

Tribo-Nanolithography 를 이용한 액중 나노가공기술 개발

박정우*(부산대 ERC/NSDM), 이득우(부산대 나노과학기술학부),
Noritaka KAWASEGI, Noboru MORITA(Toyama University, JAPAN)

Nanoscale Fabrication in Aqueous Solution using Tribo-Nanolithography

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

ABSTRACT

Nano-scale fabrication of silicon substrate in an aqueous solution based on the use of atomic force microscopy was demonstrated. A specially designed cantilever with diamond tip, allowing the formation of damaged layer on silicon substrate easily by a simple scratching process (Tribo-Nanolithography, TNL), has been applied instead of conventional silicon cantilever for scanning. A slant nanostructure can be fabricated by a process in which a thin damaged layer rapidly forms in the substrate at the diamond tip-sample junction along scanning path of the tip and simultaneously the area uncovered with the damaged layer is being etched. This study demonstrates how the TNL parameters can affect the formation of damaged layer and the shape of 3-D structure, hence introducing a new process of proximal nanolithography in aqueous solution.

Key Words : Tribo-Nanolithography, Nanofabrication (나노 가공), Silicon (실리콘), Diamond tip (다이아몬드 팁)

1. 서론

고체표면을 원자 스케일로 관찰하기 위하여 발명된 SPM (Scanning Probe Microscopy)은 나노과학 및 나노공학의 연구에 필수적인 장치이다. 최근, 이러한 SPM 의 표면 측정원리를 가공을 위한 수단으로 적용하여 나노 스케일 (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 패턴닝 및 3 차원 가공을 수행한다.^{1,8} 이러한 방법들은 표면에 수직 나노미터 단위의 미세구조물을 마스크 처리공정 없이 형성시키므로, 미세 3 차원 구조물 및 첨단미세금형의 성형에 유용한 방법이라 할 수 있다. 상기의 연구 결과를 응용하기 위해서는 가공원리 및 가공부에서 발생하는 물리, 화학적 현상을 명확히 한 후에 이를 제어하는 것이 필요하다.

본 연구에서 제안하는 방법은 자체 개발한 다이

아몬드 팁이 부착된 캔틸레버를 공구로 하여, 에칭액 (etchant) 중에서 AFM 에 의한 기계적 나노 스케일 가공과 습식에칭을 통하여 미세 3 차원 구조물을 형성하는 방법(Tribo-Nanolithography, TNL⁶)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 가능하다는 결과를 얻을 수 있었다.^{1,9,10} 본 연구에서는 TNL 공정을 KOH 수용액 중에서 수행함으로써 새로운 3 차원 구조물 형성의 방법을 제시하고, 마스크링 효과의 발생원리를 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

Fig. 1 은 액중 TNL 프로세스를 구현하기 위한 실험장치를 나타내는 개략도이다.

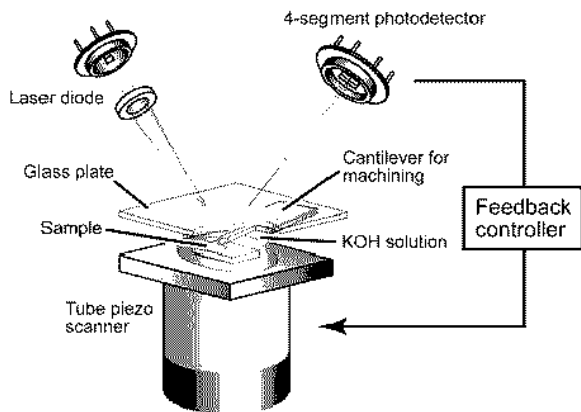


Fig. 1 Scheme of experimental setup for TNL in aqueous solution

단결정 실리콘 표면과 캔티레버 사이에 KOH 수용액을 첨가한 상태로, 캔티레버 끝단의 다이아몬드 팁에 의한 기계적 가공을 수행한다. 시편은 도평을 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 부여하기 위하여, 통상의 AFM 관찰용 실리콘 캔티레버가 아니라, 자체 제작한 다이아몬드 팁이 부착된 캔티레버를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼에 캔티레버 형상의 마스크를 만들어 이방성 에칭 후, 레버의 최끝단에 다이아몬드를 부착하는 방법으로 제작하다. 본 방법에 의하면 임의 형상의 캔티레버를 만드는 것이 가능하며, 계산을 통해 굽힘량을 예상하여 수직하중을 조절할 수 있다. 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.

3. 액중 TNL 가공의 메커니즘

Fig. 2는 본 연구에서 제안하는 액중 TNL 가공 기술의 반응 메커니즘을 나타낸다. 실리콘 표면에 KOH 수용액을 주입하면, 실리콘 표면은 화학반응에 의한 에칭효과가 발생하기 시작한다.

상기의 반응이 일어나는 중에 AFM 다이아몬드 팁 캔티레버가 시료표면을 기계적으로 가공하기 시작하면, 가공된 부분의 표면에 마스크 효과를 지닌 결정성이 낮은 변질층이 생성되기 시작한다. 따라서, 캔티레버에 의해 가공이 수행된 부분은 변질층이 생성되어 에칭이 진전되지 않고 그대로 멈추게 되며, 그렇지 않은 부분은 에칭현상이 계속되어 용해작용이 일어난다.

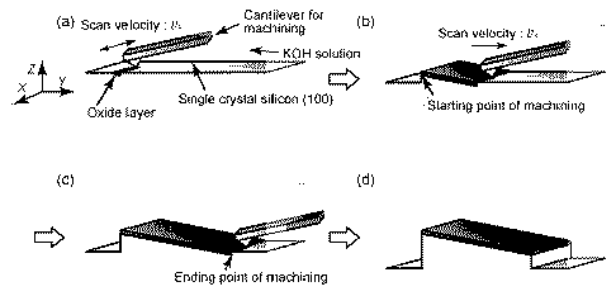


Fig. 2 Process model of TNL method in aqueous solution

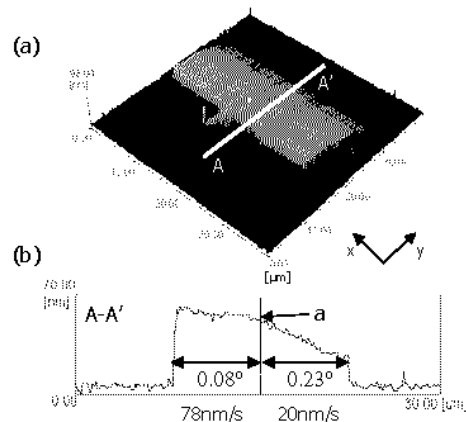


Fig. 3 (a) AFM topography image of nanostructure prepared by the TNL method in 5mass% KOH solution. The speed in the y-dir. was changed from 78 to 20 nm/s after modifying half of the area. (b) Cross-sectional topography trace of the line marked A-A' in (a).

이러한 상태로 변질층 생성과 에칭현상이 동시에 발생되면, 캔티레버의 이동방향 (Fig. 2의 y 방향)에 따른 변질층 생성의 시간적 차이로 인한 경사진 돌출형 3차원 구조물이 형성될 수 있다. Fig. 3은 본 연구의 액중 TNL 기법에 의하여 제작한 미세 구조물이다. $V_y=78 \text{ nm/sec}$ 의 초기 속도에서는 0.08°의 기울기를 가지는 경사면이 형성되었고, 이후 (b)의 'a'부에서 20 nm/s로 속도를 늦추어 가공한 결과 가공 시간이 길어짐에 따른 실리콘의 용해시간의 증가로 인하여 0.23°의 경사면이 형성 되었다. 즉, AFM 캔티레버의 가공속도 조절로 서로 다른 2개의 경사각을 가지는 비탈진 3차원 구조물의 구현이 가능하였다.

4. TNL 가공부의 구조

저하중으로 TNL 가공을 수행하면, 가공부에는 미소한 용기가 생성되고 이는 결정성이 낮은 변질층으로 이루어져 있으며 마스크 역할을 하는 것으로 판명되었다. 본 장에서는 이러한 메커니즘을 고찰하기 위하여 TNL 가공부의 정밀한 분석을 수행하였다.

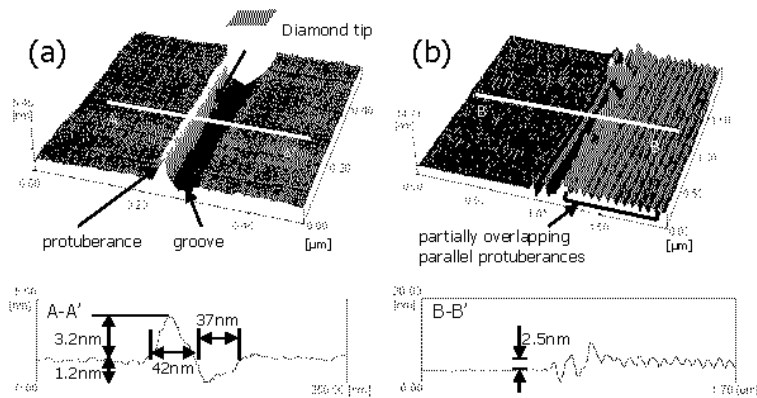


Fig. 4 Formation mechanism of protruded layer by TNL method. (a) Enlarged AFM topography image of single line fabricated with a normal force of 400µN. (b) AFM topography image of protruded area made up of a series of protuberances.

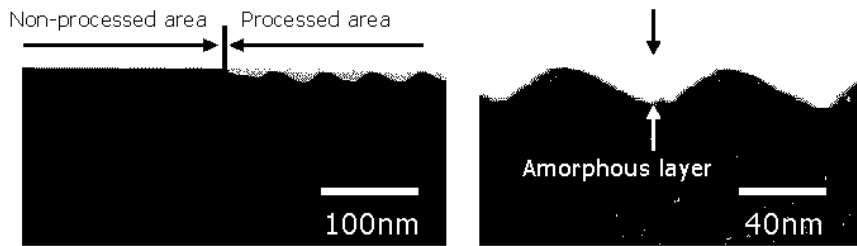
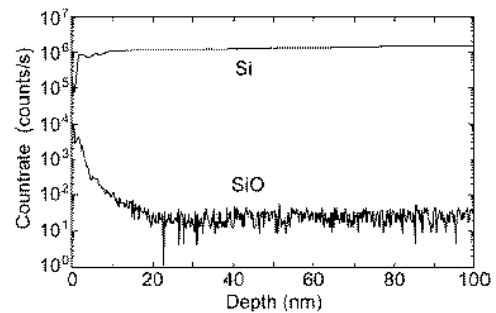


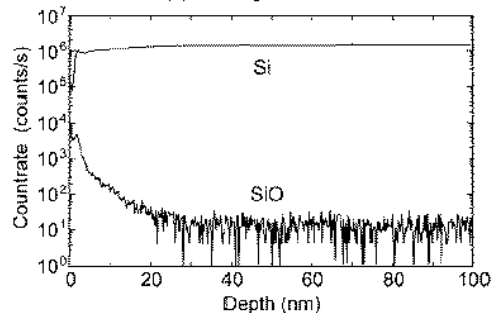
Fig. 5 Cross-sectional TEM image of TNL processed area

Fig. 4 (a)는 400µN의 수직하중으로 단선가공을 수행한 후의 AFM 이미지이다. 다이아몬드 팁이 접촉하여 지나간 부분은 1-2nm 정도의 홈이 형성되고 그 옆 부분에 3-4nm의 융기가 관찰되며, 단면프로파일을 분석해 보면 융기부분의 체적이 홈의 체적에 비하여 약간 큰 결과를 알 수 있다. 이것은 다이아몬드 팁에 의하여 가공을 수행할 경우, 소성유동에 의하여 팁의 측면에 미소한 융기가 발생하고, 이 융기부분이 비결정질화(amorphous 화)되면서 체적이 증가한 결과라고 고찰된다. Fig. 4 (b)는 면적가공을 수행한 후의 AFM 이미지이다. 가공부에는 미소한 융기가 형성되고, 스펀퍼치와 동일한 간격으로 요철이 관찰되는 것을 알 수 있다. 이는 (a)에서 발생한 융기부분이 팁의 가공방향에 따라 중첩되면서 쌓여, 결국 2-3nm의 융기된 표면이 형성된다고 고찰된다.

TNL 가공 후 표면의 결정구조 변화를 관찰하기 위하여 가공부의 단면을 투과형 전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. Fig. 5는 스펀퍼치 50nm로 가공을 수행하였을 경우의 단면 TEM 사진이다. 가공부에는 약 30nm 두께의 비결정질 층이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 그 아래에는 결정질의 실리콘 층이 존재하고, 스펀퍼치와 동일한 간격의 요철이 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 스펀퍼치 및 수직하중 등의 TNL 가공조건을 달리하였을 경우에도 동일한 결과가 됨을 확인할 수 있었다.



(a) non-processed area



(b) processed area

Fig. 6 SIMS analysis of TNL processed area

TNL 가공 후, 산화에 의한 SiO 층의 생성여부를 확인하기 위하여 2차이온 질량분석기(SIMS)를 이

용하여 깊이방향의 Si 및 SiO 농도변화를 관찰하였다. Fig. 6 (a)는 TNL 가공을 수행하기 전의 깊이방향에 대한 Si, SiO 농도변화이다. 가공부의 최표면에는 SiO 가 강하게 검출되는 반면에 깊이가 증가할수록 농도가 감소하는 결과를 보였다.

Fig. 6 (b)는 TNL 가공부의 깊이방향에 대한 Si, SiO 농도의 변화를 나타낸 그래프이다. Si, SiO 의 농도 및 깊이방향에 대한 분포변화는 TNL 가공 전의 결과와 거의 동일한 결과를 나타내었다. 또한 수직하중 및 스캔피치를 변화시켜도 동일한 결과를 나타내었으며, 추가적으로 수행한 Auger 전자분광법 (AES)에 의한 원소분석 결과에서도 가공전후의 원소분포에 변화가 없음을 확인하였다. 따라서 상기의 결과로부터 TNL 가공에 따른 화학적 조성의 변화 및 산소나 수산화기에 의한 결합의 가능성은 극히 낮다는 것을 알 수 있다.

즉, TNL 가공을 수행하면 가공부의 표면에 비결정질의 변질층이 생성되고, 이 층이 KOH 수용액에 대하여 마스크로서의 작용을 한다는 것을 알 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 TNL 가공기법을 KOH 수용액 중에서 수행함으로써 비결정질 변질층 생성의 시간적 차이를 이용하여 경사진 돌출형 나노구조물을 형성하는 방법을 개발하였다. 또한 나노스케일 기계적 가공 기법 (TNL) 에서 발생하는 마스크 효과를 규명하기 위하여 AFM, TEM, SIMS, AES 관찰 및 분석을 통하여 고찰한 결과, 다이아몬드 팁 췌티레버에 의한 실리콘 표면 결정성의 파괴에 이은 비결정질의 변질층의 생성으로 설명될 수 있음을 규명하였으며, 가공 후 발생하는 미소한 용기부분의 생성 메커니즘을 구현하였다. 이후에는 가공기술의 고정밀화를 구현하고 초정밀 몰드로서의 응용기술에 대하여 연구를 진행할 것이다.

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 Si₃N₄ to SiO_x," 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