

이온 빔 믹싱을 이용한 나노 금속 화합물 제작

Fabrication of nano metallic compound structures using ion beam mixing

*박장욱, 한진, #민병권, 이상조

*J. W. Park, J. Han, #B.-K. Min(bkmin@yonsei.ac.kr), S. J. Lee
연세대학교 기계공학부

Key words : Ion mixing, Ga ion implantation, Nickel silicide, Metal compound.

1. 서론

재료에 이온을 조사하게 되면 입사하는 이온에 의해서 재료의 표면 원자 배열이 바뀌게 되는데, 서로 다른 두 물질로 이루어진 경계면에 이온을 주입하면 두 성분이 화합물 또는 고용체(solid solution)를 만들게 되고 이를 이온 믹싱¹(ion mixing)이라고 한다. 실리콘의 표면에 금속을 증착하여 두 계면사이의 원자들을 반응 시킴으로써 실리콘의 성능을 향상을 시키는 것이 silicide라 불리며 많은 연구가 진행되고 있다. 니켈 silicide의 경우 기존의 poly-silicon floating gate flash memory가 갖는 크기한계를 극복하는 한 방법으로 nickel silicide를 제안 하였는데, 기존 금속 dot에 비해 하나의 dot에 저장되는 전하량이 크고 좋은 유연성을 갖고 있다². 기존의 이온 믹싱 방법은 전자 빔 증발기(e-beam evaporator)나 스퍼터를 이용하여 박막을 증착 후 furnace에서 높은 온도로 가열 후 열처리를 하거나²³ 특정 금속성분을 함유한 용액을 이용하여 이온 믹싱을 수행하였는데, 이는 높은 온도에서 가공해야 한다는 어려움과 재료 전 영역에 걸쳐서 이온 믹싱이 일어난다⁴. 최근 본 연구진은 집속 이온빔(focused ion beam)장치를 이용하여 국부적인 이온 주입(ion implantation)을 통하여 이온 믹싱을 일으켜 나노 단위의 나노 구조물을 제작하였다⁵.

이온 믹싱을 결정하는 여러 변수는 이온의 종류, 이온의 가속전압, 이온 조사량, 재료에 증착된 물질, 재료, 그리고 가공 온도 등이 있다. 본 논문에는 이온의 가속전압과 재료를 달리하여 이온 조사량 변화에 따른 이온 믹싱 효과를 분석하였다.

2. 실험 및 결과분석

이온 믹싱 효과 분석을 위해 Fig. 1과 같이 실리콘, 유리, 글래스 카본(glassy carbon)에 전자 빔 증발기를 이용하여 니켈(Ni)을 10 nm 증착하였다. 니켈이 증착 된 시편은 집속 이온 빔 장치를 이용하여 갈륨 이온 주입을 하였다. 이때 이온 조사량(ion dose)은 $0.1 \sim 20 \times 10^{15}$ ions/cm²사이의 값으로 변경하는 실험과 가속전압을 30 ~ 10 kV 값에 대하여 정사각형(5×5 μm) 모양으로 국부적으로 이온 주입을 하였다. 이온 주입 후 니켈 박막이 손상을 입은 정도를 측정하기 위하여 주사탐침현미경(scanning probe micro-

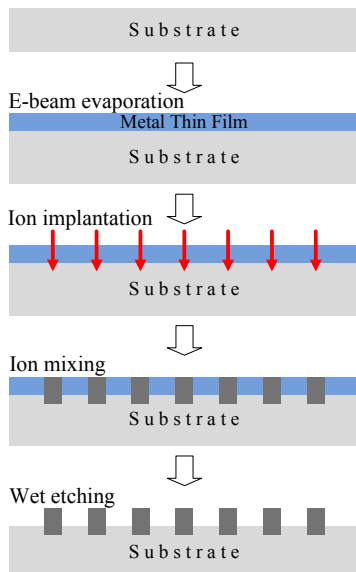
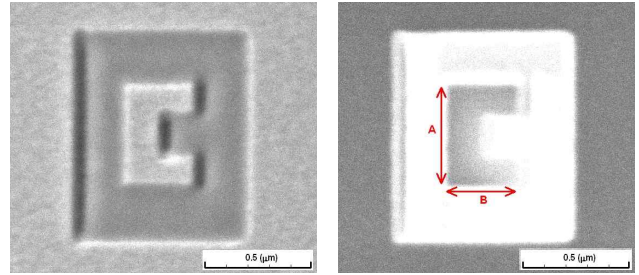


Fig. 1 Schematic of fabrication method



(a) Before wet etching (b) After wet etching
Fig. 2 FIB images of C aperture fabrication

scope)을 이용하였다. 그 후 니켈 습식 식각 용액(HCl:HNO₃ = 4:1)을 이용하여 박막을 제거 하였다. 박막을 제거 후 이온 믹싱에 의해 제고 되지 않은 니켈 나노 구조는 주사탐침현미경을 이용하여 측정하였다. Fig. 2는 전자 빔 증발기를 이용하여 실리콘에 니켈박막을 10 nm를 증착 후 집속 이온빔장치를 이용하여 C 개구를 제작한 결과이다. Fig. 2의 (a)는 이온 주입 후 습식 식각 전의 그림으로 이온이 주입된 영역의 표면에서 스퍼터가 일어났으며 습식 식각 후 이미지 (b)에서는 이온 믹싱으로 인해 이온 주입영역이 식각액과 반응하지 않고 남아 있는 것으로 A와 B의 값이 450, 310 nm이고 높이는 11 nm로 나노 구조물을 제작하였다.

2.1 제로 변경 실험

니켈이 증착 된 실리콘, 유리, 글래스카본에 30 kV로 가속된 갈륨 이온 조사량을 $0.1 \sim 20 \times 10^{15}$ ions/cm²의 값들을 사용하여 국부적 이온 주입 후 습식 식각을 이용하여 박막을 제거 후 주사탐침현미경을 이용하여 분석하였다.

측정 결과는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타나 있으며 Fig. 3은 각 재료에 따른 습식 식각 전, 후 이온 조사량 변화에 대해 가공물 측정높이이다. 작은 이온 조사량에는 니켈 박막에 이온이 주입되며 이온 조사량이 증가함에 따라 박막이 제거되기 시작한다. 실리콘의 경우 이온 조사량이 $2.5 \sim 15 \times 10^{15}$ ions/cm² 값에서 니켈 박막과 실리콘 원자들이 갈륨 이온에 의해서 이온 믹싱이 일어나지만 그 이상에서는 박막이 모두 제거 되었고, 그 이하에서는 이온 믹싱이 일어나지 못하여 습식 식각에 의해 박막이 모두 제거 되었다. 실험결과 5×10^{15} ions/cm²(Fig. 4 (c))일 때 가장 높은 나노구조물 높이를 얻었는데 이온 믹싱에 의해서 니켈과 실리콘 이 화합물을 이루어서 식각액과 반응하지 않아 습식 식각 후 주사탐침현미경을 이용하여 니켈 박막 측정 결과 11 nm의 높이가 측정되었다. 습식식각 이전 측정 결과, 깊이 방향으로 3 nm 가공이 되어서 박막은 7 nm가 남아 있었지만, 이온이 조사되지 않은 곳의 박막이 습식식각에 의해 제거 될 때 약 3 ~ 4 nm 깊이의 실리콘표면과 함께 제거되는 것으로 예상했다.

유리의 경우 비전도체로 충전(charging)현상에 의해 실리콘보다 더 많은 이온조사량에서 스퍼터링 현상이 발생하였고, 이온 조사량이 20×10^{15} ions/cm²일 때 가장 높은 나노구조물 높이를 얻었지만, Fig. 4 (a)에서 보듯이 이온이 조사된 전 영역에 이온 믹싱이 고르게 일어나지 못하였고 재증착 현상이 발생하여 오히려 이온 주입과 동시에 불규칙한 형상으로 높이가 높아졌다. 글래스카본의 경우 이온 믹싱을 일어나게 하는 조건 중 하나인 heat of mixing, ΔH_{mix} 값이 $+53 \text{ kJ}(\text{mol})^{-1}$ 을 갖는 탄소로 이루어져 있기 때문에 예상과 같이 이온 믹싱이 일어나지 않았다(Fig.

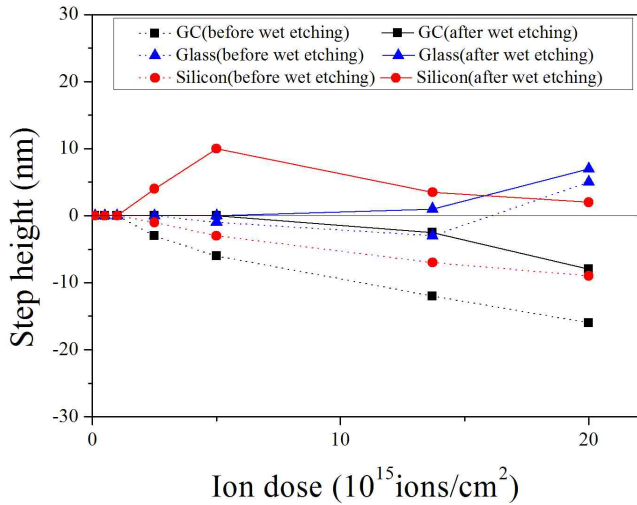


Fig. 3 Step height of nano structure depend on ion dose

4 (b)). 일반적으로 이온 믹싱이 일어나는 조건의 ΔH_{mix} 는 음의 값으로 0이나 양의 값을 갖을 때는 일어나질 않는다¹. 실리콘의 경우 $-23 \text{ kJ}(\text{mol})^{-1}$ 을 갖는다. 따라서 습식 식각 전에는 이온 조사량이 증가함에 따라 재료가 스퍼터링이 되어 가공되는 깊이가 증가하고 습식식각 이후에는 박막이 완전하게 제거됨에 따라 이온 조사된 곳에 나노 구조물이 형성이 되지 않고 가공이 된 것을 주사탐침현미경 측정 결과로 알 수 있었다. 또한, 글래스카본의 경우 주어진 조건의 빔의 이온조사량 $20 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 이하에서는 실리콘보다 재료 제거율이 더 크기 때문에 Fig. 3의 결과를 얻게 되었다.

2.2 가속전압 변경 실험

이온의 가속전압은 입사하는 이온의 에너지 크기로 특정 물질에 주입이 되었을 때 침투 깊이(penetration depth)를 결정하게 되는 요소 중 하나인데 가속전압의 크기가 클수록 이온이 더 많은 에너지를 가지고 있기 때문에 더 깊은 침투깊이를 갖게 된다. 니켈 박막이 증착 된 실리콘에 가속전압은 30, 25, 20, 10 kV의 값에 대해서 2.1의 실험 결과 값을 고려하여 이온 믹싱이 효과적으로 일어나는 이온 조사량인 $5 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 값을 사용

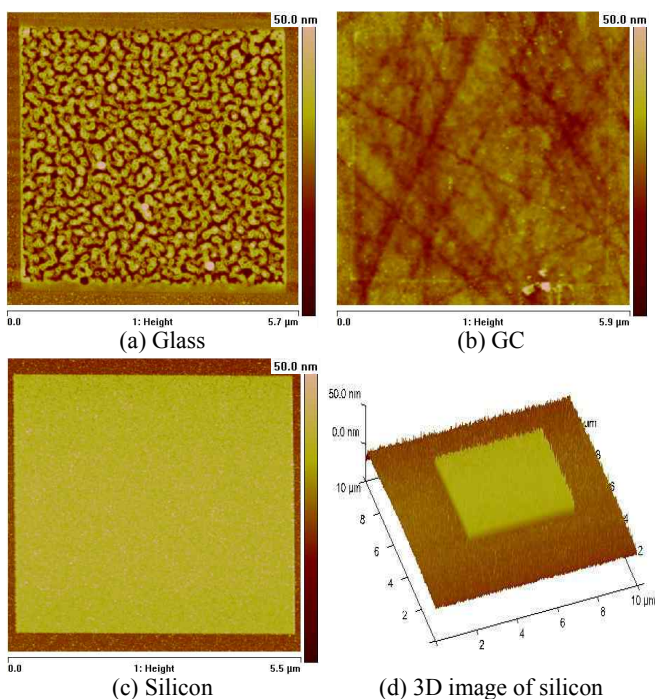


Fig. 4 SPM images of 30kV accelerated ions and (a) $20 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ ion dose and (b), (c) $5 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ ion dose. (d) is a 3-dimensional image of (c).

Table. 1 Step height of nano structures depend on acceleration voltage.

Acceleration voltage(kV)	30	25	20	10
Penetration depth (nm) by SRIM	9.2	8.1	6.9	4.3
Ion dose (10^{15} ions/cm ²)	5	5	5	5
Height(nm)	11	10	10	0

하였다. 실험 결과 값은 Table. 1에 정리 되어 있다.

가속전압이 30 kV에서 10 kV로 점차 감소하면서 이온의 니켈 박막 침투 깊이가 9.2 nm에서 4.3 nm로 감소하게 되는데, 이로 인해 같은 양의 갈륨 이온 조사량에도 갈륨이온이 실리콘 표면까지 도달하지 못하여 니켈 박막과 실리콘의 원자들이 믹싱을 통해 혼합물을 효율적으로 만들지 못하게 되고 그로인해 갈륨 이온이 조사되어 이온 주입이 일어난 니켈 박막 영역도 니켈 습식 식각액에 의해 제거되는 양이 증가하게 되고 10 kV까지 줄어들었을 때는 이온 믹싱이 일어나지 않아 갈륨 이온이 조사된 영역과 갈륨 이온이 조사되지 않은 영역이 모두 니켈 습식 식각액에 의해 모두 제거되는 것을 확인 하였다.

3. 결론

니켈 박막이 증착 된 실리콘, 유리, 글래스카본에 이온 조사량과 가속전압을 조절하여 갈륨 이온을 주입하고 습식식각을 통하여 나노 구조물을 가공하였다. 실리콘의 경우 이온 믹싱에 의해서 silicide가 잘 형성됨을 알 수 있었고 유리의 경우 차징현상에 의해 고른 이온 믹싱이 일어나지 못하였다. 글래스카본의 경우 일반적으로 ΔH_{mix} 양의 값을 갖는 탄소로 이루어져 있어서 이온 믹싱이 일어나지 않음을 확인 하였다. 가속전압 변경 실험의 경우 가속전압이 작으면 이온의 침투 깊이가 감소하게 되고 결과적으로 이온 믹싱의 효과가 작아 질 것이라고 예상과 같이 이온 주입이 된 영역에 이온 믹싱의 효과가 줄어들어 습식식각 후 남아 있는 구조물의 높이가 줄어들고 가속전압 값이 더 작아지면 이온 믹싱이 되지 않는 것을 확인했다. 본 실험들을 통해서 이온 믹싱에 중요한 조건 값들인 재료와 가속전압 변화에 따른 이온 믹싱 효과를 알 수 있었고 효율적인 이온 조사량을 얻을 수 있었다. 앞으로 더욱 다양한 재료와 조건 값들에 대한 실험이 이루어져야 할 것이다.

후기

본 연구는 지식경제부 청정제조기반산업원천기술개발사업인 "고효율 에너지빔 응용 초미세 부품 제조용 In-line 시스템 개발" 연구비 지원으로 이루어 졌습니다

참고문헌

- Nastasi, M., James W, Mayer., "Ion Implantation and Synthesis of Materials," Springer, 2006.
- Dufourcq, J., Mur,P., Gordon, M.J., Minoret, S., Coppard, R., Baron, T., "Metallic nano-crystals for flash memories," Materials Science and Engineering, C27, 1496-1499, 2007.
- Cheng, S. -L., Wang, C. -H., and Chen, Hui., "Formation and Characterization of Periodic Arrays of Nickel Silicide Nanodots on Si(111) Substrates," Japanese Journal of Applied Physics, 48, 2009.
- Kumar, A., Kumar, M., Singh, A., Kumar, S., Kumar, D., "Nickel silicide formation by electroless technique for ULSI technology," Microelectronic Engineering, 87, 286-289, 2010.
- 한진, 김태곤, 민병권, 이상조, "갈륨 이온주입과 습식식각 복합공정을 이용한 미세 금속가공," 한국 정밀공학회 춘계학술대회, 363-364, 2009.