

나노인덴터와 KOH 습식 식각 기술을 병용한 Si (100) 표면의 마스크리스 패턴 제작 기술

윤성원* · 신용래* · 강충길**
(2003 년 7 월 25 일 접수)

Maskless Pattern Fabrication on Si (100) Surface by Using Nano Indenter with KOH Wet Etching

S. W. Youn, Y. L. Shin and C. G. Kang

Abstract

The nanoprobe based on lithography, mainly represented by SPM based technologies, has been recognized as potential application to fabricate the surface nanostructures because of its operational versatility and simplicity. The objective of the work is to suggest new maskless pattern fabrication technique using the combination of machining by nanoindenter and KOH wet etching. The scratch option of the nanoindenter is a very promising method for obtaining nanometer scale features on a large size specimen because it has a very wide working area and load range. Sample line patterns were machined on a silicon surface, which has a native oxide on it, by constant load scratch (CLS) of the Nanoindenter with a Berkovich diamond tip, and they were etched in KOH solutions to investigate chemical characteristics of the machined silicon surface. After the etching process, the convex structure was made because of masking effect of the affected layer generated by nano-scratch. On the basis of this fact, some line patterns with convex structures were fabricated. Achieved patterns can be used as a mold that will be used for mass production processes such as nanoimprint or PDMS molding process. All morphological data of scratch traces were scanned using atomic force microscope (AFM).

Key Words: Pattern Fabrication, Constant Load Nanoscratch, Masking Effect, KOH Etching

1. 서 론

광 리소그래피 기술에 의하여 제작 가능한 최소 선폭의 물리적 한계로 인하여 주사터널현미경 (STM) 이나 원자력간 현미경 (AFM)을 이용한 산화물 나노구조체 형성 기술들이 국내외에서 다양하게 연구되어 오고 있다.^(1~7) 나노가공에서 초미세 프로브 기반기술이 유용하게 사용되는 이유는 10nm 이하 정밀도의 구조체의 제작이 가능하고,

공정이 간단하며 초기장비설치 및 장비가동에 드는 비용이 매우 저렴하기 때문이다.

반면에, 대량생산공정에는 부적합하고 소재의 선택에 있어 제한이 있다는 단점이 있다. 그러나 초미세 프로브기술을 이용하여 나노임프린트 리소그래피 (Nanoimprint lithography)와 같은 대량생산 공정용 스탬프를 제작한다면 위와 같은 문제점을 개선시킬 수 있다. 나노임프린트 공정의 장점으로 는 저공정 비용과 높은 생산성을 들 수 있다.

* 부산대 정밀기계공학과 대학원

** 부산대 기계공학부

(8-10) 나노인텐터의 스크래치 옵션을 패턴제작에 응용할 경우 AFM 에 비하여 가공가능 영역(수 cm^2)이 넓으므로 나노임프린트 공정의 당면 문제 중 하나인 스탬프의 대면적화를 이룰 수 있다.

일반적으로 나노스크래치 실험은 소재의 취성 변형이나 파단이 발생하는 임계하중, 마찰계수 및 마찰력을 측정하기 위하여 실시한다. 또한, 포스트 프로파일을 통하여 스크래치 후 소재의 표면 형상이나 탄성회복량도 정량적으로 측정할 수 있다. 이러한 실험결과값들은 나노 가공 공정의 정량적인 이해와 FEM 해석 결과의 검증에 위한 중요한 자료이다.

본 연구의 목적은 나노스크래치와 KOH 습식 식각 기술을 병용한 마스크리스 패턴 제작기술을 제안하는 것이다.

나노인텐터의 스크래치 옵션을 이용하여 자연 산화막 (native oxide)이 제거되지 않은 Si (100) 표면 위에 그루브 패턴을 형성시켰다. 또한, KOH 식각 실험을 통하여 기계적 가공에 의해 형성된 가공변질층의 식각 마스크 효과를 조사하였으며, 철 (convex) 구조의 패턴제작에 응용하였다.

2. 실험방법

패턴 가공 실험을 위하여 미국 MTS (Material Testing System)사에서 제작된 나노인텐터® XP 의 일정하중스크래치(Constant load scratch, 이하 CLS 로 표기) 옵션이 사용되었다. 가공 팁으로는 팁끝의 반경이 약 40nm 로 알려진 다이아몬드 Berkovich 팁이 사용되었다. Fig. 1(a)는 실험의 개략도를 나타내고 있으며 패턴 제작과 표면의 관찰은 상온 (20-23°C)에서 이루어 졌으며, 상대습도는 범위는 약 45-50%였다. 소재로는 0.5mm 두께의 n-type Si(100) 웨이퍼가 사용되었다. 절단된 Si(100) 샘플은 초음파세척기를 이용하여 아세톤과 DI 액에서 세척되었다. 자연산화막 제거를 위한 실리콘 표면의 HF 용액에서의 식각공정에서 인위적으로 생성되는 H-passivation 층^(6,11)의 영향을 배제하기 위하여, HF 용액에 의한 자연 산화막 제거는 하지 않았다. 세척 후 AFM 으로 측정된 시편표면의 표면 조도는 약 $Ra=10\text{nm}$ 였다. 단결정 실리콘의 경우 결정면에 따라 인장강도 및 슬립발생의 용이함에 있어서 차이가 존재하기 때문에⁽¹²⁻¹⁴⁾ 결정방위에 따른 가공특성의 차이가 존재한다. 결정의 방향성을 고려하는 것은 이 논문의 목적이 아니므로, 스크래치 방향은 약한 결합으로 인해 실리콘의 고

정밀 가공에서 흔히 사용되는 [100] 방향으로 고정하였다.

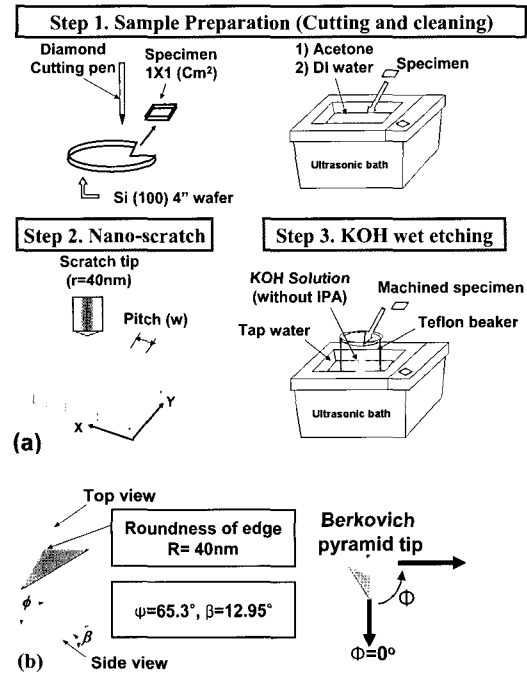


Fig. 1 Schematic diagram of (a) experimental procedure and (b) processing tip geometry

그루브 패턴 가공을 위하여 수직하중 및 패턴의 피치변화에 따른 CLS 실험을 수행하였으며, 별도의 언급이 없는 경우 가공 실험 조건은 Table 1 과 같다.

Table 1 Ductile mode nanomachining conditions

Normal load (L_n)	Scratch rate (S_s)	Φ	Post profile load (L_p)
5mN	10 $\mu\text{m/s}$	0°	0.1 μN

Berkovich 팁의 형상 및 치수와, 기호 Φ 의 의미는 Fig. 1(b) 에 나타나 있다. 스크래치 후에 수행되는 포스트 프로파일은 스크래치 된 표면을 매우 낮은 하중으로 다시 스크래치 함으로써 탄성회복 후 소재의 최종 잔류 깊이를 측정하는 역할을 한다. 따라서, 포스트 프로파일에 의한 표면의 재 변형을 방지하기 위하여 기본 설정 값인 100 μN (default value)보다 훨씬 낮게 설정하였다.

표면가공 후 시편은 KOH (10, 20 wt.%) 용액에서 식각시켜 기계적 가공에 의해서 형성된 가공변질층의 실리콘의 식각 마스크로서의 효과를 조사하였으며, 위 결과를 이용하여 철 구조의 라인패턴이 제작되었다. 시편 표면의 관찰에는 PSIA 에서 제작된 AFM 장비인 XE-100 이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CLS 에 의한 그루브 패턴 가공

Fig. 2 는 Table 1 의 실험조건으로 수행한 CLS 실험의 결과를 나타내고 있다. 연성 모드 가공과 동시에 소재의 마찰학적 변형거동 및 탄성회복량을 측정할 수 있는 것은 본 연구에서 소개하는 기술의 장점 중 하나이다.

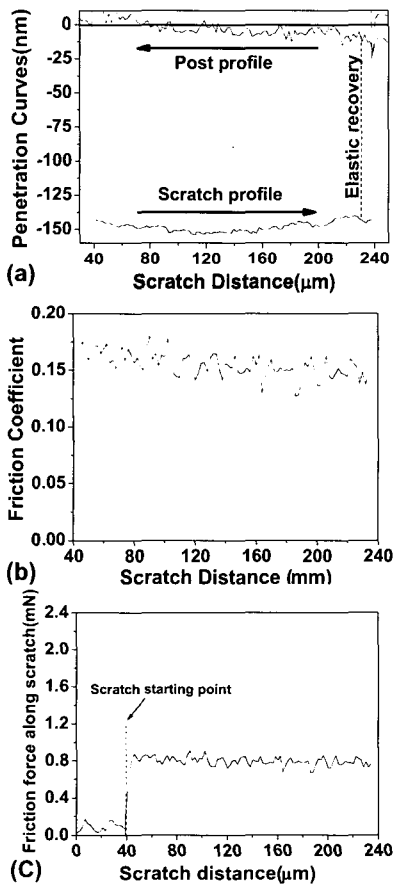


Fig. 2 (a) Penetration depths before and after elastic recovery, (b) Coefficient of friction, and (c) Friction force of Si (100) surface with increasing scratch distance

Fig. 2(a)는 스크래치 길이에 따른 가공깊이(cutting depth)의 변화를 나타내고 있다. 포스트프로파일 곡선을 관찰해 보면, 스크래치 곡선에 비하여 기복이 심하고 시편초기 높이보다 높은 부분이 있음을 관찰할 수 있다. 위 현상을 조사하기 위하여 AFM 분석을 실시하였다.

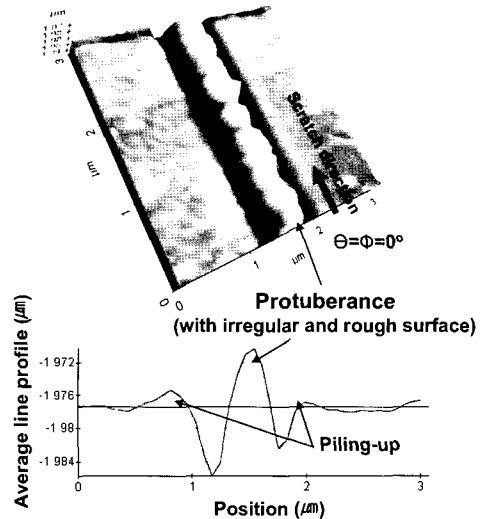


Fig. 3 AFM image and cross section profile of single crystal silicon after ductile regime machining by CLS

Fig. 3 은 CLS 시편의 AFM 단면사진 (Fig. 2(a)의 약 50-53 μm 구간)을 나타내고 있다. 단결정 소재의 소성변형에 의하여 발생하는 파일-업이 관찰되며, 표면의 융기 현상이 관찰되고 있다. 다이아몬드 팁 끝과 단결정 실리콘 표면의 마찰에 의한 융기 현상에 대한 메커니즘은 보고된바 가 있다. 실리콘 표면을 다이아몬드 나노 팁으로 가공하면, 팁과 표면의 마찰부의 후방은 인장 및 전단 응력이 작용하여 실리콘 결합의 국부적인 파괴가 발생하며, 그 부분이 대기 중에 존재하는 산소, 수소와 반응하여 산화물 및 수산화물을 형성한다. 반면에 마찰부의 전방에는 압축잔류응력이 작용하여 산소가 주입되기 어려워져서 반응량이 감소한다는 것이다.⁽¹⁵⁾

유리, 단결정 실리콘 및 세라믹 등의 경취성 (hard-brittle) 재료의 절삭가공에 있어서, 날카로운 팁끝을 가지는 공구에 의하여 임계가공깊이(critical depth)를 고려한 초미소 절삭을 하면, 소성변형이 주로 발생하는 재료제거기구가 성립된다. 이 결과 크랙이 없고 양호한 가공표면을 얻을 수 있음이

잘 알려져 있으며, 이러한 가공법을 경취성 재료의 연성영역가공 (ductile regime machining)이라 일컫는다. 이러한 연성영역가공은 원자력간 현미경을 이용한 단결정 실리콘 웨이퍼의 나노가공 공정에도 응용되고 있으며, dynamic plowing 이나 FFM scratch⁽⁶⁻⁷⁾ 등을 예로서 들 수 있다.

나노인덴터를 이용한 스크래치의 경우 AFM 에 비하여 수직하중범위가 매우 넓기 때문에 소재에 가해지는 수직하중이 크면 취성 파괴가 발생할 수도 있다. 취성 파괴의 발생은 스크래치 실험 시 측정되는 마찰계수나 마찰력곡선의 큰 폭의 상승과 같은 기복으로 판단할 수 있다.

Fig. 2(b) 와 Fig. 2(c)는 CLS 실험결과 측정된 스크래치 길이에 따른 마찰특성의 변화를 나타내고 있다. 곡선에서 알 수 있는 바와 같이 눈에 띄는 기복현상은 관찰되지 않았다.

3.2 패턴 피치의 변화의 영향

단결정 소재를 연성모드 가공을 할 때 소재의 소성변형에 의한 파일-업이 필연적으로 발생한다. 이러한 파일-업은 패턴피치의 정밀도를 감소시키는 저해요인이 될 수 있다.

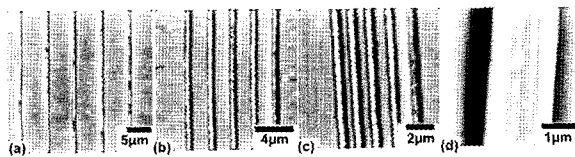


Fig. 4 Groove patterns with various line pitches of (a) 5 μm, (b) 2 μm, (c) 1 μm, and (d) 500nm

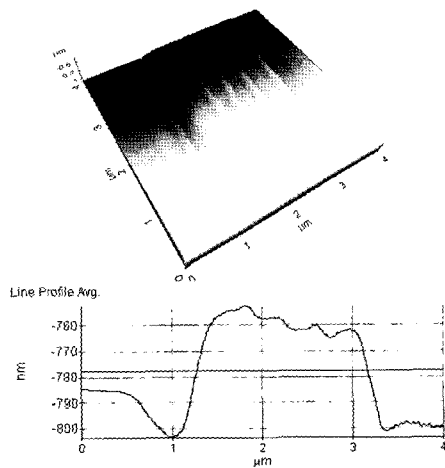


Fig. 5 AFM image and section profile of groove patterns with line pitch of 500nm

Fig. 4는 패턴 피치를 변화시키면서 수행한 CLS 실험결과를 나타내고 있다. Fig. 4(a) 와 Fig. 4(b)는 패턴 피치가 각각 5 μm 와 2 μm인 시편으로 선풍뿔 패턴 피치가 균일함을 알 수 있다. Fig. 4(c)는 패턴 피치가 1 μm인 시편인데, 파일-업 및 탄소회복의 영향에 의하여 패턴 피치가 다소 불균일함을 알 수 있다. Fig. 4(d)는 500nm 피치의 시편을 나타내고 있다. 이 경우에는 탄소회복과 파일-업의 영향에 의하여 가공영역이 표면보다 융기된 현상이 관찰되었다. 관찰된 융기부의 폭과 높이는 각각 2.3 μm 과 50nm 이다. Fig. 4의 결과는 목적하는 패턴 피치에 따라 수직하중의 크기를 고려해야 함을 나타내고 있다. 수직하중을 감소시킨다면 파일-업의 양도 감소되기 때문이다.

Fig. 6은 CLS를 이용하여 가공한 교차부를 가지는 패턴을 나타내고 있다. CLS 실험조건은 Table 1과 같다.

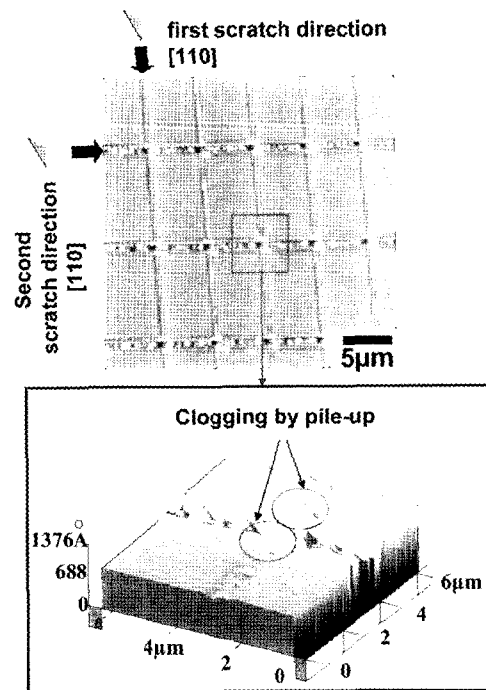


Fig. 6 AFM images of sample crisscross pattern

다이아몬드 팁의 스크래치 방향이 $\Phi=90^\circ$ (Fig. 1 (b) 참조)인 그루브 표면은 $\Phi=0^\circ$ 인 경우에 비하여 더 깊고 거친 표면을 나타내고 있다. $\Phi=90^\circ$ 방향으로 가공된 그루브의 깊이가 더 깊은 이유는 탄소성 변형보다 취성파괴 기구가 더 지배적으로 작용하였기 때문으로 판단된다.

나노스크래치만을 이용한 2 차원 나노 패턴 제작시 구조체 가공시의 한계점 정리해 보면 다음과 같다. 현재 실재적으로 제작 가능한 다이아몬드 팁의 첨단부 반경은 약 40nm 이상이다. 즉, 실재 팁 첨단부는 40nm 이상의 반경을 가진 구로 표현될 수 있다. 따라서, 그루브의 폭을 감소시키기 위하여 가공 깊이를 감소시킬 경우 구형의 팁 끝과 시편표면과의 탄성접촉이 지배적으로 발생하여 시편의 소성변형량이 감소하게 된다. 이러한 팁끝과 표면의 탄성접촉현상에 의한 크기효과 (Indentation size effect)는 나노인덴테이션 시험에서 압입깊이에 따른 경도 값의 변화로 조사될 수 있다.⁽¹⁶⁾ 또한, 팁의 형상적 제한으로 인하여 중횡비 조절이 불가능하다. 또 다른 한계점은 교차부를 가지는 실리콘 패턴을 제작할 경우 최종 스크래치 방향으로 형성된 파일 업에 의하여 교차부의 마힘 현상이 발생한다는 점이다. 위와 같은 한계점들을 개선하기 위하여 본 연구에서는 화학적 식각 공정을 병용하였다.

3.3 KOH 식각에 의한 구조체 형상 제어

Fig. 7 은 나노스크래치에 의하여 형성된 기계적 변질층의 KOH 용액에 대한 내식성을 나타내고 있다.

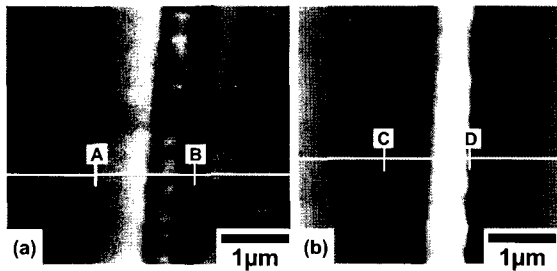


Fig. 7 (a) AFM image of the groove machined by CLS (b) AFM image of groove after 10 wt.% KOH etching for 20 mins

Table 1 의 CLS 조건에서 가공된 시편 (Fig. 7 (a))이 10 wt.% KOH 용액에서 20 분간 식각 되었다. Fig. 7(b)는 식각 후 시편표면을 나타내고 있는데 폭이 800 nm이고 높이가 12nm 인 구조체를 얻을 수 있었다. Fig. 7(a)와 비교해 보면 역상구조가 되어 있음을 알 수 있다. 식각 전후의 비교는 Fig. 8 의 AFM 단면분석결과에 나타나 있다. 위 결과는 나노스크래치에 의하여 변형된 소재 표면 부분이 KOH 용액에 대한 내식성을 가짐을 나타내고 있

다. 위의 원인은 실리콘 소재의 표면에 결정성이 낮은 산화층 (SiO₂)층이 생성되었기 때문이다.^(6,17) 일반적으로 KOH 용액은 실리콘은 잘 식각 시키지만 산화물에 의해서 보호된 지역은 식각 시키지 않는다. 또한, Si (100) 표면에 형성되어 있는 매우 얇은 (두께 : 2nm 이하) 자연산화막 (native oxide)은 매우 불안정하기 때문에, 스크래치된 표면에 형성된 산화층에 비하여 내식성이 매우 낮음을 예측할 수 있다. 즉, 나노스크래치에 의하여 형성된 산화물의 식각 속도가 주위의 자연산화막이나 실리콘에 비하여 현저하게 느리므로 상대적으로 가공된 표면의 높이가 증가한 것이다.

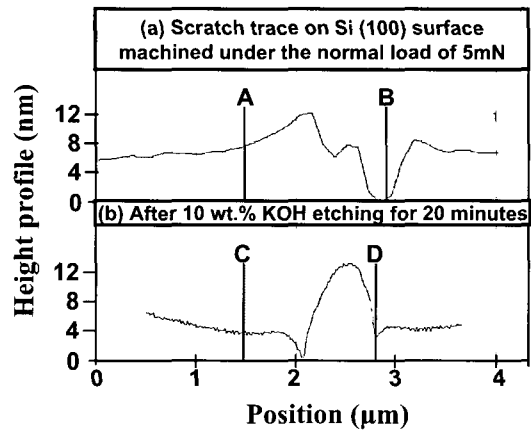


Fig. 8 Section profile change of pattern before and after KOH wet etching

나노스크래치 된 Si(100) 표면 밑에는 비정질의 산화층과 전위밀집층이 형성되고, <20 wt. % KOH 용액을 사용한 식각 공정에서는 비정질산화층의 식각마스크 효과가, >30 wt. % KOH 용액에서는 전위밀집층의 식각촉진 효과가 주로 작용함이 보고 된 바 있다.⁽⁶⁻⁷⁾

본 연구에서는 비정질산화층의 식각마스크 효과를 이용하여 칠(convex)형 패턴을 제작하고자 하였으므로 KOH 용액의 농도와 식각시간을 각각 20 wt. % 와 20 분으로 설정하였다.

Fig. 9 는 나노스크래치와 KOH 식각기술을 병용하여 제작한 패턴을 나타내고 있다. Fig. 9 (a)는 Table 1 의 CLS 조건에서 패턴 피치를 5 µm 로 설정하여 가공한 그루브 패턴을 보여주고 있다. Fig. 9 (b)은 Fig. 9 (a) 시편을 20 wt.% KOH 용액에서 20 분간 식각 시킨 결과를 나타내고 있다. KOH 용액의 농도 변화가 미치는 영향을 고찰하

기 위하여 Fig. 7 의 경우와 KOH 용액의 농도를 다르게 설정 하였다. 폭이 2 μm 이고 높이가 600nm 인 구조체로 이루어진 패턴을 얻을 수가 있었다. 식각 전후의 정량적인 비교는 Fig. 10 에 나타내었다.

이상의 실험결과에서 얻어진 철(convex)형 구조체는 UV 경화형 나노임프린트나 PDMS 몰딩과 같은 대량전사공정용 몰드로 사용될 수 있을 것이다. 그러나 식각 후 얻어진 구조체의 내구성 평가는 이루어지지 않았으므로 열과 압력을 이용하여 전사시키는 공정을 위한 몰드로 사용되기 위해서는 도금이 필요하다고 판단된다.

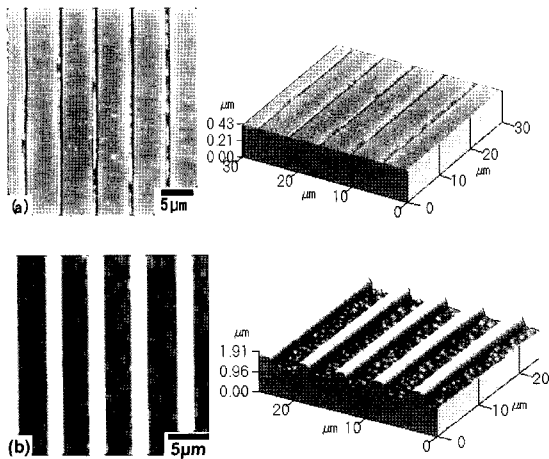


Fig. 9 (a) AFM image of the pattern machined by CLS (b) AFM image of the pattern after 20 wt.% KOH etching for 20 mins

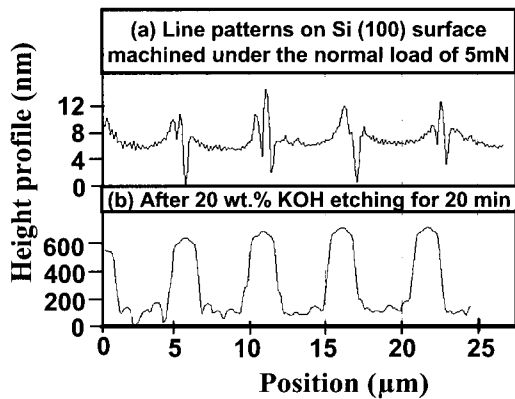


Fig. 10 Section profile change of pattern before and after KOH wet etching for 20min

4. 결론

나노인텐터의 일정하중 스크래치 옵션과 KOH 습식 식각 기술을 병용하여 극미세 패턴을 제작 하였다. 수직하중과 가공속도조건이 각각 5mN 와 10 $\mu\text{m}/\text{sec}$ 인 조건으로 가공된 Si(100) 표면을 10 wt.% KOH 용액에서 20 분간 식각 시킨 결과 폭이 800nm 이고 높이가 12nm 인 구조체를 얻을 수가 있었다. 또한, 동일한 조건에서 가공된 Si(100) 표면을 20 wt.% KOH 용액에서 20 분간 식각시킨 결과 폭이 2 μm 이고 높이가 600nm 인 구조체로 이루어진 패턴을 얻을 수가 있었다. 위의 결과로부터 형성된 구조체의 폭 및 높이가 수직하중 및 KOH 의 농도에 민감하게 의존함을 관찰할 수 있었고, 기계적 가공에 의해 실리콘 표면위에 형성된 가공변질층 즉, 산화물층이 식각 마스크로써 충분한 역할을 할 수 있음을 알 수가 있었다. 본 실험 결과로 얻어진 철(convex)형 구조체 패턴은 UV 경화형 나노임프린트나 PDMS 몰딩과 같은 대량전사공정용 몰드로 사용될 수 있을 것이며, 도금을 통하여 내구성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국학술진흥재단(KRF)에서 지원하는 선도연구자지원사업인 “나노인텐테이션을 이용한 극미세패턴의 Maskless 제작 기법 개발”의 지원에 의해 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

- (1) Avouris, Ph., Hertel, T., and Martel, R., 1997, “Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication,” Appl. Phys. Lett., Vol. 2, pp. 285~287.
- (2) Sasa, S., Ikeda, T., Kajiuchi, A., and Inoue, M., 1998, “AFM fabrication and characterization of InAs/AlGaSb nanostructures,” Solid-State Electronics, Vol. 42, No. 7-8, pp. 1069~1073.
- (3) Moon, W.C., Yoshinobu, T., and Iwasaki, H., 1999, “Fabrication of nanopit arrays on Si(111),” Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 483~486.
- (4) Sohn, L.L., Willet, R.L., 1995, “Fabrication of

- nanostructures using an atomic force microscope-based lithography," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 67, pp. 1552~1554.
- (5) Campell, P.M., Snow, E.S., 1999, "Proximal probe-based fabrication of nanometer-scale devices," *Proc. SPIE-Intl. Soc. Optical Engr.*, 3975, pp. 943~948.
- (6) Ashida, K., Chen, L., and Morita, N., 2001, "New Maskless micro-fabrication technique of single-crystal silicon using the combination of nanometer-scale machining and wet Etching," *Proc. of 2nd euspen Int. Conf. 2001, Turin, Italy, May*, pp. 78~81.
- (7) Ashida, K., Morita, N., and Shosida, Y., 2001, "Study on nano-machining process using mechanism of a friction force microscope," *JSME International Journal, Series C*, Vol. 44, No. 1, pp. 244~260.
- (8) 정준호, 신영재, 이응숙, 황경현, 2003, "나노임프린트리소그래피 기술동향," *한국정밀공학회지*, 제 20 권, 제 3 호, pp. 15~22.
- (9) Chou S.Y., Krauss P.R., Renstrom P.J., 1995, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," *Appl Phys Lett.*, Vol. 67, No.21, pp. 3114~3116.
- (10) Chou S.Y., Krauss P.R., 1997, "Imprint lithography with sub-10nm feature size and high throughput," *Microelectronic Engineering*, Vol. 35, pp. 237~240.
- (11) 허철, 박성주, 1998, "수소원자로 passivation 된 Si (100) 표면위에 AFM 을 이용한 나노크기의 패턴형성에 관한 연구," *한국물리학회지*, 제 11 권, 3 호, pp. 370~374.
- (12) Blacley, W.S., Scattergood, R.O., 1990, "Crystal orientation dependence of machining damage – A Stress Model," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73, No 10, p. 3113.
- (13) Shibata, T., Fuji, S., Makino, E., and Ikeda, M., 1996, "Ductile-regime Turning Mechanism of Single-crystal Silicon," *Jpn. Prec. Eng.*, Vol. 18, No 2/3, p. 130.
- (14) Yan, J., Syoji, K., Suzuki, H., and Kuriyagawa, T., 1998, "Ductile Regime Turning of single Crystal Silicon with a Straight-Nosed Diamond Tool", *Jpn Prec. Eng.*, Vol. 64, No. 9, p. 1345.
- (15) Miyake, S. and Kim, J., 1999, "Microprotuberance Processing of Silicon by Diamond Tip Scanning," *Jpn. Prec. Eng.*, Vol. 65, No. 12, pp. 1788~1792.
- (16) Lu, C.J. and Bogy, D.B., 1995, "The effect of tip radius on nano-indentation hardness tests," *Int. J. Solids Structures*, Vol. 32, No. 12, pp. 1759 ~ 1770.
- (17) Morita, N., 2001, "Micro-fabrication technique of single crystal silicon by using combination of nano-scale machining and alkaline etching," *J. of the JSGE*, Vol. 45, No. 6, pp. 275~278.