

## 초정밀 나노구조물 형성을 위한 새로운 KOH 습식각 기술

강찬민<sup>1</sup>, 박정호<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 고려대학교 전기전자전파공학과

### A Novel KOH Wet Etching Technique for Ultrafine Nanostructure Formation

Chan-Min Kang<sup>1</sup> and Jung-ho Park<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

(Received December 16, 2010; Revised January 10, 2011; Accepted January 14, 2011)

**Abstract:** The present study introduces a novel wet etching technique for nanostructure fabrications which usually requires low surface roughness. Using the current method, acquired profiles were smooth even in the nanoscale, which cannot be easily achieved with conventional wet or dry etching methods. As one of the most popular single crystal silicon etchant, potassium hydroxide (KOH) solution was used as a base solvent and two additives, antimony trioxide (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and ethyl alcohol were employed in. Four experimental parameters, concentrations of KOH, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ethyl alcohol and temperature were optimized at 60 wt.%, 0.003 wt.%, 10 v/v%, and 23°C, respectively. Effects of additives in KOH solution were investigated on the profiles in both (110) and (111) planes of single crystal silicon wafer. The preliminary results show that additives play a critical role to decrease etch rate significantly down to ~2 nm/min resulting in smooth side wall profiles on (111) plane and enhanced surface roughness.

**Key words:** MEMS, wet etching, KOH, Nanostructure

#### 1. 서 론

MEMS (micro electro mechanical systems) 기술은 21세기 정보화시대에 필요한 핵심 기술로 부각되고 있다. 이 기술은 반도체 집적회로 제조기술을 이용하여 각종 센서 및 기계부품을 초소형으로 제작함으로써 시스템을 간단화함은 물론 기능다양화를 이룰 수 있기 때문이다 [1,2]. MEMS 기술은 크게 입체형 MEMS와 이차원적인 MEMS으로 나누어진다. 일반적으로 MEMS 재료로는 실리콘 웨이퍼를 사용하여, 사진식각술 (photolithography), 습식 및 건식 식각 (wet and dry etch), 산화막 형성 (oxidation)등을 이

용하여 3차원 구조물을 만드는데 사용된다. 식각은 건식 및 습식 식각으로 구분되며, 일반적으로 대부분 습식 식각은 등방성 (isotropy) 특징을 나타내고, 건식 식각은 이방성 (anisotropy) 특성을 가진다. 그러나 MEMS기술에서는 이방성식각 모양이 요구되는바 건식식각이 유용하나, 건식 식각은 식각시 식각 속도 및 표면의 거칠기를 나노 단위로 만들기에는 제한이 따르므로 박막을 단편적으로 식각할 경우와 거칠기는 무시할 수 있는 적층구조를 만들 때 주로 사용된다. 한편 습식 식각 기술에서도 결정면에 따른 식각 속도 차이로 인한 이방성 식각이 가능하며, 식각액으로는 EDP (ethylene dianmine pyrocatechol), KOH (potassium hydroxide), KOH-IPA (potassium hydroxide isopropyl alcohol), TMAH (tetramethyl ammonium hydroxide)등

a. Corresponding Author; jhpark@korea.ac.kr

이 알려져 있다 [3-5]. 그 중 KOH용액이 많이 사용되는데, 식각 속도가 빠르며, 비용이 저렴하고, 결정 방향성 (orientation) 의존 특성을 이용할 수 있는 장점이 있는가 반면, 식각 속도가 온도에 크게 의존한다는 단점이 있다.

최근 MEMS 분야에서 생명공학 분야로의 응용을 위해 위에 언급한 반도체 공정 기술을 이용하여 다양한 분야의 연구가 진행되고 있다. 또한 생명공학 분야에서는 간편하고 반복적인 실험에 필요한 디바이스들이 필요한 실정이며 이를 위해 나노 임프린트 기법을 사용하여 device 를 제작하는 경우가 상당히 많아지게 됨으로써 mold로 사용되는 물질과 mold의 pattern을 전사시켰을때의 pattern의 형상 및 demolding 되어질때의 계면 흡착력등의 여러 공정상의 조건을 만족시키기 위해 다양한 방향으로 연구가 진행되고 있다. 근본적으로 이러한 문제점을 해결하기 위해 mold 로는 pattern 의 형태가 견고한 실리콘을 사용하여 하는 공정이 많아지고 demolding 되어지는 물질은 pattern 의 형태는 유지하면서 고유의 특성을 그대로 살릴 수 있는 여러종류의 폴리머들이 사용되고 있다.

KOH 용액을 사용하여 실리콘 습식 식각을 수행할 때 분당 마이크로 단위의 식각률로 인해 Bio-MEMS 분야에서의 응용범위가 제한적이였다. 최근 식각 관련되어 연구보고 되어진 부분에 의하면 첨가물을 이용하여 식각한 표면의 거칠기를 개선할 수 있다는 결과가 보고됐다. [6-7] 본 논문에서는 MEMS 또는 Bio-MEMS 분야로의 넓은 응용 가능성을 제시하기 위해 KOH 용액에 식각률을 낮추어주고 표면을 개질시켜줄 수 있는 물질을 첨가하여 분당 마이크로 단위의 식각률을 분당 나노 사이즈로 대폭 감소시키고 식각시 표면의 조도 (roughness)를 개선하여 나노임프린트 기법에 쓰이는 몰드로서의 응용 가능성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

단결정 실리콘의 KOH 용액 및 첨가물을 넣은 KOH 혼합용액에 대한 이방성 습식 식각 특성을 알기 위해 CZ (czochralski) 방법으로 성장시킨 4 인치 (110) p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 먼저, 습식 산화 방식에 의해 산화 규소 (SiO<sub>2</sub>) 막 500 Å을 형성하여 KOH 용액과 KOH-IPA 혼합용액을 이용한

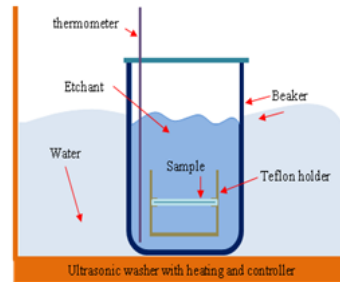


Fig. 1. Anisotropic etching equipment.

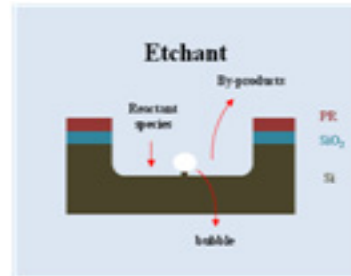


Fig. 2. Unwanted roughness of surface which is made by formation of bubble during the etching process.

이방성 습식 식각에 대한 마스크로 사용하였다. 마스크 패턴은 실리콘 웨이퍼의 primary flat 에 대하여 180° 로 패턴을 형성하였고, 패턴 간격은 식각되어진 측면을 보기위해 수 마이크로 사이즈의 패턴과 최종적으로 나노 임프린트에 사용될 mold를 만들기 위해 100~300 nm 의 크기로 제작 하였다. 패턴 형성은 photolithography를 이용하여 마이크로사이즈의 패턴을 형성하였고, e-beam lithography를 이용하여 나노 사이즈의 패턴을 형성하였다. 패턴 형성 공정이 끝난 후 4 인치 실리콘 웨이퍼를 절단하여 실리콘 시편을 BOE (bufferoxide etcher ; NH<sub>4</sub>F : 6, HF : 1) 용액에 45 초 간 담그어 산화막을 마스크 패턴에 따라 식각 하였다. 그 후 acetone 용액으로 감광막을 제거 하였다. 이때 실리콘 웨이퍼 상에 남아 있는 산화막 층은 KOH 용액에 대하여 마스크 역할을 하게 된다. 이방성 습식식각 실험을 하기 위하여 그림.1의 장치를 제작하였다.

식각장치는 식각 용액의 온도와 농도를 일정하게 유지하기 위하여 중탕 방식을 채택하였다. 한편 식각률은 식각 온도와 KOH의 포함도에 의해 크게 의존하게 되는데 이때 ultrasonic을 사용하여 식각하면 식

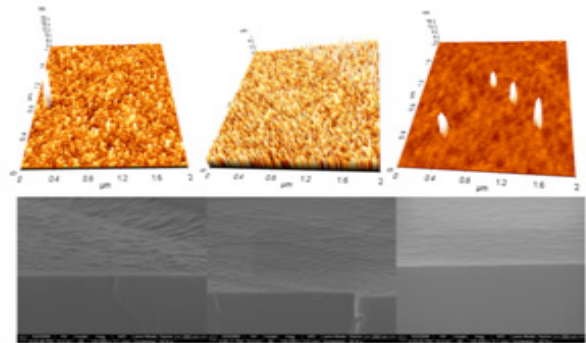
각 깊이와 roughness 의 개선을 보일수도 있다는 연구가 보고 되어지고 있다. [8] 또한 그림. 2 에서 보여지는 바와 같이 나노 사이즈로의 식각시 상당히 미세한 패턴이기 때문에 식각시 표면에서 KOH 용액과 반응하여 생성되는 기포로 인해 식각이 되는 표면의 조도가 안 좋아질 수 있기 때문에 식각 부산물들과 기포의 활발한 운동을 도와주기 위해 ultrasonic을 사용하여 식각 하였다.

식각 장치는 식각 용액의 온도와 농도를 일정하게 유지하기 위하여 초음파 발생장치의 온도를 23°C로 일정하게 유지한다. 이는 KOH를 이용한 실리콘의 식각률이 수용액의 온도에 의해 달라지기 때문이다.

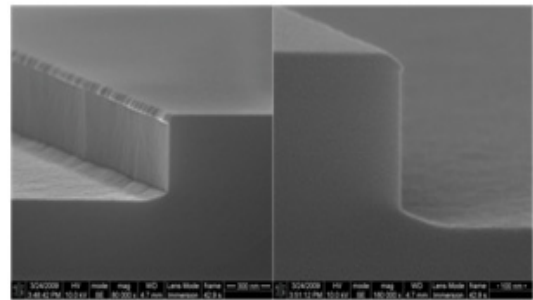
시료꽂이 (carrier holder)를 이용하여 시료를 수평으로 위치시키며, 60 wt.%의 KOH 용액을 사용한다. 분당 나노미터의 식각률을 가지기 위하여  $Sb_2O_3$ 를 0.003 wt.%가 되도록 첨가하고 표면 거칠기를 완화하기 위하여 10 v/v%가 되도록 IPA (isopropyl alcohol) 과 에탄올을 첨가한다. 이방성 습식식각 된 실리콘 시편의 형태는 FE-SEM (field emission scanning electron microscope system), NOVA SEM (scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였으며 SEM의 전자의 가속 전압은 10keV로 하였다. SEM 관찰시, 실리콘 시편은 패턴모양에 수직하게 절단하여 시료의 단면 관찰로 분당 식각 속도를 측정함과 동시에, 식각된 다박면 관찰을 통하여 표면의 거칠기와, 식각 형태 등을 조사 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 순수한 KOH 용액 및 첨가물이 들어간 KOH 수용액에 의해 실리콘웨이퍼를 이방성 습식 식각 방법을 이용하여 식각하였으며, 실험조건에 따라 식각 속도의 변화를 관찰하였다. KOH 용액의 농도는 60 wt.%로 고정시켰으며, 식각 속도는 순수한 KOH 60 wt.% 일때와 IPA와 에탄올이 각각 첨가되었을 때 식각된 표면의 거칠기가 개선이 되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 KOH를 이용하여 식각시에는 식각 용액의 온도가 높아질수록 식각률이 크게 변화하는 경향을 보이는데 본 논문에서는 나노 스케일의 식각을 하기위해서 온도는 상온 (23°C)로 고정시켰다. 이와 같이 식각률을 감소 시킬수 있는 조건을 여러 연구를 통한 보고를 토대로 확립하였으며 순수한 KOH, KOH+IPA, KOH+에탄올 과  $Sb_2O_3$ 를 첨가



**Fig. 3.** Crosection SEM & AFM images of etched Si (110) wafer using by KOH 60 wt.%, KOH 60 wt.%+IPA, KOH 60 wt.%+에탄올.



**Fig. 4.** Crosection SEM images of etched Si (110) wafer using by KOH60 wt.%+에탄올+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0.001 wt.%].

하여 실험을 진행하였다. 그림 3 은 KOH 용액의 첨가물에 따른 실리콘 웨이퍼의 표면을 보인다. KOH 용액의 농도는 60 wt.% 이며, 식각 속도는 순수한 KOH 60 wt.%일때와 IPA와 에탄올이 각각 첨가되었을 때 식각된 표면 거칠기가 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 습식 식각시에는 용액의 온도에 따라 식각률의 변화가 달라지는 경향을 보이는데 본 논문에서는 나노미터 크기의 식각을 위해서 용액의 온도를 상온 (23°C)으로 고정시켰다. 그림 3은 순수한 KOH 60 wt.%, KOH 60 wt.% + IPA 10 v/v% 와 KOH 60 wt.% + 에탄올 10 v/v%로 (110) 실리콘을 식각하였을 때의 표면 거칠기를 AFM과 SEM으로 확인한 결과이다. 이것은 IPA와 에탄올이 첨가된 KOH를 사용하였을 때 표면 거칠기가 개선되는 것을 보여주며, 또한 에탄올을 첨가하였을 때 표면 거칠기가 급격히 개선되는 것을 나타낸다.

나노미터 크기의 패턴을 형성하기 위하여 식각률을 나노미터 크기로 감소시켜야 한다. 본 실험에서 우리

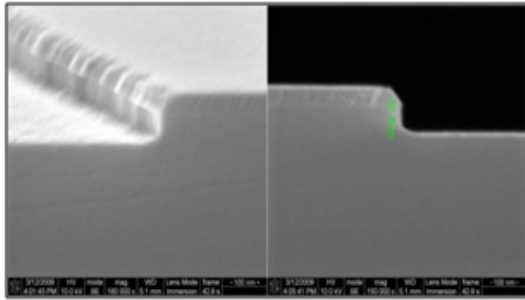


Fig. 5. Crosection SEM images of etched Si (110) wafer using by KOH 60 wt.%+에탄올+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0.003 wt.%].

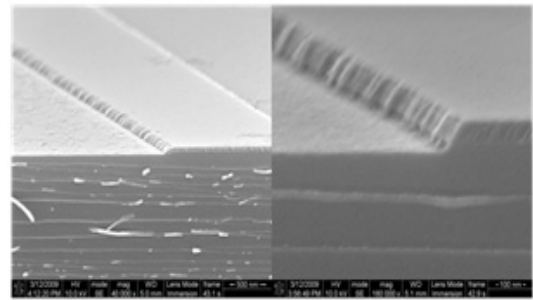


Fig. 6. Crosection SEM images of etched Si (110) wafer using by KOH 60 wt.%+에탄올+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0.003 wt.%].

는 식각률을 낮추고자 표면의 거칠기 및 식각률의 감소에 효과를 보이는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.003 wt.% 첨가하여 식각용액을 만들었으며 이를 이용하여 식각을 진행하였다.

그림 4는 KOH 60 wt.%+에탄올 10 v/v%+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.001 wt% 혼합용액으로 45분 동안 식각을 진행한 SEM 사진이다. 실험 결과, 식각 용액에 대해 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.001 wt%의 농도로 첨가 되었을 때, 분당 12.54 nm 의 식각률을 보였다.

순수한 KOH 60 wt.%의 식각률인 수  $\mu\text{m}$ 에 비해 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.001 wt.%의 농도일 때의 식각률이 12.54 nm로 현저하게 감소하였다.

그림 4와 그림 5는 KOH 60 wt.%+에탄올 10 v/v% 혼합용액의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따라 45분 동안 식각한 실험 결과이다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.002 wt.%의 농도로 첨가되었을 경우 (그림 4)에는 분당 5.31 nm의 식각률을 나타내며, 그림 5와 같이 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0.003 wt.%의 농도로 첨가될 경우 식각률은 2 nm로 낮아진다. 이러한 실험 결과는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 식각률이 저하됨을 나타내고 있다.

그림 3, 4, 5에서 보여지는 바와 같이 KOH 60 wt.% 용액에 에탄올 을 첨가하여 식각시 표면의 거칠기가 개선 되는 것을 확인 할 수 있었으며 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가 시에 식각률이 현저히 감소 되는 것을 확인 할 수 있었다. 이 실험을 통해 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가 유무로 KOH 수용액의 식각률을 간단히 줄일 수 있었으며, 가격이 저렴한 KOH 수용액을 사용하여 나노 스케일로의 응용 가능성을 확연히 보여주는 결과임에 틀림없다. 식각률을 컨트롤 하기 위해서는 식각시에 어느 정도의 시간적 여유가 필요하게 되는데 분당 약 2 nm 의 식각률이라면 상당히 작은 사이즈이기에 식각

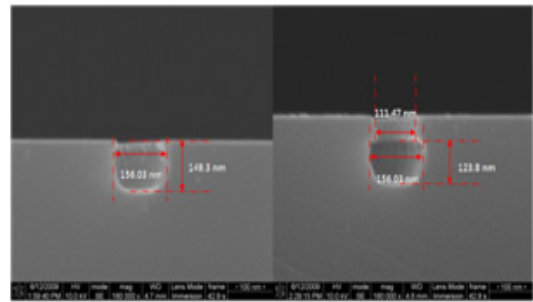
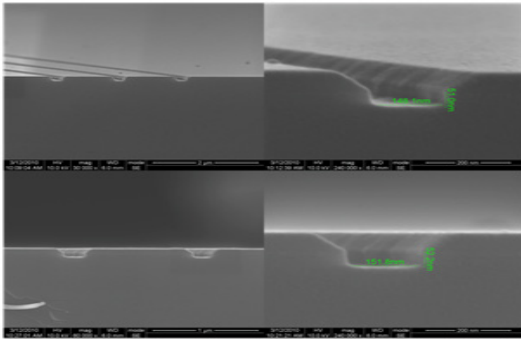


Fig. 7. Crosection SEM images of etched Si (110) wafer using by RIE (reactive ion etching).

률을 나노스케일로 컨트롤 하는 데는 큰 문제가 되지 않을 것이라 판단된다. 그리고 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 0.003 wt.% 이상으로 증가시에는 더욱 감소 할 수 있는 가능성을 배제 할수 없지만 0.004 wt.% 이상의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되면 그림 6에서 보여지는 바와 같이 45분이 지난 후에도 식각이 거의 이루어 지지 않았으며 표면의 거칠기도 육안으로 보기에 상당히 안 좋아지는 것을 알 수 있다. 이를 바탕으로 KOH 혼합용액을 이용하여 나노사이즈 식각시에 최적화 된 조건은 KOH 60 wt.% + 에탄올 [0.01 wt.%]+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [0.003 wt.%]이라 확인되었다.

위 결과를 바탕으로 KOH 식각혼합용액을 사용하여 여러 분야로의 응용 가능성을 보였다. 최근 Bio-MEMS 분야에서는 SU-8을 이용하여 양각 패턴을 형성한 후 음각으로 채널 형태의 칩을 제작하는 공정이 사용되고 있다. 하지만 SU-8의 경우 나노사이즈로의 응용이 힘들며 이를 개선하기 위해 여러 방법들이 모색되고 있다. 본 논문에서 위 결과를 가지



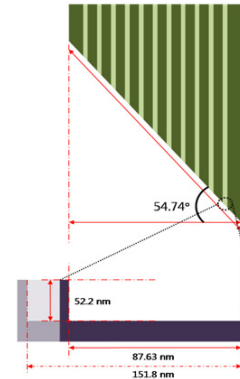
**Fig. 8.** Crosection SEM images of etched nanochannel using by KOH 60 wt.%+에탄올+  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [0.003 wt.%].

고 Bio-MEMS 또는 나노스케일의 반도체 공정등에 응용 되어질거라 판단 되며 습식식각이 건식식각과의 비교대상이 되면서 최대 단점으로 부각되어졌던 undercut 현상마저도 그림 7에서 보는 바와 같이 개선 될 수 있을 것이라 판단된다.

그림 8의 사진은 e-beam lithography 방법을 사용하여 100 nm 의 선폭의 패턴을 형성한 후 BOE를 사용하여 마스크로 쓰이는  $\text{SiO}_2$ 를 45초 가량 식각하였으며 그후 RIE (reactive ion etching)를 이용하여 실리콘을 식각한 사진이다.

그림 7과 같이 건식식각을 진행하였을 때는 마스크로 존재하는  $\text{SiO}_2$ 의 아래로 undercut 현상이 생기는 것을 확인할 수 있다. 하지만 습식식각을 진행 하였던 그림 8. SEM 사진에서 확인할 수 있듯이 건식식각과는 대조적으로 undercut 현상이 거의 발생하지 않았으며 이는 여러 응용분야로의 공정상의 정확도를 개선시킬 수 있는 큰 핵심으로 작용할 것이라 믿어 의심치 않는다.

이러한 여러 장점을 가진 습식식각 방법을 이용하여 Bio-MEMS 분야로의 응용 가능성을 알아보기 위해 최종적으로 DNA stretching을 위한 칩을 만들기 위한 한가지 방법으로 나노임프린트 기법에 쓰이는 스탬프를 KOH 60 wt.% + 에탄올 [10 vol.%] +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [0.003 wt.%] 혼합 용액을 이용하여 식각해 보았다. 그림 9에서 보여지듯 실리콘 (110) 형태의 실리콘 웨이퍼를 사용하여 식각하였으며 식각하기전의 패턴의 형성은 e-beam lithography를 사용하여 100 nm 의 선폭의 패턴을 형성하고 BOE를 이용하여  $\text{SiO}_2$ 를 식각한 후 KOH 60 wt.% + 에탄올 [10 vol.%] +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  [0.003 wt.%] 혼합용액을 이용하여 습식식각을



**Fig. 9.** The cleaving angle profile of etched (110) silicon wafer nanochannel

진행하였다. 대략적인 식각 깊이와 넓이는 50 nm, 150 nm 정도가 측정되었으며, 넓이로 보여지는 150 nm 의 길이는 다소 오차가 생긴다. 이는 (110) 결정 방향을 갖는 실리콘 웨이퍼이기에 SEM 촬영시 잘리어 지는 방향이 아래 그림 10 과 같이 나타난다.

그림 9과 같이 (110) 실리콘 웨이퍼를 커팅 할 때 잘리는 각도에 의해 54.74도의 각도를 갖고 잘라진다. 이로 인해 SEM 촬영시에 보여지는 선폭이 절대적인 값이 될 수 없다. SEM 에서 보여지는 대략적인 151 nm 의 값은 54.74도의 각도로 왜곡되어 보여지기 때문에 실제의 선폭의 넓이는 87.63 nm 로 계산된다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 KOH 수용액과 첨가물을 사용하여 (110) 결정 방향성을 갖는 실리콘 웨이퍼를 식각하였다. 실험을 진행함에 있어 첨가물이 KOH 수용액에 함유될 때 식각률과 실리콘 웨이퍼의 표면 조도가 개선됨을 알수 있었으며 KOH 수용액이 평균적으로 갖는  $1.2 \mu\text{m} \sim 1.4 \mu\text{m}$ 의 식각률을 나노 단위로 감소시킬 수 있었다. 본 실험에서 우리는 나노미터의 식각률과 표면 거칠기를 개선하기 위해 KOH 60 wt.% 의 용액에 에탄올과  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 를 첨가한 혼합용액으로 이방성 습식식각을 수행하였다. 각각의 식각 용액에 첨가된 물질에 따라 표면의 거칠기가 개선 되는데 에탄올이 첨가되었을때의 표면의 거칠기가 개선됨을 알수 있었고, 그 용액에  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 첨가로 인해 나노 미터의 식각률을 얻을 수 있었다. 이 결과로 인해 우리는 KOH 혼합용액을 사용한 나노미터 식각에 성공 하였으며

이로 인해 여러 분야로의 응용이 기대된다고 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 세계유수연구소 유치 지원사업 (WR08951)에 지원을 받아 수행 되었습니다.

### REFERENCES

- [1] H. Park, K. Kim, and E. Lee, 2001, 28, *The Magazine of the KITE* **28**, 1072 (2001).
- [2] C. Kim, J.H. Lee, S.M. Choi, N.I. Cho, C. Hong, and G.E. Jang,, *Sensors and Actuators* **B77**, 455 (2001).
- [3] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger H. Baumgartel,"*J. Electrochem. Soc* **137**, 3612 (1990).
- [4] M. Elwenspoek, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2075 (1993).
- [5] S. Hirai, *J. Precision Eng* **64**, 157 (1998).
- [6] H. Tanaka, Y. Abe, T. Yoneyama, J. Ishikawa, O Takenaka, K. Inoue *Sensors and Actuators* **82**, 270 (2000).
- [7] S.A. Campbell, K. Cooper, L. Dixon, R. Earwaker, S.N. Port, J. Schiffrin, *J. Micromech. Micro-eng* **5**, 209 (1995).
- [8] Jing Chen, Litian Liu, Zhijian Li, Zhimin Tan, Qianshao Jiang,Huajun Fang, Yang Xu, Yanxiang Liu, *Sensors and Actuators A* **96**, 152 (2002).
- [9] A. Hein, O. Dorcsh, E. Obermeier, *Tech. Digest, 10th Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers'97)* 687 (1997).
- [10] Jing Chen\*, Litian Liu, Zhijian Li, Zhimin Tan, Qianshao Jiang, Huajun Fang, Yang Xu, Yanxiang Liu, *Sensors and Actuators A* **96**, 152 (2002).
- [11] Theo Baum and David J Schiffrin, *J. Micromech. Microeng.* **7**, 338 (1997).
- [12] <http://cleanroom.byu.edu/KOH.phtml>.