

TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 전기화학적 식각정지특성 정 귀 상*, 박 진 성*

The characteristics of electrochemical etch-stop in TMAH/IPA/pyrazine solution

G. S. Chung* and C. S. Park*

요 약

본 논문에서는 TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 전기화학적 식각정지특성을 기술한다. TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 n-형과 p-형의 Si에 대한 I-V 곡선이 얻어졌다. p-형 Si에 대한 OCP(개방회로전압)과 PP(보호막생성 전압)은 각각 -1.2 V와 0.1 V 이고, n-형에 대해서는 -1.3 V와 -0.2 V로 각각 나타났다. p-형과 n-형 Si 모두 PP점보다 양의 전압에서 식각율이 급속히 감소하였다. 또한 TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 식각정지특성을 관찰하였다. pn 접합부에서의 정확한 식각정지에 의해서 epi. 층의 두께에 상응하는 Si 다이어프램을 제작할 수 있었다. 최적 이방성 식각조건인 TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%/pyrazine 0.1g/100ml에서 식각률이 가장 높기 때문에 식각소요시간이 크게 감소하였다.

Abstract

This paper describes electrochemical etch-stop characteristics in TMAH/IPA/pyrazine solution. I-V curves of n- and p-type Si in TMAH/IPA/pyrazine solution were obtained. OCP(Open Circuit Potential) and PP(Passivation Potential) of p-type Si were -1.2 V and 0.1 V, and of n-type Si were -1.3 V and -0.2 V, respectively. Both n- and p-type Si, etching rates were abruptly decreased at potentials anodic to the PP. The etch-stop characteristics in TMAH/IPA/pyrazine solution were observed. Since accurate etching stop occurs at pn junction, Si diaphragms having thickness of epi-layer were fabricated. Etching rate is highest at optimum etching condition, TMAH 25wt.%/IPA 17vol.%/pyrazine 0.1g/100ml, thus the elapsed time of etch-stop was reduced.

1. 서 론

마이크로머시닝기술중에서 Si 이방성 식각기술 고성능 마이크로 센서, 액츄에이터 및 시스템 등의 마이크로 메카트로닉스 (MEMS : Micro Electro Mechanical System)개발에 필수 불가결한 핵심기술이기 때문에, 최근에 활발히 연구가 진행되고 있다.

현재 EDP, hydrazine, KOH 등의 이방성 식각용액이 널리 사용되고 있으나, EDP와 hydrazine 용액의 경우 높은 유독성과 불안정성 때문에 취급이 매우 위험하며, KOH 용액은 유독성이 적고 좋은 식각특성을 보이지만, 알카리 이온에 의한 오염 때문에 기존의 IC 제조공정 및 Si foundry를 이용할 수 없다. 특히 소자와 신호 처리회로까지 원칩화된 시스템을 제작하기 위해서는 Si foundry에서 사용가능한 이방성 식각기술이 필연적

* 동서대학교 전자기계공학부 (Division of Electrical and Mechanical Engineering)

<접수일자 : 1998년 4월 24일>

이다. 최근 암모니아계열의 TMAH (TetraMethyl Ammonium Hydroxide)를 이용한 이방성 식각에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{[1]-[3]} TMAH 용액은 알칼리 이온에 의한 오염이 없고 집적화 마이크로머시닝공정에 사용이 가능하지만, 저농도에서 식각표면의 평탄도가 좋지 않고, 고농도에서 언더컷팅이 심각하기 때문에 IPA가 첨가된 TMAH/IPA 용액을 이용한 Si 이방성 식각에 관한 연구가 진행되었다.^[4] 그러나 IPA를 첨가함으로써 식각표면의 평탄도와 언더컷팅 현상은 개선되었으나 TMAH 용액에 비해서 식각률이 낮아지는 문제점을 가지고 있다.^[5-6] 한편 pyrazine이 첨가된 TMAH/IPA/ pyrazine 용액에서의 Si 이방성 식각특성은, 식각표면의 평탄도에는 영향을 주지 않으며 TMAH/IPA 용액에 비해 언더컷팅이 크게 개선될 뿐만 아니라 식각률이 높아진다.^[7]

이러한 이방성 식각기술에 의한 미세구조를 제작시 박막두께제어기술로는 고농도법^[8], SOI 웨이퍼를 이용하는 방법^[9-10], 전기화학적 식각정지법^[11-12] 등이 있다. 고농도법은 약 10^{19} cm^{-3} 이상의 농도를 필요로 하지만, 정확한 식각정지특성을 나타내고 있다. 그러나 식각공정을 거친 후, 표면의 고농도로 인한 인장응력의 영향과 같은 문제점을 유발시킨다. 또한 압저항소자를 이용할 경우 높은 불순물 농도 때문에 소자형성에 어려운 점이 있다. SOI 웨이퍼를 사용하는 경우, 정확한 식각정지특성을 얻을 수 있고, 불순물의 농도 EH한 원하는 정도로 조정할 수 있으나, 기판이 매우 고가이다. 전기화학적 식각정지법은 역바이어스된 다이오드의 성질을 이용한다. 또한 원하는 다이어프램의 두께, 불순물 농도를 epi-층 형성시 제어하기 때문에 정확한 식각정지특성을 얻을 수 있어 널리 사용되고 있다.

따라서, 본 논문에서는 TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 전기화학적 식각정지법에 관하여 분석·평가하였다.

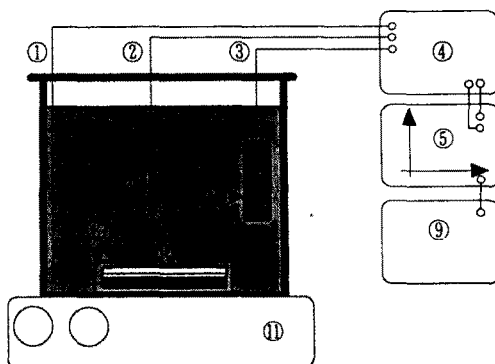
II. 실험

본 연구에서는, 불순물 농도가 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 인 4" n-형 (100) Si 기판과 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 인 p-형 Si 기판을 사용하여 전류-전압 특성곡선을 도시하였으며, p-형 Si 기판위에 불순물 농도가 10^{14} cm^{-3} 인 n-형 epi. 층을 10 μm 성장시킨 기판을 각각 사용하여, TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 전기화학적 식각정지 특성을 분석하였다. 식각마스크는 4000 Å 두께의 SiO_2

를 이용하였다.

본 실험에서는 두가지 그룹의 샘플을 준비하였다. 첫 번째는 전류-전압특성곡선을 관찰하기 위한 샘플로써 n-형과 p-형 Si 기판에 1 mm \times 1 mm 크기의 식각창을 각각 형성하였다. 두 번째는 식각정지 특성을 관찰하기 위한 샘플로써 n-epi. 층이 있는 기판을 사용하여 p-형 부분에 같은 크기의 식각창을 형성하였다. 두가지 샘플 모두 식각창의 뒷부분에 전압인가를 위한 배선을 하였다. 또한 식각용액 내에서 누설전류의 영향을 최소화하기 위하여 O-ring, wax 그리고 Teflon을 사용하여 샘플 홀더를 제작하였다.

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



- ① Working Electrode ② Reference Electrode
- ③ Counter Electrode ④ Potentiostat ⑤ PC
- ⑥ Ag/AgCl ⑦ Pt mesh ⑧ Teflon holder
- ⑨ Plotter ⑩ Sample ⑪ Hot Plate

그림 1. 전기화학적 식각장치도.

Fig. 1. Electrochemical etching apparatus.

식각용액의 농도는 TMAH 25 wt.%, IPA 17 vol.%, pyrazine 0.1 g/100 ml이며 온도는 80°C로 유지하였다. Potentiostat (EG&G, Model 362)은 Counter Electrode (CE)인 Pt 전극, Working Electrode(WE), Reference Electrode (RE)인 Ag/AgCl의 3전극 시스템으로 구성했으며, 모든 전압값은 RE를 기준으로 하였다. n-형과 p-형 Si의 OCP(Open Circuit Potential)와 PP (Passivation Potential)점을 찾아내기 위한 전류-전압 특성곡선을 도시하기 위해 WE를 통과하는 전류를 측정하고 AD 변환기를 통하여 PC와 연결한 후 플로

터를 사용하여 전류-전압 특성곡선을 도시하였다. 식각 정지실험에서는 일정한 전압값을 인가하여 식각을 진행하였으며, 식각이 진행되는 동안 시간에 따른 전류값의 변화를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 전류-전압 특성곡선

그림 2는 TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%/ pyrazine 0.1 g 용액에서의 n-형과 p-형 Si에 대한 전류-전압 특성곡선을 각각 나타낸 것이다. 이때 인가한 전압의 범위는 $-2\text{ V} \sim +0.5\text{ V}$ 이며 10 mV/sec 로 스캐닝하면서 측정하였다. p-형 Si의 OCP와 PP는 각각 -1.2 V 와 0.1 V 로 나타났으며 n-형 Si의 OCP와 PP는 각각 -1.3 V 와 -0.2 V 로 나타났다. 각각의 PP점에서의 전류값은 n-형 Si에서는 0.0318 mA/mm^2 , p-형 Si에서는 0.0483 mA/mm^2 으로 나타났다. Pyrazine의 첨가에 따라 그림 2의 (b)와 비교해서 TMAH/IPA 용액보다^[13] OCP와 PP가 조금 더 양의 방향으로 이동하였으며, n-형과 p-형 Si의 PP점 사이의 간격이 더욱 넓어졌다. 또한 TMAH/IPA 용액에서는 p-형 Si보다 n-형 Si의 PP에서의 전류값이 더 적었으나, pyrazine의 첨가에 따라 반대현상이 나타났다. PP점을 지나면서 급격한 전류 흐름의 감소가 나타남을 알 수 있었으며, 이것은 PP 이후의 전압값에서 큰 전류의 흐름으로 인한 양극산화 현상에 의해 Si의 표면에 절연체인 산화막이 형성되어 전류의 흐름을 방해하기 때문이다.^[12]

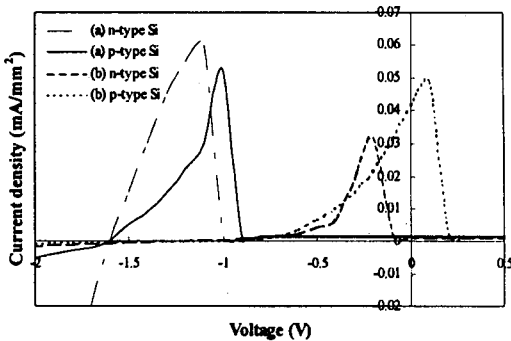


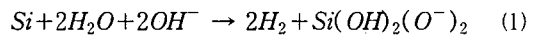
그림 2. (a) TMAH/IPA 용액과 (b) TMAH/IPA/pyrazine 용액에서 n-형과 p-형 Si에 대한 전기화학적 전류-전압 특성.

Fig. 2. Electrochemical I-V characteristics of n-type and p-type Si in (a) TMAH/IPA solution and (b) TMAH/IPA/pyrazine solution.

산화막은 TMAH/IPA/pyrazine 용액에 대하여 매우 좋은 식각 마스크의 역할을 하므로 더 이상의 식각은 진행되지 않는다. 따라서 전기화학적 식각시 Si를 통하여 흐르는 전류값을 PP값에서의 전류값 이상으로 흐르지 못하도록 하는 전류값의 제어가 필요하다. 만약 누설전류의 영향으로 인하여 PP값에서의 전류값 이상으로 전류의 흐름이 발생할 경우, 식각정지가 pn 접합계면에서 정확하게 일어나지 않고, 원하는 두께의 Si 박막을 얻을 수 없을 것이다. 본 실험에서 Teflon 및 wax로 제작된 샘플 holder는 식각이 진행되는 동안 발생하는 불필요한 누설전류의 영향을 완전히 차단하였다.

III-1. 식각정지특성

식각정지의 기본 메커니즘은 양극산화현상이기 때문에 Si를 통과하여 큰 전류값이 흐를 경우 식각표면에 산화막이 형성되며, 식각이 정지되는 것이다. Si는 (100) 결정면에서 가장 높은 식각률을 나타내며 TMAH/IPA/pyrazine 용액내에서 식각되어질 수 있다. 여기서 H_2O 는 이방성 식각에 대하여 활발한 역할을 한다. H_2O 분자는 우선 Si-Si 결합을 파괴해 Si-H와 Si-OH를 만든다. H_2O 와 OH^- 에 의해 계속된 반응은 식각용액에 용해될 수 있는 형태인 $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O}^-)_2$ 를 형성한다. 이상의 반응은 식 (1)과 같다.

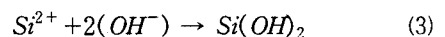


Si가 OCP에 있게되면 Si와 용액의 페르미준위는 그림 3 (a)와 같다. 처음 전자가 주입되기 시작하면서 아래쪽으로 굽어진다. 계속해서 주입된 전자는 이온화된 silicate ($\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O}^-)_2$)의 형태로 제거되며 식각이 진행된다.

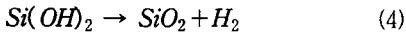
Si에 외부에서 인가되는 바이어스를 증가시키면 Si 표면의 정공농도는 증가하고 표면을 더 높은 산화상태로 만들게 된다.



이 바이어스 전압에서 물분자는 OH^- 그룹으로 전기분해되어 표면의 Si 원자를 수화시키면서 Si의 표면을 공격한다.



이 OH⁻ 그룹들은 물분자에 의해 Si 표면이 더 이상 식각되는 것을 방해하고 밀도가 낮은 산화막을 계면에 형성시킨다. 이것은 물분자에 대한 보호막이다. 전극의 전위를 더 높여 증가시킬수록, 이러한 현상은 식각률을 감소시키고 산화막 성장속도를 증가시켜 산화막의 성장이 식각을 정지시킨다. SiO₂는 수소의 발생으로 인하여 형성된다.



이 조건에 해당하는 외부인가전압을 PP라고 한다. n-형이나 p-형 Si에 대하여 표면에 보호막을 성장시키위해서 필요한 양전하가 공간전하영역에서 발생하거나 Si과 식각용액의 계면에서 발생한다. 이때의 Fermi 준위는 그림 3 (b)와 같다.

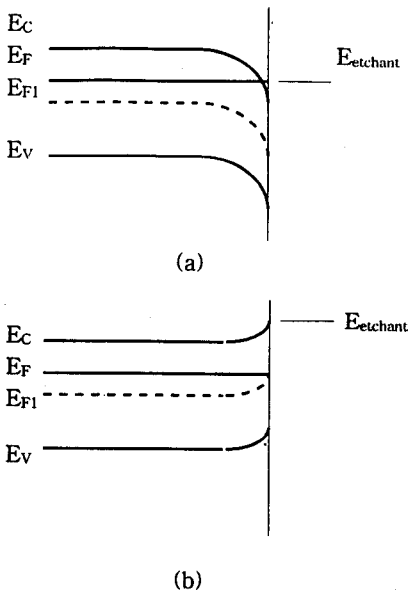


그림 3. (a) OCP 에서의 에너지 밴드 다이어그램.
 (b) PP 에서의 에너지 밴드 다이어그램.
 Fig. 3. (a) Energy band diagram at OCP.
 (b) Energy band diagram at PP.

전기화학적 식각시 정확한 식각정지특성을 얻기 위해서는 양극전류를 제어하여야 한다. 양극전류를 제어하는 요소로는 인가전압, 기판의 농도, 식각용액의 농도 및 조성, 식각창의 크기 그리고 식각용액의 온도이다. 본 실험에서는 전류-전압 특성곡선에서 얻어진 전류값을 이용하여 전기화학적 식각시 식각창을 통하여 용액 속

으로 흐르는 전류를 측정하고, 관찰하였다. 식각창의 크기는 1 mm × 1 mm였으며 n-형과 p-형 PP점에서의 전류밀도가 각각 0.0318 mA/mm², 0.0483 mA/mm²이었으므로, n/p epi. 기판을 이용한 식각정지시에는 역바이어스된 p-형 기판이 식각되고 난 후 0.0318 mA/mm² 이상의 전류가 흐를 때 산화막의 형성으로 인하여 식각이 정지될 것이다. 따라서 본 실험에서는 n-형 epi. 층에 각각 1, 3, 5 V의 양의 전압을 인가하여 역바이어스를 형성한 후 그 특성을 분석하였다.

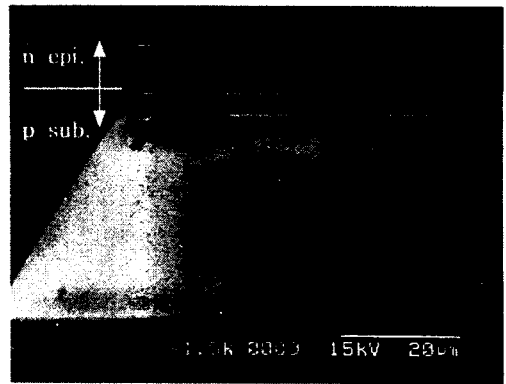


그림 4. TMAH/IPA/pyrazine 용액에서 전기화학적 식각정지법으로 제작된 Si 다이어프램의 단면 SEM 사진.
 Fig. 4. Cross-sectional SEM picture of Si diaphragm fabricated by electrochemical etch-stop method in TMAH/IPA/pyrazine solution.

그림 4는 TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%/ pyrazine 0.1 g 용액에서 3 V의 전압을 인가하여 전기화학적 식각정지법에 의해서 형성된 Si 다이어프램의 단면 SEM 사진이다. 식각이 pn 접합계면에서 정확하게 정지되었음을 알 수 있었으며, 본 실험에서 식각시 인가전압은 식각정지특성에는 영향을 미치지 않았다. 그러나 인가전압이 커질수록 다이오드의 역방향 누설전류값이 증가하여 p-형 Si 표면의 화학적 반응속도는 빨라진다. 그러므로 더욱 큰 양극전압에 의해 Si의 식각속도는 빨라지게 되고, 인가전압이 커질수록 식각정지에 소요되는 전체적인 시간이 감소되었다. 그러나 역방향 누설전류가 너무 클 경우 pn 접합계면에서 식각이 정확하게 정지되지 못하며 p-형 Si의 표면에 산화막이 형성되어 식각이 정지된다. 식각의 정지는 p-형 Si가 완전히 식각된 후 n-형 Si를 통하여 직접 용액 속으로 흐

르는 큰 양극전류 값으로써 알 수 있다. 일단 식각정지가 되면 식각표면에 형성되는 산화막으로 인하여 더 이상 식각이 진행되지 않기 때문에 식각정지후 몇 시간이 지나더라도 Si 다이어프램의 두께변화는 매우 미소한 값을 나타낸다.

그림 5는 전기화학적 식각진행시 측정된 시간-전류 특성을 나타낸 것으로 p-형 Si의 두께가 얇아지면서 역방향 누설전류의 값이 증가하여 결국 피크치에 도달하게 된다. 피크치는 p-형 Si가 모두 식각되고 난 후 n-형 Si에서 식각용액으로 흘러나온 큰 전류의 흐름을 나타내는 것이다. 이 전류의 흐름으로 인하여 식각용액에 직접 노출되어 있는 n-형 epi. Si의 표면은 양극산화현상에 의해 산화막이 생성된다. 따라서 더 이상의 식각은 진행되지 못하고 식각이 정지되었음을 의미한다. 식각시 인가하는 전압이 커짐에 따라 식각속도가 약간 증가하여 식각정지에 소요되는 시간이 감소되었음을 피크값에 도달하는 시간으로써 알 수 있다. 그러나 인가전압의 크기가 클수록 식각정지후 용액으로 흐르는 전류의 값은 커진다. 이 전류값이 일정값 이상이 되면 n-형 Si의 표면에 산화막이 생성되기보다 n-형 Si를 더 식각한다. 따라서 인가전압의 크기가 더 커진다면 원하는 두께의 Si 다이어프램을 얻을 수 없을 것이다.

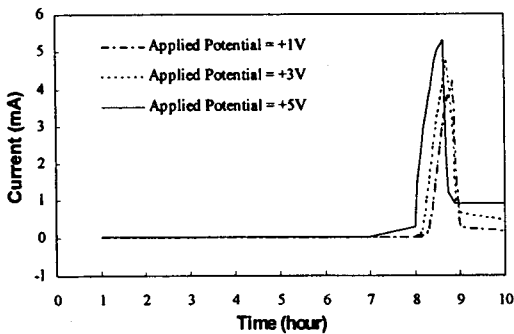


그림 5. TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 n-epi/p-sub. Si에 대한 전류-시간 특성.

Fig. 5. I-T characteristics of n-epi/p-sub. Si in TMAH/IPA/pyrazine solution.

그림 6은 전기화학적 식각정지법에 의해 식각정지된 Si 표면의 SEM 사진이다. 식각표면의 평탄도는 Si의 폴리싱된 면과 같이 매우 우수하였으며 (100)/(111) 절정면의 경계면 또한 매우 우수한 평탄도를 나타내었다.

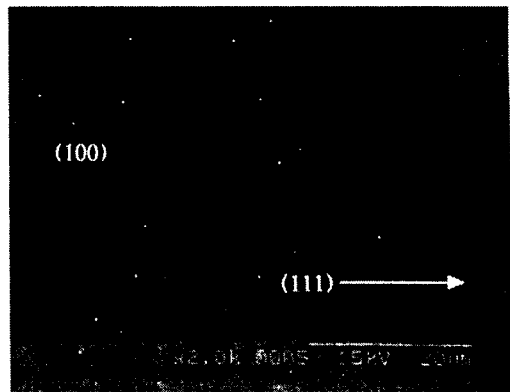


그림 6. TMAH/IPA/pyrazine 용액에서 식각정지된 (100)표면과 (111)면의 SEM 사진.

Fig. 6. SEM picture of (100) surface of etch-stop and (111) plane in TMAH/IPA/pyrazine solution.

IV. 결 론

마이크로머시닝기술에 의한 마이크로센서, 액츄에이터 및 시스템용 3차원 미세구조물을 제작하기 위해 Si foundry에서도 사용가능한 TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%/ pyrazine 0.1 g 용액에서의 전기화학적 식각정지법에 대하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

n-형과 p-형 Si에 대한 I-V 특성곡선에서 OCP는 각각 -1.3 V, -1.2 V 그리고 PP는 -0.2 V, 0.1 V로 측정되었으며, 각각의 PP점에서 흐르는 전류는 0.0318 mA/mm², 0.0483 mA/mm² 로써 측정되었다. 식각시 인가되는 전압의 크기에 따라 식각속도가 약간씩 빨라졌다. 그리고 1, 3, 5 V의 전압을 인가하였을 때 인가전압의 크기에 관계없이 p-n 접합계면에서 식각이 정확하게 정지되었다. 또한 TMAH/IPA/ pyrazine 용액은 기존에 사용되어 왔던 TMAH/IPA 용액과 비교하여 식각률이 매우 빠르므로 식각정지에 소요되는 시간을 매우 단축시킬 수 있었다.

따라서, TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 전기화학적 식각정지법은 각종 마이크로시스템용 3차원 구조물 제작기술로 유용하게 사용될 것이다.

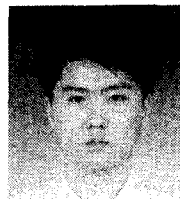
V. 참고문헌

- [1] O. Tabata, R. Asahi, H. Funabashi, and S. Sugiyama, "Anisotropic etching of silicon in $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ solutions", Tech. Dig. IEEE Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators, pp. 811-814, 1991.
- [2] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, and H. Baumgartel, "Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions", J. Electrochem. Soc., vol. 137, No. 11, pp. 3612-3626, 1990.
- [3] K. Peterson, "Silicon as a Mechanical Material", proc. IEEE, 70, 420-457, 1982.
- [4] A. Merlos, M. Acero, M. H. Bao, J. Bausells and J. Esteve, "TMAH/IPA anisotropic etching characteristics", Sensors and Actuator A, vol. 37-38, 737-743, 1993.
- [5] G. S. Chung, C. S. Park and Y. K. Choi, "Si Anisotropic Etching Characteristics of TMAH/IPA", KIEEME, 10, 5, 481-486, 1997.
- [6] O. Tabata, "pH-controlled TMAH etchants for silicon micromachining", Sensors and Actuators A, vol. 53, pp. 335-339, 1996
- [7] G. S. Chung and C. S. Park, "The Effects of Pyrazine on TMAH/IPA Si Anisotropic Etching Characteristics", KIEE. (in-press).
- [8] E. Steinsland, M. Nese, A. Hanneborg, R. W. Bernstein, H. Sandmo and G. Kittilsland, "Boron Etch-Stop in TMAH Solutions", The 8th Int. Conf. on Solid-State Sensors & Actuators, and Eurosensors IX, 190-193, 1995.
- [9] A. Soderbarg, "Investigation of Buried Etch-Stop Layer in Silicon Made by Nitrogen Implantation", J. Electrochem. Soc., 139, 2, 561-566, 1992.
- [10] G. S. Chung, S. Kawahito, M. Ashiki, M. Ishida and T. Nakamura, "Novel High- Performance Pressure Sensors Using Double SOI Structures", Tech. Dig. of the 6th Int. Conf. on Solid-State Sensors & Actuators, Transducer '91, 676-681, 1991.
- [11] T. N. Jackson, M. A. Tischler and K. D. Wise, "An Electrochemical P-N Junction Etch-Stop for the Formation of Silicon Microstructures", IEEE Electron Dev. Lett., Ed-2, 2, 44-45, 1981.
- [12] M. Hirata, S. Suwazono and H. Tanigawa, "Diaphragm Thickness Control in Silicon Pressure Sensors Using an Anodic Oxidation Etch-Stop", J. Electrochem. Soc., 134, 8, 2037-2041, 1987.
- [13] M. C. Acero, J. Esteve, Chr. Burrer and A. Gotz, "Electrochemical etch-stop characteristics of TMAH:IPA solutions", Sensors and Actuators A, vol. 46-47, pp. 22-26, 1995

著 者 紹 介

정귀상

「센서학회지 제1권 제1호」논문 92-16, p.131 참조. 현재 동서대학교 전자기계공학부 조교수.



박진성

1973년 12월 17일 생. 1997년 2월 동서대학교 전자공학과 졸업(공학사), 1997년 3월 ~ 1998년 현재 동서대학교 대학원 전자공학과 석사과정. 주관심분야 : 마이크로머시닝, 마이크로 기계니컬센서