



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0000009
(43) 공개일자 2017년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 9/24 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B22F 9/24 (2013.01)
B82B 3/0014 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0088200

(22) 출원일자 2015년06월22일

심사청구일자 2016년06월24일

(71) 출원인
단국대학교 산학협력단

경기 용인시 수지구 죽전로 152, 내 (죽전동, 단국대학교)

(72) 발명자
이동현

경기도 안성시 금광면 금광오산로 8-128 (오산리)

(74) 대리인
특허법인이상

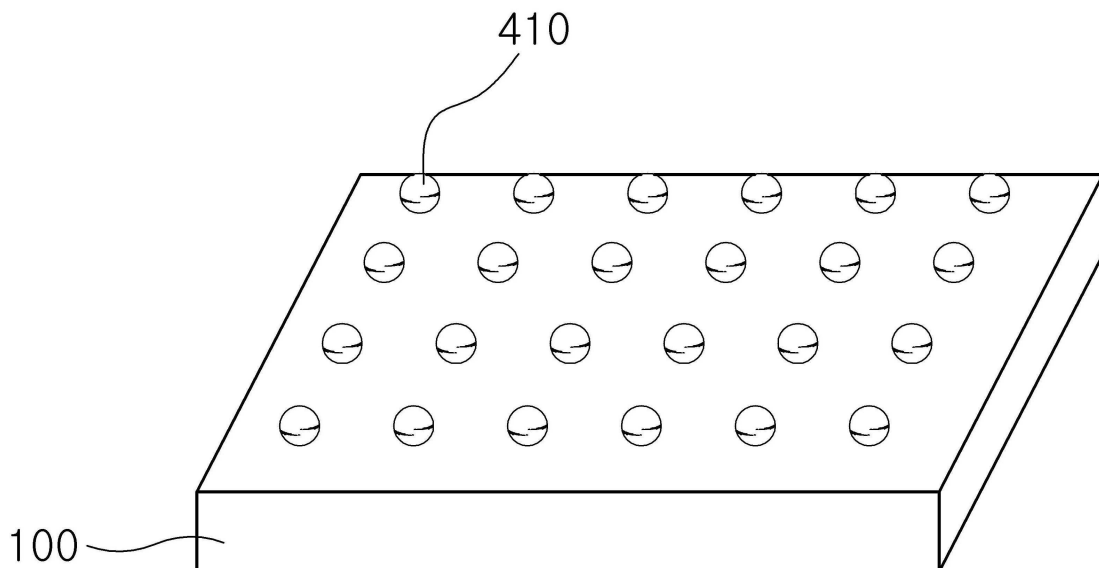
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 금속 나노입자의 규칙배열 형성방법

(57) 요약

기판 상에 금속 나노입자들을 형성하는 방법이 개시된다. 기판 상에 순차적으로 친수성 고분자층과 고분자 자기조립층을 형성한다. 고분자 자기조립층에 대한 용매-증기 어닐링을 수행하여 고분자 자기조립층을 매트릭스 영역과 가용성 영역으로 상분리한다. 상분리된 가용성 영역은 용매 또는 식각용액에 대한 선택성을 가지고, 패턴의 전사가 가능해진다. 이를 통해 기판 상에 친수성 고분자 패턴을 형성할 수 있으며, 형성된 패턴 또는 홀에는 금속 전구체를 포함하는 마이셀이 형성된다. 마이셀은 산소 플라즈마 식각을 통해 금속 나노입자로 형성된다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

B82B 3/0038 (2013.01)

C08F 299/00 (2013.01)

B22F 2202/13 (2013.01)

B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GRRC단국2014-B01

부처명 경기도

연구관리전문기관 경기도

연구사업명 GRRC

연구과제명 고효율 차세대 형광 OLED 소자 및 태양전지 소자 개발(7/9)

기 여 율 1/1

주관기관 단국대학교

연구기간 2014.07.01 ~ 2015.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에 친수성 고분자층 및 고분자 자기조립층을 순차적으로 형성하는 단계;

상기 고분자 자기조립층에 대한 용매-증기 어닐링을 수행하여, 상기 고분자 자기조립층을 매트릭스 영역과 상기 매트릭스 영역에 대해 식각 선택성을 가지는 가용성 영역으로 분리하는 단계;

상기 가용성 영역을 제거하고, 상기 매트릭스 영역을 잔류시키는 단계;

상기 잔류하는 매트릭스 영역을 식각 마스크로 이용하여 상기 고분자 자기조립층의 일부를 식각하여 라인 형태의 친수성 고분자 패턴을 형성하고 상기 기판의 일부를 노출시키는 단계;

상기 친수성 고분자 패턴들 사이의 이격 공간에 금속 전구체를 포함하는 마이셀을 형성하는 단계; 및

상기 마이셀에 대한 산소 플라즈마 식각을 통해 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 나노입자의 형성방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 고분자층은 PVA(Polyvinyl Alcohol)이고, 상기 고분자 자기조립층은 PS-b-P2VP(Polystyrene-block-Poly(2-vinylpyridine) copolymer)인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 형성방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용매-증기 어닐링은 10℃ 내지 100℃의 온도로 클로로포름을 상기 고분자 자기조립층에 증기의 형태로 공급하여 상분리를 유도하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 형성방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 마이셀은 PS-b-P4VP(Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) copolymer)에 금속 전구체가 화학적으로 결합된 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 형성방법.

청구항 5

기판 상에 친수성 고분자층 및 고분자 자기조립층을 순차적으로 형성하는 단계;

상기 고분자 자기조립층에 대한 용매-증기 어닐링을 수행하여, 상기 고분자 자기조립층을 매트릭스 영역과 상기 매트릭스 영역에 대해 식각 선택성을 가지고, 도트 형태의 가용성 영역으로 분리하는 단계;

상기 가용성 영역을 제거하고, 상기 매트릭스 영역을 잔류시키며, 상기 매트릭스 영역 내에 도트 홀들을 형성하는 단계;

상기 잔류하는 매트릭스 영역을 식각 마스크로 이용하여 상기 고분자 자기조립층의 일부를 식각하여 도트 형태의 친수성 고분자 패턴을 형성하고 상기 기판의 일부를 노출시키는 패턴 홀들을 형성하는 단계;

상기 패턴 홀 내에 금속 전구체를 포함하는 마이셀을 형성하는 단계; 및

상기 마이셀에 대한 산소 플라즈마 식각을 통해 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 나노입자의 형성방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 고분자층은 PVA(Poly(vinyl alcohol))이고, 상기 고분자 자기조립층은 PS-b-P2VP(Polystyrene-block-Poly(2-vinylpyridine) copolymer)인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 형성방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 용매-증기 어닐링은 10℃ 내지 100℃의 온도로 THF를 상기 고분자 자기조립층에 증기의 형태로 공급하여 상분리를 유도하는 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 형성방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 마이셀은 PS-b-P4VP(Polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) copolymer)에 금속 전구체가 화학적으로 결합된 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 형성방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 나노입자의 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기관의 표면 상에 친수성 나노기공을 형성하고, 이를 이용하여 다양한 크기와 재질을 가지는 금속 나노입자를 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기관 상에 형성된 금속 나노입자는 다양한 용도를 가진다. 예컨대, 형성된 금속 나노입자 등은 촉매로서 기능한다. 기관 상에 금속 나노입자를 형성하기 위해 다양한 기술들이 사용되는 바, 통상의 증착법을 사용하여 형성할 수 있으며, 용액 공정 등을 사용하여 넓은 영역에 금속 나노입자를 도포할 수 있다.

[0003] 넓은 영역에 걸쳐 균일하게 금속 입자들을 도포하여 일정한 금속막을 형성하거나 금속 패턴을 형성하는 것은 전극 또는 금속 촉매층으로 사용될 수 있다. 금속 나노입자층을 형성하는 기술의 동향은 기존의 전통적인 방법인 증착법 이외에도 다양한 방법이 사용되고 있다.

[0004] 대한민국 등록특허 제0837046호는 금속-블록공중합체 나노복합체의 형성 방법을 제공한다. 상기 특허는 코어와 셸 형태로 형성된 마이셀 주형에 금속 전구체를 도입하고, 환원과정을 거친 후, 코어와 셸 영역에 금속 나노입자를 형성하고 있다. 특히, 특정의 용매를 이용한 혼합 용액에 희석하는 경우, 금속 나노입자의 배치구조를 제어할 수 있다.

[0005] 다만, 상기 특허는 도트 형상으로 PS-b-P2VP 블록공중합체 주형을 이용하고 있으며, 환원과정을 통해 금속-블록공중합체 복합체를 형성하고 있다. 따라서, 도트 형상만으로 금속-블록공중합체를 형성한다는 한계가 있으며, 연속적인 패턴을 형성할 수 없는 문제점이 있다. 또한, 사슬구조가 형성되더라도 불규칙한 양상을 가지고 있으므로 이를 촉매 등으로 사용하기에는 일정한 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 간단한 공정을 통해 넓은 영역에서 균일한 패턴들을 형성하고, 형성된 패턴들 내부에 금속 나노입자들을 형성하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 기관 상에 친수성 고분자층 및 고분자 자기조립층을 순차적으로 형성하는 단계; 상기 고분자 자기조립층에 대한 용매-증기 어닐링을 수행하여, 자기조립층에 균일한 패턴을 형성하고 상기 고분자 자기조립층을 매트릭스 영역과 상기 매트릭스 영역에 대해 식각 선택성을 가지는 가용성 영역으로 분리하는 단계; 상기 가용성 영역을 제거하고, 상기 매트릭스 영역을 잔류시키는 단계; 상기 잔류하는 매트릭스 영역을 식각 마스크로 이용하여 상기 고분자 자기조립층의 일부를 식각하여 라인 형태의 친수성 고분자 패턴을 형성하고 상기 기관의 일부를 노출시키는 단계; 상기 친수성 고분자 패턴들 사이의 이격 공간에 금속 전구체를 포함하는 마이셀을 형성하는 단계; 및 상기 마이셀에 대한 산소 플라즈마 식각을 통해 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 나노입자의 형성방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명의 상기 과제는, 기관 상에 친수성 고분자층 및 고분자 자기조립층을 순차적으로 형성하는 단계; 상기 고분자 자기조립층에 대한 용매-증기 어닐링을 수행하여, 상기 고분자 자기조립층을 매트릭스 영역과 상기 매트릭스 영역에 대해 식각 선택성을 가지고, 도트 형상의 가용성 영역으로 분리하는 단계; 상기 가용성 영역을 제거하고, 상기 매트릭스 영역을 잔류시키며, 상기 매트릭스 영역 내에 도트 홀들을 형성하는 단계; 상기 잔류

하는 매트릭스 영역을 식각 마스크로 이용하여 상기 고분자 자기조립층의 일부를 식각하여 도트 형태의 친수성 고분자 패턴을 형성하고 상기 기관의 일부를 노출시키는 패턴 홀들을 형성하는 단계; 상기 패턴 홀 내에 금속 전구체를 포함하는 마이셀을 형성하는 단계; 및 상기 마이셀에 대한 산소 플라즈마 식각을 통해 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 나노입자의 형성방법의 제공을 통해서도 달성된다.

발명의 효과

[0009] 상술한 본 발명에서는 고분자 자기조립층에 대한 용매-증기 어닐링을 통해 균일하게 패턴화된 다양한 형상의 가용성 영역을 형성할 수 있다. 가용성 영역은 매트릭스 영역에 대한 식각 선택성 또는 용매 선택성을 가진다. 이를 근거로 소정의 패턴을 기관 상에 형성할 수 있으며, 마이셀의 도입을 통해 일정한 간격을 가지는 금속 나노입자들을 얻을 수 있다. 형성되는 금속 나노입자들은 기관 상에 형성되며, 금, 백금, 팔라듐 또는 은 등 다양한 양상을 가질 수 있다. 또한, 형성되는 금속 나노입자들은 촉매 등으로 사용될 수 있으며, 형성된 촉매는 화학반응에서 접촉면적의 향상을 유발할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 바람직한 제1 실시예에 따른 금속 나노입자들의 제조방법을 설명하기 위한 사시도들이다.

도 7 내지 도 11은 본 발명의 제1 실시예에 따른 제1 제조예를 설명하기 위한 이미지들이다.

도 12 내지 도 16은 본 발명의 제2 실시예에 따른 금속 나노입자들의 제조방법을 설명하기 위한 사시도들이다.

도 17 내지 도 19는 본 발명의 제2 실시예에 따른 제조예를 설명하기 위한 이미지들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0012] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0013] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0015] 제1 실시예

[0016] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 바람직한 제1 실시예에 따른 금속 나노입자들의 제조방법을 설명하기 위한 사시도들이다.

[0017] 도 1을 참조하면 기관(100) 상에 친수성 고분자층(200)과 고분자 자기조립층(300)을 형성한다.

[0018] 기관(100)은 친수성 고분자층(200)과 고분자 자기조립층(300)의 형성에 적합한 강도와 재질을 가진 것이라면 어느 것이나 가능할 것이다. 다만, 상기 기관(100)은 표면 상에 형성되는 금속 나노입자를 수용할 수 있고, 화학적 처리 과정에서 기관(100)의 성질을 유지할 수 있는 재질이라면 어느 것이나 가능할 것이다.

[0019] 친수성 고분자층(200)을 형성하기 위해 친수성 고분자는 용매에 용해되고, 스핀 코팅 등의 방법을 통해 형성될 수 있다. 예컨대 상기 친수성 고분자층(200)은 PVA(Polyvinyl Alcohol)를 가질 수 있다. PVA를 친수성 고분자층(200)으로 사용하기 위해 PVA를 증류수에 1wt% 내지 3wt%의 농도로 용액을 제조하고, 이를 기관(100) 상에 스핀 코팅하여 친수성 고분자층(200)을 형성할 수 있다.

[0020] 친수성 고분자층(200) 상부에는 고분자 자기조립층(300)이 형성된다. 상기 고분자 자기조립층(200)은 PS-b-P2VP(Polystyrene-block-Poly-2-vinylpyridine copolymer)를 가질 수 있다. PS-b-P2VP는 블록 공중합체의 특성

을 가지며, 톨루엔, THF 또는 클로로포름 등의 용매에서 0.1wt% 내지 5wt%의 농도로 혼합되고, 스핀 코팅 등을 통해 고분자 자기조립층(300)으로 형성된다.

[0021] 도 2를 참조하면, 용매-증기 어닐링을 통해 고분자 자기조립층(300)을 매트릭스 영역(310)과 가용성 영역(320)으로 분리한다.

[0022] 예컨대, 고분자 자기조립층(300)이 PS-b-P2VP로 구성된 경우, 용매-증기 어닐링을 통해 형성되는 매트릭스 영역(310)은 PS로 구성되고, 가용성 영역(320)은 P2VP로 구성된다. 용매-증기 어닐링을 위해 사용되는 용매는 클로로포름이 바람직하다. 클로로포름은 0.2ml 정도의 양으로 유리병에 투입되고, 10℃ 내지 100℃의 온도로 홀이 형성된 유리병을 통해 고분자 자기조립층에 증기의 형태로 공급된다. 만일 온도가 10℃ 미만이면 용매 증기의 발생량이 부족하여 가용성 영역과 매트릭스 영역의 분리가 충분히 일어나지 못한다. 또한, 온도가 100℃를 상회하면 고분자 자기조립층의 용해가 급격히 진행되어 매트릭스 영역과 가용성 영역을 형성이 곤란해진다.

[0023] 고분자 자기조립층(300)이 클로로포름 증기에 노출되면, 클로로포름 분자는 고분자 자기조립층(300)을 형성하는 PS-b-P2VP를 팽윤시키고 상분리를 유도한다. 따라서, 라인 형태의 가용성 영역(320)이 P2VP를 포함하면서 형성되고, 매트릭스 영역(310)은 PS로 형성된다.

[0024] 도 3을 참조하면, 도 2에 개시된 구조물에 에탄올 등의 에천트를 도입하여 가용성 영역을 제거한다. 따라서, 라인 형태의 라인 홈(330)이 형성된 매트릭스 영역(310)을 얻을 수 있다. 만일, 가용성 영역이 P2VP로 구성된 경우, 에천트는 에탄올이 사용될 수 있다.

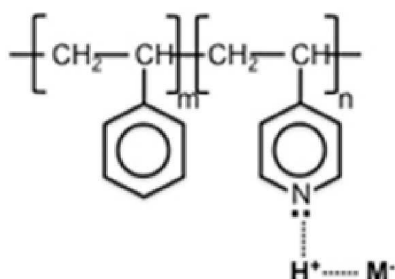
[0025] 도 4를 참조하면, 식각 공정을 통해 친수성 고분자층(200)을 부분 식각하고, 하부에 배치된 기관(100)의 표면 일부를 노출시킨다. 식각 공정은 다양한 방법으로 이루어질 수 있으며, 산소 플라즈마 식각을 통해 수행됨이 바람직하다. 산소 플라즈마 식각을 이용하는 이유는 잔류할 수 있는 P2VP를 제거하기 위함이다. 즉, 상기 도 3에서 P2VP가 에탄올 등에 용해된다 하더라도 P2VP 분자의 말단은 PS 분자에 화학적으로 결합되어 완전히 제거되지 못한 상태에서 잔류하게 된다. 잔류하는 P2VP를 제거하고 식각 공정의 원활한 수행을 위해 산소 플라즈마 식각이 수행되면 P2VP는 완전히 제거되고, 잔류하는 PS 라인 패턴인 매트릭스 영역(310)을 식각 마스크로 이용하는 식각이 수행된다. 따라서, 상기 도 3에서 돌출된 형상의 PS 라인 패턴인 매트릭스 영역(310) 하부의 친수성 고분자층은 잔류하며, P2VP가 제거된 영역 하부의 친수성 고분자층은 제거되고, 기관(100)의 표면이 노출된다.

[0026] 따라서, 기관(100) 상에 라인의 형태로 배치된 친수성 고분자 패턴(210)을 얻을 수 있으며, 각각의 친수성 고분자 패턴들(210) 사이의 이격공간에서는 기관(100)이 노출된다.

[0027] 도 5를 참조하면, 라인 형태의 친수성 고분자 패턴(210) 사이에 금속 전구체를 포함하는 마이셀(400)을 형성한다. 마이셀(400)은 PS-b-P4VP(Polystyrene-b-poly(4-vinylpyridine) copolymer)에 금속 전구체가 화학적으로 결합된 형태일 수 있다. 먼저, PS-b-P4VP를 톨루엔에 0.05wt% 내지 2wt%로 용해하고, 금속 이온을 투입한다. 제조된 용액을 상기 도 4에 개시된 구조물 상에 도포한다. 도포는 스핀 코팅법에 따른다. 이를 통해 친수성 고분자 패턴(210) 사이에 일정한 간격으로 형성된 금속 전구체를 포함하는 마이셀(400)을 얻을 수 있다. 상기 도 5에서 친수성 고분자 패턴(210)은 금속 전구체를 포함하는 마이셀(400)의 위치와 이격 거리를 결정하는데 사용된다. 또한, 마이셀(400)은 외부는 PS로 구성되고, 내부는 P4VP로 구성된다. 또한, P4VP는 금속 전구체와 결합된 형태로 제공된다. 이러한 마이셀(400)의 구조는 PS-b-P4VP에 금속 이온 M^+ 가 결합된 구조이다. 즉, P4VP에 금속 이온 M^+ 가 결합된 양상으로 나타나며, 이는 화학식 1에 개시된다.

[0028] [화학식 1]

PS-b-P4VP & metal precursors



[0029]

- [0030] 상기 화학식 1에서 나타난 바와 같이 마이셀(400)의 외곽을 형성하는 PS(Polystyrene)은 소수성의 특징을 가진다. 또한, 이러한 마이셀(400)은 친수성 고분자 패턴(210)을 피해 기관(100) 상에 형성되며, 친수성 고분자 패턴(210)의 이격 공간 사이에 배치되는 마이셀(400)은 도포 용액의 농도가 높을수록 배치되는 마이셀(400)의 개수는 증가한다. 즉 도포 용액에서 마이셀(400)의 농도가 높을수록 친수성 고분자 패턴들(210)의 이격 공간에 배치되는 마이셀(400)의 간격은 작아지는 경향을 가진다.
- [0031] 도 6을 참조하면, 상기 도 5에 개시된 구조물에서 친수성 고분자 패턴을 제거한다. 친수성 고분자 패턴의 제거는 친수성 성질을 가진 물 또는 알콜류 등의 도입을 통해 구현된다. 친수성 고분자 패턴의 제거를 통해 기관(100) 상에 일정한 간격의 규칙적 배열을 가지는 마이셀들을 얻을 수 있다.
- [0032] 계속해서 기관(100) 상에 형성된 마이셀에서 PS-b-P4VP를 제거하고 환원반응을 통해 금속 전구체를 금속 나노입자(410)로 전환한다. 마이셀에서의 고분자의 제거 및 금속 전구체의 환원은 산소 플라즈마를 통한 식각에 의해 수행된다. 이를 통해 기관(100) 상에 규칙적인 배열을 가진 금속 나노입자(410)를 얻을 수 있다. 형성되는 금속 나노입자는 금, 백금, 팔라듐 등 다양한 양상을 가지며, 마이셀을 구성하는 고분자에 결합할 수 있는 금속이라면 어느 것이나 가능할 것이다.
- [0034] 제1 제조예
- [0035] 도 7 내지 도 11은 본 발명의 제1 실시예에 따른 제1 제조예를 설명하기 위한 이미지들이다.
- [0036] 먼저, 실리콘 기관 상에 PVA를 이용하여 친수성 고분자층을 형성한다. 친수성 고분자층 상에 PS-b-P2VP를 이용하여 고분자 자기조립층을 형성한다. 또한, 클로르포름 용매를 사용한 어닐링이 수행된다. 어닐링 온도는 35℃이며, 2시간 수행된다.
- [0037] 도 7은 어닐링을 통해 상분리가 일어난 상태를 도시한 이미지이다. 상기 이미지에서 P2VP는 PS로부터 상분리가 되고, 대략 지문 형태의 라인 패턴으로 형성된 것을 알 수 있다.
- [0038] 도 8을 참조하면, 라인형태의 P2VP 패턴이 형성된 기관을 알코올이 포함된 용액에 투입하고, 기관 상에 잔류하는 알코올을 블로잉(blowing) 과정을 통해 제거한다. 이를 통해 P2VP 패턴은 제거되고, 제거된 상태는 짙은 색의 오목부로 나타난다.
- [0039] 도 9는 잔류하는 PS 패턴을 식각 마스크로 이용하여 산소 플라즈마 식각을 수행한 이미지이며, 도 10 및 도 11은 식각을 통해 형성된 PVA 라인 패턴들 사이의 이격공간에 PS-b-P4VP를 포함하는 마이셀들을 배치한다. 도 10은 PS-b-P4VP를 0.1wt%의 농도로 스핀 코팅한 경우의 이미지이고, 도 11은 PS-b-P4VP의 농도를 0.15wt%의 농도로 스핀 코팅한 경우의 이미지이다. 마이셀의 농도가 높을수록 마이셀 입자들의 간격은 조밀해짐을 알 수 있다.
- [0041] 제2 실시예
- [0042] 도 12 내지 도 16은 본 발명의 제2 실시예에 따른 금속 나노입자들의 제조방법을 설명하기 위한 사시도들이다.
- [0043] 먼저, 제1 실시예의 도 1에 언급된 바대로 기관(100) 상에 친수성 고분자층(200)과 고분자 자기조립층(300)을 순차적으로 형성한다. 친수성 고분자층(200)은 PVA를 가지며, 고분자 자기조립층(300)은 PS-b-P2VP를 가질 수 있다.
- [0044] 도 12를 참조하면, 도 1에 개시된 고분자 자기조립층(300)에 대해 용매-증기 어닐링을 수행하여 매트릭스 영역(330) 내에 도트 형상의 가용성 영역(340)을 형성한다. 고분자 자기조립층(300)이 PS-b-P2VP로 구성된 경우, 용매-증기 어닐링을 위한 용매로는 THF(Tetrahydrofuran)가 사용될 수 있다. 유리병 등의 적절한 용기에 THF를 투입하고, 10℃ 내지 100℃의 온도로 홀이 형성된 유리병을 통해 고분자 자기조립층에 증기의 형태로 공급된다. 만일 온도가 10℃ 미만이면 용매 증기의 발생량이 부족하여 가용성 영역과 매트릭스 영역의 분리가 충분히 일어나지 못한다. 또한, 온도가 100℃를 상회하면 고분자 자기조립층의 용해가 급격히 진행되어 매트릭스 영역과 가용성 영역을 형성이 곤란해진다.
- [0045] THF는 P2VP보다 PS를 화학적으로 더 용해시키는 특징이 있다. 따라서, PS는 THF에 의해 먼저 용해되고, 분자결합이 끊어진 P2VP는 응집되어 도트 형상의 가용성 영역(340)을 형성한다.
- [0046] 즉, 제1 실시예 및 제2 실시예에서의 용매-증기 어닐링을 통해 특정의 고분자들은 라인 형태 또는 도트 형태로

응집되고, 이는 가용성 영역(340)을 형성한다. 형성된 가용성 영역(340)은 매트릭스 영역(330)에 비해 특정의 에천트에 대한 선택성을 가진다. 즉, 특정의 에천트가 고분자 자기조립층(300)에 도입되는 경우, 가용성 영역(340)은 매트릭스 영역(330)에 비해 높은 용해도를 가지고, 에천트의 도입에 따라 제거되는 특징이 있다.

[0047] 도 13을 참조하면, 에탄올 등의 에천트에 도 12의 구조물을 침지시키거나 에천트를 가용성 영역에 도입하여 가용성 영역을 제거한다. 따라서, 대략 도트 형태의 다수개의 도트 홀들(350)이 형성되고, PS로 구성된 매트릭스 영역(330)이 잔류한다. 따라서, 친수성 고분자층 상에는 매트릭스 영역이 잔류하며, 매트릭스 영역 내에는 친수성 고분자층의 표면 일부를 노출하는 도트 홀들(350)이 형성된다.

[0048] 도 14를 참조하면, 상기 도 13에서 잔류하는 매트릭스 영역을 식각 마스크로 이용하여 친수성 고분자층(200)을 식각한다. 상기 식각은 산소 플라즈마 식각을 이용한다. 따라서, 진공상태에서 발생하는 산소 플라즈마를 공급하여 친수성 고분자층(200)을 식각한다. 산소 플라즈마 식각의 이용을 통해 도 12의 홀 내부에 잔류하는 P2VP는 제거될 수 있다. 상기 도 13의 도트 홀들은 친수성 고분자층(200)에 전사되어 패턴 홀(220)이 형성되고, 식각을 통해 기판 표면의 일부는 노출된다.

[0049] 도 15를 참조하면, 친수성 고분자층(200)의 도트 형태의 패턴 홀(220) 내부에 금속 전구체를 포함하는 마이셀(400)을 형성한다. 각각의 패턴 홀(220) 내부에는 적어도 하나의 마이셀(400)이 배치된다. 마이셀(400)은 PS-b-P4VP에 금속 전구체가 화학적으로 결합된 형태일 수 있다. 먼저, PS-b-P4VP를 톨루엔에 0.05wt% 내지 2wt%로 용해하고, 제조된 용액을 상기 도 14에 개시된 구조물 상에 도포한다. 도포는 스핀 코팅법에 따른다. 이를 통해 친수성 고분자층(200)의 패턴 홀(220) 내부에 형성된 금속 전구체 마이셀(400)을 얻을 수 있다. 마이셀(400)은 외부는 PS로 구성되고, 내부는 P4VP로 구성된다. 또한, P4VP는 금속 전구체와 결합된 형태로 제공된다. 이러한 마이셀(400)의 구조는 상기의 화학식 1과 같다.

[0050] 도 16을 참조하면, 도 15에 개시된 구조물에서 친수성 고분자층을 제거한다. 친수성 고분자층의 제거는 친수성 성질을 가진 물 또는 알코올류 등의 도입을 통해 구현된다. 친수성 고분자층의 제거를 통해 기판(100) 상에 일정한 배열을 가지는 마이셀들을 얻을 수 있다.

[0051] 계속해서 기판(100) 상에 형성된 마이셀에서 PS-b-P4VP를 제거하고 환원반응을 통해 금속 전구체를 금속 나노입자(410)로 전환한다. 마이셀에서 고분자의 제거 및 금속 전구체의 환원은 산소 플라즈마를 통한 식각에 의해 수행된다. 이를 통해 기판(100) 상에 도트 형태의 배열을 가진 금속 나노입자(410)를 얻을 수 있다.

[0053] 제2 제조예

[0054] 도 17 내지 도 19는 본 발명의 제2 실시예에 따른 제조예를 설명하기 위한 이미지들이다.

[0055] 실리콘 기판 상에 PVA를 사용하여 친수성 고분자층을 형성하고, 그 상부에 PS-b-P2VP를 이용하여 고분자 자기조립층을 형성한다. 또한, THF를 용매로 이용한 어닐링이 수행된다.

[0056] 도 17은 용매-증기 어닐링을 통해 상분리가 일어난 상태를 도시한 이미지이다. 어닐링 온도는 35℃이며, 2시간 30분 동안 용매-증기 어닐링이 수행된다. 상기 이미지 상으로 도트 형태의 밝은 부분은 P2VP가 응집된 형상을 나타낸다.

[0057] 또한, 17에 도시된 시료를 알코올에 침지시킨 후, 블로잉을 통해 표면 상의 알코올을 제거한다. 알코올의 이용에 따라 도트 형태의 P2VP의 상당 부분은 제거되고 홀이 형성된다. 이는 도 18에 도시되고 있으며, 어두운 색으로 홀의 형성을 알 수 있다.

[0058] 도 19는 마이셀을 PS-b-P4VP 34k를 이용하여 PVA로 구성된 친수성 고분자층의 홀 내부의 이미지를 도시한 것이다. 홀 내부에는 마이셀의 직경은 36nm이며, 3개의 마이셀들이 배치되고 있다. 또한, 친수성 고분자층의 홀의 직경과 홀 내부에 삽입하려는 마이셀의 직경 사이의 크기비에 따라 삽입되는 마이셀의 개수가 조절 가능하다.

[0060] 상술한 본 발명에서는 고분자 자기조립층에 대한 용매-증기 어닐링을 통해 다양한 형상의 가용성 영역을 형성할 수 있다. 가용성 영역은 매트릭스 영역에 대한 식각 선택성 또는 용매 선택성을 가진다. 이를 근거로 소정의 패턴을 기판 상에 형성할 수 있으며, 마이셀의 도입을 통해 일정한 간격을 가지는 금속 나노입자들을 얻을 수 있다. 형성되는 금속 나노입자들은 기판 상에 형성되며, 금, 백금, 팔라듐 또는 은 등 다양한 양상을 가질 수 있다. 또한, 형성되는 금속 나노입자들은 촉매 등으로 사용될 수 있으며, 형성된 촉매는 화학반응에서 접촉면적의

향상을 유발할 수 있다.

부호의 설명

[0061]

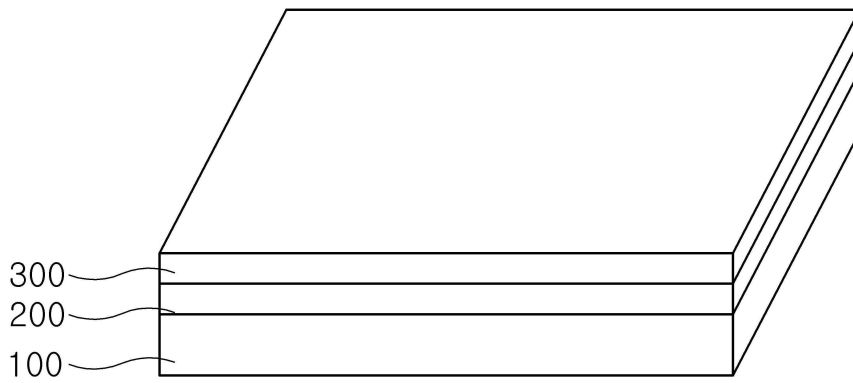
100 : 기판 200 : 친수성 고분자층

300 : 고분자 자기조립층 310, 330 : 매트릭스 영역

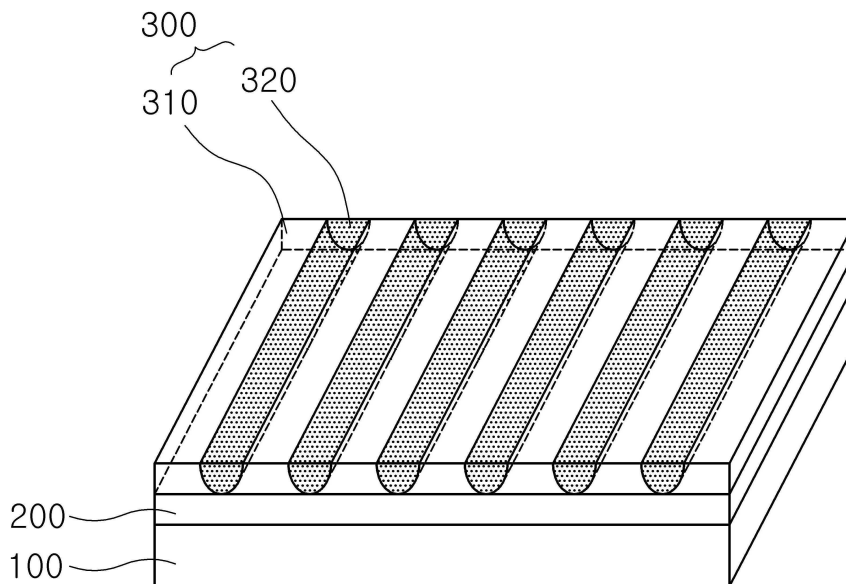
320, 340 : 가용성 영역 400 : 마이셀

도면

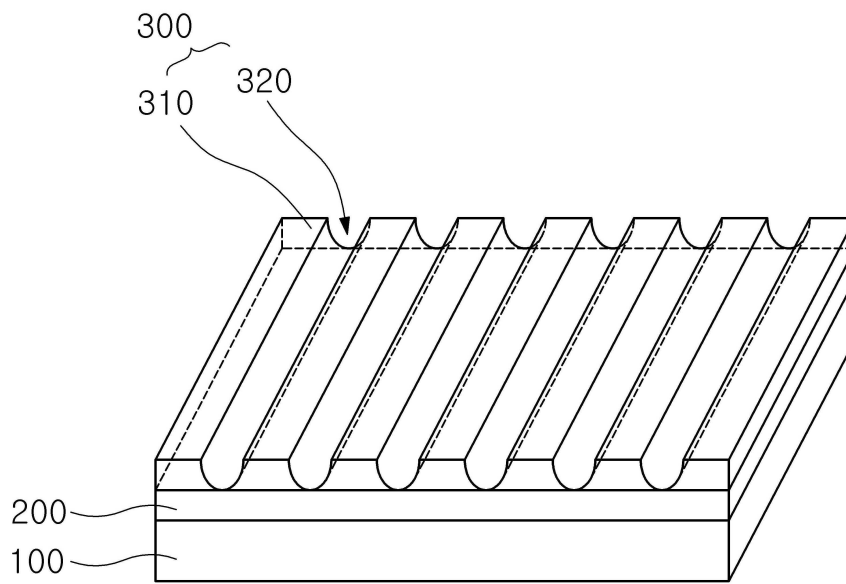
도면1



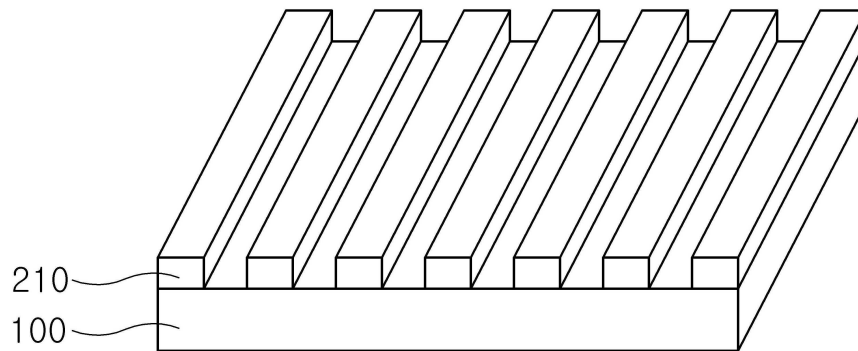
도면2



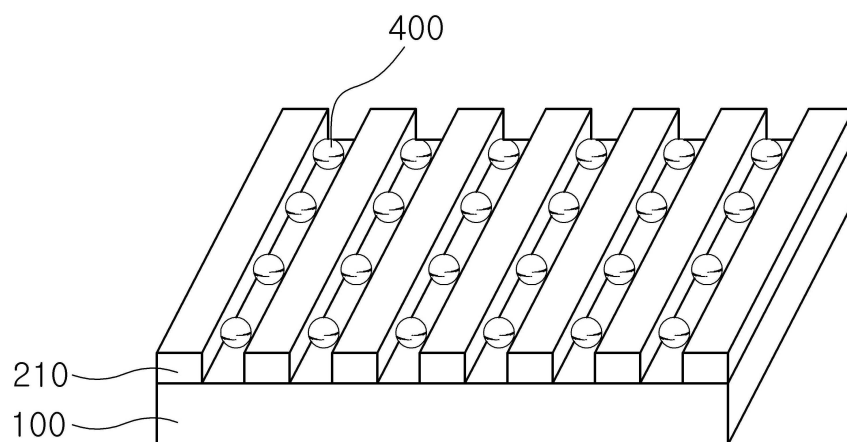
도면3



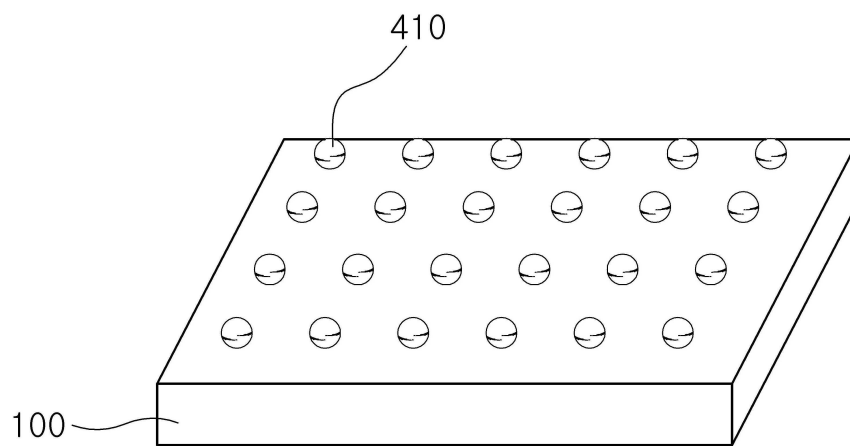
도면4



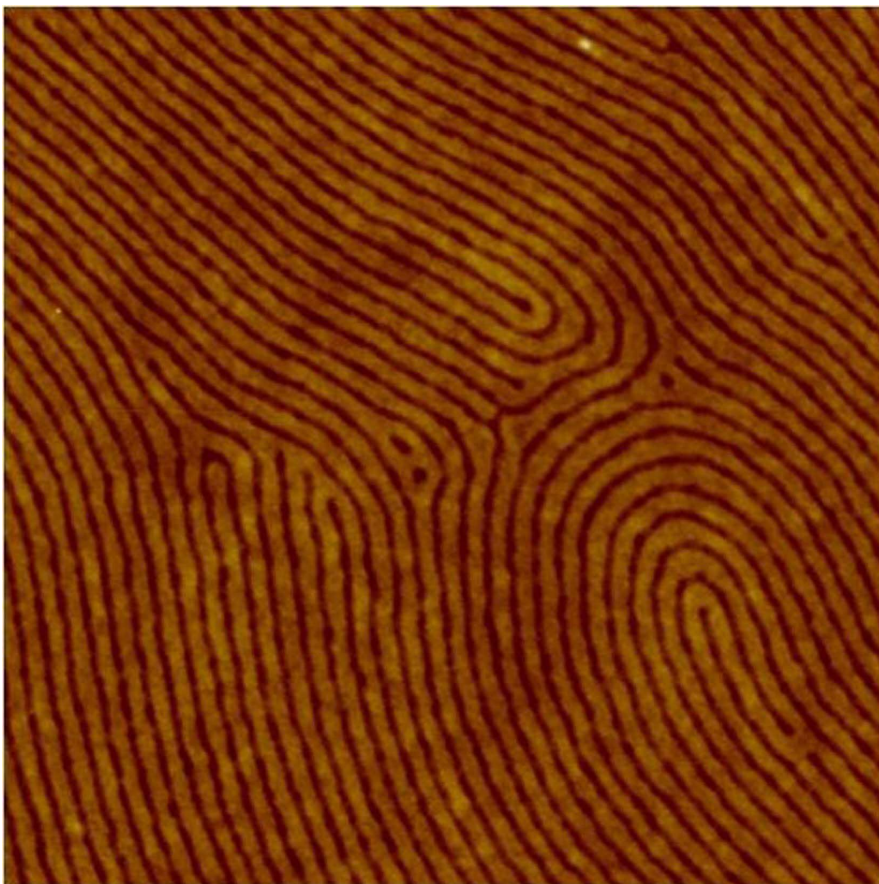
도면5



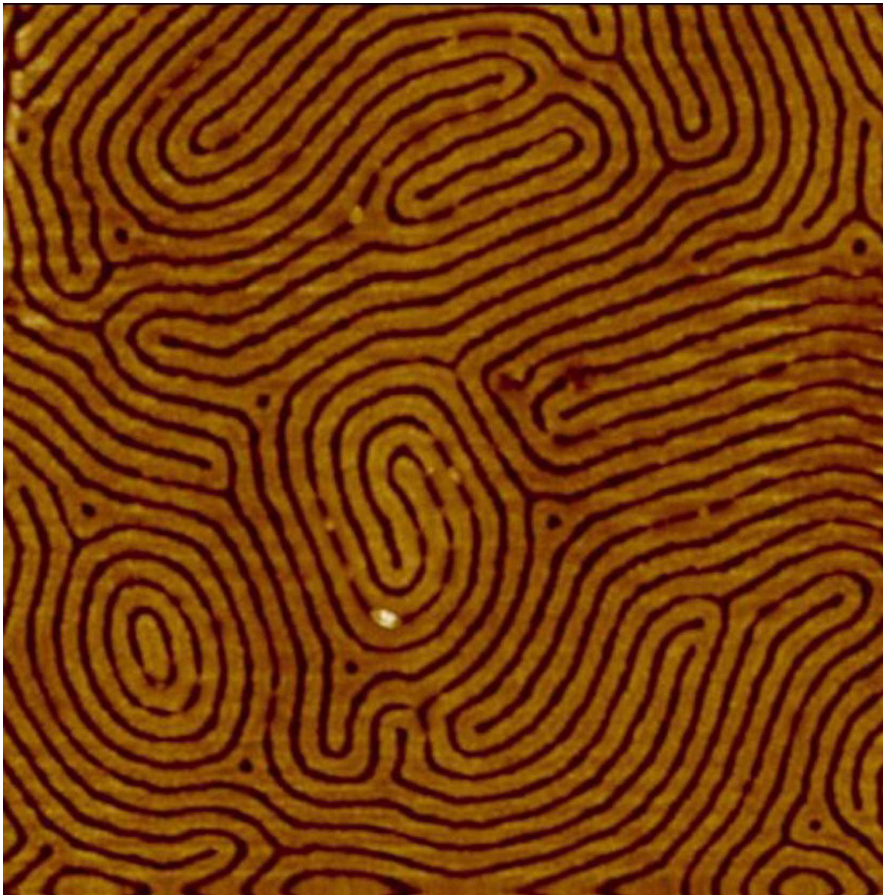
도면6



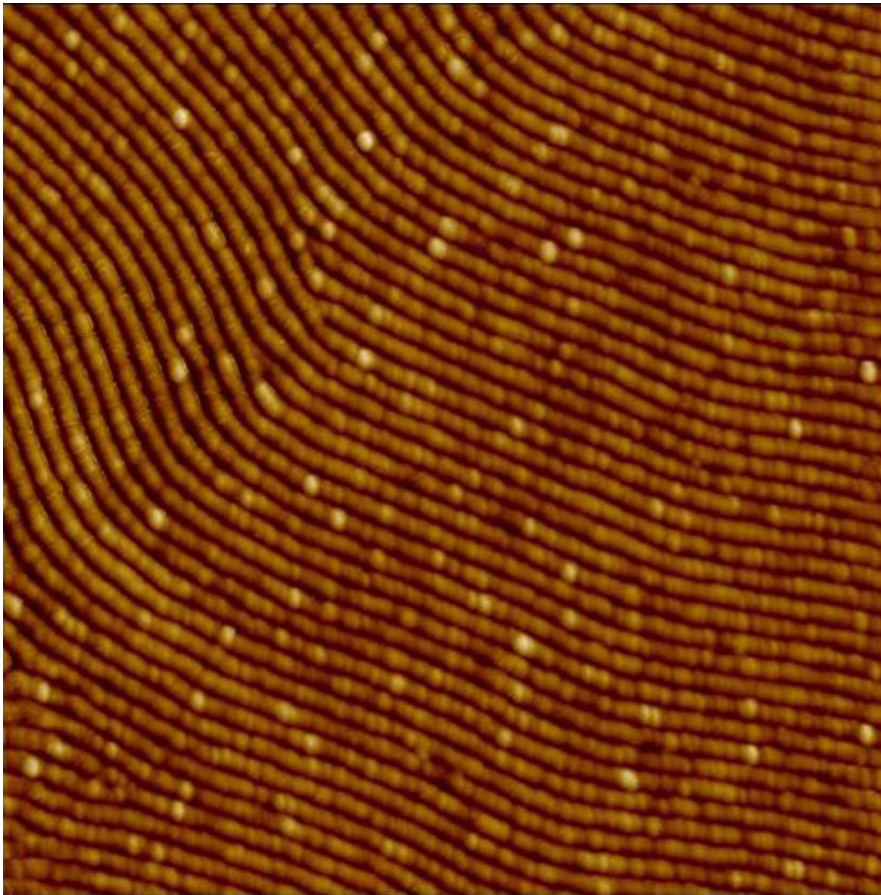
도면7



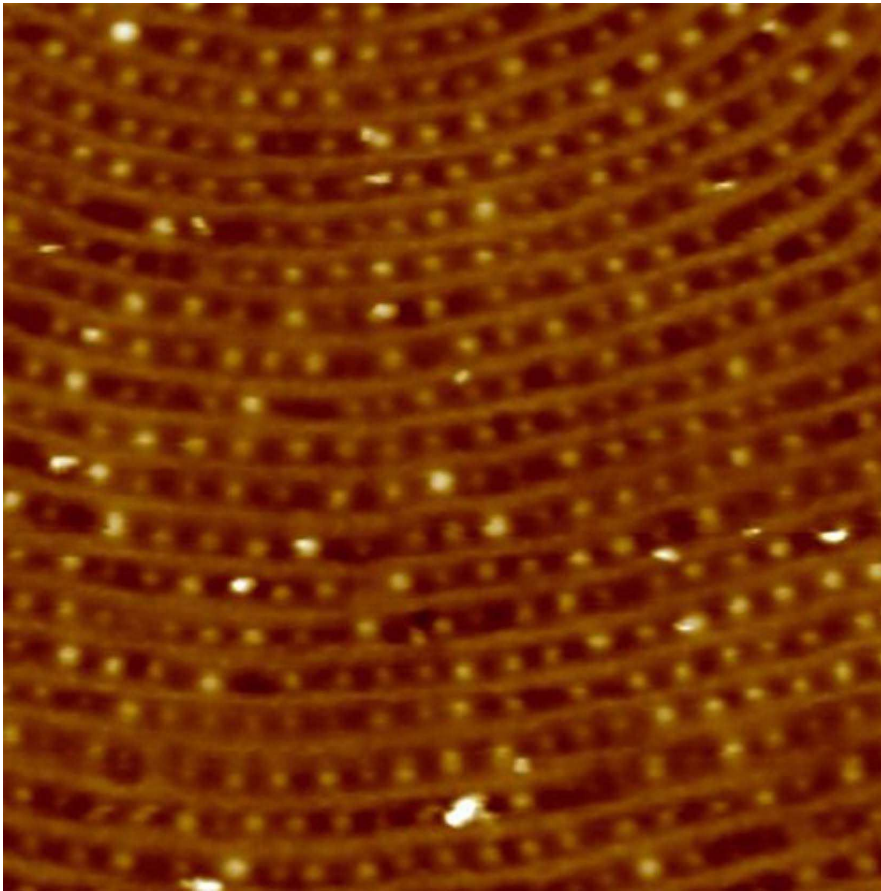
도면8



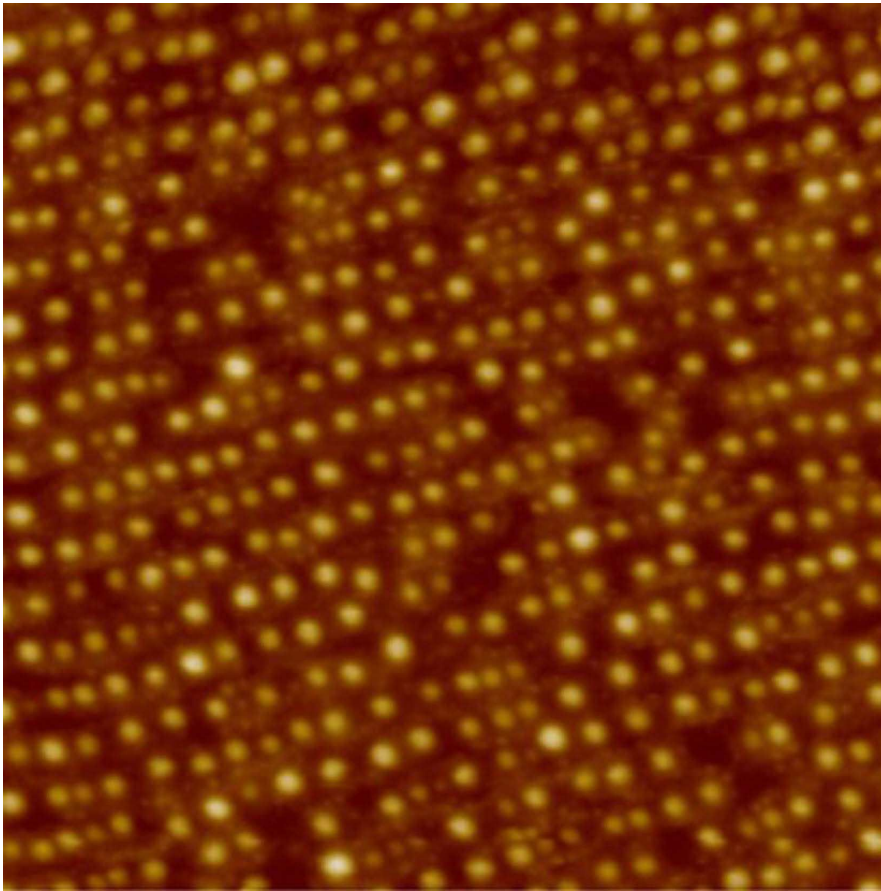
도면9



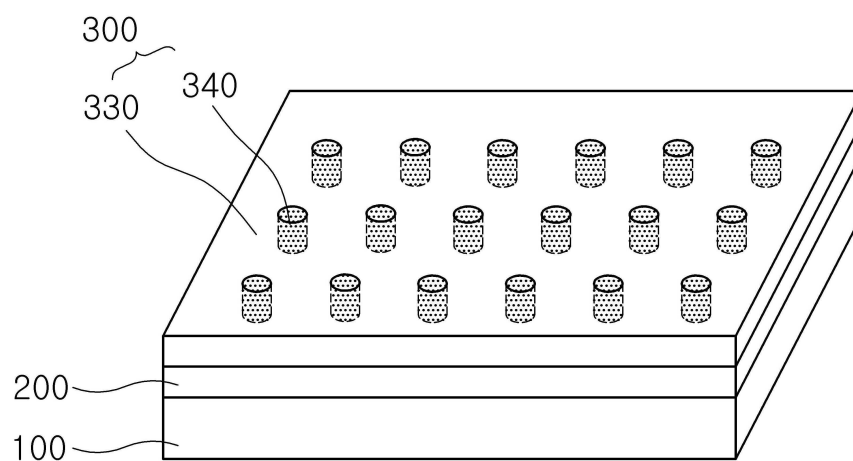
도면10



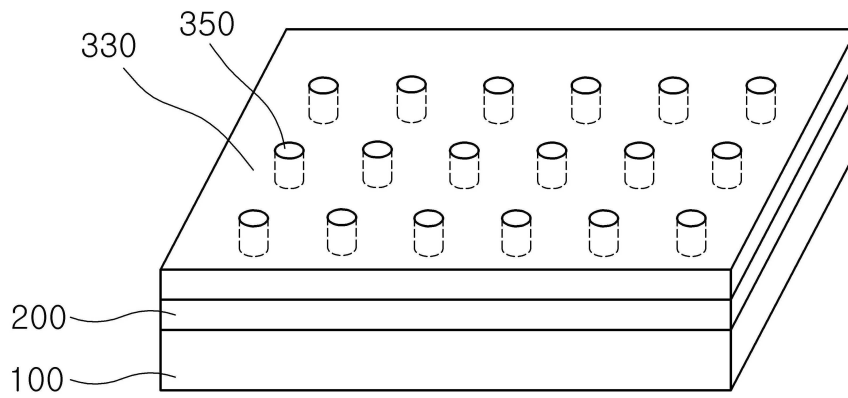
도면11



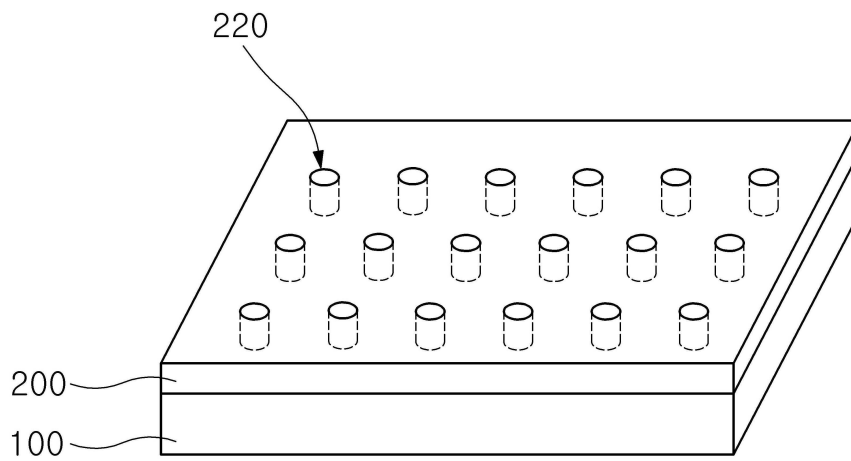
도면12



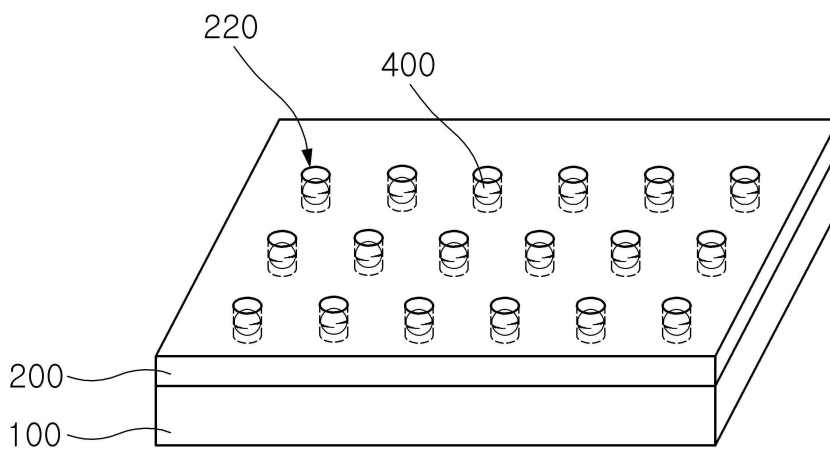
도면13



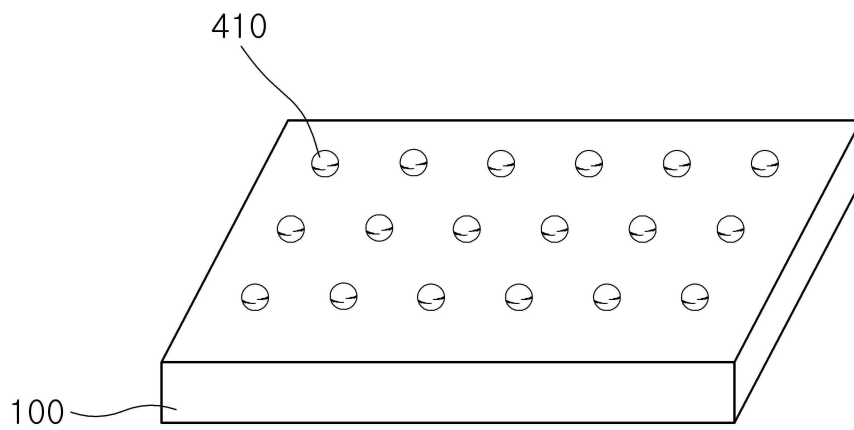
도면14



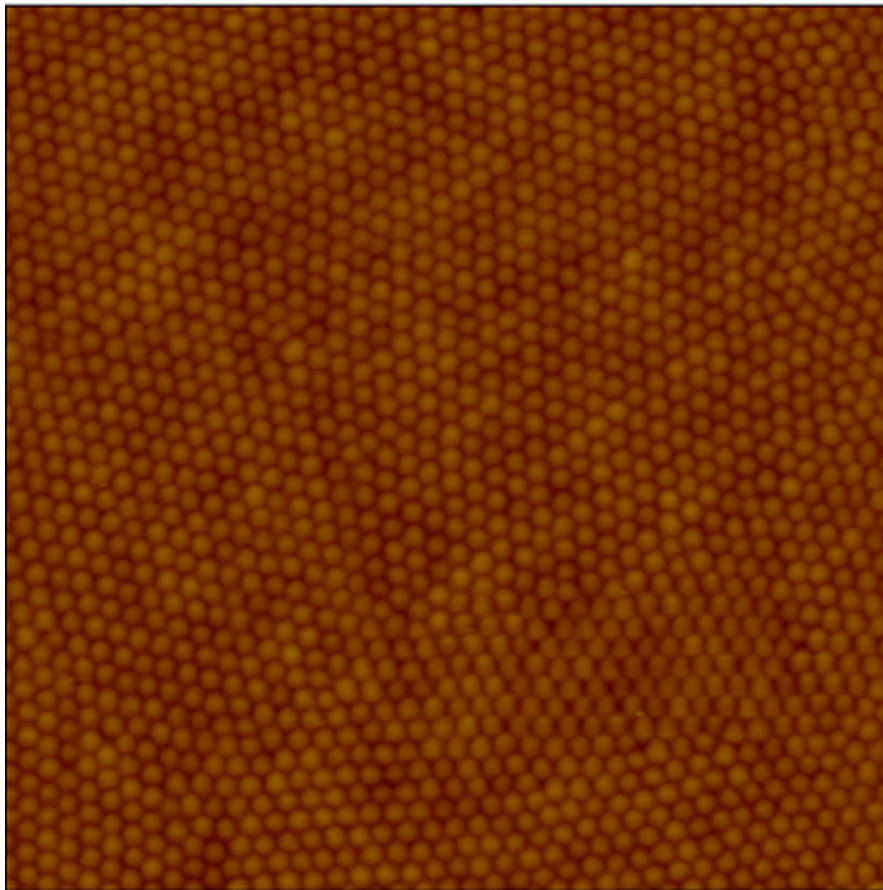
도면15



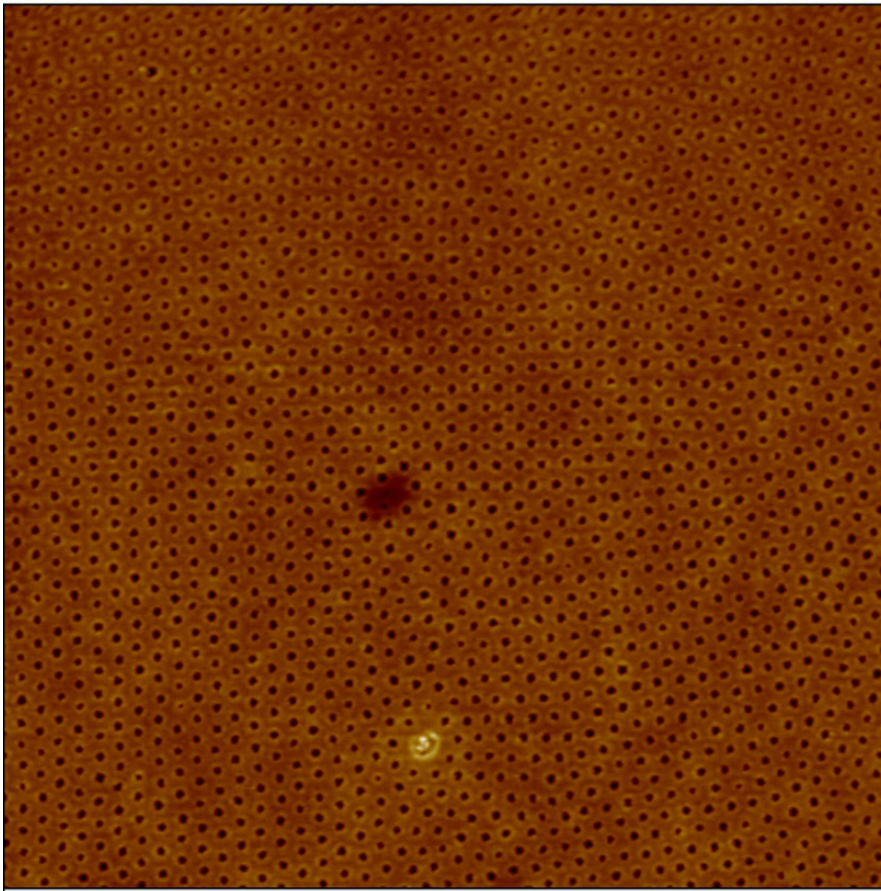
도면16



도면17



도면18



도면19

