

블록 공중합체를 이용한 나노패턴의 크기제어방법

강길범 · 김성일* · 한일기

한국과학기술연구원 나노소자연구센터, 서울 136-791

(2007년 7월 18일 받음)

밀도가 높고 주기적으로 배열된 나노 크기의 기공이 25nm 두께의 실리콘 산화막 기판위에 형성 되었다. 나노미터 크기의 패턴을 형성시키기 위해서 자기조립물질을 사용했으며 폴리스티렌(PS) 바탕에 벌집형태로 평행하게 배열된 실린더 모양의 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)의 구조를 형성하였다. 폴리메틸메타아크릴레이트를 아세트산으로 제거하여 폴리스티렌만 남아 있는 나노크기의 마스크를 만들었다. 폴리스티렌으로 이루어진 나노패턴의 지름은 8~30nm 였고 높이는 40nm였으며, 패턴과 패턴사이의 간격은 60nm였다. 형성된 패턴을 실리콘 산화막 위에 전사시키기 위해 불소 기반의 화학 반응성 식각을 사용하였다. 실리콘 산화막에 형성된 기공의 지름은 9~33nm였다. 실리콘 산화막을 불산으로 제거하여 실리콘에 형성된 기공을 관찰하였고, 실리콘기판에 형성된 기공의 지름은 6~22nm였다. 형성된 기공의 크기는 폴리메틸메타아크릴레이트의 분자량과 관계가 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 블록 공중합체, 나노패턴, 화학 반응성 식각

I. Introduction

두 가지 이상의 고분자 사슬이 공유결합으로 이루어진 블록 공중합체는 자기조립성질 때문에 미세상으로 분리된다. 한 분자 내에 존재하는 서로 다른 블록들은 상구조 분리를 일으키려하나 이들을 연결하고 있는 공유결합에 의해 그 정도가 제한되어 마이크로 상분리가 일어나면 결국 구(sphere)나 실린더(cylinder), 라멜라(lamella) 등이 주기적으로 배열된 형태의 나노구조들을 형성하는 것으로 알려져 있다 [1]. 5~50 나노미터 수준의 주기를 가지는 이들 자기조립 나노구조를 이용하면 기존의 광학리소그래피(photolithography)방법으로 제작이 어려운 30nm 이하 수준의 나노패턴들을 용이하게 제작할 수 있을 것으로 기대되고 있어 양자점이나[2] 나노선 제작[3], 높은 표면적을 가지는 나노기공구조의 제작 등[4] 다양한 나노기술 분야에 적용하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다.

본 연구는 블록 공중합체를 이용하여 나노미터 크기의 기공을 형성하는 방법을 소개하고, 블록 공중합체의 분자량을 조절하여 실리콘 산화막 위에 형성되는 기공의 크기를 조절하는 방법을 소개한다. 나노미터 크기의 기공을 형성하기 위해서 기존의 광학리소그래피나 전자 빔 리소그래피 방식은 사용하지 않았고, 자기조립물질인 폴리스티렌-블록-폴리메틸메타아크릴레이트(PS-b-PMMA) 블록 공중합체를 사용하였다. 실리콘 산화막 위에 나노패턴을 형

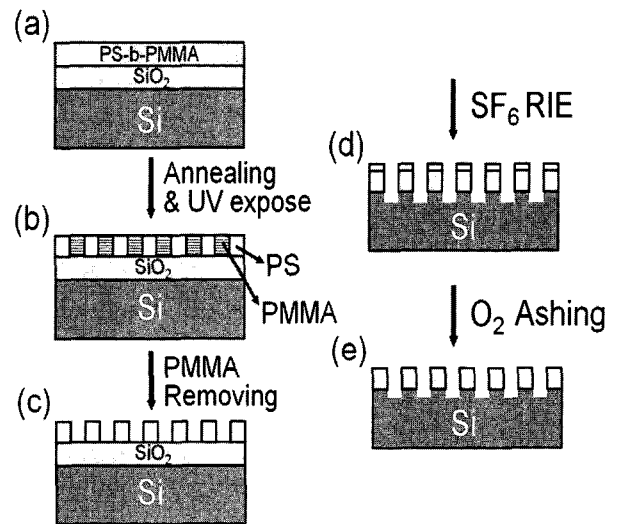


Fig.1 Schematic procedure for fabricating nano size holes

성하고 불소기반의 화학반응성식각을 사용하여 나노패턴이 실리콘 산화막과 실리콘 기판에 전사되도록 하였다. 실리콘 기판에 패턴이 전사되어 형성된 기공의 크기를 확인하기 위하여 산화막을 제거하였고 이를 위해서 불산을 사용하였다. 블록 공중합체의 실린더 구조와 실험으로 형성된 텅스텐 나노점을 관찰하기 위해서 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)을 사용하였다.

* [전자우편] s-ikim@kist.re.kr

II. Experiments

실리콘 기판 위에 실리콘 산화막을 증착하기 위해서 CVD (chemical vapor deposition)를 사용하였다. 실리콘 산화막 기판은 피라나 클리닝을 사용하여 유기물을 제거 하였다. 폴리스티렌과 실리콘 산화물 박막과의 표면반응을 막기 위해서 MPTS(3-(p-methoxyphenyl) propyltrichlorosilane (MPTS, $\text{CH}_3\text{OPh}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$, > 95 %)용액에 담가두었다 [5]. PS-b-PMMA 블록 공중합체는 Polymer source사에서 구매하였고 부피비가 70:30이고 전체 분자량은 각각 47.7 kg/mol, 59 kg/mol, 77 kg/mol, 200 kg/mol 이다. 이 블록 공중합체를 1% 질량비로 톨루엔에 희석하여 실리콘 산화막 위에 3000 rpm으로 스핀코팅 하였고 상분리가 일어나도록 진공오븐에서 200 °C 48시간 열처리하였다(Fig. 1(a), (b)). 블록 공중합체의 결합을 제거하기 위해서 파장이 254 nm이고 에너지 밀도가 1J cm^{-2} 가 되도록 노출하였고, 아세트산에 담귀서 폴리메틸메타아크릴레이트를 제거 하였다(Fig. 1(c)). 폴리스티렌으로 구성된 나노기공구조의 마스크를 불소기반의 화학반응성 식각을 이용하여 나노패턴이 실리콘 산화막을 통과하여 실리콘 표면에 전사되도록 하였다(Fig. 1(d)). 남아있는 폴리스티렌 나노기공성 마스크를 산소 플라즈마로 제거하였고(Fig. 1(e)) 실리콘 기판위의 기공을 확인하기 위해서는 불산을 사용하여 실리콘 산화막을 제거하였다.

블록 공중합체의 박막두께를 측정하기 위해서 Alpha-step을 사용하였고 블록 공중합체와 각 시편의 표면상태를 관찰하기 위해서 FEI사의 Nova 200 FESEM을 사용하였다.

III. Results and Discussion

진공 오븐에서의 열처리로 인해서 온도가 유리결정온도 이상으로 올라가게 되면 폴리메틸메타아크릴레이트의 연결사슬이 폴리스티렌 안에서 모여들게 되고 실린더 구조가 형성이 된다. 이와 같이 배열된 중합체는 공유결합에 의해서 부피수축의 효과가 생기게 된다[6].

Fig. 2의 FESEM 사진에서 폴리메틸메타아크릴레이트가 있던 자리에 수십 나노미터 크기의 기공이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이러한 크기의 기공을 형성하기 위해서는 전자빔 리소그래피 장비와 같은 고가의 장비가 필요하지만

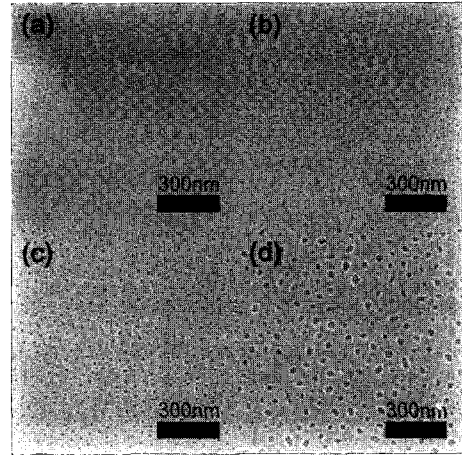


Fig. 2 SEM images of PS template on SiO_2 substrate, fabricated by using (a) 47.7 k, (b) 59 k, (c) 77 k, and (d) 200 k PS-b-PMMA diblock copolymer.

블록공중합체의 자기조립방법을 이용하면 저가의 장비를 사용하고도 손쉽게 나노미터 크기의 패턴을 만들어 낼 수가 있다. 실리콘 산화막 위에 만들어진 폴리스티렌 기공의 크기는 47.7k 분자량의 블록공중합체를 사용하였을 때 지름이 8nm 였고(Fig. 2(a)), 분자량이 59k 인 블록공중합체를 사용했을 때는 지름이 13nm 였고(Fig. 2(b)), 분자량이 77k 인 블록공중합체를 사용하였을 때는 지름이 19nm 였고(Fig. 2(c)), 분자량이 200k 인 블록공중합체를 사용했을 때의 지름이 약 30nm 정도 크기의 패턴이 형성되었다(Fig. 2(d)). 측정된 박막의 두께는 모두 40nm였다. 보이는 패턴의 모양은 폴리메틸메타아크릴레이트가 제거된 폴리스티렌이다. 사진으로 봤을 때 검은 색 부분이 실린더 형태의 기공들이고 밝은색 부분이 나노기공형태의 바탕을 이루고 있는 폴리스티렌이다. Fig. 2(d)와 같이 블록공중합체의 분자량이 큰 블록 공중합체 일수록 큰 기공을 갖는 나노패턴을 형성할 수 있지만 기공의 크기가 일정하지 않고 위치 또한 불균일하게 된다. 이는 분자량이 큰 블록공중합체가 유리결정상태에서 이동할 때 확산속도가 느려서 분자량이 작은 블록 공중합체보다 좋은 분포의 기공을 형성하지 못한 것이다. 더 좋은 분포도의 기공을 갖는 패턴을 얻기 위해서는 더 높은 온도에서 장시간 동안 열처리가 필요하다 [6].

폴리스티렌과 실리콘 산화물의 식각 선택비는 1:2.5 이지만 나노패턴의 기공이 작아서 선택비가 줄어들어 1:1 정도의 식각비를 보였다. 기공형태의 폴리스티렌 템플릿은 건식식각용 마스크와 같이 사용하여 육방형태의 패턴이 실

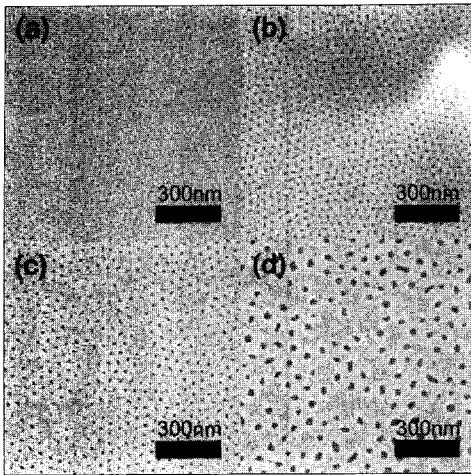


Fig. 3 SEM images of SiO₂ substrate after RIE and O₂ ashing, fabricated by using (a) 47.7 k, (b) 59 k, (c) 77 k, and (d) 200 k PS-b-PMMA diblock copolymer.

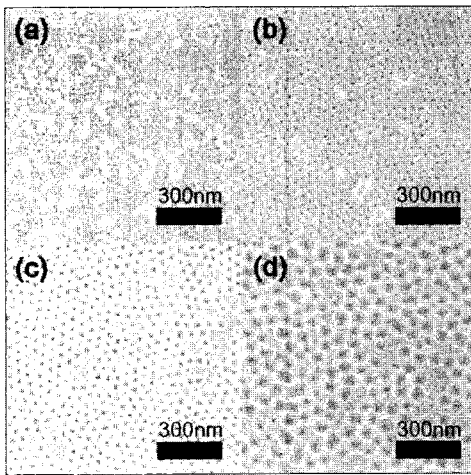


Fig. 4 SEM images of Si substrate after HF (10%) 30 sec rinse, fabricated by using (a) 47.7 k, (b) 59 k, (c) 77 k, and (d) 200 k PS-b-PMMA diblock copolymer.

리온 산화막과 실리콘에 그대로 전사될 수 있도록 하였다. 식각을 위해서 육불화황(SF₆)가스를 사용하였고 10sccm의 가스를 사용하여 10mTorr 압력에서 3분 동안 30W의 출력으로 식각하였다[7]. Fig. 3은 화학반응성 식각 후에 나노패턴을 산소플라즈마로 제거한 후의 실리콘 산화막 표면의 FESEM 사진이다. 실리콘 산화막에 덮여있던 패턴들이 그대로 전사되어 만들어진 실리콘 산화막 기공의 크기는 47.7k 분자량의 블록공중합체를 사용하였을 때 지름이 9nm 였고(Fig. 3(a)), 분자량이 59k인 블록공중합체를 사용했을 때는 지름이 15nm 였고(Fig. 3(b)), 분자량이 77k

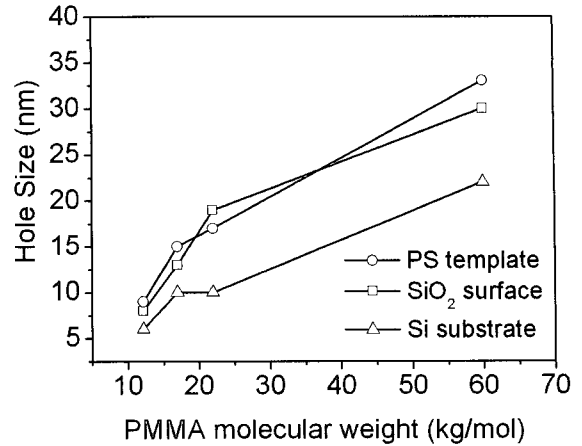


Fig. 5 Graph of the sizes of patterned holes function of PMMA molecular weight.

인 블록공중합체를 사용하였을 때는 지름이 17 nm였고(Fig. 3(c)), 분자량이 200k인 블록공중합체를 사용했을 때의 지름이 약 33nm 정도 크기의 패턴이 형성되었다(Fig. 3(d)). 폴리스티렌에 형성된 나노패턴의 모양이 그대로 실리콘 산화막에 그대로 전사되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 실리콘 산화막을 제거한 후의 FESEM 사진이다. 화학반응성 식각을 사용하여 나노패턴이 전사된 실리콘 산화막 표면을 불산에 담궈서 제거하였더니 실리콘 표면을 관찰할 수 있었는데 Fig. 4를 통해서 실리콘 산화막을 통과하여 실리콘 기판까지 전사되었음을 알 수 있었다. SF₆ 가스를 사용한 실리콘 화학반응성 식각을 할 때 등방성식각이 일어나기 때문에, 기공과 기공이 명확하게 분리되어 있지 않음을 관찰할 수 있다. 실리콘기판 표면에 전사된 기공의 크기는 47.7k 분자량의 블록공중합체를 사용하였을 때 지름이 6nm 였고(Fig. 4(a)), 분자량이 59k 인 블록공중합체를 사용했을 때는 지름이 10nm 였고(Fig. 4(b)), 분자량이 77k 인 블록공중합체를 사용하였을 때는 지름이 10nm 였고(Fig. 4(c)), 분자량이 200k 인 블록공중합체를 사용했을 때의 지름이 약 22nm 정도 크기의 패턴이 형성되었다(Fig. 4(d)).

폴리스티렌과 실리콘 산화막 그리고 실리콘 기판 표면에 형성된 기공의 크기는 폴리메틸메타아크릴레이트의 분자량의 함수로 표현이 가능함을 Fig. 5를 통해서 알 수 있었다. 블록공중합체가 상분리를 일으킬 때 기공 부분을 차지하게 되는 폴리메틸메타아크릴레이트의 분자량에 따라서 기공의 크기가 형성되었다. Fig. 5를 보면, 폴리스티렌 표면에 형성된 패턴의 크기는 폴리메틸메타아크릴레이트의

분자량이 증가함에 따라서 기공의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 실리콘 표면의 기공크기가 폴리메틸메타아크릴레이트의 분자량이 20kg/mol 이 되는 부근에서 차이가 없는 것을 알 수 있었다. 이는 불소기반의 화학반응성 식각이 실리콘 기판 표면을 식각할 때, 수직으로만 크기가 이어지는 것이 아니라 수평방향으로도 진행된 제어가 불가능한 식각의 영향으로 사료된다.

IV. Conclusion

본 연구에서는 블록공중합체를 이용하여 나노크기의 기공을 실리콘 기판위의 실리콘 산화막 표면에 형성하였다. 폴리스티렌으로 이루어진 나노패턴의 지름은 8~30nm 였다. 형성된 패턴을 실리콘 산화막 위에 전사시키기 위해 불소 기반의 화학 반응성 식각을 사용하였고 나노패턴의 모양이 실리콘 산화막과 실리콘 기판에 전사되었다. 실리콘 산화막에 형성된 기공의 지름은 9~33 nm 였다. 실리콘 산화막을 불산으로 제거하여 실리콘에 형성된 기공을 관찰하였고, 실리콘기판에 형성된 기공의 지름은 6~22 nm 였다.

형성된 기공의 크기는 폴리메틸메타아크릴레이트의 분자량과 관계가 있음을 알 수 있었다.

Reference

- [1] F. S. Bates and G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525 (1990).
- [2] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, and D. H. Adamson, *Science*, **276**, 1401 (1997).
- [3] T. Thurn-Albrecht, et al., *Science*, **290**, 2126 (2000).
- [4] C. T. black, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 409 (2001).
- [5] B. H. Sohn and S. H. Yun, *Polymer*, **43**, 2507 (2002).
- [6] U. Jeong, D. Y. Ryu, J. K. Kim, D. H. Kim, T. P. Russell, and C. J. Hawker, *Adv. Mater.*, **15**, No. 15, 1247 (2003).
- [7] G. B. Kang, S. I. Kim, Y. H. Kim, M. C. Park, Y. T. Kim, and C. W. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, No. 2, 856 (2007).

Method to control the Sizes of the Nanopatterns Using Block Copolymer

Gil Bum Kang, Seong-II Kim* and Il Ki Han

Nano Device Research Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791

(Received July 18 2007)

Nano-scopic holes which are distributed densely and uniformly were fabricated on SiO₂ surface. Self-assembling resists were used to produce a layer of uniformly distributed parallel poly methyl methacrylate (PMMA) cylinders in a polystyrene (PS) matrix. The PMMA cylinders were degraded and removed by acetic acid rinsing. Subsequently, PS nanotemplates were fabricated. The patterned holes of PS template were approximately 8~30 nm wide, 40 nm deep, and 60 nm apart. The porous PS template was used as a dry etching mask to transfer the pattern of PS template into the silicon oxide thin film during reactive ion etching (RIE) process. The sizes of the patterned holes on SiO₂ layer were 9~33 nm. After pattern transfer by RIE, uniformly distributed holes of which size were in the range of 6~22 nm were fabricated on Si substrate. Sizes of the patterned holes were controllable by PMMA molecular weight.

Keywords : diblock copolymer, copolymer lithography, reactive ion etching, nanotemplate

* [E-mail] s-ikim@kist.re.kr