

## Pyrazine이 첨가된 TMAH/IPA 이방성 식각특성 TMAH/IPA Anisotropic Etching Characteristics with Addition of Pyrazine

박진성, 동서대학교 전자기공학과  
정귀상, 동서대학교 전자기공학과

Jin-Sung Park, Division of Electronics and Mechanical Eng., Dongseo University  
Gwiy-Sang Chung, Division of Electronics and Mechanical Eng., Dongseo University

### Abstract

This work presents the TMAH/IPA anisotropic etching characteristics with addition of pyrazine. (100) Si etching rate of  $0.747 \mu\text{m}/\text{min}$  at  $80^\circ\text{C}$  was obtained using TMAH 25 wt.% / IPA 17 vol.% / pyrazine 0.1 g. The etching rate of (100) Si is increased about 52 % compare to pure TMAH 25 wt.%. But etching rate of (100) Si is decreased with increasing pyrazine additive. Activation energy of TMAH/IPA/pyrazine is much lower than TMAH and TMAH/IPA solutions. Addition of Pyrazine does not effect on surface flatness and decreases undercutting ratio about 20 %. Therefore, TMAH/IPA/pyrazine is an attractive anisotropic etchant because of alkaline-ion free.

### 1. 서 론

마이크로시스템용 3차원 구조물 제작시 Si 이방성 식각기술은 필수 불가결한 핵심기술이다. 지금까지는 Hydrazine<sup>1)</sup>, KOH<sup>2)</sup>, NaOH<sup>3)</sup>, CsOH<sup>4)</sup>, EDP<sup>5)</sup> 등의 이방성 식각용액이 널리 사용되어 왔으나, Hydrazine은 유독성이 높으며, KOH와 NaOH는 우수한 식각특성을 나타내지만, K<sup>+</sup>와 Na<sup>+</sup> 이온의 오염 때문에 IC 제조공정 및 기존의 Si foundry를 사용할 수 없다. 또한 EDP는 용액의 폭발성 때문에 사용이 불안정한 단점을 가진다.

최근, 유동전하의 오염이 없어 반도체 제조공정에 사용이 가능한 Si 이방성 식각용액으로 TMAH ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH)가 주목을 받고 있다.<sup>6)</sup> TMAH는 암모니아계열의 식각용액중에서도 가장 안정되고 독성이 적으며 130 °C 이하에서는 분해되지 않고, 사진식각공정시 positive PR의 현상액으로도 사용되기 때문에 반도체 제조공정에 사용할 수 있다. 그러나 저농도의 TMAH 용액은 높은 식각률을 나타내는 반면 식각표면의 평탄도가 매우 떨어지고, 고농도의 TMAH 용액에서는 평탄도는 우수하지만 식각률이 매우 감소하고 undercutting이 심각한 현

상을 나타내므로 빗살형태의 구조물 제작이 상당히 큰 영향을 미치게 된다. 그러나 TMAH 용액에 IPA(Iso Propyl Alcohol)를 첨가하면 저농도의 TMAH 용액에서 식각표면의 평탄도 개선의 효과가 있는 반면, 식각률은 약 10 % 정도 감소한다. 또한 고농도의 TMAH 용액에 IPA를 첨가하면 undercutting이 감소하는 현상을 나타낸다.<sup>7)</sup> 그러므로 평탄도를 개선시키고, 식각률을 증가시키며, undercutting 보상특성이 우수한 식각 system의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 Pyrazine(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)의 첨가량과 온도에 따른 Si의 이방성 식각특성을 분석 및 평가하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서는 불순물 농도가  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 으로 도핑된 단결정 (100) p-type 4" Si 웨이퍼를  $20 \times 20 \text{ mm}$ 의 크기로 절단하여 사용하였다. 식각 마스크로는 4000 Å 두께의 열산화막을 사용하였으며, 사진식각공정을 거쳐 식각패턴을 형성하였다.

Pyrazine 첨가에 따른 (100) Si의 식각률을 구하

기 위해서 TMAH의 농도를 25 wt.%, IPA의 농도를 17 vol.% 로 고정시키고, pyrazine의 첨가량을 0.1 ~ 2.5 g/100 ml 까지 변화시키며 실험하였다. 식각용액의 온도는 70, 80, 90 °C로 하였다. 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위해 온도 controller를 이용하여 용액의 온도를  $\pm 0.5$  °C로 유지하였다. 또한 식각시 물의 증발로 인한 식각용액의 농도변화를 막기 위하여 식각 bath를 완전히 밀봉하였으며, 실제 식각시 sample은 수직하게 세워서 실험하였다.

Pyrazine의 첨가에 따른 식각표면의 평탄도를 관찰하기 위하여 TMAH/IPA 용액에 pyrazine을 0.1 ~ 0.5 g/100 ml씩 첨가하였다. TMAH와 IPA의 농도를 25 wt.%, 17 vol.%로 고정시키고, 온도를 80 °C로 유지한 채 pyrazine의 첨가량에 따른 undercutting현상을 관찰하였다.

(100) Si의 식각률을 구하기 위해 profilometer를 이용하였고, 식각표면의 평탄도 및 undercutting현상을 관찰하기 위하여 SEM과 광학현미경을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 TMAH/IPA 용액의 농도 및 온도변화에 따른 (100) Si의 식각률을 나타낸 것이다. TMAH의 농도가 증가함에 따라 식각률은 직선적으로 감소하였으며, 식각용액의 온도가 증가함에 따라 식각률은 증가한다. IPA의 첨가량이 많아질수록 식각률은 감소하는 경향을 나타내었다.

저농도의 TMAH 용액에서는 식각표면의 힐록형성으로 인하여 평탄도가 매우 떨어지고, 고농도의 TMAH 용액에서는 식각표면의 평탄도가 매우 우수한 반면 undercutting이 심각한 현상을 나타낸다. TMAH 용액에 IPA를 첨가하면 이와 같은 문제점을 해결할 수 있지만 식각률은 감소한다.

그림 2는 80 °C에서 TMAH 용액과 TMAH/IPA 용액 100 ml에 pyrazine을 각각 0.1 ~ 0.5 g 씩 첨가하였을 때 (100) Si의 식각률 변화를 나타낸다. TMAH 용액에 IPA를 첨가하였을 때는 식각률이 감소한다. 그러나, TMAH 용액과 TMAH/IPA 용액에 pyrazine을 첨가하면, 식각률은 증가하고, pyrazine의 첨가량이 많아질수록 식각률의 증가량은 적어진다. TMAH 25 wt.%, 80 °C와 TMAH 25 wt.%, IPA 17 vol.%에서의 (100) Si 식각률은 각각  $0.49 \mu\text{m}/\text{min}$ ,  $0.401 \mu\text{m}/\text{min}$ 였으나, pyrazine이 첨가되었을 때에는 식각률이  $0.655$ ,  $0.747 \mu\text{m}/\text{min}$ 로 각각 33, 86 % 정도 증가하였다. 특히 TMAH 용

액에 pyrazine을 첨가하였을 때보다 TMAH/IPA 용액에 pyrazine을 첨가하였을 때, 식각률의 증가가 더 현저하게 나타난다. 이 현상의 반응 메커니즘에 대한 좀 더 많은 연구가 진행되어야 할 것이다.

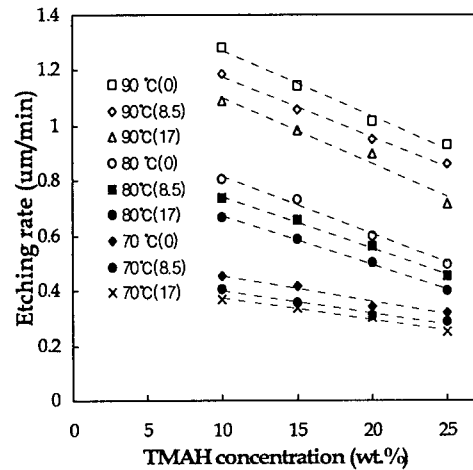


그림 1. TMAH/IPA의 농도 및 온도변화에 따른 (100) Si의 식각률 변화.

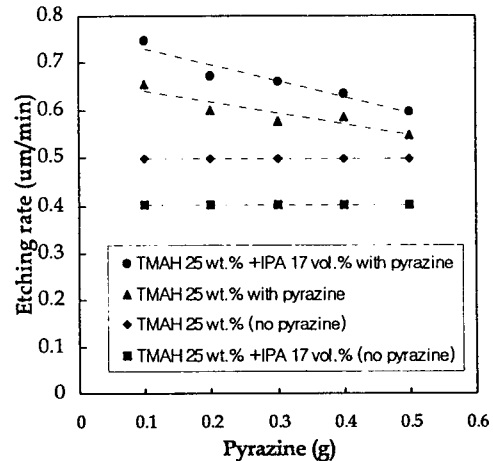


그림 2. TMAH, TMAH/IPA 용액에서 pyrazine의 첨가량에 따른 (100) Si의 식각률 변화.

그림 3은 TMAH 25 wt.%, IPA 17 vol.%, 80 °C에서 pyrazine의 첨가량과 온도에 따른 (100) Si의 식각률 변화를 나타낸다. Pyrazine의 첨가량이

많아질수록 식각률은 감소하게 되어 결국 TMAH 용액 자체의 식각률보다 낮아지게 된다.

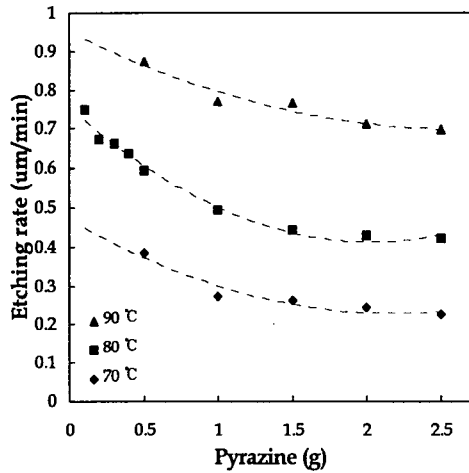


그림 3. TMAH/IPA용액에서 pyrazine첨가량과 온도에 따른 (100) Si의 식각률 변화.

표 1은 TMAH 25 wt.%, 80 °C에서 IPA, pyrazine 첨가량에 따른 (100) Si의 식각률을 나타낸다.

표 1. 각 식각용액에 대한 (100) Si의 식각률.

TMAH (wt.%)	IPA (vol.%)	pyrazine (g/100ml)	Etching rate of (100) Si ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )
25	-	-	0.498
25	17	-	0.401
25	17	0.1	0.747
25	17	0.5	0.595

그림 4는 TMAH/IPA 용액에 pyrazine 첨가량에 따른 (100) Si 식각반응의 활성화 에너지를 나타낸 것이다. 활성화 에너지는 식각용액과 Si가 반응하는데 필요한 에너지를 나타내는 것으로서 활성화 에너지가 높으면 식각률은 감소한다. TMAH 25 wt.%, TMAH 25 wt.% + IPA 17 vol.%에서는 각각 0.71, 0.78 eV를 나타내었으나, pyrazine이 첨가되면 반응의 속도를 증가시켜 식각률이 증가하므로, 식각반응의 활성화 에너지는 감소하게 된다.

그림 5는 pyrazine이 식각표면의 평탄도에 어떤 영향을 미치는지 관찰하기 위한  $\alpha$ -step profile이다. 그림 5 (a)는 TMAH 용액에서 측정된 profile이고, (b)는 TMAH/IPA, (c)는 TMAH/IPA에 pyrazine이 0.1 g 첨가된 용액에서 식각된 식각표

면의 단면도이다. 그림에서와 같이 pyrazine의 첨가에 따른 평탄도의 변화는 나타나지 않았다.

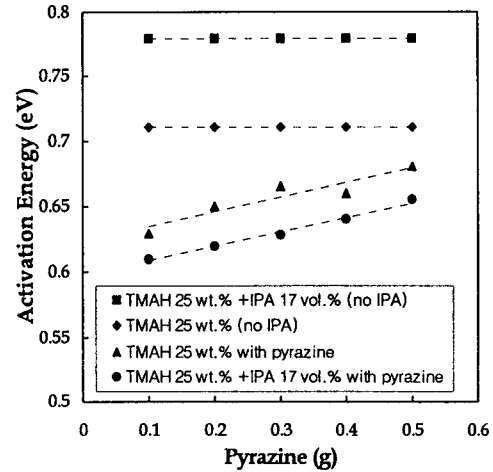
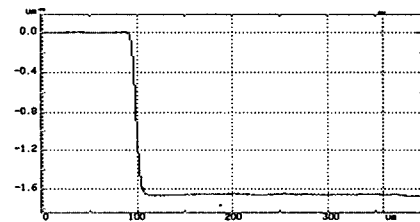
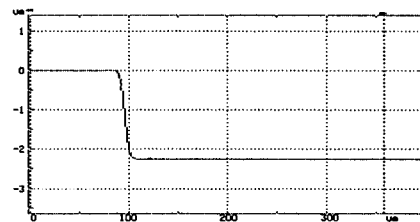


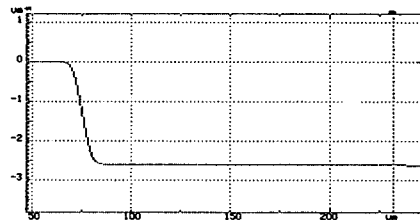
그림 4. Pyrazine 첨가량에 따른 (100) Si 식각률의 활성화 에너지 변화.



(a) TMAH 25 wt.%



(b) TMAH 25 wt.% + IPA 17 vol.%



(c) TMAH 25 wt.% + IPA 17 vol.% + pyrazine 0.5 g  
그림 5. Pyrazine 첨가에 따른 (100) Si 식각표면의 거칠기 변화.

그림 6은 TMAH 용액에 IPA와 pyrazine을 첨가하여 deep etching하였을 때  $1\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$  크기의 bar 형태 식각패턴에서 나타나는 undercutting을 평가하기 위해 촬영한 광학현미경 사진이다. (a), (b), (c)에 비하여 (d)에서의 undercutting이 매우 감소하였음을 알 수 있다. 또한 pyrazine의 첨가량이 많아질수록 undercutting이 감소한다.

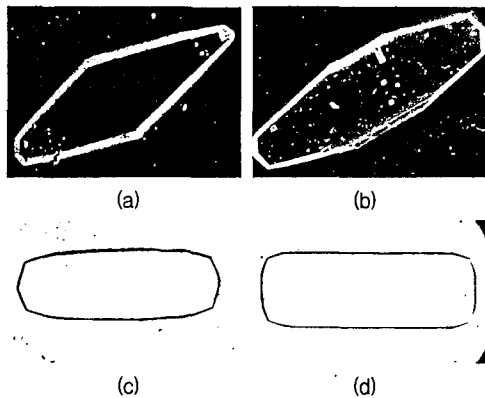


그림 6. Pyrazine 첨가에 따른 undercutting의 변화.  
 (a) TMAH 25 wt  
 (b) TMAH 25 wt + IPA 17 vol.%  
 (c) TMAH 25 wt + IPA 17 vol.% + pyrazine 0.1 g  
 (d) TMAH 25 wt + IPA 17 vol.% + pyrazine 0.5 g

#### 4. 결 론

각종 마이크로센서 및 액츄에이터의 제작에서 이방성 식각용액으로 사용되는 TMAH 용액은 저농도에서 높은 힐록형성 밀도를 가지며, 고농도에서는 높은 undercutting ratio를 나타내는 문제점을 갖는다. 그러나, TMAH 용액에 IPA를 첨가하면 문제점을 해결할 수 있지만, 식각률이 감소하여 마이크로머시닝기술에 적용하기가 부적당하다.

TMAH/IPA 용액에 pyrazine을 첨가하면 식각률을 약 50 ~ 80 % 가량 높일 수 있다. 특히, TMAH 용액보다 TMAH/IPA 용액에 pyrazine을 첨가하였을 때 그 식각률이 더욱 빨라졌다.

Pyrazine의 첨가량이 많아질수록 (100) Si의 식각률은 감소하였으며, 2.0 g 이상의 pyrazine에서는 식각률에 더 이상의 영향을 미치지 못하였다.

활성화 에너지 또한, Pyrazine이 첨가되면 TMAH 25 wt.%(0.71 eV), TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%(0.78 eV) 용액보다 활성화 에너지는 0.63 ~ 0.68, 0.61 ~ 0.655 eV 정도로 작아지게 된다.

TMAH/IPA 용액에서의 평탄도와 pyrazine이 첨가된 식각용액에서의 평탄도는 거의 비슷하다. 결과적으로, pyrazine은 식각표면의 평탄도에는 영향을 미치지 않는다.

Pyrazine이 첨가된 식각용액에서 undercutting의 감소효과가 매우 현저했으며, pyrazine의 첨가량이 많을수록 undercutting이 크게 줄어들었다.

따라서, TMAH/IPA/pyrazine 용액은 TMAH/IPA 용액과 비교해서 식각률이 빠르고, undercutting이 매우 낮으므로 각종 마이크로시스템용 3차원 구조물 제작이 유용한 이방성 식각용액으로 사용될 수 있을 것이다.

#### 5. 참고 문헌

1. M. Mehregany, et. al., Sensors & Actuators, 13(1988), 375-390.
2. H. Seidel, et. al., J. Electrochem. Soc., 137(1990), 3612-3626.
3. J. Pugacz-Muraszkiewicz, IBM J. Res. Develop., 16(1971), 523.
4. J. D. Ip Yam, et. al., Sensors & Actuators A, 29(1991), 121-126.
5. A. Reisman, et. al., J. Electrochem. Soc., 126(1979), 1406-1415.
6. O. Tabata, et. al., Tech. Dig., IEEE Int. Conf. on Solid-State Sensors & Actuators, (1991), 811-814.
7. 정귀상, et. al., 한국전기전자재료학회 추계 학술대회 논문집, (1996), 334-337