

논문 2000-9-2-07

HF 전처리시 Si기판 직접접합의 초기접합에 관한 연구

정 귀 상*, 강 경 두**

A study on pre-bonding of Si wafer direct bonding
at HF pre-treatment

Gwi-y Sang Chung*, Kyung-Doo Kang**

요약

Si기판 직접접합기술은 전자소자 및 MEMS에의 응용에 있어 대단히 매력적인 기술이다. 본 논문에서는 Si기판 직접접합에 있어서 HF 전처리 조건에 따른 초기접합에 관하여 서술한다. 접합된 시료들의 특성은 HF 농도, 인가 하중과 같이 각각의 접합조건하에서 분석하였으며, 접합력은 인장강도측정법에 의해 평가하였다. 계면상의 결합성분과 표면의 거칠기는 FT-IR과 AFM을 사용하여 평가하였다. HF 전처리 후 Si기판 표면상의 Si-F결합은 DI water에 세정하는 동안 Si-OH로 재배열되며, 결과적으로 hydrophobic 기판은 Si-OH...(HOH...HOH...HOH)...OH-Si의 수소결합되어 hydrophilic화된다. 초기접합력은 초기접합전의 HF 전처리 조건에 의존한다. (최소 : 2.4kgf/cm² ~ 최대 : 14.9kgf/cm²)

Abstract

Si wafer direct bonding(SDB) technology is very attractive for both Si-on-insulator(SOI) electronic devices and MEMS applications. This paper presents on pre-bonding according to HF pre-treatment conditions in Si wafer direct bonding. The characteristics of bonded sample were measured under different bonding conditions of HF concentration and applied pressure. The bonding strength was evaluated by tensile strength method. A bond characteristic on the interface was analyzed by using FT-IR, and surface roughness according to HF concentration was analyzed by AFM. Si-F bonds on Si surface after HF pre-treatment are replaced by Si-OH during a DI water rinse. Consequently, hydrophobic wafer was bonded by hydrogen bonding of Si-OH...(HOH...HOH...HOH)...OH-Si. The pre-bonding strength depends on the HF pre-treatment condition before pre-bonding (Min : 2.4kgf/cm² ~ Max : 14.9kgf/cm²)

1. 서론

최근, SOI(Si or Semiconductor-on-Insulator)구조는 전기적 절연과 선택적 식각을 실현할 수 있는 회생층

을 가지며, 절연체 상부에 단결정 Si박막이 존재하는 구조로써 능동소자 및 표면미세구조물 제작이 매우 용이하기 때문에 고속, 고집적, 고전력소자, 3D-IC 그리고 마이크로센서 및 마이크로액츄에이터와 같은 마이크로머시닝기술에서 그 유용성이 대두되고 있다.^[1]

현재 SOI구조를 제조하는 여러 방법중에서 반데르 발스력(Van der Waals force)과 계면 조건에 따른 화학

* 동서대학교 정보통신공학부 (School of Electronic & Mechanical Eng., Dongseo Univ.)

** 부경대학교 전자공학과 (Dept. of Electronic Eng., Pukyong Nat'l Univ.)

<접수일자 : 1999년 9월 17일>

적 상호작용(chemical interaction)을 이용하는 Si기판 직접접합(SDB : Si wafer Direct Bonding)기술은 어떤 접착제도 사용하지 않고 Si기판을 접합하는 기술로서, bulk-Si과 거의 동등한 결정질을 갖는 대면적의 SOI구조를 간단히 제조할 수 있을 뿐만 아니라 3차원 구조의 미세가공물 제작이 용이하기 때문에 MEMS(Micro Electro Mechanical System) 개발에 가장 적당한 SOI구조 제조술이다.^[2] SDB의 초기접합에는 기판 표면의 hydrophilic 성질을 유지시켜 접합하는 방법과 HF 용액을 사용하여 Si표면의 자연 산화막을 제거한 후 hydrophobic 성질을 유지시켜 접합하는 방법이 있다.^[3, 4] 이중 hydrophilic화된 기판은 충분한 접합력을 얻기위해 고온 열처리 공정이 필수적이며 이 과정에서 미접합부분(void)이 발생하는 단점을 가지고 있다.^[5] 한편, hydrophobic화된 기판은 열처리시 발생하는 void 발생의 주요 원인으로 지적되고 있는 hydrocarbon과 파티클 제거에는 우수한 특성을 보이지만 초기접합력이 낮은 단점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 열처리시 발생하는 void 발생의 주요 원인으로 지적되고 있는 hydrocarbon과 파티클 제거에 우수한 특성을 보이는 HF용액과 DI water 세정공정을 병행하므로써 불순물을 포함하는 표면의 산화막을 제거한 후 SiO₂가 지니고 있는 친수성 특성을 이용하여, 높은 초기접합력과 void가 전혀없는 대면적의 SDB기술을 연구하기 위해 HF 전처리 조건에 따른 SDB의 초기접합상태를 FT-IR과 인장시험기를 각각 사용하여 접합면에서의 결합구조, 접합력 등을 분석·평가하였다. 그리고 AFM을 사용하여 HF 농도에 따라 전처리된 기판 표면의 거칠기를 분석하였으며, 또한 초기접합 메카니즘의 모델링을 제시하였다.

2. 본 론

2.1 실험

본 연구에서는 SiO₂/SiO₂ 접합을 위해서 1500Å의 열산화막이 성장된 (111) p형 기판을 사용했으며, 시료의 크기는 1.5cm×1.5cm이다.

그림 1은 기판의 세정과정과 기판의 접합을 위한 처리과정 및 초기접합 공정을 나타낸 것이다.

혼합용액을 이용한 세정은 화학적인 산화작용을 통해 표면의 유기 오염물을 제거시키기 위해서 HCl과 H₂O₂를 혼합한 용액과 H₂SO₄와 H₂O₂를 혼합한 용액에

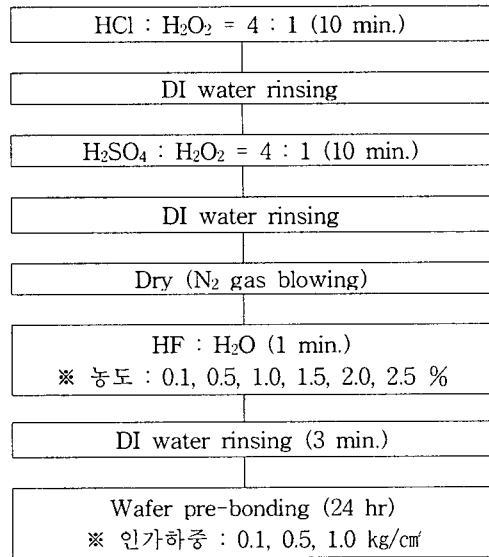


그림 1. 초기접합을 위한 기판의 세정 공정.

Fig. 1. Cleaning process of a wafer for pre-bonding.

10분간 순차적으로 세정한 후에 질소 가스로 건조했다. 세정후 건조된 기판은 초기접합을 위해 HF와 H₂O를 각각의 농도(0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5%)로 희석한 용액에서 1분간 전처리 하였다. HF 희석용액으로 전처리를 행함으로써 H₂SO₄와 H₂O₂혼합용액에 세정시, 수화에 의한 산화작용으로 형성된 산화막을 화학적 산화작용에 의해 불순물을 포함하는 Si기판 표면의 산화막이 제거된다. 이때 잔류 산화막을 DI water로 세정하면, 순수 산화막(SiO₂)의 친수성 때문에 기판 표면에 물 분자내의 OH기가 흡착되어 hydrophilic 성질을 띄게 된다. 최종적으로 DI water에 세정된 기판은 표면상에 다량의 이온들을 존재시키기 위해서 건조되지 않은 상태에서 초기접합을 행한 후, 24시간 동안 안정화시켰다. 그리고 초기접합시 인가하중은 각각 0.1, 0.5, 1.0kg/cm²로 HF의 농도와 초기접합시의 인가하중에 따른 초기접합력의 변화를 분석하였다.

HF 전처리 농도와 인가하중에 따른 초기접합력은 인장 시험기로 분석하였다. 또한, FT-IR과 AFM으로 HF 전처리 농도에 따라 초기접합된 Si 접합면 결합 성분과 기판 표면의 거칠기를 분석·평가하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림 2는 고정된 인가하중(0.1kg/cm²)하에서 HF 농도

(0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5%)에 따라 초기접합된 접합기판들의 접합력을 나타낸 것이다. HF 농도에 따른 초기접합력은 HF 농도가 증가할수록 최소 2.4kgf/cm²에서 최대 14.9kgf/cm²까지 증가하고 있음을 확인할 수 있는데, 이는 HF 농도에 따라 전처리된 기판 표면에 존재하는 H, F 이온들이 DI water로 세정할 때 OH-group들로 치환되며, DI water 세정전의 H와 F 이온들의 증가에 따라 치환된 OH-group의 양이 증가하기 때문에 나타나는 결과로 사료된다. 특히 HF 농도가 2.0%에서 나타나는 초기접합력은 일반적으로 알려져 있는 친수화 방법인 NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:5에 의한 초기접합(6~8kgf/cm²)에 비해 매우 높은 특성을 나타내었으며, 그 이상의 농도에서는 접합력이 큰 변화없이 다소 감소하는 결과를 나타내었다.^[6]

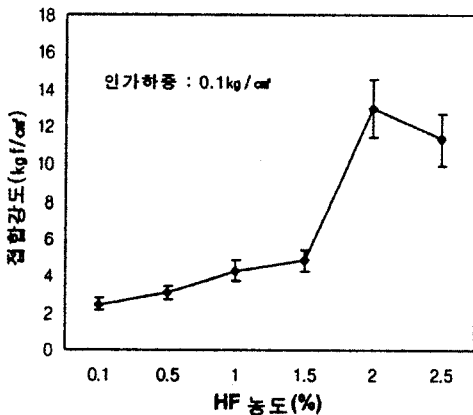


그림 2. HF 전처리 농도에 따른 초기접합력.

Fig. 2. Pre-bonding strength according to HF pre-treatment concentration.

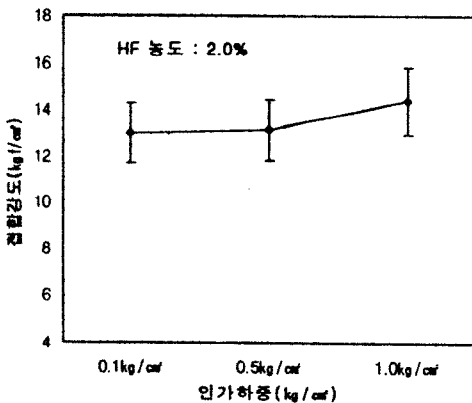
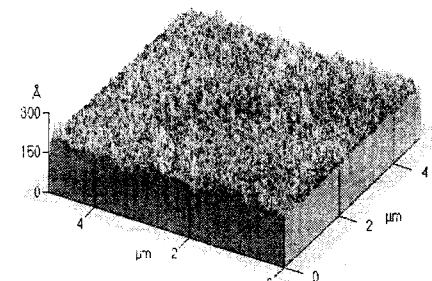
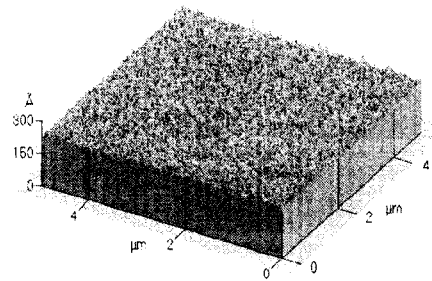


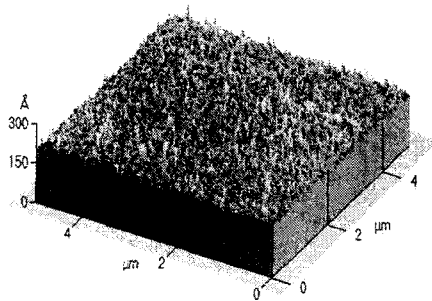
그림 3. 인가하중에 따른 초기접합력.

Fig. 3. Pre-bonding strength according to applied pressure.

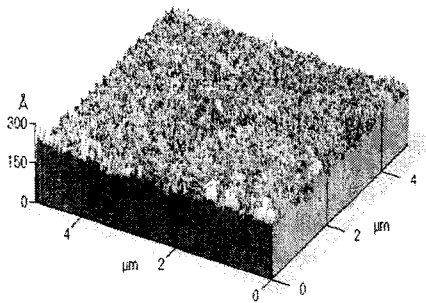
그림 3은 일정한 HF 농도(2.0%)로 희석된 용액에서 인가하중(0.1, 0.5, 1.0kg/cm²)에 따른 초기접합력의 변화를 나타낸 것이다. 초기접합력은 인가하중의 증가에 따라 조금씩 증가하는 것으로 나타났지만, 이것을 그림 2에서 보여주는 HF 농도 변화에 따른 접합력의 변화와 비교해 볼 때, 초기접합력은 초기접합시의 인가하중의 무게보다는 HF 농도 변화에 크게 의존함을 알 수 있다.

그림 4는 HF 전처리 용액의 농도에 따른 열산화막 표면의 거칠기를 나타낸 AFM 이미지이며, 분석결과는 표 1에 나타내었다. 표면 거칠기는 전처리를 행하므로 대체적으로 거칠어진다. HF 농도 1.0, 2.0%에서 전처리한 시료는 HF 농도의 증가에도 불구하고 평균 표면 거칠기가 각각 8.89, 8.95Å으로 큰 변화를 보이지 않았지만, 2.5%에서는 평균 거칠기가 11.1Å으로 크게 증가함을 알 수 있다. Si기판 접합시 초기접합력이 기판 표면의 거칠기 즉, 평탄도에 영향을 받는 점을 고려해 볼 때, 높은 HF 농도 (2.5%)에도 불구하고 HF 농도가 2.0%일 때 전처리된 시료의 초기접합력보다는 오히려 감소한다. 결과적으로, 초기접합력이 HF 농도의 증가에 따라 증가하지만, 기판 표면의 거칠기 증가로 인해 초기접합력에 영향을 받은 것으로 사료된다.





(c) HF 2.0%



(d) HF 2.5%

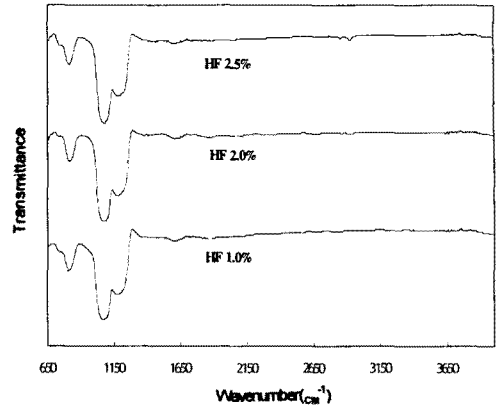
그림 4. HF 전처리 농도에 따라 전처리된 Si기판의 AFM 이미지.

Fig. 4. AFM image of pre-treatment Si wafers according to HF pre-treatment concentration.

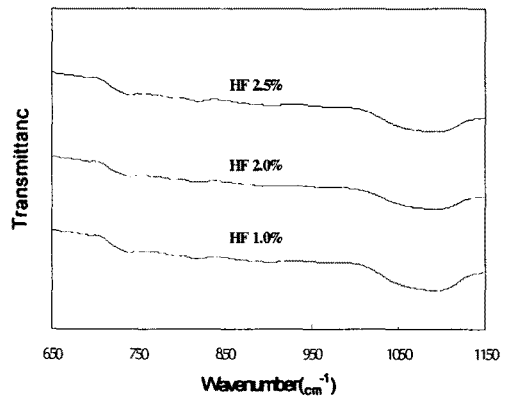
표 1. HF 농도에 따른 열산화막 표면 거칠기
Table 1. Surface roughness of thermal oxides according to HF concentration

FH 농도	peak-to-valley	RMS rough. (Å)	ave. rough. (Å)
전처리 전	98.4	8.41	6.38
1.0%	144	11.8	8.89
2.0%	130	12.4	8.95
2.5%	156	14.4	11.1

그림 5(a)는 HF 전처리 농도(전처리 전, 1.0, 2.0, 2.5%)에 따른 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 나타낸 것이다. 1500cm^{-1} 이하의 영역은 벌크 Si와 oxide에 의한 투과를 나타내며, 특히 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 에서 투과되는



(a)



(b)

그림 5. (a) HF (0.1, 2.0, 2.5%)에서 전처리된 Si기판과 (b) Si-O 결합영역에서의 FT-IR 스펙트럼.

Fig. 5. FT-IR spectrum of pre-treated Si wafers in (a) HF (1.0, 2.0, 2.5%) and (b) Si-O bonded rang.

파장 영역은 siloxane (Si-O-Si) 결합구조의 성질을 나타내는 것이다.^[7] $1600\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 의 영역은 시료 분석시 공기중에 있는 수증기에 의한 투과이며, $3200\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 사이의 영역은 접합면에서의 물(H_2O)분자에 의한 투과이다. $3550\sim 3750\text{cm}^{-1}$ 사이에서는 여러 OH 결합구조의 성질들을 확인할 수 있는데, 먼저 3550cm^{-1} 에서의 피크는 기판 표면에서 서로 수소결합(hydrogen-bonded)된 두 개의 인접한 OH-group쌍 때문이며, 3650cm^{-1} 에서의 피크는 복합적으로 수소결합된 여러 개의 인접한 OH-group쌍 때문이다. 그리고 3750cm^{-1} 에서는 단일 OH-group 때문에 나타나는 결과이다.^[8] 따라

서, HF 전처리 후 분석된 기판에서 초기접합력에 크게 영향을 미치는 OH-group이나 OH-group사이의 수소결합을 확인할 수 있었다.

그림 5(b)는 전처리 농도에 따른 Si-O결합영역에서의 FT-IR 스펙트럼 결과로써 Si-O의 결합에 의한 투과밀도가 HF 농도의 증가에 따라 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 이는, 기판 표면에 존재하는 자연 산화막이나 오염된 SiO₂의 식각이 HF 농도의 증가에 따라 증가되고, 이에 따른 잔류 SiO₂층이 표면에 도출기 때문으로 사료된다.

그림 6은 HF 회석용액으로 전처리를 행한 후, 기판 표면에 구성되는 결합성분을 나타낸 것으로 각각의 기판사이에서 수소결합된 HF분자[Si-F...(HF...), Si-H...(HF...)]가 기판접합을 위해 서로 결합된 상태를 유지하고 있음을 보여주고 있다. HF 회석용액에서 전처리된 Si기판 표면은 자연 산화막과 오염된 표면이 제거된다. 이때 잔류 산화막을 DI water로 세정하게 되며 산화막의 친수성으로 인해 DI water내에 존재하는 OH기들이 산화막 표면에 흡착하게 된다.

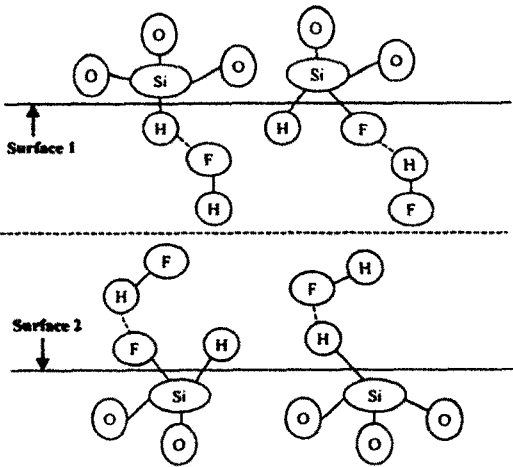


그림 6. HF 전처리 후의 Si기판 표면 결합구조.
Fig. 6. Bonding structures of Si wafer surface after HF pre-treatment.

그림 7은 HF 회석용액에서 전처리한 시료를 DI water에 세정한 후 기판표면에 구성되는 OH-group의 결합성분을 나타낸 것이다. HF 전처리후 DI water에 세정함으로써 기판표면에 다량으로 존재하는 F, H 이온들 대신에 OH-group으로 치환되며, 다음과 같은 화학

반응식으로 나타낼 수 있다.^[9]

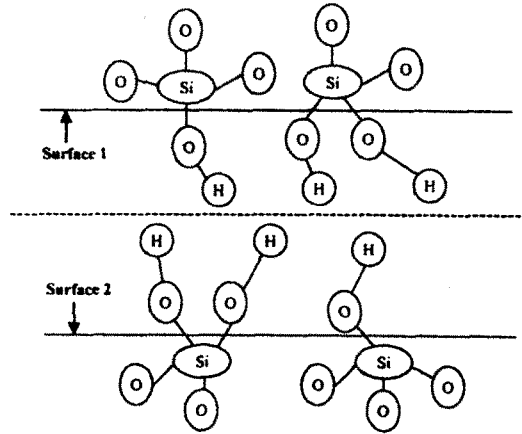
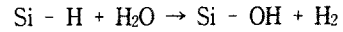


그림 7. DI water 세정 후 OH기로 치환된 결합구조.
Fig. 7. Bonding structures substituted to OH-group after DI water rinsing.

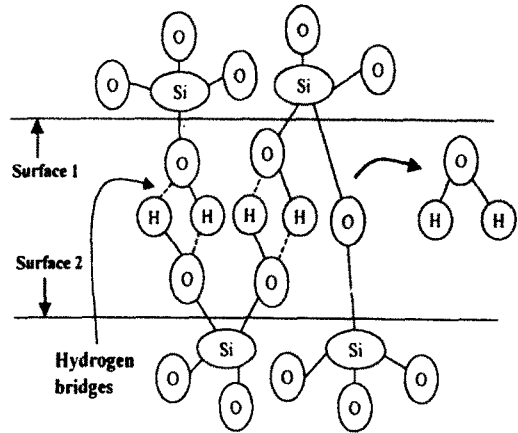


그림 8. HF 전처리와 DI water 세정을 병행한 SDB 초기접합을 위한 모델링.
Fig. 8. Modelling for SDB pre-bonding in HF pre-treatment and DI water rinse.

그림 8은 HF 전처리후 DI water 세정공정에 의한 SDB의 초기접합 모델링을 나타낸 것이다. 각각의 Si기판 표면에 존재하는 OH-group들이 초기접합을 행하므로써 hydrogen-bridges가 형성된다. 이때 서로 연결된

두 개의 bridge 때문에 OH-group들은 실온에서도 물(H_2O) 분자를 생성하며, 이전의 상호(수소)결합(Si:OH-OH:Si)은 siloxane(Si-O-Si) 결합을 형성한다. 초기접합시 얻어지는 강한 접합력은 실온에서 형성된 다수의 물(H_2O) 분자로 인한 Si-O-Si 결합구조의 형성 때문이라 사료되어지며,^[10] HF 전처리와 DI water 세정을 병행한 후 초기접합된 Si기판쌍의 초기접합력은 기존에 알려져 있던 6~8kgf/cm²의 접합력^[11]과 비교할 때 높은 접합강도를 얻을 수 있었다.

3. 결 론

Si기판 직접접합에 있어서 HF 전처리시 초기접합 상태를 분석·평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① HF 농도(0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5%)에 따른 초기접합력(최소 2.4kgf/cm²에서 최고 14.9kgf/cm²)은 농도가 높을수록 크게 나타났으며, 이는 HF 농도에 따라 전처리된 기판 표면에 존재하는 H, F 이온들이 DI water로 세정할 때 OH-group들로 치환되며, DI water 세정전의 H와 F 이온들의 증가에 따라 치환된 OH-group의 양이 증가하기 때문에 나타나는 결과로 사료된다. 이러한 접합력은 일반적으로 알려져 있는 친수화 방법, $NH_4OH:H_2O_2:H_2O=1:1:5$ 에 의한 초기접합력(6~8kgf/cm²)에 비해 매우 높은 특성을 나타냄을 알 수 있었다.
- ② 인가하중(0.1, 0.5, 1.0kg/cm²)에 따른 접합강도의 변화는 농도에 따른 접합강도와 비교해 볼 때 큰 변화를 나타내지 않았다.
- ③ AFM을 통한 표면 거칠기 분석에서 HF 농도 1.0, 2.0% 에서 전처리한 시료는 농도의 증가에도 불구하고 평균 표면 거칠기가 각각 8.89, 8.95Å으로 큰 변화를 보이지 않았지만, 2.5%에서는 평균 거칠기가 11.1Å으로 큰 차이를 나타내었다. 이는 HF 농도가 증가하므로써 초기접합력이 증가하는데 반해 기판의 표면 거칠기 증가로 높은 HF 농도 (2.5%)에도 불구하고 오히려 초기접합력이 다소 감소하는 원인으로 사료된다.
- ④ HF 전처리와 DI water 세정을 병행한 상태에서 건조하지않고 초기접합을 시행한 결과, 상온에서도 충분한 접합력을 나타냈으며, 이는 상온에서의 초기접합시 발생하는 물(H_2O) 분자에 의한 다수의 Si-O-Si(Siloxane) 결합구조의 존재때문이라 사료된다.

이상에서 기술한 결론으로부터 획득된 HF 용액을 사용한 SDB는 높은 초기접합 강도를 얻을 수 있어 비교적 낮은 열처리를 통해 벌크 접합강도에 가까운 강도를 가질 것으로 기대된다. 따라서, SDB SOI 구조는 DRIE(deep reactive ion etching)기술과 결합하면 벌크 마이크로머신용 미세구조물 제작에 매우 유용하게 응용될 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] G. S. Chung, S. Kawahito, M. Ashiki, M. Ishida, and T. N. kamura, "Novel High-Performance Pressure Sensors Using Double SOI Structures" *The 6th Int'l Conf. Solid-State Sensors & Actuators*, pp. 676~681, 1991.
- [2] K. Mitani and U. M. Gosele, "Formation of Interface Bubbles in Bonded Silicon Wafer : A Thermodynamic Model", *Appl. Phys. Lett.*, A54, pp.543~544, 1992.
- [3] K. Ljungberg, U. Jansson, S. Benglsson and A. Soderberg, "Modification of Silicon Surfaces with $H_2SO_4:H_2O_2:HF$ and $HNO_3:HF$ for Wafer Bonding Applications", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 5, pp. 1709~1714, 1996.
- [4] K. Ljungberg, Y. Backlund and A. Soderberg, "The Effects of HF Prior to Silicon Wafer Bonding", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 4, pp. 1297~1303, 1995.
- [5] K. Pertersen, "Silicon Fusion Bonding for Pressure Sensors", *IEEE Solid State Sensors & Actuators Workshop*, pp. 144~147, 1988.
- [6] H. Nakanishi, T. Nishimoto, R. Nakamuta, S. Shoji, and A. Yotsumoto, "Studies on SiO_2-SiO_2 Bonding with Hydrofluoric Acid : Room Temperature and Low Stress Bonding Technique for MEMS", *Proc. of 10th IEEE MEMS Workshop*, pp. 609~614, 1998.
- [7] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, D. R. Hamann, and S. B. Christman, "Infrared Spectroscopy as A Probe of Fundamental Processes in Microelectronics : Silicon Wafer Cleaning and Bonding", *Surface Science*, vol.

- 368, pp. 163~178, 1996.
- [8] A. Berthold, B. Jakoby and M. J. Vellekoop, "Wafer-to-wafer Fusing of Oxidized Silicon to Silicon at Low Temperatures", *Sensors & Actuators*, A68, pp. 410~413, 1998.
- [9] Q. Y. Tong, T. H. Lee, and U. Gosele, "The Role of Surface Chemistry in Bonding of Standard Silicon Wafers", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 1, pp. 384~389, 1997.
- [10] G. Krauter, A. Schumacher and U. Gosele, "Low Temperature Silicon Direct Bonding for Application in Micromechanics : Bonding Energies for Different Combinations of Oxides", *Sensors & Actuators*, A70, pp. 271~275, 1998.
- [11] R. Stengl, T. Tan and U. Gosele, "A Model for the Silicon Wafer Bonding Process", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 10, pp. 1735~1741, 1989.

 著 者 紹 介

정 귀 상

『센서학회지 제 1권 제 1호』 논문 92-16, p. 131 참조
 현재 동서대학교 정보통신공학부 교수



강 경 두

1972년 9월 13일생,
 1999년 동서대학교 전자공학과 졸업(공학사), 현재 부경대학교 대학원 전자공학과 석사과정,
 주관심분야 : 반도체 공정기술 및 마이크로 센서, MEMS