

나노리소그래피 마스크용 블록공중합체 나노구조 필름의 제조

박대호¹ · 손병혁^{2*} · 정진철¹ · 진왕철¹

¹포항공과대학교 신소재공학과, ²서울대학교 화학부

Fabrication of Nanostructured Films of Block Copolymers for Nanolithographical Masks

Dae-Ho Park¹, Byeong-Hyeok Sohn^{2*}, Jin Chul Jung¹ and Wang-Cheol Zin¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

²Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-747, Korea

초 록: Polystyrene(PS)과 poly(methyl methacrylate)(PMMA)에 대하여 동일한 계면 특성을 갖는 3-(*p*-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane(MPTS)의 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer, SAM)을 실리콘 웨이퍼 표면에 형성시켜 표면 특성을 개질하였다. 개질된 실리콘 웨이퍼에 PMMA 또는 PS가 원통형 나노구조를 형성하는 PS-*b*-PMMA 블록공중합체 박막을 코팅하여 원통형 나노구조가 실리콘 웨이퍼 표면에 대하여 수직 배향된 박막을 제조하였다. 수직 원통형 나노구조를 갖는 박막에 자외선 조사와 세척을 통하여 PMMA 블록을 선택적으로 제거하여 수직 나노기공 필름과 수직 나노막대 배열을 제조하였다. 제조된 나노기공 필름은 나노리소그래피 마스크로 사용이 가능하다.

Abstract: We fabricated thin films of polystyrene-*block*-poly(methyl methacrylate)(PS-*b*-PMMA) on the self-assembled monolayers(SAM) of 3-(*p*-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane(MPTS) on silicon wafers. Cylindrical nanodomains of PMMA or PS were oriented perpendicular to the surface of silicon wafers due to the neutral affinity of the SAM to PS and PMMA blocks. By selective removal of the PMMA block with UV irradiation and washing, nanoporous films and nanorod assemblies were produced. The nanoporous film can be used for a nanolithographical mask.

Keywords: Block Copolymer, Thin Film, Self-Assembled Monolayer, Nanopore, Nanorod

1. 서 론

최근 정보통신 산업의 비약적인 발전은 고도화된 반도체 산업이 뒷받침해주고 있으며, 반도체 소자에서는 단위 면적 당 더 높은 밀도로 집적시킬 수 있는 기술이 지속적으로 요구되고 있다. 현재 반도체 기술에서 주로 사용되고 있는 미세 패터닝 기술은 포토리소그래피로, 포토마스크를 통

해 일부 영역에만 선택적으로 자외선으로 조사하여 조사된 부분만 제거하거나, 광가교를 통해 조사된 부분을 고정시키고 조사되지 않은 부분을 제거하는 공정에 기초하고 있다. 그러나, 기존 기술을 통해 집적도를 높이기 위해서는 더 짧은 파장의 광원을 사용하여야 하기에 장비와 공정에서 막대한 비용 증가가 발생하고, 기술적으로도 회로 선평의 축소에서 넘어야 할 많은 문제를 가지고

*Corresponding author
E-mail: bhsohn@snu.ac.kr

있다. 나노미터 크기의 패턴을 구현하기 위하여 자기조립(self-assembly) 기술에 바탕을 둔 상향식(bottom-up) 패턴화 기술이 주목 받고 있으며, 그 대표적인 예가 블록공중합체의 나노크기의 미세 구조를 응용하는 패턴화 기술이다.

블록공중합체는 서로 다른 두 종류 이상의 단일 고분자들이 공유결합을 통해 말단기가 서로 연결된 공중합체이다^{1,4)}. 상용성이 없는 두 고분자의 블렌드의 경우 평형 상태에서 마이크로 미터 이상의 거시구조로 상분리가 일어나지만, 동일한 두 고분자를 블록으로 갖는 이중 블록공중합체의 경우는 두 고분자간의 연결로 인하여 나노미터 크기의 미세구조로 상분리하게 된다. 이중 블록공중합체는 두 블록간의 부피 비율에 따라 구형, 원통형, 판상형 등의 나노구조를 형성하며, 공중합체의 분자량 조절에 따라 나노구조의 크기가 조절되며, 블록공중합체들의 분자량 분포도가 균일한 경우 열역학적으로 유도된 나노구조의 크기 분포도 균일하게 된다.

블록공중합체를 이용하여 나노패턴을 제조하는 연구는 많은 연구그룹에 의하여 진행되고 있다. 프린스턴 대학 연구그룹은 polybutadiene(PB) 블록이 구형 나노구조를 형성하는 polystyrene-block-polybutadiene을 이용하여 박막을 제조하여 나노구조를 형성시킨 후, PB 블록을 오존에 의해 선택적으로 제거하거나 PB 블록에 OsO₄을 선택적으로 도입하여, 반응성 이온 에칭으로 블록공중합체의 구형 나노구조를 silicon nitride 웨이퍼에 나노구멍 또는 나노점 형태로 미세 패턴화하였다⁵⁾. 블록공중합체의 구형 나노구조를 이용하는 경우는 웨이퍼에 대하여 수직으로 배향된 원통형 나노구조를 이용하는 경우에 비하여 에칭조건에 제약이 많으며, 특히 수직 방향으로 종횡비(aspect ratio)가 큰 나노구조를 만들기는 어렵다. 이에 따라 블록공중합체 박막에서 기질에 대해 수직 배향된 원통형 나노구조의 제조에 대한 많은 연구가 진행되었다.

기질에 대해 수직 배향된 원통형 구조를 갖는 블록공중합체 박막을 이용하여 나노패턴을 제조하는 연구는 매사추세츠 대학과 IBM의 연구그룹에서 활발하게 진행되어 왔다⁶⁻⁷⁾. 실리콘 웨이퍼에는 자연 산화막이 존재하므로 말단기에 하이드록시기를 포함하는 styrene(S)과 methyl methacrylate(MMA)의 랜덤 공중합체를 산화막 표면에 반응시

켜 웨이퍼 표면이 PS와 PMMA에 대하여 동일한 계면 특성을 갖도록 개질하였다. 평형 상태에서 PMMA가 원통형 나노구조를 갖는 PS-*b*-PMMA 블록공중합체를 개질된 웨이퍼 위에 코팅하여 PMMA 원통형 나노구조를 기질에 대하여 수직 배향시켰다. 실리콘 웨이퍼는 자연 산화막으로 인하여 PS 블록보다는 PMMA 블록에 대하여 선호도를 갖지만, 랜덤 공중합체로 개질한 경우는 웨이퍼 표면이 PS 블록과 PMMA 블록에 대하여 동일한 선호도를 갖게 되어 PMMA 원통형 나노구조가 수직 배향하게 된다. 또한, 동일한 블록공중합체 박막에 전기장을 가해서도 기질에 대해 수직 배향된 PMMA 원통형 나노구조를 제조하였다⁸⁾. 이렇게 제조된 PS-*b*-PMMA 박막에 자외선 조사와 세척 과정으로 PMMA 블록을 선택적으로 제거하여 수직 나노기공을 갖는 박막을 제조하고 이를 리소그래피 마스크로 활용하였다. 하지만, 말단기에 하이드록시기를 갖는 styrene과 methyl methacrylate의 랜덤 공중합체는 상업적으로 구할 수 없을 뿐만 아니라 합성 방도 용이하지 않아 고분자 합성에 대하여 비전문인 연구그룹에서 PS-*b*-PMMA 블록공중합체로부터 나노패턴을 만들어 소자 제작 등에 응용하는데 제약이 있다.

본 연구에서는 상업적으로 구할 수 있는 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer, SAM)으로 실리콘 웨이퍼의 표면을 PS 블록과 PMMA 블록에 대하여 동일한 선호도를 갖도록 개질시키고, 이 위에 PS-*b*-PMMA를 코팅하여 PMMA 원통형 나노구조를 수직 배향시키고 자외선 조사와 세척으로 나노기공 필름을 제조하였다. 또한, PS 블록이 원통형 나노구조를 갖는 PS-*b*-PMMA로부터는 동일한 공정으로 PS 수직 나노막대 배열을 실리콘 웨이퍼 위에 제조하였다.

2. 실험방법

3-(*p*-methoxyphenyl)propyltrichlorosilane(MPTS, CH₃OC₆H₄(CH₂)₃SiCl₃, >95%, Gelest), 톨루엔(99.8%, anhydrous, Aldrich), 클로로포름(99+%, anhydrous, Aldrich), 에탄올(99.99%, absolute, Fisher)은 정제 없이 사용하였다. 본 실험에서 분자량이 다른 두 종류의 PS-*b*-PMMA 블록공중합체를 사용하였는데, 나노기공 필름을 제조하기 위한 PS-*b*-PMMA는 전

체분자량 64.8 kg/mol이고 분자량분포지수(poly-dispersity index, PDI)가 1.08이며 PMMA 블록의 함량이 분자량비로 27.8%로 음이온중합법으로 합성하였다. 이 블록공중합체는 평형 상태에서 PS 블록이 연속상을 형성하고 PMMA 블록이 원통형 나노구조를 형성한다. 나노막대 배열을 제조하기 위하여 사용한 PS-*b*-PMMA는 분자량 70.7 kg/mol, 분자량분포지수 1.07, PS 블록의 함량이 분자량비 28.6%로 Polymer Source사에서 구매하였다. 이 블록공중합체는 평형 상태에서 앞선 블록공중합체와는 반대로 PMMA 연속상 내에 PS가 원통형 나노구조를 갖는다.

자연 산화막이 있는 실리콘 웨이퍼를 피라나 용액(piranha, 진한 H₂SO₄와 30% H₂O₂의 70v/30v 혼합 용액)으로 세척하고 증류수로 여러 번 씻어낸 후 질소 바람으로 건조시켰다. 세척한 웨이퍼에 MPTS 자기조립 단분자막을 형성시키기 위하여 아르곤 분위기에서 MPTS의 0.5% 톨루엔 용액에 48시간 동안 담근 후 클로로포름으로 씻어내고, 공기 중에서 에탄올로 세척하여 질소 바람으로 건조시켰다. PS-*b*-PMMA 블록공중합체를 1 wt% 톨루엔 용액을 만들어서 MPTS 자기조립 단분자막이 형성된 웨이퍼 위에 스핀 속도를 3000~4000 rpm으로 스핀 코팅법으로 공중합체 박막을 코팅하였다. 코팅된 박막을 진공 하에서 190도로 2일 동안 열처리한 후 상온으로 서서히 냉각시켰다. 나노막대 제조를 위한 박막은 산소 플라즈마(50 watt, 200 mTorr, 6초)로 표면을 약 10 nm 정도 제거하였다. PMMA 블록을 선택적으로 제거하기 위하여 블록공중합체 박막을 진공 하에서 90분간 자외선(i-line, 15 W)으로 조사시킨 후 아세트산과 증류수로 세척하였다.

기질에 수직 배향된 박막을 확인 하기 위하여 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)으로 나노구조를 확인하였다. MPTS 자기조립 단분자막으로 개질된 웨이퍼 위에 코팅된 PS-*b*-PMMA 박막에 poly(acrylic acid) (PAA)의 25 wt% 수용액을 덮은 후, 실리카 젤을 넣은 용기 속에서 수분을 제거하였다. 수분이 완전히 제거되어 PAA가 딱딱하게 굳으면 액체 질소에 넣어 고분자와 실리콘 웨이퍼간의 열수축 차이를 이용하여 PAA가 덮인 블록공중합체 박막을 실리콘 웨이퍼로부터 분리시켰다. 분리된 PAA가 덮인 블록공중합체

박막을 증류수 위에 PAA가 아래로 오도록 띄워서 PAA가 용해되게 하여 블록공중합체 박막만을 TEM 그리드(grid)로 건져 TEM 시료를 준비하였다. PS 블록과 PMMA 블록 사이에는 전자 밀도 차이가 거의 없으므로 TEM에서 명암차이를 만들기 위하여 블록공중합체 박막을 RuO₄ 증기에 노출시켜서 PS 나노구조를 선택적으로 염색(staining)하였다. Hitachi 7600(100 kV) TEM을 사용하여 시료를 관찰하였다.

전계 방출 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)으로 제조된 나노기공 필름과 나노막대 배열을 관찰하였다. 시료 표면에 백금을 매우 얇게 코팅하였고 Philips XL30S을 사용하였다. 또한, 나노기공 필름의 표면을 원자현미경(atomic force microscope, AFM)으로도 확인하였으며 Digital Instruments사의 Dimension 3000(tapping mode)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘 웨이퍼를 피라나 용액으로 세척하면 자연 산화막 표면에 하이드록시기가 존재하기 때문에 실리콘 웨이퍼는 PS-*b*-PMMA 블록공중합체의 극성인 PMMA 블록을 선호하게 된다. 즉, 실리콘 웨이퍼 표면에는 PMMA 블록이 선택적으로 위치하게 된다. 이러한 선택적 선호도에 의하여 PS-*b*-PMMA 블록공중합체의 원통형 나노구조는 웨이퍼 표면에 대하여 평행하게 배열하게 된다. 블록공중합체 박막의 두께에 따라서 평행한 원통형 나노구조 이외에도 다양한 나노구조가 형성되는 것으로 알려져 있으나¹⁰⁾, 원통형 나노구조의 배향에는 블록공중합체와 기질간의 상호작용이 가장 중요한 역할을 하게 된다. 예를 들어 실리콘 웨이퍼 표면을 MPTS 자기조립 단분자막으로 개질하는 경우, MPTS의 methoxyphenyl그룹의 phenyl기는 PS 블록에 대하여 선호도를 나타낼 수 있으며, 또한 methoxy기는 PMMA 블록과 극성 상호작용으로 선호도를 가질 수 있어, MPTS 자기조립 단분자막으로 처리된 실리콘 웨이퍼 표면은 PS 블록과 PMMA 블록에 대하여 동일한 선호도를 나타낼 수 있게 된다. 이러한 동일한 선호도를 갖는 웨이퍼 표면은 두 블록에 대하여 선택성을 잃고 중립 표면(neutral surface)이 되어 PS 블록과 PMMA

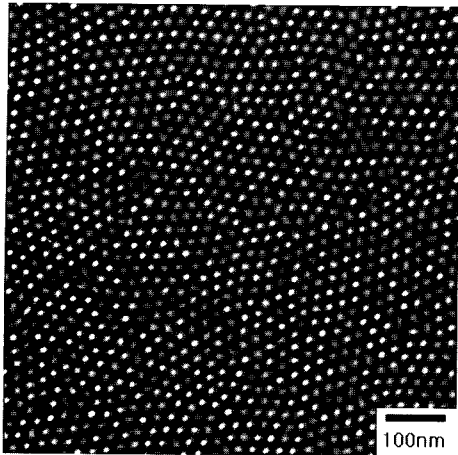


Fig. 1. TEM image of PS-*b*-PMMA thin films with PMMA cylindrical nanodomains perpendicular to the substrate.

블록이 모두 웨이퍼 표면과 접촉하게 되고, 결과적으로 형성되는 원통형 나노구조는 표면에 대하여 수직으로 배향되게 된다. 이때 PMMA 블록이 원통형 나노구조를 형성하는 블록공중합체를 사용하든 PS 블록이 원통형 나노구조를 형성하는 블록공중합체를 사용하든 상관없이 형성되는 원통형 나노구조는 수직 배향하게 된다.

Fig. 1은 MPTS 자기조립 단분자막으로 개질된 실리콘 웨이퍼 표면에 형성된 PS-*b*-PMMA 블록

공중합체 박막의 TEM 사진으로 PMMA 블록이 원통형 나노구조를 형성하는 경우이다. RuO₄로 PS 블록만을 선택적으로 염색하였기 때문에 사진에서 어두운 영역은 PS 블록이고, 밝은 영역은 PMMA 블록이다. 사진에서 PMMA 블록으로 이루어진 원통형 나노구조가 밝은 원으로 보이면서 육방형으로 배열되어 있음을 알 수 있다. 즉, Fig. 1의 TEM 사진은 블록공중합체 박막을 위에서부터 아래까지 투과하여 본 이미지이므로 PMMA 원통형 나노구조가 육방형 배열로 보인다는 것은 원통형 나노구조가 기질에 대하여 수직배향되었음을 의미한다. 만약, PMMA의 원통형 나노구조가 기질에 대하여 평행하게 배향되었다면 TEM 사진에서 원통형 나노구조는 선으로 보여야 할 것이다. 수직 배향된 원통형 나노구조를 Fig. 2의 첫째 개략도에서 보이는 바와 같이 PMMA 블록을 자외선 조사와 세척으로 선택적으로 제거하여 나노기공을 형성시켰다.

Fig. 3은 PMMA 블록이 제거되어 수직 나노기공이 형성된 필름의 FE-SEM 사진이다. PMMA 블록의 원통형 나노구조를 제거하여도 원래의 PS-*b*-PMMA 블록공중합체가 갖는 육방형으로 배열된 나노구조가 변하지 않고 나노기공을 형성한 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 4의 AFM 사진으로부터도 확인이 가능하다. 또한, Fig. 3(b)의 측면 FE-

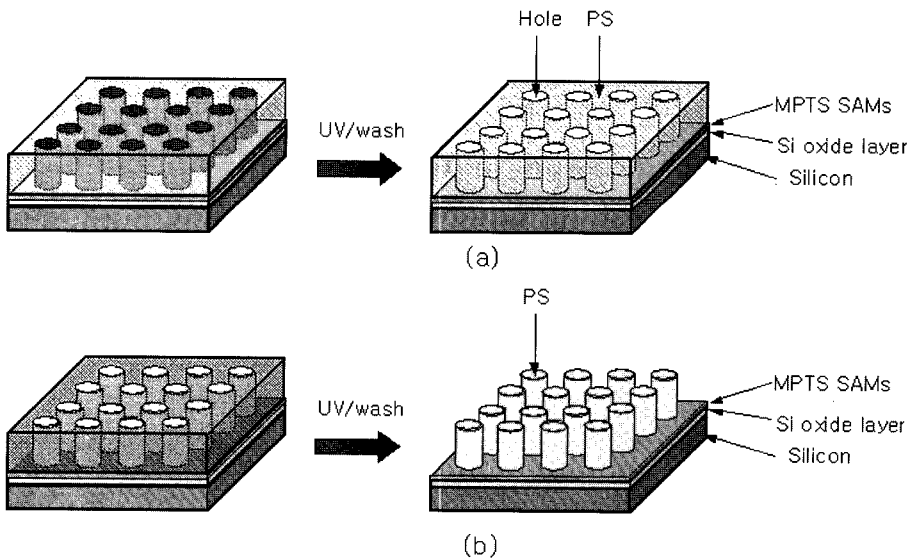


Fig. 2. Schematic diagrams: (a) nanoporous film; (b) nanorod assembly.

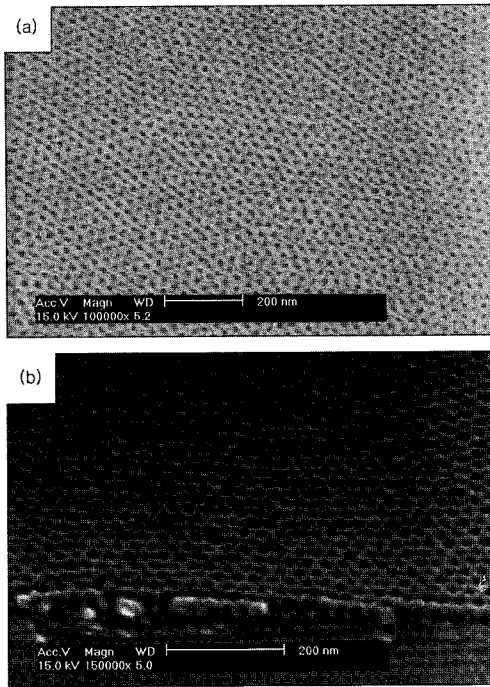


Fig. 3. FE-SEM images of nanoporous films: (a) in plan view; (b) in tilt view.

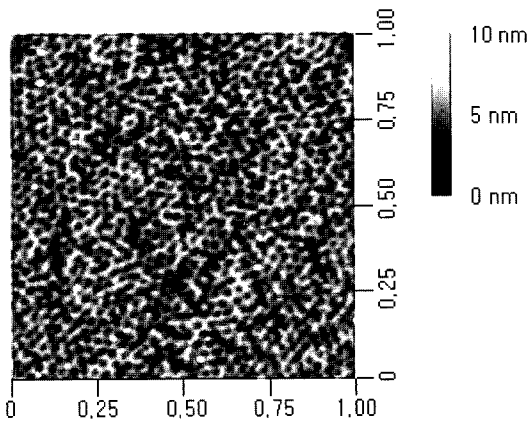


Fig. 4. AFM image of nanoporous films.

SEM 사진으로부터 나노기공은 웨이퍼와 만나는 계면까지 완전히 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 형성된 나노기공의 지름은 약 12.5 nm이고 박막의 두께가 약 31.0 nm이므로 종횡비(aspect ratio)가 2.48를 갖는 나노기공으로 나노리소그래피용 마스크로 응용에 적절한 나노기공 필름이 형성되었음을 확인하였다. 또한, 나노기공 간의 간격은 약 23.0 nm이며, 형성된 나노기공 밀도는 제곱인치 당 약

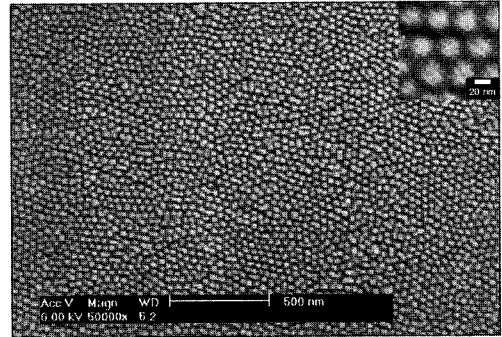


Fig. 5. FE-SEM image of nanorod assemblies.

1.21×10^{12} 개로써 초고밀도 나노구조를 형성시킬 수 있는 나노기공 마스크로 응용이 가능하겠다¹¹⁻¹². 박막두께는 스핀코팅시 PS-*b*-PMMA 용액의 농도와 스핀속도로 조절이 가능하며, 나노구멍의 크기는 분자량이 다른 PS-*b*-PMMA를 사용하여 조절이 가능하다.

PS 블록이 원통형 나노구조를 형성하는 PS-*b*-PMMA 블록공중합체를 MPTS 자기조립 단분자막으로 개질된 실리콘 웨이퍼 위에 박막으로 제조하면, PMMA 원통형 나노구조에서 설명한 것과 동일하게 MPTS 자기조립 단분자막은 PS 블록과 PMMA 블록에 대하여 동일한 선호도를 보임으로써 PS 원통형 나노구조는 웨이퍼 표면에 대하여 수직으로 배향하게 된다. 이러한 경우 자외선 조사와 세척으로 제거가 가능한 PMMA 블록이 연속상인 매트릭스를 형성하므로, Fig. 2(b)에서 보여주는 것과 같이 PMMA 블록을 선택적으로 제거하면 PS 블록으로 이루어진 원통형 나노막대의 배열을 제조할 수 있다. Fig. 5는 이렇게 제조된 PS 원통형 나노막대를 보여주는 FE-SEM 사진이다. 앞의 PMMA 원통형 나노구조의 경우보다 분자량이 약간 큰 블록공중합체를 사용하였기에 제조된 PS 나노막대의 지름 약 25.9 nm이고 나노막대 간의 간격은 약 46.7 nm였으며, 나노막대의 밀도는 제곱인치 당 약 3.41×10^{11} 개였다. PS 블록이 PMMA 블록에 비하여 작은 표면 에너지를 갖기 때문에 블록공중합체 박막 표면을 덮게 된다. 이러한 PS 층을 산소 플라즈마로 제거하였는데 이로 인하여 나노막대의 길이는 약 24.0 nm로 조금 작게 확인되었다. 이렇게 제조된 원통형 나노막대의 배열도 나노소자 제작용 마스크 등에 응용이 가능할 것으

로 고려된다¹¹⁾.

4. 결 론

본 연구에서 하이드록시 말단기를 갖는 랜덤 공중합체를 사용하지 않고 상업적으로 구할 수 있는 MPTS로 손쉽게 자기조립 단분자막을 실리콘 웨이퍼 위에 형성시켜 웨이퍼의 표면을 개질함으로써 PS-*b*-PMMA 블록공중합체의 원통형 나노구조를 웨이퍼 표면에 대하여 수직하게 배향시켰다. 이렇게 수직 배향된 원통형 나노구조를 갖는 필름에서 PMMA 블록을 선택적으로 제거함으로써 나노기공 필름과 나노막대 배열을 제조하였다. 고가의 장비와 공정 없이 블록공중합체 박막으로부터 제작된 나노기공 필름과 나노막대 배열은 나노결정 플래쉬 메모리에 적용이 가능한 나노리소그래피용 마스크 등과 같이 나노소자 제작에 응용이 가능할 것이다.

감사의 글

본 연구는 산자부 차세대 비휘발성 메모리 개발 사업단의 지원으로 수행되었다.

참고문헌

1. I. W. Hamley, "The Physics of Block Copolymer", Oxford University Press, New York (1998).

2. S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, pp. 688-714 (2002).
 3. M. Lazzari, M. A. López-Quintela, *Adv. Mater.*, 15, pp. 1583-1594 (2003).
 4. I. W. Hamley, *Nanotechnology*, 14, R39-R54 (2003).
 5. M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register and D. H. Adamson, *Science*, 276, pp. 1401-1404 (1997).
 6. P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Science*, 275, 1458 (1997).
 7. P. Mansky, T. P. Russell, C. J. Hawker, M. Pitsikalis, J. Mays, *Macromolecules*, 30, 6810 (1997).
 8. E. Schaffer, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, U. Steiner, *Nature*, 403, pp. 874-877 (2000).
 9. T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, C. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauch, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science*, 290, pp. 2126-2129.
 10. A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, and R. Magerle, *Phys. Rev. Lett.*, 89, 035501 (2002).
 11. K. Shin, K. Amanda Leach, J. T. Goldbach, D. H. Kim, J. Y. Jho, M. Tuominen, C. J. Hawker, and T. P. Russell, *Nano Letters* 2, pp. 933-936 (2002).
 12. K. W. Guarini, C. T. Black, Y. Zhang, H. Kim, E. M. Sikorski, and I. V. Babich, *J. Vac. Sci. Tech. B.*, 20, pp. 2788-2792 (2002).