

## 블록공중합체 마이셀과 산소 플라즈마를 이용한 자성 산화철 나노패턴

윤상현, 손병혁  
포항공과대학교, 신소재공학과

### Magnetic Iron Oxide Nanopatterns Fabricated by Block Copolymer Micelles with Oxygen Plasma

Sang-Hyun Yun, Byeong-Hyeok Sohn

Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

#### 서론

초고밀도의 소자를 구현하기 위하여 X-ray, e-beam, SPM 등과 같은 lithography 방법을 이용하여 나노미터 크기의 구조를 형성하고 제어하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[1] 특히, 최근에는 블록공중합체의 박막을 nano-template로 이용하는 연구가 많이 진행되고 있다.[2-6] 블록공중합체는 서로 다른 고분자 사슬이 공유결합으로 이루어져 있는 고분자로 자발적인 상분리에 의하여 주기적인 나노구조를 형성하고, 이를 이용하면 간단하게 나노구조를 구현할 수 있다.[7] 예를 들어, 블록공중합체 박막에 전기장을 가하여 수직배향된 원통형 나노구조를 형성시킨 후, 그 원통형 나노구조 내에 금속 재료를 도입하여 주기적으로 배열된 나노막대를 구현한 결과가 보고되었다.[2] 또한, 블록공중합체 박막을 lithography의 마스크로 사용한 나노패턴의 제조도 시도되었으며,[3] 블록공중합체 마이셀을 이용한 나노구조의 형성도 상당히 진행되고 있다.[4-6]

본 연구에서는 블록공중합체 마이셀을 이용하여 간단하게 나노패턴을 형성시킬 수 있음을 보이려 한다. 즉,  $\text{FeCl}_3$ 가 코어 블록에 선택적으로 도입된 블록공중합체 마이셀 단층박막을 산소 플라즈마로 처리하여 자성 산화철 나노패턴을 형성시키는 방법 대하여 설명하도록 하겠다.

#### 실험

**블록공중합체** : PS-*b*-PVP 블록공중합체는 Polymer Source Inc.에서 구입한 것을 사용하였다. PS 블록과 PVP 블록의 수평균 분자량이 각각 21,400g/mol과 20,700g/mol이며, PDI는 1.13이다.

**기질** : 실리콘 웨이퍼와 mica를 기질로 사용하였다. 실리콘 웨이퍼는 황산과 과산화수소가 부피비로 70:30인 피라나 용액을 사용해서 세척하였고, mica의 경우는 적당한 크기(약 1.5cm×1.5cm)로 자른 다음 가운데를 갈라서 깨끗한 표면을 사용하였다.

**$\text{FeCl}_3$ 가 함유된 블록공중합체 마이셀 단층박막** : PS-*b*-PVP 블록공중합체를 PS 블록에 선택적인 용매인 톨루엔을 사용하여 0.5wt%의 마이셀 용액을 제조하였다. 이 마이셀 용액에 PVP 블록의 피리딘기 1몰당 0.3몰의  $\text{FeCl}_3$ 를 넣어서 교반하여, PVP 블록에  $\text{FeCl}_3$ 가 선택적으로 들어간 마이셀 용액을 제조하였다.[5] PS-*b*-PVP 마이셀 단층박막은 기질 위에 스핀코팅 방법으로 제조하였으며, 스핀속도는 2000rpm으로 하였다. 그리고, PVP 코어와 PVP 코로나로 형성된 마이셀 단층박막을 에탄올에 3시간 동안 담구어 코어-코로나가 반진된 상을 유도하였다.[6]

**산소 플라즈마 에칭** : 기질 위에 스핀코팅된 마이셀 단층박막을 산소 플라즈마로 에칭하

였다. 에칭조건은 110W에서 10분 동안 수행하였고, 가스 압력은 25mtorr였다.

Transmission Electron Microscopy (TEM) : mica 기질에 제조된 마이셀 단층박막을 증류수에 담구어 마이셀 박막과 기질 사이에 물이 스며들게 하여 박막을 분리시킨 후, 물에 떠있는 마이셀 박막을 카본이 코팅된 Cu grid로 건져서 TEM 관찰용 시료를 제조하였다. 제조된 시료는 staining하지 않고 JEOL 200CX TEM을 사용하여 120kV에서 관찰하였다.

Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) : FeCl<sub>3</sub>를 함유한 PS-*b*-PVP 마이셀 박막을 산소 플라즈마로 에칭한 전후의 표면구조는 FE-SEM(JEOL JSM-6330F)을 이용하여 15kV에서 관찰하였다.

Alternating Gradient Magnetometry (AGM) : FeCl<sub>3</sub>를 함유한 PS-*b*-PVP 마이셀을 산소 플라즈마로 에칭하여 형성된 자성 나노패턴의 자성 특성을 확인하기 위하여, 시료를 약 3mm×3mm로 자른 후, AGM(Model 2900-02 AGM system)을 사용하여 자기특성 곡선을 얻었다.

### 결과 및 토론

PS-*b*-PVP 블록공중합체를 PS 블록에 선택적인 용매인 톨루엔에 녹이면 PS 블록이 코로나를 PVP 블록이 코어를 형성하는 구형의 마이셀을 형성한다.[7] 이러한 마이셀 용액에 FeCl<sub>3</sub>를 첨가하면 PVP 코어 내의 피리딘기에 FeCl<sub>3</sub>가 coordinate하여 코어내 FeCl<sub>3</sub>가 선택적으로 포함된 마이셀 용액이 제조된다.[5] 이러한 용액으로 기질 위에 스핀코팅하면 마이셀 박막이 제조되며, 용액의 농도와 스핀속도를 조절하면 마이셀이 단층을 이루는 박막의 제조가 가능하다.[6] 그림 1(a)는 이렇게 제조된 마이셀 단층박막을 기질을 제거한 후 TEM을 통하여 박막의 내부구조를 관찰한 plan-view 이미지이다.

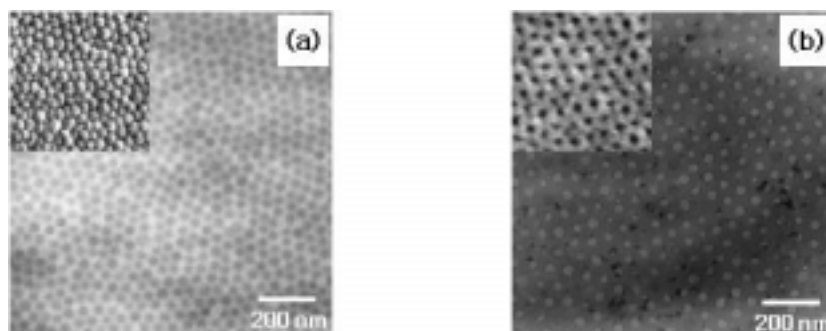


그림 1. FeCl<sub>3</sub>가 PVP 블록에 선택적으로 도입된 PS-*b*-PVP 마이셀 단층박막 plan-view TEM 이미지. (a)와 (b)는 각각 마이셀 단층박막을 에탄올로 처리 전과 후의 이미지이다. 각 이미지 좌측 상단에는 FE-SEM 이미지가 나타나 있다.

그림1(a)의 TEM 이미지는 staining하지 않고 얻은 이미지이다. 즉, 이 사진의 명암의 차이는 마이셀에 첨가한 FeCl<sub>3</sub>에 의한 것으로, 원형의 검은 영역은 FeCl<sub>3</sub>가 함유된 PVP 코어에 해당하는 것으로 마이셀 코어에 FeCl<sub>3</sub>가 선택적으로 포함되었음을 나타낸다. TEM 이미지는 마이셀 코어를 보여주는 반면, FE-SEM 이미지는 구형의 마이셀로 형성된 박막의 표면을 보여주는 것으로 그림 1(a)의 좌측 상단에 나타나 있다. 이러한 TEM과 FE-SEM 이미지로부터 박막은 마이셀의 단층으로 이루어져 있으며, 마이셀이 pseudo-hexagonal 배열을 하고 있음을 확인하였다.

마이셀 단층박막을 PVP 블록에 대해서 선택적인 용매인 에탄올로 처리하여 마이셀의 코어와 코로나의 반전을 필름 상태에서 유도하였는데,[6] 그림 1(b)는 에탄올 처리 후 마이셀 단층박막에 대한 TEM 이미지이다. 그림 1(b)는 그림 1(a)과는 완전히 반대되는 명

암을 보여주고 있다. 즉, 어둡게 나타난 연속상은  $\text{FeCl}_3$ 가 함유된 PVP 블록이고 밝은 코어 영역은 PS로, 에탄올 처리에 의하여 코어와 코로나가 역전된 구조를 갖는 박막이 형성되었다. 한편, 에탄올로 처리한 박막의 표면에 대한 FE-SEM 이미지를 보면, 코어 부분에 해당하는 PS 블록이 움푹 들어간 구멍과 같이 나타났다. 이는 표면 에너지가 작은 PS 블록이 에탄올 처리과정에서 표면 에너지가 큰 PVP 블록을 옆으로 밀치면서 생긴 것으로 고려되지만, 이러한 구멍의 형성 이유에 대해서는 더 자세한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

그림 1과 같이 실리콘 웨이퍼 위에 제조된 마이셀 박막을 산소 플라즈마를 이용하여 모든 고분자 부분은 제거하고 마이셀 코어 또는 코로나에 존재하던  $\text{FeCl}_3$ 는 산화시켜, 나노미터 크기의 산화철로 이루어진 나노패턴을 형성시켰다. 그림 2는  $\text{FeCl}_3$ 가 함유된 마이셀 단층박막을 산소 플라즈마로 처리한 후 실리콘 웨이퍼 표면에 대한 FE-SEM 이미지이다. 그림 2(a)는 마이셀 단층박막을 에탄올로 처리하지 않고 사용한 것으로, 그림 1(a)를 산소 플라즈마로 처리한 경우이다. 밝은 하얀 점이 산화철로 코어에 있던  $\text{FeCl}_3$ 가 그대로 산화되어 형성된 것으로 마이셀 박막의 pseudo-hexagonal 배열을 잃지 않고 유지한 형태로 산화철 나노패턴이 형성되었다. 또한, 마이셀 단층박막을 에탄올로 처리하여 코어-코로나 역전된 박막을 산소 플라즈마로 처리한 경우, 즉 그림 1(b)를 에칭한 경우는 그림 2(b)의 FE-SEM 이미지에서 보듯이 산화철로 이루어진 밝은 영역이 연속상을 이루면서, 나노미터 크기의 구멍이 있는 산화철 나노패턴이 형성되었음을 확인하였다. 구멍 역시 플라즈마 에칭 전의 pseudo-hexagonal 배열을 그대로 유지하였다. 이와 같이 마이셀 단층박막을 이용하여 서로 다른 형태의 산화철 나노패턴을 플라즈마 에칭으로 형성시킬 수 있었다.

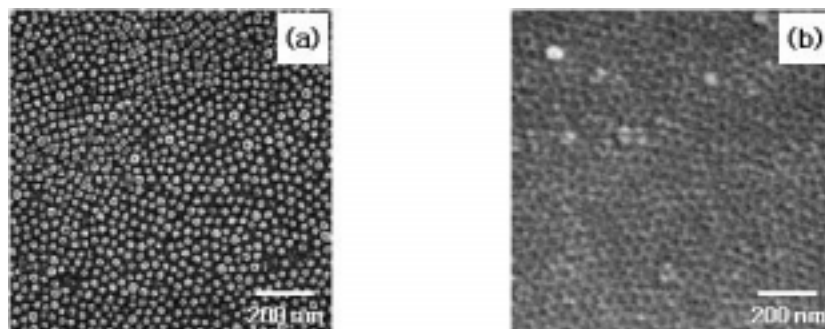


그림 2.  $\text{FeCl}_3$ 가 PVP 블록에 선택적으로 도입된 PS-*b*-PVP 마이셀 단층박막을 산소 플라즈마로 처리한 후의 FE-SEM 이미지. (a)와 (b)는 각각 에탄올로 처리하기 전과 후의 마이셀 단층박막을 사용한 경우이다. 실리콘웨이퍼를 기질로 사용하였다.

산소 플라즈마 에칭 전후의 박막에 대하여 X-ray photoelectron spectroscopy로 성분 분석을 하였는데, 플라즈마 처리 전의 탄소 peak는 처리 후에는 거의 나타나지 않음으로써, 플라즈마 처리로 박막의 고분자 성분이 대부분 제거되었음을 확인하였고, 플라즈마 처리후의 Fe peak로부터 생성된 대부분의 산화철이  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 임을 확인하였다.

제조된 산화철 나노패턴에 대한 자화곡선은 그림 3에 나타나있다. 전형적인 자화곡선의 형태를 보여 주고 있으며,[9] 보자력이 약 1250e 정도로 측정되었다. 하지만, 그림 2의 FE-SEM 이미지에서는 서로 다른 형태의 나노패턴을 보였던 시료도 자화곡선은 거의 동일한 형태를 나타내었다. 에탄올 처리로 코어와 코로나를 역전시킨 박막을 사용한 경우, 산화철이 FE-SEM 이미지에서는 연속상인 듯 하지만, 실제로는 불연속적인 산화철 나노입자들로 이루어져 있기 때문에 산화철이 나노입자 형태로 존재하는 경우와 큰 차이가 없는 자성 특성을 나타낸 것으로 고려되지만, 정확한 설명을 위하여 보다 자세한 연구가 현재 진행 중이다.

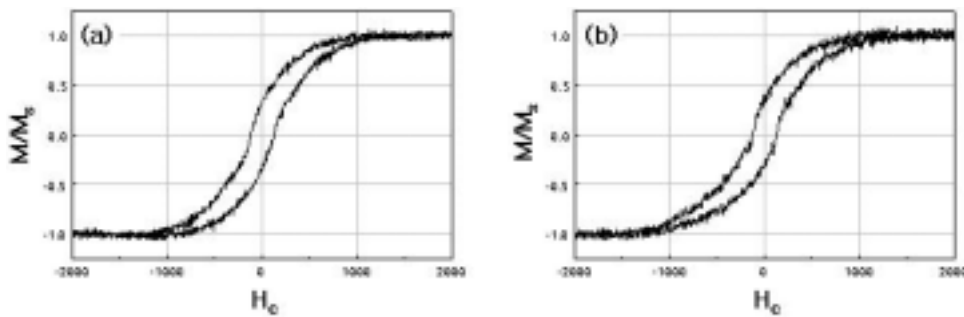


그림 3. FeCl<sub>3</sub>가 함유된 PS-*b*-PVP 마이셀 단층박막과 산소 플라즈마를 이용하여 제조된 산화철 나노패턴에 대한 자화곡선. (a)와 (b)는 각각 에탄올로 처리하기 전과 후의 마이셀 단층박막을 사용하여 자성 나노패턴을 형성시킨 경우이고, 자화도는 포화자화(M<sub>s</sub>)로 normalize하였다.

### 결론

본 논문에서는 블록공중합체 마이셀을 이용하여 자성 나노패턴을 쉽게 제조할 수 있는 방법을 설명하였다. 스핀코팅으로 FeCl<sub>3</sub>가 함유된 PS-*b*-PVP 마이셀 단층박막을 제조한 후 산소 플라즈마로 처리함으로써 고분자는 제거하고 FeCl<sub>3</sub>는 산화시켜 자성 나노패턴을 형성시켰다. 또한, 마이셀 박막을 코어에 선택적인 용매로 처리함으로써 상이 역전된 마이셀 박막을 제조하였고 이를 플라즈마 에칭하여 역시 상이 역전된 자성 나노패턴을 형성시켰다. 이와 같이 고분자의 자기조립 특성을 이용하여 간단한 방법으로 자성 나노구조를 형성할 수 있음을 보였으며, 분자량이 다른 블록공중합체를 이용하여 크기가 조절된 자성 나노패턴을 형성하는 연구가 현재 진행 중이다. 또한, 본 방법은 ZnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 나노패턴에도 적용이 가능하며, 이에 관한 연구도 현재 진행하고 있다.

### 참고문헌

- [1] Brodie, I.; Muray, J. J. *The Physics of Micro/Nano-Fabrication*; Plenum Press: New York, 1992.
- [2] Thurn-Albrecht, T.; Schotter, J.; Kästle, G. A.; Emley, N.; Shibauchi, T.; Krusin-Elbaum, L.; Guarini, K.; Black, C. T.; Tuominen, M. T.; Russell, T. P. *Science* **2000**, *290*, 2126.
- [3] Park, M.; Harrison, C.; Chaikin, P. M.; Register, R. A.; Adamson, D. H. *Science* **1997**, *276*, 1401.
- [4] Haupt, M.; Miller, S.; Ladenburger, A.; Sauer, R.; Thonke, K.; Spatz, J. P.; Riethmüller, S.; Möller, M.; Banhart, F. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 6057.
- [5] Antonietti, M.; Wenz, E.; Bronstein, L.; Seregina, M. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 1000.
- [6] Sohn, B. H.; Yoo, S. I.; Seo, B. W.; Yun, S. H.; Park, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12734.
- [7] Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*; Oxford University Press: New York, 1998.
- [8] Fendler, J. H. (Ed.) *Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Application*; Wiley-VCH, 1998.
- [9] Cullity, B. D. (Ed.) *Introduction to Magnetic Materials*; Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1972.