

論文2002-39TE-2-5

SPM을 이용한 수소화된 p형 Si(100) 표면의 미세구조 제작

(Fabrication of Nanometer-scale Structure of Hydrogen-passivated p-type Si(100) Surface by SPM)

金 東 湜 *

(Dong Sik Kim)

요 약

수소화된 p형 Si(100)표면에 대기중에서 작동하는 주사형 터널링 현미경(scanning tunneling microscopy-STM)을 이용하여 미세구조를 제작하였다. 시료의 표면처리는 HF 용액에 1분간 담가 수소화하였다. STM의 탐침은 백금합금을 역학적 방법으로 45° 로 잘라서 사용하였다. STM의 바이어스 전압을 변화시켜가며 미세구조를 제작하였다. 최적의 미세구조 선폭은 30 nm이고 이 때의 바이어스 전압은 1.7V, 터널링 전류는 1nA였다.

Abstract

Various nanometer-scale structures are fabricated on hydrogen-passivated p-type Si(100) surface by scanning probe microscopy(SPM). The hydrogen-passivation is performed by dipping the samples in diluted 10% HF solution for one min.. Pt alloy wires are used for tips and the tips are made by cutting the wires at 45° slanted. Various line features are fabricated in various bias voltage. The optimal structure is the line of about 30 nm width on 1.7V bias voltage and 1 nA tunneling current.

I. 서 론

대용량 정보의 처리, 저장을 취급하는 첨단 기술의 발전에 따라 초고집적 회로의 제작에 대한 연구에 많은 노력과 관심이 집중되어 왔다. 그에 따른 요구 사항

으로 미세구조 영역에서의 연구를 바탕으로 미세 구조를 연구하기 위한 측정 장치와 방법이 발전되어 왔다. 기본적으로 미세 구조의 제어, 제작, 관찰이 이와 같은 연구의 기초가 된다. 미세 구조의 제어 및 제작에는 전자선(Electron Beam) 및 Laser가 사용되어 왔고, 관찰 장비로는 전자 주사 현미경(Scanning Electron Microscopy), 전자투과 현미경(Scanning Tunneling Microscopy), 원자간력 현미경(Atomic Force microscopy) 등이 보편적으로 이용되어 왔다.^[1] 그러나 미세 구조 제작에 사용하는 전자선과 Laser의 경우, 구현 가능한 선폭의 최소값이 0.1 μ m로 한계점에 달하고 있다. 따라서 미세 구조를 제작하기 위한 새로운 방법이 요구되고 있고, 활발히 연구가 진행 중에 있다.

* 正會員, 仁河工業專門大學 컴퓨터情報工學部

(School of Computing & Information Systems Inha Technical College)

※ 본 연구는 인하공업전문대학에서 지원한 2001년도 교내연구비로 이루어졌습니다.

接受日字:2002年2月5日, 수정완료일:2002年6月14日

그 한 방법으로 STM을 이용한 미세 구조의 제작 시도가 1981년 Binnig에 의해 STM이 만들어진 후, 응용 과정에서 많은 관심을 가져왔다.^[2-4] 그 이유는 고배율 표면 분석 능력과 미세 부분의 접근이 가능하고 측정 환경의 다양성, 저 전압에서의 측정이 가능하기 때문이다. 이러한 사실에 근거하여 Becker 등은^[2] Ge(111) 표면에서 한 개의 원자를 움직이는데 성공하였고 Eighler 등은^[3] sliding process를 이용하여 4K 저온에서 Xenon 원자를 제어하는데 성공하였으며 5nm 크기의 글자를 만들었다. 또한 IBM사에서는^[4] 원자 하나, 하나를 단위로 해서 아메리카 대륙의 지도를 그린 바 있으며, Stanford Univ.에서 사방 20 micron 금속 표면에 링컨의 게티스버그 연설문을 새겨 넣기도 했다. STM 또는 AFM을 이용한 미세구조 제작에 관한 연구는 최근 많은 주목받고 있으며, 활발한 연구가 진행중이다. Dagata^[5] 등은 최초로 대기 상태에서 작동하는 STM을 이용하여 화학적으로 처리된(hydrogen-passivation & sulfurization) Si과 GaAs 표면의 선택적 산화 방법으로 미세 구조를 만들었다. 이러한 선택적 산화 방법은 계속하여 Snow^[4] 등에 의해서 화학적 에칭(chemical etching)을 위한 마스크(mask)로서 시도되었고 더욱이 STM을 이용해서 미세 구조를 제작하는 과정에서 일어날 수 있는 전장의 영향으로 표면의 손실을 막기 위해, AFM을 이용한 선택적 산화에 의한 Si 표면의 미세 구조 또한 연구되고 있다.

본 연구에서는 STM에서의 탐침과 시료 사이의 바이어스 전압에 의해 유도되는 전장으로 수소화(hydrogen passivation)된 시료의 표면의 화학적 변화를 일으켜 Si 표면의 미세 구조를 제작하였고, 인가되는 전압에 따른 선평의 변화에 대해 실험하였다.

II. 이론적 배경

STM은 Binnig과 Rohrer^[2]에 의해서 1981년에 처음으로 고안된 표면 분석 장치이며, 금속 탐침과 시료 사이의 전자 투과 현상을 이용, 투과되는 전류를 분석하여 이것을 실공간에서 3차원 이미지로 시료 표면을 구현하는 것을 기본 동작으로 하는 일종의 현미경이다. 투과 전류의 크기는 탐침과 시료 표면과의 거리와 표면의 상태 밀도에 관계된다. STM으로 미세구조 제작이 가능한 이유는 탐침을 이용해서 원자 단위의 이동이 가능하고 탐침과 시료 사이에 저에너지를 사용하기

때문이며, 탐침과 시료 표면에서 일어나는 상호작용을 이용할 수 있기 때문이다. 탐침과 시료 사이는 전자 투과(Electron tunneling)를 비롯한 여러 가지의 상호 작용이 존재하는데 본 실험은 장증발 현상 또는 금속의 적퇴현상을 배경으로 한다.

1. 장 증발 현상(Evaporation Effect)

탐침과 시료 사이의 일어나는 장 증발 현상은 표면에 묶여 있던 원자가 외부의 강한 전장의 영향으로 열적으로 흥분하여 표면으로부터 떨어져 나가는 적퇴 현상의 한가지로 설명된다. 표 1은 STM에서 여러 가지 원자들의 증발 전장값들을 나타내었다.

탐침과 시료 표면간의 전장 에너지는 다음과 일반적으로 나타낼 수 있다.

$$U_i = -n^2 \frac{e^2}{4z} + U_{rep} + \sum I_i - n\phi$$

여기서 첫 번째 항은 image potential이고 둘째 항은 이온과 시료 표면의 상호작용에 의한 반발 에너지(repulsive potential)이고 마지막 두 항은 전장이 걸리지 않았을 때 표면으로부터 이온을 적출하는데 필요한 에너지이다. 셋째 항은 시료 표면으로부터 n+ 전하 상태를 띠어내는데 필요한 이온화 에너지이고 ϕ 는 표면의 일함수이다.

표 1. 원자들의 장증발 값

Table 1. Evaporation values of atoms.

	A	ϕ	r_0	I_1	I_2	I_3	E_{eff}	F^1	F^2	F^3	Ion Species
	(eV)	(eV)	(Å)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(V/Å)	(V/Å)	(V/Å)	
Al	3.34	4.1	1.43	5.99	18.83	28.45	0.46	0.81	2.09	3.22	Al ³⁺
Fe	4.29	4.4	1.27	7.90	16.16	30.65	0.25	2.69	1.73	3.32	Fe ²⁺
Zn	1.35	3.8	1.39	9.34	17.96	39.72	0	1.98	2.44	6.2	Zn ²⁺
Pb	5.75	4.8	1.35	7.46	18.08	31.06	12	3.11	2.65	4.02	Pb ²⁺
W	8.66	4.5	1.41	7.98	18	24	0.60	5.63	4.05	3.37	W ³⁺
Ir	6.93	5.3	1.36	9.1	17	27	1.6	4.81	2.93	3.08	Ir ^{4+,3+}
Pt	5.85	5.3	1.39	9.0	18.56	28	2.13	3.89	3.08	3.45	Pt ²⁺
C	7.37	4	0.92	11.26	24.34	47.87	1.27	10.04	8.54	13.22	C
Si	4.63	4.2	1.32	8.15	16.34	33.46	1.39	3.27	2.26	4.48	Si ²⁺
Ge	3.83	4.2	1.37	7.88	15.93	34.21	1.2	2.45	1.78	4.34	Ge ²⁺
He	~0	~4.5	1.1	24.6			< 0	13.9			He

2. 퍼짐 효과 (Diffusion Effect)

STM 실험에서 사용하는 전압은 10V 미만으로 실제

장증발을 일으키기에는 충분하지 않다. 일반적으로 퍼짐이란 원자들이 한 곳에서 다른 곳으로 자리를 이동하는 현상으로, 퍼짐 원자들이 다양한 평행 상태의 살창 자리(lattice site) 사이를 이동하는 현상을 뜻한다. 특히 표면과 단층(dislocation), grain boundaries와 같은 열린 공간에서는 쉽게 퍼짐 현상이 일어나게 된다. STM의 경우 탐침과 시료 표면과의 비대칭성으로 인해서 생겨난 탐침 주위의 큰 변화를 가진 전장이 형성하여, 탐침으로부터의 거리에 따라 변화하는 전장의 영향을 표면의 원자는 편극 에너지를 받게 된다. 이 에너지의 차이가 구동력으로 작용하여 표면의 원자는 탐침을 행하여 퍼짐 현상이 나타난다.

탐침으로부터의 거리에 따라 변화하는 전장의 영향을 받는 원자의 편극 에너지는 일반적으로 다음과 같다.

$$E_p(\gamma) = -\mu \cdot F - \frac{1}{2} \alpha F^2$$

3. 금속의 적퇴 (Deposition of Metal)

퍼짐이 원자를 시료내에서 움직이는 것이라면 deposition은 자유로이 움직이는 원자에 에너지를 가하여 시료로부터 떨어져 나오게 하는 것이다. 그래서 금속 표면에서 전장을 가해 줄 때 일어나는 적퇴 현상을 전장으로 인한 퍼짐 현상으로 설명할 수 있다.

III. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 사용한 장치는 PSI 에서 제작한 STM-SAI으로 대기 상태에서 동작하며 head 부분을 교체할 경우 AFM과 호환할 수 있게 만든 상업용 air-STM이다. 본 실험은 공기 중에서 미세 구조의 제작에는 STM을 사용하였고, 구조의 관찰에는 AFM을 사용하였다. 그림 1은 STM의 블럭 다이어그램이다.

1. 시료의 준비

본 연구에서 사용한 기판으로는 p형 Si(100)이다. 우선적으로 시료 표면의 유기물을 제거하기 위하여 Si(100)을 RCA cleaning 하였다. 또한 사용 장치가 공기 중에서 동작하는 STM임으로 Si(100) 표면의 산화막을 제거하였다. 즉 일반적으로 사용하는 수소화 방법(hydrogen passivation)으로, Si 기판을 10% 불산(HF) 용액에 1분간 담가서 표면의 산화막을 제거하였고, N₂ gas를 사용하여 표면에 남아 있는 잔여 용액과 수분을

제거하여 일시적인, 부분적인 시료 표면의 산화 작용을 막았다. 준비된 시료의 표면을 AFM을 사용하여 표면의 상태를 관찰하였다. 이때의 표면 거칠기(Roughness)를 측정된 결과 0.1 nm 정도였다.

2. 탐침(probe tip)의 준비

일반적으로 사용하는 W 탐침은 끝이 뾰족하고 날카롭지만 공기 중에서 산화가 잘 되는 단점이 있기 때문에 Pt-Rh선을 사용하였다. 미세 구조의 제작에 사용한 탐침은 직경이 0.5mm의 Pt-Rh를 날카로운 니퍼로 45°로 잘라서 사용하였다.

3. 실험 방법

Si 기판을 HF 수용액에 담근 후 용액을 제거하고 나면 Si 표면의 자연 산화막은 모두 제거되고 표면은 Si와 수소가 결합한 형태인 SiH, SiH₂, SiH₃으로 Si 표면을 뒤덮게 된다. 그래서 대기상에서 Si와 산소와의 결합을 막아서 기판이 산화되는 것을 막는다. 그러나 표면에 존재하는 수소와 Si의 결합을 끊을 수 있는 정도의 에너지가 가해진다면 이들의 결합은 끊기고 Si은 주위의 산소와 반응을 하여 SiOx을 형성한다. 특히 전장을 걸어서 결합을 끊을 경우, 장 유도 산화가 일어났다고 한다. 이렇게 수소화된 Si 시료는 자연 산화층이 제거되었기 때문에 STM 동작을 위해서 필요한 전자 투과 현상이 탐침과 표면 사이에서 일어날 수 있다. 준비된 STM을 사용하여 수소화된 Si(100) 시료에 전장을 가해주면 앞에서 설명한 현상들에 의해서 Si 표면에 붙어있던 H+가 떨어져 나가게 된다. 이때 노출된 Si 원자들은 공기중의 산소와 결합하여 SiO₂(산화막)를 형성한다. 이때 생성된 산화막을 기존의 방법에서 사용하는 mask pattern으로 이용하는 것이다.

본 연구에서 사용한 투과 전류는 1~2 nA를 유지하였고, 주사 전압은 최적 조건을 찾기 위하여 4 V ~ -4 V로 가변시키며 주사하였다. STM으로 주사한 후, 시료의 표면 변화를 관찰하기 위하여 AFM으로 표면을 관찰하였다.

IV. 결과 및 토의

미세구조 제작에 앞서 준비된 시료의 표면을 관찰하였다. 수소화된 후의 Si(100) 표면은 아무런 응용 작업을 하지 않았기 때문에 깨끗하고 평평함을 그림 1에서 확인할 수 있었다. 터널링 전류는 비늘과 시료 사이의 거리와 두 극 사이에 걸여주는 바이어스 전압의 세기,

그리고 두 금속의 상태 밀도에 관계된다. 그림 2는 p형 $\text{Si}(100)$ 기판을 수소화한 후, Pt-Rh(13%)의 탐침으로 선을 그렸을 경우로 여러 가지 바이어스 전압에 따른 선폭 의존성을 나타낸다. 쓰기 전압을 -4V에서 4V까지 변화시키면서 동일한 이미지 조건 아래에서 측정하였다. 그래프를 보면 전압이 증가할수록 선폭이 줄어들고 1.7V를 전후로 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 이는 에너지 밴드 이론으로 설명이 가능한데 탐침과 시료 표면 사이에 전압을 걸어주지 않을 때 표면에선 축적층이 약간 나타난다. 이 때 탐침에 음 전압을 걸어주면 탐침의 전자들이 표면의 축적된 정공을 즉각적으로 매운다. 그래서 터널링 전류를 즉시 측정할 수 있게 된다. 그러므로 음 전압의 크기와 관계없이 전류를 흘릴 수 있어 표면에 전장을 가할 수 있는 것이지만, 양전압을 걸어주었을 때는 축적층은 점차 사라지게 되어 거의 전류를 흘릴 수 없게 된다. 그림 3은 바이어스 전압이 -3V일 때 제작된 미세 구조를 나타낸다. 표면에 제작된 선은 수소화된 표면의 H^+ 원자가 주사선을 따라서 장증발(금속의 적퇴) 현상에 의하여 떨어져 나가면서 만들어진 것이다. 이 구조는 -3V의 높은 전압을 사용함에 따라 인가된 바이어스 전압이 터널링이 일어나는 부분의 주위에 영향을 미쳐 선명한 구조를 제작할 수 없었다. 실험조건에서 미세구조 형성의 최적 인가 전압은 약 1.7 V로 나타났고 선폭은 약 30 nm임을 그림 4에서 확인할 수 있었다. 최적의 선폭 조절 조건을 찾기 위해서는 cleaning시 변화할 수 있는 조건들과 사용 탐침의 교체, HF 용액의 농도, 수소화 시간의 조절에 대한 선폭의 변화에 대한 실험 및 n-type Si에 대한 실험이 필요하리라고 본다.

V. 결 론

공기 중에서 STM을 이용하여 수소화된 p형 $\text{Si}(100)$ 의 표면에 탐침에 인가하는 바이어스 전압을 변화시켜 가며 nano-scale의 미세 구조를 제작하였다. 수소화된 p-type Si (100)을 시료로 하였고, Pt-Rh 탐침을 사용하였으며, tunneling 전류의 조건은 1 nA였다. 탐침에 인가되는 바이어스 전압이 증가함에 따라 선폭은 명확해지고 가늘어짐을 확인할 수 있었다. 실험조건에서 선명하면서 가장 가는 선폭을 가진 미세구조를 제작할 수 있었던 조건은 바이어스 전압이 1.7 V였고 그 때의 선폭은 약 30nm이었다. 그러나 실제적인 Lithography

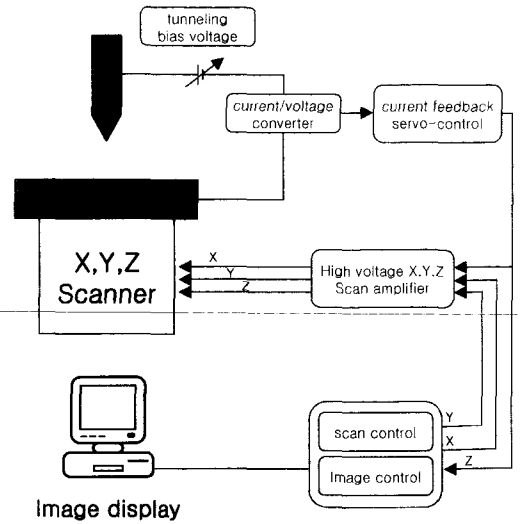


그림 1. STM의 블럭다이어그램
Fig. 1. Block Diagram of STM.



그림 2. cleaning 후의 p-type Si(100)의 AFM 표면 영상($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)
Fig. 2. AFM image of p-type Si(100) surface after cleaning($2 \times 2 \mu\text{m}^2$).

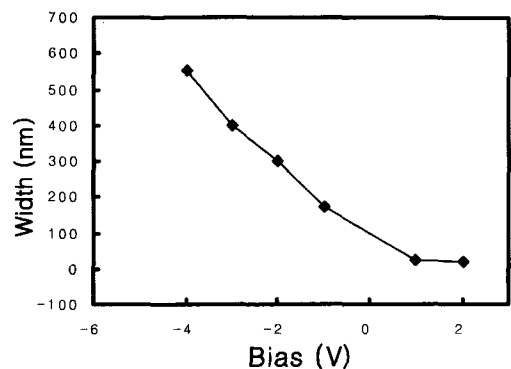


그림 3. 탐침과 시료간의 인가 전압에 따른 선폭 변화
Fig 3. The line width as a function of tunneling bias voltage.



그림 4. STM scanning으로 만들어진 미세구조의 AFM 표면 영상(2nA, -3V, $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)
 Fig 4. AFM image of p-type Si(100) surface after scanning($2 \times 2 \mu\text{m}^2$).

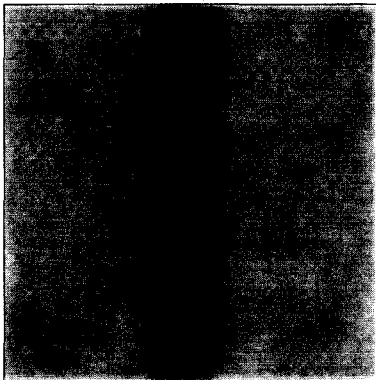


그림 5. 1 nA, 1.7 V에서 만들어진 미세구조의 AFM 표면 영상($180 \times 180 \text{nm}^2$)
 Fig 5. AFM image of the nano-scale structure at 1 nA, 1.7V($180 \times 180 \text{nm}^2$).

기술로 발전되기 위해서는 다음의 세가지 사항들이 해결되어야 할 것이다. 첫째는 STM을 이용한 미세 구조 직접 묘사 방법의 개발이고 둘째는 새로운 마스크 재

료의 연구, 셋째는 이 방법을 실제 소자 개발에 사용하는 것이다. 이것들이 연구된다면 초고집적도 향상에 중대한 기여를 할 것이며, 비용 절감의 효과도 상당할 것으로 전망된다.

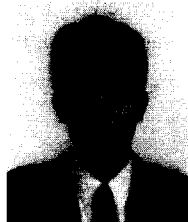
참 고 문 헌

[1] G. Friedbacher, P. K. Hansma, D. Schwarzbach, M. Grasserbauer, and H. Nickel, "Investigation of aluminum gallium arsenide/gallium arsenide superlattices by atomic force microscopy", *Anal. Chem.* 64, 1749-1754 (1992).
 [2] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, and B. S. Swartzentuber, "Atomic-scale surface modifications using a tunnelling microscope", *Nature* 325, 419 (1987).
 [3] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, "Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope", *Nature*, 344, 524 (1990).
 [4] M. Binggeli, D. Carnal, R. Nyffenegger, H. Siegenthaler, R. Christoph and H. Rohrer, "Electrolytic scanning tunneling microscopy and point contact studies at electrochemically polished Au(111) substrates with and without Pb adsorbates", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1985 (1991).
 [5] J. A. Dagata, J. Schneit, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennett, "Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air", *Appl. Phys. Lett.*, 56, 2001 (1990).

저 자 소 개

金 東 滉(正會員)

1991년 : 경희대학교 전자공학과 학사. 1993년 : 경희대학교 대학원 전자공학과 석사. 2001년 : 경희대학교 대학원 전자공학과 박사. 2000년~현재 : 인하공업전문대학 컴퓨터정보공학부 조교수. <주관



심분야 : 반도체