[UCI]I804:24011-200000263512

2013년 2월
석사학위논문

AFM 기반 펄스전기화학 실리콘 산화 나노 패터닝에 관한 연구

조 선 대 학 교 대 학 원
첨단부품소재공학과
이 정 민

AFM 기반 펄스전기화학 실리콘 산화 나노 패터닝에 관한 연구

A Study on the AFM based Pulse Electrochemical Silicon Oxide Nanopatterning

2013년 2월 25일

조 선 대 학 교 대 학 원

첨단부품소재공학과

이 정 민

AFM 기반 펄스전기화학 실리콘 산화 나노 패터닝에 관한 연구

지도교수 박 정 우

이 논문을 공학석사학위신청 논문으로 제출함.

2012년 10 월

조 선 대 학 교 대 학 원

첨단부품소재공학과

이 정 민

이정민의 석사학위 논문을 인준함.

위원장 조선대학교 교 수 김 택 현 ㊞

위 원 조선대학교 교 수 정 낙 규 ㊞

위 원 조선대학교 교 수 박 정 우 ㊞

2012년 11월 일

조 선 대 학 교 대 학 원

목 차

LIST OF TABLES ····· Ⅰ
LIST OF FIGURES ····· Ⅱ
LIST OF PHOTOGRAPHS ····· Ⅳ
ABSTRACT ····· Ⅴ

제 1 장 서 론 ····· 1
1-1 연구배경 ····· 1
1-2 연구목적 및 내용 ····· 4

제 2 장 실험설계 및 방법 ····· 6
2-1 관련이론 ····· 6
2-2 실험 장치 설계 및 제작 ····· 16
2-3 실험 방법 ····· 21

제 3 장 PECNP 가공 조건 변화에 따른 가공 특성 ····· 25
3-1 펄스 조건변화에 따른 PECNP 가공 실험 ····· 25
3-2 간극 변화에 따른 PECNP 가공 실험 ····· 28

제 4 장 PECNP 가공을 이용한 미세 산화 패터닝 ····· 31
4-1 미세면적에서의 다중 산화물 패턴 가공 ····· 31

4-2 미세면적에서의 다층 산화물 패턴 가공 ····· 33

제 5 장 화학적 반응을 이용한 미세 패터닝 ····· 35

5-1 화학적 식각 가공 원리 ····· 35

5-2 화학적 식각을 이용한 미세 패턴 가공 ····· 36

제 6 장 결 론 ····· 38

참 고 문 헌

LIST OF TABLES

Table 1 Pulse generator (hp 8116A) ····· 17
Table 2 Oscilloscope (DSO1024A) ····· 18
Table 3 NSC18 Ti-Pt coated cantilever ····· 20
Table 4 NSC36 Measurement cantilever ····· 20
Table 5 Electrochemical oxide growth for various pulse duration
(Tip - Sample distance : 0.2 ㎛) ····· 26
Table 6 Electrochemical oxide growth for various pulse duration
(Tip - Sample distance : 0.1 ㎛) ····· 26
Table 7 Electrochemical oxide growth for various Tip - Sample distance
(pulse duration : 190 ㎲) ····· 29
Table 8 Electrochemical oxide growth for various Tip - Sample distance
(pulse duration : 100 ㎲) ····· 29

LIST OF FIGURES

Fig. 1 Tip-based nanofabrication processes ····· 2
Fig. 2 Research procedures of Pulse electrochemical nano patterning ····· 4
Fig. 3 Schematic of AFM and STM measurement procedure ····· 6
Fig. 4 The graph of Lennard - Jones Potential ····· 7
Fig. 5 Schematic diagram of substrate interface between the tip and the Si substrate (a)Electrochemical Lithography, (b)Voluntary Meniscus, (c)the meniscus by applying the electric field ····· 10
Fig. 6 Schematic diagram of AFM anodization lithography between the tip and the Si substrate ····· 12
Fig. 7 Pulse Electrochemical Poling(PECP) ····· 14
Fig. 8 Graph diagram of continues voltage and pulse shape ····· 14
Fig. 9 Sample topography image of metal surface, (a) Pure metal surface of before PECP, (b) Sample surface of after PECP ····· 15
Fig. 10 Experimental diagram of the PECNP ····· 16
Fig. 11 RCA cleaning process ····· 22
Fig. 12 Preparation of micro patterning area with mechanical micro scale marking by lab made PCD tool (a) AFM scan image, (b) CCD image of marked area. ····· 23
Fig. 13 Pulse electrochemical nano patterning (PECNP) ····· 24
Fig. 14 AFM topography image of electrochemical oxidation using various ultra-short pulses(8 V, 5 kHz, Tip - Sample distance : 0.2 ㎛) 26
Fig. 15 AFM topography image of electrochemical oxidation using various ultra-short pulses(8 V, 5 kHz, Tip - Sample distance : 0.1 ㎛) 26
Fig. 16 Variation in oxide height according to pulse durations ····· 27
Fig. 17 Variation in oxide width according to pulse durations ····· 27

Fig. 18 AFM topography image of electrochemical oxidation using various Tip - Sample distance (8 V, 5 kHz, pulse duration : 190 ㎲) ···· 29
Fig. 19 AFM topography image of electrochemical oxidation using various Tip - Sample distance (8 V, 5 kHz, pulse duration : 100 ㎲) ···· 29
Fig. 20 Variation in oxide height according to tip-sample distance ····· 30
Fig. 21 Variation in oxide width according to tip-sample distance ····· 30
Fig. 22 Analysis of pulse electrochemical oxidation using various conditions ····· 31
Fig. 23 AFM images of electrochemical oxidation using various pulses replication patterning oxides image ····· 33
Fig. 24 Diagram of multi-layer patterning procedure ····· 34
Fig. 25 AFM images of electrochemical oxidation using various pulses multi-layer oxides image ····· 35
Fig. 26 Principle of DHF etching process ····· 36
Fig. 27 AFM images of the microgrooves obtained by DHF dipping ····· 37
Fig. 28 Variation in oxide dimensions under sample surface according to pulse durations ····· 38
Fig. 29 Height of oxide in and out of wafer through pulse electrochemical reaction ····· 38

LIST OF PHOTOGRAPHS

Photo. 1 Atomic force microscope (XE-100, PSIA) ····· 17
Photo. 2 Pulse generator (hp 8116A) ····· 17
Photo. 3 Oscilloscope (DSO1024A) ····· 18
Photo. 4 Electrical connecting apparatuses in AFM modification cell ····· 19
Photo. 5 NSC18 Ti-Pt coated cantilever ····· 20
Photo. 6 NSC36 Measurement cantilever ····· 20
Photo. 7 Contact angle photograph of silicon surface after (a)Piranha cleaning, (b)DHF cleaning ····· 22

ABSTRACT

A Study on the AFM based Pulse Electrochemical Silicon Oxide Nanopatterning

Lee, Jeong-Min
Advisor : Prof. Park, Jeong-Woo, Ph. D.
Dept. of advanced Part & Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

This is a study of a pulse electrochemical nanopatterning (PECNP) process on a (100) silicon (p-type) wafer surface using a modified atomic force microscope(AFM). PECNP uses DC pulse rather than continuous current-based electrochemical processes. This method uses intermittent DC pulse power to prevent excessive electrolytic dissolution. The pulses were utilized in conjunction with a AFM to confine the oxidation of the silicon surface. The pulses generate an electrochemical reaction, inducing nanoscale silicon oxide deposits on the wafer surface. This research focused on variations in oxide dimensions according to pulse conditions and tip-sample distance. We examined microgrooves produced on the Si wafer surface via dilute hydrogen fluoride etching. The nanoscale oxide deposits were removed by the chemical reaction of this etching process. These results enable us to predict the effects of PECNP machining on a wafer surface. This study could provide precise control structures for creating new parameters.

제 1 장 서 론

1-1 연구배경

최근 나노 과학 및 나노 기술이 대두됨에 따라 이러한 연구를 뒷받침할 수 있는 새로운 나노 스케일의 가공방법이 필요하게 되었다. 나노 단위 가공 기술이 개발되기 시작하면서부터 가까운 미래에는 나노 디바이스가 실용화 될 것이라는 예측은 여러 산업 분야에서 예견되고 있다. 현재 나노 디바이스 관련 기술들은 기계분야뿐만이 아니라 화학 및 생명분야 더불어 의료분야에서도 다양한 연구가 실시되고 있는 추세로써, 부품 산업분야에서는 나노 가공기술이 적용된 제품이 개발 및 생산단계로 다양한 산업 분야에 공급되고 있다. 대표적인 마이크로/나노 단위의 초정밀 가공법은 가공물 표면에 특정 패턴 가공을 하는 방법으로, 이 기술은 마이크로 전자 회로 및 바이오/유기재료 디바이스 등 다양한 미세부품 가공 부분에서 핵심 기반 기술로 사용되어오고 있다.

나노 단위의 초정밀 패턴 가공기술은 현재 빔을 이용한 가공 기술이 대표적으로, 이 기술은 패턴을 각인 시킬 대상물 표면 위에 마스크 층을 올린 상태에서 빔을 조사하여 대상물 표면에 패턴을 가공 하는 방법이다.[1] 대표적인 가공 방식으로는 Photo lithography, electron-beam lithography, Xray lithography 등이 있다.[2-4] 이 방식들은 현재 산업분야에서 사용 중에 있으나 Top down 방식이나 Bottom up 방식의 나노 구조물을 가공하는데 있어서 여러 공정을 거쳐야 하며 장치 및 시약 등의 높은 기술 비용문제의 단점이 있다.

빔을 이용한 가공법 이외의 초정밀 가공법으로는, SPM(Scanning probe microscope)을 이용한 가공법이 있다. 이 가공법은 단일 형태의 측정용 마이크로 미세 탐침을 가공의 용도로 사용함으로써 나노 단위의 정밀한 가공이 가능하다.

SPM은 대표적으로 STM (Scanning tunneling microscope)과 AFM(Atomic force microscope) 두 가지 종류가 있다. STM과 AFM은 표면 구조물, 분자결합 구조, 촉매작용, 심지어 단일분자 사이의 반응을 연구 및 이해하는데 사용하고 있으며, 나노 스케일의 국부적인 표면측정 기기로써 다양한 분야에서 측정기기로 사용되고 있는 중이다.[5-10]

SPM을 기반으로 하는 가공 방식은 Fig.1와 같이 기계적 가공방식, Dip pen, 전

기화학적 반응을 이용한 가공방식 및 열을 이용하여 가공하는 방식 등이 있다. [11-14]

기계적 가공방식은 특수제작 된 탐침을 이용해 물리적인 힘으로 표면을 가공하여 특정 패턴을 샘플표면에 가공하는 방법으로, 단시간에 최소한의 공정으로 패턴을 만들 수 있는 장점이 있지만 샘플과 직접 접촉하기 때문에 가공 시 마찰 또는 샘플 표면과의 충격으로 인한 마모 및 파괴의 단점이 있다. 이 같은 문제로 물리적 힘을 이용한 가공 분야에서는 주로 표면이 단단한 금속 보다 실리콘 및 폴리계열의 물질과 같이 부드러운 성질을 가지는 물체 표면에 가공을 통해 마이크로/나노 단위의 패턴가공에 관한 연구가 실시되고 있다.[11, 15]

Dip pen 방식은 SPM의 미세한 탐침을 이용해 샘플 표면으로 특정 원자들을 이동 시켜 패턴을 만드는 방법으로, Morita 그룹은 탐침을 사용하여 펜에 잉크를 찍어 글자를 쓰는 원리를 도입한 DPN (Dip-pen nanolithography) 기술을 최초로 개발하여 나노스케일의 새로운 공정을 선보였으며, 여러 해외 그룹에서도 많은 연구가 진행 중에 있다. DPN 기술은 트랜지스터, 다이오드 혹은 센서 같은 나노단위의 전기적 장치를 제작하는데 중요한 요소로 꼽히지만 상업적 응용으로는 대량생산 및 생산비용 등의 이유로 현실적으로는 어려움이 많기 때문에 현재 Lab-size의 나노 가공에는 이 방법이 많이 사용되고 있다.[12, 16]

이 외에도 SPM을 이용하여 샘플과 접촉한 상태에서의 가공 방법으로 금속 표면에 마이크로 단위의 미세공구를 EDM방식의 전기화학 가공을 적용하여 초정밀 3차원 형상 구조물 가공 또한 가능하다. [17]

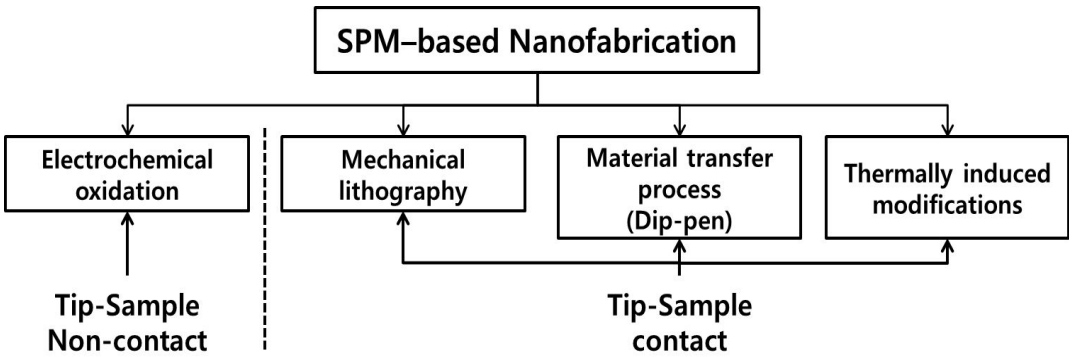

Fig. 1 Tip-based nanofabrication processes

이와 같이 SPM을 이용한 가공 방식은 다른 공정에 비해 단순하고 짧은 공정 시간 및 저렴한 공정비용의 장점이 있지만, 대량생산에 어려움이 많기 때문에 이러한 문제를 해결하고자 Garcia 그룹에서는 싱글 팁 형태가 아닌 대면적 가공방식과 바이오 및 생명공학 분야와 관련 된 다양한 연구가 진행 중에 있다.[18-20] 이와 같이 전기화학 나노 산화 패터닝 가공기법은 앞으로 패터닝 가공 분야뿐만 아니라 임프링팅 분야 및 정밀 가공 분야의 개발을 위해 필수적으로 연구되어야 될 부분이다.

1-2 연구목적 및 내용

현재 나노 단위의 가공기술은 빔을 이용한 기술이 주로 사용되고 있으나 이 기술들은 나노 구조물을 가공하는데 여러 공정을 거쳐야 하며 아직까지 일정 부분에서는 가공 한계의 단점이 있다. 따라서 이 같은 한계를 극복하고자 마이크로 단위의 탐침을 이용한 SPM기반 초정밀 가공 기술은 반드시 필요하므로, 본 연구는 일반적인 패턴가공 공정 보다 정밀하고 효율적인 방법으로 나노 구조물을 가공 할 수 있는 기술 개발을 목적으로 SPM을 이용한 전기화학적 산화 패터닝 실험을 수행하고자 하였다.

본 연구에서는 여러 가지 단일 탐침 형태의 패턴 가공 방법 중 전기화학 가공 방식에 펄스를 적용한 PECNP(Pulse electrochemical nano patterning) 방식을 이용해 실리콘웨이퍼 표면상에서 국부적 산화물 패턴을 실시하였다.[21)]

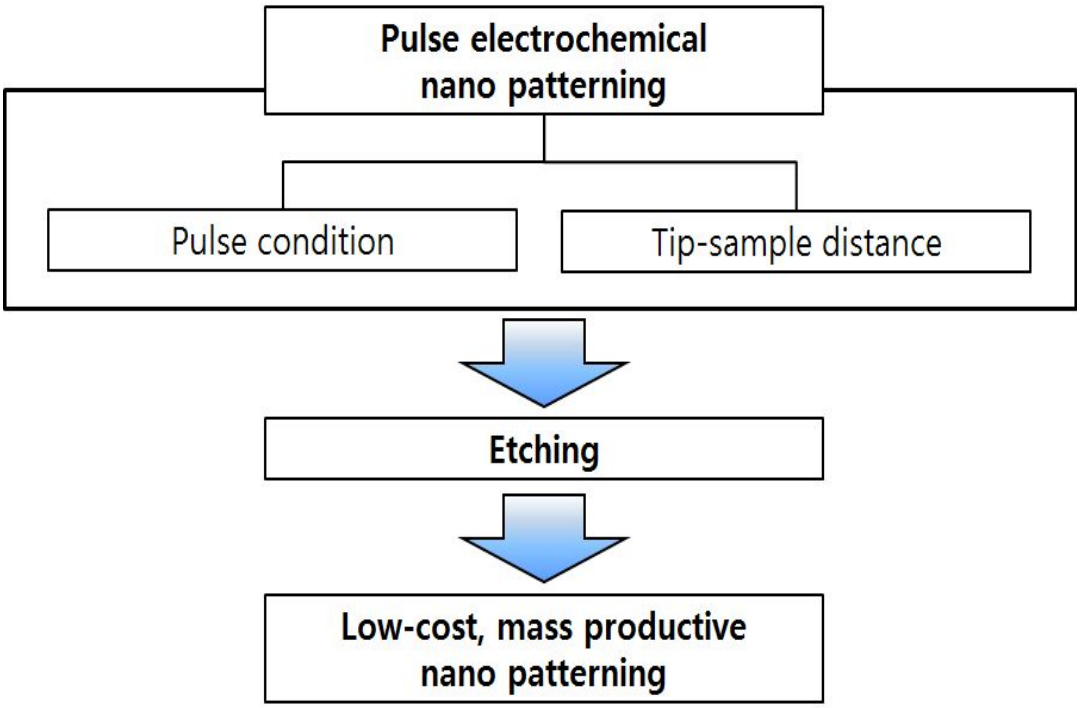

Fig. 2 Research procedures of Pulse electrochemical nano patterning

현재 전기화학적 반응을 이용한 가공 방법은 일반적으로 탐침과 웨이퍼 표면 사이에 연속적인 직류전원(Continuous voltage)을 이용하여 산화물 패턴 가공에 사용되어 왔다. 그러나 연속적인 직류전원이 아닌 단속적인 펄스를 이용했을 경우 과도한 전해용출을 방지하고 정량적인 전원 공급으로 발생되는 전기화학적 반응을 통해 마이크로 나노 단위의 가공이 가능하다.[22] 이를 통해 본 연구에서는 Fig. 2의 연구 수행 절차도와 같이 펄스 조건 및 탐침과 샘플 사이의 간극 변화에 따른 실험을 통해 산화물의 생성변화율을 알아보며 더 나아가 미세면적에서의 다중 패터닝과 3차원 형태의 다층 산화물 패터닝에 관한 실험을 통해 전기화학 나노 패터닝의 다양한 형태의 가공 가능성을 확인 하고자 하였다. 그리고 더 나아가 산화 패턴 가공 결과물에 화학적 처리를 이용한 Top down 방식의 가공을 통해 복합적 나노 패턴 가공에 대하여 연구해 보고자 한다.

제 2 장 실험설계 및 방법

2-1 관련이론

가. 주사 탐침 현미경(Scanning Probe Microscope)

SPM은 마이크로 단위의 미세 탐침을 이용하여 샘플 표면을 측정하는 기기로써 대표적으로 AFM과 STM가 있다. 이 기기들의 원리는 공통적으로 Fig. 3과 같이 미세 탐침을 이용하여 표면을 측정하지만, STM의 경우 최초로 개발된 주사 탐침 현미경으로, 시료와 탐침과의 거리가 매우 근접 되었을 때 시료와 탐침사이에 흐르는 턴넬(tunnel)전류를 이용하여 시료표면 상태를 형상화한다.[6, 7] 그러나 STM은 샘플과 탐침 사이에 전기가 통해야 되기 때문에 측정이 가능한 물질로는 도체나 반도체에 국한되며 측정 시 주위 환경의 영향을 받기 때문에 대기 중의 측정이 불가능하다는 단점이 있다. 그래서 이러한 단점을 극복하고자 나온 것이 AFM이다.

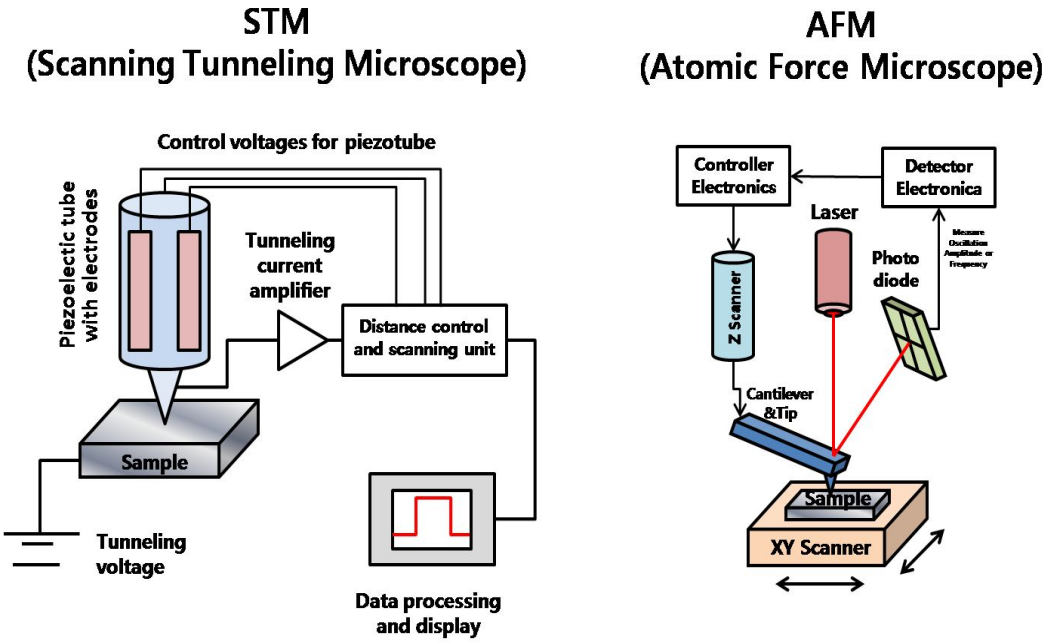

Fig. 3 Schematic of AFM and STM measurement procedure

AFM은 대기 중에서 도체 또는 부도체 시료의 측정이 가능하기 때문에 고분자, 생명공학 및 광학 등 거의 모든 분야에서 사용 할 수 있다.[8] AFM은 탐침 끝단을 샘플 표면에 근접시켜 탐침과 표면사이에 발생되는 인력 또는 척력 등의 여러가지 힘이 작용하여 탐침이 휘어지는 현상이 발생되는데 이때 원자간 힘의 사이에는 Fig. 4와 같이 Lennard - Jones 포텐셜이 발생된다. Lennard - Jones 포텐셜에 관한 공식은 아래와 같다.

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^{6}}$$

여기서 r은 샘플과 탐침 끝단의 두 원자간 거리이며 A, B는 실험적 상수 이다. 팁과 샘플 사이의 거리가 가까워지면 두 끝단 원자간의 힘이 중첩되는 부분에서 파울리의 배타원리에 의해 강한 척력이 압도적으로 작용되는데, 이 힘은 근접영역의 힘으로 시료의 국소적 높낮이에 매우 민감하기 때문에 이를 이용해 AFM은 높이의 변화에 따라 접촉 모드와 비접촉 모드로 나눠진다.

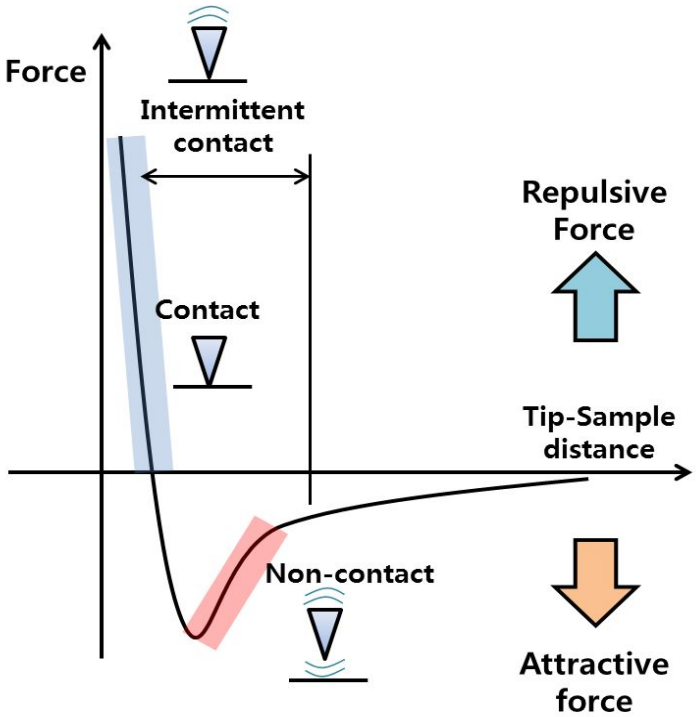

Fig. 4 The graph of Lennard - Jones Potential

접촉 모드(Contact mode)는 탐침 끝단의 원자가 샘플 표면원자에 가까워짐에 따라 척력이 압도적으로 발생되는 근접영역에서의 상태를 말한다. 이 상태에서 탐침에 반사되어 나오는 레이저를 분리된 포토다이오드 검출기로 캔티레버가 편향되는 변화정도를 모니터링 하여 탐침이 시료 표면에 대하여 일정한 편향이 유지되도록 스캐너가 feed back을 실시하는데, 항상 팁과 샘플간의 간격이 Coulomb Force 대역에서 유지가 되도록 한다. 그리고 이때 탐침은 후크의 법칙으로부터

$$F = -kx$$

(F = 힘, K = 스프링상수 , x = 탐침의 편향)가 되고 이 법칙을 이용해 미세 면적을 측정 시 각 지점에서 스캐너의 수직이동 거리를 통해 얻어진 데이터를 이용해 샘플표면의 3차원 영상을 얻는다. 반면에 비 접촉 모드(Non contact mode)는 팁과 샘플사이의 거리가 일정거리 이상이 되면 인력부분의 힘이 더 지배적이게 되고 거리가 점차 멀어짐에 따라 반데르발스의 힘, 전기적 힘, 자기적 힘에 의한 상호작용을 하게 되어 원자간의 인력이 크기가 매우 작아짐에 따라 접촉 모드에서처럼 탐침의 편향을 측정하기가 어렵기 때문에 샘플 표면 위에서 탐침을 진동시켜 공진 점 부근에서의 진폭 또는 주파수의 변화를 측정해 표면을 측정한다.

이러한 원리의 AFM은 현재 IT 분야 및 바이오 분야 등 다양한 곳에서 측정을 목적으로 사용하고 있으며 더 나아가 미세 가공을 목적으로도 사용되고 있다.

나. 메니스커스

AFM을 이용한 전기화학적 나노 산화 패터닝 가공 방법은 전도성이 있는 탐침을 샘플 표면에 근접 시킨 상태에서 전류를 인가하여 가공하는 방식으로 전기화학적 반응이 진행되는 부분에는 Fig. 5(a)와 같이 웨이퍼 표면과 팁 끝단 사이에 메니스커스가 형성 된다. 메니스커스는 전류 인가 시 샘플과 탐침 끝단 사이에서 전류의 통로 역할을 하며 가공 시 전기화학적 반응을 유도하는 매개 물질이 된다. 메니스커스는 안쪽과 바깥쪽이 서로 다른 전기적 유전율을 가지고 있기 때문에 탐침과 웨이퍼 사이에 생성되는 메니스커스는 오목한 형태의 경계선이 안쪽으로 집중되어 효율적인 렌즈와 같이 작용하게 되고 그 결과 산화반응에 포함되는 이온들은 메니스커스 안쪽에 제한된다.[23)]

메니스커스는 Fig. 5 (b)과 같이 탐침이 웨이퍼 표면에 접촉된 된 상태의 접촉 모드에서는 웨이퍼 표면과 팁 사이에는 자연적인 메니스커스가 생성되어 탐침 끝단의 곡률직경, 표면의 친수성 상태, 수증기 압력에 의하여 상태가 결정되지만 비접촉 모드의 경우 Fig. 5 (c)와 같이 탐침과 샘플 표면사이에 메니스커스가 생성된 상태에서 일정거리를 이격시켜 비접촉 상태를 만든다. 메니스커스의 상태는 탐침과 샘플표면 이격 거리 변경에 따라 조절 되며 전류가 인가 될 경우 탐침과 샘플표면 사이에 발생되는 전기장에 의한 메니스커스가 발생된다.

이렇게 접촉 · 비접촉 상태에서 생성되는 메니스커스는 산화반응 시 요구되는 산소음이온을 공급하는 공급처가 되어 전기화학적 반응이 일어날 수 있도록 유도한다.

본 연구에서는 접촉 모드에서의 패턴 가공뿐만 아니라 샘플과 탐침 사이의 거리를 인위적으로 이격시킨 비접촉 모드에서 실험을 실시하였으며, 접촉모드의 경우 샘플 표면에서의 feed back 발생되어 일정한 상태에서 실험이 가능하나 비접촉 모드의 경우에는 진동상태에서 탐침의 feed back이 실시되는 일반적인 비접촉 모드가 아닌 접촉 모드에서 인위적으로 팁과 샘플의 거리를 이격한 것이기 때문에 자체 진동이 없으며 탐침 자체의 feed back이 이루어지지 않는다.

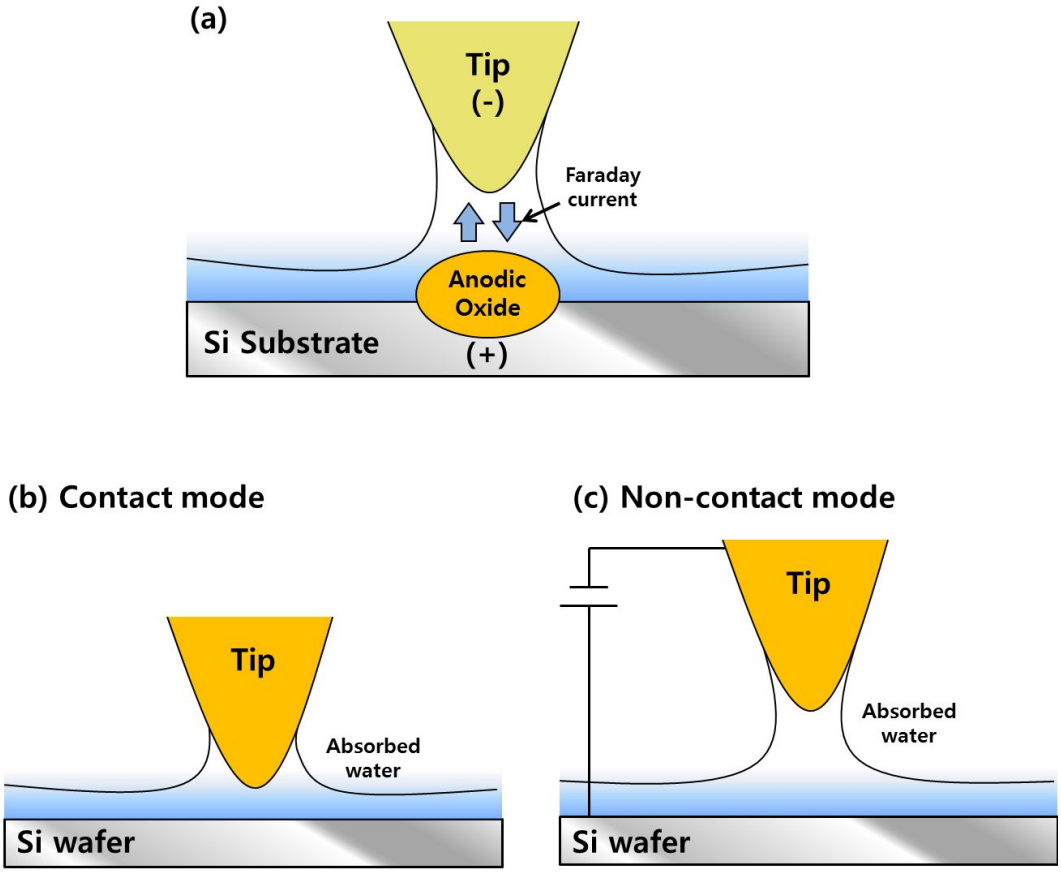

Fig. 5 Schematic diagram of substrate interface between the tip and the Si substrate (a)Electrochemical Lithography, (b)Voluntary Meniscus, (c)the meniscus by applying the electric field

다. 전기 화학적 반응을 이용한 국부 산화

전기화학적 반응을 이용한 가공 방식은 SPM을 이용해 탐침과 샘플간의 미소한 전기화학적 반응에 의하여 국부적 산화막을 생성하는 방법으로 산화막 자체를 하나의 구조물, 즉 나노와이어 또는 나노패턴으로 형성하는 방법이다. 이 방법은 가공 탐침을 제작 시 전도성 물질로 제작하거나, 일반 탐침 표면에 전도성 물질을 코팅 시켜 전류가 통하게 한다. 전기화학 가공 시 전류가 흐르게 된 샘플 표면은 전자의 이동으로 및 샘플과 팁 주위의 중간 매개물과의 반응으로 인해 전기화학적 산화물이 샘플 표면에 생성된다.

가공 시 탐침 끝단과 웨이퍼 표면에서는 메니스커스를 통해 전류가 흐르게 되고 이때 Fig. 6과 같이 전기화학적 반응에 따른 양극 산화가 발생된다. (+)극을 띄고 있는 샘플 표면 부분에서의 반응은 다음과 같다.

$$Si + nH_2O \rightarrow SiO_n + 2nH^+ + 2ne^-$$

실리콘 웨이퍼 표면에서의 반응은 위의 반응식과 같이 산화반응이 발생되어 웨이퍼 표면 주위의 물 분자와 실리콘 웨이퍼가 전자의 이동에 의하여 실리콘 산화물이 생성 되며 수소 가스가 발생된다.

반면에 탐침 끝단에서의 반응은 샘플표면에서의 산화반응과는 반대로 환원반응이 발생되는데 탐침 부근의 물 분자와 탐침과 샘플표면 사이에 생성된 메니스커스를 통한 전자의 이동은 다음과 같다.

$$2nH_2O + 2ne^- \rightarrow nH_2 + 2nOH^-$$

환원반응이 발생되는 탐침 끝단 부근에서는 물 분자가 전자의 이동을 통해 수소 기체와 OH^- 이온이 발생 된다. 이 같이 샘플표면과 탐침 끝단 간극에서는 산화 반응과 환원반응이 발생되어 탐침과 실리콘웨이퍼 표면사이에서의 전자의 이동에 따른 전기화학적 반응이 발생되어 나노 산화 패턴 가공이 되는 것이다.[24)]

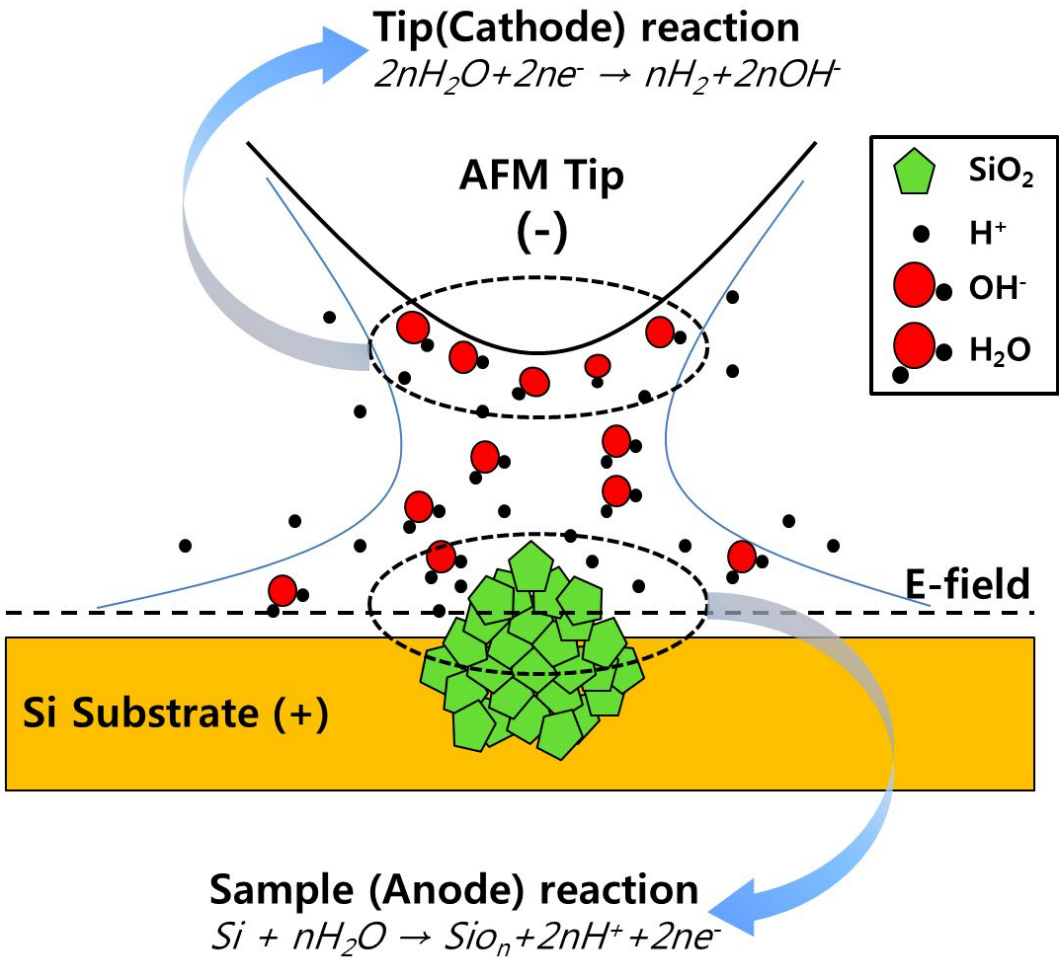

Fig. 6 Schematic diagram of AFM anodization lithography between the tip and the Si substrate

라. 펄스 전기화학 가공

현재 펄스를 응용한 선행 기술 중 하나인 펄스 전기화학 폴리싱(PECP, Pulse Electrochemical Polishing)은 Fig. 7과 같이 ECP(Electrochemical Polishing)의 기본 시스템[25]에서 인가되는 전원을 연속적인 직류전원이 아닌 단속적 펄스를 이용함으로써 전해액 속에서 가공물과 전극표면 사이의 전자의 이동에 의해 발생되는 전기화학적 반응을 이용한 표면가공을 말한다.

일반적인 전기화학적 반응을 이용한 가공의 경우 가공 시 인가되는 전원은 일반적인 직류(DC)전원을 이용하지만 펄스형태의 전원을 이용하여 가공을 할 경우 나노 단위의 미소 면적에서의 초정밀 가공이 가능하다. 펄스는 Fig. 8과 같이 연속적인 형태의 직류 전원이 아닌 on · off 인가시간 변화에 따른 단속적 전원으로써, 펄스를 이용한 가공 시 전기화학적 반응이 발생되는 부분은 과도한 전해용출을 방지하고 정량적인 전원이 공급되어 가공 부분에 전해작용을 일으켜 가공 부분을 국부적으로 제한이 가능하다.

금속표면에 대한 PECP 가공 실험은 가공 전 Fig. 9 (a) 와 같이 미세면적에서 매우 굴곡이 심한 상태였으나 PECP 가공 후 Fig. 9 (b) 와 같이 마이크로 면적에서의 표면 평활도가 매우 향상되었음을 확인 할 수 있었다.[26] PECP 실험 결과 펄스를 이용한 가공법이 마이크로/나노 단위의 초정밀 가공 가능성을 보여주기 때문에 본 연구는 AFM의 마이크로 탐침을 이용해 나노단위의 초정밀 패턴 가공을 실시해 보고자 한다.

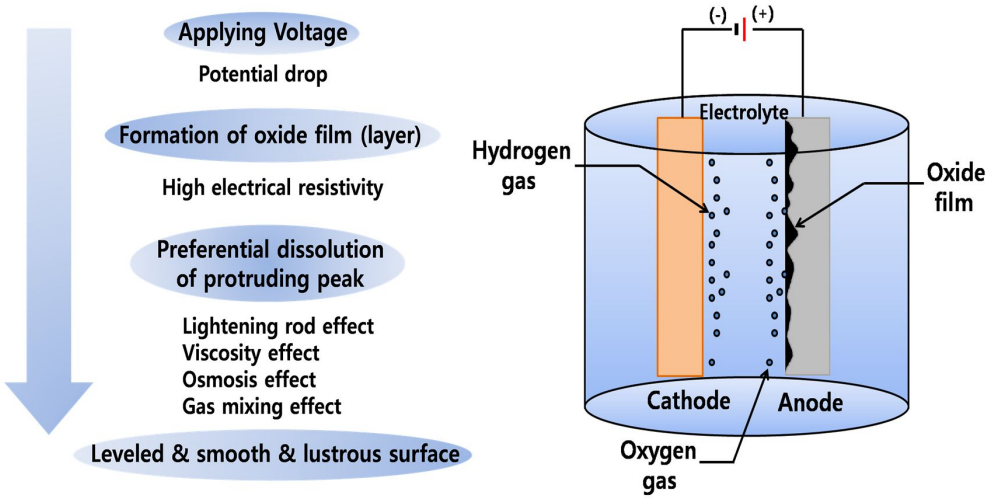

Fig. 7 Electrochemical Poling(ECP)

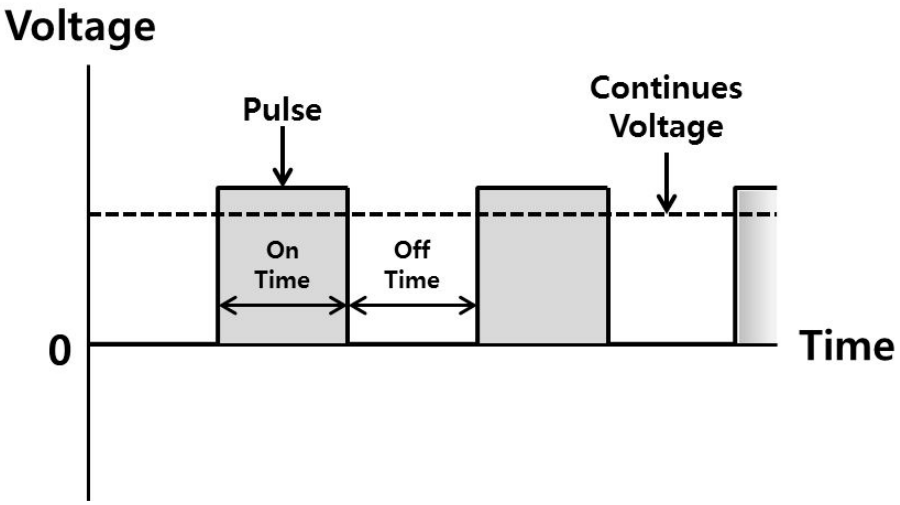

Fig. 8 Graph diagram of continues voltage and pulse shape

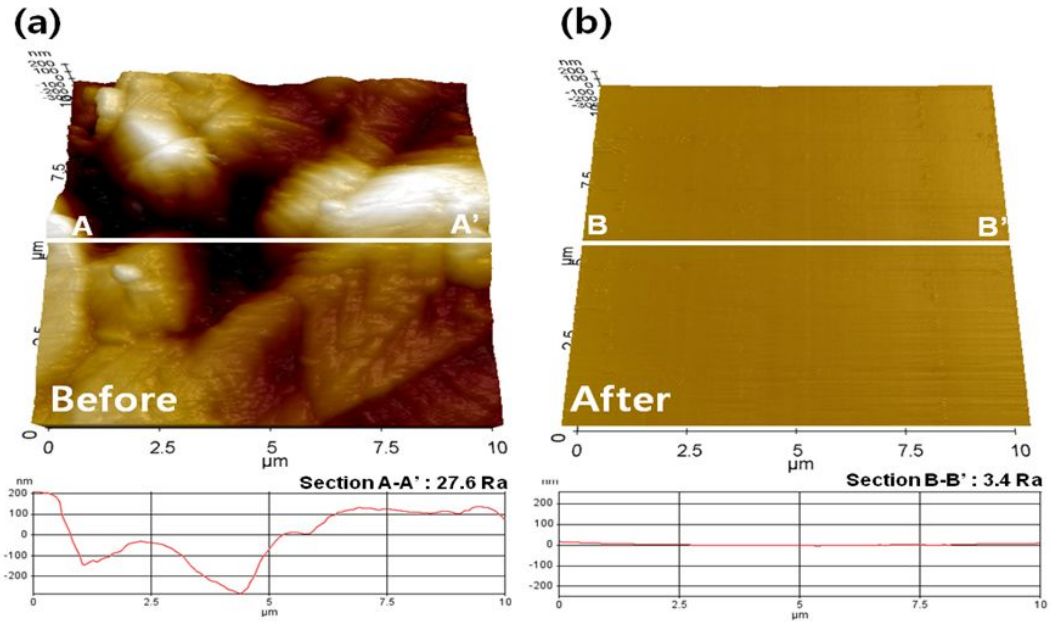

Fig. 9 Sample topography image of metal surface, (a) Pure metal surface of before PECP, (b) Sample surface of after PECP

2-2 실험 장치 설계 및 제작

가. 실험 장비 및 구성

본 실험은 AFM기반의 펄스 전기화학 가공 실험으로써, 기본적인 장치 구성은 Fig. 10과 같이 크게 AFM부분과 펄스 파형 공급부분으로 구성된다. 사용된 AFM은 PSIA사의 XE-100을 사용하였으며, 이 기기는 Photo. 1과 같이 측정기 본체와 컨트롤러 PC로 구성되어 본 실험의 패턴 가공과 미세표면 측정에 사용되었다.

펄스 전원 공급부분에서는 HP사의 8116A (50MHz, 16V p-p)펄스 전원 공급기(Photo. 2)와 펄스 인가 시 파형 측정 및 인가 유무상태를 파악하기 위해 DSO1024A (Agilent Technologies, 200MHz, 2GSa/s)오실로스코프(Photo. 3)를 펄스 파형 공급라인에 추가적으로 설치하여 인가 상태를 확인하였다.

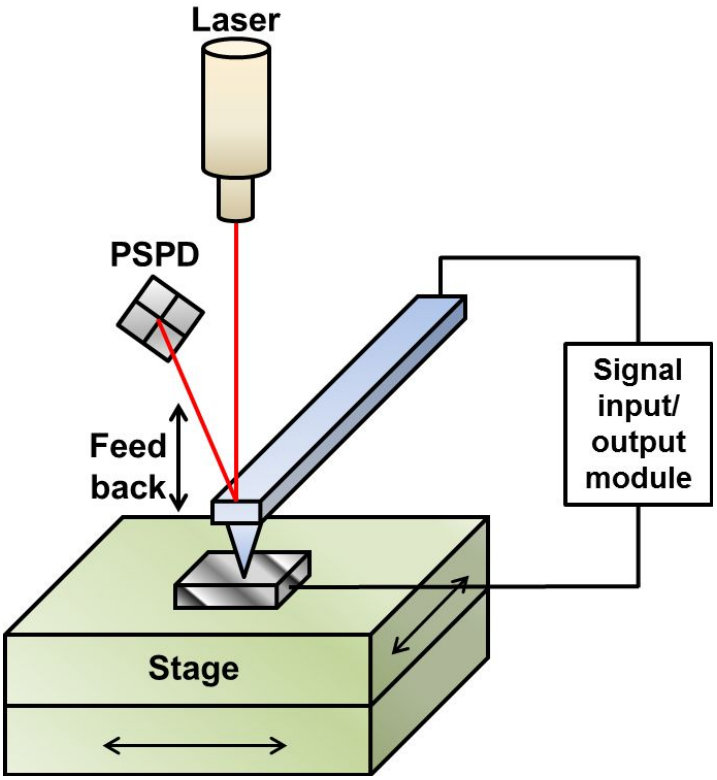

Fig. 10 Experimental diagram of the PECNP

Photo. 1 Atomic force microscope (XE-100, PSIA)

Photo. 2 Pulse generator (hp 8116A)

Table 1 Pulse generator (hp 8116A)

Specifications	50Ω load, 0 ° to 55 °C
Functions	Sine, triangle, ramp, square, pulse, harversine
Frequency	1m Hz to 50MHz
Pulse width	10ns to 999ms
Sensitivity	500 mV p-p
Max input voltage	±20V
Size	212.3mm W × 89mm H × 450mm D

Photo. 3 Oscilloscope (DSO1024A)

Table 2 Oscilloscope (DSO1024A)

Bandwidth	200 MHz
Channel	4 Analogue
Sampling speed	2 GSa/s
Memory	20 kpts

패턴 가공 시 탐침과 샘플 사이에 직접적으로 펄스를 인가하기 위해 Photo. 4와 같이 외부 연결 단자(External connection toolkit)를 장착하였다. 이 장치는 외부에서 공급되는 펄스를 탐침과 샘플 표면에 직접적으로 흐르게 하는 장치로써, AFM외부에서 공급되는 다양한 형태의 펄스는 고전압 리소그래피 프레임 모듈(HV lithography frame module)을 통해 탐침을 장착하는 헤드 부분의 헤드모듈(Head module)과 샘플 장착 부분의 비전도성 샘플 모듈(Insulated sample module)을 통해 펄스가 공급된다.

패턴 가공을 위한 공구인 마이크로 탐침은 도전성이 부여된 NSC18 Ti-Pt 코팅 켄틸레버(Mikromasch, 3.5N/m, 75kHz)를 사용하였으며(Photo. 5), 패턴 가공 후 결과물 측정을 위해 NSC-36 켄틸레버(Mikro masch, n-type silicon)를 사용하였다(Photo. 6).

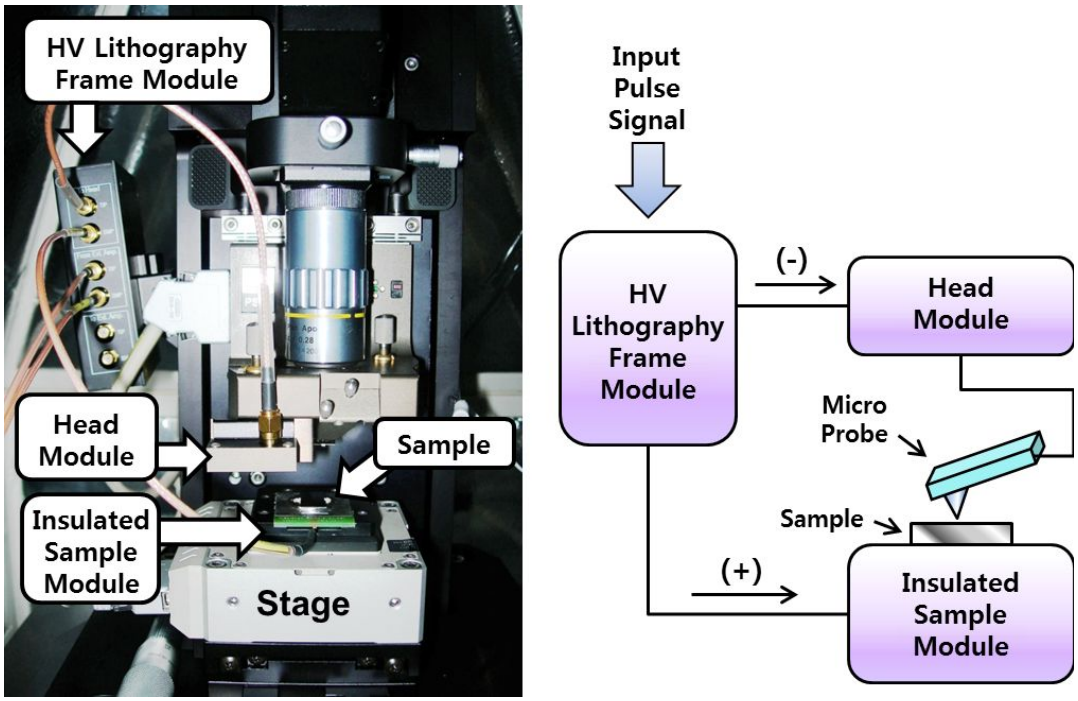

Photo. 4 Electrical connecting apparatuses in AFM modification cell

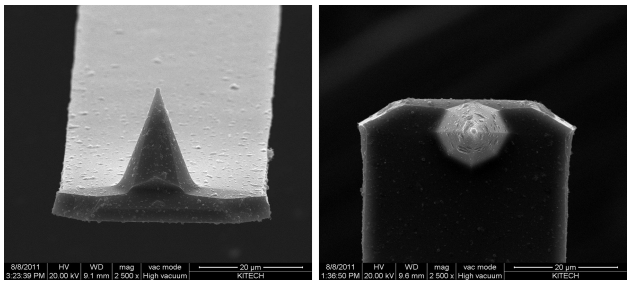

Photo. 5 NSC18 Ti-Pt coated cantilever

Table 3 NSC18 Ti-Pt coated cantilever

Full tip cone angle*	30°
Resulting tip curvature radius	<40.0 nm
Total tip height	15~20 ㎛
Resonant frequency	75kHz
Force constant	3.5N/m

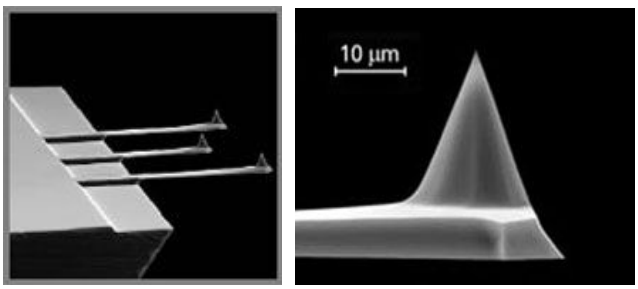

Photo. 6 NSC36 Measurement cantilever

Table 4 NSC36 Measurement cantilever

Typical probe tip radius of uncoated tip	10 nm
Full tip cone angle*	40°
Tip aspect ratio	more than 3:1
Total tip height	20~25 ㎛
Probe material	n-type silicon

2-3 실험 방법

가. 샘플 제작 과정

본 실험에서 사용되는 실리콘 웨이퍼는 1~10Ω · cm의 (100) p-type Si wafer (Prime grade)를 사용하였으며, 2cm×1cm의 크기로 커팅 된 샘플을 사용하였다. 패턴 공정에서 웨이퍼 표면 상태는 공정에 절대적인 영향을 미치기 때문에, 가공 전 세척 과정이 반드시 필요하다. 웨이퍼 표면의 오염은 금속과의 기계적 접촉에 의한 고상(Solid phase)오염 및 금속불순물로 오염된 액체와의 접촉으로 발생되는 액상 (Liquid phase)오염으로 이 오염물들은 실리콘 표면에 영향을 주기 때문에 패턴 가공 전에 Fig. 11과 같이 반도체 세정 공정중의 하나인 RCA세정 방법을 근간으로 세척 공정을 실시하였다. [27-29]

1차 세척은 미립자 및 금속 물질들을 제거하기 위하여 Piranha cleaning 공정을 실시하였다. Piranha cleaning은 웨이퍼 표면에 친수성질을 띄는 산화막이 발생되어 Photo. 7 (a) 와 같이 다른 용액과의 젖음성이 향상된다.[30] Piranha cleaning에 사용된 세척 용액은 H_2SO_4(98%)와 H_2O_2(30%)를 1:0.9 비율로 혼합해 만든 수용액을 사용하였으며, 1시간 동안 실리콘 웨이퍼 샘플을 이 수용액에 침지 시켰다. 1차 세척(Piranha cleaning) 후 표면에 잔류하는 수용액 및 금속 물질을 효율적으로 제거하기 위하여 초순수용액(Human RO 180 초순수 제조기, 5MΩ•cm)에 침지시킨 상태에서 초음파 세척기(KODO NXPC-2010, 200W, 40kHz)를 이용한 초음파 세척을 3분 동안 실시하였다.

2차 세척은 표면에 잔류하고 있는 유기물들을 제거하기 위해 아세톤을 이용한 세척을 실시했다. 아세톤 세척 시 초음파 세척기에서 3분 동안 실시했으며, 아세톤 세척 후 표면 오염 물질 및 잔류 용액을 제거하기 위해 초 순수 세척과정을 3분 동안 실시했다.[31]

이후 마지막 3차 세척 공정으로 웨이퍼 표면에 생성된 화학 산화물 및 산화물 내에 포함된 금속오염물을 효과적으로 제거하기 위하여 10%의 DHF(Diluted hydrofluoric)용액에 1분30초 동안 침지시킨 후 약 1분 동안 초순수를 표면에 흐르게 하였다. 이 후 다시 초음파를 이용한 순수세척(3분)을 실시했으며, 세척공정 후 표면에 남아있는 수분 제거를 위해 데시게이터 내부에서 1시간동안 자연건조를 실시하였다. 이 같이 DHF 세척 후 샘플은 표면의 산소 원자가 수소 원자로 치환

(H-termination)되어 탐침과 샘플 사이에 생성되는 메니스커스의 양이 줄어드는 발수 상태로 변하게 된다(Photo. 7 (b)).[32]

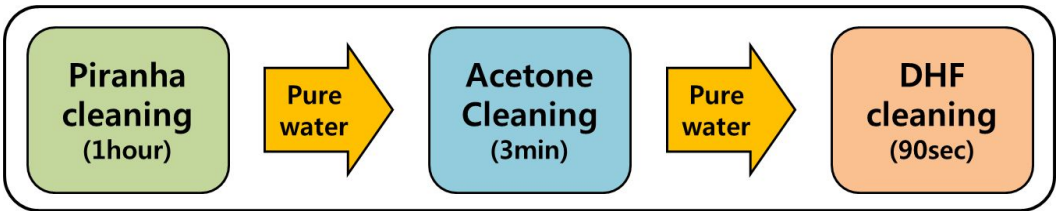

Fig. 11 RCA cleaning process

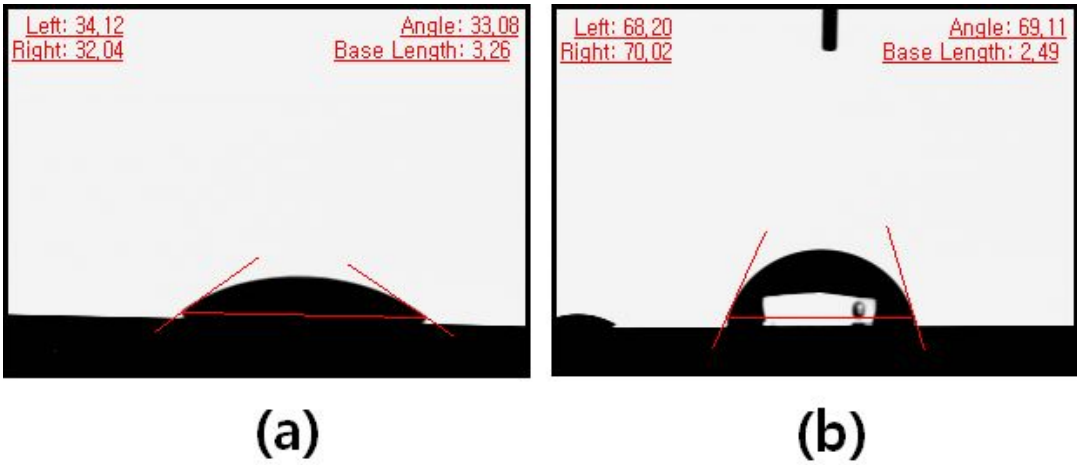

Photo. 7 Contact angle photograph of silicon surface after (a)Piranha cleaning, (b)DHF cleaning

나. 샘플표면 가공부분 마킹

본 실험은 나노 단위의 미세가공 기법으로, 마이크로 탐침의 끝단에서 가공되는 산화 패턴 결과물들은 매우 작은 나노단위의 구조물이기 때문에 결과물 측정에 많은 어려움이 있다. 이런 문제를 해결하고자 본 실험에서는 Fig. 12와 같이 세척공정 전에 탐침 끝단이 PCD (Poly crystal line diamond)로 제작 된 미세 공구를 이용한 기계적 가공을 통하여 직사각형 형태의 패턴을 실리콘 웨이퍼 표면에 가공하였다. [33)]

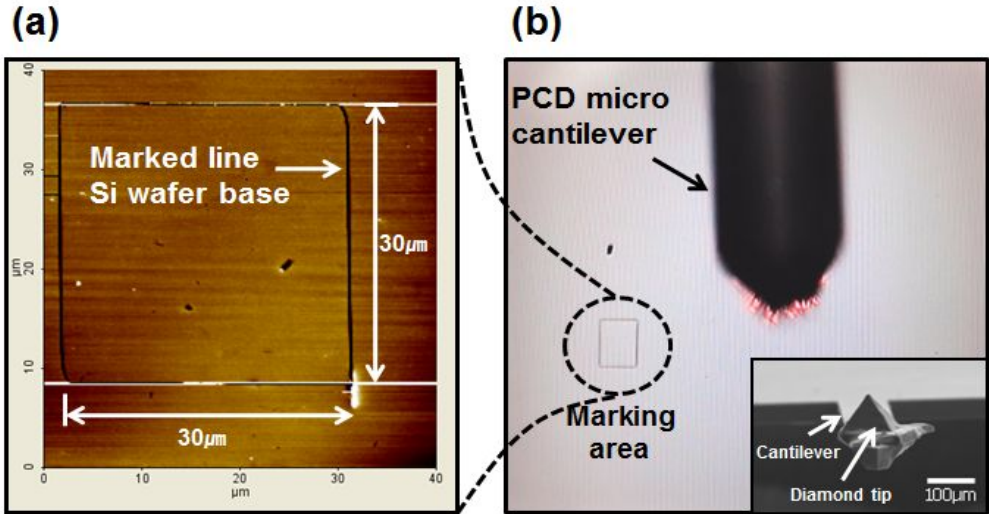

Fig. 12 Preparation of micro patterning area with mechanical micro scale marking by lab made PCD tool (a) AFM scan image, (b) CCD image of marked area.

다. 펄스 전기화학 나노 패터닝 실험 방법

샘플 제작 및 세척과정과 마킹 공정 후의 샘플은 AFM 전용 샘플 베이스에 부착하였다. 샘플 부착 시 부도체인 실리콘 웨이퍼 표면에 펄스가 인가 될 수 있도록 실버페이스트를 이용하여 부착하였다.

웨이퍼가 부착 된 샘플 베이스를 AFM 내부의 스테이지에 장착한 후 PCD공구로 마킹을 공정을 실시했던 부분을 표면 측정하여 가공 위치 표면의 이물질 확인 및 표면 상태를 파악하여 가공 가능 유무를 판단하였으며, 가공 표면 상태 확인 후 탐침과 웨이퍼 사이의 메니스커스 생성을 위해 AFM 내부의 습도를 약 70~75%로 유지하였다. 일정 습도가 유지 된 상태에서 탐침을 가공 위치에서 고정된 상태로 AFM 외부에서 펄스 인가하여 가공을 실시하였다. 실험 종료 후 측정용 탐침으로 가공 표면을 확인 하였다.

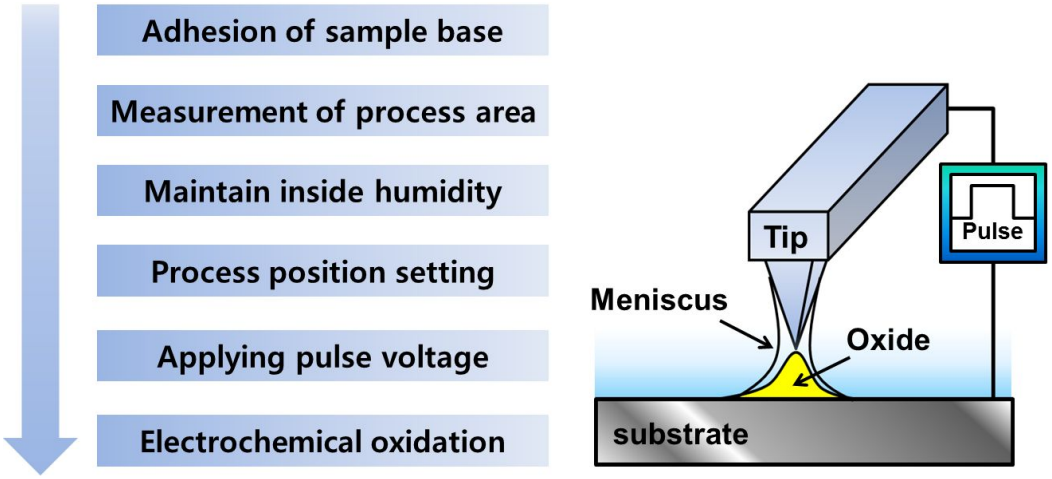

Fig. 13 Pulse electrochemical nano patterning (PECNP)

제 3 장 PECNP 가공 조건 변화에 따른 가공 특성

3-1 펄스 조건변화에 따른 PECNP 가공 실험

일반적인 SPM기반의 전기화학적 반응을 이용한 산화 패턴 가공 방식은 주로 직류연속전압의 변화에 따른 가공 산화물 변화에 관한 연구가 대체적으로 실시되어 왔다. 인가되는 펄스의 조건 변화에 따른 실험은 인가되는 펄스의 on · off 시간을 조절하여 가공을 실시하였다. 가공 시 탐침은 웨이퍼 표면에서 각각 0.2 ㎛와 0.1 ㎛로 이격시킨 상태에서 실시하였다. 가공 시 펄스 인가 시간은 2㎲, 50㎲, 100 ㎲, 190㎲ 에서 실시하였으며, 모든 실험의 가공 시간은 3분으로 동일했다.

펄스 조건변화에 따른 PECNP 실험결과 각 가공 부분에서 산화구조물을 확인 할 수 있었다. Fig. 13은 간극 거리 0.2 ㎛에서의 실험 결과로써, 펄스 인가시간이 2 ㎲에서 190 ㎲로 증가됨에 따라 산화물들의 높이가 최소 0.65 nm에서 최대5.4 nm까지 성장 하였으며, 폭의 경우 최소 100 nm에서 187 nm로 증가되었음을 확인 할 수 있었다. 간극 거리 0.1 ㎛ 상태에서의 결과는 Fig. 14로써, 산화물들의 높이는 인가시간이 증가함에 따라, 최소 0.34 nm에서 최대 1.16 nm까지 성장 하였으며, 폭의 경우 최소 170 nm에서 최대 201 nm 까지 성장했음을 확인 할 수 있었다. 펄스 조건변화에 따른 PECNP 가공 실험결과는 일반적인 직류 전류를 사용했던 Garcia 그룹의 전기화학 패턴 결과와 비슷하게 인가시간이 증가함에 따라 산화구조물의 크기 또한 증가하는 비슷한 경향을 보였으나,[34] Table 5와 Table 6의 데이터에 따르면 인가 시간이 증가됨에 따라 높이, 폭 모두 성장하였으나, 0.2 ㎛ 조건에서의 산화물 높이가 730% 성장했음에 비해 폭의 경우 87%의 성장률을 보였음을 확인 할 수 있었다. 0.1 ㎛ 조건에서의 결과 또한 마찬가지로 높이의 성장률이 241%인데 반해 폭은 18%의 성장률 차이를 보이고 있음을 확인 할 수 있었다. 이 결과 펄스전원이 전류의 과도한 용출을 제어한다는 이론과 같이 산화구조물의 폭의 성장률은 소폭 증가함에 비해 높이의 성장률이 크게 증가하는 결과를 보여줌으로써, 웨이퍼 표면에서의 펄스 가공이 가공 면적분포 제어에 영향을 준다는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 14 AFM topography image of electrochemical oxidation using various ultra-short pulses (8 V, 5 kHz, Tip - Sample distance : 0.2 ㎛)

Table 5 Electrochemical oxide growth for various pulse duration (Tip - Sample distance : 0.2 ㎛)

Pulse time (㎲)	2	50	100	190
Height (nm)	0.65	0.88	2.1	5.4
Width (nm)	100	137	165	187

Fig. 15 AFM topography image of electrochemical oxidation using various ultra-short pulses (8 V, 5 kHz, Tip - Sample distance : 0.1 ㎛)

Table 6 Electrochemical oxide growth for various pulse duration (Tip - Sample distance : 0.1 ㎛)

Pulse time (㎲)	2	50	100	190
Height (nm)	0.34	0.39	1.2	1.16
Width (nm)	170	183	199	201

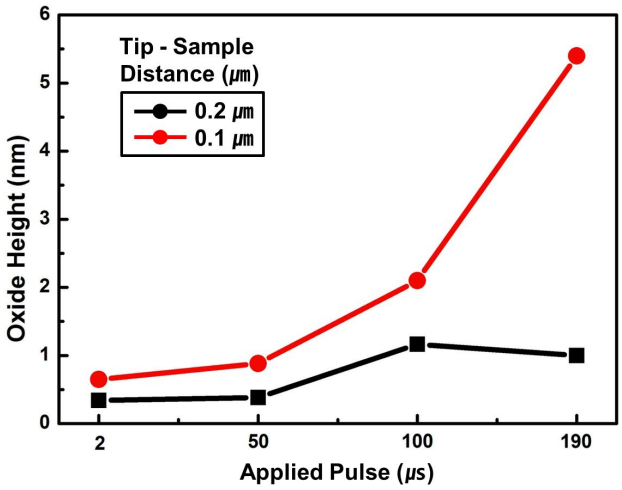

Fig. 16 Variation in oxide height according to pulse durations

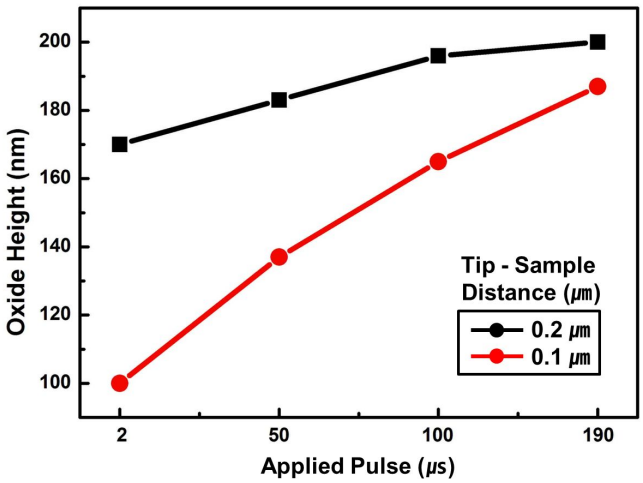

Fig. 17 Variation in oxide width according to pulse durations

3-2 간극 변화에 따른 PECNP 가공 실험

간극 변화에 따른 실험에서는 1차 표면측정 후 표면 데이터가 로딩 된 상태에서 탐침과 샘플 표면의 거리를 인위적으로 이격시킨 상태로 수행되었다. 일반적인 비접촉 모드 상태는 탑침과 샘플표면 사이에 매니스커스가 발생되기 어렵기 때문에 가공 전 탐침과 샘플 사이에 자발적 매니스커스 생성을 유도하기위하여 접촉상태로 30초 이상 대기상태 유지 후 탐침을 이격시켰다. 가공 시 간극은 10nm, 50nm, 100nm, 200nm으로 설정 되었으며 가공 후 탐침은 샘플표면에서 4.5㎛ 이격시킨 상태에서 1㎛/s의 속도로 이동 하였다. 탐침의 샘플접촉 및 이격 속도는 0.5㎛/s로 수행 되었으며, 패턴 가공시 펄스 조건은 8 V, 5 kHz 조건에서 인가시간 190 ㎲, 100 ㎲ 두 조건에서 3분 동안 펄스를 인가하였다.

간극 변화에 따른 PECNP 가공 실험결과, 190 ㎲의 펄스조건에서 간극거리가 증가함에 따라 산화물의 높이가 최소 0.42 nm에서 최대 5.4 nm로 증가 하였다. 그러나 산화구조물의 폭은 간극거리 증가함에 따라 219 nm에서 187nm로 줄어드는 결과를 확인 할 수 있었으며, 100 ㎲ 펄스조건에서도 마찬가지로 간극거리가 증가함에 따라 산화물의 높이가 최소 0.35 nm에서 최대 2.1 nm로 증가 하였으나, 폭의 경우 190 ㎲ 와 비슷하게 산화물의 폭이 207 nm에서 165nm로 감소하였음을 확인 할 수 있었다. 이 결과는 산화물 성장 변화는 탐침과 샘플사이의 거리 및 인가전압 등의 매개변수에 따라 산화물의 크기 또한 증가한다는 결과와 비슷하게 산화물의 높이가 증가되는 경향을 보였으나 산화물의 폭의 경우 감소되는 성향을 보였다.[35, 36] 이는 일반적인 직류 전원인 아닌 단속적인 펄스 전원사용과 탐침과 샘플 사이의 거리를 매개변수로 사용함으로써 펄스 전원과 간극거리가 산화물 성장에 영향을 준다는 것을 확인 할 수 있었다.

펄스 조건 변화 및 간극 변화에 따른 실험결과 Fig. 22와 같이 산화물의 성장변화를 알 수 있었다. 이 결과 펄스 조건에 따른 산화물은 폭에 비해 높이에서 큰 성장률을 보였으며, 간극의 경우 산화물 폭이 소폭 감소하고 높이가 증가됨에 따라, 펄스의 영향으로 전기적 영향이 미치는 부분에 과도한 전해용출을 방지함으로써 산화물 폭의 성장률이 낮음을 확인 할 수 있었다.

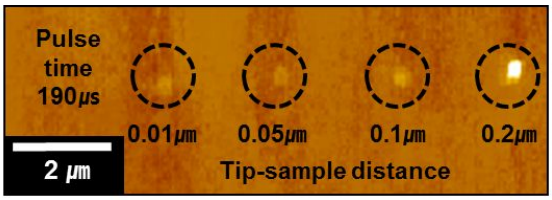

Fig. 18 AFM topography image of electrochemical oxidation using various Tip - Sample distance (8 V, 5 kHz, pulse duration : 190 μs)

Table 7 Electrochemical oxide growth for various Tip - Sample distance (pulse duration : 190 μs)

Tip - Sample distance	10 nm	50 nm	100 nm	200nm
Height (nm)	0.42	0.43	1	5.4
Width (nm)	219	202	200	187

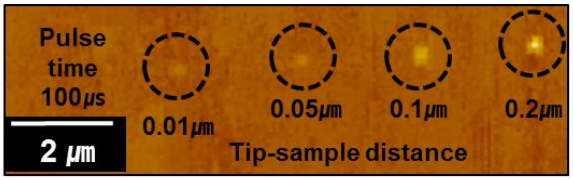

Fig. 19 AFM topography image of electrochemical oxidation using various Tip - Sample distance (8 V, 5 kHz, pulse duration : 100 μs)

Table 8 Electrochemical oxide growth for various Tip - Sample distance (pulse duration : 100 μs)

Tip - Sample distance	10 nm	50 nm	100 nm	200nm
Height (nm)	0.35	0.47	1.16	2.1
Width (nm)	207	197	196	165

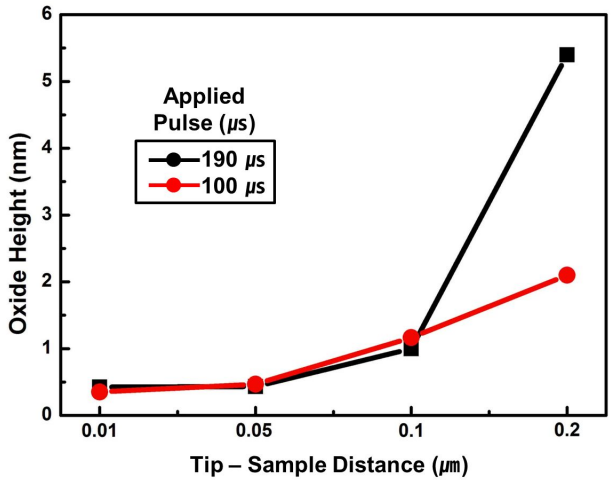

Fig. 20 Variation in oxide height according to tip-sample distance

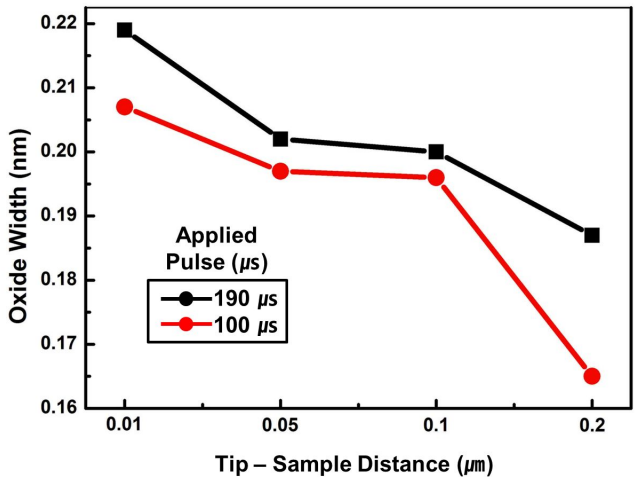

Fig. 21 Variation in oxide width according to tip-sample distance

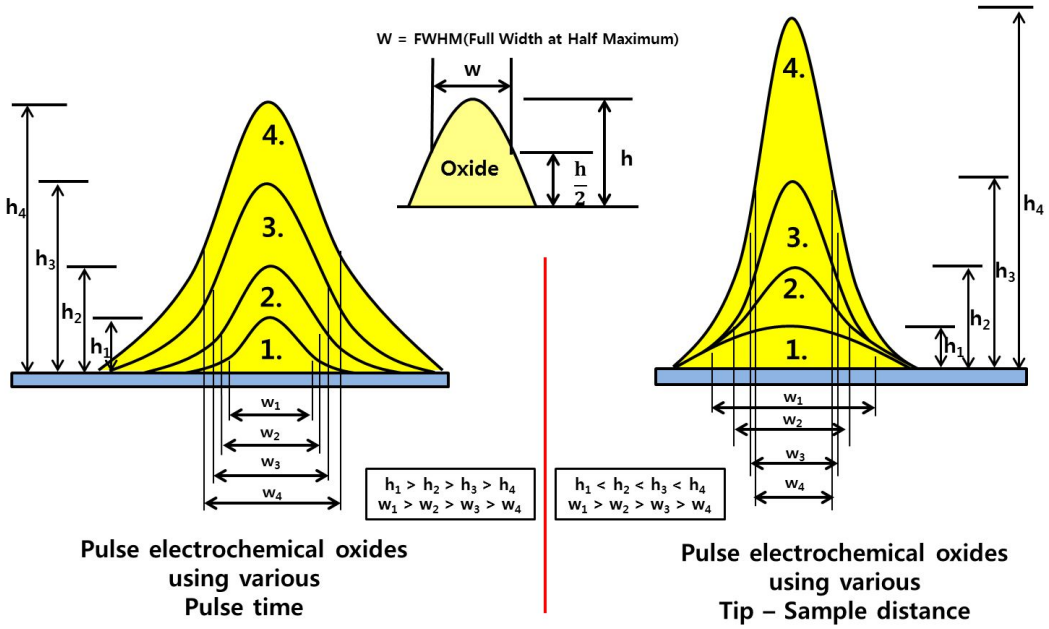

Fig. 22 Analysis of pulse electrochemical oxidation using various conditions

제 4 장 PECNP 가공을 이용한 미세 산화물 패터닝

4-1 미세면적에서의 다중 산화물 패턴 가공

본 실험은 펄스를 이용한 PECNP 가공이 미세 면적에서의 정밀 패터닝 가능성을 알아보기 위한 실험으로, 실험 시 산화물 생성이 용이 하도록 실험 시 AFM 내부 습도를 75%로 유지한 상태에서 실시하였다. 일정 습도를 유지한 상태에서 탐침을 웨이퍼 표면에 접촉모드 상태로 외부의 펄스 전원 공급기를 통해 8V, 500Hz, 190ms(Duty factor 95%)의 펄스를 각각의 가공 위치에 30초 동안 인가하였다. 실험 시 탐침은 각각의 가공부분에 0.1㎛의 간격으로 점 형태의 산화물 패턴 가공을 실시하였으며. 본 실험은 1㎛×0.4㎛ 정도의 미세 면적에서 가공을 실시하였다.

미세면적에서의 다중 산화물 패턴가공 실험결과 Fig. 22와 같이 패턴 구조물이 웨이퍼 표면에 생성되었음을 확인 할 수 있었다. 생성 된 산화물 패턴은 높이가 거의 3nm로 동일하였으며 전체적인 가공 길이는 계획 했던 바와 유사하게 1.13㎛임을 확인 할 수 있었다. 측정 된 패턴사이의 간격은 0.1㎛로 동일하였으며. 생성된 산화물 패턴의 상단부분은 독립적인 패턴형태로 확인 되었으나 하단부분은 중복 산화로 인해 전체적으로 하나의 선 형태가 되었음을 확인 할 수 있었다. 이 결과를 통해 PECNP를 이용한 다중 산화물 패턴 가공이 미세면적에서의 초정밀 가공 가능성을 확인 할 수 있었다.

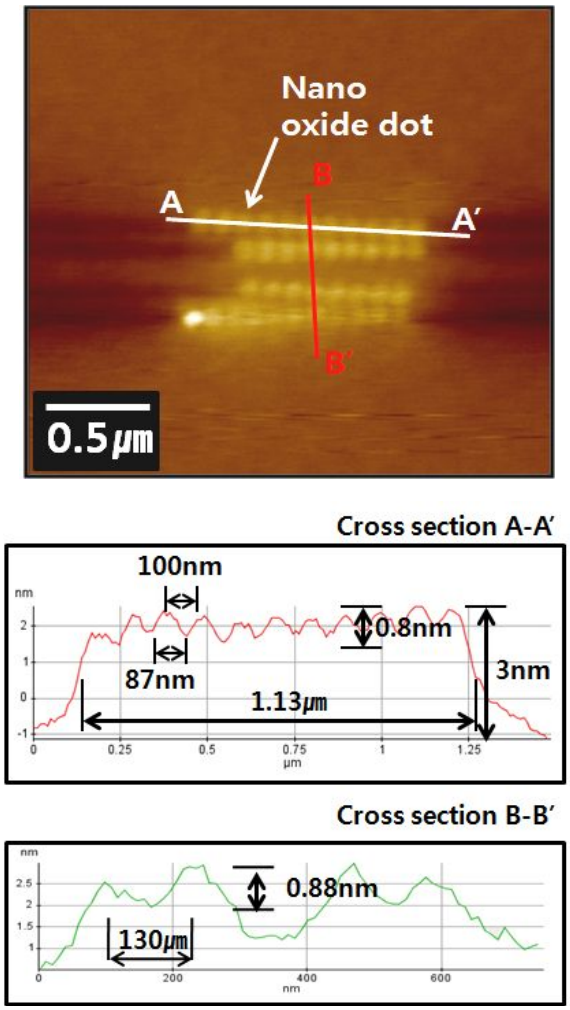

Fig. 23 AFM images of electrochemical oxidation using various pulses replication patterning oxides image

4-2 미세면적에서의 다층 산화물 패턴 가공

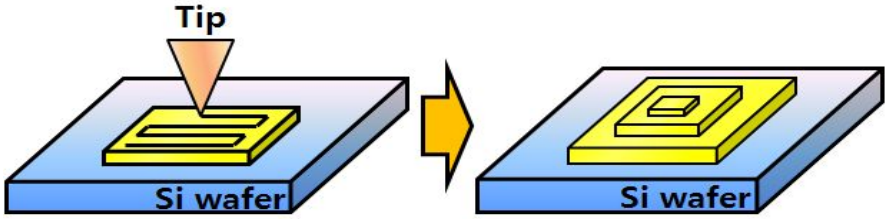

Fig. 24 Diagram of multi-layer patterning procedure

미세면적에서의 다층 산화물 패턴가공 실험은 실리콘 웨이퍼 표면에 다층구조의 복잡한 패턴으로 구성되어져 있는 반도체 Packaging 가공과 비슷하게 PECNP를 이용하여 다층현태의 구조물생성 가능성을 알아보고자 하였다. 실험 시 산화물 생성이 용이 하도록 실험 시 AFM 내부 습도를 70%로 유지한 상태에서 실시하였다. 일정 습도를 유지한 상태에서 탐침을 웨이퍼 표면에 접촉 시킨 상태로 외부의 펄스 전원 공급기를 통해 8V, 50Hz, 10ms(Duty factor 50%)의 펄스를 팁과 웨이퍼 사이에 인가하였다. 실험 시 탐침은 각각의 가공 층에 동일하게 초당 1Hz의 속도의 상태에서 256픽셀로 가공을 실시하였으며, 1차적으로 6㎛×6㎛의 면적의 패터닝 실시 후 동일 조건 하에서 4㎛×4㎛의 2차 가공을 실시, 마지막으로 2㎛×2㎛ 크기의 패턴을 동일 조건상에서 가공을 실시하여 피라미드 형태의 산화물 가공을 웨이퍼 표면에 실시하였다.

미세면적에서의 다층 구조의 산화물 가공 결과 그림 3.과 같이 3개의 산화층을 발견 할 수 있었다. 각 층의 산화물들은 측정결과 가공을 실시했던 면적과 비슷하게 최하층의 경우 6.75㎛×6.75㎛ 면적과 1.72nm 높이를 가지는 산화물 층이 생성 되었고 두 번째 층의 경우 4.26㎛×4.26㎛ 면적과 1.28nm 높이를 가지는 산화물 층을 확인 할 수 있었다. 하지만 최상층의 경우 가공 했던 면적과 근사하게 2.06㎛×2.06㎛ 면적을 확인 할 수 있었지만 산화물들의 높이가 불규칙적인 상태를 확인 할 수 있었다. 이를 통해 산화층의 면적은 가공을 실시 한데로 구현이 됐지만 최상층의 산화물은 가공 시 산화물이 이미 생성 된 부분에 중복가공이 발생되어 일정하지 않은 높이의 산화물 층이 생성되었음을 알 수 있었다.

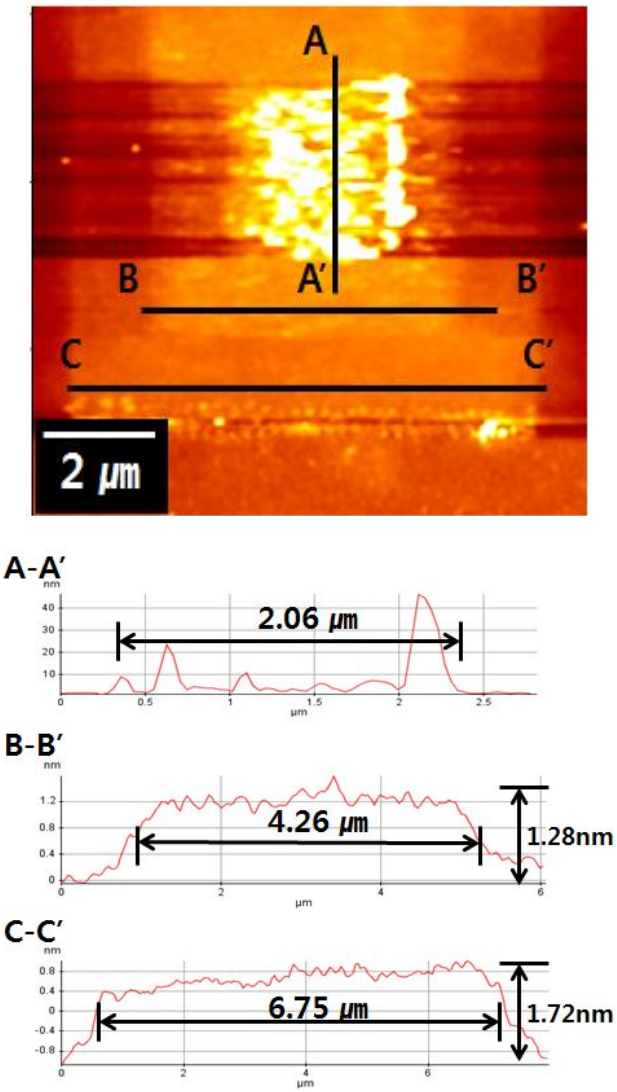

Fig. 25 AFM images of electrochemical oxidation using various pulses multi-layer oxides image

제 5 장 화학적 반응을 이용한 미세 패터닝

5-1 화학적 식각 가공 원리

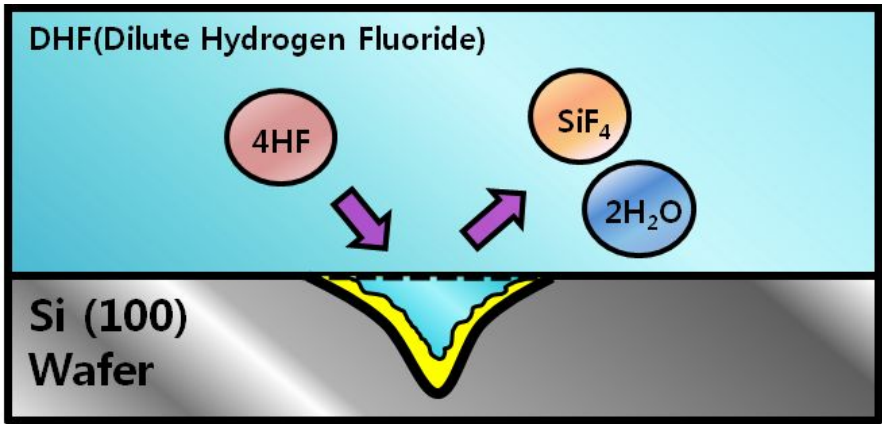

Fig. 26 Principle of DHF etching process

최근 전기화학적 가공물에 화학적 원리를 이용한 가공 프로세스가 개발 중에 있는데, 대표적으로 실리콘 표면에 생성 된 산화물을 특수한 용액에 침지 시켜 산화물이 식각되는 반응을 이용한 식각공정이 여러 곳에서 연구 중에 있다. 본 연구에서는 표면개질을 통해 화학적 상태가 변경된 가공물 표면에 펄스를 이용한 PECNP 가공 산화물을 생성하여 아래와 같은 화학적 반응을 통해 산화물 제거를 통한 다중 나노가공 프로세스를 개발함으로써 기존의 마이크로/나노 패터닝 방법보다 세밀한 가공을 하고자 한다.[37-40]

$$SiO_n + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_nO$$

5-2 화학적 식각을 이용한 미세 패턴 가공

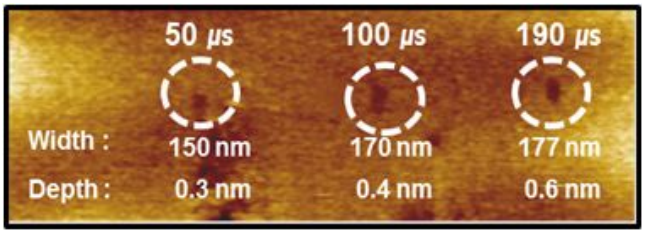

Fig. 27 AFM images of the microgrooves obtained by DHF dipping

본 화학적 식각을 이용한 가공은 10%의 DHF(Diluted Hydrofluoric)용액에서 10분 동안 침지시켰다. 침지 후 샘플은 초순수를 웨이퍼 표면에 흐르게 하여 표면에 잔류하는 DHF용액을 1차적으로 제거 한 후 초음파 세척기를 이용해 초 순수에 침지시킨 상태에서 3분 동안 세척을 실시하였다. 세정 후 데시게이터에서 일정 시간동안 건조시킨 샘플을 AFM을 이용하여 표면을 측정을 실시하였다. 측정 결과 산화물과 식각용액 사이의 화학 반응으로 웨이퍼 표면에 가공 된 산화물뿐만 아니라 내부에 존재하고 있는 산화물 또한 식각되었음을 확인 할 수 있었다. 화학적 식각을 이용한 미세 패턴가공 실험 결과 Fig. 27 과 같이 가공 산화물의 높이가 높을수록 식각 된 부분의 깊이와 직경 또한 변한다는 것을 파악할 수가 있었다. 식각 된 부분은 가공 된 산화물과 마찬가지로 1nm 이하의 높이에 비해 0.1㎛ 이하의 직경으로 높이에 비해 직경이 넓었듯이 식각 된 부분 또한 깊이에 비해 식각 부분의 직경이 넓은 것을 확인 할 수가 있었다. 이를 통해 펄스를 이용한 전기화학적 산화 가공 시 가공 부분의 웨이퍼 내부 또한 일정 부분 전기화학적 반응으로 산화가 발생되었음을 확인 할 수 있었고 식각 된 부분은 생성 산화물에 일정 비율로 내부에 확산되어있음을 알 수 있었다. 이 실험을 통하여 1차적인 전기화학적 반응을 통한 산화물 패턴을 가공 후 화학적 식각을 통한 2차적인 가공을 통하여 Top down 방식과 Bottom up 방식의 패턴 가공을 본 실험을 통하여 복합적으로 구현할 수 있었다. 뿐만 아니라 이 실험을 통해 Fig. 28과 같이 전기화학적 가공 시 발생되는 실리콘 내·외부의 산화물의 크기를 파악 할 수 있었다.

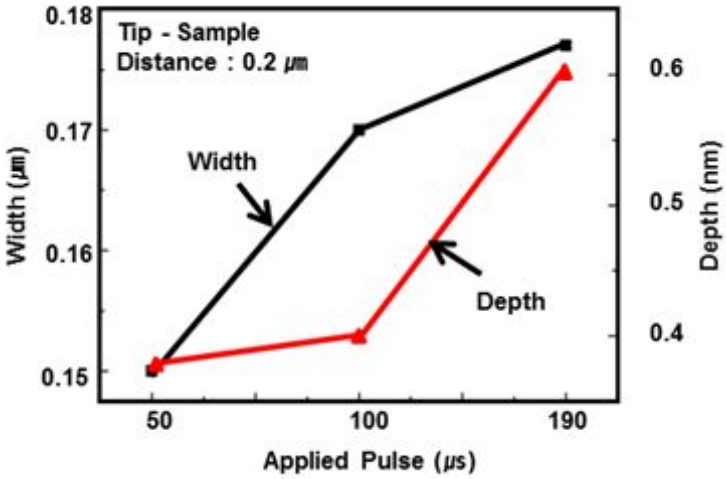

Fig. 28 Variation in oxide dimensions under sample surface according to pulse durations

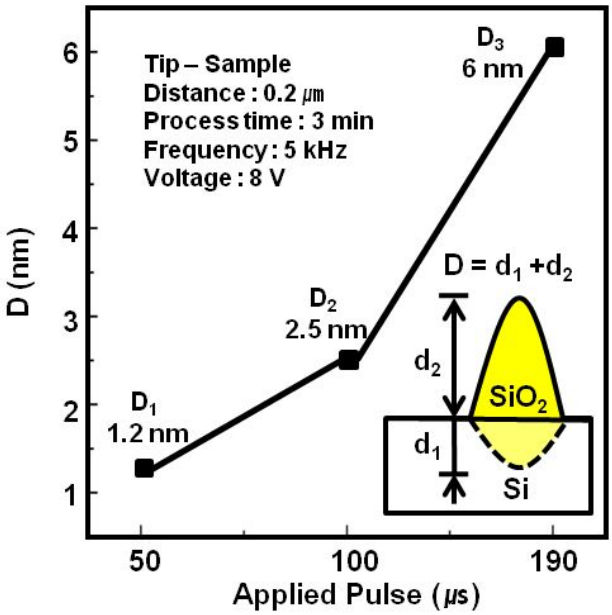

Fig. 29 Height of oxide in and out of wafer through pulse electrochemical reaction

제 6 장 결 론

본 연구는 AFM을 기반으로 하여 p-type (100)실리콘 웨이퍼 표면에 펄스 전기화학적 반응을 이용한 실리콘 산화 나노구조물 생성에 관한 연구이다. 실험 결과 펄스의 조건 변화 및 탐침과 웨이퍼 표면의 간극 거리 변화에 따라 산화구조물 성장에 영향을 줄 수 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 화학적 반응을 이용한 식각공정을 통해 펄스 전기화학 실리콘 산화 나노 패터닝의 웨이퍼 내부 산화 영향성을 확인 할 수 있었으며, 이 결과를 통해 PECNP을 통해 웨이퍼 내·외부의 산화물 생성 분포를 파악 할 수 있었다. 이와 같이 AFM을 이용한 펄스 전기화학 실리콘 산화 나노패턴 생성에 관한 실험과 화학적 처리를 통한 산화물 제거 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 펄스 조건 변화에 따른 PECNP 실험에서 인가시간의 증가에 따라 실리콘 산화구조물의 성장률은 폭과 높이 모두 증가 하였으나 폭의 성장률에 비해 높이의 성장률이 높다는 결과를 보였으며, 이 결과는 펄스전원이 전류의 과도한 용출을 제어한다는 이론을 통해 PECNP 가공에서 펄스 전원이 산화물 생성에 영향을 준다는 것을 확인 할 수 있었다.

   탐침과 웨이퍼간의 거리 변화에 따른 PECNP 실험에서는 탐침과 웨이퍼 표면간의 거리가 멀어짐에 따라 생성 되는 산화 구조물의 높이 또한 증가하였으나 폭의 경우 높이와 반대로 감소하였음을 알 수 있었다. 이 결과를 통해 펄스를 이용한 간극 변화에 따른 산화물은 일반적인 직류전원을 사용하여 생성된 산화물의 성장과는 다른 성장형태를 확인 할 수 있었다.
2. 미세 면적에서의 다중 패턴 가공은 0.1㎛의 간격을 유지하며 전체적으로 3 nm 높이를 유지하는 산화 패턴 결과를 통해 펄스를 이용한 PECNP 가공의 초정밀 가공 가능성을 확인 할 수 있었으며, 다층 산화 가공을 통해 피라미드 형태의 3차원 산화 구조물을 확인 할 수 있었다.
3. 화학적 식각을 통한 가공 부분의 웨이퍼 내부 산화물 제거 실험결과 웨이퍼 표면에 가공 된 산화구조물들은 식각용액과의 반응을 통해 제거 되었으며 이를 통해 웨이퍼 표면에 깊이 0.3 nm ~ 0.6 nm, 폭 150 nm ~177nm의 미세한 홈을 확인 할 수 있었다. 펄스를 이용한 전기화학 나노 패터닝 및 화학적 식각공정을 통하여 Fig. 27과 같이 펄스를 이용한 전기화학적 가공 시 발생되는 산

화구조물이 일정 비율로 웨이퍼 내부에 생성된다는 것을 알 수 있었으며 이를 통해 Fig. 28 과 같이 펄스를 이용한 PECNP 가공 시 웨이퍼 표면에서의 산화물의 전체적인 크기를 확인 할 수가 있었다.

참 고 문 헌

1. Lee, S. K., Lee, K. C. and Lee, S. S., "A simple method for microlens fabrication by the modified LIGA process," Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 12, pp. 334-340, 2002
2. Cheng, X. and Guo, L. J., "A combined nanoimprint and - photolithography patterning technique," Microelectronic Engineering, Vol. 71, pp. 277-282, 2004
3. Craighead, H. G., "10nm linewidth electron beam lithography on GaAs." Applied Physics Letters, Vol.42, pp.38-40, 1983
4. Ehrfeld, W. and Lehr, H., "DEEP X-RAY LITHOGRAPHY FOR THE PRODUCTION OF THREE-DIMENSIONAL MICROSTRUCTURES FROM METALS, POLYMERS AND CERAMICS," Radiation Physics and Chemistry, Vol. 45, pp. 349-365, 1995
5. Richard, J. C., David, R. B., Yves, F. D., John-Bruce, D. G. and Gil, U. L., "Scanning probe microscopy," Current Opinion in Chemical Biology, Vol. 1, pp. 370-377, 1997
6. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. and Weibel E., "Tunneling through a controllable vacuum gap" Apply Physics Letters, Vol. 40 , pp. 178-180, 1982
7. Binnig, G. and Rohrer, H., "Scanning Tunneling Microscopy," Surface Science, Vol. 126, pp. 236-244, 1983
8. Binnig, G. and Quate, C. F., "Atomic Force Microscope," Physical Review Letters, Vol. 56, pp. 930-934, 1986
9. Dai, H. J., Hafner, J. H., Rinzler, A. G., Colbert, D. T. and Smalley, R. E., "Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy," Nature, Vol. 384, pp. 147-50, 1996
10. Hansma, P. K., Elings, V. B., Marti, O. and Bracker, C. E., "Scanning tunneling microscopy and atomic force microscopy: application to biology and technology.," Science, Vol. 242, pp. 209-216, 1988

11. Chen, J. M., Liao, S. W. and Tsai, Y. C., "Electrochemical synthesis of polypyrrole within PMMA nanochannels produced by AFM mechanicallithography," Synthetic Metals, Vol. 155, pp. 11-17, 2005
12. Piner, R. D., Zhu, J., Xu, F., Hong, S.H. and Mirkin, C. A., "Dip-Pen Nanolithography," Science, Vol. 29, pp. 661-663, 1999
13. Simeone, F. C., Albonetti, C. and Cavallini, M., "Progress in Micro- and Nanopatterning via Electrochemical Lithography," The journal of physical chemistry C, Vol. 113, pp. 18987-18994, 2009
14. Basu, A. S., "Scanning thermal lithography: Maskless, submicron thermochemical patterning of photoresist by ultracompliant probes," Journal of Vacuum Science & Technology B, Vol. 22, pp. 3217-3220, 2004
15. Grazulis, L., Tomich, D. H., Eyink, K. G., Walck, S. D., Haas, T. W., Thomas, D. R. and Lampert, W. V., "Mechanical lithography using a single point diamond machining," Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, Vol. 16, pp. 1439-1445, 1998
16. Demers, L. M., Ginger, D. S., Park, S. J., Li, Z., Chung, S. W. and Mirkin, C. A., "Direct Patterning of Modified Oligonucleotides on Metals and Insulators by Dip-Pen Nanolithography," Science, Vol. 296, pp. 1836-1838, 2002
17. Mohammad A. H. and Mustafizur, R., "Performance analysis of EDM electrode fabricated by localized electrochemical deposition for micro-machining of stainless steel," The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 49, pp. 975-986, 2010
18. Martinez, R. V., Martinez, J., Chiesa, M., Garcia, R., Coronado, E., Pinilla-Cienfuegos, E. and Tatay, S., "Large-scale nanopatterning of single proteins used as carriers of magnetic nanoparticles," Advanced Materials, Vol. 22, pp. 588-591, 2010
19. Losilla, N. S., Martinez, J. and Garcia, R., "Large area nanoscale patterning of silicon surfaces by parallel local oxidation,"

Nanotechnology, Vol. 20, pp. 475304(5pp), 2009
20. Chiesa, M., Cardenas P. P., Oton, F., Martinez, J., Mas-Torrent, M., Garcia, F., Alonso, J. C., Rovira, C. and Garcia, R., "Detection of the Early Stage of the Recombinational DNA Repair by Silicon Nanowires," Nano Letters, Vol. 12, pp. 1275-1281, 2012
21. Lee, J. M. and Park, J. W., "Inter Electrode Gap in Pulse Electrochemical Process for Local Oxidation of (100) Si Wafer," Advanced Science Letters, Vol. 13, pp. 62-65, 2012
22. Rolf, S., Viola, K., Philippe, A., Gerhard, E., "Electrochemical Micromachining," Science, Vol. 289, pp. 98-101, 2000
23. Calleja, M., Anguita, J., Garcia, R., Birkelund, K., P□rez-Murano, F. and Dagata, J. A., "Nanometre-scale oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy: reproducibility, kinetics and nanofabrication," Nanotechnology, Vol. 10, pp. 34-38, 1999
24. Sugimura, H. and Nakagiri, N., "Chemical Approach to Nanofabrication: Modifications of Silicon Surfaces Patterned by Scanning Probe Anodization," Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 34, pp. 3406-3411, 1995
25. Tam, S. C., Loh, N. L., Mah, C. P. A. and Loh, N. H., "Electrochemicalpolishing of biomedicaltitaniumorificerings," Journal of Materials Processing Technology, Vol. 35, pp. 83-91, 1992
26. Kim, Y. B. and Park, J. W., "Corrosion Rate Evaluation of Pulse Electrochemical Polishing for Stainless Steel," Advanced Science Letters, Vol. 14, pp. 227-230, 2012
27. Tung, M. P., Tan, F. L., Tien, S. C., Ming, C. L., Fu, H. K. and Chih, P. L., "One-Step Cleaning Solution to Replace the Conventional RCA Two-Step Cleaning Recipe for Pregate Oxide Cleaning," Journal of The Electrochemical Society, Vol. 148, G315-G320, 2001
28. Werner, K., "The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology," Journal of The Electrochemical Society, Vol. 137, 1887-1892, 1999
29. Ryuta, J., Morita, E., Tanaka, T. and Shimanuki, Y.,

"Crystal-Originated Singularities on Si Wafer Surface after SC1 Cleaning," 1. Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 29, pp. 1947-1949, 1990

30. Shenoy, J. N., Chindalore, G. L., Melloch, M. R., Cooper, J. A., Palmour, J. W. and Irvine, K. G., "Characterization and optimization of the SiO2/SiC metal-oxide semiconductor interface," Journal of Electronic Materials, Vol. 24, pp. 303-309, 1995
31. Choia, K., Ghosh, S., Lim, J. and Lee, C. M., "Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O3 and ECR plasma," Applied Surface Science, Vol. 206, pp. 355-364, 2003
32. Vos, R., Lux, M., Xu, K., Fyen, W., Kenens, C., Conard, T., Mertens, P., Heyns, M., Hatcher, Z. and Hoffman, M., "Removal of Submicrometer Particles from Silicon Wafer Surfaces Using HF-Based Cleaning Mixtures," 1. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 148, G683-G691, 2001
33. Kim, S. H. and Park, J. W., "AFM Based Mechano-Chemical Hybrid Surface Modification Process on PR-Coated Silicon Wafer," Advanced Science Letters, Vol. 13, pp. 193-198, 2012
34. Tello, M. and Garcia, R.,"Nano-oxidation of silicon surfaces: Comparison of noncontact and contact AFM methods," Applied Physics Letters, Vol. 79, pp. 424-426, 2001
35. Gomer, R., "Extensions of the Field Emission Fluctuation Method for the Determination of Surface Diffusion Coefficients," Applied Physics A Solids and Surfaces, Vol. 39, pp. 1-8, 1986
36. Jiao, N. D., Wang, Y. C., Xi, N. and Dong Z. L., "AFM based anodic oxidation and its application to oxidative cutting and welding of CNT," Science in China Series E: Technological Sciences, Vol. 52, pp. 3149-3157, 2009
37. Buhler, J., Steiner, F. P. and Baltes, H., "Silicon dioxide sacrificial layer etching in surface micromachining," Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 7, pp. R1-R13,1997

38. Gwo, S., "Scanningprobeoxidation of Si3N4 masks for nanoscale lithography, micromachining, and selective epitaxial growth on silicon," Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 62, pp. 1673-1687, 2001
39. Zhang, Y. Y., Zhang, J., Luo, G., Zhou, X., Xie, G. Y., Zhu, T. and Liu, Z. F., "Fabrication of silicon-based multilevel nanostructures via scanning probe oxidation and anisotropic wet etching," Nanotechnology, Vol. 16, pp. 422-428, 2005
40. Morimoto, K., Araki, K., Yamashita, K., Morita, K. and Niwa, M., "Si nanofabrication using AFM field enhanced oxidation and anisotropic wet chemical etching," Applied Surface Science, Vol. 117, pp. 652-659, 1997

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재 공학과	학 번	20117116	과 정	(석사) / 박사
성 명	한글: 이 정 민 한문 : 李 廷 民 영문 : Lee, Jeong-min				
주 소	광주 광역시 남구 진월동 삼익세라믹 201동 1801호				
연락처	E-MAIL : leejeongmin134@gmail.com				
논문제목	한글: AFM 기반 펄스전기화학 실리콘 산화 나노 패터닝에 관한 연구 영어: A Study on the AFM based Pulse Electrochemical Silicon Oxide Nanopatterning				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대( )

2012년 2월

저작자: 이 정 민 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하