

## AFM 기반 액중 Tribo nanolithography 에서의 마스크 층 내식각성에 관한 연구

박정우\*(부산대학교 ERC/NSDM), 이득우(부산대학교 나노과학기술학부),  
Noritaka Kawasegi, Noboru Morita (Toyama University)

### Etch Resistance of Mask Layer modified by AFM-based Tribo-Nanolithography in Aqueous Solution

Jeong Woo Park(ERC/NSDM, PNU), Deug Woo Lee(School of Nano Science and Technology, PNU),  
Noritaka Kawasegi, Noboru Morita(Toyama University, JAPAN)

#### ABSTRACT

Etch resistance of mask layer on silicon substrate modified by AFM-based Tribo-Nanolithography (TNL) in Aqueous Solution in an aqueous solution was demonstrated. TNL consists of sequential processes, nano-scratching and wet chemical etching. The simple scratching can form a mask layer on the silicon substrate, which acting as an etching mask. For TNL, a specially designed cantilever with diamond tip, allowing the formation of mask layer on silicon substrate easily by a simple scratching process, has been applied instead of conventional silicon cantilever for scanning. This study demonstrates how the TNL parameters can affect the etch resistance of mask layer, hence introducing a new process of AFM-based maskless nanolithography in aqueous solution.

**Key Words** : TNL (Tribo nanolithography), Nano machining (나노가공), Etch resistance (내식각성), Mask Layer (마스크 층), AFM (원자간력현미경), Maskless lithography (마스크리스리소그래피)

#### 1. 서론

최근 나노과학 및 나노기술이 대두됨에 따라 이러한 연구를 뒷받침할 수 있는 새로운 나노스케일의 가공방법이 필요하게 되었다. 고체표면을 원자 스케일로 관찰하기 위하여 발명된 SPM (Scanning Probe Microscopy)은 나노과학 및 나노공학의 연구에 필수적인 장치이다. 최근, 이러한 SPM의 표면 측정원리를 가공을 위한 수단으로 적용하여 나노스케일 (nano-scale) 미세가공 및 패턴형성을 시도하는 연구가 다수 시도되고 있다. 이러한 가공법은 주로 초정밀 스테이지, AFM (Atomic Force Microscopy) 및 STM (Scanning Tunneling Microscopy)의 미세한 탐침 및 캔틸레버(cantilever)를 이용하여, 기계적 또는 전기 화학적으로 패턴링 및 3 차원 가공을 수행한다.<sup>1-8</sup> 이러한 방법들은 표면에 수십~수백 나노미터 단위의 미세구조물을 마스크 처리공

정 없이 형성시키므로, 미세 3 차원 구조물 및 패턴링 성형에 유용한 방법이라 할 수 있다. 본 연구에서 제안하는 방법은 자체 개발한 다이아몬드 팁이 부착된 캔틸레버를 공구로 하여, 에칭액 (etchant) 중에서 AFM에 의한 기계적 나노 스케일 가공과 습식에칭을 통하여 미세 3 차원 구조물을 형성하는 방법(Tribo-Nanolithography, TNL<sup>9</sup>)이다. 이전 연구결과에 의하면, 다이아몬드 팁을 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면을 가공하였을 경우, 가공부 표면에는 기계적 마찰에 의하여 결정성이 낮은 변질층이 생성되고, 전위층이 그 아래에 존재하는 결과를 보임을 알 수 있었으며, 결정성이 낮은 변질층은 KOH 수용액에 의한 에칭에 대하여 강한 마스크 작용이 발생하게 되어, 3 차원 미세구조물의 형성이 가능하며, 전위층은 에칭현상을 촉진시킨다는 결과를 얻을 수 있었다.<sup>9,10,11</sup> 본 연구에서는 액중 나노가공의 실현과 공기중에서 발생한 마스크층과 KOH 수용액 중

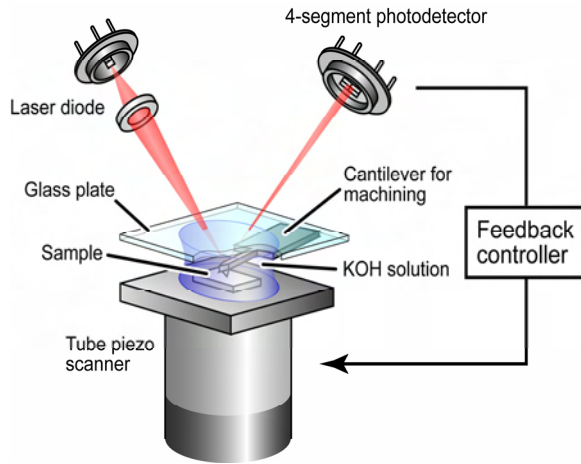


Fig. 1 Scheme of experimental setup for TNL in aqueous solution

에서 발생한 마스크층의 비교 및 DHF 용액에서의 특성분석, 스캔피치, 속도 및 수직하중에 따른 마스크층의 KOH 수용액에 대한 내식각성 변화를 분석하고, 그 메커니즘을 분석하였다.

## 2. TNL 실험장치 및 원리

Fig. 1 은 액중 TNL 프로세스를 구현하기 위한 실험장치를 나타내는 개략도이다. 단결정 실리콘 표면과 캔틸레버 사이에 KOH 수용액을 첨가한 상태로, 캔틸레버 끝단의 다이아몬드 팁에 의한 기계적 가공을 수행한다. 시편은 도핑을 하지 않은 (100) 실리콘을 사용하였다. 가공 전에는 아세톤 세정 및 순수 세정 후, 자연 산화막의 제거를 위해 HF 처리를 수행하였다. 세정된 시편은 액중 TNL 실험용 플레이트에 마운팅 된다. 공구는 가공성을

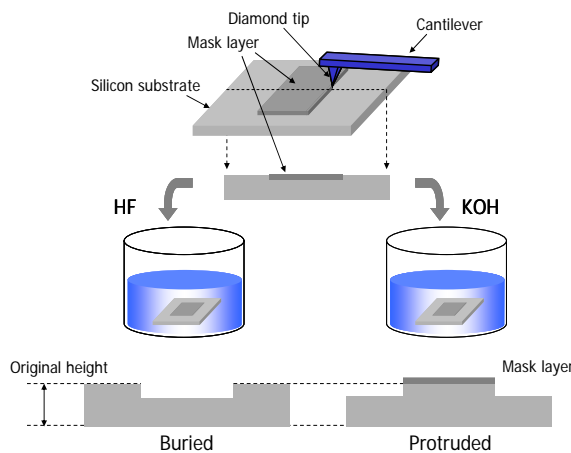


Fig. 2 Characteristics of low-crystallized damaged layer by TNL process

부여하기 위하여, 통상의 AFM 관찰용 실리콘 캔틸레버가 아니라, 자체 제작한 다이아몬드 팁이 부착된 캔틸레버를 사용하였다. 본 연구에 사용한 AFM은 SHIMADZU 사의 SPM 9500J-2 이며, 콘택트 모드(contact mode) 에서 가공 및 관찰을 수행하였다. 용액은 5mass% 농도의 KOH 수용액이며, <110> 방향으로 가공을 수행하였다.

Fig. 2 는 본 연구의 TNL 방식에 있어서 다이아몬드 팁과의 기계적 마찰에 의하여 발생한 실리콘 표면의 마스크 층의 에칭특성을 나타낸 그림이다. 종래의 연구결과에 의하면 상기의 마스크 층은 KOH 수용액에 의한 습식에칭에 있어서 순수실리콘보다 우수한 내식특성을 가지고 있음이 판명되었다. 그러나 스크래치 된 실리콘의 표면분석을 수행한 결과, 마스크 특성을 가지는 층은 결정성이 낮은 산화층으로 구성된다는 것을 알 수 있었다. 따라서 스크래치 후 HF 수용액 처리를 거치게 되면 가공된 부분의 마스크 층이 모두 제거되어 오히려 KOH 수용액에서의 에칭결과에 대하여 반대현상이 나타나는 것을 알 수 있었다. 본 결과를 토대로 하면 각 가공조건에 대하여 마스크 층의 두께변화를 간단히 측정할 수 있다.

## 3. 실험결과 및 고찰

마스크 층의 두께변화를 측정하기에 앞서, KOH 수용액에 대한 내식성의 변화를 관찰하기 위하여 다음의 실험을 수행하였다. 공기중 및 액중 TNL에 의해 발생한 마스크 층의 에칭에 대한 내식성을 비교관찰하기 위하여 각각 1~30 분간 초음파 부가 에칭을 수행하였다. Fig. 3 과 같이, 초기의 1분간 에칭에 의한 돌출형 bar 의 높이는 약 32nm (in Air), 22nm (in KOH) 이었고, 에칭시간에 따라 점점 증가하는 경향을 보였다.

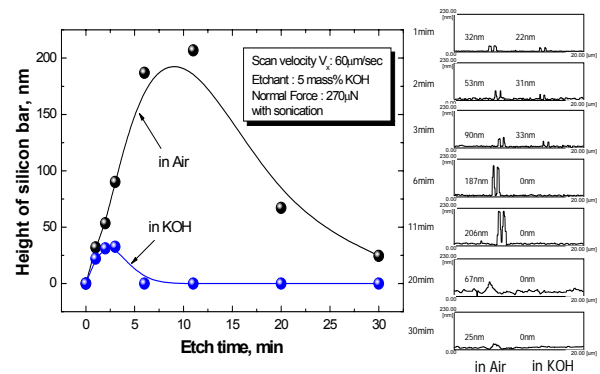


Fig. 3 Comparison of height change and etch resistance of bar against 5mass% KOH solution

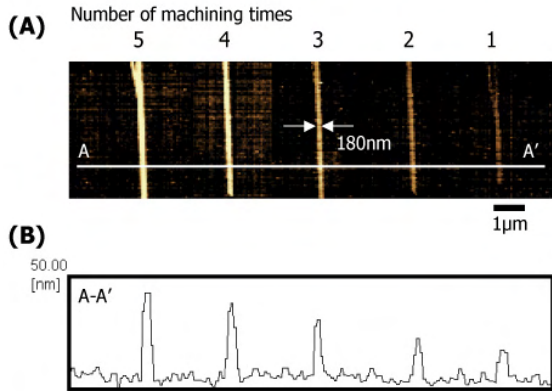


Fig. 4 An array of silicon bars prepared according to TNL after etch for 1 min in KOH. (A) AFM topography image of the bars with various machining times from 1 to 5. (B) Cross-sectional topography trace of a line marked A-A' in (A). Slope between bars shows etch rate of silicon in 5mass% KOH.

액중 TNL 에 의해 발생한 돌출형 bar 는 3 분을 기점으로 높이가 감소하기 시작하였는데, 이는 마스크 층이 점점 녹아, KOH 에 대한 저항성이 약해지고 있다는 것을 의미한다. 결국 6 분 정도의 에칭 시간이 지나면서 KOH 중 발생한 마스크 층이 전부 용해되어 돌출형 bar 의 높이가 거의 zero 가 되는 것을 알 수 있다. 그러나 공기중 발생한 마스크 층의 경우에는 약 11 분 이상이 되어야만 마스크 층의 용해제거가 이루어지기 시작하여 30 분 정도 지나면 거의 없어짐을 알 수 있다. 즉, 공기중에서 발생한 마스크 층의 에칭에 대한 저항성이 약 5 배 정도 강함을 간접적으로 예측할 수 있다. 켈터레버의 가공횟수에 따라 다이아몬드 팁과 실리콘 웨이퍼 표면과의 마찰에 의해 발생하는 마스크 층의 내식성을 고찰하기 위하여 선가공을 수행하여 각 에칭시간에 따라 선 구조물의 높이를 측정하였다.

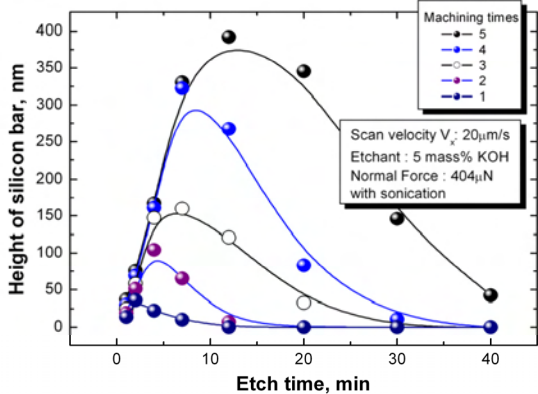


Fig. 5 Height variation of silicon bar plotted as a function of etch time with various number of machining times

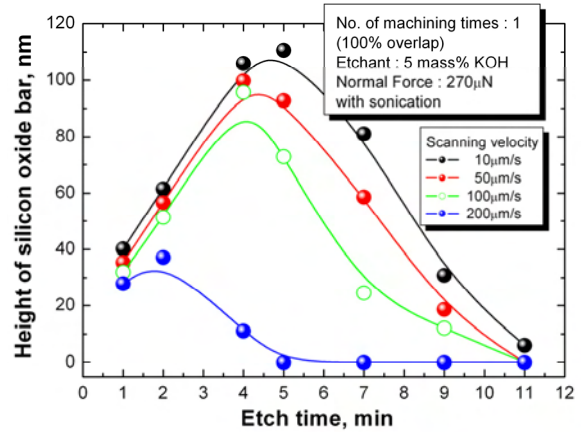


Fig. 6 Height variation of silicon bar plotted as a function of etch time with various scan velocity,  $V_x$

Fig. 4 는 KOH 수용액중 1 회에서 5 회의 중복가공을 수행한 후, 1 분간 에칭한 선 구조물의 형상 및 높이를 나타낸다. 중복가공 횟수가 증가함에 따라 마스크 층의 내식성이 증가하여 단차가 큰 형상을 나타내고 있으며, 그 폭은 거의 180nm 정도를 유지하고 있음을 알 수 있다. 선 구조물의 높이변화는 KOH 수용액에 의한 실리콘의 에칭과정을 나타내고 있다. 상기의 시편을 초음파 부가상태에서 추가 에칭을 수행하면 Fig. 5 와 같이 마스크 층의 높이변화를 관찰할 수 있다. Fig. 6 은 스캔속도의 변화에 따른 마스크 층의 내식성 변화를 관찰한 결과이다. 빠른 속도로 가공하면, 실리콘 결정이 다이아몬드 팁에 의해 파괴되는 정도가 약해져 단결정 실리콘의 변형정도가 감소하게 되고, 그 결과 마스크 층의 밀도가 감소하여 내식성이 약해지게 된다. 그러나 느린 스캔속도로 가공할 경우에는, 대부분의 단결정 실리콘 구조가 결정성이 낮은 산화층으로 변화하게 되어 강한 내식성을 지니는 마스크 층이 생성되며, 100 $\mu$ m/sec 이하의 스캔속도에서는 대부분의 단결정 실리콘이 변형되어 내식성에 있어서는 큰 변화가 발생하지 않는다. 이전의 연구결과에 의하면 스캔속도에 따라 마스크 층의 두께는 거의 변화가 없기 때문에<sup>10</sup>, 각 조건에 대한 내식성의 차이는 마스크 층의 밀도차이가 지배적임을 알 수 있다. Fig. 7 은 1 분간의 에칭 후, 수직력의 변화에 따른 선 구조물의 형상변화를 관찰한 그래프이다. 수직력의 증가에 따라 마스크 층의 내식성이 강해지며, 이는 마스크 층의 밀도와 두께의 변화에 의한 결과라고 유추할 수가 있다. 그러나 여기서 중요한 점은 40 $\mu$ N 이하의 수직력의 조건에서는 마스크 층이 발생하지 않았다는 점이다. 즉, 약한 수직력으로 실리콘 표면을 가공하였을 경우에는 아무런 반응이 발생하지 않았다는 것이다.

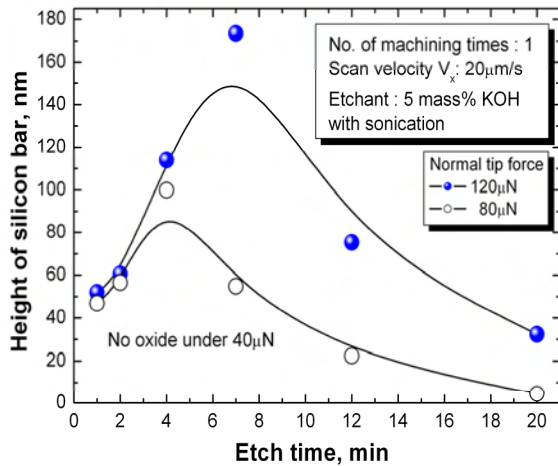


Fig. 7 Height variation of silicon bar plotted as a function of various normal tip forces

이는 본 연구에서 제안하는 나노 가공기법인 TNL 방법이 여타의 전기화학적 또는 분자의 이동에 의해 생성하는 산화막을 기반으로 하는 것이 아니라, 순수한 기계적 힘에 의해 실리콘 표면의 결정을 미소하게 파괴하면서 파괴된 부분의 실리콘 결정성이 파괴되면서 아몰퍼스 상태로 진전하고, 동시에 발생하는 산화작용에 의하여 내식성을 가지는 마스크 층을 형성시키는 메커니즘이라고 고찰할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 TNL 시 발생하는 실리콘 표면의 마스크 층의 내식성에 대하여 고찰하였다. KOH 수용액 중에서 가공을 수행하여 발생한 마스크 층의 에칭에 대한 저항성을 공기중에서 발생한 마스크 층과 비교한 결과, KOH 수용액 중에서 발생한 마스크 층의 내식성이 공기중에서 발생한 마스크 층보다 상대적으로 빠른 용해가 발생하는 현상을 확인하였다. 또한 TNL 에 의하여 생성되는 마스크 층은 다이아몬드 팁 캔티레버의 기계적 가공에 의한 실리콘 표면 결정성의 파괴에 이은 산화현상으로 설명될 수 있으며, 생성된 마스크 층의 내식성은 그 밀도와 깊이방향의 두께에 의해 좌우된다는 결과를 알 수 있었다.

#### 후 기

이 논문은 2005 년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2004-041-D00072)

#### 참고문헌

1. Ashida, K., Morita, N., and Yoshida, Y., "Study on Nano-Machining Process Using Mechanism of a Friction Force Microscope," JSME Int. J., Vol. 44, No. 1, pp. 244-253, 2001.
2. Schuster, R., and Kirchner, V., "Electrochemical Micromachining," Science, Vol. 289, pp. 98-101, 2000.
3. Park, J. W., Lee, E. S., and Moon, Y. H., "A Study on the Electrochemical Micro-machining for fabrication of Micro Grooves," J. of the KSPE, Vol. 19, No. 4, pp. 101-108, 2002.
4. Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S., and Mirkin, C. A., "Dip-pen Nanolithography," Science, Vol. 283, pp. 661-663, 1999.
5. Kolb, D. M., Ullmann, R., and Will, T., "Nanofabrication of Small Copper Clusters on Gold (111) Electrodes by a Scanning Tunneling Microscope," Science, Vol. 275, pp. 1097-1099, 1997.
6. Wilder, K., and Quate, C. F., "Noncontact Nanolithography Using Atomic Force Microscope," Appl. Phys. Lett., Vol. 73, No. 17, pp. 2527-2529, 1998.
7. Snow, E. S., and Campbell, P. M., "AFM fabrication of Sub-10-Nanometer Metal-Oxide Devices with in-Situ Control of Electrical Properties," Science, Vol. 270, pp. 1639-1641, 1995.
8. Chien, F. S.-S., Chang, J.-W., Lin, S.-W., Chou, Y.-C., Chen, T. T., Gwo, S., Chao, T.-S., and Hsieh, W.-F., "Nanometer-Scale Conversion of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to SiO<sub>x</sub>," Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 3, pp. 360-362, 2000.
9. Park J. W., Kawasegi N., Morita N., and Lee D. W., "Tribo-Nanolithography of Silicon in Aqueous Solution based on Atomic Force Microscope," Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 10, pp. 1766-1768, 2004.
10. Park J. W., Kawasegi N., Morita N., and Lee D. W., "Mechanical Approach to Nanomachining of Silicon using Oxide Characteristics based on Tribo Nanolithography (TNL) in KOH Solution," ASME J. of Manufacturing Science and Engineering, 2004, in press
11. Park J. W., Lee D. W., Kawasegi N., and Morita N., "Nanoscale Fabrication in Aqueous Solution using Tribo-Nanolithography, J. of the KSPE, Vol. 22, No. 2, pp. 194~201, 2005.