

論文92-29A-1-5

실리콘 Diaphragm의 일괄 제조공정을 위한 Microscopy Study

(Microscopy Study for the Batch Fabrication of Silicon Diaphragms)

河炳柱,* 朱炳權,** 車均鉉,**** 吳明煥,** 金鐵柱***

(Byeoung Ju Ha, Byeoung Kwon Ju, Kyun Hyon Tchah, Myung Hwan Oh, and Chul Ju Kim)

要 約

4인치(100) 실리콘 기판상에 센서용 다이아프램을 제조할 때 생기는 식각 현상들을 관찰하고 분석하였다. 115°C의 "F etch" 용액을 사용하여 300 μ m 이상의 깊은 식각을 행하였을때 식각 표면에 발생하는 식각 결함은 hillock, 반응 생성물, 그리고 흰색 잔유물로 구분될 수 있었다. 특히 hillock의 경우 식각 표면에 부착된 반응 생성물의 밀도나 크기에 관계하여 {111}면들로 이루어지는 피라밋 구조나 사다리꼴 육면체등의 형태를 취함이 확인되었다. 또한 용해된 실리콘의 국부적인 과잉 포화로 발생하는 흰색 잔유물의 IR 흡수 스펙트럼을 조사한 결과 이는 Si-N-O 성분에 미량의 H와 C가 포함된 것임을 알 수 있었다. 아울러 식각면을 식각용액에 대해 아래쪽, 위쪽, 그리고 측면을 향하도록 놓았을 때 식각 결함의 존재 확률과 분포 그리고 식각율의 분포를 비교한 결과 식각율의 균일성면에서는 하측방향의 자세가, 식각결함의 제거에 있어서는 측면방향의 자세가 유리하게 나타났으며 이를 반응조 내의 흐름 패턴을 이용하여 해석하였다.

Abstract

Several etching phenomena were observed and analyzed in diaphragm process performed on 4-inch (100) Si wafers for sensor application. In case of deep etching to above 300 μ m depth, the etch-defects appeared at etched surface could be classified into three categories such as hillocks, reaction products, and white residues. It was known that the hillock had a pyramidal shape or trapezoidal hexahedron structure depending on the density and size of the reaction products. The IR spectra showed that the white residue, which was due to the local over-saturation of Si dissolved in solution, was mostly Si-N-O compounds mixed with a small amount of H and C etc. Also, the difference in both the existence of etch-defects and etch rate distribution over a whole wafer was investigated when the etched surfaces were downward, upward horizontally and erective in etching solutions. The obtained data were analyzed through flow pattern in the etching bath. As the results, the downward and erective postures were favorable in the etch rate uniformity and the etch-defect removal, respectively.

*準會員, ***正會員, 서울市立大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Seoul City Univ.)

**正會員, 韓國科學技術研究院 光電技術센터
(Optics & Electronics Center, KIST)

****正會員, 高麗大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Korea Univ.)

接受日字: 1991年 10月 25日

I. 서 론

압력센서를 비롯한 실리콘 센서의 대량생산에 있어서 가장 큰 문제점은 다이아프램의 일괄제조에 있다. 특히 사용되는 웨이퍼의 크기와 두께가 증가할수록 웨이퍼 전 영역에 걸쳐 깊은 식각에 의해 식각 결함이 없고 두께가 균일한 다이아프램을 형성하

기판 더욱 어려워지게 된다. 현재에 이르기까지 비등방성 식각을 이용하여 다이아프램을 제조하거나 이를 이용한 센서를 제작할 경우에는 주로 이같은 문제점을 고려하여 2인치 규모의 소형 실리콘 웨이퍼나 혹은 100~250 μm 정도의 두께를 갖는 얇은 기판들을 사용하여 왔다.

이와 같이 표준적인 IC 일괄공정과 부합되지 않는 소규모 공정을 개선하기 위해 보다 깊은 식각과 보다 넓은 웨이퍼 규모에서 실리콘의 식각 특성을 조사한 몇몇 보고들이 있어 왔으나,²⁻⁴ 대부분 3인치 규모 이하의 웨이퍼에 대해 200 μm 깊이 이내의 식각에 대해 다루었을 뿐이다. 이에 본 고에서는 4인치(100) 실리콘 웨이퍼의 전면에 걸쳐 대략 300 μm 이상의 깊은 비등방성 식각을 행한 뒤 식각 표면에 존재하는 식각 결함들을 관찰하였다. 아울러 이와 같은 웨이퍼 단위 공정을 행할 경우 용액내에 웨이퍼를 위치시킬 수 있는 세가지 자세에 대해 식각 결함의 분포 및 존재 정도, 식각물의 균일도등을 조사하고 그 결과를 식각 용기내에서의 흐름 패턴으로 분석하였다.

II. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 직경 4인치, 두께 530 μm , 저항률 5.5~7.7 Ωcm 인 n형(100) 웨이퍼로 이 위에 식각 마스크용으로 0.2 μm 두께의 습식 열산화막을 성장시켰다. 다음으로 기판의 앞면에 1.7 \times 1.7mm² 크기의 정사각형 윈도우들을 사진식각공정에 의해 형성하였으며 뒷면의 산화막은 보존하였다. 이때 마

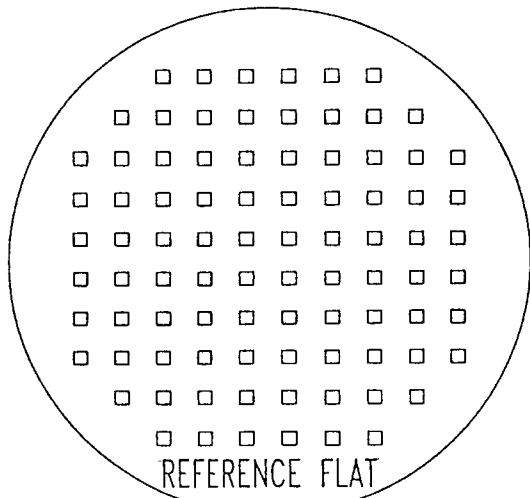


그림 1. 식각실험용 마스크 패턴

Fig. 1. Mask pattern for the etching experiment.

스크는 그림1과 같이 88개의 패턴이 기판 전면에 걸쳐 형성되도록 설계하였다.

기판의 식각은 그림2에 도시한 바와 같이 reflux condenser, magnetic stirrer 등이 구비된 반응조내에서 행하였다. 이때 stirring bar의 회전 속도는 약 300rpm으로 하였고 반응조내에서 용액의 흐름패턴을 방해할 우려가 있어 질소 bubbling을 피하였다. 대신 용액의 산화와 조성의 변화를 고려하여 식각 용액은 한번 사용 후 매회 교체하였다. 식각 용액으로는 ethylenediamine 900ml, pyrocatechol 288gr, D. I. water 288ml, 그리고 반응촉매로서 pyrazine을 5.40 gr 첨가한 용액 즉, "F etch" 용액[5]을 115 $^{\circ}\text{C}$ 에서 사용하였으며 시편을 수직으로 한 자세에서는 부피를 1.9배로 증가시켰다. 식각시간은 시편을 담근 후 기판표면에서 식각을 알리는 수소 가스가 발생하기 시작한 순간 (3~5분 정도로 관측됨)부터 설정하였으며 식각 종료후 용액에서 꺼낸 시편은 97 $^{\circ}\text{C}$ 의 D. I. water로 세척하여 온도의 급격한 저하로 생기는 흰색 잔유물의 생성을 가능한 억제하였다.²⁾

시편 F3, F4, F5는 식각용액에 대해 각각 그림3과 같은 자세에서 240분동안 식각을 하였고 또한 식각물은 배율 1000X의 현미경으로 단면을 관찰하여 측정하였다.

III. 실험결과 및 토의

240분 동안의 깊은 식각 후 시편 F3~F5에 대해 식각표면에 발생하는 식각 결함들을 현미경으로 관찰하여 보았다. 이를 전체적으로 분류하여보면 그림

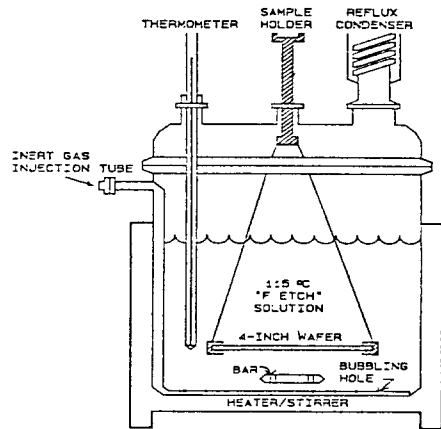


그림 2. 실험 장치도

Fig. 2. Schematic drawing of the experimental apparatus.

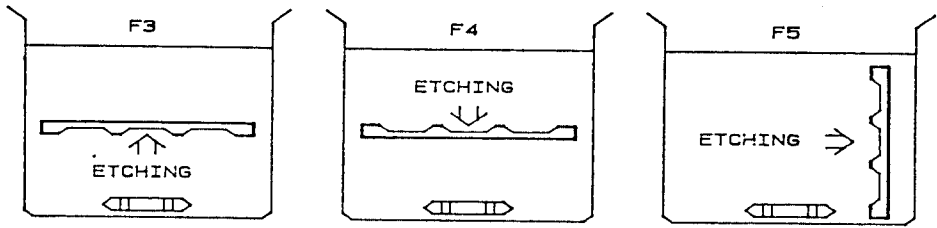


그림 3. 시편 F3(a), F4(b), F5(c)의 식각 자세
 Fig. 3. Etching postures for sample F3(a), F4(b), and F5(c).

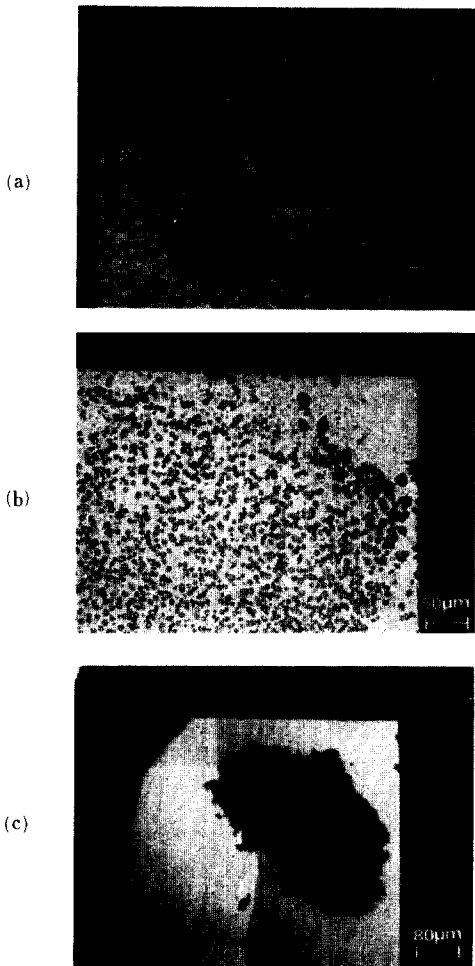


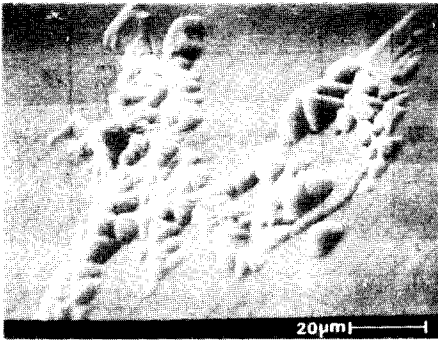
그림 4. 관찰된 세가지 형태의 식각결함들
 (a) hillock 집단
 (b) 흡착된 반응 생성물
 (c) 흰색 잔유물
 Fig. 4. Three types of the observed etch defects.
 (a) hillock clusters,
 (b) adhered reaction products,
 (c) white residues.

4의 (a), (b), (c)와 같은 세가지 형태를 띄는데 이는 각각 hillock, 부착된 반응 생성물 (reaction products), 그리고 흰색 잔유물 (white residue) 들로 추측된다.^[2,6-9]

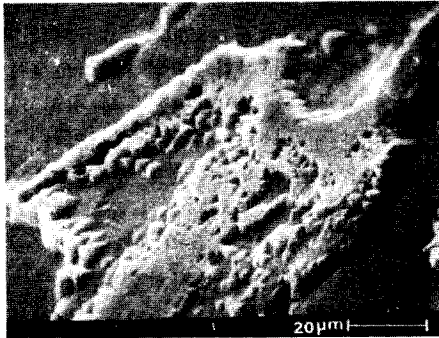
본 실험에서 조사된 식각결함의 90% 이상이 그림 4(a)와 같은 형태를 띄고 있는데 특히 시편 F4 (식각면을 위로 한 경우)에서 다량 발견되었다. 그 크기는 작은 것은 2 μm 에서 큰것은 700 μm 까지 이르며 이는 주로 식각된 다이아프램 면의 중앙 부분에 위치하여 대략 5 μm ~10 μm 정도의 높이로 위로 볼록하게 솟아있다. 그림5는 이의 SEM 사진으로 여러 형태의 hillock들이 군집해 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 그림6에서 보인 개념도를 통해 설명될 수 있다.^[6-10]

즉, 식각이 진행되는 동안 식각 표면에는 용해된 실리콘이 형성한 실리카 계통의 반응 생성물과 이와 함께 발생하는 수소가스등이 존재하며 식각 깊이가 얇을 경우 이들은 표면근처 식각용액의 흐름을 통해 외부로 전달된다. 그러나, 식각 깊이가 깊어지게 되면 열린 공동 (open cavity) 내부에 포획된 소용돌이 (trapped eddy) 형태의 흐름 구조가 발생하게 되고 이것이 반응 생성물등이 외부로 전달되는 것을 방해하게 된다.^[10-12] 이러한 현상은 또한 외부와 공동내의 식각 용액이 순환되는 것을 차단하여 표면특성을 더욱 악화시키거나 식각율을 저하시키기도 한다. 이로 인해 식각 표면에는 그림6에 보인 바와 같이 micro- 혹은 macro-substance가 존재하게 되어 이들이 식각 마스크로 작용하게 된다. 이때 생성되는 hillock은 주로 그림 5(a)에 보였듯이 {111}면들로 이루어진 피라밋 형태를 띄게 되나 비교적 큰 반응 생성물의 덩어리가 존재할 경우 {100}면의 덮개를 가진 사다리꼴 육면체 구조로도 나타나게 되며 식각이 진행됨에 따라 그 높이도 점점 낮아져 그림 5(b)에서 (c)로 진행하게 될 것이다.

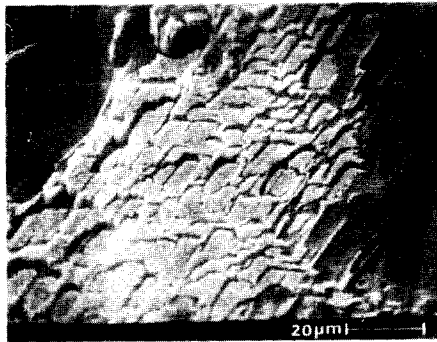
그림 7(a)와 (b)는 각각 그림 4(b)와 (c)의 SEM 사진이다. 그림 7(a)의 경우, 관찰된 식각결함의 약 7~8% 정도를 차지하고 있는데 이같은 현상은 반응 생



(a)



(b)



(c)

그림 5. 다양한 형태의 hillock 집단들
 (a) 산재된 피라미드구조의 hillock 집단
 (b) 군집된 피라미드구조의 hillock 집단
 (c) 군집된 육면체구조의 hillock 집단

Fig. 5. Various types of hillock clusters.
 (a) dispersed hillock clusters with pyramidal structure,
 (b) congregated hillock clusters with pyramidal structure,
 (c) congregated hillock clusters with hexahedral structure.

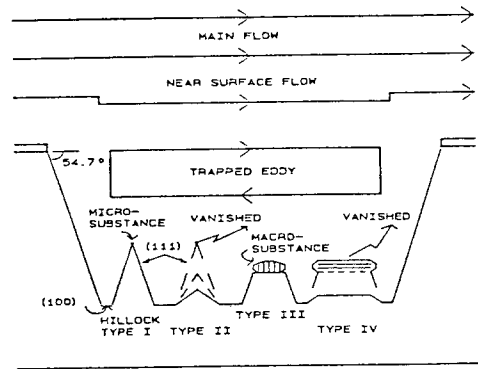
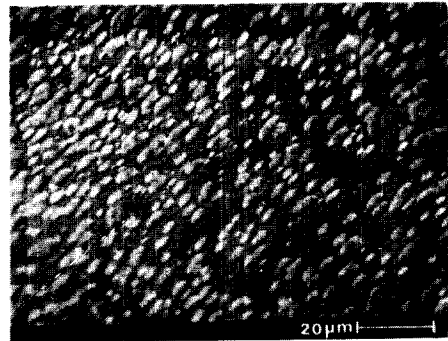
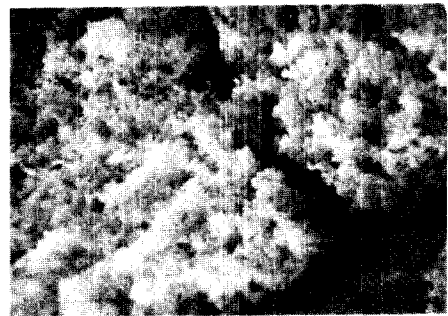


그림 6. hillock의 생성모델 설명도
 Fig. 6. Schematic illustration of hillock formation model.



(a)



(b)

그림 7. 식각표면에 흡착된 반응 생성물(a)과 흰색 잔유물(b)

Fig. 7. Reaction products(a) and white residues(b) adhered on the etched surface.

성물들이 식각종료 직전에 표면에 부착되어 식각 후 세척과정에서도 용해되거나 떨어지지 않고 있는 상태로 볼 수 있다. 결국 식각이 계속 진행되었을 경우 이는 언급한 hillock 형태로 전개될 것이다. 그림 7(b)와 같은 현상은 한 두개의 윈도우를 제외하고는 거의 발견되지 않았으며 이는 앞서 보고된 방법¹²⁾에 의해 실리콘의 국부적인 과잉포화를 방지하도록 식각온도와 용해도의 관계를 적절히 조절하고 식각 후 고온의 D.I. water로 식각 표면을 세척한 결과라 할 수 있다. 이는 설화(snowflakes) 모양의 흰색 잔유물로 IR 흡수 스펙트럼을 조사한 결과 그림8과 같이 Si-Si, Si-O, Si-N 피이크가 강하게 나타났으며 Si-H Si-C 피이크도 약하나마 관찰되어,¹³⁻¹⁴⁾ 그 조성은 X. P. Wu등¹²⁾의 분석 결과와 유사함을 알 수 있었다.

다음으로 각각의 식각자세에 대한 식각특성을 비교하기 위해 F3, F4, F5 시편에 있어서 식각결합과 식각물의 분포를 측정하여 그림9에 도시하였다. 이때 식각결합은 배율 400X로 관찰하여 1mm 이상(실제 2.5 μ m 이상)의 크기를 갖는 결합이 존재할 경우를 "*"로 표시하였는데 결합이 존재하는 확률은 F4가 약 48%로 가장 크고 F3, F5가 각각 12%, 5% 순이었다. 또한 식각물의 편차는 F3가 $\blacktriangle 0.021\mu\text{m}/\text{min}$ 으로 가장 균일하고 F5가 $\blacktriangle 0.046\mu\text{m}/\text{min}$, F4가 $\blacktriangle 0.062\mu\text{m}/\text{min}$ 로 측정되었다.

식각결합들은 특히 F3, F4에 있어서 기관의 가장자리로 갈수록 방사적으로 많이 나타나고 있다. 이러한 현상은 F3의 경우 역시 그림10과 같이 깊은 열린 공동내에서의 흐름 동작기구를 생각하면 해석

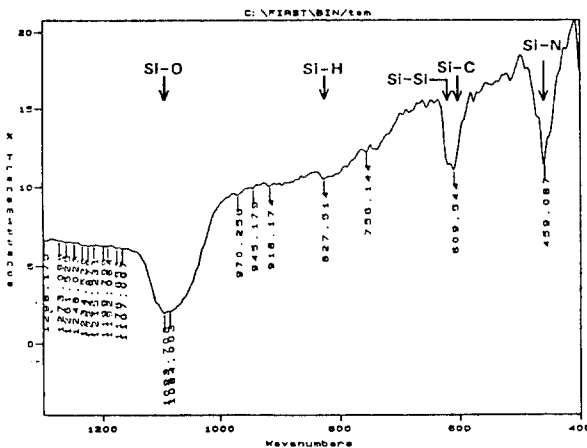


그림 8. 흰색 잔유물의 FT-IR 스펙트럼
Fig. 8. FT-IR spectra of white residue.

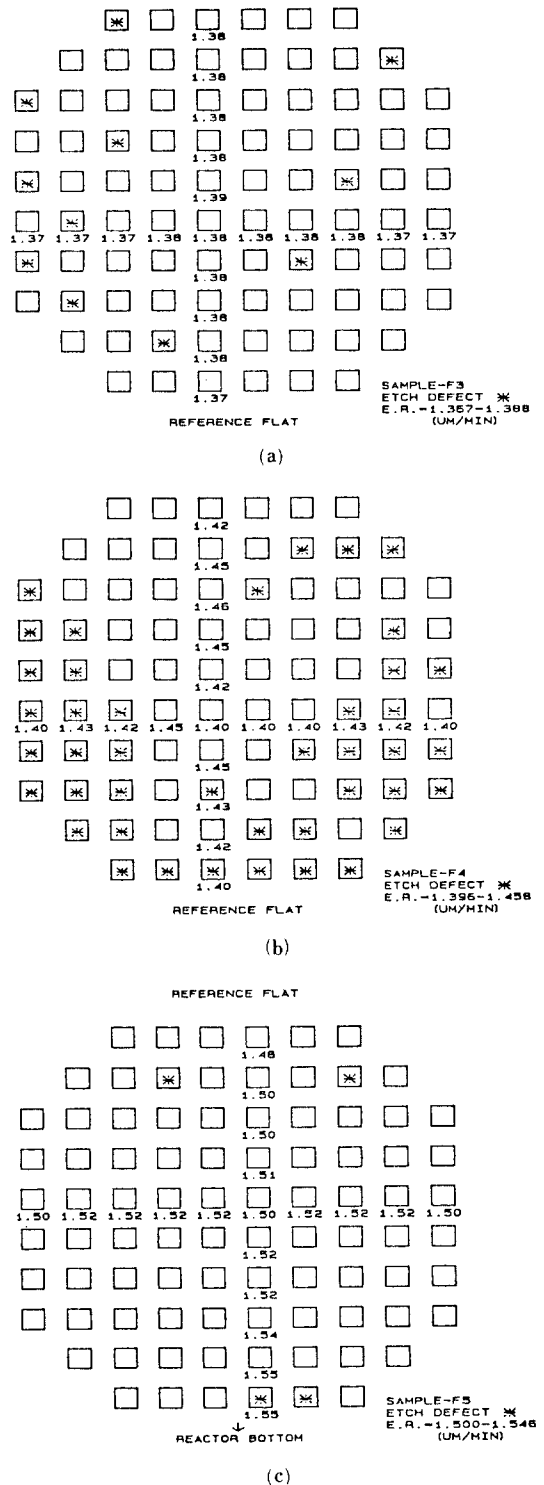


그림 9. 시편 F3(a), F4(b), F5(c)에 대한 식각결합 및 식각물의 분포
Fig. 9. Etch-defects and etch-rate distribution for the sample F3(a), F4(b), and F5(c).

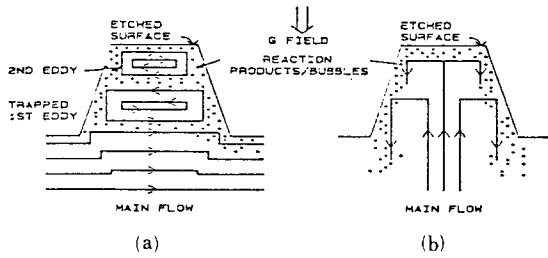


그림 10. 시편 F3의 가장자리부(a)와 중심부(b)에 대한 열린공동내에서의 흐름패턴

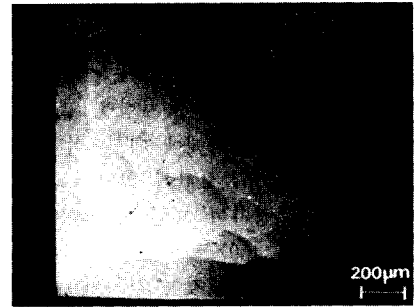
Fig. 10. Flow patterns in open cavities for peripheral(a) and central(b) areas for sample F3.

이 가능하다.¹⁰⁻¹²⁾ 시편의 중심부에서 회전하고 있는 stirring bar의 영향으로 기판의 중심부에서 가장자리로 갈수록 그림 10(a)와 같은 흐름이 더욱 강해지며 이때 trapped eddy에 의해 반응 생성물이나 가스 bubble의 외부 전달이 어렵게 되는 점은 앞서 언급한 바와 같다. 식각 깊이가 증가할수록 trapped eddy의 수는 증가하고 이로 인해 더욱 많은 식각 결함이 발생하게 된다. 그러나 기판의 중심부는 그림 10(b)와 같은 흐름 패턴에 의해 반응 생성물등의 외부 전달과 식각용액의 순환이 보다 활발하게 되어 식각 특성이 향상된다. 이때 실리콘의 식각율이 용액과 실리콘간의 반응보다는 반응 생성물과 식각 용액의 질량 전달(mass transfer)에 의해 제한된다는 보고¹³⁾에 따르면 중심부와 가장자리부에 식각율의 차이가 있어야 하나 그 정도는 극히 미미하였다.

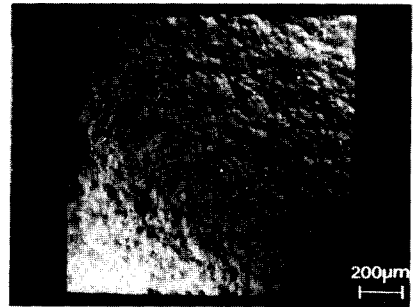
한편, 시편 F3에 있어서는 반응생성물이 용액내로 가라앉도록 중력에 의한 acceleration field¹⁰⁾가 열린 공동의 외부로 작용하고 있어 반응 생성물의 영향보다는 식각 반응시 발생하는 수소가스에 의한 부분적인 덮개현상¹⁵⁾이 식각결함의 생성에 있어 우세한 인자로 작용할 수도 있다. 그러나 시편 F4의 경우에는 반응 생성물에 대한 acceleration field(9.8m/sec²)가 식각 표면방향으로 작용하여 반응 생성물의 외부 전달이 더욱 어려워지고 또한 기판 아래에서의 흐름 패턴이 기판 가장자리에 위치한 식각 윈도우들에 대해서는 시편 F3와 마찬가지로 전달된다고 볼 수 있다. 따라서 가장자리의 식각 표면들상에는 더욱 많은 식각 결함들이 존재하게 된다. 반면에 기판 중심의 식각특성은 비교적 양호한데 이는 그림 10(b)와 같은 흐름 결과이기 보다는 주로 반응 생성물이 확산에 의해 외부로 전달된다고 볼 수 있다.¹⁰⁾

시편 F5의 경우 식각 결함의 존재는 극히 미미한

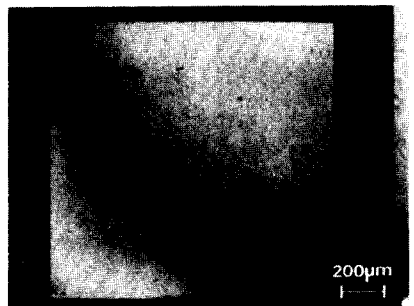
데 이는 용액의 부피가 증가하고 기판의 자세가 용액에 대해 수직으로 되어있기 때문에 용액의 흐름 강도가 감소하여 열린공동내에서 trapped eddy의 수가 감소하거나 혹은 형성되지 않고 단지 중력에 의한 acceleration field와 확산에 의해서만 반응 생성물의 전달이 이루어진 까닭으로 생각된다. 그러나 이때 용액내에서 발생한 온도구배로 인해 식각율이 용액의 하부로 갈수록 증가되는 현상이 일어나게 된다.



(a)



(b)



(c)

그림 11. Nomarski 방법을 사용하여 관찰된 시편 F3(a), F4(b), F5(c)의 식각표면사진

Fig. 11. Photographs of etched surfaces for sample F3(a), F4(b), and F5(c) using Nomarski method.

시편 F3, F4, F5에 있어서 식각결함은 없는 식각 표면들을 Nomarski방법 (phase-contrast illumination method)으로 관찰한 결과 각각 그림11과 같은 형상을 띄는데 이와 같이 식각표면은 F5→F3→F4의 순으로 우수함을 알 수 있다. 특히 시편 F4의 경우 (용액내에서 반응생성물의 확산계수×식각시간)^{1/2}에 비례하여 반응생성물이 식각표면으로부터 제거된다고 하여도 생성물이 표면 근처에 머무르는 동안 발생하는 영향은 지속적으로 존재하여 매우 불균일한 식각 흔적을 남기고 있다. 또한 시편 F5의 평균 식각깊이는 약 365 μ m로 시편 F3에 비해 35 μ m 정도 깊은데 이로 인해 wavy texture의 높이나 크기가 보다 완만해졌다는 추론도 가능하다.⁹⁾

IV. 결 론

표준의 4인치(100) 실리콘 웨이퍼상 깊은 식각을 행할 경우에 관찰되는 식각 특성에 관하여 살펴보았다. 이를 통하여 깊은 식각시 식각된 실리콘 표면에 발생하는 식각결함들은 hillock, 반응 생성물, 그리고 흰색 잔유물로 구분되었으며 hillock의 형태나 hillock 집단의 규모들은 표면에 부착된 반응 생성물들의 크기나 밀도등에 크게 의존함을 알 수 있었다. 또한, 식각면을 식각용액내에 위치시키는 자세에 따라 식각결함의 존재나 분포, 그리고 식각율의 분포등이 크게 변화하였는데 특히, 식각결함의 제거와 식각율의 균일성에 있어서는 용액내에서 식각면을 아래쪽으로 한 자세와 수직으로 한 자세가 각각 유리하게 나타났다. 이러한 현상들은 식각 용액의 교반시 반응 생성물들의 전달기구가 공동내에서의 흐름패턴에 의해 변화된다는 점을 고려하여 분석될 수 있었다.

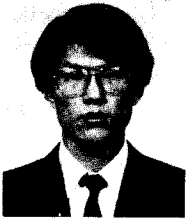
감사의 글

본 연구가 진행되는 동안 SEM 및 FT-IR 스펙트럼을 측정해 준 KIST 광전자 연구실의 이명복 연구원, 금속간화합물재료 연구실의 문성욱 연구원께 감사드립니다.

參 考 文 獻

- [1] K.C. Lee, "The fabrication of thin, freestanding, single-crystal, semiconductor membranes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 8, pp. 2556-2574, Aug. 1990.
- [2] X.-P. Wu, Q.-H. Wu and W.H. Ko, "A study on deep etching of silicon using ethylenediamine-pyrocatechol-water," *Sens. Actuat.*, vol. 9, pp. 333-343, 1986.
- [3] M. Matsuoka, Y. Arai and Y. Yoshida, "Etch rate distribution over silicon wafers in EPW solutions," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 5, pp. 784-789, May 1988.
- [4] M. Mehregany and S.D. Senturaj, "Anisotropic etching of silicon in hydrazine," *Sens. Actuat.*, vol. 13, pp. 375-390, 1988.
- [5] A. Reisman, M. Berkenblit, S.A. Chan, F.B. Kaufman and D.C. Green, "The controlled etching of silicon in catalyzed ethylenediamine-pyrocatechol-water solution," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 8, pp. 1406-1415, Aug. 1979.
- [6] M.J. Declercq, L. Gerzberg and J.D. Meindl, "Optimization of the hydrazine-water solution for anisotropic etching of silicon in integrated circuit technology," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 4, pp. 545-552, Apr. 1975.
- [7] R.M. Finne and D.L. Klein, "A water-amine-complexing agent system for etching silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 9, pp. 965-970, Sep. 1967.
- [8] F. Shimura, "TEM observations of hillocks formed on (001) silicon wafers during chemical etching," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 4, pp. 910-913, Apr. 1980.
- [9] E. Bassous and E.F. Baran, "The fabrication of high precision nozzles by the anisotropic etching of (100) silicon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, no. 8, pp. 1321-1327, Aug. 1978.
- [10] H.K. Kuiken and R.P. Tjburg, "Centrifugal etching: A promising new tool to achieve deep etching results," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 130, no. 8, pp. 1722-1729, Aug. 1983.
- [11] A.H. P. Skelland, "Diffusional Mass Transfer," Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [12] R.B. Bird, W.E. Stewart and E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena," Wiley, New York, 1960.
- [13] T. Sugano, "Applications of Plasma Processes to VLSI Technology," Wiley-Interscience, New York, pp. 201, 1985.
- [14] R.C. Newman and R. S. Smith, "Vibrational absorption of carbon and carbon-oxygen complexes in silicon," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 30, pp. 1493-1505, 1969.
- [15] A.I. Stoller, R.F. Speers and S. Opresko, "A new technique for thinning silicon wafers," *RCA Rev.*, pp. 265-270, Jun. 1970.

著 者 紹 介



河 炳 柱 (準會員)
 1967年 6月 27日生. 1991年 2月
 서울시립대학교 전자공학과 졸업.
 1991年 3月~현재 서울시립대학
 교 대학원 전자공학과 석사과정
 재학중. 주관심분야는 실리콘 집
 적센서 및 Micromachining 등임.

車 均 鉉 (正會員) 第25卷 第9號 參照
 현재 고려대학교 전자공학과
 교수

吳 明 煥 (正會員) 第26卷 第11號 參照
 현재 KIST 광전기술센터 책
 임연구원, 연구부장

朱 炳 權 (正會員) 第 28卷 A編 第8號 參照
 현재 KIST 응용전자 연구실
 연구원

金 鐵 柱 (正會員) 第23卷 第6號 參照
 현재 서울시립대학교 전자공
 학과 교수