블록공중합체 필름에서 나노 패터닝

박수진 · 조희숙

1. 서론

나노 기술에서 자기조립 현상을 이용하는 것은 특정 구조를 만들 수 있는 중요한 과제 중 하나이다. 자기조립을 할 수 있는 블록공중합체는 구, 실린더, 라멜라, 자이로이 구조 등 다양한 패턴을 만들 수 있다.[1] 블록공중합체는 두 종류 이상의 고분자가 화학결합에 의해 연결되어 있으며, 열처리 및 용매증기에 의해 수에서 수백 나노미터 크기까지 스스로 자기조립되는 특징을 가지고 있다. 잘 정렬된 나노구조는 약물전달, 분리막, 구조재료 등 넓은 영역에서 다양한 응용 가능성을 가지고 있다. 벌크상과 대조적으로 블록공중합체 필름은 표면과 계면에너지, 필름 두께와 블록공중합체 미세상의 주기 사이의 commensurability 등에 매우 강하게 영향을 받는다. 이러한 변수들은 블록공중합체 필름 두께가 얇아질수록 모폴로지 형성에 더욱 큰 기여를 한다.

박막에서 블록공중합체 미세상의 방향성을 조절함에 의해 점착성, 윤활, 분리막, 자기저장매체, 발광 다이오드, 트랜지스터 등의 분야에서 블록공중합체 필름을 이용한 연구들이 최근 들어 부각되고 있다.[2,3]

본 총설에서는 블록공중합체 필름을 두 가지 관점에서 소개할 것이다. 첫째, 블록공중합체 필름에서 광범위에 걸쳐 미세상 나노구조를 균일하게 배열하는 나노 패터닝에 대해 리뷰를 하고자 한다. 둘째로 저장매체 등의 응용에 적용될 수 있는 블록공중합체 필름의 다양한 제조 방법 등에 대해 소개하고자 한다.

2. 블록공중합체의 나노 패터닝

블록공중합체는 분자량 및 부피분율을 조절하여 미세상의 크기를 쉽게 조절할 수 있고, 비파괴적 공정의 적용 가능성, 나노크기의 고밀도 배열 제조를 위한 주형의 손쉬운 제조 등으로 인해 높은 관심을 받고 있다.[4-6] 블록공중합체의 미세상 중에서 실린더 구조를 갖는 블록공중합체는 플래쉬 메모리, 저장매체, 광학성질, 전자회로 등 다양한 응용 가능성으로 인해 블록공중합체 필름에서 가장 많이 이용되고 있다. 이러한 응용들에 적용하기 위해서는 실린더 미세상의 방향성을 조절하는 것이 매우 중요하다. 블록공중합체 미세상의 방향성을 조절하는 방법에는 용매를 사용하는 방법,[7,8] 전기장,[9] 화학적으로 패턴된 기질,[10] 그래포에피택시,[11] 결정 성질을 이용하는 방법,[12] 기질의 표면을 개질하는 방법,[13] 온도기울기,[14] 전단력(shear)을 이용하는 방법[15] 등이 있다.

2.1 용매 증기를 이용하는 방법

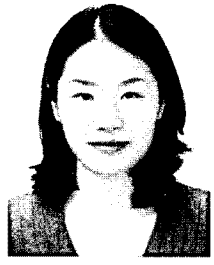
용매 증기를 이용하는 방법은 블록공중합체의 미세상 구조를 유도하고, 미세상의 방향성을 조절하는 매우 효과적인 방법이다. 용매 증발속도 및 블록공중합체에 대한 용매의 선택성은 블록공중합체의 미세상을 조절하는 주요 요소이다.[7,8,16]

Libera 그룹에서는 폴리스티렌-블록-폴리부타디엔-블록-폴리스티렌(PS-*b*-PB-*b*-PS) 블록공중합체 필름에 용매 증발속도를 조절하여 100 nm 이상의 높이를 갖는 수직으로 정렬된 실린더를 얻을 수 있었고, 용매 증발속도에 의해 수평으로 정렬된 실린더도 얻을 수 있었다.[7] 용매증기를 이용하면 준안정한(metastable) 상태의 미세상 구조도 얻을 수 있다.

용매가 증발되는 방향은 항상 수직이며, 필름 표면에서부터 용매가 증발하고 용매 농도의 기울기가 생기는데 이러한 성질을 이용하면 수직으로 정렬된 실린더 구조를 얻을 수 있다. Russell 그룹에서는 폴리스티렌-블록-폴리에틸렌옥사이드(PS-*b*-PEO) 블록공중합체를 이용하여 수백 나노미터의 두께까지 수직으로 정렬된 실린더 구조를 얻었

박수진

1996 경희대학교 화학과(학사)
1998 포항공과대학교 화학과(석사)
2003 포항공과대학교 화학과(박사)
2004~2005 삼성전자 LCD 총괄 책임연구원
2005~2006 포항공과대학교 고분자연구소(Post-doc.)
2006~2008 University of Massachusetts at Amherst, 고분자공학과(Post-doc.)
2009~현재 울산과학기술대학교 친환경에너지공학부 조교수



조희숙

2004 경북대학교 고분자공학과(학사)
2006 포항공과대학교 화학과(석사)
2009~현재 울산과학기술대학교 친환경에너지공학부 연구원

Nanoscale Pattering in Block Copolymer Thin Films

울산과학기술대학교 친환경에너지공학부 (Soojin Park and Heesook Cho, Interdisciplinary School of Green Energy, Ulsan National Institute of Science and Technology, Banyeon-ri 100, Ulsan 689-798, Korea) e-mail: spark@unist.ac.kr

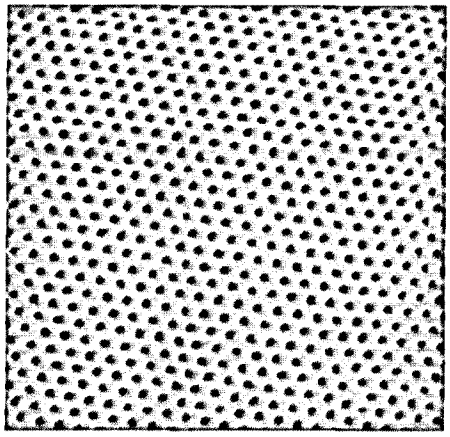


그림 1. PS-*b*-PEO 블록공중합체 필름의 AFM 이미지(2 μm×2 μm): 벤젠과 물의 증기에 의해 어닐링된 수직으로 정렬된 실린더 나노구조체의 모습.

고, 스침각 X-선 산란실험을 통해 수직으로 정렬된 실린더가 만들어지는 과정을 관찰하였다. 특히, 이러한 방법은 기질에 상관없이 모두 적용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 전체적으로 완벽한 실린더 나노구조 배열을 얻는 것은 쉽지 않다. Russell 그룹에서는 PS-*b*-PEO 블록공중합체 필름에 습도를 이용한 환경에서 벤젠을 이용하여 용매 증기처리 하였고, 수십 마이크로미터의 단결정에 가까운 균일한 배열을 얻을 수 있었다(**그림 1**).[8]

앞서의 단일용매를 통한 용매 증기처리 방법 이외에 최근에 폴리스티렌-블록-폴리비닐피리딘(PS-*b*-P4VP) 필름에 혼합용매 증기를 적용하면 필름의 dewetting 현상도 막을 수 있고, 균일한 실린더 구조 배열도 동시에 얻을 수 있는 방법이 보고되었다.[16] PS-*b*-P4VP 블록공중합체 필름에 혼합용매 증기를 이용하는 방법 또한 기질에 상관없이 잘 정렬된 구조를 얻을 수 있으며, 수직으로 정렬된 실린더가 얻어지는 메커니즘은 용매의 종류와 증발속도가 중요한 역할을 한다.

용매의 증발은 항상 수직으로 일어나며, 이는 블록공중합체의 미세상을 한 쪽 방향으로 정렬시키는 강한 힘을 발휘한다. 또한, 용매가 고분자 필름 표면에서 증발하게 되면, 필름 표면에 있는 블록공중합체 사이에 상분리 현상이 생겨 미세상 나노구조가 만들어지기 시작하며, 이는 기질 표면까지 전이가 된다. 만일 양쪽 블록에 대해 좋은 용매가 사용되면 용매증기에 의해 블록공중합체는 swelling이 극대화되고, 용매의 농도가 충분히 진하면 미세상 분리는 없어지고 양쪽 블록은 무질서하게 섞이게 된다. 용매가 증발되면서 필름에서 공기 표면 쪽에 용매농도가 가장 낮게 용매농도 기울기가 생기며, 시간이 지남에 따라 표면에서의 용매농도는 블록공중합체 상분리가 발생하는 지점까지 감소하게 된다. 블록공중합체가 PS-*b*-PEO, PS-*b*-P4VP와 같이 블록 사이에 서로 싫어하는 정도가 크면 클수록 상대적으로 높은 용매농도에서도 미세상 분리가 일어난다.

2.2 전기장을 이용하는 방법

Amundson과 공동연구자들은 외부 전기장에 수직인 계면에 대해 에너지가 불리하게 작용하고 그 결과 라멜라와 실린더가 전기장에 평행한 방향으로 재배열한다는 것을 보였다.[17] 전기장의 세기가 계면에너지에 의해 유도된 평행한 배열을 극복할 수 있을 만큼 클 때 수직으로 정렬된 미세상 구조를 얻게 된다. Amundson과 공동연구자들이 벌크상에서 블록공중합체를 연구하였다면 Morkved 등은 블록공중합체 필름에 전기장을 적용했을 때 어떤 블록공중합체의 상거동이 발생하는

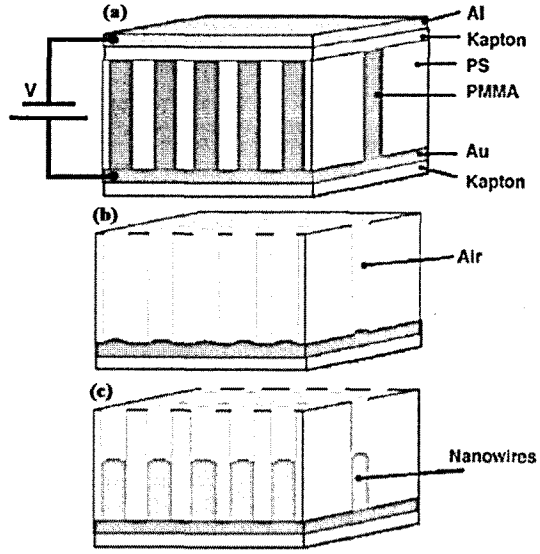


그림 2. PS-*b*-PMMA 블록공중합체로부터 다공성 고분자의 주형의 제조 및 코발트 나노와이어를 제작하는 모식도. (a) 전기장을 이용하여 수직으로 정렬된 실린더 구조 제조. (b) UV를 이용하여 PMMA 블록 제거. (c) 전기증착법에 의해 코발트 나노와이어 제조.

지 연구하였다.[18] 마이크로 크기의 전극을 이용하여 블록공중합체를 코팅한 후 열처리를 하는 동안 전극에 전기장을 걸어주었을 때, 전기장에 평행하게 배열된 실린더 나노구조를 얻었다. Russell 그룹에서는 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타크릴레이트(PS-*b*-PMMA) 블록공중합체 필름을 이용하여 전기장을 필름에 대해 수직으로 적용하였을 때, 수직으로 정렬된 실린더 구조를 마이크론 두께까지 얻을 수 있었다.[9] 공동연구자들은 이러한 현상을 이론적으로 분석하였고, 블록간 극성차이에 근거해서 정렬의 메커니즘을 제안하였다. PMMA 블록의 경우 UV로 손쉽게 제거될 수 있기 때문에 나노 크기의 균일한 구멍을 갖는 블록공중합체 주형은 자성을 띠는 금속을 증착해서 저장매체 응용에 적용될 수 있다는 것을 실험적으로 관찰하였다(**그림 2**).

2.3 전단력을 이용하는 방법

벌크상에서 블록공중합체는 전단력에 의해 미세상 구조를 정렬시킬 수 있다.[19] 평행한 플레이트 사이에 작용하는 진동 전단력은 필름 두께, 전단속도 등을 고려해야 한다. Albalak 등은 roll-casting 방법을 이용하여 전단력을 벌크상이 아닌 블록공중합체 필름에 적용하였다. 이 경우 블록공중합체는 두 개의 롤러 사이에 고온처리 단계 없이 용매가 증발하면서 롤에 의해 생기는 전단력으로 미세상 정렬이 이루어 진다.[20] 이러한 방법을 이용하여 라멜라, 실린더, 구 등의 미세상 나노구조를 배열시킨 연구가 보고되었다.[20] 최근에 Register 그룹에서는 전단력을 이용하는 장치를 고안하여 한 층의 실린더 구조를 평행하게 배열하는 연구를 수행하였다. 전단력의 세기와 속도를 조절하여 광범위에 걸쳐 균일한 실린더 구조를 배열할 수 있었고, 이를 고분자 주형으로 사용하여 polarizer에 적용할 수 있다는 응용 가능성을 제시하였다.[21]

2.4 에피텍시를 이용하는 방법

그래포에피텍시는 박막에서 결정을 성장시킬 때 배열을 제어하기 위해 인위적으로 표면에 패턴을 제조하여 이용하는 방법이다.[4] 블록공중합체의 경우 그래포에피텍시는 일반적으로 광식각에 의해 한쪽 부분을 제거한 후 화학적 또는 물리적 에칭방법으로 패턴을 원하는 기질에 전사한 후 진행된다. 이렇게 만들어진 마이크로 크기의 패턴은 블록공중

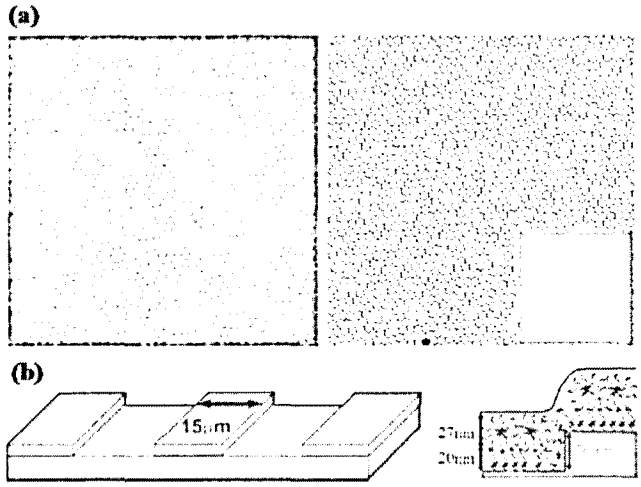


그림 3. (a) 왼쪽은PS-*b*-P2VP 블록공중합체의 구형 나노구조체의 이차원 배열을 보여주는 AFM 이미지이며, 오른쪽은 Voronoi 분석 결과를 보여주고 있음. (b) 광식각에 의해 만들어진 마이크론 주기의 패턴과 패턴 위에 구형 구조의 모습.

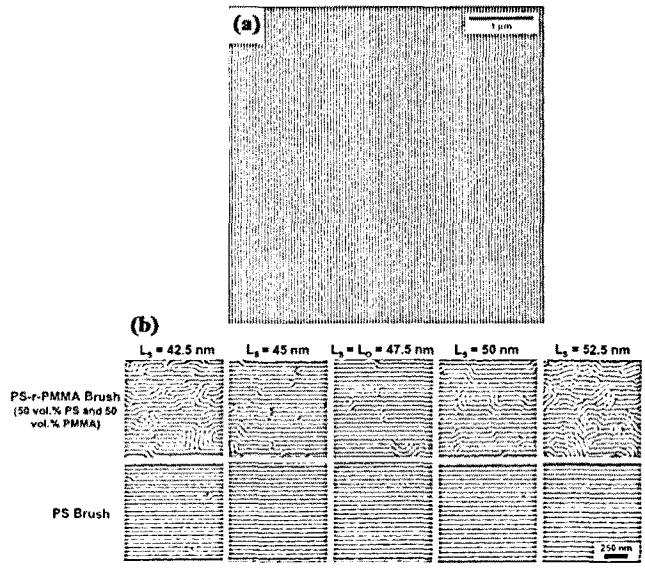


그림 4. (a) X-ray에 의해 화학적으로 패턴된 기질을 만들고, 라멜라 나노구조체를 형성하는 PS-*b*-PMMA 블록공중합체를 열처리한 모습. (b) 패턴된 기질의 주기와 블록공중합체의 주기가 중요한 변수로 작용함.

합체의 미세상 배열을 제어하는데 사용될 수 있다. 패턴의 간격, 계면 조건, 성질에 따라 블록공중합체의 미세상 배열을 조절할 수 있어, 다양한 응용에 적용될 수 있다. 그래포에피텍시의 일차적 목적은 패턴을 세분화함으로써 기존의 식각 과정의 감도를 높이고 블록공중합체에 의해 만들어진 나노구조체의 배열을 단결정에 가깝게 향상시키는데 있다고 할 수 있다. 기존에 많은 연구가 된 콜로이드보다 블록공중합체를 이용하는 방법의 장점은 고분자 사슬이 어느 정도까지는 압축 및 수축이 일어나기 때문에 보다 가변적인 특징을 갖는 것이라고 할 수 있다.

Segalman 등은 광식각에 의해 만들어진 trench 패턴을 이용하여 블록공중합체 구 미세상 구조를 배열한 연구를 수행하였다.[11,22] 라인 배열을 갖는 패턴뿐만 아니라 실린더 형태의 trench 패턴을 이용하더라도 구 미세상 구조는 단결정에 가까운 배열을 하였고, 이를 Moiré 패턴, orientational order 계산 방법 등에 의해 분석하였다(**그림 3**). Cheng 등은 PS-*b*-PFS 블록공중합체를 다양한 주기를 갖는 패턴에 적용하였다.[23] 이때 블록공중합체 구 미세상의 주기를 L, 패턴의 주기를 Ls라 하고, 배열된 구 미세상의 배열 개수를 n 이라고 하면 $(n-0.5)L < L_S < (n+0.5)L$ 영역 내에서 구 미세상 구조가 결점없이 배열하는 현상을 관찰하였다. Sibener 그룹에서는 이러한 trench 패턴에 실린더 미세상을 갖는 블록공중합체가 어떻게 배열되는지 연구를 수행하였는데, 패턴의 edge를 따라 한 개 또는 두 개의 실린더가 평행하게 배열되기 시작하고, 마지막 단계에서는 정렬이 틀어진 실린더가 다시 합해지는 메커니즘을 따르게 되고 장시간 열처리를 수행하게 되면 trench 패턴의 라인을 따라 미세상이 균일하게 배열하는 현상을 관찰하였다.[24]

2.5 화학적으로 패턴된 기질을 이용하는 방법

블록공중합체 미세상 주기와 유사한 주기를 갖는 화학적으로 패턴된 기질을 만들면 블록공중합체의 미세상의 방향을 조절할 수 있을 것으로 기대된다. 이론적인 연구와[25] 실험에[26] 의해 적당한 기질표면의 성질과 boundary condition에 의해 미세상 구조의 방향을 조절하는 연구가 수행되었다. Russell 그룹에서는 금 라인 패턴을 기질 위에 만들고, 라멜라 구조를 만드는 PS-*b*-PMMA 블록공중합체를 패턴에 적용하였을 때 각 블록에서 어떤 것이 금을 좋아하느냐에 따라 미세상의 방향성이 결정되는 결과를 보고하였다. 금패턴의 주기와 블록공중합체의 주기, 금 입자를 좋아하는 PS 블록과 실리콘 기질을 좋아하는 PMMA 블록의 성질이 적용되면, 수직 또는 수평으로 정렬된 라멜라 구조를 얻을 수 있었다.[26] Nealey 그룹에서는 soft X-ray를 이용하여 넓은 영역에서 화학적으로 패턴된 기질을 제조하였다. 패턴된 기질의 주기가 블록공중합체의 주기와 일치하면 라멜라 구조를 갖는 미세상이 수직으로 정렬되는 현상을 관찰하였다(**그림 4**). 이러한 현상에는 패턴된 기질의 성질이 중요한 역할을 한다. 패턴된 기질의 표면에너지가 배열하고자 하는 블록공중합체의 에너지와 유사해야 한다. 또한, 패턴된 기질의 주기가 블록공중합체 주기의 약 10% 범위 내에 있으면 잘 정렬된 구조를 얻을 수 있었다.

2.6 고온에서 불안정한 표면을 갖는 기질을 이용하는 경우

톱니바퀴 모양의 패턴은 miscut 실리콘이나 사파이어 결정을 이용하여 1000도 이상의 높은 온도에서 열처리하면 균일한 라인패턴을 얻을 수 있다.[26,27] 이러한 방법은 기질의 크기에 상관없이 얻을 수 있기 때문에 광범위에 걸쳐 균일한 패턴을 제조하는 유용한 방법 중의 하나이다. Fasolka 등은 라멜라 구조를 갖는 PS-*b*-PBMA 블록공중합체를 라인패턴된 기질에 결합시켰다. 이들이 사용한 패턴은 2 nm의 두께에 100 nm의 주기를 갖는 톱니바퀴 모양을 가지고 있는 패턴이었는데, 블록공중합체를 스핀코팅하고 열처리 하였을 때 톱니바퀴 모양의 피크 위치는 필름이 얇고 바닥 부분은 필름이 두꺼워져 필름 두께의 변화가 생기게 되며 이는 본래 블록공중합체가 가지고 있던 미세상 변화시키는 원인이 되는 현상을 관찰하였다.[28] 최근 Russell 그룹에서는 사파이어 패턴을 이용하여 다양한 주기 및 깊이를 갖는 라인패턴을 만들고 다양한 블록공중합체(PS-*b*-PEO, PS-*b*-P2VP, PS-*b*-P4VP)에 적용하였을 때, 1인치 기질에서 단결정에 가까운 수직으로 정렬된 실린더 나노구조를 얻을 수 있었다(**그림 5**).[27] 제곱인치당 10 테라비트의 고밀도의 균일한 실린더 정렬은 저장매체에 응용 가능성을 가지고 있다.

2.7 표면에너지를 이용한 방법

고분자와 기질, 고분자와 표면에 있는 계면에너지에 의해 어떤 블록이 기질이나 표면에 가는지 정해지고, 블록공중합체의 미세상 방향이 조

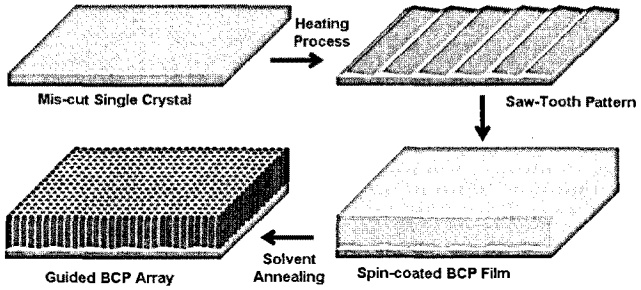


그림 5. Miscut 사파이어 패턴으로부터 열처리에 의해 톱니바퀴 모양의 패턴을 만들고, 수직으로 정렬된 블록공중합체의 나노구조체를 가이드하는 과정을 보여주는 모식도.

절된다.[26,29] 기질 표면이 양쪽 블록에 대해 균등한 에너지를 발휘한다면, 블록공중합체 미세상을 수직으로 배향할 수 있을 것이다. 블록공중합체 미세상의 수직 정렬을 하기 위한 한 가지 방법은 계면에너지의 균형을 맞추는 것이다.[30] 예를 들어, 실리콘 기질 위에 있는 실리콘 옥사이드 층은 HF에 의해 제거하게 되는데, 이렇게 되면 PS와 PMMA에 대해 계면에너지가 균일하게 작용하여 수직으로 정렬된 미세상이 만들어진다. 또 다른 접근방법은 자기조립된 단분자 층을 기질 위에 화학결합시켜 블록공중합체에 대해 계면에너지 균형을 맞출 수 있다.[31] 유사한 방법으로 랜덤공중합체를 기질 위에 화학결합에 의해 코팅한 후 블록공중합체의 미세상을 수직으로 정렬시키는 방법들도 많은 연구가 수행되었다.[13,30,32]

2.8 광학성질을 이용하는 방법

분자 수준에서 광학적으로 분자의 방향을 조절하는 방법은 액정물질과 같은 물질들에 많이 적용되어 왔다.[33] 액정성질을 보이는 고분자 필름 내부에 존재하는 빛에 의해 반응하는 물질에 의해 블록공중합체 미세상 구조의 방향이 조절될 수 있다. 최근에 Seki 등은 광에 의해 반응하는 고분자(아조 그룹을 포함하고 있는 물질)와 PEO로 구성되어 있는 블록공중합체를 사용하여 열처리하는 동안 UV 파장을 조절하였다. UV 파장에 따라 아조 그룹을 포함하는 고분자는 안정한 에너지쪽으로 움직이게 되고, 고분자 필름의 두께에 의해 수직 또는 수평으로 정렬된 실린더 미세상 구조를 관찰하였다.[34]

2.9 자성 및 온도기울기를 이용한 방법

자기장은 순수한 블록공중합체에 영향을 미치는 힘이 작기는 하지만, 자성을 갖는 나노입자를 블록공중합체에 도입한다면 자기장의 영향을 극대화시킬 수 있을 것으로 기대된다. Hashimoto 그룹에서는 밀리미터 두께의 라멜라 나노구조를 균일하게 배열시킬 수 있는 방법으로 온도기울기 현상을 사용하였다. 라멜라 뿐만 아니라 구나 실린더 구조를 갖는 블록공중합체에도 in-plane 온도기울기를 적용하는 방법도 연구가 수행되고 있다.[14]

3. 블록공중합체 필름의 응용

블록공중합체의 미세상 방향을 조절하고 정렬도를 높이는 것은 메모리, 디바이스 등의 응용에 매우 중요하다.[1] 앞서 언급했던 것처럼 블록공중합체의 방향성을 조절하는 다수의 방법들이 있으며, 이러한 방법들을 이용하여 패턴된 블록공중합체 필름은 플래쉬 메모리, 광결정, 광학 가이드, 분리막 등에 적용될 수 있다.[35]

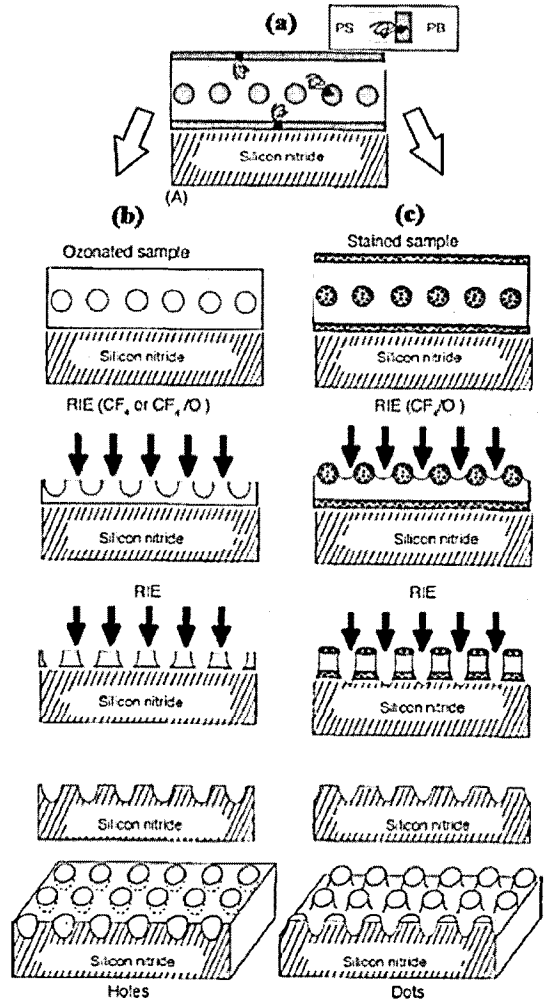


그림 6. 블록공중합체 리소그래피의 모식도. PS-*b*-PB 블록공중합체의 나노구조체를 형성한 후 선택적인 에칭 방법을 이용하여 기질 위에 패턴을 전사하는 과정을 보여줌.

3.1 나노 리소그래피

블록공중합체 필름에 잘 정렬된 나노 크기의 미세상 구조를 제조한 후 다양한 기질 위에 패턴을 전사할 수 있다.[3,5,9,16,35] 고분자 필름의 두께에 의존하여 전사된 패턴의 깊이가 조절될 수 있다. 블록공중합체 중에 한쪽 블록에 실리콘, 철과 같은 무기물질을 넣거나, 이러한 물질이 포함되어 있는 블록공중합체를 합성한 후 미세상을 만들어도 에칭 효율을 높일 수 있다.[16]

Register 그룹에서는 실리콘 나이트라이드에 패턴을 전이시킬 수 있는 방법으로 블록공중합체 필름을 이용하였다.[35] PS-*b*-PI 또는 PS-*b*-PB 블록공중합체를 이용하여 미세상 구조를 만들고 PI나 PB 블록을 선택적으로 에칭한 후 에칭 가스를 이용하여 기질 위에 패턴을 전사하였다(**그림 6**).

PS-*b*-PMMA 블록공중합체는 PMMA가 쉽게 UV에 의해 에칭이 가능하기 때문에 패턴을 기질에 전이하는데 유용하게 이용되어 왔다.[6,9] PS-*b*-PFS 블록공중합체는 PFS가 대부분의 유기 고분자 보다 낮은 에칭속도를 보여주기 때문에 또한 널리 이용되고 있는 블록공중합체이다.[37] 여러 층의 물질을 기질 위에 올려 순차적으로 패턴을 전이하는 기술 또한 연구되어 왔는데, 첫째로 블록공중합체 패턴을 실리콘 옥사이

드에 전이하고, 둘째로 코발트, 니켈, 철과 같은 자성물질에 패턴을 전이하거나 균일한 자성물질의 균일한 배열을 얻어 자기 저장매체에 응용하고자 하는 많은 연구가 진행되고 있다.[37]

실린더에 해당하는 블록을 제거하는 것 없이 나노크기의 다공을 갖는 블록공중합체 주형을 제조하는 방법도 연구가 되어 왔다.[16,36] Russell 그룹에서는 PS-*b*-P4VP 블록공중합체를 이용하여 수직으로 잘 정렬된 실린더에 구조를 만들고, 실린더에 해당되는 블록에 대해서만 좋은 용매에 담그게 되면 매트릭스 위로 P4VP 블록이 올라가게 되어 다공성 나노구조를 만들게 되며, 이 과정을 표면 재구성(surface reconstruction) 과정이라고 부른다.[16,36] 나노크기의 다공을 갖는 패턴에 대해 수평하게 금을 증착하면 금은 에칭 가스에 대해 마스크 역할을 하여 높은 비율의 에칭속도 차이를 주게 되며, 기질 위에 패턴을 전이하는 우수한 방법 중의 하나가 된다.[16]

3.2 광학장치

유전율이 다른 물질이 다수의 층으로 구성되면 유용한 광학성질을 발휘한다고 알려져 있다. 1차원 배열을 갖는 광결정은 그들의 주기적인 구조로 인해 특정 파장의 빛을 선택적으로 반사하게 된다.[38] 반사된 파장은 각 층의 주기와 유전율의 차이에 직접적으로 관계가 있다.[39] 최근에 Thomas 그룹에서는 레이저 cavity를 만들기 위해 분자량이 큰 PS-*b*-PI 블록공중합체 필름을 이용하였다.[40] PMMA 고분자 매트릭스 내부에 형광을 발휘하는 dye를 넣고 레이저 성능을 발휘할 수 있는 광학펌프를 연구하였다. 레이저라고 할 수 있는 기준치 보다 높은 파워를 갖는 광학 펌프의 emission을 관찰하였다. 분자량이 큰 블록공중합체 필름으로부터 적당한 유전율 차이를 갖게 하는 방법을 사용한 것은 모든 구성물질이 유기물이고 싼 가격에 제작할 수 있는 장점이 부각될 필요가 있다.

3.3 광학 Waveguide

Kim과 Knoll 등은 수직으로 정렬된 실린더 상을 가진 블록공중합체 필름을 이용하면 wave를 조절할 수 있다는 성질을 관찰하였다.[41,42] PS-*b*-PMMA 블록공중합체에 PMMA 단일중합체를 추가하여 블렌드 시스템을 만들어 실린더 간의 거리를 조절하면 적절한 waveguide를 할 수 있는 시스템을 만들 수 있다는 결과를 보고하였다. 이렇게 만든 시스템에서는 표면 플라즈몬과 광자 사이의 resonance 결합이 금속과 유전물질 계면에서 발생하게 되고, 유전층의 두께가 200 nm 이상으로 두꺼워지면, 표면 플라즈몬 현상 이외에 광학 waveguide 등이 관찰되었다.[42]

3.4 분리막에 응용

균일한 다공 크기를 갖는 폴리카보네이트 분리막과 알루미나 분리막은 바이러스의 분리를 위해 연구되어 왔다.[43] 이 방법은 다공 크기의 분포가 작지만 바이러스 분리를 위해 매우 작은 플럭스을 보이는 단점을 가진 시스템이다. 최근에 균일한 다공 크기를 갖는 블록공중합체를 이용하여 높은 선택성을 보이고 높은 플럭스를 가진 분리막이 제조되었다.[44] 블록공중합체를 이용하면 다양한 크기의 다공을 제조할 수 있기 때문에 다양한 종류의 바이오 물질을 분리하는데 적용될 가능성을 보여주었다. 또 다른 고분자 분리막 제조의 접근으로 Peinemann 등은 PS-*b*-P4VP 블록공중합체 용액을 만든 후 나쁜 용매에 고분자 필름을 담그고 난 후 서서히 용매를 증발시키면 균일한 다공을 갖는 분리막을 제조하였다. 이렇게 만들어진 고분자 분리막은 두께가 두꺼워 안정성이 높은 장점을 가지고 있다.[45]

3.5 다공성 고분자 주형

유기물질이나 무기물질에서 다공성의 조절은 분리막이나 패턴된 기질, 광학물질 등의 응용을 위해 매우 중요하다. Nakahama 등에 의해서 PS-*b*-PI 블록공중합체로부터 다공성 구조를 만든 이후로 블록공중합체를 이용하여 다공성 필름을 만드는 몇 가지 방법들이 연구되었다.[46] 가장 널리 알려진 방법은 한쪽 블록을 화학적 또는 물리적으로 제거하는 방법이다. 오존을 이용하는 방법,[47] 열을 이용하여 제거하는 방법,[48] UV를 이용하는 방법,[3,9,13] 화학물질을 이용하는 방법,[49] 블록 중간에 들어 있는 물질을 제거하는 방법,[50] surface reconstruction 과정[16,36] 등이 보고되었다.

Smith와 Meier는 PS-*b*-PB, PS-*b*-PI 블록공중합체에 오존을 이용하여 이중결합을 가진 폴리다이엔 블록을 제거하고 PS를 cross-linking시키는 방법을 보고하였다.[51] Register 그룹에서는 PS-*b*-PI 블록공중합체 미세상 구조를 실리콘 나이트라이드 기질 위에 제조한 후 오존으로 PI를 제거한 후 만들어진 다공성 나노패턴을 에칭 가스에 의하여 기질 위에 전사하였다.[35] Watkins 그룹에서는 PEO-*b*-PPO-*b*-PEO 블록공중합체에 supercritical fluid를 이용하였다.[52] 산촉매로 술폰산을 이용하여 블록공중합체 주형을 제조한 후 테트라 실리케이트(TEOS)를 PEO 블록에 로딩한 후 400도에서 열처리하면 고분자는 모두 없어지고, TEOS는 실리카 물질로 바뀐다. 이렇게 만들어진 물질은 매우 작은 다공 크기를 가지며 저유전상수를 갖는 마이크로 소자에 적용될 수 있다.

블록공중합체로부터 다공성 주형을 만드는 널리 알려진 방법은 실린더 구조를 형성하는 블록공중합체이며, Russell 그룹에서는 PS-*b*-PMMA를 이용하였다.[9] 기질 위에 PS-*r*-PMMA 랜덤공중합체를 코팅하면 PS-*b*-PMMA에 대해 계면에너지의 균형을 맞출 수 있기 때문에 간단한 열처리로 수직으로 정렬된 실린더 구조를 만들 수 있다. 또한, PS-*b*-PMMA는 UV를 조사하면 PMMA 블록을 제거할 수 있어 다공성 고분자 주형이 쉽게 만들어 진다. 물론 잘 정렬된 실린더를

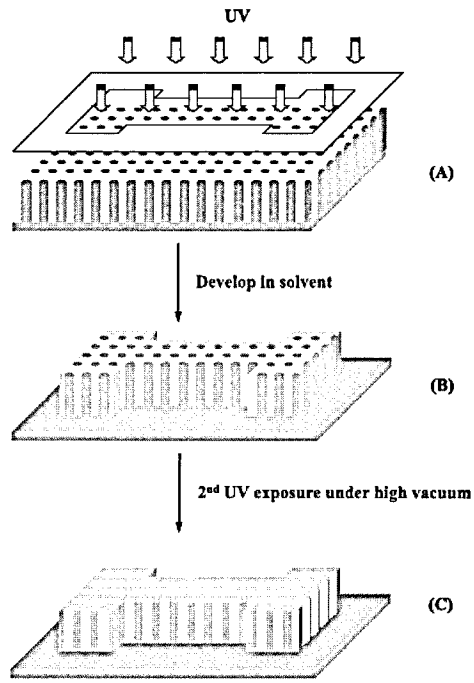


그림 7. 용매와 UV를 통한 에칭으로 복잡한 구조의 다공성 고분자 주형을 만드는 과정.

만들기 위해서는 필름 두께, 열처리 온도 등을 최적의 조건으로 만들어야 하며, 많은 연구들이 수행되었다.[53] Ober 그룹에서는 cross-linking과 고분자 분해를 결합한 시스템을 이용하여 다공성 고분자 주형을 제조하였는데, PαMS-*b*-PHS 공중합체를 이용하면 80도에서 PαMS를 선택적으로 제거할 수 있고, 광식각 기술과 결합이 되면 PαMS-*b*-PHS 블록공중합체의 마이크로 미터 크기의 패턴과 PαMS를 제거하여 나노크기의 패턴을 동시에 얻을 수 있었다(**그림 7**).[5]

또 다른 다공성 블록공중합체를 만드는 방법은 화학물질로 에칭을 하는 방법이다. 최근 Hawker와 공동연구자들은 젖산을 포함하고 있는 랜덤 공중합체를 기질 위에 코팅한 후 수직으로 정렬된 PS-*b*-PLA 실린더를 제조한 후 필름을 약염기에 담궈 PLA만 선택적으로 제거하였다.[54] Venkataraman과 공동연구자들은 PS와 PEO 블록 중간에 약산에 의해 접합부분을 제거할 수 있는 화학반응을 이용하여 다공성 블록공중합체를 제조하였다.[55] 위에서 언급한 방법을 이용하여 한쪽 블록을 제거하는 것이 아니라 용매의 선택성을 이용하여 다공성 블록공중합체 필름을 제조하는 방법이 Russell 그룹에 의해 연구되었다. 수직 정렬된 실린더 구조를 갖는 PS-*b*-PMMA 블록공중합체 필름을 아세트산에 담그면 PMMA 블록만이 아세트산에 용해가 되며, 필름을 만드는 과정에서 PMMA 블록이 PS 매트릭스 위로 올라가 다공성 구조를 만들게 된다.[56] PS-*b*-P4VP 블록공중합체도 유사한 메커니즘에 의해 다공성 구조를 갖는데 P4VP는 금속 또는 금속염과 반응할 수 있는 기능기를 가지고 있어 다양한 금속의 정렬을 유도하는데 사용할 수 있다.[36]

4. 요약 및 전망

블록공중합체 자기조립은 나노미터 주기의 패턴을 만드는 유용한 방법 중의 하나이다. 본 총설에서는 블록공중합체 필름의 나노패턴을 제조하는 방법, 저장매체, 분리막, 식각기술, 다공성 고분자 주형을 만드는 방법에 대해 설명하였다. 블록공중합체를 응용하는 대상에 따라 정확한 위치와 방향을 조절해야 하는 경우도 있고, 미세상의 크기를 정확히 조절해야 하는 경우도 있다. 전기장, 용매 증기 처리 방법, 광학을 이용하는 방법, 화학적으로 패턴된 기질을 이용하는 방법 등 다양한 방법을 이용하면 블록공중합체 미세상의 방향 및 위치를 제어하는데 커다란 도움이 될 수 있다.

참고문헌

1. G. H. Fredrickson and F. S. Bates, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **26**, 501 (1996).
2. S. Förster and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **10**, 195 (1998).
3. T. Thurn-Albrecht *et al.*, *Science*, **290**, 2126 (2000).
4. C. Park, J. Yoon, and E. L. Thomas, *Polymer*, **44**, 6725 (2003).
5. M. Li, C. A. Coenjarts, and C. K. Ober, *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 183 (2005).
6. C. T. Black *et al.*, *IBMJ. Res. & Dev.*, **51**, 605 (2007).
7. G. Kim and M. Libera, *Macromolecules*, **31**, 2569 (1998).
8. S. H. Kim *et al.*, *Adv. Mater.*, **16**, 226 (2004).
9. T. Thurn-Albrecht *et al.*, *Adv. Mater.*, **12**, 787 (2000).
10. S. O. Kim *et al.*, *Nature*, **424**, 411 (2003).
11. R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, *Adv. Mater.*, **13**, 1152 (2001).
12. C. De Rosa *et al.*, *Nature*, **405**, 433 (2000).
13. P. Mansky *et al.*, *Science*, **275**, 1458 (1997).
14. J. Bodycomb *et al.*, *Macromolecules*, **32**, 2075 (1999).
15. M. A. Villar *et al.*, *Polymer*, **43**, 5139 (2002).
16. S. Park *et al.*, *ACS Nano*, **2**, 766 (2008).
17. K. Amundson and E. Helfand, *Macromolecules*, **26**, 1324 (1993).
18. T. L. Morkved *et al.*, *Science*, **273**, 931 (1996).
19. A. Keller, E. Pedemont, and F. M. Willmout, *Nature*, **225**, 538 (1970).
20. R. J. Albalak and E. L. Thomas, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **31**, 37 (1993).
21. D. E. Angelescu *et al.*, *Adv. Mater.*, **16**, 1736 (2004).
22. R. A. Segalman *et al.*, *Macromolecules*, **36**, 3272 (2003).
23. J. Y. Cheng, A. M. Mayes, and C. A. Ross, *Nature Mater.*, **3**, 823 (2004).
24. D. Sundrani *et al.*, *Langmuir*, **20**, 5091 (2004).
25. K. Huang and A. C. Balazs, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 620 (1991).
26. L. Rockford *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2602 (1999).
27. S. Park *et al.*, *Science*, **323**, 1030 (2009).
28. M. J. Fasolka *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 3018 (1997).
29. P. Mansky *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 237 (1997).
30. E. Huang *et al.*, *Nature*, **395**, 757 (1998).
31. J. Genzer and E. J. Kramer, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4946 (1997).
32. C. Harrison *et al.*, *Macromolecules*, **33**, 857 (2000).
33. T. Ikeda, *J. Mater. Chem.*, **13**, 2037 (2003).
34. H. Yu, T. Iyoda, and T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11010 (2006).
35. M. Park *et al.*, *Science*, **276**, 1401 (1997).
36. S. Park *et al.*, *Nano Lett.*, **8**, 1667 (2008).
37. J. Y. Cheng *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 1174 (2001).
38. J. D. Jannopoulos, R. Mead, and J. N. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*, Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, 1995.
39. Y. Fink *et al.*, *J. Lightwave Technol.*, **17**, 1963 (1999).
40. J. Yoon, W. Lee, and E. L. Thomas, *Nano Lett.*, **6**, 2211 (2006).
41. D. H. Kim *et al.*, *Adv. Mater.*, **17**, 2442 (2005).
42. W. Knoll, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **49**, 569 (1998).
43. T. Urase, K. Yamamoto, and S. Ohgaki, *J. Membrane Sci.*, **115**, 21 (1996).
44. S. Y. Yang *et al.*, *Adv. Mater.*, **18**, 709 (2006).
45. K.-V. Peinemann *et al.*, *Nature Mater.*, **6**, 992 (2007).
46. J. S. Lee *et al.*, *Macromolecules*, **21**, 274 (1988).
47. J. Y. Cheng *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3657 (2002).
48. K. Temple *et al.*, *Adv. Mater.*, **15**, 297 (2003).
49. M. A. Hillmyer, *Adv. Polym. Sci.*, **190**, 137 (2005).
50. M. Zhang *et al.*, *Adv. Mater.*, **19**, 1571 (2007).
51. D. R. Smith *et al.*, *Polymer*, **33**, 3777 (1992).
52. R. A. Pai *et al.*, *Science*, **303**, 507 (2004).
53. C. T. Black *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 409 (2001).
54. J. T. Goldbach *et al.*, *Macromolecules*, **35**, 4271 (2002).
55. S. Yurt *et al.*, *Macromolecules*, **39**, 1670 (2006).
56. T. Xu *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 698 (2003).