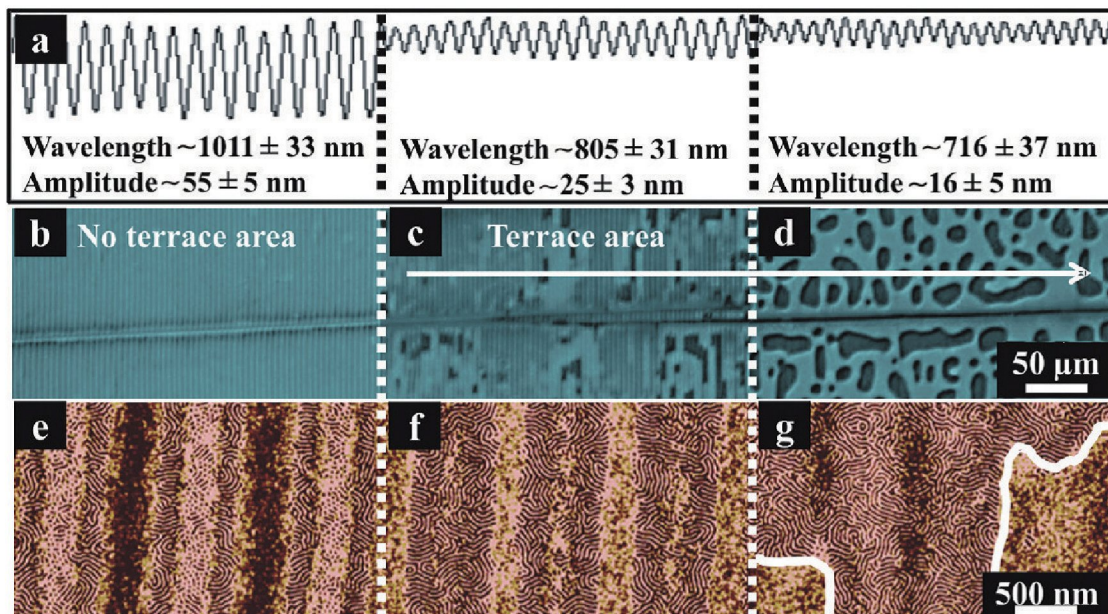


그림 4. (a) 주름진 형상의 지형적 편차(topographical gradient)를 가지는 세라믹 기판의 단면 height profiles, (b-d) 표면 거칠기 감소에 의해 점진적으로 형성되는 PS-*b*-PB 블록 공중합체의 terracing, (e-g) 표면 거칠기 정도에 따른 PS-*b*-PB 블록 공중합체의 미세상 분리.¹⁷

2.3 블록 공중합체 미세상의 대면적 배향

블록 공중합체의 미세상들은 고분자 사슬과 기판 사이의 상호 인력으로 인해 특정한 배향을 보이게 된다. 블록 공중합체의 다양한 나노 구조체들이 저장매체, 메모리 소자 그리고 멤브레인을 비롯한 다양한 분야에 실질적으로 활용되기 위해서는 이러한 블록 공중합체 미세상들을 기판 위에서 효과적으로 제어하고 배향하여 대면적상에 정렬도를 높이는 기술들이 요구된다.

현재까지 다양한 시도들이 있어 왔으며, 대표적인 예로는 화학적 패턴과 지형학적 패턴을 기판으로 활용한 연구들이다. Chemoepitaxy로 불리는, 화학적으로 패턴된 기판을 활용하는 것은 서로 다른 화학적 성질을 가지는 블록 공중합체 고분자 사슬들과 기판의 화학적 패턴들의 상호 작용을 기반으로 한다.¹³ 이 방법은 대면적상에 높은 정렬도로 배향된 미세상을 제작하는데 용이하지만, 화학적 패턴의 주기가 블록 공중합체의 미세상 주기와 반드시 일치해야만 가능하다. 지형학적 패턴을 가지는 기판을 활용한 연구(graphoepitaxy) 역시 유의미한 결과들이 다수 보고되었으며, 블록 공중합체의 미세상 제어 및 배향은 기판과 고분자의 상호인력, 패턴의 간격 그리고 미세상 주기 등이 복합적으로 고려되어 결정된다.¹² 하지만, 앞서 언급한 바와 같이 기판의 제작을 위해서는 리소그래피 공정이 선행되어야 한다.

지금부터 다루고자 하는 내용은 리소그래피공정을 거치지 않고 제작된 3차원 나노 패턴을 블록 공중합체 박막의 기판으로 활용하여 블록 공중합체의 미세상을 대면적상에 높은 정렬도로 제어 및 배향한 연구이다. 연구에 사용한 이블록

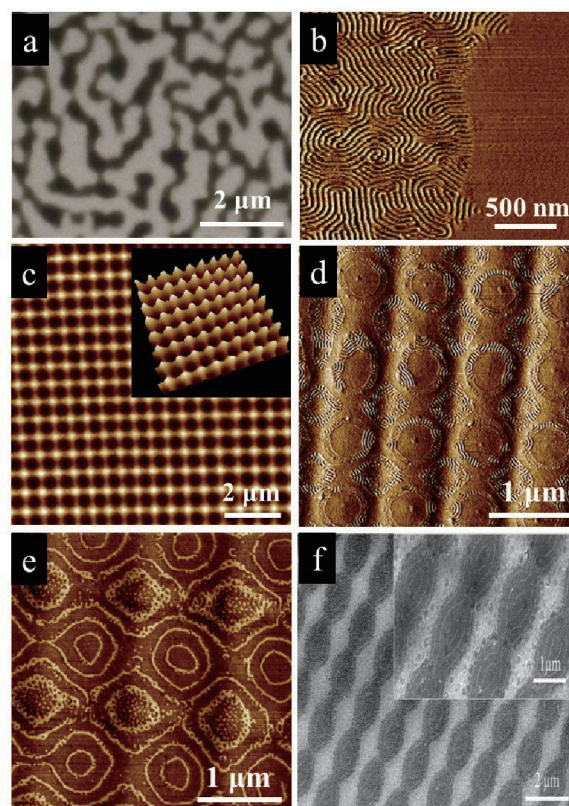


그림 5. (a, b) 평평한 기판 위에 형성되는 PS-*b*-P2VP 블록 공중합체 박막의 terracing (a)와 분리된 미세상의 SFM phase 이미지 (b), (c) 3차원 주름진 패턴을 가지는 세라믹 기판의 SFM height 이미지, (d) 3차원 기판 위에 형성되는 PS-*b*-P2VP 블록 공중합체 박막의 미세상을 보여주는 SFM phase 이미지, (e) 강화된 용매 속성을 거친 PS-*b*-P2VP 블록 공중합체 박막의 SFM phase 이미지, (f) 블록 공중합체의 미세상을 따라 형성된 금속 나노 패턴의 SEM 이미지.¹⁸

공중합체(PS-*b*-P2VP, symmetric polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine))는 평면의 기판상에서 표면 양각 구조(terracing)를 보이며(그림 5a), 서로 다른 두께에서 수평 배향된 라멜라($L_{\parallel}$)와 수직 배향된 라멜라($L_{\perp}$)가 각기 형성된다. 그림 5d는 3차원 주름진 나노 패턴 위에서 배향되는 블록 공중합체의 미세상을 보여준다. 평평한 기판과는 달리, 수직 및 수평 배향된 라멜라 미세상들이 3차원 기판의 지형들을 따라 배향되어 sequenced 패턴을 형성하고 있음이 확인된다. 이러한 sequenced 패턴에 용매 숙성 조건 제어를 통해 고분자의 유동성을 극대화할 시, 수직 배향된 P2VP 라멜라 미세상이 넓은 영역에 걸쳐 형성되었다(그림 5e). P2VP는 Pt 전구체와 선택적으로 반응하여, 그림 5f에서 보이는 바와 같이, 넓은 영역에 걸쳐 Pt 나노 패턴이 블록 공중합체의 미세상 분리와 플라즈마 에칭을 통해 제작되었다. 따라서, 본 연구내용은 리소그래피 방식을 거치지 않은 3차원 기판 및 용매 숙성 제어를 통한 블록 공중합체의 경제적 나노 패턴링 공정으로 향후 다양한 기술들에 활용될 것으로 기대한다.¹⁸

3. 결론

블록 공중합체의 자가 조립을 통한 나노 구조체 제작기술은 리소그래피 방식이 지닌 한계를 극복할 수 있는 유용한 기술로 사료된다. 블록 공중합체 나노 패턴을 실질적으로 응용하기 위해서는, 나노 구조들의 제어 및 특정 방향으로의 배열이 필수적이다. 현재까지 다양한 화학적/지형학적 기판들이 블록 공중합체 박막의 미세상 분리를 위해 사용되었다. 본 기고에서는 리소그래피를 거치지 않고 제작되는 2차원/3차원 나노 패턴들을 기판으로 활용한 연구결과들을 소개하였다. 곡면의 주름진 패턴을 가진 기판 위에서 블록 공중합체는 자발적인 동역학적 흐름을 가지며, 이로 인한 두께의 균일 편차(*gradient*)와 두께에 따른 다양한 나노 구조체들이 연결된 sequenced 패턴이 제작되었다. 또한 3차원 기판과 용매 숙성의 강화를 통해 고분자 흐름 현상을 극대화할 수 있었으며, 이로 인해 대면적상에 높은 정렬도를 가지는 금속 나노 패턴

을 블록 공중합체의 미세상 분리를 통해 제작하였다.

참고문헌

1. K. Koch and W. Barthlott, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, **367**, 1487 (2009).
2. A. D. Sommers and A. M. Jacobi, *J. Micromechanics Microengineering*, **16**, 1571 (2006).
3. J. W. Leem, Y. Yeh, and J. S. Yu, *Opt. Express*, **20**, 4056 (2012).
4. K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili, and R. J. Full, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **99**, 12252 (2002).
5. E. P. Chan, E. J. Smith, R. C. Hayward, and A. J. Crosby, *Adv. Mater.*, **20**, 711 (2008).
6. S. B. Darling, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1152 (2007).
7. C. Park, J. Yoon and E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6725 (2003).
8. A. P. Marencic and R. A. Register, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **1**, 277 (2010).
9. J. Bang, U. Jeong, D. Y. Ryu, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Adv. Mater.*, **21**, 4769 (2009).
10. L. Tsarkova, A. Knoll, G. Krausch, and R. Magerle, *Macromolecules*, **39**, 3608 (2006).
11. A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. Sevink, A. V. Zvelindovsky, and R. Magerle, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 035501 (2002).
12. R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, *Adv. Mater.*, **13**, 1152 (2001).
13. S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. De Pablo, and P. F. Nealey, *Nature*, **424**, 411 (2003).
14. G. Coulon, T. P. Russell, V. R. Deline, and P. F. Green, *Macromolecules*, **22**, 2581 (1989).
15. M. Maaloum, D. Ausserre, D. Chatenay, G. Coulon, and Y. Gallot, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1575 (1992).
16. S. Park and A. Böker, *J. Mater. Chem.*, **21**, 11734 (2011).
17. S. Park, L. Tsarkova, S. Hiltl, S. Roitsch, J. Mayer, and A. Böker, *Macromolecules*, **45**, 2494 (2012).
18. S. Park, X. Cheng, A. Böker, and L. Tsarkova, *Adv. Mater.*, **28**, 6900 (2016).