

# 주사탐침현미경을 이용한 Si 표면 국부 산화피막 형성시 선 높이에 대한 탐침 전위, 편향 셋포인트, 탐침 속도의 영향

김창환 · 최정우<sup>†</sup> · 신운섭\*

서강대학교 화학과, 바이오융합기술 협동과정

<sup>†</sup>서강대학교 화공생명공학과, 바이오융합기술 협동과정

(2006년 5월 4일 접수 : 2006년 5월 12일 채택)

## Local Anodization on Si surface Using Scanning Probe Microscope; Effects of Tip Voltage, Deflection Setpoint, and Tip Velocity on Line Height

Chang Hwan Kim, Jeong-Woo Choi<sup>†</sup>, and Woonsup Shin\*

Department of Chemistry and Interdisciplinary Program of Integrated Biotechnology, Sogang University

<sup>†</sup>Department of Chemical & Biomolecular Engineering and Interdisciplinary Program of Integrated Biotechnology, Sogang University

(Received May 4, 2005; Accepted May 12, 2006)

### 초 록

본 연구에서는 주사탐침현미경을 이용한 Si 표면의 국부 산화피막 형성에 있어서, 탐침이 움직이면서 생기는 SiO<sub>2</sub>의 일차원적인 선의 높이가 탐침 전위, deflection setpoint, 탐침 속도에 의해 어떻게 영향을 받는지 고찰해 보았다. -3 V 보다 작은 탐침 전위에서는 국부 산화피막 형성이 관찰되지 않았으며 -3 V 보다 큰 탐침 전위에서는, 탐침 속도가 1 μm/s일 때, 1 V 씩 증가함에 따라 0.47 nm의 비율로 선의 높이가 높아졌다. Deflection setpoint는 탐침이 가하는 기계적인 힘의 표지가 되는데, 12~18 nN 정도의 힘이 가해지지 않으면 국부 산화피막 형성이 관찰되지 않았다. 그 이상의 힘이 가해져야 국부 산화피막 형성이 관찰되는데 이때 선의 높이는 기계적인 힘과 무관하였다. 탐침 속도가 빨라짐에 따라 선의 높이는 낮아졌으나, 탐침 전위가 -5 V인 경우, 0.7 nm 이하로 낮아지지 않았다.

**Abstract:** The effects of tip voltage, deflection setpoint, and tip velocity on height of SiO<sub>2</sub> line drawn by local anodization on Si wafer using scanning probe microscope were investigated. No local anodization was detected at smaller than -3 V of tip voltage. The line height increased at rate of 0.47 nm/V when the tip voltage is stronger than -3 V at 1 μm/s tip velocity. From deflection setpoint, mechanical force between tip and substrate could be calculated and the threshold force was 12~18 nN. The height of anodized SiO<sub>2</sub> lines is independent of the magnitude of force above the threshold force. The line height decreased as increasing the tip velocity and limited to 0.7 nm at -5 V tip voltage.

**Keywords:** Scanning probe microscope, Lithography, Local anodization, Nanofabrication.

### 1. 서 론

주사탐침현미경(Scanning Probe Microscope; SPM)은 처음에는 원자나 분자수준의 미시적인 세계를 관찰하는 데에 사용하기 위해 만들어졌으나 이제는 관찰 뿐 아니라 원자나 분자를 움직이거나 배열하고 나노수준의 패턴을 만드는 데에도 사용되어지고 있다.<sup>1)</sup> SPM을 이용한 국부 산화피막 형성(local anodization)으로서 보고된 것은 수소로 부동화된 Si(111) 위에 STM으로 이루어진 것이 최초였다.<sup>2)</sup> 이와 같은 local anodization을 이용하여 field-effect transistor<sup>3,4)</sup>나 기타 여러 가지에 응용하는

연구가 이루어졌다.<sup>5-7)</sup> 또한 local anodization을 이해하고자 하는 시도들도 이루어졌는데, 습도의 영향<sup>8)</sup>이나 산소의 영향,<sup>9)</sup> mechanism,<sup>10,11)</sup> kinetics,<sup>11,12)</sup> 그리고 이론적 모델<sup>13,14)</sup>에 관한 연구들이 이루어져왔다.

SPM에 의한 local anodization은 탐침이 표면에 접근할 때 생기는 물기둥이 마치 나노수준의 전기화학 셀처럼 작용함으로써 이루어지는 것이다. 이때, 탐침은 환원전극, 표면은 산화전극이 되어 전기화학 반응이 일어나게 되는데, 탐침에서 일어나는 반응은 산소의 환원이며 표면에서 일어나는 반응은 표면의 산화이다. 그러므로 물기둥이 생긴 영역에 한하여 산화막이 자라게 되고 주변부위와 높이 차이가 생기게 되고 탐침을 원하는 대로 움직일 수 있기 때문에 원하는 모양의 pattern을 만들 수

\*E-mail: shinws@sogang.ac.kr

가 있다. Local anodization에 있어서 산화막의 성장에 대한 연구들도 이루어져 있으나 그것들은 Si의 경우에 대부분 산화막을 제거하고 수소로 부동화된 Si 표면에 대한 것이다.<sup>11,12)</sup> 부동화되지 않은 Si에는 산화막이 형성되게 되는데, 이 산화막 위에서 local anodization에 대한 연구도 이루어진 바 있다.<sup>15)</sup>

SPM 탐침을 수평방향으로 움직이면서 local anodization에 의해 선을 그을 때, 선의 너비는 습도에 따라 결정되며, 습도를 조절함으로써 그리는 선의 너비를 조절할 수 있음이 보고된 바 있다.<sup>8,11)</sup>

그러나 Si 산화막 위에서 수평방향으로 탐침이 움직일 때 생기는 선의 높이에 대한 연구는 이루어진 바 없기 때문에 본 연구에서는 산화막 위에서 탐침이 수평방향으로 움직이면서 local anodization에 의해 생겨난 선의 높이가 탐침 전위, deflection setpoint, 탐침 속도에 의해 어떻게 영향을 받는지 살펴보고자 하였다.

## 2. 실험

사용한 Si wafer(Woojin Chemical Co., Korea)는 (100)면인데, 대기 중에서 산화층이 형성되어 있는 상태에서 아무런 처리 없이 사용하였다. SPM system의 microscope는 Dimension 3100(Veeco Instruments, US), controller는 NanoScope IVa (Veeco Instruments, US), local anodization을 위한 제어 software는 NanoMan(Veeco Instruments, US)을 사용하였다. 사용한 탐침은 SCM-PIT(JungWonTechSystem, Korea)인데, 그 재질은 Antimony doped Si에 Cr층이 3 nm 입혀져 있고 그 위에 20 nm의 Pt/Ir층이 입혀져 있는 것이며, cantilever 길이는 225  $\mu\text{m}$ , tip의 높이는 10~15  $\mu\text{m}$ , nominal force constant는 2.8 N/m이다. SCM-PIT는 60~100 kHz 정도의 공진주파수를 가진다고 하는데 본 실험에서 사용한 탐침은 68.6 kHz의 공진주파수를 가진 것이었다.

AFM image를 얻을 때와 local anodization을 시킬 때에 같은 탐침을 사용하였으며 AFM image는 tapping mode로 얻었

다. 모든 실험은 습도 31~36%에서 수행하였는데, 탐침 전위, deflection setpoint, 탐침 속도를 변화시키며 local anodization을 이용해 Si wafer 위에 선을 그어 선의 높이가 어떻게 변하는지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 산화피막 형성에 따른 패턴 형성

Si wafer의 tapping mode AFM image로부터 RMS roughness 값이 1.7  $\text{\AA}$ 으로 얻어졌다. 이 값은 이후의 모든 line height data에 있어서 기본적인 오차범위로 취급될 수 있다. Si wafer 위에 Pt/Ir으로 코팅된 tip(SCM-PIT)을 대고 tip에 음의 전위를 걸어 원하는 방향으로 움직이면서 원하는 모양의 Si 산화막의 패턴을 얻을 수 있었는데 Fig. 1은 그 한 예이다. 이때 tip에 걸린 전위는 Si wafer에 대하여 -5 V이며 tip이 움직이는 속도는 1  $\mu\text{m/s}$ 이었다.

Tip이 지나가는 자리에 생기는 선을 제어하기 위해서는 그 선의 너비와 높이를 원하는 대로 제어해야 한다. 선의 너비가 습도에 의해 결정된다는 것은 잘 알려져 있으므로 가장 간편하게 제어할 수 있는 parameter들인 탐침 전위(tip voltage), deflection setpoint, 탐침 속도(tip velocity)의 변화에 대해 선의 높이가 어떻게 변하는지 살펴보고, Si wafer 또한 특별한 전처리를 하지 않은 것을 사용하였으므로 가장 간편한 조건에서 Si 산화막 pattern의 선 높이를 어떻게 제어할 수 있는지를 알아보고자 하였다.

### 3.2 탐침 전위의 영향

Fig. 2는 탐침 전위에 따라 선의 높이가 어떻게 변하는지 보여주고 있다. 탐침 전위가 -3 V일 때까지는 선이 그어지지 않았으며 -4 V일 때부터 낮게 그어진 선이 보이기 시작하였고(Fig. 2(a)), 전위가 높아지면서 선의 높이는 점점 높아지며(Fig. 2(b), 2(c)), -9 V까지는 선이 잘 그어지나(Fig. 2(c)) -10 V가 되면 선

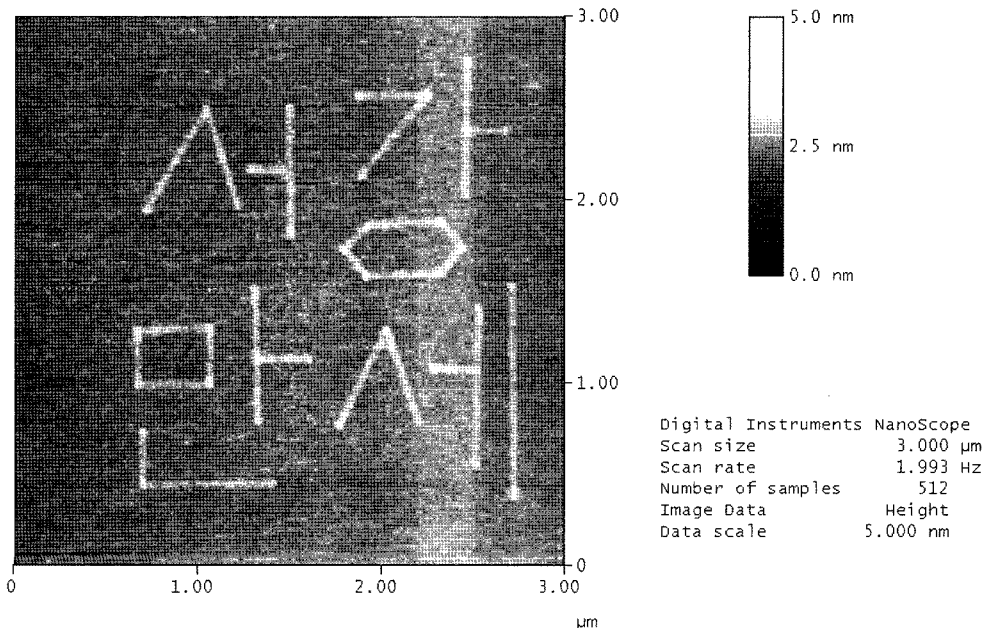


Fig. 1. An example of SPM tip-induced pattern on Si by local anodization. Image size is 3  $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ . Anodization was done with tip voltage of -5 V and tip velocity of 1  $\mu\text{m/s}$ .

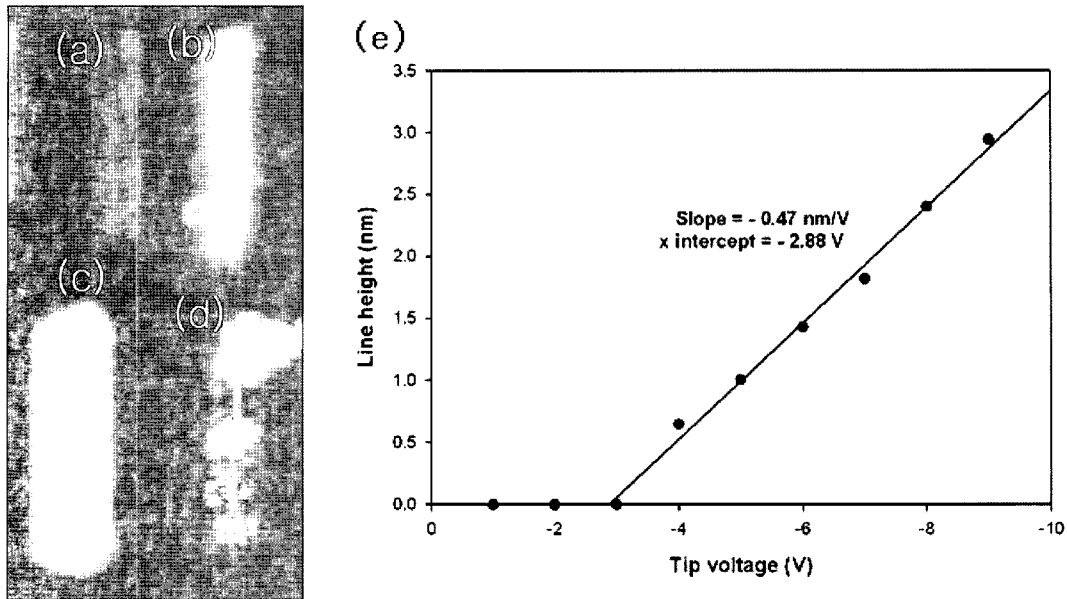


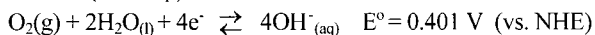
Fig. 2. Line markers by tip-induced anodization at different tip voltages. Tip velocity is  $1 \mu\text{m/s}$  and deflection setpoint of  $0.50 \text{ V}$ . Image size is  $700 \text{ nm} \times 1400 \text{ nm}$ . Line markers shown were made at (a)  $-4 \text{ V}$ , (b)  $-6 \text{ V}$ , (c)  $-9 \text{ V}$  and (d)  $-10 \text{ V}$  tip voltage. (e) The tip voltage dependence of line height. Lithography and imaging were done at temperature of  $28^\circ\text{C}$ , humidity of  $31\%$ .

이 제대로 그려지지 않는 것을 관찰할 수 있었다.(Fig. 2(d))

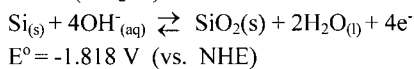
Fig. 2(e)는 탐침 전위가  $-1 \text{ V}$ 에서  $-9 \text{ V}$ 까지 변할 때에 선의 높이가 어떻게 변하는지 그래프로 나타낸 것이다. 탐침 전위의 크기가  $-3 \text{ V}$  보다 작을 때는 선이 그려지지 않았고, 더 큰 경우는 선 높이가 탐침 전위에 대해 직선적으로 증가하였는데 그 기울기는  $-0.47 \text{ nm/V}$ 로 탐침 전위  $1 \text{ V}$ 마다 선의 높이는  $0.47 \text{ nm}$  정도씩 높아졌다는 것이다.

Local anodization이 일어날 때 Pt/Ir tip과 Si wafer에서 일어나는 전기화학반응은 다음과 같다.

Cathode (Pt/Ir tip)



Anode (SiO<sub>2</sub>/Si)



위 식을 보면 이 반응은  $E_{\text{cell}}^\circ = 2.219 \text{ V}$ 에 해당하는 자발적인 반응이지만 Fig. 3에서 보듯 탐침에  $-3 \text{ V}$ 보다 더 음의 값을 갖는 전위를 걸어주어야 선이 그려졌다. 이것은  $5 \text{ V}$  이상의 overvoltage가 필요함을 의미한다. 이러한 overvoltage에는 Si wafer에 이미 생성되어 있는 Si 산화막에 의한 저항성분이 큰 영향을 차지하게 된다. 한편 지지 전해질이 없는 상황이므로 전기장의 직접적인 영향이 더욱 중요할 것이며, Pt/Ir tip에서 생성된 OH<sup>-</sup> 이온이 Si까지 이동하는데 migration이 중요한 역할을 하게 된다. 따라서 탐침 전위가 음의 값을 가질수록 전기장은 강해지며 OH<sup>-</sup> 이온의 이동속도는 빨라지고 산화막 생성속도 또한 빨라질 것을 쉽게 예상할 수 있는데, 이는 Fig. 2(e)의 직선적 감응을 의미하는 것으로, 이는 선이 아닌 모양에 대한 앞선 연구 결과와도 일치하는 결과이다.<sup>15)</sup> 이 조건에서는  $3 \text{ nm}$  이하의 범위에서 선의 높이를 탐침 전위를 가지고 제어할 수

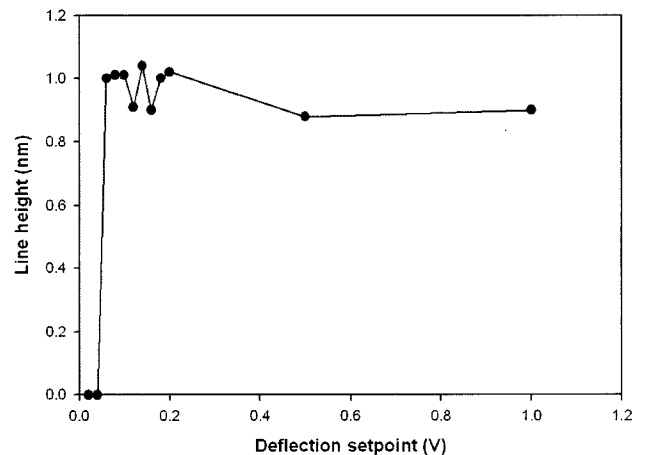


Fig. 3. Deflection setpoint dependence of line height at  $-5 \text{ V}$  tip voltage,  $1 \mu\text{m/s}$  tip velocity,  $27^\circ\text{C}$  temperature, and  $32\%$  humidity.

있음을 알 수 있는데, 이후의 실험에서는  $1 \text{ nm}$  정도의 높이를 주었던  $-5 \text{ V}$ 의 값을 사용하였다.

### 3.3 편향 셋포인트의 영향

Fig. 3는 deflection setpoint에 따른 선의 높이 변화를 관찰한 결과이다. 탐침이 Si wafer와 접촉하였을 때 탐침의 cantilever가 휘어진 정도를 일정하게 유지시켜 주는데, deflection setpoint는 그 cantilever가 휘어진 정도의 일정한 값을 결정한다. 따라서 deflection setpoint는 탐침과 Si wafer 사이에 작용하고 있는 기계적인 힘의 척도가 될 수 있다. Deflection setpoint가 클수록 탐침과 Si wafer 사이에 기계적인 힘이 크게 작용하고 있는 것이며, 그 관계는 비례관계이다. 엄밀하게 이야기하자면 기계적인 힘과 비례하는 것은 deflection setpoint와 탐침이 허공에 떠 있을 때의 값과의 차이에 해당하지만, 본 실험에서는 탐침이

허공에 떠있을 때의 값을 모두 0 V로 맞춰주었다.

Fig. 3의 결과를 보면, deflection setpoint가 0.02 V나 0.04 V 일 때는 선이 그어지지 않았으며 0.06 V 이상에서는 선이 그어졌고, 일단 선이 그어지면 그 높이는 deflection setpoint와 관계가 없음을 보여준다. 즉 탐침이 Si wafer를 누르는 기계적인 힘은 그어지는 선의 높이와 무관하다. 그러나 최소한의 힘이 가해져 Si wafer와 탐침이 어느 정도의 접촉을 하지 않으며 선이 그어지지 않는다는 것이다. 그 최소한의 힘은 deflection setpoint로 0.04 V와 0.06 V 사이에 해당한다. Force calibration plot으로부터 deflection setpoint 값과 piezoelectric scanner가 움직인 거리 사이의 관계를 알 수 있는데, deflection setpoint를 1 V 변화시키기 위해서는 piezoelectric scanner가 105 nm가 움직여야 함을 알 수 있었다. 또한 사용한 탐침의 nominal force constant가 2.8 N/m이므로 0.04~0.06 V의 값은 4.2~6.3 nm의 거리로, 그리고 12~18 nN의 힘으로 환산될 수 있다. 즉, local anodization을 이용하여 Si wafer에 선을 긋기 위해서는 최소한의 눌러주는 힘이 필요한데, 그 힘은 대략 12~18 nN 정도의 값을 갖는다. 본 실험의 여타 다른 부분에서는 0.50 V의 deflection setpoint를 사용하였는데 이는 대략 150 nN 정도의 값에 해당한다.

### 3.4 탐침 이동 속도의 영향

Fig. 4(a)는 탐침이 움직이는 속도에 따른 선의 높이를 나타낸 것이다. 탐침 속도가 빨라짐에 따라 선의 높이가 낮아짐은 당연하게 예측할 수 있는 현상이다. 그러나 2 μm/s 이상의 탐침 속도에서는 속도가 증가함에 따라 선의 높이가 그다지 낮아지지 않는 것을 볼 수가 있다. Fig. 4(b)는 같은 data를 탐침 속도의 역수에 대해서 그린 그래프이다. 탐침 속도의 역수는 특정 부분 위에 탐침이 머무르는 시간에 비례하게 된다. 앞선 연구<sup>15)</sup>에 따르면 탐침을 멈춰 놓고 voltage pulse의 길이에 따라 생기는 SiO<sub>2</sub> dot의 높이는  $h = A - B \exp(-t/\tau)$  식에 fitting할 수 있다고 한다. 느린 속도로 선을 그리는 경우 그래프의 형태는 기본적으로 이와 비슷하다(Fig. 4(b)). 이는 초기에는 SiO<sub>2</sub>가 매우 빠르게 성장하는 단계가 있다는 것을 의미하므로 5 μm/s 정도의 빠른 속도로 선을 그어도 0.7 nm 이하의 높이를 갖는 선을 긋기는 어려웠던 것이다. 또한 앞선 연구<sup>15)</sup>에서 탐침 속도가 5~20 μm/s인 경우 특정 영역을 스캔하였을 때 생성된 SiO<sub>2</sub> 패턴의 높이는 탐침 속도에 무관함이 보고된 바 있다. 탐침 속도를 느리게 해서 선 높이가 높은 선을 긋는 것은 유효하겠지만, 탐침 속도를 빠르게 하여도 일정 높이 이하의 선을 그을 수는 없으므로 선의 높이가 더 낮은 선을 그리기 위해 탐침 전위를 -4 V로 바꾼 경우 선 높이가 0.7 nm 이하인 선을 그릴 수가 있다.

## 4. 결 론

Local anodization에 있어서 탐침 전위, deflection setpoint, 탐침 속도가 그어지는 선의 높이에 미치는 영향을 조사하였다. -3 V 보다 작은 탐침 전위에서는 선이 그어지지 않으며 -3 V 보다 큰 탐침 전위에서는, 탐침 속도가 1 μm/s일 때, 탐침 전위가 1 V 낮아질 때마다 선의 높이는 대략 0.47 nm씩 높아졌다. 탐침이 누르는 힘은, 최소한의 힘을 넘기만 하면 선의 높이에 영향을 미치지 않았고, 그 최소한의 힘은 대략 12~18 nN 정도이다. 탐침 속도가 느리면 선의 높이는 높아지고, 탐침 속도가

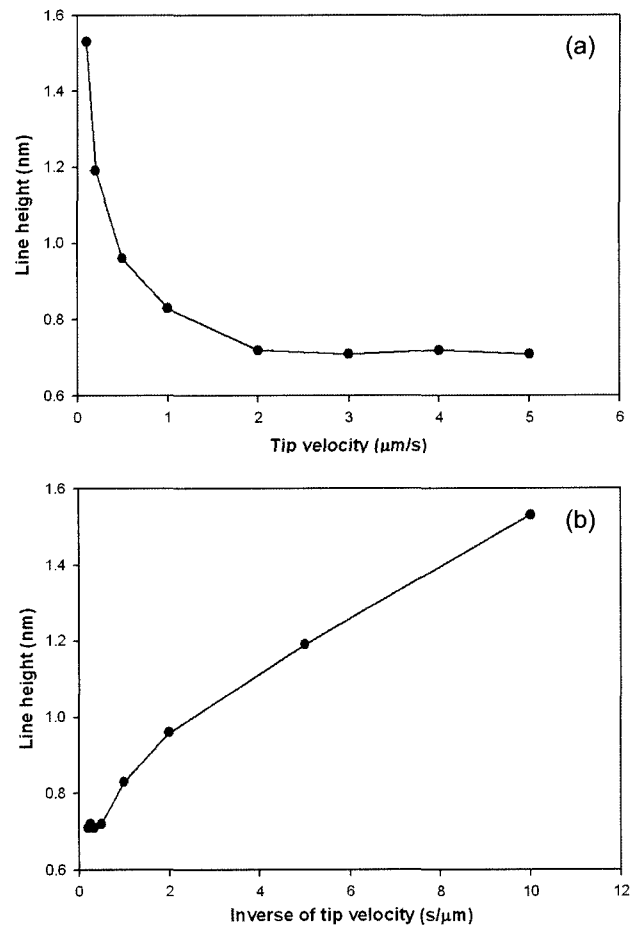


Fig. 4. Tip velocity dependence of line height. Conditions are as following; tip voltage=-5 V, deflection setpoint=0.50 V, temperature =25°C, humidity=36%. (a) Line height vs. tip velocity. (b) Line height vs. Inverse of tip velocity.

빠르면 선의 높이는 낮아지지만, 탐침 전위가 -5 V일 때, 탐침 속도를 빠르게 하여도 선의 높이가 0.7 nm이하로 낮아지지는 않는다. 이상의 결과를 가지고 본 실험에서 취급한 조건의 범위 안에서 0.5 nm~3 nm 사이의 원하는 높이를 갖는 선을 그을 수가 있다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 나노바이오기술개발사업(M1053609001-05N3609-00110), 한국학술진흥재단의 순수기초연구그룹지원사업(KRF-2005-070-C00084)과 서강대학교 교내 연구비(2004년)의 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. A. A. Tseng, A. Notargiacomo, and T. P. Chen, "Nanofabrication by scanning probe microscope lithography: A review," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **23**(3), 877 (2005).
2. J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, and J. Bennet, "Modification of hydrogen-passivated silicon by a scanning tunneling microscope operating in air," *Appl. Phys. Lett.*, **56**(20), 2001 (1990).

3. S. C. Minne, H. T. Soh, Ph. Flueckiger, and C. F. Quate, "Fabrication of  $0.1\ \mu\text{m}$  metal oxide semiconductor field-effect transistors with the atomic force microscope," *Appl. Phys. Lett.*, **66**(6), 703 (1995).
4. P. M. Campbell, E. S. Snow, and P. J. McMarr, "Fabrication of nanometer-scale side-gated silicon field effect transistors with an atomic force microscope," *Appl. Phys. Lett.*, **66**(11), 1388 (1995).
5. K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian, and J. S. Harris, "Room temperature operation of a single electron transistor made by the scanning tunneling microscope nanooxidation process for the  $\text{TiOx/Ti}$  system," *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1), 34 (1996).
6. R. Held, T. Heinzel, P. Studerus, K. Ensslin, and M. Holland, "Semiconductor quantum point contact fabricated by lithography with an atomic force microscope," *Appl. Phys. Lett.*, **71**(18), 2689 (1997).
7. T. Yasuda, S. Yamasaki, and S. Gwo, "Nanoscale selective-area epitaxial growth of Si using an ultrathin  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  mask patterned by an atomic force microscope," *Appl. Phys. Lett.*, **77**(24), 3917 (2000).
8. H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, and H. Masuhara, "Tip-induced anodization of titanium surfaces by scanning tunneling microscopy: A humidity effect on nanolithography," *Appl. Phys. Lett.*, **63**(9), 1288 (1993).
9. H. Sugimura, T. Uchida, N. Kitamura, and H. Masuhara, "Scanning Tunneling Microscope Tip-Induced Anodization for Nanofabrication of Titanium," *J. Phys. Chem.*, **98**(16), 4352 (1994).
10. A. E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin, and T. K. Higman, "Mechanisms of surface anodization produced by scanning probe microscopes," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**(6), 2805, (1995).
11. P. Avouris, T. Hertel, and Richard Martel, "Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon: kinetics, mechanism, and nanofabrication," *Appl. Phys. Lett.*, **71**(2), 285 (1997).
12. T. Teuschler, K. Mahr, S. Miyazaki, M. Hundhausen, and L. Ley, "Nanometer-scale field-induced oxidation of  $\text{Si}(111)\text{:H}$  by a conducting-probe scanning force microscope: Doping dependence and kinetics," *Appl. Phys. Lett.*, **67**(2), 3144 (1995).
13. D. Stievenard, P. A. Fontaine, and E. Dubois, "Nanooxidation using a scanning probe microscope: An analytical model based on field induced oxidation," *Appl. Phys. Lett.*, **70**(24), 3272 (1997).
14. J. A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, and Yokoyama, "Understanding scanned probe oxidation of silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(2), 271 (1998).
15. Y.-R. Ma, C. Yu, Y.-D. Yao, Y. Liou, and S.-F. Lee, "Tip-induced local anodic oxidation on the native  $\text{SiO}_2$  layer of  $\text{Si}(111)$  using an atomic force microscope," *Phys. Rev. B*, **64**(19), 195324 (2001).