

단일 성분 고분자 나노 계면의 도입을 통한 블락 고분자 박막의 나노 구조 배향 조절

인인식[†]

충북도 충주시 대학로 72 충주대학교 나노고분자공학과
(2008년 12월 1일 접수, 2008년 12월 9일 수정, 2008년 12월 1일 채택)

Oriental Control of Nano Structures from Block Copolymer Using Homo-Polymer Nano Interface

Insik In[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Chungju National University, 72 Daehak-ro, Chungju-si, Chungbuk 380-702, Korea
(Received December 1, 2008; Revised December 9, 2008; Accepted December 1, 2008)

요약: 블락 고분자 박막과 기판 사이의 계면에 1 nm 두께의 얇은 단일 성분 고분자 나노 계면을 도입함으로써 블락 고분자 나노 구조의 배향을 조절하는 연구가 수행되었다. Polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) 블락 고분자 박막의 나노 구조를 조절하기 위하여 블락 고분자의 각각의 고분자들의 평균 조성을 가지며 한쪽 끝에 히드록시기를 가지는 단일 성분 고분자인 폴리(4-아세톡시스티렌) (OH-PAS)과 폴리(4-메톡시스티렌) (OH-PMS)를 나이트록사이드를 이용한 라디칼 중합법(nitroxide-mediated radical polymerization, NMP)을 사용하여 성공적으로 합성하였다. 실리콘 웨이퍼 표면과 저압 탈수 반응을 통하여 OH-PAS와 OH-PMS 두 개의 고분자를 성공적으로 표면에 공유결합 하였으며 생성된 두 고분자가 결합된 1 nm 두께의 계면 위에 PS-*b*-PMMA 블락 고분자 박막을 도포하여 그 나노 구조의 배향을 분석하였다. OH-PMS를 사용하여 제작된 계면의 경우 블락 고분자에 대하여 약 30%의 수직 배향을 보여주었고 OH-PAS를 사용하여 제작된 계면의 경우 수직 배향을 전혀 보여주지 않았고 오직 수평 배향만을 보여주었다. 결과적으로 계면의 화학적 조성을 정밀하게 조절하는 것이 블락 고분자 박막의 나노 구조 배향을 조절하는 데 가장 중요한 요소라고 고려된다.

Abstract: Two polymeric interfaces with single component homo-polymers were prepared to control the orientation of block copolymer thin-film nanostructures. Poly(4-acetoxy styrene) (OH-PAS) and poly(4-methoxy styrene) (OH-PMS) which have the average chemical composition of polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate) (PS-*b*-PMMA) were precisely synthesized through nitroxide-mediated radical polymerization. After dehydration reactions between above polymers and SiO_x layers of silicon wafers, the polymer-modified interface induced partial (30%) vertical orientation of PS-*b*-PMMA thin film in the case of OH-PMS and wholly parallel orientation in the case of OH-PAS. Chemical compositions of polymeric interface layers are regarded as the key parameter to control the orientation of nanostructures of block copolymer thin film.

Keywords: polymer interface, block copolymer, nitroxide-mediated polymerization, dehydration reaction, thin-film nanostructure

블락 고분자 박막은 다양한 기판 위에서 수십~수백 nm (나노미터) 크기의 나노 구조를 아무런 외부적 조절 없이 아주 규칙적으로 그리고 정교하게 형성하기 때문에 중요한 차세대 나노 소재로서 연구되고 있다

[1]. 일반적으로 반도체 산업에서 블락 고분자의 효용은 블락 고분자 박막을 기판위에 도포하여 생성하고 나노 구조를 형성시킨 다음 블락 고분자 나노 구조체를 에칭 마스크로 사용하여 아래의 기판을 에칭한다
[2]. 이 과정에서 블락 고분자의 나노 구조는 아래의 기판으로 완벽히 전이되고 30 nm 이하의 반도체 회로

[†] Corresponding author: Insik In (in1@cjnu.ac.kr)

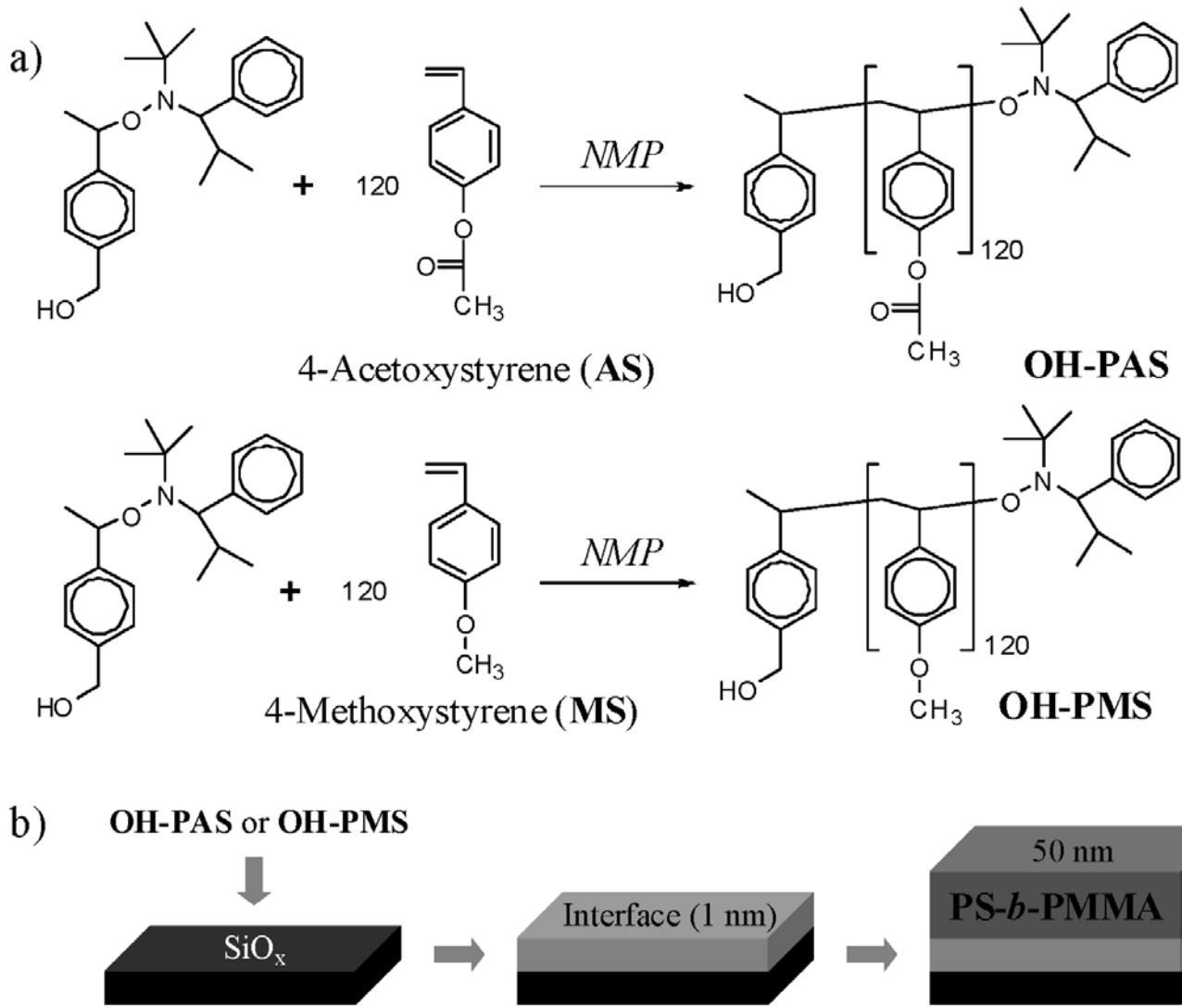


Figure 1. (a) Synthesis of OH-PAS and OH-PMS, (b) schematic illustration of polymeric layer formation and block copolymer thin film coating.

나 1 테라비트 급 하드디스크를 제작하는 데에 사용될 수 있다.

이때 중요한 파라미터는 바로 박막 형태의 블락 고분자가 가질 수 있는 나노 구조들 중에서 가장 유용하게 사용되는 라멜라와 실린더 구조가 방향성을 지니고 있고 통상적으로 기판의 표면 처리를 하지 않은 경우 모든 경우에 수평 방향의 나노 구조가 생성된다는 것이다[3]. 하지만 에칭 마스크로 블락 고분자가 사용되기 위해서는 수직 배향의 나노 구조가 더 두터운 나노 구조를 가지기 때문에 블락 고분자 박막의 나노 구조를 수직 배향하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

본 논문에서는 블락 고분자 박막과 기판 사이의 계

면에 1 nm 두께의 얇은 단일 성분 고분자 나노 계면을 도입함으로써 블락 고분자 나노 구조의 배향을 조절하는 연구를 수행하였다. 일반적으로 많이 사용되는 폴리스티렌(PS)과 메틸메타크릴레이트(PMMA), 두 개의 고분자가 공유결합으로 연결되어 있는 PS-*b*-PMMA 블락 고분자 박막이 나타내는 나노 구조의 수직 배향을 위해서 두 고분자의 평균적 조성을 가진 단일 성분 고분자가 제작되었다. 특히, PS가 벤젠(-C₆H₅) 기를 가지고 있고 PMMA가 메톡시(-OCH₃) 기를 가지는 것을 고려하여 4-아세톡시스티렌(4-acetoxystyrene, AS)과 4-메톡시스티렌(4-methoxystyrene, MS)을 단량체로 선택하고 히드록시(-OH) 기를 가지는 개시제를 사용하여 나이트록사이드를 이용한 라디칼 중합(nitroxide-

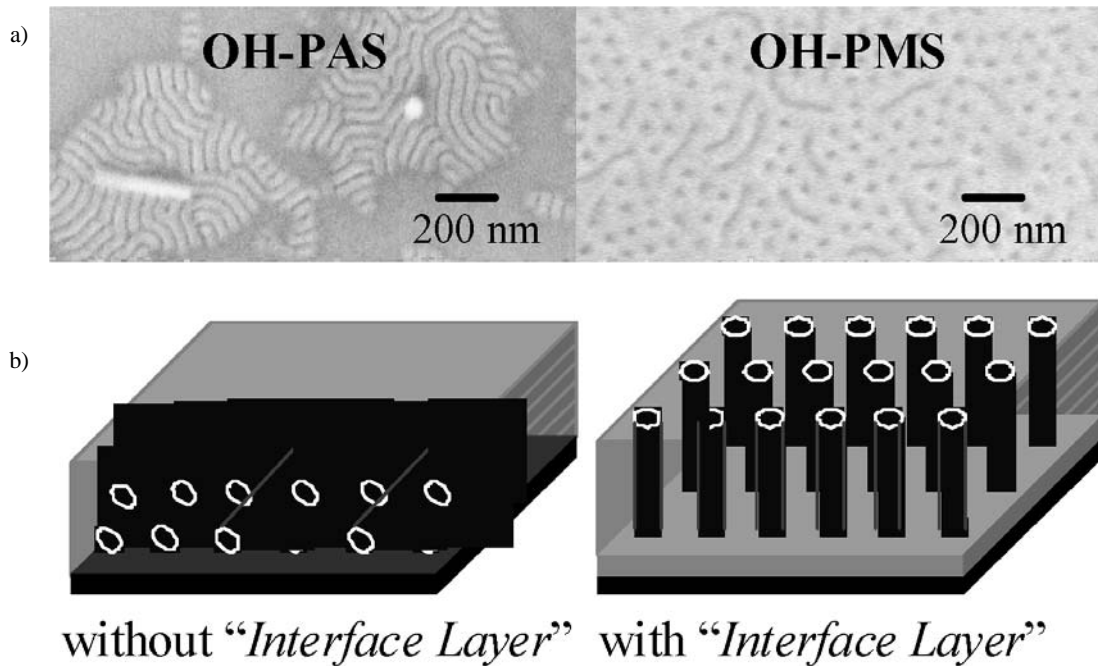


Figure 2. (a) Top-down SEM images of block copolymer thin films over interface layers, (b) schematic illustration of vertical and parallel block copolymer nanostructures without or with interface layers.

mediated radical polymerization, NMP)을 이용하여 폴리(4-아세톡시스티렌)(OH-PAS)와 폴리(4-메톡시스티렌)(OH-PMS), 두 개의 단일 성분 고분자를 정밀 제작하였다(Figure 1(a)). Gel permeation chromatography (GPC)로 측정된 각각의 고분자의 분자량은 11600 g/mol과 12700 g/mol로 유사하였다. 두 개의 고분자 모두가 개시제가 가지고 있던 히드록시 기를 그대로 가지고 있기 때문에 실리콘 웨이퍼의 SiO_x 층이 가지는 실라놀(Si-OH)기와 저압 탈수 반응을 일으켜 공유 결합으로 표면에 단단히 연결될 수 있었다.

실험을 위하여 OH-PAS나 OH-PMS의 톨루엔 용액(1 wt%)을 피라나 세척하고 질소 하에서 건조시킨 실리콘 웨이퍼 위에 1500 rpm의 속도로 회전 도포한 후 140°C의 진공 오븐에서 24 h 건조하였다. 상온으로 온도를 낮춘 후 웨이퍼를 톨루엔 용액에 넣고 초음파 세척하여 웨이퍼와 공유결합하지 않은 고분자들을 세척하여 주었다. 세 번의 반복 세척과정을 마치고 다시 질소 하에서 건조한 후 엘립소미터(ellipsometer)로 측정된 단일 성분 고분자 나노 계면의 두께는 OH-PAS와 OH-PMS 모두 약 1 nm 정도로 측정되었다. 다음으로 이 나노 계면 위에 0.2 μm 의 증류수를 떨어뜨린 후 물방울의 접촉각을 측정함으로써 계면의 소수성을 조사하였다. 본 연구진은 이미 통상적으로 이중 성분 고분자 나노 계면의 경우 약 76°의 물방울 접촉각을 보일 때 블록 고분자 나노 구조를 수직 배향한다는

것을 발표한 바 있다[4]. 본 실험에서는 OH-PAS의 경우 70°의 물방울 접촉각을 보이고 OH-PMS의 경우 73.0°의 물방울 접촉각을 보였다. 비교를 위하여 측정된 피라나 세척된 실리콘 웨이퍼의 물방울 접촉각은 거의 5° 이하, 그리고 PS-*b*-PMMA 블록 고분자 박막 자체의 물방울 접촉각은 약 76°로 측정되었다. 이것은 PS-*b*-PMMA 블록 고분자가 모두 소수성을 가지는 PS와 PMMA로 이루어져 있기 때문인데 OH-PAS와 OH-PMS로 제작된 계면들의 물방울 접촉각이 블록 고분자의 자체의 접촉각과 6° 이내로 거의 차이가 없기 때문에 이들 계면 위에 블록 고분자를 도포하여 박막을 형성할 경우 수직 배향을 이루리라고 기대할 수 있었다.

다음으로 Figure 1(b)의 과정과 같이 OH-PAS와 OH-PMS를 사용하여 형성된 각각의 계면위에 PS-*b*-PMMA를 약 1 wt%의 농도로 톨루엔에 녹여서 3000 rpm의 속도로 스핀 코팅하였다. 본 연구에서 사용한 블록 고분자는 PS의 분자량이 약 70000 그리고 PMMA의 분자량이 약 30000으로써 이 경우 PS는 매트릭스가 되고 PMMA는 약 25 nm 크기의 실린더를 형성한다는 것이 알려져 있다(Figure 2)[5]. 형성된 PS-*b*-PMMA 블록 고분자 박막이 나노 구조를 형성할 수 있도록 PS와 PMMA의 유리 전이 온도(glass transition temperature)를 상회하는 200 °C의 온도의 진공 오븐에서 48 h 놓아두었다. 다시 상온으로 식힌 후 전자 현미경

(scanning electron microscopy, SEM)으로 형성된 블락 고분자 박막의 나노 구조를 분석하였다. 금속의 도포 없이 1 keV의 전압을 사용함으로써 SEM 관측 시에 블락 고분자 박막의 나노 구조가 분해 혹은 전이되는 것을 막도록 하였고 결과적으로 전자가 많은 PS 영역은 밝게 전자가 부족한 PMMA 영역은 어둡게 관측되었다.

결과적으로 얻어진 SEM 사진은 OH-PAS 계면 위에서 PS-*b*-PMMA 블락 고분자가 완벽히 수평적인 형태로 실린더 나노 구조가 배향하는 것을 보여 주었다. 반면에 OH-PMS 계면 위에서는 블락 고분자가 부분적으로 수직 실린더 나노 구조로 배향하는 것을 관측할 수 있었다(Figure 2(a)). 이 두 경우에 대한 각각의 모식도를 Figure 2(b)에 나타내었다. 수평 실린더는 계면의 화학적 조성비가 블락 고분자의 평균적 화학 조성비와 차이가 큰 경우에 일반적으로 관측되기 때문에 OH-PAS로 제작된 계면의 조성은 본 연구에서 사용한 PS-*b*-PMMA 블락 고분자와 차이가 난다는 결론을 얻을 수 있고 앞에서 측정된 접촉각의 차이(-6°)로부터 이를 간접적으로 유추할 수 있다. 비교를 위하여 피라나 세척한 후 계면 처리를 하지 않은 실리콘 웨이퍼 위에 동일한 두께의 블락 고분자 박막을 도포한 후 열처리 과정 후에 측정된 SEM 사진은 역시 동일한 수평 구조의 실린더가 형성된다는 것을 보여 준다. 반면에 OH-PMS로 제작한 계면은 약 30% 이상의 수직 실린더 구조를 보여주었다. 역시 접촉각의 차이가 더 적은 (-3°) OH-PMS 계면이 블락 고분자 나노 구조의 수직 배향에 더 유리한 것을 알 수 있었다. 한편 OH-PAS와 OH-PMS 계면들이 블락 고분자 나노 구조 배향에 이와 같이 다른 결과를 보여주는 것은 각각의 고분자의 분자 구조의 차이에서 기인하리라고 유추된다. OH-PAS는 PS에서 각각의 벤젠 기의 4번 위치에 아세톡시 기가 자리하고 있고 OH-PMS는 여기에 메톡시 기가 자리하고 있다. 아세톡시 기는 PMMA와 일면 유사한 구조이지만 에스테르기(-COO-)의 방향이 PMMA와 반대이다. 에스테르기의 단일 결합 C-O 결합은 PMMA의 경우 고분자 바깥쪽으로, OH-PAS의 경우 고분자 안쪽으로 향하고 있다. 반면에 OH-PMS의 경우 이와 같은 에스테르기는 존재하지 않지만 PMMA와 유사하게 메톡시 기가 고분자 바깥쪽으로 향하고 있다. 이번 연구에 완벽한 수직 배향이 얻어지지 못한 것도 바로 이와 같은 요인에서 기인한다고 생각할 수 있다. 특히 OH-PAS와 OH-PMS 모두 PMMA가 가지는 메타크릴레이트 구조를 가지고 있지

않다. 즉, 모두 스티렌 구조에서 출발하기 때문에 알파메틸스티렌과 같이 추가적인 메틸 기를 가지고 있지 않고 따라서 OH-PAS와 OH-PMS 모두 PS-*b*-PMMA 블락 고분자의 나노 구조를 완벽히 수직 구조로 제어하기에는 부족한 듯 보이고 계면을 형성하는 단일 성분 고분자의 화학적 조성의 최적화가 필요하겠다.

결론으로, 블락 고분자 박막의 나노 구조의 배향을 조절하기 위하여 1 nm 두께의 단일 성분 고분자 계면이 제작되었다. 블락 고분자의 평균적인 화학적 조성 과 더욱 유사한 조성을 가지는 단일 성분 고분자인 OH-PMS로 이루어진 계면의 경우 부분적인 수직 배향을 보여준다는 것을 알 수 있었다. 최근에는 본 연구진이 포토 마스크를 이용하여 포토패터닝이 가능한 고분자 나노 계면을 제작하여 블락 고분자 박막의 나노 구조 배향을 패터닝한 결과를 발표한 바 있다[6]. 이와 같은 연구에서 가장 핵심은 바로 나노 계면의 구조와 화학적 조성을 조절하는 일로써 분자 수준에서의 고분자 계면 디자인을 통하여 완벽히 구조와 배향이 제어된 차세대 나노 소자가 등장하는 것이 실현 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 이 논문은 2008년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-331-C00198).

참고 문헌

1. I. W. Hamley, *Nanotechnology*, **14**, R39 (2003).
2. R. A. Mickiewicz and E. L. Thomas, *Advanced Materials*, **17**, 1331 (2005).
3. P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, and C. Hawker, *Science*, **275**, 1458 (1997).
4. I. In, Y.-H. La, S.-M. Park, P. F. Nealey, and P. Gopalan, *Langmuir*, **22**, 7855 (2006).
5. T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, and T. P. Russell, *Advanced Materials*, **12**, 787 (2000).
6. E. Han, I. In, S.-M. Park, Y.-H. La, Y. Wang, P. F. Nealey, and P. Gopalan, *Advanced Materials*, **19**, 4448 (2007).