한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집 1997.

TMAH/IPA/Pyrazine 수용액에서 전기화학적 식각정지법을 이용한 Si 기판의 미세가공

Micromachining of Si substrate Using Electrochemical Etch-Stop in Aqueous TMAH/IPA/pyrazine Solution

박 진 성* 동서대학교 전자기계공학부
정 귀 상 동서대학교 전자기계공학부

Chin-Sung Park* Division of Electronics and Mechanical Engineering, Dongseo University
Gwiy-Sang Chung Division of Electronics and Mechanical Engineering, Dongseo University

Abstract

This paper presentes the characteristics of Si anisotropic etching and electrochemical etch-stop in aqueous TMAH/IPA/pyrazine solution. (100) Si etching rate of 0.747 ㎛/min which faster 86 % than TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.% solution was obtained using best etching condition at TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%/pyrazine 0.1 g and the etching rate of (100) Si was decreased with more additive quantity of pyrazine. I-V curve of p-type Si in TMAH/IPA/pyrazine was obtained. OCP(Open Circuit Potential) and PP(Passivation Potential) were -2 V and -0.9 V, respectively. Si diaphragms were obtained by electrochemical etch-stop in aqueous TMAH/IPA/pyrazine solution.

1. 서 론

Si는 매우 우수한 기계적 특성뿐만 아니라, 전기적 특성을 가지고 있으므로 매우 다양한 종류의 센서들에 사용되고 있다. Si의 기계적 특성은 일괄공정이 가능하고, 저가격, 구조물의 소형화, 소자특성의 재현성 등 장점을 가지고 있다. 압력센서, 가속도계 등의 소자에서는 우수한 기계적 특성뿐만 아니라 전기적 특성도 함께 가지고 있다. 그러나 압저항형 및 용량형 압력센서의 감도는 diaphragm두께의 제곱과 세제곱에 각각 반비례하기 때문에 정확한 diaphragm 두께제어가 필요하다.[1-2]

최근 암모니아계열의 TMAH를 이용한 이방성 식각에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[3] 그러나 IPA를 첨가하면 저농도 TMAH에서 식각표면의 평탄도를 개선시키고, 전체적인 under-cutting을 감소시키는 결과를 나타내지만, 식각률은 더욱 낮아진다.[4]

현재 널리 사용되고 있는 박막두께 제어법으로는 고농도 식각정지법[5], boron 식각정지법[5], 이온주입 식각정지법[6], 전기화학적 식각정지법[7] 등이 있다. 전기화학적 식각정지법은 식각정지에 필요한 불순물의 농도가 높지 않고 매우 정확한 diaphragm 두께 제어가 가능하기 때문에 널리 사용되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 TMAH/IPA 수용액에서의 식각률 감소를 보상하기 위해 pyrazine 첨가에 따른 이방성 식각특성과 TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서의 전기화학적 식각정지법을 분석하였다.

2. 실험방법

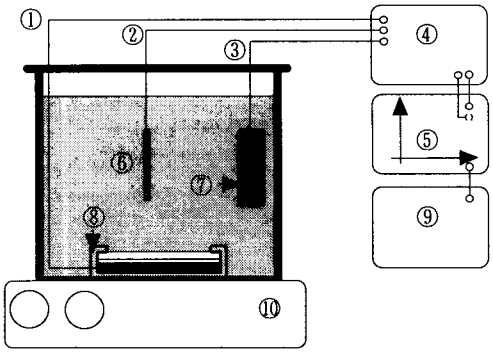
본 연구에는 불순물 농도가 10^{14} ~ 10^{15} cm^{-3} 인 4″ p-type (100) Si기판과, 그 위에 불순물 농도가 10^{14} cm^{-3} 인 n-type epi. 층이 10 ㎛ 성장된

기판을 각각 사용하여, TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서의 Si 이방성 식각특성과 전기화학적 식각정지특성을 분석하였다. 4000 Å 두께의 열성장된 SiO_2를 식각마스크로 이용하였다.

TMAH/IPA/pyrazine의 농도 및 온도에 따른 Si 이방성 식각률, 식각표면의 평탄도 및 undercutting 보상특성을 분석하였다.

그림 1은 TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서의 전기화학적 식각정지특성을 관찰하기 위한 식각장치를 도식적으로 나타낸 것이다.

식각용액의 농도를 TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%/pyrazine 0.1 ~ 0.5 g/100 ml로 설정하고 식각용액의 온도는 80 ℃로 유지하여 식각정지특성을 관찰하였다. Potentiostat (EG&G, Model 362)은 Counter Electrode (CE)인 Pt 전극, Working Electrode(WE), Reference Electrode (RE)인 Ag/AgCl의 3전극 시스템으로 구성되었으며 모든 전압값은 RE를 기준으로 하였다. 또한 WE와 용액간의 접촉을 방지하기 위하여 Teflon과 O-ring을 사용하여 용액으로부터 접촉을 차단하였다. P-type Si의 OCP(Open Circuit Potential)와 PP(Passivation Potential)점을 찾아내기 위한 전류-전압 특성곡선을 도시하기 위해 WE를 통과하는 전류를 측정하였다.



①WE ②RE ③CE ④Potentiostat ⑤PC
⑥Ag/AgCl ⑦Pt mesh ⑧Teflon holder
⑨Plotter ⑩Hot Plate
그림 1. 전기화학적 식각장치도.

3. 결과 및 고찰

3.1. TMAH/IPA/pyrazine 수용액의 Si 이방성 식각특성

그림 2는 TMAH 25 wt.% 수용액에 IPA를 0 ~ 17 vol.%, pyrazine을 0.02 ~ 0.5 g/100 ml 씩 첨가함에 따른 (100) Si 결정면에 대한 식각률 변화를 나타낸 것이다. TMAH 25 wt.%, TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%, 80 ℃에서 pyrazine을 0.1 g 첨가하였을 때 식각률은 각각 0.655, 0.747 ㎛/min 로 33, 86 % 증가하였다. 특히 TMAH/IPA 용액에 pyrazine을 첨가하였을 때, 식각률의 증가가 더 현저하게 나타났다.

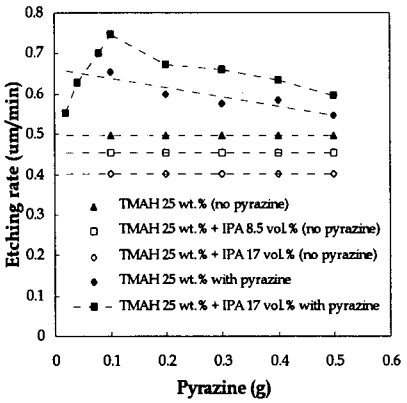


그림 2. TMAH 25 wt.%에서 IPA와 pyrazine 첨가량에 따른 (100) Si 식각률의 변화.

그림 3은 pyrazine의 첨가량을 2.5 g/100 ml 까지 변화시키고, 식각용액의 온도를 변화시키며 측정한 (100) Si에 대한 식각률 변화를 나타낸 것이다. 식각용액의 온도가 높아짐에 따라 식각률은 더욱 높아지는 경향을 나타내었으나, pyrazine의 첨가량이 많아질수록 식각률은 계속해서 낮아지는 경향을 나타내었다.

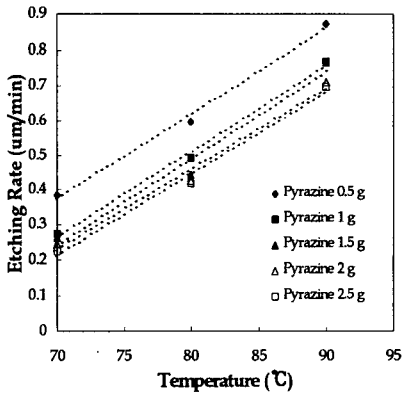


그림 3. TMAH 25 wt.%에서 IPA와 pyrazine 첨가량에 따른 (100) Si 식각률의 변화.

10 wt.% 정도의 낮은 TMAH 용액에서는 식각 표면의 힐록형성으로 인하여 평탄도가 매우 좋지 않았다. IPA 첨가에 따라 저농도 TMAH에서의 평탄도를 개선시킬 수 있었지만 식각속도가 낮아지는 특성을 나타내었다.[3] 그러나 TMAH/IPA 식각용액에 pyrazine을 첨가하여 식각하면 평탄도를 개선시킬 뿐 아니라 식각속도를 증가시키는 효과를 얻을 수 있었다.

이방성 습식식각에 의한 깊은 미세구조물 제작 시 bar 형태패턴의 convex corner에서 발생하는 undercutting 문제는 상당히 심각하다. Undercutting ratio는 패턴의 모서리로부터 실제 식각된 부분까지의 거리를 식각깊이로 나눈 값으로써 정의된다. 그림 4는 TMAH 25 wt.% 수용액에 IPA를 17 vol.% 첨가하였을때와 pyrazine을 첨가하였을때 식각된 Si의 undercutting ratio 변화를 나타낸 것이다.

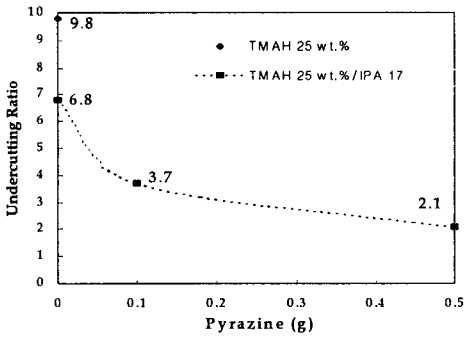


그림 4. Pyrazine 첨가에 따른 undercutting ratio의 변화.

3.2. TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서의 전기화학적 식각정지특성

그림 5는 TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서의 p-type Si에 대한 대표적인 전류-전압 특성곡선을 나타낸 것으로 전압을 -3 V ~ +1 V 까지 10 mV/sec로 scanning 하면서 측정한 전류값을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 PP값에서의 전류값은 1.1 mA로써 그 이상의 전류가 Si를 통하여 흐를 경우 양극산화현상에 의해 Si의 표면에 산화막이 생성된다. 산화막은 TMAH/IPA/pyrazine 수용액에 대하여 매우 좋은 식각 마스크의 역할을 하므로 더 이상의 식각은 진행되지 않고 식각이 정지하게 되는 것이다. 따라서 식각시 Si를 통하여 흐르는 전류값의 제어가 필요하다.

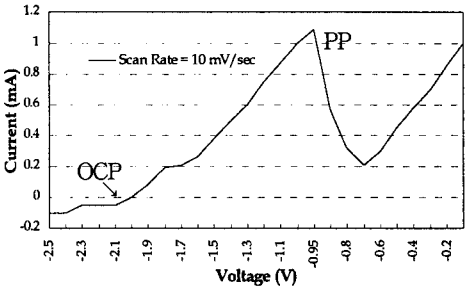


그림 5. TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서 p-type Si에 대한 I-V 특성곡선.

그림 6은 TMAH/IPA 수용액에서의 전기화학적 식각정지법에 의해서 형성된 diaphragm의 단면 SEM 사진이다. PN 접합계면에서 식각이 정확하게 정지된 것을 알 수 있다. PN 접합계면이 diode의 역할을 하므로 충분히 큰 양의 전압을 인가하여 역바이어스 상태를 형성한다. TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%/pyrazine 0.1 g 수용액에서 인가전압을 1 ~ 5 V까지 1 V 단위로 변화시키며 식각하였다. 식각의 정지는 시간의 경과에 따라 변하는 전류값을 조사해, peak치에 도달하고 난 후 급속히 감소하는 부분으로 확인할 수 있다. 이는 식각표면에 절연체인 산화막의 형성으로 인하여 더 이상 전류의 흐름이 나타나지 않는다는 것을 의미한다.

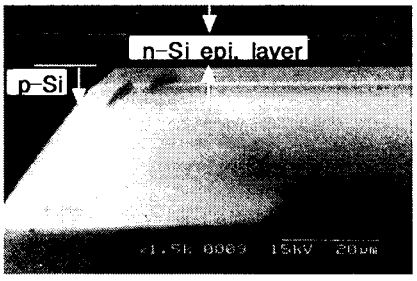


그림 6. TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서 전기화학적 식각정지법에 의해 제작된 diaphragm의 단면 SEM 사진.

그림 7은 식각진행시 측정된 시간-전류 특성을 나타낸 것으로 peak치는 식각이 정지되었음을 의미한다. 식각시 인가하는 전압이 커짐에 따라 식

각속도가 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 인가전압의 크기가 클수록 식각정지후 전류의 크기가 커지므로 정확하지 않은 식각정지특성을 나타낼 수 있는 단점을 가지고 있다.

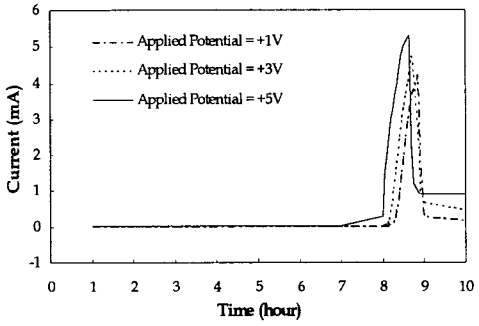


그림 7. TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서 식각 정지시 시간-전류 특성곡선.

그림 8은 전기화학적 식각정지법에 의해 식각정지된 Si 표면의 SEM 사진이다. 식각표면의 평탄도는 매우 우수하였다.

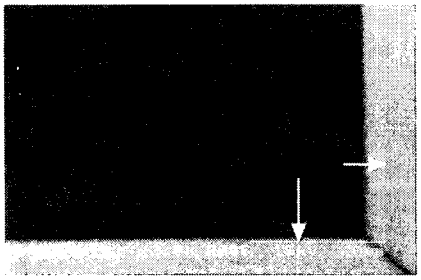


그림 8. TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서 전기화학적 식각정지법에 의해 제작된 diaphragm의 표면 SEM 사진.

4. 결 론

마이크로머시닝기술에 의한 마이크로센서, 액츄에이터, 및 시스템용 3차원 미세구조물 제작을 위해 TMAH/IPA 수용액에 pyrazine 첨가에 따른 Si의 이방성 식각특성과 전기화학적 식각정지법에 대하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

① Pyrazine을 첨가함에 따라 TMAH 25 wt.%, TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.% 수용액에서의 식각률은 각각 5 ~ 30, 10 ~ 86 % 정도 높아졌고, pyrazine의 첨가량이 많아질수록 식각률은 오히려 감소하였으며 포화상태에서의 식각률은 순수 TMAH 용액에서의 식각률보다 더 낮아졌다.

② Pyrazine의 첨가는 식각표면의 평탄도를 저하시키지 않으므로 TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.% 용액에 pyrazine을 첨가하여 식각률을 더욱 높일 수 있었으며 평탄도가 매우 우수한 식각표면을 얻을 수 있었다.

③ 순수 TMAH 25 wt.% 용액에서의 under-cutting ratio는 9.8 이었지만 TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.% 에서는 6.8, pyrazine 0.1 g 첨가되었을때는 3.7, 그리고 0.5 g 첨가되었을때는 2.1 로써 매우 우수한 특성을 나타내었다.

④ P-type Si에 대한 I-V 특성곡선에서 OCP는 -2 V, PP는 -0.9 V로 측정되었으며 전기화학적 식각시 식각은 p-n 접합계면에서 정확하게 정지되었다.

따라서, TMAH/IPA/pyrazine 수용액을 이용한 전기화학적 식각정지법은 각종 마이크로시스템용 3차원 구조물 제작과 박막 diaphragm 형성시 유용한 이방성 식각정지용액으로 사용될 수 있을 것이다.

5. 참고문헌

[1] M. Hirata, S. Suwazono and H. Tanigawa, J. Electrochem. Soc., 134, 8, 2037-2041 (1987).

[2] K. Peterson, proc. IEEE, 70, 420-457 (1982).

[3] G. S. Chung, J. S. Park, Y. K. Choi, KIEEME, 10, 5, 481-486 (1997).

[4] G. S. Chung, J. S. Park, KIEE. (in-press).

[5] E. Steinsland, M. Nese, A. Hanneborg, R. W. Bernstein, H. Sandmo and G. Kittilsland, The 8th Int. Conf. on Solid-State Sensors & Actuators, and Eurosensors IX, 190-193 (1995)

[6] K. Najafi, Tech. Rep. 177, Univ. of Michigan (1986).

[7] L. Joseph, U.M.I., 140-141 (1988).

[8] V. M. McNeil, Microsystem Tech. Lab. M.I.T., 180-189 (1989).