

# 블록 공중합체 리소그래피(Block copolymer lithography)

블록 공중합체는 두가지 이상의 고분자가 공유결합으로 서로 연결되어 있는 구조로 **diblock copolymer, triblock copolymer** 등으로 분류 될 수 있다. 두가지 이상의 서로 성질의 고분자가 공유결합에 의해 연결되어 있기 때문에 일정온도와 압력에서 상분리를 하게 되는데, 이때 형성되는 도메인의 크기 및 모양은 각각의 고분자 **segment** 들의 길이와 상대적인 양에 따라서 달라지며 이들을 적절한 조건에서 조절하면 **cubic, cylinder, lamellar**등을 포함하는 다양한 구조가 만들어지며 크기 또한 균일하여 자기조립 나노 패턴으로 활용할 수 있게 된다.

블록공중합체는 자기조립성질을 가지고 있는 대표적인 물질로 원자간의 공유결합으로 이루어진 고분자가 분자 간의 상호인력에 의하여 특정 나노구조를 자발적으로 형성할 수 있는 물질로 2차원 패턴의 경우는 나노구조를 기존 실리콘 식각공정을 대체하여 고밀도 메모리 소자나 전자 소자에 응용가능성을 가지고 있다. 또한, 3차원 패턴의 경우 3차원 광결정 소자로의 응용가능성도 제시되고 있다.

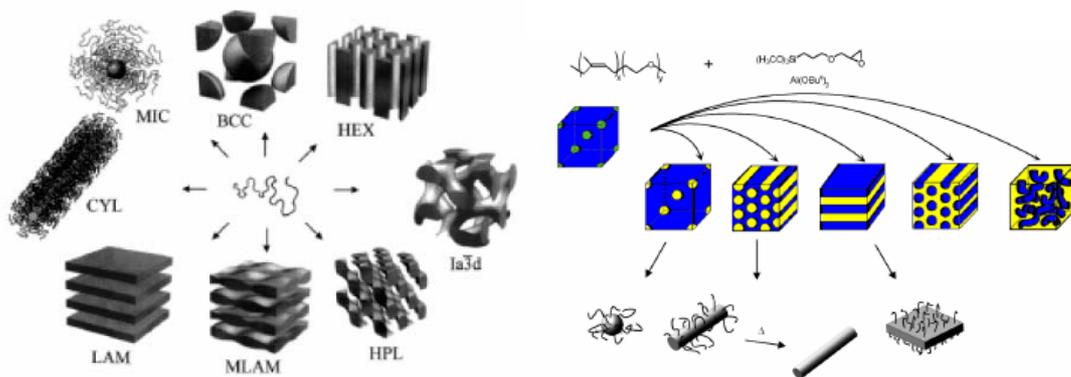


그림 1 다양한 블록공중합체 나노구조

프린스턴 대학의 Register et al 등이 수십 나노미터의 필름 두께를 조절하여 2차원 패턴중 (특히, PS-PI, PS-PB) 한쪽 (PI, PB)을 오존으로 제거하고 아래의 기판을 CF4 및 산소 RIE를 이용하여 식각하여 패턴하는 기술을 보고한 바가 있다. 아래 그림 2에 대표적인 도식과 결과를 도시하였다. SEM 그림 중에서 a, b는 cubic 구조의 2차원 패턴을 이용하여 만들어진 고분자 구조와 기판구조이며 c,d는 실린더 형태를 이용한 패턴이다.

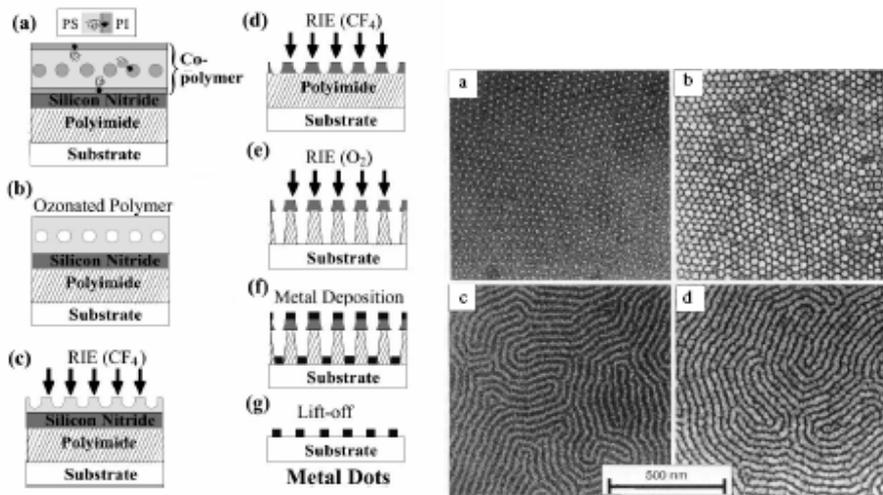


그림 2 오존과 RIE 를 이용한 고분자 패턴링

E. L Thomas (at MIT) group 도 이 분야의 세계적인 연구그룹으로 구조의 규칙성 및 소자 적용을 위해 여러가지 우수한 연구결과들을 보고하였다. 최근에는 한쪽이 무기물질을 포함하는 inorganic block copolymer를 합성하여 나노패턴에 활용하는 예를 보고한바 있다.(그림 3 참조)

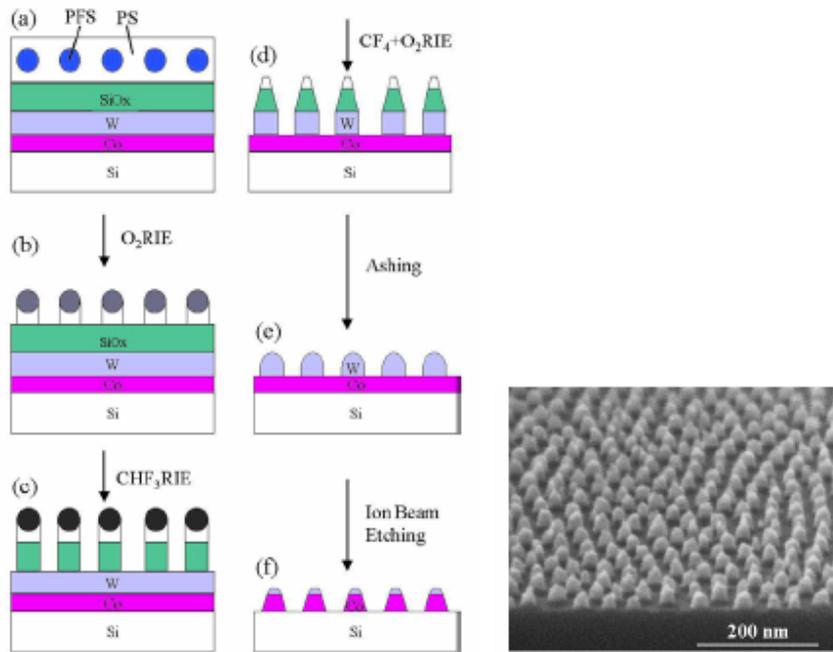


그림 3 무기고분자를 이용한 패턴제조

다음으로 Russell and coworker 등은 주로 실린더 형태를 수직으로 세워서 고밀도의 나노 와이어 및 다공성 구조를 만드는 방법들을 연구해 왔다. 주로 사용된 고분자는 PS-PMMA 고분자로 PMMA 고분자가 전기장에 의해서 배열되는 성질을 이용하거나 (아래그림), 표면기판을 화학적으로 처리하여 실린더 형태의 고분자가 옆으로 눕지 않고 수직으로 배열되게 하는 방법을 사용하고 있다.

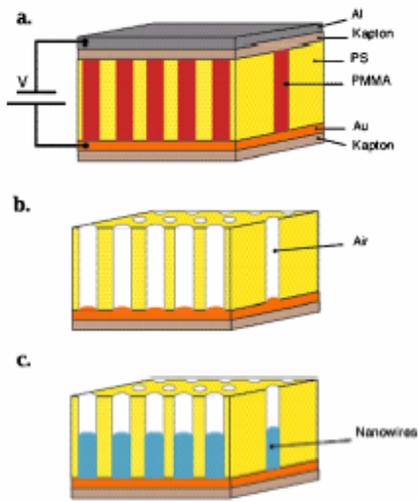


그림 4 전기장에 의한 고분자의 수직 배열 및 응용

이와는 별개로 블록공중합체 마이셀을 이용하여 내부에 나노입자를 함침하여 이것을 직접적으로 패턴에 활용하는 연구가 Spatz, Cohen과 공동연구자 등에 의해서 연구되어지고 있다. (그림 5)

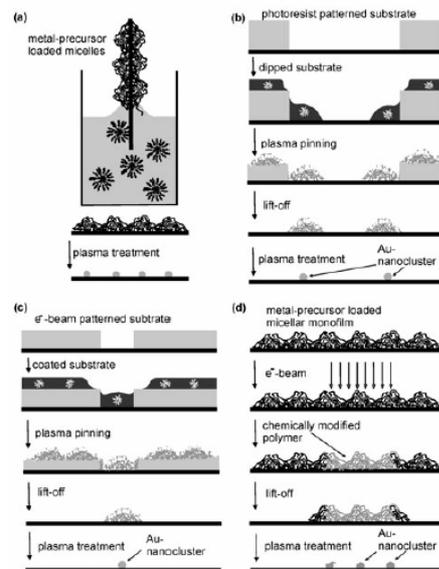
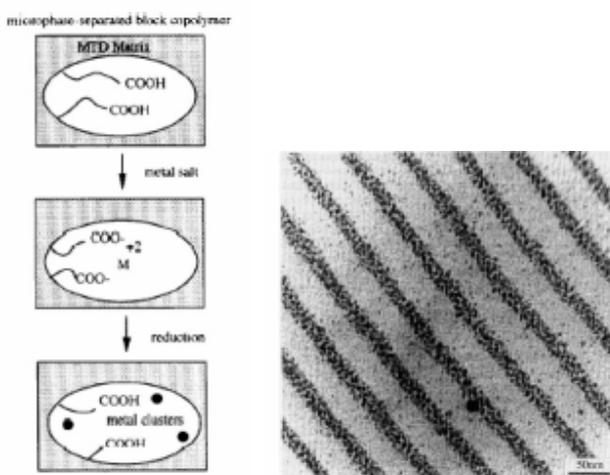
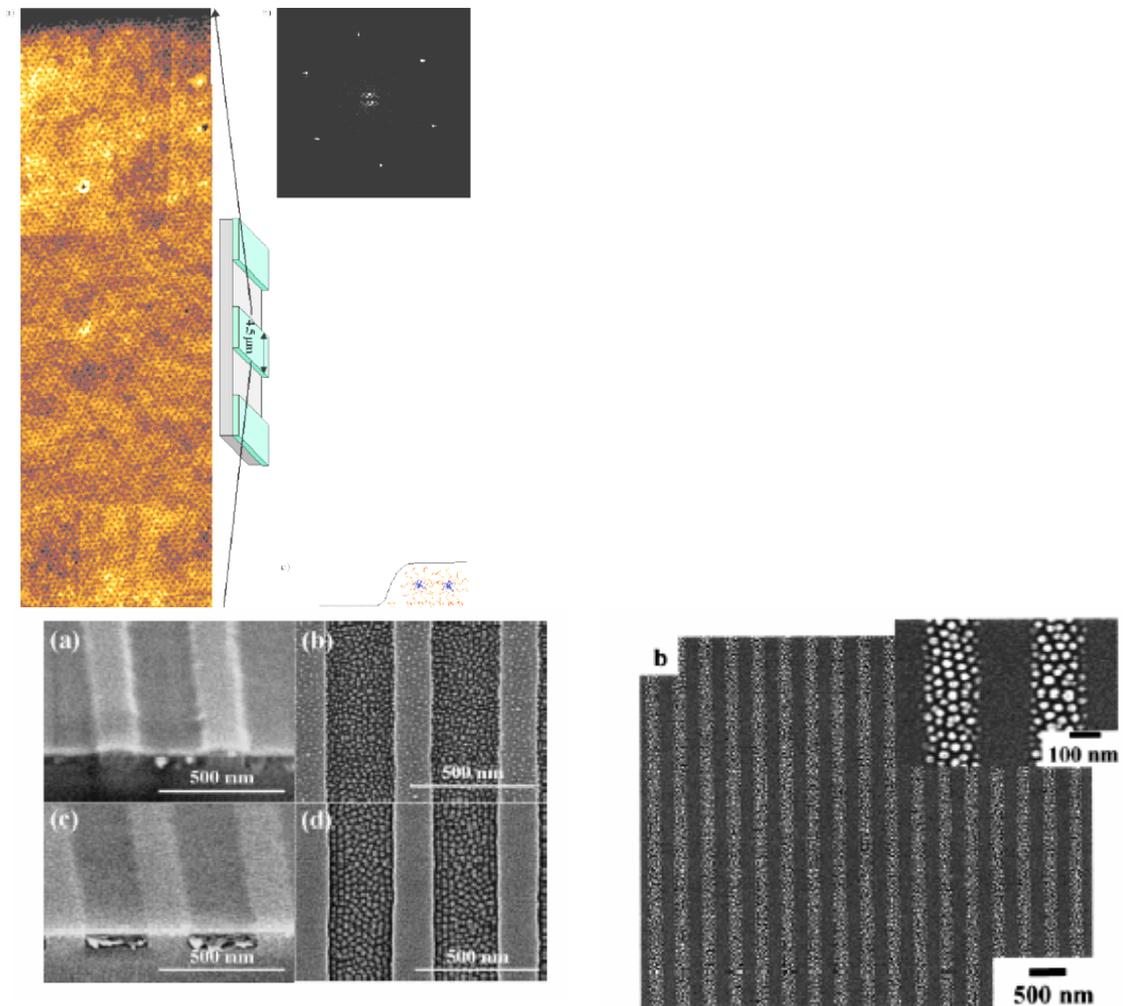


그림 5. 메탈입자의 함침을 이용한 나노패턴

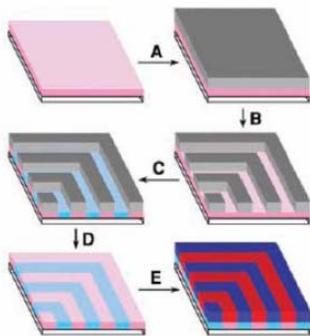
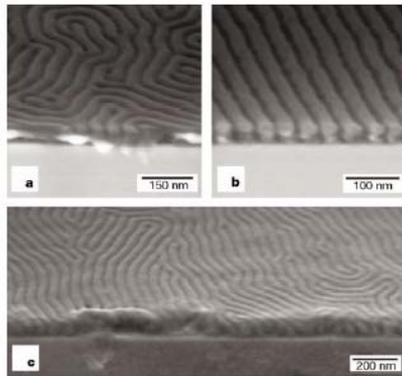
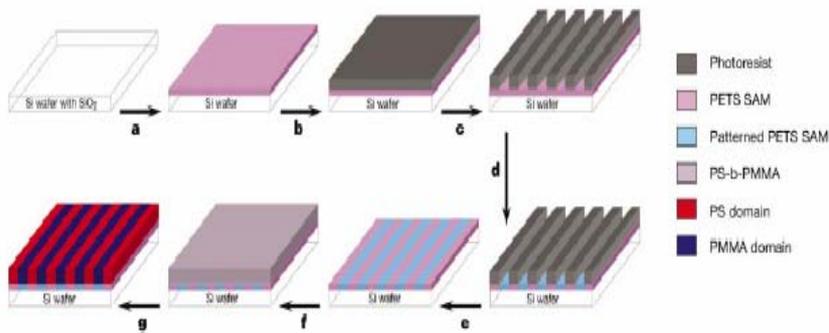
## 한국기계연구원 최대근 (Choi, Dae-Geun)

이들 블록공중합체 식각공정도 자기조립에 중점을 두고 있기 기본적으로 대면적에 있어서 defect를 조절할 필요성과 실험자가 원하는 모양으로 패턴모양을 조절할 필요성이 있다. 이를 위하여 최근에 top-down 방식과의 복합기술에 대한 관심이 증대되고 있는데 대표적으로 Kramer 등의 미리 패턴된 채널에 선택적으로 블록공중합체를 코팅해서 대면적화의 가능성을 제시한 바 있다. 그 후 다른 연구자들에 의해서도 관련연구들이 발표되어져 왔으며 아래 관련 그림들을 제시하였다.



한국기계연구원 최대근 (Choi, Dae-Geun)

가장 최근에는 Nealey group의 연구진들이 표면의 화학적 패턴을 이용하여 약 50nm 급으로 개별적인 블락을 조절하는 연구들을 보고한바 있다.



보다 자세한 실험방법과 내용이해를 위해서 아래의 참고문헌을 참조하기 바랍니다.

참 고 문 헌

1. (a) Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Smith, H. I.; Vancso, G. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81,3657 (b) Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Smith, H. I.; Vancso, G. J. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1599 (c) Sundrani, D; Darling, S. B.; Sibener, S. J. *Nano Lett.* **2004**, 4, 273
2. Choi, D-. G; Jeong, J-. R.; Kwon, K-. Y.; Jung, H-. T.; Shin, S-. C.; Yang, S-. M, *Nanotechnology* **2004**, 15, 970.
3. Farhoud, M.; Ferrera, J.; Lochtefeld, A. J.; Schattenburg, M. L.; Ross, C. A.; Smith, H. I. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1999**, 17, 3182
4. Jeong, U.; Ryu. D. Y.; Kim, J. K. *Macromolecule*, **2003**, 36, 10126
5. (a) Jeong, U; Ryu, D. Y.; Kim, J. K.; Kim, D. H.; Russell, T. P.; Hawker, C. J. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1247 (b) Peeling, J.; Jazzar, M. S.; Clark, D., *J. Polymer science: polymer chemistry ed.* **1982**, 20, 1797
6. Li, H-. W.; Huck, W. T. S. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1633
7. Paul F. Nealey and coworker; *Science*, **2005**, 308, 1442; *Nature*, **2003**, 411
8. Rettner, C. T.; Anders, S.; Thomson, T.; Albrecht, M.; Best, M. E.; Terris, B. D. *IEEE Trans. Magn.* **2002**, 38, 1725

9. (a) Ross, C. A., *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2001**, 31, 203 (b) Cheng, J.Y.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Smith, H. I.; Vancso, G. J., *IEEE Trans. Magn*, **2002**, 38, 2541 (c) Cheng, J.Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z. H.; Thomas, E. L.; Lammertink, R. G. H.; Vancso, G. J., *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1174
10. Segalman, R. A.; Yokoyama, H.; Kramer, E. J. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1152
11. (a) Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kastle, A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Block, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P., *Science* **2000**, 290, 2126 (b) Park, M.; Harrison, C. K.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, 276, 1407 (c) Mansky, P.; Harrison, C. K.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Yao, N., *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 2586
12. (a) Y.Xia, E. Kim, X.M. Zhao, J.A. Rogers, M. Prentiss, G.M. Whitesides, *Science* **1996**, 273, 347 (b) H. Dittinhhsud, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, 280, 1741 (c) C. Hagleitner, A. Hierlemann, D. Lange, A. Kummer, N. Kerness, O. Brand, H. Baltes, *Nature* **2001**, 414, 293 (d) E. W. H. Jager, E. Smela, O. Inganas, *Science* **2000**, 290, 1540