

호모폴리머 그래프팅을 통한 PS-*b*-PDMS 블록공중합체의 형상제어

최영중 · 박태완 · 박운익[†]

한국세라믹기술원 전자융합소재본부

(2018년 9월 4일 접수, 2018년 10월 5일 수정, 2018년 10월 5일 채택)

Controlled Morphology Transition of PS-*b*-PDMS Block Copolymer via PS Homopolymer Grafting

Young Joong Choi, Tea Wan Park, and Woon Ik Park[†]

Electronic Convergence Materials Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET)
101 Soho-ro, Jinju 52851, Korea

(Received September 4, 2018; Revised October 5, 2018; Accepted October 5, 2018)

초록: 차세대 나노리소그래피 공정 중 하나인 블록공중합체 유도자기조립을 전자 소자 제작 공정에 응용하기 위해서는 높은 상호인력계수를 가지는 블록공중합체의 자기조립 속도 및 형상을 제어하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는, 실린더 모폴로지를 형성하는 PS-*b*-PDMS 블록공중합체에 있어서, 자기조립 시의 형상 변화를 제어하기 위하여, 유도자기조립용 가이드 템플릿의 표면을 다양한 분자량을 갖는 PS-OH의 고분자를 이용하여 표면을 개질하였다. 특히, 자기조립에 사용된 블록공중합체와 비슷한 분자량을 가지는 고분자 브러쉬를 사용하여, 열역학적으로 안정된 고정렬의 나노구조물을 얻을 수 있었다. 또한 PS-OH 브러쉬의 두께를 조절하여 PS-*b*-PDMS의 형상변화를 제어하였으며, 최적의 고분자 브러쉬 조건에서 열보조 용매어닐링 방법을 이용하여, 20 nm 이하의 선폭을 가지는 고정렬 라인 패턴을 단시간(약 15분) 내에 얻을 수 있었다. 이 연구 결과는, 높은 상호인력계수를 가지는 블록공중합체 자기조립 기반의 차세대 리소그래피 기술에 새로운 가이드라인을 제시할 것으로 기대된다.

Abstract: To control the self-assembly kinetics and morphology of high- χ block copolymers (BCPs) is important in order to apply BCPs self-assembly to next-generation nanofabrication. We employed hydroxyl-terminated polystyrene (PS-OH) homopolymer brushes with various molecular weights (MWs) for surface modification of Si guiding template to control the morphological transition of cylinder forming poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane) (PS-*b*-PDMS) BCP. When PS brush with similar MW to PS-*b*-PDMS was used, highly ordered nanostructures were easily obtained. Furthermore, we controlled the self-assembled BCP morphology by manipulating the thickness of the PS-OH brush, and we successfully obtained well-aligned sub-20 nm line pattern in a short annealing time (~15 min) by means of binary solvent vapor annealing at optimum PS-OH brush condition. These results are expected to provide a new guideline for next-generation lithography technology based on high- χ BCPs.

Keywords: block copolymer, directed self-assembly, surface modification, morphology transition.

서 론

두 개 이상의 분리할 수 없는 블록으로 이루어진 블록공중합체는 규칙적인 나노 스케일의 패턴을 형성할 수 있는 자기조립 특성때문에 차세대 리소그래피 기술로 손꼽히고 있다.^{1,2} 특히, 광리소그래피를 통하여 10 nm 이하의 패턴을 만들기 어렵고 비용이 많이 들기 때문에, 원하는 모양 또는 방향으

로 고정렬 패턴을 얻을 수 있는 유도 분자자기조립(directed self-assembly, DSA) 연구가 활발히 진행되었다.³⁻⁷ 블록공중합체는 깁스자유에너지(Gibbs free energy)를 최소화하기 위해 미세상분리가 일어나며, 이러한 현상을 통해 5-50 nm의 크기를 가지는 구(sphere), 실린더(cylinder), 고리(ring), 라멜라(lamella) 등의 다양한 형상을 가지는 나노 구조체를 형성할 수 있다.³⁻⁷ 그 중 높은 상호인력계수(Flory-Huggins interaction parameter, χ)를 가지는 블록공중합체는 열역학적으로 낮은 결합밀도를 가지며 더 미세한 패턴을 만들 수 있다는 장점을 가지고 있어, 블록공중합체의 자기조립을 연구하는 다양한 그룹의 많은 관심을 받고 있다.^{1,8,9} 하지만, 상호인력계수가 클

[†]To whom correspondence should be addressed.
thane0428@gmail.com, ORCID[®] 0000-0002-2577-477X
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

수록 블록공중합체의 사슬 이동성이 지수함수적으로 낮아져, 정렬된 패턴을 얻기에 많은 시간이 걸린다는 치명적인 단점을 가지고 있다.^{2,9,10} 이러한 단점을 극복하기 위해서, 용매기반의 어닐링 방법과 열보조기반의 용매 어닐링 방법 그리고 담금 어닐링 방법 등의 자기조립 속도를 향상시키고 제어할 수 있는 다양한 어닐링 방법에 대한 연구들이 진행되어 왔다.^{11,12}

하지만, 블록공중합체 자기조립이 다양한 분야 또는 산업에 응용되기 위해서는 대면적 정렬방법과 형상제어 등과 같은 자기조립을 보다 세밀하게 조절할 수 있는 방법이 필요하다. 특히 정렬된 대면적 나노 패턴과 특정 방향으로 정렬된 나노 패턴을 얻기 위해서는, 어닐링 방법뿐만 아니라 기판 표면의 에너지를 정밀하게 제어할 수 있는 표면처리 기술이 필수적이다. 일반적으로 블록공중합체의 제어는 호모고분자, 랜덤고분자, 블록공중합체 등의 고분자 브러쉬를 사용한 기판 표면의 에너지제어를 통해 이루어진다.¹³⁻¹⁵ 블록공중합체의 자기조립에서는 기판 표면과 블록공중합체간의 계면에너지를 변화시켜 젖음 특성 향상과 자기조립되는 방향을 변화시키는 연구가 많이 진행되었다. 하지만, 고분자 브러쉬를 통한 기판의 표면처리가 블록공중합체의 자기조립 방향에 대한 내용에 초점이 맞춰져 있어서, 자기조립 속도나 형상변화에 고분자 브러쉬가 미치는 영향에 대한 분석이 부족하다. 특히, 앞서 보고한 바와 같이 표면처리 방식에 따라 블록공중합체의 정렬된 패턴을 얻기 위한 어닐링 시간이 많이 달라질 수 있기 때문에,¹⁶ 향후 다양한 분야로의 응용을 위해서 고분자 브러쉬에 대한연구가 더욱 필요한 실정이다.

이에 본 연구에서는, 고분자 브러쉬를 이용한 기판의 표면 상태를 달리하였을 때, 자기조립된 블록공중합체의 나노 구조물의 형상에 어떻게 영향을 미치는지에 대해서 분석하였다. 높은 상호인력계수(~ 0.26)를 가지는 poly(styrene-*b*-dimethylsiloxane)(PS-*b*-PDMS) 블록공중합체를 이용하여, 빠른 자기조립을 유도할 수 있는 열보조 용매(solvothral) 어닐링 시스템에서, 각기 다른 분자량을 가지는 hydroxyl-terminated polystyrene(PS-OH) 고분자 브러쉬 조건에서 자기조립된 구조체의 형상 변화에 대해서 조사하였다. 또한 열역학적으로 안정된 형상이 나오는 고분자 브러쉬 분자량 조건에서 고분자 브러쉬 층의 두께를 조절하여, 형상변화에 어떠한 영향을 미치는지 분석하였다. 최적의 고분자 브러쉬 조건에서 열보조 용매 어닐링 시스템을 사용하여, 잘 정렬된 20 nm 이하의 라인 패턴을 단시간 내에 얻을 수 있었다.

실 험

표면처리. 고분자 브러쉬의 분자량에 따른 자기조립 특성을 알아보기 위해서 각각 1 kg/mol(S1), 38 kg/mol(S38), 130 kg/mol(S130)의 분자량을 갖는 세 종류의 PS-OH 고분자 브러쉬를 사용하였다. 톨루엔 용매에 각 고분자의 함량이 2 wt%

인 용액을 제조하여, Si trench 기판(깊이 40 nm, 선평 1 μ m, 간격 250 nm) 위에 스핀 코팅하였다. 표면에 형성되는 PS 고분자 브러쉬의 두께에 따른 자기조립 특성을 보기 위해서 S38의 함량이 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 6.0, 10.0 wt%의 용액을 제조하여 스핀 코팅하였다. 기판 표면 위 고분자 브러쉬를 형성하기 위하여, 고분자 브러쉬가 코팅된 Si 기판을 150 °C로 셋팅된 진공오븐에 2시간 동안 열처리하였다. 열처리 후 반응하지 않고 남은 고분자 잔류물을 제거하기 위하여 톨루엔 용액을 사용하여 기판을 세척하였다.

블록공중합체의 자기조립. 36 kg/mol의 분자량을 가지는 PS-*b*-PDMS 블록공중합체(SD36, PDMS부피분율 $f_{\text{PDMS}} \approx 33\%$)를 톨루엔 용매에 녹여, 블록공중합체의 함량이 1 wt%인 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 표면처리된 기판에 각각 스핀 코팅하여, 균일한 두께를 가지는 고분자 박막을 형성하였다. 톨루엔이 들어있는 금속 챔버를 핫플레이트(hot plate)를 이용하여, 약 65 °C로 가열하였다. 블록공중합체의 자기조립을 유도하기 위하여, 박막이 형성된 시편을 가열되는 밀폐된 금속 챔버에 넣어 톨루엔 용매 증기에 일정시간 동안 노출시켰다.

SiO_x 구조 형성. 자기조립된 블록공중합체의 형상을 분석하기 위해, RIE(reactive ion etching) 장비를 사용하여 플라즈마처리를 하였다. CF₄ 플라즈마(60 W, 28초) 처리 후 O₂ 플라즈마(60 W, 35초) 처리를 통하여 PDMS 블록을 산화시켜 SiO_x의 나노 구조물을 얻었다.

측정 및 분석. 자기조립된 나노 구조물의 형상을 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy, Hitachi S-4800)을 이용하여 관찰하였다. Image J 소프트웨어를 사용하여, 관찰한 라인패턴의 나노 구조물의 크기분포와 라인패턴이 존재하는 영역의 비율을 측정하였다.

결과 및 토론

형상변화 제어. 높은 상호인력계수를 갖는 PS-*b*-PDMS 블록공중합체는 PDMS 블록에 Si를 함유하고 있기 때문에, RIE 장비로 CF₄ 및 O₂ 플라즈마 처리를 하여, 선택적으로 PS블록만 제거함으로써 자기조립된 SiO_x(산화된 PDMS) 형상을 확인할 수 있다. 특히, SiO_x 나노 구조물은 에칭 공정에 있어서 강한 내화학성을 가지고 있기 때문에, 나노 패턴링 분야에서 하드 마스크 등으로 응용되기도 한다.

Figure 1은 용매 기반의 어닐링 시스템의 개략도와 기판의 표면처리 조건에 따른 PS-*b*-PDMS 블록공중합체의 형상변화에 대한 개념적인 설명을 보여준다. 형상변화 특성 평가에 사용된 SD36 블록공중합체는 PS 블록(24 kg/mol)과 PDMS(12 kg/mol) 블록의 부피분율이 약 33%로 일반적으로 실린더 형상을 갖는 나노 구조물로 자기조립된다. 하지만, Si 기판에 그래프팅된 고분자 브러쉬 조건에 따라서 라멜라, 실린더, 그

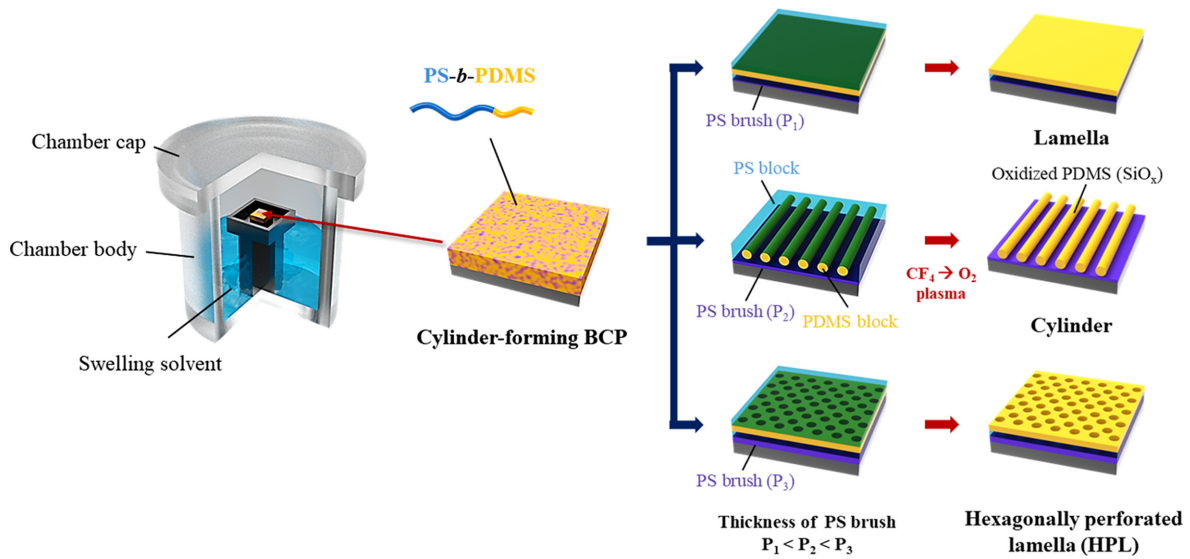


Figure 1. Schematic of experimental set-up for solvothermal annealing and concept of morphology transition of PS-*b*-PDMS BCP with a high- χ , which depends on weight percent of PS-OH brush homopolymer.

리고 천공판상(hexagonally perforated lamella, HPL) 구조를 형성한다. 열역학적으로 안정적인 형상을 유도하기 위해서는 그래프팅된 PS 두께를 브러시의 분자량 또는 고분자 브러시 용액의 중량 퍼센트(wt%)로 섬세하게 조절할 필요가 있다.

우선, 고분자 브러시 처리를 통하여 SD36 블록공중합체 형상을 제어하기 위하여, SD36과 비슷한 분자량을 갖는 S38 고분자 브러시를 기판의 표면에 그래프팅하였다. S38 고분자 브러시가 그래프팅된 기판 위에 SD36을 스핀 코팅한 후 열 보조 용매 어닐링을 진행하여, 어닐링 시간에 따른 자기조립된 나노구조물의 형상을 확인하였다.

Figure 2(a)의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지를 보면, 기판 위에 S38 고분자 브러시를 그래프팅하였을 때, 톨루엔 증기에 노출되는 시간이 증가할수록 라멜라에서 실린더 형상으로 변화되는 것을 볼 수 있다. 일반적으로, SD36 블록공중합체를 톨루엔 증기에 노출하면, majority 블록인 PS 블록($\delta_{PS} = 18.5 \text{ MPa}^{1/2}$)에 용해도 파라미터(solubility parameter)가 비슷한 톨루엔($\delta_{Tol} = 18.3 \text{ MPa}^{1/2}$) 용매가 스며들면서 팽윤 현상이 발생한다. 어닐링 시간이 증가함에 따라, PS의 팽윤 정도가 더 증가하게 되고, PS 블록의 유효 부피비가 더욱 증가하게 되는데, 이 때문에 라멜라 $\rightarrow$ HPL $\rightarrow$ 실린더로 모폴로지 변화가 일어나는 것으로 추정된다. 여기서 강조하고 싶은 것은, 이원용매(binary solvent)를 사용하지 않더라도 즉, 톨루엔 하나의 용매를 이용하여 SD36 블록공중합체에서 라멜라, HPL, 실린더의 다양한 구조물을 얻을 수 있다는 것이다. Figure 2(b)는 SD36을 15분간 어닐링하여 얻어진 정렬된 라인 패턴의 선폭에 대한 산포를 보여주고 있으며, 정규분포 형태를 띤다.

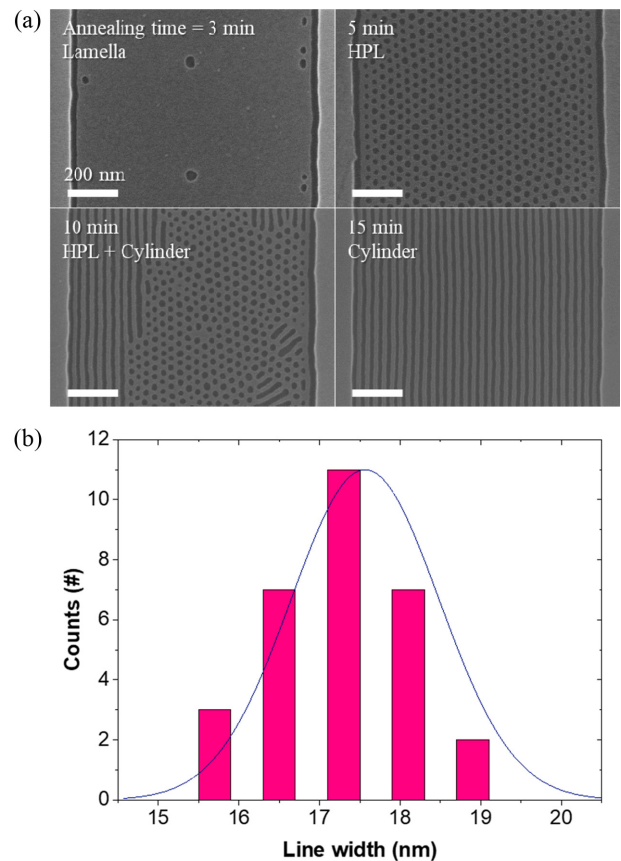


Figure 2. Time-evolution of self-assembled SD36 BCP when S38 with 1.0 wt% brush is used. (a) SEM images of self-assembled SD36 BCP; (b) graph for distribution of line-width of SD36 at 15 min.

분자량에 의한 영향. SD36 블록공중합체의 자기조립에 PS 고분자 브러시가 미치는 영향을 분석하기 위하여, 서로 다른 분자량을 가지는 PS-OH 호모폴리머 즉, S1, S38, S130의 고분자 브러시를 톨루엔 용매에 녹여, 각각 2 wt%의 용액을 만들었다. 만들어진 용액을 이용하여 Si기판에 표면처리를 진행하였다.

밀폐된 챔버에서 톨루엔 증기에 30분 동안 어닐링한 결과, Figure 3(c)에서 보는 바와 같이, SD36 블록공중합체의 경우 비슷한 분자량을 가지는 S38 고분자 브러쉬 조건에서 열역학적으로 안정된 라인패턴을 형성하는 것을 볼 수 있다. 고정된 라인패턴을 형성한 2 wt%의 S38 브러쉬는 스펀코팅 후 두께가 약 45 nm이고, 열처리(150 °C, 2시간) 및 톨루엔 세척, 그리고 SD36 블록공중합체 자기조립 공정 후, 약 3 nm로 예상된다.¹⁶ 이 때, PS 브러쉬 위에 코팅된 각종 PS-*b*-PDMS 블록공중합고분자 필름은 PS 브러쉬와 섞이지 않고 자기조립된다. 상대적으로 작은 분자량을 가지는 S1의 경우에는 Figure 3(b)와 같이 라멜라 형상의 구조물이 형성되었다. 이러한 라멜라 구조는 60분 이상의 장시간 어닐링을 진행하여도 다른 형상으로의 형상변화가 일어나지 않았으며, 과도한 어닐링 진행으로 디웨팅(dewetting) 현상이 발생되어 블록공중합체의 박막이 손상되었다. 또한 상대적으로 분자량이 큰 S130의 경우에는 Figure 3(d)에서 보이는 바와 같이 HPL 구조가 나타났다.

이와 같은 현상은 사용된 고분자 브러쉬의 분자량에 따라서 그래프팅된 브러쉬의 자유에너지 값이 변화되어 발생하는 것으로 생각된다.^{17,18} Figure 3의 경향으로 볼 때, 자기조립에 사용되는 블록공중합체의 분자량과 비슷한 고분자 브러쉬를 사용하는 것이 정렬된 패턴을 얻기에 유리할 것으로 생각된다.

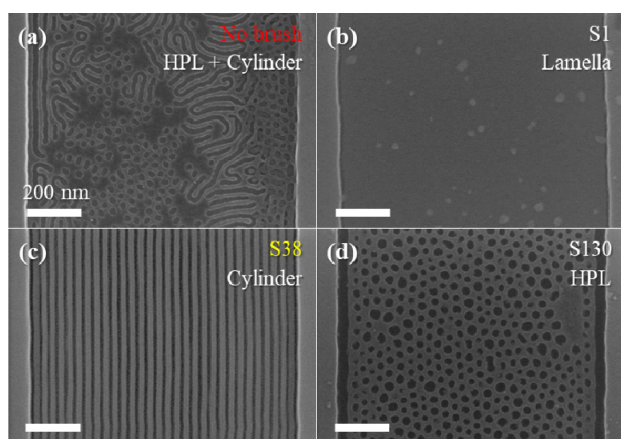


Figure 3. Morphologies of self-assembled SD36 BCP at different MWs of PS-OH brush. (a) Without brush treatment; (b) 1 kg/mol (S1); (c) 38 kg/mol (S38); (d) 130 kg/mol (S130). The annealing time and weight percentage (wt%) of PS-OH were fixed at 30 min and 2%, respectively.

두께에 의한 영향. Figure 2(a) (우측 아래, 15 min)와 Figure 3(c)에서 볼 수 있듯이, 사용되는 고분자 브러쉬의 분자량이 블록공중합체의 분자량과 비슷한 S38 고분자 브러쉬를 사용하더라도, 그래프팅된 고분자의 두께가 변하게 되면, 정렬된 패턴을 얻기 위한 어닐링 조건이 변하게 된다. 이 때, 15분 이상으로 긴 시간(1시간)을 어닐링하더라도 정렬성이 유지된다. 이는 블록공중합체의 자기조립에 그래프팅에 사용된

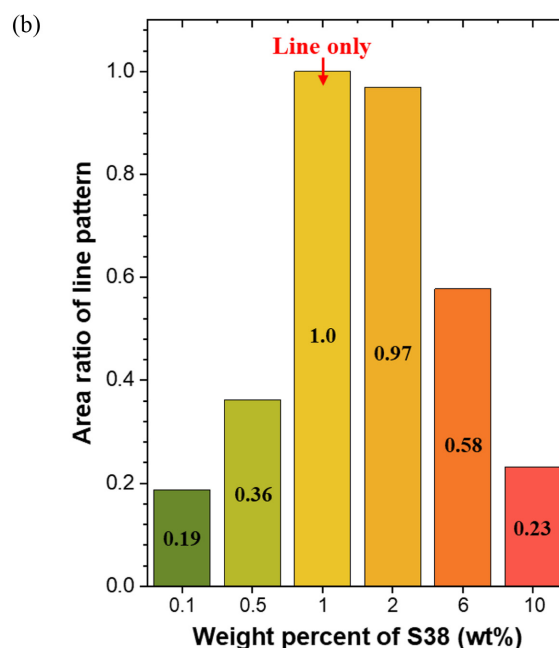
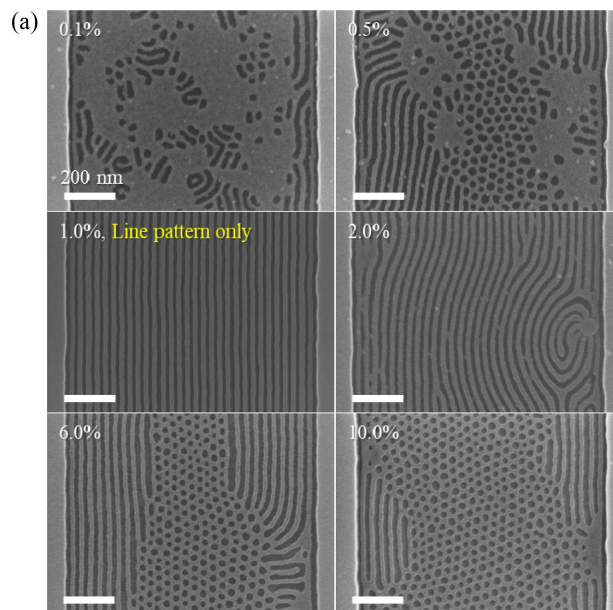


Figure 4. Self-assembled morphologies of SD36 at varied weight percentages of S38. (a) SEM images of self-assembled SD36 BCP morphologies; (b) graph for area ratio of line pattern vs. wt% of S38. The annealing time was fixed at 15 min.

고분자 브러쉬의 분자량 뿐만 아니라, 브러쉬 두께에 의한 영향이 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 고분자 브러쉬의 두께에 따른 블록공중합체의 자기조립 특성변화를 분석하기 위해서 각기 다른 중량 퍼센트를 가지는 S38 고분자 브러쉬 용액을 사용하여, 기판 표면에 그래프팅시켰다. 이 때, 중량퍼센트가 증가할수록 스핀코터를 통하여 증착되는 고분자 필름의 두께는 증가한다.¹⁶ 즉, 그래프팅 공정 후에도 고분자 브러쉬의 두께는 중량 퍼센트에 비례하여 증가한다.

Figure 4(a)에서 볼 수 있듯이, 톨루엔 증기에 15분간 어닐링시킨 후 자기조립된 SD36의 형상을 SEM을 통해서 관찰한 결과, S38 1 wt% 조건에서 결함이 없는 고정렬 18나노 라인 패턴을 성공적으로 얻을 수 있었다. 반면에, 1 wt%보다 더 작은 중량 퍼센트를 그래프팅에 사용할 경우 중량 퍼센트가 작아질수록 라멜라 형상의 비율이 더 많아 지는 것을 확인하였다. 이와 유사하게, 6 wt% 그리고 10 wt%와 같이 너무 많은 중량 퍼센트를 그래프팅에 사용할 경우, 중량 퍼센트가 증가할수록 HPL구조가 증가하는 것을 볼 수 있다. Figure 4(b)는 S38의 중량 퍼센트에 따른, 전체 면적에 대해서 라인패턴이 차지하는 면적에 대한 비율을 그래프로 나타낸 것이다. wt%별 라인패턴의 비율을 보면, 블록공중합체의 자기조립을 유도하기에 최적의 고분자 브러쉬의 두께가 존재하는 것을 알 수 있고, 특정 조건(S38, 1 wt%)에서 고정렬 sub-20 nm 라인 패턴을 확보할 수 있다.

결론

높은 상호인력계수를 가지는 SD36 블록공중합체의 자기조립 형상변화를 제어하기 위해서 PS 고분자 브러쉬를 사용하였다. 특히, 자기조립에 사용된 블록공중합체와 비슷한 분자량을 가지는 고분자 브러쉬를 사용하였을 때, 라멜라, 실린더, HPL의 형상을 블록공중합체가 톨루엔 증기에 노출되는 시간을 조절하여 얻을 수 있었다.

고분자 브러쉬의 분자량이 블록공중합체의 자기조립에서 어떤 영향을 미치는지 분석하기 위해서 S1, S38, S130의 서로 다른 분자량을 가지는 브러쉬를 사용하여, SD36의 형상변화를 관찰하였다.

동일한 어닐링 조건에서 S38 고분자 브러쉬의 중량 퍼센트를 조절하여, 고분자 브러쉬의 두께에 따른 블록공중합체의 형상변화를 제어하였다. S38 1 wt%의 고분자 브러쉬 조건에서 SD36 블록공중합체를 15분간 열보조 용매어닐링하여, 20 nm 이하의 선폭을 가지는 규칙적인 라인 패턴을 얻을 수 있었다. 이 연구결과는 향후 다른 블록공중합체 및 나노입자 기반의 차세대 리소그래피 기술 및 그 응용 분야에 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-글로벌프론티어사업 (재)하이브리드 인터페이스 기반 미래소재연구단(2013M3A6B1078874)과 과학기술정보통신부의 이공학 개인기초연구지원사업(NRF-2017R1D1A1B03034490)의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고문헌

1. L. Leibler, *Macromol.*, **13**, 1602 (1980).
2. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
3. C. T. Black, R. Ruiz, G. Breyta, J. Y. Cheng, M. E. Colburn, K. W. Guarini, H. C. Kim, and Y. Zhang, *IBM J. Res. Dev.*, **51**, 605 (2007).
4. S. B. Darling, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 1152 (2007).
5. C. M. Bates, T. Seshimo, M. J. Maher, W. J. Durand, J. D. Cushen, L. M. Dean, G. Blachut, C. J. Ellison, and C. G. Willson, *Science*, **338**, 775 (2012).
6. R. Ruiz, H. M. Kang, F. A. Detcheverry, E. Dobisz, D. S. Kercher, T. R. Albrecht, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, *Science*, **321**, 936 (2008).
7. K. G. A. Tavakkoli, K. W. Gotrik, A. F. Hannon, A. Alexander-Katz, C. A. Ross, and K. K. Berggren, *Science*, **336**, 1294 (2012).
8. J. W. Jeong, W. I. Park, M. J. Kim, C. A. Ross, and Y. S. Jung, *Nano Lett.*, **11**, 4095 (2011).
9. T. P. Lodge and M. C. Dalvi, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 657 (1995).
10. W. I. Park, K. Kim, H. I. Jang, J. W. Jeong, J. M. Kim, J. Choi, J. H. Park, and Y. S. Jung, *Small*, **8**, 3762 (2012).
11. W. I. Park, J. M. Kim, J. W. Jeong, and Y. S. Jung, *ACS Nano*, **8**, 10009 (2014).
12. S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, and T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **16**, 226 (2004).
13. C. Harrison, P. M. Chaikin, D. A. Huse, R. A. Register, D. H. Adamson, A. Daniel, E. Huang, P. Mansky, T. P. Russell, C. J. Hawker, D. A. Egolf, I. V. Melnikov, and E. Bodenschatz, *Macromol.*, **33**, 857 (2000).
14. S. J. Jeong, G. Xia, B. H. Kim, D. O. Shin, S. H. Kwon, S. W. Kang, and S. O. Kim, *Adv. Mater.*, **20**, 898 (2008).
15. W. Gu, S. W. Hong, and T. P. Russell, *ACS Nano*, **6**, 10250 (2012).
16. W. I. Park, Y. J. Choi, J. M. Yuk, H. K. Seo, and K. H. Kim, *Polymer*, **50**, 221 (2018).
17. P. G. de Gennes, *Macromol.*, **13**, 1069 (1980).
18. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, New York, 1981.