

## 블록 공중합체 박막을 이용한 실리콘 나노점의 형성

강길범<sup>1,2</sup> · 김성일<sup>1\*</sup> · 김영환<sup>1</sup> · 박민철<sup>1</sup> · 김용태<sup>1</sup> · 이창우<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국과학기술연구원 반도체소자연구실

<sup>2</sup>국민대학교 나노전자물리학과

## Fabrication of Si Nano Dots by Using Diblock Copolymer Thin Film

Gil Bum Kang<sup>1,2</sup>, Seong-Il Kim<sup>1\*</sup>, Young Hwan Kim<sup>1</sup>, Min-Chul Park,  
Yong Tae Kim<sup>1</sup> and Chang Woo Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Semiconductor Materials and Devices Laboratory, Korea Institute of Science  
& Technology, Seoul, Korea, 136-791

<sup>2</sup>Department of Nano & Electronic Physics, Kookmin University, Seoul, Korea, 136-702

**초 록 :** 밀도가 높고 주기적으로 배열된 실리콘 나노점이 실리콘 기판위에 형성 되었다. 실리콘 나노 점을 형성하기 위해 사용된 나노패턴의 지름은 15~40 나노미터(nm)이고 깊이는 40 nm 이었으며 기공과 기공 사이의 거리는 40~80 nm 이었다. 나노미터 크기의 패턴을 형성시키기 위해서 자기조립물질을 사용 했으며 폴리스티렌(PS) 바탕에 벌집형태로 평행하게 배열된 실린더 모양의 폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA)의 구조를 형성하였다. 폴리메틸메타아크릴레이트를 아세트산으로 제거하여 폴리스티렌만 남아있는 나노크기의 마스크를 만들었다. 형성된 나노패턴에 전자빔 기상증착장치를 사용하여 금 박막을 100 Å 증착하고 리프트오프(lift-off) 방식으로 금 나노점을 만들었다. 형성된 금 나노점을 불소기반의 화학반응성 식각법을 이용하여 식각하고 황산으로 제거하였다. 형성된 실리콘 나노점의 지름은 30~70 nm 였고 높이는 10~20nm 였다.

**Abstract :** Dense and periodic arrays of holes and Si nano dots were fabricated on silicon substrate. The nanopatterned holes were approximately 15~40 nm wide, 40 nm deep and 40~80 nm apart. To obtain nano-size patterns, self-assembling diblock copolymer were used to produce layer of hexagonally ordered parallel cylinders of polymethylmethacrylate (PMMA) in polystyrene(PS) matrix. The PMMA cylinders were degraded and removed with acetic acid rinse to produce a PS. 100 Å-thick Au thin film was deposited by using e-beam evaporator. PS template was removed by lift-off process. Arrays of Au nano dots were transferred by using Fluorine-based reactive ion etching(RIE). Au nano dots were removed by sulfuric acid. Si nano dots size and height were 30~70 nm and 10~20 nm respectively.

**Keywords :** diblock copolymer, copolymer lithography, reactive ion etching, Si nano dot, nanotemplate

### 1. 서 론

두 가지 이상의 고분자 사슬이 공유결합으로 이루어진 블록 공중합체는 자기조립성질 때문에 미

세상(micro phase)으로 분리된다. 한 분자 내에 존재하는 서로 다른 블록들은 상구조 분리를 일으키려하나 이들을 연결하고 있는 공유결합에 의해 그 정도가 제한되어 마이크로 상분리가 일어나면 결

\*Corresponding author  
E-mail: s-ikim@kist.re.kr

구(sphere)나 실린더(cylinder), 라멜라(lamella) 등이 주기적으로 배열된 형태의 나노구조들을 형성하는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 5~50 nm 수준의 주기를 가지는 이들 자기조립 나노구조를 이용하면 기존의 광학리소그래피(photolithography) 방법으로 제작이 어려운 30 nm 이하 수준의 나노패턴들을 용이하게 제작할 수 있을 것으로 기대되고 있어 양자점이나<sup>2)</sup> 나노선 제작<sup>3)</sup>, 높은 표면적을 가지는 나노기공구조의 제작<sup>4)</sup> 등 다양한 나노기술 분야에 적용하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다. 블록 공중합체를 이용한 금속 나노점(metal nano dot) 배열을 형성하는 방법 중에 리프트오프 방식이 있다<sup>5)</sup>. 이 방식을 이용하면 넓은 면적에 육변형 형태로 배열된 금(Au) 나노점을 블록공중합체 리소그래피 방식과 삼중층 레지스트 방법(블록 공중합체/실리콘 질화막/폴리이미드)으로 제작할 수 있다. 먼저 폴리스티렌과 폴리이소프렌으로 이루어진 블록 공중합체를 이용하여 나노기공구조를 형성한 후 화학반응성 식각을 사용하여 실리콘 질화막에 나노기공구조가 그대로 전사되도록 한다. 그 후에 전자빔증착방법(electron beam evaporation) 방법을 통해서 전면에 금을 증착한 후 리프트오프 방식으로 실리콘 질화막을 제거하여 폴리이미드 위에 밀도가  $\sim 10^{11}$  cm<sup>2</sup> 정도의 금 나노점을 형성한다.

본 연구는 기존의 연구보다 더 간단한 방법으로 금 나노점을 형성하고 이를 이용하여 실리콘 나노점을 형성하는 방법에 관한 것이다.

## 2. 실험방법

실험에 사용된 실리콘 기판은 피라나 클리닝을 사용하여 유기물을 제거하였다. 폴리스티렌과 실리콘 기판 위에 있는 자연산화막과의 표면반응을 막기 위해서 MPTS(3-(p-methoxyphenyl)propyl-trichlorosilane(MPTS, CH<sub>3</sub>OPh(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, > 95 %) 용액에 담가두었다<sup>6)</sup>. PS-b-PMMA 블록 공중합체는 Polymer source사에서 구매하였고 폴리스티렌과 폴리메틸메타아크릴레이트의 부피비가 70:30 이고 전체 분자량은 각각 77,000 g/mol, 200,000 g/mol 이다. 이 블록 공중합체를 1% 질량비로 톨루엔에 희석하여 준비된 실리콘 기판 위에 3000 rpm 으로 스핀코팅 하였고 상분리가 일어나도록 진공

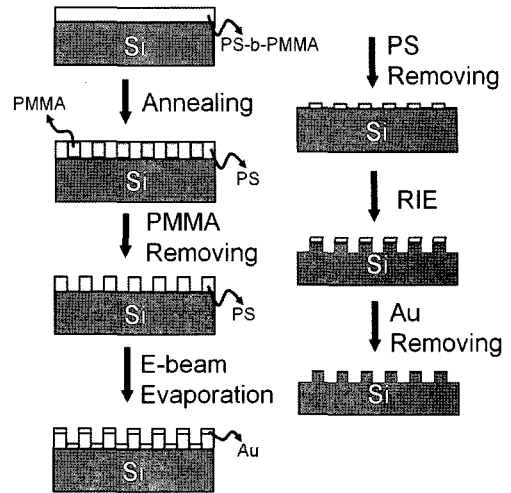


Fig. 1. Schematic procedures for fabricating Si nano dots

오븐에서 200°C 48 시간 열처리하였다. 블록 공중합체의 결합을 제거하기 위해서 파장이 254 nm이고 에너지 밀도가 1 Jcm<sup>2</sup> 가 되도록 노출하였고, 아세트산에 담귀서 폴리메틸메타아크릴레이트를 제거하였다. 폴리스티렌으로 구성된 나노기공구조의 마스크에 전자빔 증착방법을 사용하여 100 Å 두께의 금 박막을 증착 하였다. 리프트오프 방식으로 금 나노점을 실리콘 표면에 금 나노점을 형성 시키기 위해서 폴리스티렌으로 구성된 나노기공 구조를 THF에 담귀 초음파 처리하였다. 형성된 금 나노점을 건식식각 마스크로 사용하여 화학 반응성 식각을 하였고, 금 나노점을 제거하기 위하여 황산과 과산화수소를 4:1 의 비율로 섞은 용액에 넣고 10 분간 가열하였다.

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

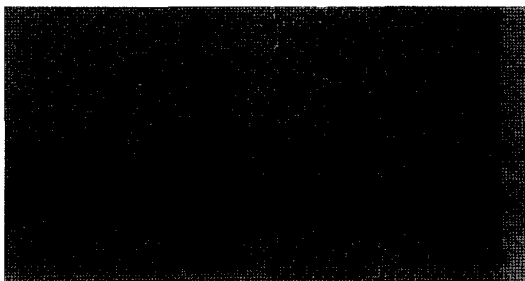
## 3. 결과 및 고찰

진공 오븐에서의 열처리로 인해서 온도가 유리 결정온도 이상으로 올라가게 되면 폴리메틸메타아크릴레이트의 연결사슬이 폴리스티렌안에서 모여들게 되고 실린더 구조가 형성이 된다. 이와 같이 배열된 중합체는 공유결합에 의해서 부피수축

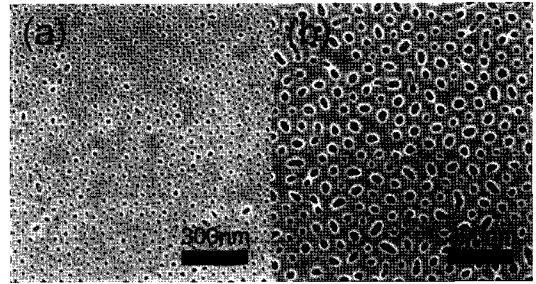
의 효과가 생기게 된다<sup>7)</sup>.

Fig. 2의 전자 현미경 사진을 보면, 폴리메틸메타아크릴레이트가 자리잡고 있던 자리에서 제거되어 수십 나노미터 크기 실린더 형태의 기공이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 만들어진 기공의 크기는 분자량 77 k의 블록공중합체를 사용하여 만든 패턴의 지름은 15 nm이고(Fig. 2(a)) 분자량 200 k의 블록공중합체를 이용하여 만든 패턴의 지름은 40 nm였다(Fig. 2(b)). 두 박막의 두께는 모두 40 nm이다. 기공의 크기를 바꾸는 것은 블록 공중합체의 분자량을 바꾸므로 쉽게 제어 가능하<sup>8)</sup>. Fig. 2의 사진은 폴리메틸메타아크릴레이트가 제거된 폴리스티렌이다. 사진에서 검은 색 부분이 실린더 형태의 빈 기공들이고 밝은색 부분이 나노기공형태의 바탕을 이루고 있는 폴리스티렌이다. 77 k의 분자량을 갖는 블록 공중합체로 분자량 200 k의 블록 공중합체로 형성한 패턴을 비교해보면 분자량이 큰 블록 공중합체를 이용하여 만든 나노패턴의 배열상태가 좋지 않은 것을 볼 수 있다. 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<sup>8)</sup>.

Fig. 3은 나노패턴에 전자빔 증착방법을 이용하여 금을 증착한 시편의 전자 현미경 사진이다. Fig. 2의 사진들과 비교하여 볼 때 사진의 전체적인 밝기가 밝아진 것을 통해서 시료 전체에 금이 잘 증착되었다는 것을 알 수 있다. 분자량이 77k 인 블

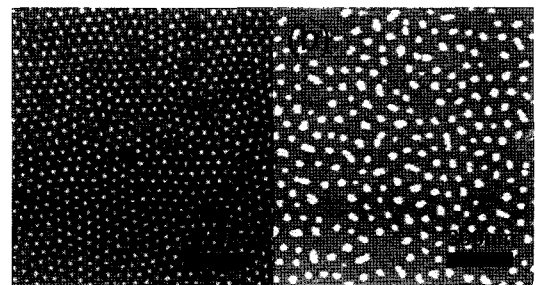


**Fig. 2.** FESEM images of PS template on Si substrate; (a) Fabricated by using 77k PS-b-PMMA diblock copolymer. (b) Fabricated by using 200k PS-b-PMMA diblock copolymer.



**Fig. 3.** FESEM images of Au coated PS template; (a) Fabricated by using 77k PS-b-PMMA diblock copolymer. (b) Fabricated by using 200k PS-b-PMMA diblock copolymer.

록 공중합체를 이용하여 만든 나노패턴은 큰 변화가 보이지 않는다(Fig. 3(a)). 반면 Fig. 3(b)를 보면 200k 분자량을 가지는 블록 공중합체를 이용하여 만든 나노패턴 기공의 모양이 Fig. 2(b)의 기공보다 분포가 더 좋아진 것을 볼 수 있다. 이는 원기둥 형태의 구조로 만들어져야 하는 기공이 곳곳에 아치형태의 구조로 형성 되었다가, 두 기공이 연결된 부분에 금이 증착되어 기공과 기공이 분리되도록 했기 때문이다. Fig. 4는 금이 증착되어 있는 폴리스티렌 나노패턴을 리프트 오프 방식으로 제거한 후의 전자 현미경 사진이다. 금을 증착할 때, 실리콘 표면이 드러나 있는 기공 부분에 증착이 되면 나노패턴을 제거하여도 실리콘 표면에 있는 금 박막은 제거되지 않게 된다. Fig. 4(a)와 (b)의 사진을 보면 전체적으로 균일하게 금 나노점이 형성된 것을 확인할 수 있다. Fig. 4(a)의 경우를 보면 육변형 형태의 분포를 가지고 있으나 국소적으



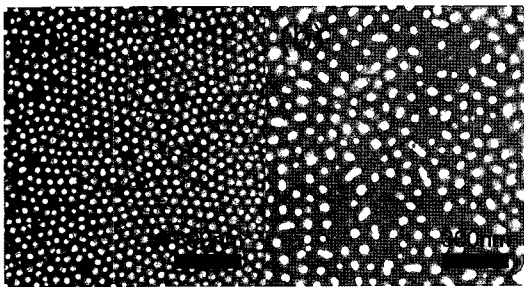
**Fig. 4.** FESEM images of Au nano dots on Si substrate; (a) Fabricated by using 77k PS-b-PMMA diblock copolymer. (b) Fabricated by using 200k PS-b-PMMA diblock copolymer.

로 금 나노점이 없는 것을 관찰할 수 있다. 금 박막의 경우 실리콘 표면에 접착력이 약하기 때문에 나노패턴을 리프트 오프 할 때 사용하는 초음파 처리과정에서 박막이 떨어지게 된다. 이는 Fig. 4(b)를 보면 더욱 확연히 나타나게 된다.

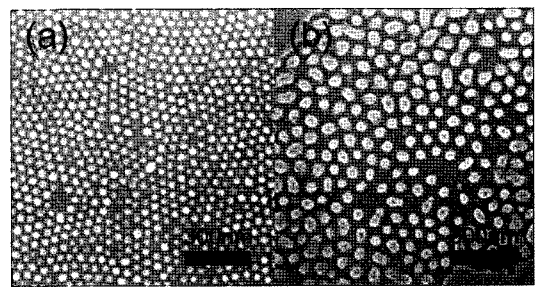
형성된 금 나노점을 건식 식각마스크로 사용하여 고르게 분포된 금 나노점의 모양이 그대로 실리콘 표면에 전사되도록 하였다. 식각을 위해서 식각을 위해서 육불화황(SF<sub>6</sub>)가스를 사용하였고 10 sccm의 가스를 사용하여 35 mTorr 압력에서 30 초 동안 30 W의 출력으로 식각하였다<sup>9)</sup>. Fig. 5는 화학반응성 식각을 한 후의 시료 표면 전자현미경 사진이다. 식각하고자 하는 부분의 패턴이 넓은 경우 패턴의 선폭이 유지되면서 식각이 되는 경향이 있으나 나노미터 크기의 패턴을 식각하는 경우에는 패턴보다 작은 사이즈로 식각이 진행되게 된다. 이는 Fig. 5(a)에서 관찰할 수 있는데, 식각하기 전에 금 나노점을 제외하고 드러난 실리콘 표면의 면적이 식각한 후에 전체적으로 줄어든 것을 볼 수 있다. 실리콘이 식각되는 면적이 줄어들면서 금 나노점의 크기보다 더 큰 지름의 패턴이 실리콘 표면에 전사된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 Fig. 5(b)에서도 동일하게 관찰할 수 있었다. 육불화황 가스를 이용한 식각은 등방성 식각이기 때문에 수직방향의 식각 뿐만 아니라 수평방향으로도 식각이 일어나게 된다. 그러나 본 실험에서는 식각 시간이 30 초로 짧았기 때문에 수평방향으로 식각되는 양이 크기 않았다. 건식 식각이 진행될 때 마스크 역할을 하는 물질도 식각이

일어나게 된다. Fig. 5(a)를 보면, 식각이 진행 됨에 따라 건식 식각용 마스크 역할을 하는 금 나노점의 두께가 얇아져서 금 나노점의 색깔이 옅어진 것을 관찰할 수 있었다.

황산과 과산화수소를 섞은 용액에 식각이 완료된 시편을 넣고 가열하게 되면 건식 식각마스크로 사용되었던 금 나노점이 제거되게 된다. Fig. 6은 금 나노점을 제거한 후의 실리콘 나노점의 사진이다. Fig. 5에서는 금 나노점이 실리콘 표면을 가리고 있어서 실리콘 나노점이 드러나지 않았으나 금 나노점을 제거한 Fig. 6의 전자현미경 사진에서는 사진의 음영차이에 따라 실리콘 표면에 형성된 실리콘 나노점을 확인할 수 있었다. Fig. 6(a)를 보면 77 k의 분자량을 갖는 블록 공중합체를 이용하여 실리콘 나노점을 형성하였을 때 실리콘 나노점의 지름은 30 nm 임을 알 수 있었다. 200 k의 분자량을 가지는 블록 공중합체를 이용하였을 때 70 nm 정도 지름을 갖는 실리콘 나노점이 생성되었다는 것을 Fig. 6(b) 사진을 통해 알 수 있었다. Fig. 7은 실리콘 나노점의 정확한 형태를 관찰하기 위해서 시료를 45 도 기울여 관찰한 전자 현미경 사진이다. 사진을 보면 형성된 실리콘 나노점의 형태가 반구 모양임을 알 수 있다. Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)를 통해 관찰된 77k 분자량과 200 k의 블록공중합체를 이용하여 만든 실리콘 나노점의 높이는 각각 10 nm와 20 nm 였다. 금 나노점을 식각할 때 인접한 금 나노점과의 거리가 200k 분자량의 블록 공중합체를 이용하여 만들었을 때 더 멀었기 때문에 식각된 깊이가 더 깊어진 것으로 사료된다.



**Fig. 5.** FESEM images of Au nano dots after RIE; (a) Fabricated by using 77k PS-b-PMMA diblock copolymer. (b) Fabricated by using 200k PS-b-PMMA diblock copolymer.



**Fig. 6.** FESEM images of Si nano dots; (a) Fabricated by using 77k PS-b-PMMA diblock copolymer. (b) Fabricated by using 200k PS-b-PMMA diblock copolymer.

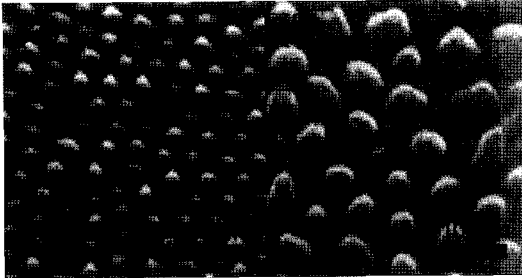


Fig. 7. 40° tilted FESEM images of Si nano dots; (a) Fabricated by using 77k PS-b-PMMA diblock copolymer. (b) Fabricated by using 200k PS-b-PMMA diblock copolymer.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 블록 공중합체를 이용한 나노패턴을 이용하여 실리콘 나노점을 형성하였다. 전자빔 증착 방법을 이용하여 금을 증착하였고, 리프트오프 방식을 사용하여 실리콘 기판 위에 금 나노점을 형성하였다. 화학 반응성 식각으로 금 나노점의 모양이 실리콘 표면 위에 전사되도록 하였으며, 금 나노점을 제거하여 실리콘 나노점이 형성되도록 하였다. 형성된 실리콘 나노점의 지름은 30~70 nm 이고 높이는 10~20 nm 였다. 이와 같이 기존의 반도체공정에 부가적으로 블록 공중합체를 이용하면, 광학리소그래피의 한계를 넘는 나노미터 크기의 나노점의 제작이 가능하다.

#### 참고문헌

1. F. S. Bates and G. H. Fredrickson, "Block Copolymer

Thermodynamics: Theory and Experiment", *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41, 525(1990).

2. M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register and D. H. Adamson, "Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of  $\sim 10^{11}$  Holes in 1 Square Centimeter", *Science*, 276, 1401(1997).
3. T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell, "Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates", *Science*, 290, 2126(2000).
4. C. T. black, K. W. Guarini, K. R. Milkove, S. M. Baker, T. P. Russell and M. T. Tuominen, "Integration of self-assembled diblock copolymers for semiconductor capacitor fabrication", *Appl. Phys. Lett.*, 79, 409(2001).
5. M. Park, P. M. Chaikin, R. A. Register and D. H. Adamson, "Large area dense nanoscale patterning of arbitrary surfaces", *Appl. Phys. Lett.* 79, 257(2001).
6. B. H. Sohn and S. H. Yun, "Perpendicular lamellae induced at the interface of neutral self-assembled monolayers in thin diblock copolymer films", *Polymer*, 43, 2507(2002).
7. U. Jeong, D. Y. Ryu, J. K. Kim, D. H. Kim, T. P. Russell and C. J. Hawker, "Volume Contractions Induced by Crosslinking: A Novel Route to Nanoporous Polymer Films", *Adv. Mater.*, 15, No. 15, 1247(2003).
8. K. W. Guarini, T. B. Charles and S. H. I. Yeung, "Optimization of Diblock Copolymer Thin Film Self Assembly", *Adv. Mater.*, 14, No. 18, 1290(2002).
9. G. B. Kang, S. I. Kim, Y. H. Kim, M. C. Park, Y. T. Kim and C. W. Lee, "Tungsten Nanodot Arrays Patterned Using Diblock Copolymer Templates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46(2), 856(2007).