Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 34, No. 10 pp.1021~1026, 1997.

# $RuO_2$를 마스크 층으로 TMAH에 의한 이방성 실리콘 식각

이재복 · 오세훈 · 홍경일 · 최덕균
한양대학교 무기재료공학과
(1997년 8월 16일 접수)

# Anisotropic Silicon Etching Using $RuO_2$ Thin Film as a Mask Layer by TMAH Solution

**Jae Bok Lee, Se Hoon Oh, Kyung Il Hong and Duck Kyun Choi**
Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University
(Received August 16, 1997)

## 요 약

전도성을 갖는 동시에 stiffness가 우수하여 마이크로액추에이터 제작시 백금과 $Si_3N_4$의 이중층으로 구성되는 cantilever beam을 대신할 수 있는 $RuO_2$ 박막을 실리콘 웨이퍼에 증착하여 이를 마스크 층으로 25 wt. % TMAH (Tetramethyl ammonium hydroxide) 용액에 의한 이방성 실리콘 식각을 시도하였다. 식각 온도가 60℃에서 75℃로 증가함에 따라 여러 결정학적 방향의 식각 속도는 선형적으로 증가하였고 [111]/[100]의 식각속도비, 즉 선택비는 0.08-0.14의 범위로 별로 온도에 민감하지 않았다 이때 [110], [100], [111] 방향의 activation 에너지는 각각 0.50, 0.66, 1.04 eV이었다. 식각시의 온도에 따른 $RuO_2$ 표면 손상을 관찰한 결과 온도가 60, 65℃에서는 비교적 양호한 $RuO_2$ cantilever beam이 형성되었으며 가늘고 긴 형태의 cantilever는 박막의 응력으로 인하여 위로 휘는 현상이 발생하였다. 그러나, 70℃ 이상에서는 핀홀이 점차 생겨 $RuO_2$ 표면 손상을 초래하였다. 결과적으로 TMAH 용액을 사용하여 전극과 지지대의 역할을 동시에 할 수 있는 전도성 산화물인 $RuO_2$ cantilever beam을 형성 할 수 있었다.

## ABSTRACT

$RuO_2$ thin film has reasonably good conductivity and stiffness and it is thought to substitute for the cantilever beam made up of Pt and $Si_3N_4$ double layers in microactuators. Therefore, anisotopic Si etching was performed using $RuO_2$ thin film as a mask layer in 25 wt. % TMAH water solution. In the etching temperature ranging from 60℃ to 75℃, the etch rates of all the crystallographic directions increased linearly as the etching temperature increased. The etch rate ratio(selectivity) of [111]/[100] which varied from 0.08 to 0.14, was not sensitive to temperature. The activation energies for [110] direction, [100] direction and [111] direction were 0.50, 0.66 and 1.04eV, respectively. $RuO_2$ cantilever beam with a clean surface was formed at the etching temperatures of 60℃ and 65℃. But the damages due to formation of pin holes on $RuO_2$ surface were observed beyond 70℃ The tensile stress of $RuO_2$ thin films caused the cantilever bending upward. As a result, it was demonstrated that the formation of conducting oxide $RuO_2$ cantilever beam which can replace the role of an electrode and supporting layer could be possible by TMAH solution.

***Key words : Anisotropic Si etching, $RuO_2$, TMAH, Cantilever beam***

## 1. 서 론

이방성 실리콘 식각은 지난 십여년 동안 실리콘 반도체 공정에 있어 대단히 중요한 기술로 인식되어 왔다. 특히, 최근에 MEMS(Microelectromechanical system) 구조물 제작시 가장 중심이 되는 기술로 많은 연구가 진행되고 있다.

실리콘 식각의 기본이 되는 이방성 식각 용액의 일반적인 요구 조건으로는 이방성, 큰 선택비, 취급상의 용이성, 공정에의 적합성 등이 있다. 이 중에서도 공정에의 적합성은 센서와 액추에이터가 동일한 칩위의 고집적화 회로와 함께 이용되어야 하기 때문에 최근 들어 그 중요성이 가장 크다고 할 수 있다.[1,2] 지금까지 이방성 실리콘 식각 용액으로는 EDP(Ethylendiaminepyrocatechol)[3],

Hydrazine[1], KOH(Potassium hydroxide)[5] 등이 널리 사용되고 있다. EDP나 Hydrazine을 사용하면, 비교적 식각 속도는 빠르나 독성으로 인해 안전상의 문제가 있어 취급이 까다롭다는 어려움을 가지고 있다. 반면에 KOH는 비교적 안전하고 식각 속도가 빠르며 식각된 표면이 깨끗하다는 점에서 최근에 가장 널리 사용되고 있다. 하지만, KOH를 사용하면, $K^+$가 이동성 이온으로 작용하여 오염을 초래한다[6]는 것이 문제점으로 보고되고 있다.

한편, 압전 박막을 이용한 cantilever beam의 동작을 위해 활성층(activation layer)의 하부재료로서 신호를 입력하기 위한 전극과 이를 지지하기 위해 일반적으로 백금과 $Si_3N_4$ 두 층을 이용하고 있다. 이렇게 두 층을 사용하는 구조의 실리콘 식각은 단순히 증착의 번거로움뿐만 아니라 미세가공기술에 있어서의 접착력 문제 등의 어려움을 가지고 있다.

그러므로, 본 연구에서는 현재 강유전체 박막의 하부전극으로 그 응용이 활발히 진행되고 있고[7,8] 전도성 산화물로서 비교적 전기 전도성과 기계적 강도가 우수하고 화학적 안정성이 뛰어나며, 대표적 강유전체 박막인 PZT의 하부전극으로 사용시 피로 특성이 향상된다고 보고되는 $RuO_2$[9-11] 단층의 beam을 형성하고자 하였다. 또한, 이방성 실리콘 식각 용액으로는 기존에 널리 사용되고 있는 KOH 대신에 위에서 중요성이 언급된 고집적화 회로와의 공정상의 적합성이 우수하고 독성이 없으며 특히, hill-lock 없이 양질의 식각 표면을 얻을 수 있다고 보고되고 있는 TMAH(Tetramethyl ammonium hydroxide, $N(CH_3)_4OH$) 용액[12,13]을 선택하여 $RuO_2$ 표면 손상이 없으면서 cantilever beam이 형성될 수 있는 식각 조건을 도출하고 액추에이터 제작시 전극과 지지대로서의 가능성 여부를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조 및 실리콘 식각

$RuO_2$ 박막을 증착하기 위해 Johnson Matthey사에서 구입한 anhydrous $RuO_2$ 800/2MX 분말을 일축가압프레스하여 직경 2인치의 타겟을 제작하였다. $RuO_2$ 박막은 RF 마그네트론 스퍼터 시스템을 이용하여 p형(100) 단결정 실리콘 웨이퍼 위에 2000Å 두께로 증착되었다. 증착하기 전에 메틸 알콜과 아세톤, 탈이온화 증류수 순으로 세척한 후 질소 가스로 표면의 불순물을 제거하였다. $RuO_2$의 구체적인 증착 조건은 Table 1에 나타내었다.

Thermal evaporation으로 3000Å 두께의 알루미늄을 $RuO_2$ 위에 증착한 후, photolithography 작업을 하여 PR(Photoresist)을 패터닝하였다. 이 때에 원하는 모양의 beam 형성과 식각 속도 계산을 용이하게 하기 위해 시편을 [110] 방향, 마스크 패턴에 대해 45°방향으로 회전시켜 실험하였다. 마스크 패턴으로는 폭이 10 μm에서 100 μm, 길이는 30 μm에서 100 μm 범위를 가진 다양한 형태의 직사각형 모양의 beam을 사용하였다.

**Table 1.** Deposition Conditions of $RuO_2$ Thin Films.

| Target | Cold pressed powder (2 inches) |
|---|---|
| Substrate temperature | 300°C |
| RF power | 45 Watt |
| Sputtering gas ratio | $O_2$/Ar=1/9 |
| Working pressure | 10 mtorr |
| Deposition time | 70 min |
| Film thickness | 2000 Å |

**Table 2.** Etching Conditions of $RuO_2$ Thin Films by RIES.

| Mask layer for $RuO_2$ etching | Aluminium |
|---|---|
| Etching gas source | $O_2$ |
| RF power | 200 Watt |
| Working pressure | 0.08 torr |
| Etching time | 30 min |

알루미늄 식각 용액($H_3PO_4$ : $HNO_3$ : $CH_3COOH$ : DI water=16 : 1 : 1 : 2)으로 70°C에서 30초 동안 식각하였고 가열된 Positive PR Stripper에 시편을 10분동안 담구어서 PR을 제거하였다. 한편, 알루미늄을 마스크 층으로 $O_2$ 플라즈마[14]를 사용한 RIES(Reactive Ion Etching System)로 $Ru_2$를 건식 식각하였다. 구체적인 $RuO_2$ 박막의 식각 조건은 Table 2에 나타내었다.

$RuO_2$를 건식 식각하여 beam 패턴을 형성시킨 후 beam 위에 남아 있는 알루미늄을 제거하였고 습식 식각 시스템에서 이방성 실리콘 식각을 행하였다. 이 시스템은 온도 조절기와 연결된 가열기 안의 유리(Pyrex glass) 용기에 25 wt. % TMAH(Fluka, Switzerland) 용액을 담아 교반없이 일정한 온도하에서 식각 실험을 행하도록 제작한 것으로 식각 실험시 농도의 변화를 막아주기 위해 냉각수가 흐르는 이중 유리관을 설치하였다. 위와 같은 시스템하에서 60, 65, 70, 75°C의 온도에서 시간을 변화시키면서 식각한 후, 시편들을 탈이온화 증류수로 세척하여 자연 건조시켰다.

### 2.2. 측정 및 분석

Nomarski 광학 현미경으로 각 온도에 따라 식각된 시편들을 관찰하여, $RuO_2$의 표면 상태를 확인하였다. 한편, 식각 속도는 온도에 의존성을 보이면서 Arrhenius 식,

$$R = R_0 \exp(-E_a/kT)$$

을 따른다. 이에 Seidel 등이 KOH 용액으로 실리콘을 식각시 activation 에너지를 계산한 방법[15]을 TMAH 용액에 적용하고자 하였다. 위 식에서 R은 식각 속도, $E_a$는 activation 에너지, k는 Boltzmann 상수를 나타내는데, Seidel은 경험적인 식으로 $R_0$를 다음과 같이 규정하였다.

$$R_0 = k_n [H_2O]^4 [KOH]^{1/4}$$

위 식에서 $k_0$는 온도에 무관한 상수, $[H_2O]$, [KOH]는 몰농도를 나타낸다. 본 연구에서는 [KOH] 대신 [TMAH]를 대입하여 TMAH 용액의 농도를 25 wt. %로 고정시켜 $R_0$ 값은 온도에 무관한 상수로 생각하였다. 이와 같이 [TMAH]를 사용할 수 있었던 것은 KOH 용액과 TMAH 용액에 공통적으로 $OH^-$이온이 존재하여 activation 에너지 계산시 큰 문제가 없을 것으로 생각되었기 때문이었다. 이로부터 각 결정학적 방향에 따른 activation 에너지를 계산하였다.

각 결정학적 방향에 따른 실리콘의 식각 속도는 결정면에 레이저를 주사하여 반사되는 부분의 차이를 감지하는 레이저 profiler로 식각 깊이를 측정한 후, 이 값을 식각 시간으로 나누어 계산하였다. 그리고, 실리콘이 식각된 결정학적 면과 $RuO_2$ cantilever beam의 형성은 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope)을 통해 관찰, 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 이방성 실리콘 식각이 이상적으로 진행되어 $RuO_2$ cantilever beam이 형성되었을 때의 구조를 나타낸 것이다. (a)는 beam이 형성되었을 때의 측면도로서 실리콘 식각시 2000Å 두께의 $RuO_2$ cantilever beam과 식각된 (111) 면이 약 54.74°의 각을 이루는 것을 보여주고 있다. (b)는 beam의 평면도로서 점선으로 표시된 부분은 실리콘이 undercutting되는 부분을 나타내고 있는데, 이와 같은 기하학적 모양은 photolithography 작업시 식각 속도 계산을 용이하기 위해 시편을 [110] 방향으로 45°회전시켜 패터닝 작업을 하였기 때문이다.

여러 결정학적 방향의 식각 속도는 Fig. 2에 나타내었

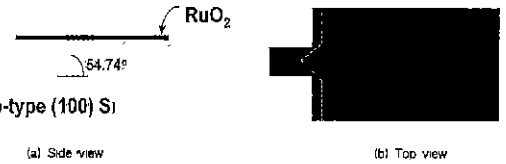



**Fig. 1.** Ideal $RuO_2$ beam structure after etching.

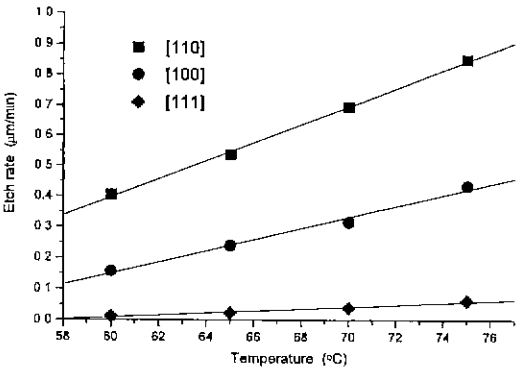



**Fig. 2.** The etch rates of [110], [100], [111] crystallograhic directions as a function of temperature.

다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 결정학적 방향에서의 식각 속도는 식각 온도 범위에서 선형적으로 증가하며, [110] 방향이 가장 빠르고 [100], [111] 순으로 느려진다. 이러한 식각 속도의 방향 의존성은 실리콘 구조에 있어 각 방향의 원자 단위의 구조가 중요한 인자로 작용하기 때문으로 생각할 수 있다. 즉 실리콘 결정 구조에서 (110) 면이 (100), (111) 면에 비해 상대적으로 원자 격자 충진 밀도가 낮고 [110] 방향으로 채널이 형성되어 있기 때문에 TMAH 용액에 의한 [110] 방향으로의 식각이 [100], [111] 방향에 비해 빨리 진행되었을 것으로 판단된다. [110] 방향의 식각 속도는 [100] 방향의 2배 정도이고 [100] 방향의 식각 속도는 온도가 증가함에 따라 0.157에서 0.239, 0.314, 0.433 μm/min로 증가한다. [111]/[100]의 식각 속도비, 선택비는 온도가 60℃에서 5℃ 간격으로 75℃로 증가할수록 0.08, 0.10, 0.12, 0.14로 조금씩 증가하며 이 값들은 기존에 보고되고 있는 0.02-0.0816)보다는 약간 높은 값을 나타내나 온도에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

한편, 여러 결정학적 방향과 온도에 따른 식각 속도를 이미 언급했던 Arrhenius 식에 적용시켜 activation 에너지를 계산하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 [110], [100], [111] 방향의 activation 에너지는 각각 0.50, 0.66, 1.04 eV로 식각 속도가 빠른 [110] 방향이 식각 속도가 상대적으로 느린 [100], [111] 방향에 비해 activation 에너지가 작은 값을 갖는다.

Fig. 4는 200 배의 배율로 관찰한 Nomarski 광학 현미경 사진으로 30분 동안 60, 65, 70, 75℃의 온도하에서 25 wt. % TMAH 용액에 식각된 시편들의 $RuO_2$ 표면을 보여주고 있다. 60, 65℃에서는 $RuO_2$ 표면이 깨끗하나, 식각 온도가 70℃를 넘어서면서 $RuO_2$ 표면에 손상이 심해지는 것을 확인할 수 있다. 이는 식각 온도가 TMAH 용

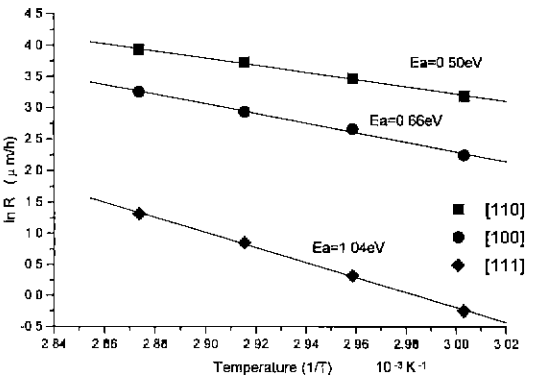



**Fig. 3.** The activation energies of three different crystallographic directions of silicon etched in 25 wt. % TMAH Solution.

액의 끓는점으로 알려진 80℃에 근접함에 따라 $RuO_2$가 TMAH 용액과 반응하면서 $RuO_2$ 표면에 핀홀이 생성, 이를 통해 $RuO_2$ 표면 손상이 더 심화된 결과이다.

Fig. 5는 $RuO_2$ 표면 상태가 양호한 60, 65℃에서 80분간 식각하여 제조한 $RuO_2$ cantilever beam을 주사 전자현미경(Scanning electron microscope)으로 1500배로 확대하여 찍은 사진이다. (a)의 경우 Beam의 폭은 30 μm, 길이는 50 μm이고 (b)의 경우 beam의 폭은 15 μm, 길이는 100 μm이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 식각된 실리콘 표면이 깨끗한 것을 관찰할 수 있고 beam이 Fig. 1에서 예상했던 모양으로 형성된 것을 확인할 수 있다. 한편, $RuO_2$ cantilever beam 중에서 beam의 폭에 대한 길이의 비, 종횡비(aspect ratio)가 (a)와 같이 1에 가까운 beam은 평행하게 형성되었으나 beam의 길이가 상대적으로 길어 종횡비가 큰 값을 갖는 beam은 (b)와 같이 휘어져 있음을 알 수 있다. 휘어진 형태로 형성된 beam은 모두 위로 휘어져 있는데, 이러한 현상은 $RuO_2$ 박막이 갖는 인장 응력의 영향으로 판단된다.

응력에 의한 beam의 휨 현상이 발생하였지만, $RuO_2$ 표면의 손상없이 60-65℃의 식각 온도 범위에서 25 wt. % TMAH 용액을 이용하여 $RuO_2$ cantilever beam을 형성할 수 있었다. 이로부터 기존의 액추에이터 제작시 백금과 $Si_3N_4$가 담당했던 전극과 지지대의 두 가지 역할을 단지 $RuO_2$ 박막만으로 수행할 수 있다는 가능성이 확인되었다.

## 4. 결 론

전기적 특성이 우수하고 stiffness가 좋아 최근 들어

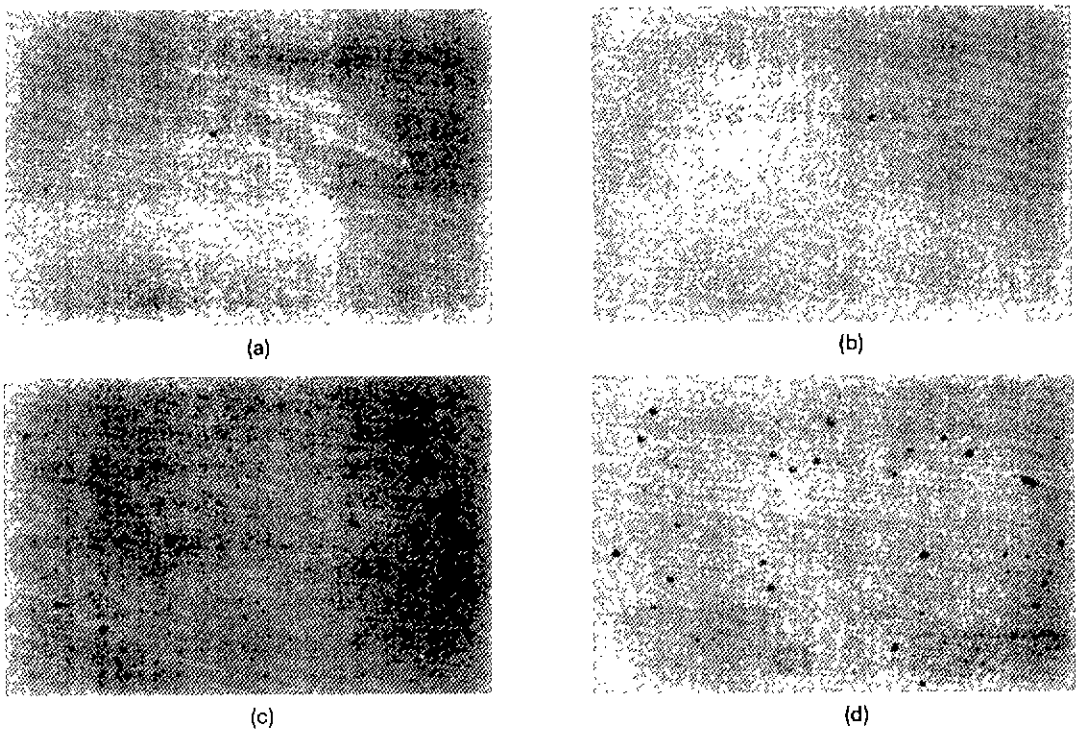
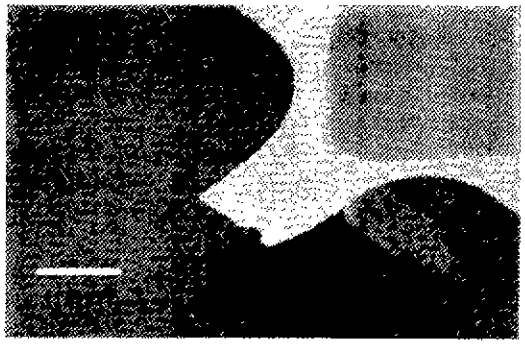
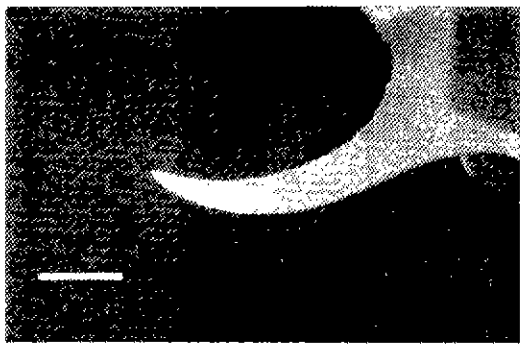



**Fig. 4.** Nomarski optical micrographs of $RuO_2$ surface as a function of etching temperatures at (a) 60℃, (b) 65℃, (c) 70℃ and (d) 75℃



(a)



(b)

**Fig. 5.** SEM photographs of $RuO_2$ cantilever beam formed by TMAH with a concentration of 25 wt. % at (a) 60℃ and (b) 65℃

하부 전극으로의 응용이 활발한 전도성 산화물인 $RuO_2$를 마스크 층으로 25 wt. % TMAH(Tetramethyl ammonium hydroxide) 용액을 사용하여 실리콘을 식각하였다. 그 결과 여러 결정학적 방향의 식각 속도는 온도에 따라 선형적으로 증가하였고, 특히 [100] 방향의 식각 속도는 0.157, 0.239, 0.314, 0.433 μm/min로 증가하였다. [111]/[100]의 선택비는 0.08-0.14 범위의 값을 가지며 거의 온도에 무관하였고 [110], [100], [111] 방향의 activation 에너지는 각각 0.50, 0.66, 1.04 eV로 식각 속도가 빠른 결정학적 방향일수록 낮은 activation 에너지 값을 가졌다. 한편, 실리콘 식각을 하였을 때, 온도가 70℃ 이상이 되면 $RuO_2$ 표면의 손상이 심화되는 것을 관찰하여 양호한 표면 상태를 유지할 수 있는 60, 65℃에서 식각 시간을 80분으로 늘려 $RuO_2$ cantilever beam을 형성하였고 식각된 실리콘 표면이 깨끗하다는 것을 확인하였다. 25 wt. % TMAH 용액을 60, 65℃에서 전도성 산화물인 $RuO_2$를 마스크 층으로 실리콘을 식각하면, 기존의 actuator 제작시 압전재료 하부에 전극과 지지대의 역할을 했던 백금과 $Si_3N_4$ 대신에 $RuO_2$ 한 층으로 두 층의 역할을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단('96특정기초연구) 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. S. Sugiyama, K. Kawahata, M. Yoneda and M. Takigawa, "Tactile image detection using a 1k-element silicon pressure sensor array," *Sensors and Actuators*, **21-23**, 397-400 (1989).
2. M. Suzuki, M. Makino, M. Tanaka, R. Asahi, O. Tabata, S Sugiyama and M. Takigawa, "An Infrared detector using poly-silicon p-n junction diode," *Tech. Dig., 9th Sensor Symp.*, 71-74 (1990).
3. A. Reisman, M. Berkenblit, S. A. Chan, F. B. Kauffman and D. C Green, "The controlled etching of silicon in catalyzed ethylenediamine-pyrocatechol-water solutions," *J. Electrochem. Soc*, **122**, 545-552 (1975).
4. M. Mehregany and S. D. Senturia, "Anisotropic etching of silicon in hydrazin e," *Sensors and Actuators*, **13**, 375-390 (1988).
5. H. L. Offereins, H. Sandmaier, K. Marusczyk K. Kuhl and A. Plettner, "Compensating corner undercutting of (100) silicon in KOH," *Sensors Mater.*, **3**(3), 127-144 (1992).
6. A. Merlos, M. Acero, M. H. Bao, J. Bausells and J Esteve, "TMHH/IPA anisotropic etching characteristics," *Sensors and Actuators*, **37**, 737-743 (1993).
7. H. Maika, N. Ichinose and K. Okazaki, "Preparation and Properties of Ru and $RuO_2$ Thin Film Electrodes for Ferroelectric Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **67**(19), 2819 (1995).
8. K. Sakiyama, S. Onishi, K. Ishihara, K. Orita, T. Kajiyama, N. Hosoda and T. Hara, "Deposition and Properties of Reactively Sputtered Ruthenium Dioxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 834 (1993)
9. H N. Al-Shareef, A I. Kingon, X. Chen, K. R. Bellur and O. Auciello, "Contribution of Electrodes and Microstructures to the Electrical Properties of $Pb(Zr_{0.53}T_{0.47})O_3$ Thin Film Capacitors," *J Mater Res*, **9**(11), 2968 (1994).
10. H N. Al-shareef, K R. Bellur, O Auciello and A. I Kingon, "Fatigue and Retention of $Pb(Zr_{0.53}T_{0.47})O_3$ Thin Film Capacitors with Pt and $RuO_2$ Electrodes," Intergrated Ferroelectrics, **5**, 185 (1994)
11. D. J Taylor, J. Geerse and P K. Larsen, "Fatigue of Organometallic Chemical Vapor Deposited $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ Thin Films with $Ru/RuO_2$ and Pt/Pt Electrodes," *Thin Solid Films*, **263**, 221 (1995).
12. O. Tabata, R. Asahi, H. Funabashi and S Sugiyama, "Anisotropic etching of silicon in $(CH_3)_4OH$ solu-

tions," Tech. Dig., 6th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators(Transducers'91), 811-814 (1991).
13. U. Schnakenberg, W. Benecke and P. Lange, "TMAHW etchants for silicon micromaching," Tech. Dig., 6th Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators(Transducers '91), 815-818 (1991)
14. Shinji Saito and Kezaburo Kuramasu, "Plasma Etching of $RuO_2$ Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 135-138 (1992).
15. H Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger and H. Baumgartel, "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(11), 3612-3625 (1990).
16. O. Tabata, R Asahi, H. funabashi, K. Shimaoka and S. sugiyama, "Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions," *Sensors ans Actuators*, **34**, 51-57 (1992).