

공개특허 10-2020-0077646



- (51) 국제특허분류(Int. Cl.) *H01L 21/3213* (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01) *H01L 21/306* (2006.01)
- (52) CPC특허분류 *H01L 21/32134* (2013.01) *H01L 21/027* (2013.01)
- (21) 출원번호10-2018-0165955
- (22) 출원일자 **2018년12월20일** 심사청구일자 **없음**

(11) 공개번호 10-2020-0077646

(43) 공개일자 2020년07월01일

(71) 출원인서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자
최인석
서울특별시 종로구 창의문로7길 24
주영창
서울특별시 강남구 선릉로 120 15동 505호 (대치

지물득일시 경험가 전공도 120 - 13등 505호 (대시 동,개포우성아과트) *(뒷면에 계속)* 

(74) 대리인 유종우

전체 청구항 수 : 총 1 항

### (54) 발명의 명칭 금속 촉매 화학 식각을 이용한 마이크로 및 나노 구조물 형성방법

### (57) 요 약

본 발명은 실리콘 구조물을 형성하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속 촉매 화학 식각 방법을 이용하 여 실리콘 구조물을 형성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 실리콘 구조물 형성방법의 일 실시예는 금속 촉매 화학 식각(metal-assisted chemical etching)에 의해 실리콘 기판을 식각하는 방법으로, 상기 실리콘 기판 상에 구리(Cu)/니켈(Ni) 이중층(bilayer), 금(Au)/니켈(Ni) 이중층 또는 금-니켈 합금층(Au-Ni alloy layer)을 포함하는 금속 촉매층을 형성하는 단계; 및 상기 금속 촉매층이 형성된 실리콘 기판에 식각 용액을 반응시켜, 실 리콘 구조물을 형성하는 단계;를 포함한다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류 *H01L 21/30604* (2013.01) *H01L 21/31111* (2013.01)

(72) 발명자
 한흥남
 서울특별시 강남구 선릉로 221 도곡렉슬아파트 40
 5동 1701호
 미니샤 메타

서울특별시 관악구 관악로 1 서울대학교관악캠퍼 스BK국제관 946동 B827호 (신림동)

이 발명을 지원한 국	가연구개발사업
과제고유번호	1711065951
부처명	과학기술정보통신부
연구관리전문기관	한 한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	전략 구조소재 신공정 설계 연구센터
기 여 율	1/1
주관기관	한국연구재단
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

서울특별시 관악구 행운4길 13 202호 **강성규** 서울특별시 동작구 사당로23바길 9 동작삼성래미안 아파트 110동 1102호

안인경

#### 명세서

#### 청구범위

#### 청구항 1

금속 촉매 화학 식각(metal-assisted chemical etching)에 의해 실리콘 기판을 식각하는 방법으로,

상기 실리콘 기판 상에 구리(Cu)/니켈(Ni) 이중층(bilayer), 금(Au)/니켈(Ni) 이중층 또는 금-니켈 합금층(Au-Ni alloy layer)을 포함하는 금속 촉매층을 형성하는 단계; 및

상기 금속 촉매층이 형성된 실리콘 기판에 식각 용액을 반응시켜, 실리콘 구조물을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 촉매 화학 식각을 이용한 마이크로 및 나노 구조물 형성방법.

#### 발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 실리콘 구조물을 형성하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 금속 촉매 화학 식각 방법을 이용하 여 실리콘 구조물을 형성하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [0002] 현재 실리콘(Si)은 다양한 분야에서 가장 중요한 재료 중 하나이다. 특히 실리콘 기반의 마이크로 구조나 나노 구조는 반도체 산업을 포함한 전자, 광전자 공학, 에너지 변환 및 저장 분야의 디바이스를 위한 유망한 소재로 잘 알려져 있으며, 최근에는 바이오-화학 센서, 촉매 등에도 적용되고 있다. 실리콘은 결정 방향, 결정성 여부, 기판의 종류와 같은 파라미터에 따라서 최종 디바이스(device)의 성질에 영향을 미치기 때문에, 어떤 파라미터 를 가진 실리콘 마이크로 구조물 또는 나노 구조물을 제조하는 것인가가 매우 중요하다.
- [0003] 실리콘 마이크로 구조 또는 나노 구조를 제조하는 방법에는 Vapor-Liquid-Solid(VLS), Reactive Ion Etcing(RIE), 금속 촉매 화학 식각 방법(metal-assisted chemical etching) 등 다양한 방법이 사용된다. 실리 콘 마이크로 구조 또는 나노 구조 제조 방법 중, 금속 촉매 화학 식각 방법은 다른 방법과는 달리 탑다운(topdown) 방법으로 실리콘 마이크로 구조 또는 나노 구조를 제조할 수 있어, 상기에서 언급한 다양한 파라미터를 제어하는 데에 큰 장점이 있다. 또한, 금속 촉매 화학 식각 방법은 공정이 간단하며, 비등방성의 식각 특성을 나타내고, 실리콘의 표면에 크리스탈 데미지(crystal damage)와 플라즈마 데미지(plasma damage)를 형성하지 않 아 식각으로 인해 발생하는 실리콘 표면의 결함을 최소화할 수 있는 이점을 가진다.
- [0004] 금속 촉매 화학 식각 방법은 실리콘 기판 상에 금속 촉매층을 형성한 후, 식각용액을 이용하여 식각을 수행하면, 금속 촉매층이 형성된 부분이 식각되는 형태이다. 따라서 금속 촉매층을 패터닝한 이후 식각용액을 이용하여 식각을 수행하면, 실리콘 마이크로 구조 또는 나노 구조를 얻을 수 있다. 즉, 실리콘을 제거하고자 하 는 부분의 금속 촉매층을 제거하는 패터닝을 수행한 후 식각용액을 이용하여 식각을 수행하게 되면, 원하는 실 리콘 마이크로 구조 또는 나노 구조를 얻을 수 있게 된다. 이때 금속 촉매층으로 주로 이용되는 금속은 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag)와 같은 고가의 귀금속(noble metal)이다. 따라서 기존에 이용되는 금속보다 저렴한 금속을 이 용한 금속 촉매 화학 식각 방법을 개발하는 것이 필요하단.

#### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 저렴한 금속을 금속 촉매층으로 이용하는 금속 촉매 화학 식각 방법 을 통해 실리콘 구조체를 형성하는 방법을 제공하는 데에 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 상기의 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 실리콘 구조물 형성방법의 일 실시예는 금속 촉매 화학 식각(metal-assisted chemical etching)에 의해 실리콘 기판을 식각하는 방법으로, 상기 실리콘 기판 상에 구리 (Cu)/니켈(Ni) 이중층(bilayer), 금(Au)/니켈(Ni) 이중층 또는 금-니켈 합금층(Au-Ni alloy layer)을 포함하는 금속 촉매층을 형성하는 단계; 및 상기 금속 촉매층이 형성된 실리콘 기판에 식각 용액을 반응시켜, 실리콘 구 조물을 형성하는 단계;를 포함한다.

#### 발명의 효과

[0007] 본 발명에 따르면 종래의 귀금속보다 저렴한 금속 촉매층을 이용하여 실리콘 구조물을 형성할 수 있으므로, 전 체 공정 비용이 절감된다.

#### 도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 본 발명에 따른 실리콘 구조물 형성 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2와 도 3은 실시예 1-1(식각시간 40분)을 수행한 후의 주사전자현미경(Scanning Electron Micorscope, SEM) 사진이다.

도 4는 비교예 1-1(식각시간 40분)을 수행한 후의 SEM 사진이다.

도 5는 비교예 1-3(식각시간 40분)을 수행한 후의 SEM 사진이다.

- 도 6은 비교예 1-5(식각시간 40분)을 수행한 후의 SEM 사진이다.
- 도 7과 도 8은 실시예 1-5(식각시간 40분)를 수행한 후의 SEM 사진이다.
- 도 9는 비교예 1-8(식각시간 40분)을 수행한 후의 SEM 사진이다.
- 도 10은 실시예 1-9(식각시간 10분)를 수행한 후의 SEM 사진이다.
- 도 11은 실시예 1-10(식각시간 10분)을 수행한 후의 SEM 사진이다.
- 도 12는 실시예 1-11(식각시간 10분)을 수행한 후의 SEM 사진이다.
- 도 13과 도 14는 실시예 2-2(식각용액: 9M HF + 0.3M H2O2)를 수행한 후의 SEM 사진이다.
- 도 15는 실시예 2-3(식각용액: 9M HF + 0.3M H202)을 수행한 후의 SEM 사진이다.
- 도 16은 실시예 2-4(식각용액: 9M HF + 0.3M H202)를 수행한 후의 SEM 사진이다.
- 도 17 및 도 18은 홀 패턴을 형성하는 마스크를 이용하여 실리콘 기관을 식각한 결과를 나타낸 SEM 사진이다.

도 19 및 도 20은 실시예 3-1(식각시간 10분)을 수행한 후의 SEM 사진이다.

도 21 및 도 22는 실시예 3-2(식각시간 10분)을 수행한 후의 SEM 사진이다.

도 23은 비교예 1-3(식각시간 10분)을 수행한 후의 SEM 사진이다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0009] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예 는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하 여 제공되는 것이다.
- [0010] 도면들에 있어서, 예를 들면, 제조 기술 및/또는 공차(tolerance)에 따라, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니되 며, 예를 들면 제조상 초래되는 형상의 변화를 포함하여야 한다. 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.
- [0011] 도 1은 본 발명에 따른 실리콘 구조물 형성 방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [0012] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 실리콘 구조물 형성 방법은 우선 실리콘 웨이퍼 상에 포토레지스트 (photoresist, PR)을 코팅한다. 포토레지스트는 스핀코팅법을 이용하여 실리콘 웨이퍼 상에 코팅할 수 있다. 다

음으로 포토리소그라피(phtolithography) 공정을 수행하여 포토레지스트를 패터닝한다. 포토리소그라피 공정은 마스트(shadow mask) 사용, 광 노출(UV exposure), 현상(development) 순으로 수행될 수 있으며, 포토리소그라 피 공정은 공지의 공정이므로 자세한 설명은 생략한다.

- [0013] 그리고 패터닝된 포토레지스트가 형성되어 있는 기판 상에 금속 촉매층을 형성한다. 금속 촉매층은 스퍼터링 (sputtering), 증발법(evaporation)과 같은 물리화학기상증착법(Physical Vapor Deposition, PVD), 화학기상증 착법(Chemical Vapor Deposition, CVD) 원자층증착법(Atomic Layer Deposition, ALD) 등을 이용하여 형성할 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다. 본 실시예에서는 금속 촉매층을 전자빔증발법(E-beam evaporation)을 이용하 여 증착하였다.
- [0014] 금속 촉매층은 단일 금속으로 이루어진 것이 아니라, 2개 이상의 금속층이 적층되어 있는 형태이거나 2개 이상 의 금속 합금으로 형성될 수 있다. 바람직하게는 2개의 금속층이 적층되어 있는 금속 이중층(bilayer)이나 2개 의 금속으로 이루어진 합금층으로 금속 촉매층이 형성될 수 있다. 본 실시예에서는 금(Au)/니켈(Ni)로 이루어진 이중층이나 구리(Cu)/니켈(Ni)로 이루어진 이중층으로 금속 촉매층이 형성되거나 금과 니켈의 합금(Au-Ni alloy)으로 금속 촉매층이 형성될 수 있다. 금속 촉매층이 금(Au)/니켈(Ni) 이중층인 경우에는 금(Au) 층이 실 리콘 기판 상에 형성되고 니켈(Ni) 층이 금(Au) 층 위에 형성된 형태의 이중층인 것이 바람직하며, 금속 촉매층 이 구리(Cu)/니켈(Ni) 이중층인 경우에는 구리(Cu) 층이 실리콘 기판 상에 형성되고 니켈(Ni) 층이 구리(Cu) 층 위에 형성된 형태의 이중층인 것이 바람직하다. 금속 촉매층은 0.6 ~ 3.6 Å/s 정도의 증착 속도로 형성될 수 있다.
- [0015] 이와 같이 금속 촉매층을 패터닝된 포토레지스트가 형성되어 있는 실리콘 기판 상에 형성하면, 일부의 금속 촉매층은 실리콘 기판 위에 직접 형성되며, 일부는 포토레지스트 상에 형성된다. 이를 식각용액을 이용하여 식각 하면, 금속 촉매층이 형성되어 있는 부분의 실리콘은 식각되지만, 포토레지스트로 덮여 있는 부분의 실리콘은 식각되지 않는다. 따라서 포토리소그라피 공정에 의해 남아 있는 포토레지스트가 원형 기둥 형태라면, 금속 촉매 화학 식각에 의해 실리콘 기둥 구조물을 형성할 수 있다. 반대로 포토레지스트 패턴이 홀을 형성하는 패턴이라면, 금속 촉매 화학 식각에 의해 실리콘 홀 패턴을 형성할 수 있게 된다. 즉, 포토리소그라피 공정에 의해 원하는 형태의 실리콘 구조물을 형성할 수 있다. 이때 사용되는 식각용액은 불산(HF)과 과산화수소(H202)가 혼합된 식각용액일 수 있고, 식각시간은 원하는 깊이의 실리콘 구조물을 얻을 때까지 수행될 수 있다.
- [0016] 다음으로, 포토레지스트 패턴과 금속 촉매층을 제거하여 실리콘 구조물을 형성한다. 포토레지스트 패턴은 포토 레지스트 제거방법을 이용하여 손쉽게 제거할 수 있으며, 이때 포토레지스트 위에 형성된 금속 촉매층은 리프트 오프(lift off)되어 함께 제거된다. 그리고 실리콘 기판 상에 위치하는 금속 촉매층은 금속 식각 용액 등을 이 용하여 제거할 수 있다.
- [0017] 이와 같이 금속 촉매 화학 식각 방법은 습식 식각을 이용함에도 비등방성 식각이 가능하며, 건식식각과는 달리 플라즈마 데미지 등이 없어 실리콘 표면 결함을 최소로 할 수 있다. 또한, 기존의 귀금속만을 금속 촉매층을 이 용한 것에 비해 본 발명은 상대적으로 저렴한 금속이 포함된 금속 촉매층을 이용하므로, 기존의 금속 촉매 화학 식각 방법에 비해 공정 비용이 감소된다.
- [0018] 이하에서 본 발명의 실리콘 구조물 형성방법을 대표넉인 예를 들어 하기에 설명한다. 그러나 본 발명의 실리콘 구조물의 형성방법이 하기 예시된 방법으로 한정된 것은 아니며, 본 발명의 실리콘 구조물 형성 방법은 하기에 예시된 방법과 이 분야의 공지의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0020] (실시예)

### [0022] <u>1. 금/니켈 금속 촉매충을 이용한 실리콘 기판 식각</u>

- [0024] (실시예 1-1)
- [0025] 실리콘 기판 상에 포토레지스트를 스핀코팅법을 이용하여 형성하였다. 그리고 원형 패턴이 형성되어 있는 마이 크로 스케일의 마스크를 이용하여 포토리소그라피 공정을 수행하여, 원기둥 형상 포토레지스트 패턴을 실리콘 기판 상에 형성하였다.

- [0026] 다음으로, 금(Au) 층 10nm를 전자빔 증발법(E-beam evaporation)을 이용하여 형성한 후, 금(Au) 층 상에 니켈 (Ni) 층 10nm를 전자빔 증발법을 이용하여 금(10nm)/니켈(10nm)인 금속 촉매층을 형성하였다. 이때, 금(Au) 층 과 니켈(Ni) 층 모두 증착 속도는 0.6Å/s가 되도록 하였다. 그리고 이를 불산(HF)과 과산화수소(H2O2) 식각용 액을 이용하여 식각하여 식각된 정도(식각 깊이, Etch depth)를 측정하였다. 이때 식각 시간은 10분, 20분, 40 분, 60분으로 하였다.
- [0027] (실시예 1-2)
- [0028] 금속 촉매층을 금(10nm)/니켈(20nm)으로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다.
- [0029] (실시예 1-3)
- [0030] 금속 촉매층을 금(20nm)/니켈(20nm)으로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다.
- [0031] (비교예 1-1)
- [0032] 금속 촉매층을 금(Au) 10nm로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다. 이때 금(Au) 층의 증착 속도는 0.6Å/s가 되도록 하였다.
- [0033] (비교예 1-2)
- [0034] 금속 촉매층을 금(Au) 15nm로 형성한 것을 제외하면 비교예 1-1과 동일하게 수행하였다.
- [0035] (비교예 1-3)
- [0036] 금속 촉매층을 금(Au) 20nm로 형성한 것을 제외하면 비교예 1-1과 동일하게 수행하였다.
- [0037] (비교예 1-4)
- [0038] 금속 촉매층을 니켈(Ni) 10nm로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다. 이때 니켈(Ni) 층의 증착 속도는 0.6Å/s가 되도록 하였다.
- [0039] (비교예 1-5)
- [0040] 금속 촉매층을 니켈(10nm)/금(10nm)으로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다.
- [0041] (비교예 1-6)
- [0042] 금속 촉매층을 니켈(20nm)/금(20nm)으로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-1과 동일하게 수행하였다.
- [0043] 상기의 실시예와 비교예의 수행 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0044]

	금속 촉매층 시퀀스	증착 속도	식각 시간	식각 깊이
	(Metal Layer Sequence)	(Deposition Rate)	(Etch Time)	(Etch Depth)
실시예 1-1	Si/Au(10nm)/Ni(10nm)	0.6Å/s	40min	8.1 <i>µ</i> m
실시예 1-2	Si/Au(10nm)/Ni(20nm)	0.6Å/s	40min	6.85µm
실시예 1-3	Si/Au(20nm)/Ni(20nm)	0.6Å/s	40min	$4.48 \mu m$
비교예 1-1	Si/Au(10nm)	0.6Å/s	40min	$2.15 \mu \mathrm{m}$
비교예 1-2	Si/Au(15nm)	0.6Å/s	40min	$2.82 \mu \mathrm{m}$
비교예 1-3	Si/Au(20nm)	0.6Å/s	40min	3.52 <i>µ</i> m
비교예 1-4	Si/Ni(10nm)	0.6Å/s	40min	-
비교예 1-5	Si/Ni(10nm)/Au(10nm)	0.6Å/s	40min	700nm
비교예 1-6	Si/Ni(20nm)/Au(20nm)	0.6Å/s	40min	880nm

丑 1

- [0045]
  - 5] 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 금속 촉매층으로 금(Au)/니켈(Ni) 이중층을 이용한 실시예가 비교예에 비해 실 리콘 기판을 훨씬 잘 식각하는 것으로 나타났다. 종래의 금 단일층을 금속 촉매층으로 사용하는 경우에 비해 현 저히 우수한 특성을 나타낸 것을 알 수 있었다. 즉, 금 단일층 20nm를 금속 촉매층으로 사용하는 경우에 비해, 금/니켈 이중층을 각각 10nm씩 형성하여 금속 촉매층으로 사용하는 경우가 현저히 우수한 특성을 나타내었다. 또한 비교예 1-5와 비교예 1-6을 살펴보면, 금속 촉매층으로 이중층을 사용하더라도 적층 순서에 따라 특성이 많이 차이나는 것을 알 수 있다. 즉, 실리콘 기판 상에 니켈 층을 먼저 형성하고 금 층을 형성하는 경우(비교예

1-5, 비교예 1-6)에는 실리콘 기판의 식각이 잘 되지 않는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과를 도 2 내지 도 6에 나타내었다.

- [0046] 도 2와 도 3은 실시예 1-1(식각시간 40분)을 수행한 후의 주사전자현미경(Scanning Electron Micorscope, SEM) 사진이고, 도 4는 비교예 1-1(식각시간 40분)을 수행한 후의 SEM 사진이며, 도 5는 비교예 1-3(식각시간 40분) 을 수행한 후의 SEM 사진이며, 도 6은 비교예 1-5(식각시간 40분)을 수행한 후의 SEM 사진이다. 도 2 내지 도 6 에 나타낸 바와 같이, 금/니켈 이중층을 금속 촉매층으로 이용한 경우가 금 단일층을 금속 촉매층으로 이용한 경우에 비해 식각 깊이도 깊고 식각 프로파일이 훨씬 우수하다는 것을 알 수 있으며, 니켈/금 이중층을 금속 촉 매층으로 이용한 경우에는 실리콘 식각이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다.
- [0047] 그리고 금속 촉매층의 증착 속도가 실리콘 기판 식각에 미치는 영향을 살펴보기 위해 하기와 같은 실험을 실시 하였다.
- [0048] (실시예 1-4)
- [0049] 금(Au) 층과 니켈(Ni) 층의 중착 속도를 1.6Å/s가 되도록 한 것을 제외하면, 실시예 1-1과 동일하게 수행하였 다.
- [0050] (실시예 1-5)
- [0051] 금(Au) 층과 니켈(Ni) 층의 증착 속도를 2.6Å/s가 되도록 한 것을 제외하면, 실시예 1-1과 동일하게 수행하였 다.
- [0052] (실시예 1-6)
- [0053] 금(Au) 층과 니켈(Ni) 층의 증착 속도를 3.6Å/s가 되도록 한 것을 제외하면, 실시예 1-1과 동일하게 수행하였 다.
- [0054] (비교예 1-7)
- [0055] 금(Au) 층의 증착 속도를 1.6Å/s가 되도록 한 것을 제외하면, 비교예 1-1과 동일하게 수행하였다.
- [0056] (비교예 1-8)
- [0057] 금(Au) 층의 증착 속도를 2.6Å/s가 되도록 한 것을 제외하면, 비교예 1-1과 동일하게 수행하였다.
- [0058] (비교예 1-9)
- [0059] 금(Au) 층의 증착 속도를 3.6Å/s가 되도록 한 것을 제외하면, 비교예 1-1과 동일하게 수행하였다.
- [0060] 상기 실시예와 비교예의 수행 결과를 아래 표 2에 정리하였다.

[0061]

<i>포 2</i>				
	금속 촉매층 시퀀스	증착 속도	식각 시간	식각 깊이
	(Metal Layer Sequence)	(Deposition Rate)	(Etch Time)	(Etch Depth)
실시예 1-1	Si/Au(10nm)/Ni(10nm)	0.6Å/s	40min	8.05~8.89µm
실시예 1-4	Si/Au(10nm)/Ni(10nm)	1.6Å/s	40min	9.85~10.51µm
실시예 1-5	Si/Au(10nm)/Ni(10nm)	2.6Å/s	20min	7.91~8.58µm
			40min	12.81~13.89µm
			60min	17.61~19.89μm
실시예 1-6	Si/Au(10nm)/Ni(10nm)	3.6Å/s	20min	5.70~6.91µm
			40min	9.36~10.01µm
			60min	13.86~15.12μm
비교예 1-1	Si/Au(10nm)	0.6Å/s	40min	2.85~3.51µm
비교예 1-7	Si/Au(10nm)	1.6Å/s	40min	5.25~6.52µm
비교예 1-8	Si/Au(10nm)	2.6Å/s	20min	4.65~5.75µm
			40min	9.62~9.89µm
			60min	12.12~13.01µm
비교예 1-9	Si/Au(10nm)	3.6Å/s	20min	4.98~5.11µm
			40min	6.85~7.58µm
			60min	9.20~9.58µm

- [0062] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 증착속도에 따라 식각 깊이가 차이가 많았다. 금속 촉매층으로 금/니켈 이중층 을 사용한 실시예나 금 단일층을 사용한 비교예 모두 증착속도가 2.6 Å/s 일 때, 식각 깊이가 가장 커 가장 효 과적인 금속 촉매층임을 확인할 수 있었다. 그리고 어느 경우에서나 금 단일층만을 금속 촉매층으로 이용한 경 우에 비해, 금/니켈 이중층을 금속 촉매층으로 이용한 경우가 실리콘 식각에 더 효과적임을 알 수 있었다. 이를 도 7 내지 도 9에 나타내었다.
- [0063] 도 7과 도 8은 실시예 1-5(식각시간 40분)를 수행한 후의 SEM 사진이고, 도 9는 비교예 1-8(식각시간 40분)을 수행한 후의 SEM 사진이다. 도 7 내지 도 9에 나타낸 바와 같이, 금/니켈 이중층을 금속 촉매층으로 이용한 경 우가 금 단일층을 금속 촉매층으로 이용한 경우에 비해 식각 깊이도 깊고 식각 프로파일이 훨씬 우수하다는 것 을 알 수 있다.
- [0064] 상기의 실시예와 비교예는 마이크로 스케일의 마스크를 사용하여, 마이크로 스케일의 실리콘 구조물을 형성하는 방법에 대해 나타내었다. 하기에서는 나노 스케일의 마스크를 사용하여 나노 스케일의 실리콘 구조물을 형성하 는 실시예에 대해 설명한다.
- [0065] (실시예 1-7)
- [0066] 마이크로 스케일의 마스크 대신 나노 스케일의 마스크를 사용하한 것을 제외하면, 실시예 1-1과 동일하게 수행 하였다. 이때 금속 촉매층은 금(10nm)/니켈(10nm)인 것을 사용하였다. 다만 증착 속도를 3Å/s가 되도록 하였다.
- [0067] (실시예 1-8)
- [0068] 금속 촉매층을 금(10nm)/니켈(20nm)으로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-7과 동일하게 수행하였다.
- [0069] (실시예 1-9)
- [0070] 금속 촉매층을 금(20nm)/니켈(20nm)으로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-7과 동일하게 수행하였다.
- [0071] (실시예 1-10)
- [0072] 금속 촉매층을 금(20nm)/니켈(30nm)으로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-7과 동일하게 수행하였다.
- [0073] (실시예 1-11)
- [0074] 금속 촉매층을 금(20nm)/니켈(40nm)으로 형성한 것을 제외하면 실시예 1-7과 동일하게 수행하였다.
- [0075] 상기 실시예의 수행 결과를 하기 표 3에 정리하였다.

[0076]

	금속 촉매층 시퀀스	식각 속도
	(Metal Layer Sequence)	(Etch Rate)
실시예 1-7	Si/Au(10nm)/Ni(10nm)	1.00 nm/s
실시예 1-8	Si/Au(10nm)/Ni(20nm)	1.08 nm/s
실시예 1-9	Si/Au(20nm)/Ni(20nm)	2.00 nm/s
실시예 1-10	Si/Au(20nm)/Ni(30nm)	5.17 nm/s
실시예 1-11	Si/Au(20nm)/Ni(40nm)	5.67 nm/s

표 3

[0077] 상기 표 3을 살펴보면, 나노 스케일의 마스크를 사용하여 포토레지스트 패턴을 형성한 후 금/니켈 이중층을 금 속 촉매층으로 사용한 경우에 마이크로 스케일의 마스크를 사용한 경우에 비해 식각 속도가 감소하긴 하였지만, 상당한 식각 속도로 실리콘이 식각됨을 확인할 수 있었다. 그리고 금 층이 10nm인 경우에는 니켈 층의 두께와 크게 관계없이 식각 속도는 일정(실시예 1-7과 실시예1-8 비교)하였으나, 금 층이 20nm인 경우에는 니켈 층의 두께가 증가할수록 식각 속도가 증가(실시예 1-9 내지 실시예 1-11 비교)하다가 증가세가 둔화하는 것을 알 수 있었다. 이는 마이크로 스케일의 마스크를 사용한 경우와 상반되는 결과로 마이크로 스케일의 마스크를 사용한 경우에는 니켈 층의 두께가 증가할수록 식각 속도가 감소하는 결과를 나타내었다. 또한, 나노 스케일의 마스크 를 사용한 경우에는 니켈 층의 두께가 20nm인 경우 금 층의 두께가 증가함에 따라 식각 속도가 증가(실시예 1-8 과 실시예 1-9 비교)하는 것을 알 수 있었다.

- [0078] 실시예 1-9 내지 실시예 1-11을 수행한 결과를 도 10 내지 도 12에 나타내었다.
- [0079] 도 10은 실시예 1-9(식각시간 10분)를 수행한 후의 SEM 사진이고, 도 11은 실시예 1-10(식각시간 10분)을 수행 한 후의 SEM 사진이며 도 12는 실시예 1-11(식각시간 10분)을 수행한 후의 SEM 사진이다. 도 10 내지 도 12에 나타낸 바와 같이, 금/니켈 이중층을 금속 촉매층으로 이용한 경우, 나노 스케일의 마스크를 사용하여 실리콘 나노 구조물을 형성함에 있어 매우 효과적인 것을 알 수 있다.

#### [0081] 2. 구리/니켈 금속 촉매충, 구리 금속 촉매충, 니켈/구리 금속 촉매충을 이용한 실리콘 기판 식각

- [0083] (실시예 2-1)
- [0084] 실리콘 기판 상에 포토레지스트를 스핀코팅법을 이용하여 형성하였다. 그리고 마이크로 스케일의 마스크를 이용 하여 포토리소그라피 공정을 수행하여, 포토레지스트 패턴을 실리콘 기판 상에 형성하였다.
- [0085] 다음으로, 구리(Cu) 층 10nm를 전자빔 증발법(E-beam evaporation)을 이용하여 형성한 후, 구리(Cu) 층 상에 니켈(Ni) 층 10nm를 전자빔 증발법을 이용하여 금(10nm)/니켈(10nm)인 금속 촉매층을 형성하였다. 이때, 구리 (Cu) 층과 니켈(Ni) 층 모두 증착 속도는 0.7 Å/s가 되도록 하였다. 그리고 이를 불산(HF)과 과산화수소(H2O2) 식각용액을 이용하여 40분 정도 식각하여 식각된 정도(식각 깊이, Etch depth)를 측정하였다. 이때 식각용액의 조성을 (1) 5.78M HF + 0.46M H2O2, (2) 6M HF + 0.3M H2O2 (3) 9M HF + 0.3M H2O2 (4) 4M HF + 0.3M H2O2로 변화시켜 식각을 수행하였다.
- [0086] (실시예 2-2)
- [0087] 금속 촉매층을 구리(20nm)/니켈(20nm)로 형성한 것을 제외하면 실시예 2-1과 동일하게 수행하였다.
- [0088] (실시예 2-3)
- [0089] 금속 촉매층으로 구리(Cu) 층 20nm를 형성한 것을 제외하면 실시예 2-1과 동일하게 수행하였다.
- [0090] (실시예 2-4)
- [0091] 금속 촉매층을 니켈(20nm)/구리(20nm)로 형성한 것을 제외하면 실시예 2-1과 동일하게 수행하였다.
- [0092] 상기 실시예와 비교예의 수행 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[0093]

	금속 촉매층 시퀀스	식각 용액 조성물	식각 깊이
	(Metal Layer Sequence)	(Etchant Composition)	(Etch Depth)
실시예 2-1	Si/Cu(10nm)/Ni(10nm)	5.78M HF + 0.46M H2O2	3.72~4.02µm
실시예 2-2	Si/Cu(20nm)/Ni(20nm)	5.78M HF + 0.46M H2O2	5.46~6.80µm
		6M HF + 0.3M H2O2	5.98~6.60µm
		9M HF + 0.3M H2O2	7.85~8.42µm
		4M HF + 0.3M H2O2	5.91~7.91µm
실시예 2-3	Si/Cu(20nm)	6M HF + 0.3M H2O2	3.7~4.10µm
		9M HF + 0.3M H2O2	4.08~5.42µm
		4M HF + 0.3M H2O2	4.24~5.37µm
실시예 2-4	Si/Ni(20nm)/Cu(20nm)	9M HF + 0.3M H2O2	4.48µm

표 4

- [0094] 상기 표 4를 살펴보면, 금속 촉매층으로 구리/니켈 이중층(실시예 2-1과 실시예 2-2)을 사용하거나 금속 단일층 (실시예 2-3)만을 사용하거나 니켈/구리 이중층(실시예 2-4)을 사용한 경우 모두 실리콘 기판이 어느 정도 식각 됨을 알 수 있었다. 그 중 구리(20nm)/니켈(20nm) 금속 촉매층을 사용하고, 식각 용액으로 9M HF + 0.3M H202을 사용한 경우 가장 식각 속도가 우수하였다는 것을 알 수 있다. 이 결과를 도 13 내지 도 16에 나타내었다.
- [0095] 도 13과 도 14는 실시예 2-2(식각용액: 9M HF + 0.3M H202)를 수행한 후의 SEM 사진이고, 도 15는 실시예 2-3(식각용액: 9M HF + 0.3M H202)을 수행한 후의 SEM 사진이며 도 16은 실시예 2-4(식각용액: 9M HF + 0.3M

H202)를 수행한 후의 SEM 사진이다. 도 13 내지 도 16에 나타낸 바와 같이, 구리(20nm)/니켈(20nm) 이중층을 금 속 촉매층으로 이용한 경우 매우 우수한 식각 프로파일을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 측벽각도가 86도 정도 로 거의 수직에 가까운 실리콘 기둥 구조체를 얻을 수 있었다. 이에 비해 구리만을 금속 촉매층으로 사용한 경 우나 니켈/구리 이중층을 금속 촉매층으로 사용한 경우에도 실리콘 마이크로 구조물 형태를 형성할 수 있었으나, 구리/니켈 이중층을 금속 촉매층으로 사용한 경우에 비해 식각 프로파일이 우수하지는 못하였다.

- [0096] 상기에서는 원기둥 형태의 포토레지스트 패턴을 형성하는 마스크를 이용하여 실리콘 기둥 형태의 구조물을 형성 하는 실시예에 대해 설명하였으나, 홀 패턴을 형성하는 마스크를 이용하여 실리콘 구조물을 형성할 수도 있다. 이를 도 17 및 도 18에 나타내었다. 이때 금속 촉매층은 구리(20nm)/니켈(20nm) 이중층을 사용하였고, 식각용액 은 9M HF + 0.3M H202을 사용하였다.
- [0097] 도 17 및 도 18은 홀 패턴을 형성하는 마스크를 이용하여 실리콘 기판을 식각한 결과를 나타낸 SEM 사진이다. 도 17 및 도 18을 참조하면, 구리/니켈 이중층을 사용하여 금속 촉매 화학 식각 방법으로 실리콘 기판을 식각하 면, 원기둥 형태의 실리콘 구조물 뿐만 아니라 홀 패턴 형태의 실리콘 구조물도 매우 효과적으로 형성할 수 있 다는 것을 알 수 있었다.

#### [0099] <u>3. 금(Au)-니켈(Ni) 합금 금속 촉매층을 이용한 실리콘 기판 식각</u>

- [0101] (실시예 3-1)
- [0102] 실리콘 기판 상에 포토레지스트를 스핀코팅법을 이용하여 형성하였다. 그리고 마이크로 스케일의 마스크를 이용 하여 포토리소그라피 공정을 수행하여, 포토레지스트 패턴을 실리콘 기판 상에 형성하였다.
- [0103] 다음으로, 금(Au)-니켈(Ni) 합금인 Au<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(x= 0.5~0.6) 층 20nm를 스퍼터링법(Sputtering)을 이용하여 증착하 여 금속 촉매층을 형성하였다. 이때, 증착 속도는 0.6 Å/s가 되도록 하였다. 그리고 이를 불산(HF)과 과산화수 소(H2O2) 식각용액을 이용하여 식각된 정도(식각 깊이, Etch depth)를 측정하였다. 이때 식각 시간은 5분, 10분, 20분으로 변화시켜 식각을 수행하였단.
- [0104] (실시예 3-2)
- [0105] 금속 촉매층을 Au<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>(x= 0.8~0.9) 20nm로 형성한 것을 제외하면 실시예 3-1과 동일하게 수행하였다.
- [0106] 상기 실시예를 수행한 결과는 하기 표 5에 정리하였다.

[0107]

	금속 촉매층 시퀀스	식각 시간	식각 깊이
	(Metal Layer Sequence)	(Etch Time)	(Etch Depth)
실시예 3-1	Si/Au <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> (x=0.5~0.6)(20nm)	5min	0.6 <i>µ</i> m
		10min	8.12 <i>µ</i> m
		20min	17.5 <i>µ</i> m
실시예 3-2	Si/Au <sub>x</sub> Ni <sub>1-x</sub> (x=0.8~0.9)(20nm)	10min	$7 \mu m$
		20min	13 <i>µ</i> m
비교예 1-3	Si/Au(20nm)	10min	3μm
		20min	7.85 <i>µ</i> m

표 5

- [0108] 상기 표 5의 결과를 살펴보면, 금(Au) 단일층만을 금속 촉매층으로 사용한 경우에 비해 금-니켈 합금(Au-Ni alloy)을 금속 촉매층으로 사용한 경우가 실리콘 기판의 식각 속도가 현저히 빠르다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 도 19 내지 도 23에 나타내었다.
- [0109] 도 19 및 도 20은 실시예 3-1(식각시간 10분)을 수행한 후의 SEM 사진이고, 도 21 및 도 22는 실시예 3-2(식각시간 10분)을 수행한 후의 SEM 사진이며, 도 23은 비교예 1-3(식각시간 10분)을 수행한 후의 SEM 사진이다. 도 19 내지 도 23에 나타낸 바와 같이, 금-니켈 합금을 금속 촉매층으로 이용한 경우 식각된 정도도 많으며 식각 프로파일이 훨씬 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0110] 이상에서 본 발명의 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

도면

도면1







### 도면4







# 도면7







### 도면10







### *도면13*







### 도면16







### 도면19







### *도면22*



