

논문 2004-41SD-3-2

압저항 압력센서 응용을 위한 TMAH/AP/IPA 용액의 실리콘 이방성 식각특성에 대한 연구

(A Study on Anisotropic Etching Characteristics of Silicon in TMAH/AP/IPA Solutions for Piezoresistive Pressure Sensor Applications)

윤의중*, 김좌연**, 이태범*, 이석태*

(Eui-Jung Yun, Jwa-Yeon Kim, Tae-Bum Lee, and Seok-Tae Lee)

요 약

본 논문에서는 압저항 압력센서 응용을 위한 최적의 멤브레인 구조를 만들기 위하여 tetramethylammonium hydroxide (TMAH)/ ammonium persulfate (AP)/isopropyl alcohol (IPA) 용액의 Si 이방성 식각 특성을 연구 하였다. 독성이 적고 CMOS공정과의 높은 호환성 때문에 TMAH 를 Si 이방성 식각용액으로 사용하였다. 식각온도, TMAH농도 및 식각시간에 따른 Si 식각률의 변화를 측정하였다. 식각온도를 증가 시키고 TMAH농도를 감소 시킴에 따라 Si 식각률은 증가한 반면에 (100)면에 hillock 이 생겨 식각표면의 평탄도가 감소하였다. TMAH 에 IPA 용액을 첨가하면 식각표면의 평탄도를 증가 시키거나 Si의 식각률을 감소 시켰다. 그러나, TMAH 에 AP 용액을 첨가하면 Si의 식각률과 식각표면의 평탄도 모두를 증가 시켰다. 또한 시간당의 AP 첨가 횟수를 증가 시킴으로서 Si 식각률을 최대화 시킬 수 있었다. TMAH/AP 용액의 최적의 Si 식각 조건을 적용하여 한번의 길이가 100~400 μm 이고 두께가 20 μm 인 정사각형 모양의 Si 멤브레인을 성공적으로 제작 하였다.

Abstract

In this study, Si anisotropic etching characteristics of tetramethylammonium hydroxide (TMAH)/ ammonium persulfate (AP)/isopropyl alcohol (IPA) solutions were investigated to realize the optimum structure of a diaphragm for the piezoresistive pressure sensor application. Due to its low toxicity and its high compatibility with the CMOS processing, TMAH was used as Si anisotropic etchants. The variations of Si etch rate on the etching temperature, TMAH concentration, and etching time were obtained. With increasing the etching temperature and decreasing TMAH concentrations, the Si etch rate is increased while a significant non-uniformity exists on the etched surface because of formation of hillocks on the (100) surface. The addition of IPA to TMAH solution leads to smoother etched surfaces but, makes the Si etch rate lower. However, with the addition of AP to TMAH solution, the Si etch rate is increased and an improvement in flatness on the etching front is observed. The Si etch rate is also maximized with increasing the number of addition of AP to TMAH solution per one hour. The Si square membranes of 20 μm thickness and 100~400 μm one-side length were fabricated successfully by applying optimum Si etching conditions of TMAH/AP solutions.

Keywords : piezoresistive pressure sensor, TMAH/AP/IPA solution, Si membrane

I. 서 론

최근 10년동안 표면 마이크로머시닝 기술에 대한 연구가 활발히 진행되어 마이크로 센서와 액츄에이터 제작에 빠르게 적용되고 있다. 그 중, 스트레스에 따른 센싱재료의 저항률 변화에 의한 압전저항 효과를 이용한 마이크로 센서에 대한 연구도 많은 발전을 이루었다^[1]. 그러나 현재 대부분의 MEMS(microelectro mechanical

* 정희원, 호서대학교 정보제어공학과
(Dept. of Information and Control Eng., Hoseo University)

** 정희원, 호서대학교 신소재공학과
(Dept. of Material Science Eng., Hoseo University)

※ 이 논문은 한국과학재단 지정지역협력연구센터인 호서대학교 반도체 제조장비 국산화연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음.

접수일자 : 2003년10월21일, 수정완료일 : 2004년3월3일

system) 소자들은 구조물 제작 공정의 최적화를 필요로 하고 있다. 고 정밀도의 압력센서의 경우, 멤브레인 박막의 두께와 식각 표면의 평탄화가 아주 중요하다^[2]. 최근까지는 KOH, EDP, Hydrazine, NaOH, CsOH 등의 Si 이방성 식각 용액이 많이 사용되어 왔다^[1-2]. 그러나 이러한 용액들의 단점 때문에 최근 유동전하의 오염이 적고, 반도체 제조 공정에 사용이 가능한 단결정 Si 이방성 식각에 관한 연구에 관심이 많아지는 추세이다. NH₄OH를 기본으로 하는 암모니아계의 식각 용액은 이온에 의한 오염이 없고, 반도체 제조 공정에 사용이 가능하지만 우수한 평탄도와 hillock이 없는 식각 표면을 형성하기가 어렵다. 또한, TMAH 용액은 암모니아 계열의 용액 중에서도 가장 안정되고 독성이 적으며 130°C 이하에서는 분해되지 않기 때문에 반도체 제조 공정에 사용하기 적합하다^[3-5].

본 논문에서는 TMAH 자체와 TMAH/AP/IPA 용액의 Si 이방성 식각 특성을 연구하였고, 연구된 최적식각 공정조건을 이용하여 압저항(piezoresistive) 압력센서용 멤브레인 최적구조를 제작하였다.

II. 실험방법

1. Si 식각공정 및 식각조건

실험에 사용된 TMAH 농도는 DI water를 첨가하여 5wt%에서 20wt%까지 변화시켰다. TMAH의 온도를 증가시키기 위하여 hot plate를 사용하였고, 식각반응을 촉진하기 위해 회전 magnetic bar로 용액을 순환시켰다. 온도 증가에 따른 증발된 TMAH의 양은 주기적으로 보충하였다. etch rate와 표면상태를 개선하기 위하여 TMAH 용액에 첨가제인 AP와 IPA를 섞어서 사용하였다. AP는 500ml 정도의 TMAH 용액에 시간당 2.5g 정도의 동일한 AP 양을 첨가 횟수를 변화시키면서 첨가하였고, IPA는 10vol.%에서 20vol.%까지 변화를 주어가며 첨가하였다. 사용된 TMAH 용액의 농도와 식각온도 및 시간을 변화시키면서 SEM과 α -step에 의한 두께 측정을 통해 Si의 etch rate 변화를 관찰하였다. 또한 식각후의 표면상태들은 SEM을 이용하여 조사하고 서로 비교하였다.

2. 압력센서용 Si Membrane 제작

Si 멤브레인을 제작하기 위하여 양면이 폴리싱 된 (100) N-type Si wafer 양면에 1 μ m 두께의 SiO₂를 thermal oxidation으로 증착한 후 식각공정을 실시하였

다. 멤브레인 공정용 chrome mask는 Auto-CAD로 pattern을 만든 후에 전문 회사에 의뢰하여 제작하였다. 그림 1은 Si 멤브레인의 제작공정도이다. 밑면의 SiO₂를 BOE로 제거하고 2.1에서 얻은 최적조건 of Si 식각공정을 사용하여 Si wafer의 두께를 200 μ m 정도로 식각하였다. PECVD를 이용하여 밑면에 SiO₂를 약 1 μ m 증착하고 photo-lithography 공정과 준비된 mask를 이용하여 멤브레인 pattern을 형성하였다.

밑면의 SiO₂를 BOE로 선택적 에칭 한 후 PR을 제거하고, 멤브레인 구조를 만들기 위해 다시 TMAH로 에칭하였다. 마지막으로 BOE로 SiO₂를 에칭하여 원하는 정사각형 모양의 이방성 멤브레인이 완성되었다가.

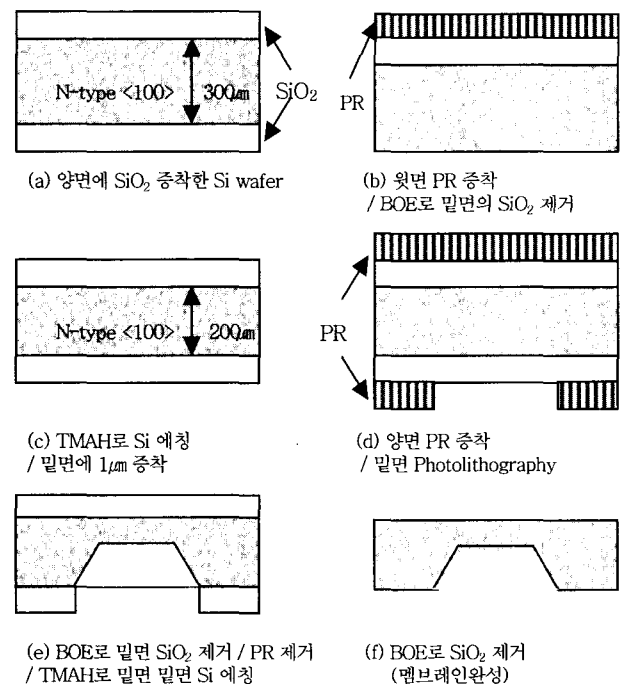


그림 1. Si 멤브레인 제작 공정도

Fig. 1. Fabrication process flow for a Si membrane.

III. 실험결과 및 고찰

그림 2는 TMAH 농도 및 식각 온도의 변화에 따른 Si etch rate 특성을 나타낸다. 그림 2로부터 동일한 TMAH 농도에서 온도가 증가할수록 etch rate이 증가하였고, 동일한 온도에서 TMAH 농도가 감소할수록 etch rate은 증가하는 경향이 있음을 확인할 수 있었다.

그림 3은 etch 시간이 1시간일 경우 etch 온도와 TMAH 농도를 변화시켰을 때의 Si 표면상태를 나타내는 SEM사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 농도 10wt%

의 경우, 온도가 증가할수록 hillock의 크기가 커짐을 알 수 있다. 이를 앞의 그림 2의 결과와 비교하면 hillock이 높은 etch rate에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

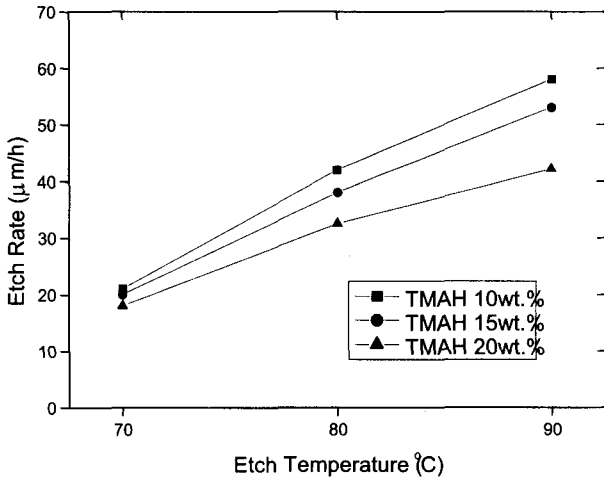


그림 2. TMAH 농도와 온도변화에 따른 Etch Rate
Fig. 2. Variations of the Si etch rate on TMAH concentration and etching temperature.

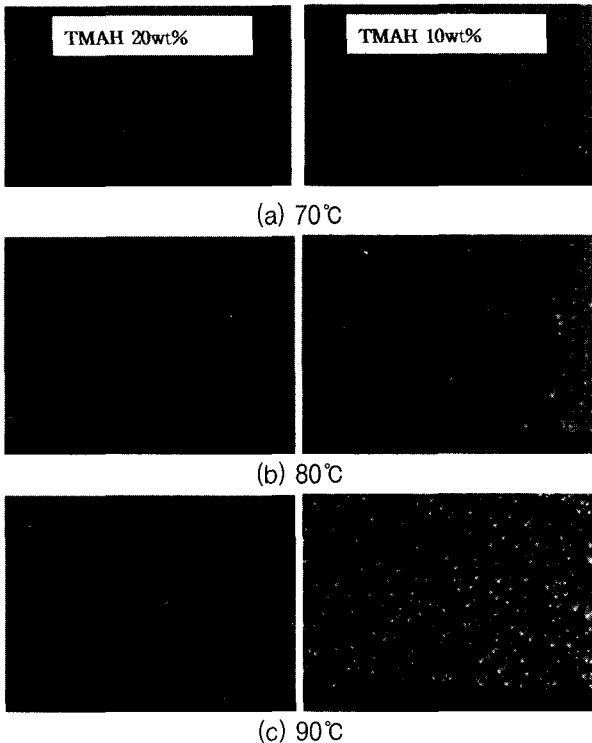


그림 3. TMAH 농도 및 식각온도 변화에 대한 Si 표면 상태를 비교하기 위한 SEM 사진(식각시간 : 1 시간)
Fig. 3. SEM photograph for comparison of the etched surface with TMAH concentration and etching temperature. (Etching Time : 1hr)

그림 4에서는 식각온도를 90°C로 고정시키고 TMAH 농도 및 식각시간 변화에 따른 Si 표면 상태의 변화를 나타내는 SEM사진이다. 20wt% 농도에서 발생되지 않았던 hillock이 15wt.%에서 많이 발생함을 알 수 있다. 15wt% 농도의 경우 식각 시간이 증가함에 따라 hillock의 개수가 감소하는 경향을 보이고 있다. 즉, 오랜시간 경과 후 TMAH 20wt%와 같은 표면으로 될 것으로 예측할 수 있다.

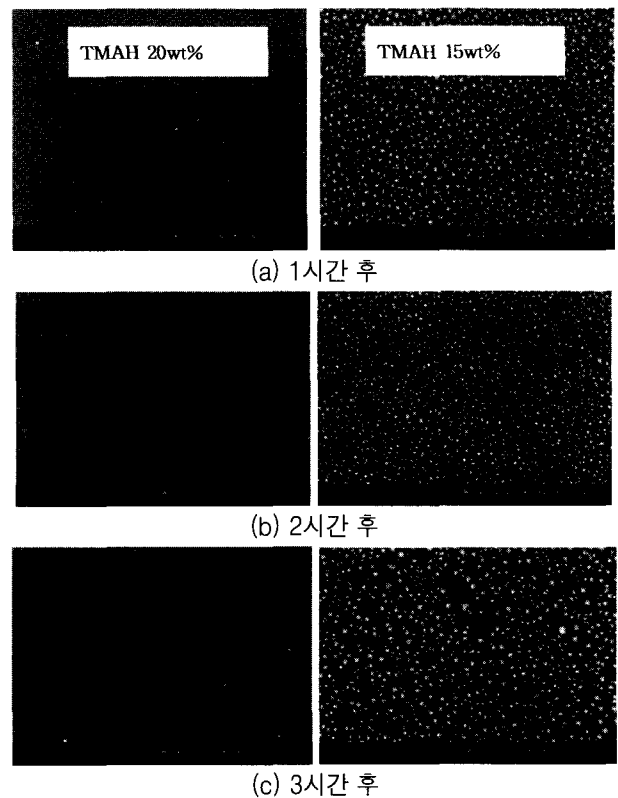


그림 4. TMAH 농도와 식각시간변화에 대한 Si 표면 상태를 비교하기 위한 SEM 사진 (식각온도 : 90°C)
Fig. 4. SEM photograph for comparison of the etched surface with TMAH concentration and etching time. (etching temperature : 90°C)

그림 2-4의 결과들로부터 TMAH 농도가 가장 낮은 10wt%에서 Si etch rate가 최대인 장점을 가지나 hillock의 발생으로 표면상태가 나쁜 단점을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 TMAH 용액에 첨가제인 AP와 IPA를 첨가하였고 식각 시 사용된 조건은 표 1에 요약되어있다.

표 1의 조건을 사용하여 식각시간 변화에 따른 Si etch rate 특성을 얻었으며 이를 그림 5에 나타내었다. 또한 1시간의 식각시간이 경과한 후 사용된 첨가제 종류에 따른 Si 식각표면의 변화를 나타내는 SEM사진을 그림 6에 나타내었다.

표 1. 식각 시 사용된 실험조건

Table 1. Experimental conditions used to etch Si substrates.

Parameters	Condition
TMAH concentration	10wt%
Etch temperature	80±2°C
IPA addition quantity	10, 20vol.%
AP addition quantity	(2.5/6)g per every 10min

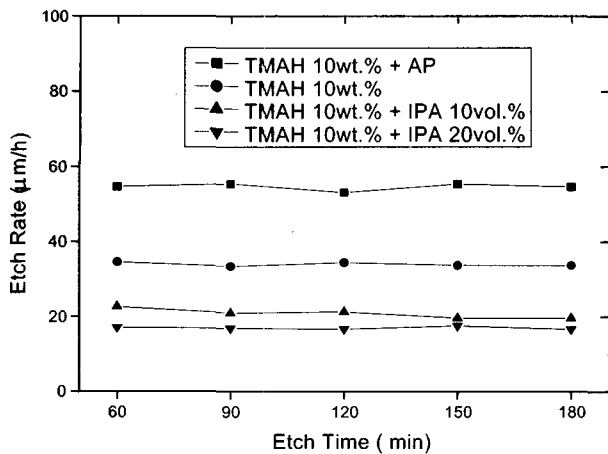


그림 5. TMAH 용액에 첨가제 사용에 따른 Si etch rate (식각조건은 표 1 참고)

Fig. 5. Variation of the Si etch rate on additive solutions. (Refer to Table 1. for the etching condition)

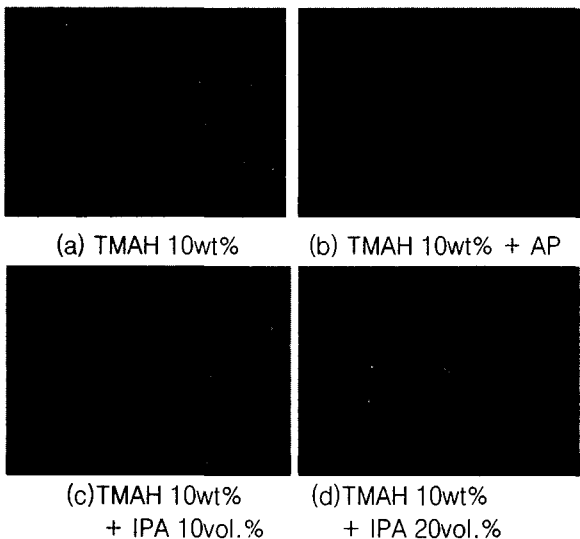
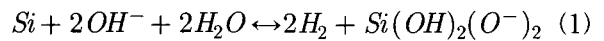


그림 6. TMAH 10wt%에 여러 종류의 첨가제를 사용하여 1 시간동안 식각한 후의 Si 표면 상태를 비교하기 위한 SEM 사진(식각조건은 표1 참고)

Fig. 6. SEM photographs for comparison of the etched surface with various solutions added into TMAH 10wt%. (Refer to Table 1. for the etching condition)

그림 6에 나타나듯이 IPA의 경우 첨가량이 많을수록 평탄도가 좋아지는 현상을 볼 수 있었고, AP의 경우도 깨끗한 표면 상태를 나타냄을 알 수 있다, 즉 첨가제를 사용함으로써 평탄도가 모두 개선됨을 알 수 있었다. 하지만 etch rate은 AP를 첨가하였을 경우만 개선되었다 (그림5. 참조). 따라서 첨가제로 AP를 사용하기로 하였다. 이러한 AP의 역할은 다음과 같이 설명 될 수 있다. Si 식각은 아래의 반응식^[6](1)의



왼쪽에서 오른쪽으로 향하는 반응식이고, hillock의 형성은 그 반대이다. 즉 Si 식각과 hillock이 서로 동시에 일어나면서 식각과 hillock형성의 경쟁이 나타나게 된다. AP를 첨가하면 TMAH 용액자체의 OH 기 함유량이 증가하게 되고 식각의 진행속도는 증가한다. 따라서 상대적으로 hillock형성이 적어지게 되어 etching surface의 평탄도가 좋아지게 된다.

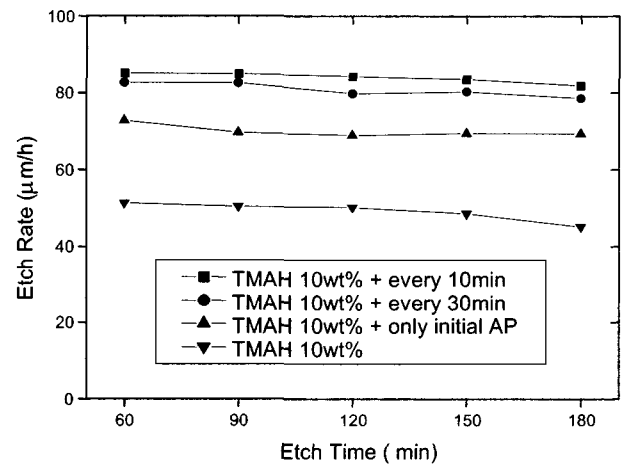
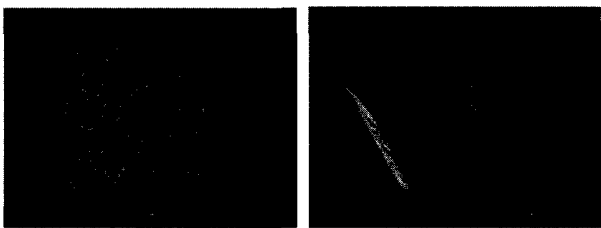


그림 7. AP 첨가 횟수에 따른 etch rate 비교 (TMAH 농도 : 10wt.%, 식각온도 : 90°C로 고정)

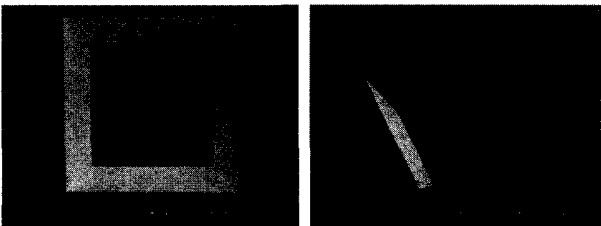
Fig. 7. Variation of the Si etch rate on the number of addition of AP to TMAH solution per one hour. (TMAH concentration : 10wt%, etch temperature : 90°C)

TMAH 농도가 10wt.%이고 식각온도 90°C에서 TMAH 500ml용액에 대하여 AP 첨가횟수를 변화시키면서 시간당 2.5g정도의 AP양이 되도록 AP를 첨가시키면서 Si etch rate을 측정하였고, 이는 그림 7에 나타나 있다. 그림 7에서 보는 바와 같이 시간당 동일한 분량의 AP를 자주 첨가할수록 높은 etch rate이 나타남을 알 수 있다.

그림 8은 AP를 첨가하지 않은 TMAH 10wt% 식각용액으로 에칭 후 얻은 멤브레인 형상과 TMAH 10wt%에 10분 간격으로 (2.5/6)g의 AP를 첨가하면서 etch 후 얻은 멤브레인 형상을 서로 비교하는 SEM사진이다. 그림 8의 (b)는 그림 7의 결과 중 가장 높은 etch rate을 나타내는 공정을 사용하여 얻은 결과이다. 그림 8 (a)와 그림 8(b)를 비교할 때 AP 첨가로 앞의 실험 결과(그림 6)와 같이 hillock의 발생을 억제할 수 있다는 것을 알 수 있었으며, 한 변의 길이가 100~400 μm 인 정사각형 모양을 가진 멤브레인을 제작하였다.



(a) AP를 첨가하지 않은 경우



(b) AP를 첨가한 경우

그림 8. 본 연구에서 제작된 멤브레인에 대한 SEM 사진(TMAH 농도 : 10wt.%, 식각온도 : 90 $^{\circ}\text{C}$, 멤브레인 면적 : 300 \times 300 μm)

Fig. 8. SEM photograph of the membrane fabricated in this study. (TMAH concentration : 10wt.%, etch temperature : 90 $^{\circ}\text{C}$, membrane area : 300 \times 300 μm)

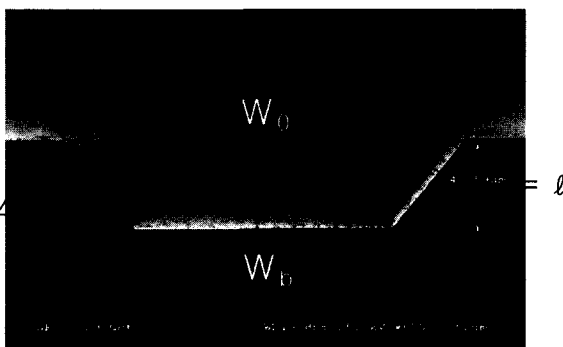


그림 9. Si 이방성 식각 후 얻어진 식각 모형의 단면을 나타내는 SEM 사진

Fig. 9. SEM photograph of the cross-sectional view of the structure obtained after Si anisotropic etching was carried out.

일반적으로 그림 9에 보이는 것처럼 <100>방향의 실리콘에서는 54.7 $^{\circ}$ 의 경사각을 갖는 U-형의 식각 모형이 만들어지게 된다^[7].

이때 U-형 식각 모형의 밑면길이 W_b 와 웨이퍼표면 창의 폭 W_0 및 식각 깊이 l 사이에는 다음과 같은 관계식(2)이 성립한다^[7].

$$W_b = W_0 - 2l \cos 54.7$$

$$\approx W_0 - \sqrt{2}l \tag{2}$$

그림 9의 측정값을 위 식(2)에 대입하여 계산하면 $W_b=105\mu\text{m}$ 이 되고 이 값은 그림 9에서 측정된 값 103 μm 과 유사함을 알 수 있다. 따라서 Si의 이방성 식각특성은 우수하였으며 정사각형 모양의 멤브레인을 성공적으로 제작하였다고 할 수 있다.

IV. 결 론

본 논문에서는 단결정 Si 기판에 마이크로 실리콘 압력센서를 만들기 위하여 20 μm 두께의 멤브레인 (100 \times 100~400 \times 400 μm^2) 제작을 위한 TMAH 용액의 식각 특성을 연구하였다. 친환경적이며 무독성이고 CMOS 집적회로 공정과 호환성이 높은 TMAH를 사용하여, 식각온도와 TMAH 농도 및 식각시간에 따른 etch rate 변화를 측정하였다. hillock 숫자는 식각 초기에 급격히 증가했다가 시간이 지남에 따라 전반적으로 hillock의 숫자는 감소하는 경향을 보이고 있다. 식각온도가 증가함에 따라, 그리고 TMAH 농도가 감소함에 따라, Si etch rate은 증가하였으나 hillock 발생률이 증가하여 식각표면의 평탄화 정도가 나빠졌다. 이러한 단점을 첨가제 인 AP와 IPA를 이용하여 해결하려 하였다. 실험결과 AP를 첨가제로 사용하는 경우만 식각률과 평탄도 모두를 개선할 수 있었다. 따라서 TMAH 용액에 AP를 첨가하여, 한 변의 길이가 100~400 μm 인 양질의 멤브레인을 성공적으로 제작하였다.

참 고 문 헌

[1] Xinxin Li, Yitshak Zohar, Man Wong, "Fabrication and characterization of nickel-induced laterally crystallized polycrystalline silicon piezo-resistive sensors," Sensors and Actuators, Vol.82, pp. 281-285, 2000.

[2] Gwiy-Sang Chung, Tae-Song Kim, Won-Fae

Lee, Jae-Sung Song, "The Effect of Pyrazine on TMAH : IPA Singal-Crystal Silicon Anisotropic Etching Properties". Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol.2, No.2, pp21-25, 2001.

[3] S. Brida, L.Ferario, V.Guarnieri, F.Giacomozzi, B.Margesin, M.Paranjape, G.Verzellesi, M.Zen," Optimization of TMAH etching for MEMS", Part of the Symposium on Design, Test, and Micro-fabrication of MEMS and MOEMS Paris, France, March-April, 1999

[4] A.Merlos, M.Acero, M.H. Bao, J.Bausells and J.Estive, "TMAH/IPA anisotropic etching charac-

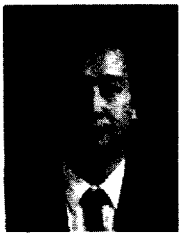
teristics", Sensors and Actuators A, Vol.737, pp.37-38, 1993.

[5] U.Schnakenberg, W.Benecke, and P.Lange, "TMAH etchants for Silicon micromachining", proc. 6th Int'l. Conf. On Solid-State Sensors and Actuators(Transducers'91), Sanfransisco, CA, pp.815, 1991

[6] 정귀상, 박진성, 최영규, "TMAH/IPA의 실리콘 이방성 식각특성," Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 10, No. 5, pp.481-486, 1997.

[7] K.E.Bean, "Anisotropic Etching in Silicon." IEEE Trans. on Electron Devices, ED-25, p1185, 1978

저 자 소 개



윤 의 중(정회원)

1985년 2월 고려대 전자공학과 졸업(공학사).

1988년 12월 미국 University of Texas at Austin 대학원 전기공학과 졸업(공학석사)

1994년 5월 미국 University of Texas at Austin 대학원 전기공학과 졸업(공학박사).

1996년 9월~현재 호서대 정보제어공학과 부교수.



김 좌 연(정회원)

1991년 2월 고려대학교, 재료공학과 학사.

1983년 8월 고려대학교, 재료공학과 석사.

1983 5 - 1984 5 삼성반도체 엔지니어.

1984 6 - 1996 8 한국전자통신연구원 선임연구원.

1990년 8월 Syracuse University, Solid State Science Technology 석사.

1996년 9월 - 현재 : 호서대학교 신소재공학전공 부교수.



이 태 범(정회원)

2002년 2월 호서대학교 정보제어공학과 졸업 학사

2004년 현재 호서대학교 정보제어공학과 석사과정.



이 석 태(정회원)

1993년 2월 숭실대 전기공학과 학사.

1995년 2월 숭실대 전기공학과 석사.

2004년 현재 호서대 정보제어공학과 박사과정.