

## TMAH/IPA의 실리콘 이방성 식각특성

10-5-10

### Si Anisotropic Etching Characteristics of TMAH/IPA

정귀상\*, 박진성\*\*, 최영규\*

(Gwiy-Sang Chung, Chin-Sung Park, Young-kyu Choi)

#### Abstract

This paper describes the anisotropic etching characteristics of Si in aqueous TMAH/IPA solutions. The etch rates of (100) oriented Si crystal planes decrease with increasing TMAH concentration and IPA concentration. Etchant concentration and etch temperature have a large effect on hillock density. Hillock density strongly increase with lower TMAH concentration and higher etch temperature. The etched (100) planes are covered by pyramidal-shaped hillocks below TMAH 15 wt.%, but very smooth surface is obtained TMAH 25 wt.%. The addition of IPA to TMAH solution leads to smoother surfaces of sidewalls etched planes. Undercutting ratio of pure TMAH solution is much higher than KOH. But, addition of IPA to TMAH the underrcutting ratio reduces by a factor of 3 ~ 4. Therefore, aqueous TMAH/IPA solution is able to use as anisotropic etchant of Si because of full compability with IC fabrication process.

**Key Words(중요용어)** : Anisotropic Etching(이방성 식각), TMAH(Tetramethyl Ammonium Hydroxide), IPA(Iso Propyl Alcohol), Etching rate(식각속도), Hillock(힐록), Undercutting(언더커팅)

#### 1. 서 론

마이크로머시닝기술중에서 Si 식각기술은 고성능 마이크로 센서, 액츄에이터 및 시스템 등의 마이크로 메카트로닉스(MEMS : Micro Electro Mechanical System)개발에 필수 불가결한 핵심기술이기 때문에, 최근에 활발히 연구가 진행되고 있다. 이러한 소자들과 신호처리용 회로를 one-chip 화시킨 집적화 마이크로 시스템을 제조하기 위해서는 기존의 반도체 제조공정 및 Si foundry에서 사용가능한 Si 이방성 식각기술이 필요하다.<sup>1)</sup> 또한 식각표면의 평탄도는 소자의 특성을 결정하는 요소이고, 특히 박막형 membrane 제작시 그 두께의 균일성이 요구된다.<sup>2)</sup> Deep etching시 식각 마스크의 안쪽으로 식각이 진행되어 undercutting이 나타나므로, 이는 미세 구조물 제작시 소자의 특성에 결정적인 영향을 미친다.

Si의 식각은 크게 두가지로 분류할 수 있는데, 하나는 결정면에 상관없이 같은 속도로 식각이 진행되는 등방성 식각(isotropic etching)이고, 다른 하나는 결정면에 따른 식각속도의 차이를 이용하는 이방성 식각(anisotropic etching)이다. 등방성 식각은 주로 표면손상의 제거, wafer 두께의 thinning 등에 사용되어지고, 이방성 식각은 각종 3차원 구조물 제작시 주로 사용되어지고 있다.<sup>3)</sup> 지금까지 hydrazine, EDP (Ethylenediamine Pyrocatechol)와 KOH 등이 Si 이방성 식각용액으로 널리 사용되고 있다. Hydrazine과 EDP 용액은 그들 용액자체의 유독성과 불안정성으로 인하여 취급이 위험하며, 수용성 KOH 용액은 식각표면의 특성이 우수하고 독성이 낮아서 매우 광범위하게 사용되어지고 있으나 유동전하에 의한 오염 때문에 집적화 공정에서의 사용이 불가능하다.<sup>4, 7)</sup>

최근, 취급이 안전하며 알카리 이온에 의한 오염이 없는 수용성 암모니아계열의  $NH_4OH$ , QAH (Quaternary Ammonium Hydroxide) 용액들을 이용한 이방성 식각공정 개발에 많은 관심이 고조되고 있다.<sup>8, 9)</sup> 그러나, 식각특성이 KOH 등에 비교하

\* : 동서대학교 전자기계공학부

\*\* : 동서대학교 전자공학과

접수일자 : 1997년 1월 29일

심사완료 : 1997년 4월 20일

여 좋지 못하고 식각표면에 발생하는 힐록(hillock)의 형성이 매우 심각하며, 식각시 용액의 농도를 일정하게 유지시키기 어렵다. 한편, 암모니아계열의 TMAH(Tetra Methyl Ammonium Hydroxide)는 알카리 이온에 의한 오염이 없으며, 그 식각특성이 KOH, EDP와 비슷하며, 이방성과 SiO<sub>2</sub>에 대한 선택성이 뛰어나며 독성이 매우 낮고 사진식각 공정시 양성감광제의 현상작용을 하므로 집적화 공정에 사용이 가능하다<sup>10)</sup>. 그러나, deep etching시 발생하는 undercutting의 문제가 KOH<sup>11)</sup>에 비해 심각하여 원하는 구조물의 형성이 어렵다. 또한 고농도의 TMAH에서는 평탄도가 우수한 식각표면을 얻을 수 있지만 식각속도가 떨어지며, undercutting의 문제가 심각하고 저농도의 TMAH는 식각속도는 높지만 그 평탄도가 매우 좋지않다.

본 연구에서는 이상에서 기술한 수용성 TMAH 용액의 Si 이방성 식각특성을 개선하기 위해 IPA(Iso Propyl Alcohol) 첨가량 및 온도에 따른 Si 이방성 식각속도, 선택성, 평탄도 그리고 undercutting 보상 등을 분석하여, 최적의 TMAH/IPA Si 이방성 식각조건을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

실험에는 불순물 농도가 10<sup>14</sup> ~ 10<sup>15</sup> cm<sup>3</sup> 인 4" p-type Si (100) 웨이퍼를 사용하였다. 실험에 앞서, 일련의 세척과정을 거친 뒤 자연산화막의 제거를 위해 BHF(HF : H<sub>2</sub>O = 1 : 100)에 약 1분간 침전시켰다. 1000 Å 두께의 열성장된 SiO<sub>2</sub>를 식각마스크 재료로 이용하였으며, 그 위에 일반적인 사진식각공정을 거쳐 1 mm × 1 mm 크기의 정사각형 패턴을 형성하였다.

TMAH 용액의 농도범위를 10 ~ 25 wt.% 까지로 설정하고, TMAH 25 wt.% 수용액과 DI water를 희석하여 농도를 조정하였다. 식각온도는 모든 실험에 걸쳐 70, 80, 90 °C의 3단계로 구분하였으며, 온도의 범위를 ± 0.5 °C 로 유지하였다. 식각이 진행되는 동안 pH meter를 장착하고 DI water를 보충하여 농도를 일정하게 유지하였다. 수용성 TMAH/IPA의 식각표면 특성실험에서는 IPA를 각각 8.5, 17 vol.% 씩 첨가하였다. 힐록형성에 stir이 미치는 영향을 관측하기 위해 stir을 가해준 sample과 그렇지 않은 sample로 구분하였고, 실제 식각시 sample은 수직방향으로 세워서 진행하였다. Undercutting 보상특성 실험에서는 1 mm × 0.25 mm 크기의 bar형태 패턴을 이용하여 IPA 첨가량

에 따른 undercutting 보상특성을 관찰하였다. 표 1은 본 실험의 식각조건을 요약한 것이다.

표 1. 식각조건

Table 1. Etching condition

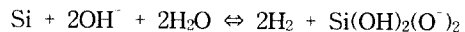
항 목	실험 조건
TMAH 용액의 농도	10, 15, 20, 25 wt.%
식각용액의 온도	70, 80, 90 °C
IPA 첨가량	8.5, 17 vol.%
온도의 변화량	± 0.5 °C

Profilometer, SEM 그리고 광학현미경을 각각 사용하여 식각된 sample의 etching depth, 평탄도를 측정하였고 undercutting ratio를 계산하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 TMAH 용액의 농도 및 온도변화에 따른 Si (100)과 (111) 결정면의 식각속도를 나타낸 것이다. Si (100) 결정면의 식각속도는 0.3 ~ 1.28 μm/min 이고 Si (111) 결정면의 식각속도는 0.013 ~ 0.061 μm/min였다. TMAH 용액의 농도가 높아질수록 식각속도는 선형적으로 감소하였으며, 식각용액의 온도가 높아질수록 식각속도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이방성 식각기술에서 중요한 (100) 결정면과 (111) 결정면의 식각속도의 비, 즉 선택성은 약 0.03 ~ 0.07 정도로 KOH 수용액(0.0025 ~ 0.0028)에 비하여 선택성은 떨어졌다.<sup>5)</sup>

Si 식각은 아래 반응식의 왼쪽에서 오른쪽으로 향하는 반응식이고, 힐록의 형성은 그 반대이다. 즉 Si 식각과 힐록의 형성이 서로 동시에 일어나면서 식각과 힐록형성의 경쟁이 나타나게 된다.



식각이 진행되면 수용액속의 OH 기를 소비하기 때문에 TMAH 용액자체의 OH 기 함유량은 감소하게 되고 식각의 진행속도는 미세하게 감소한다. 그러므로 OH 기의 소비에 의해 식각보다는 힐록형성이 많아지게 되어 오랜시간 식각시 힐록형성의 문제점이 나타날 수 있다. 그리고 식각시에 생성되는 식각잔유물(residue)은 식각후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 세척하면 제거할 수 있다. 그러나 이 잔유물은 식각표면에 존재하면서 식각용액이 Si에 직

접 닿을 수 없도록 하므로 그 아랫부분은 식각이 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 그러므로 그 부분에서 힐록이 형성된다. 힐록의 형성은 Si 기판 자체의 손상이라든지, SiO<sub>2</sub> 막의 손상, 실험중의 취급과는 관계가 없다.

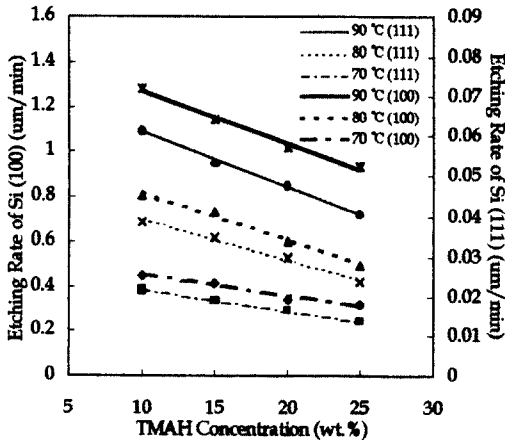


그림 1. TMAH의 농도와 온도에 따른 Si (100) 및 (111) 결정면의 식각속도 변화.

Fig. 1. Etching rate variations of Si (100) and (111) crystal plane according to TMAH concentration and temperature.

그림 2는 TMAH 수용액에 IPA를 0, 8.5, 17 vol.% 씩 첨가하였을 때 Si (100) 결정면에 대한 식각속도의 변화를 나타낸 것이다. IPA의 농도가 증가할수록 Si (100) 결정면의 식각속도는 선형적으로 감소하였다. IPA를 각각 8.5, 17 vol.% 첨가할 경우, 식각속도는 순수 TMAHW (TMAH + H<sub>2</sub>O) 수용액과 비교해서 7 ~ 8 %, 10 ~ 15 %씩 감소하였다. 또한, IPA 첨가는 (100)/(111) 결정면의 선택성에는 아무런 영향을 미치지 못하며, 식각 표면의 평탄도 개선에는 크게 기여하는 것을 알 수 있다.

TMAH 용액의 농도가 증가함에 따라 식각 표면의 힐록의 밀도가 줄어들어 거칠기가 매우 감소하였다. 15 wt.% 이하의 농도에서는 식각표면의 대부분에 힐록이 형성되어 있었고, 20 wt.% 농도의 식각표면에는 힐록의 밀도가 다소 감소하였으며, 25 wt.%에서는 매우 평탄한 식각표면을 얻을 수 있었다. 또한 식각된 경사면과 식각표면과의 경계면에서도 힐록의 감소현상이 나타났다. 그림 3은 15, 20, 25 wt.%, 80 °C에서 식각된 sample의 단면

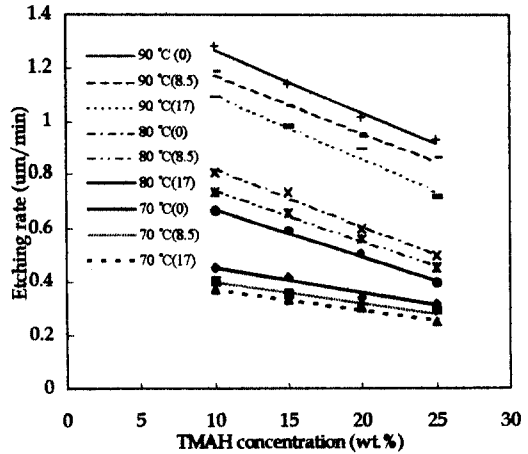


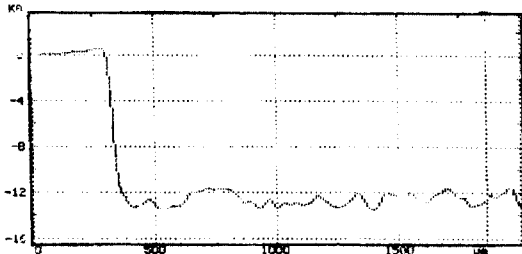
그림 2. IPA 첨가에 따른 Si (100) 결정면의 식각속도 변화.

Fig. 2. Etching rate variations of Si (100) crystal plane according to addition IPA.

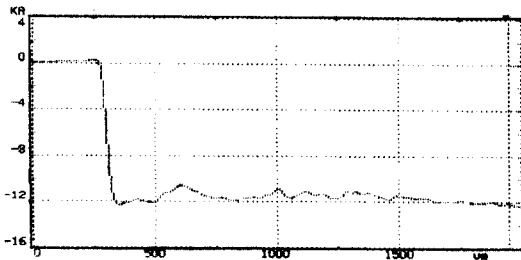
profile을 나타낸 것이다. 15, 20, 25 wt.% 농도에서 측정된 표면의 거칠기는 각각 80 ~ 90, 45 ~ 70, 20 ~ 40 nm 정도로써 매우 우수한 식각표면을 얻었다. TMAH의 농도가 증가함에 따른 식각 표면의 평탄도는 크게 향상됨을 알 수 있지만, TMAH의 농도를 더 높게 하면 평탄도 개선효과는 매우 큰 반면, 식각속도가 매우 감소하여 사용하기에 적합하지 않다. 또한, stir을 가해준 sample과 가해주지 않은 sample을 비교하였을 때, stir을 가해준 sample에서 힐록 형성밀도가 약 30 % 정도 감소한 것을 알 수 있었고, 식각속도는 큰 차이가 나타나지 않았다. 이것은 용액의 stir이 위의 반응식 자체에 영향을 주는 것이 아니고, 식각표면에 생성되어있는 식각잔유물을 제거하는 역할을 하기 때문이다. 즉, 식각과 힐록형성의 경쟁은 위의 화학적반응에 의해서 일어나는 현상이고, stir은 식각 잔유물을 제거하는 물리적인 현상이므로 식각속도에는 큰 변화가 나타나지 않는다.

TMAH 25 wt.% 수용액에서는 매우 평탄한 식각표면을 형성할 수 있지만, 그 식각속도가 늦기 때문에 TMAH 10 wt.% 수용액에 IPA를 첨가하여 식각하면 식각속도도 빨라지고 평탄한 식각표면을 형성할 수 있다. 그림 4는 TMAH 10 wt.%, 80 °C에서 IPA를 각각 0, 8.5, 17 vol.% 씩 첨가하여 식각한 sample의 SEM 사진을 나타낸 것이다. IPA를 첨가함에 따라 식각속도는 약간 감소하는 경향이 있지만, 25 wt.%의 식각속도 보다는 빠르

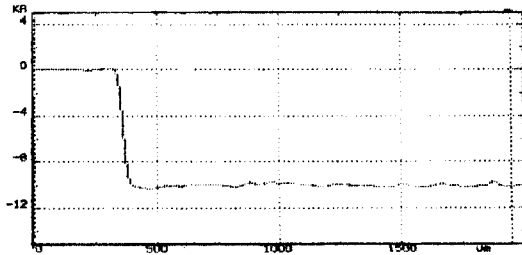
며 식각표면의 평탄도는 크게 향상됨을 알 수 있다.



(a) TMAH 15 wt.%, 80 °C



(b) TMAH 20 wt.%, 80 °C



(c) TMAH 25 wt.% 80 °C

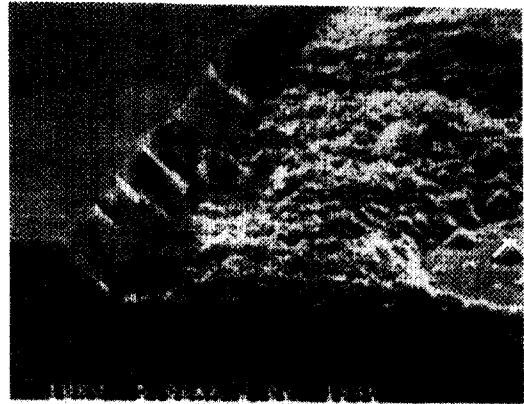
그림 3. TMAH의 농도변화에 따른 식각표면의 평탄도 변화.

Fig. 3. Flatness variations of etched surface according to TMAH concentration.

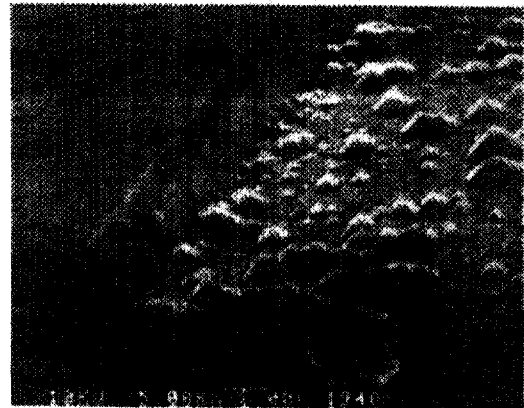
그림 5는 undercutting을 정의한 그림이다. 그림의 점선부분은 마스크에 설계한 실제 패턴의 크기이고, 실선부분은 식각후의 Si의 형태이다. Undercutting ratio ( $U_R$ )는 다음과 같이 정의한다.

$$U_R = \frac{l}{h}$$

여기서,  $h$ 는 식각된 깊이이고,  $l$ 은 undercutting 된 거리이다.



(a) TMAH 10 wt.%, no IPA, 80 °C



(b) TMAH 10 wt.%, IPA 8.5 vol.%, 80 °C



(c) TMAH 10 wt.%, IPA 17 vol.%, 80 °C

그림 4. IPA의 첨가에 따른 Si의 식각표면 평탄도 변화를 나타낸 SEM 사진.

Fig. 4. SEM pictures of a etched surface flatness variation of Si according to addition IPA.

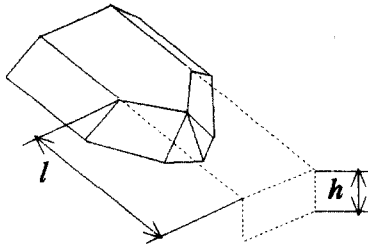
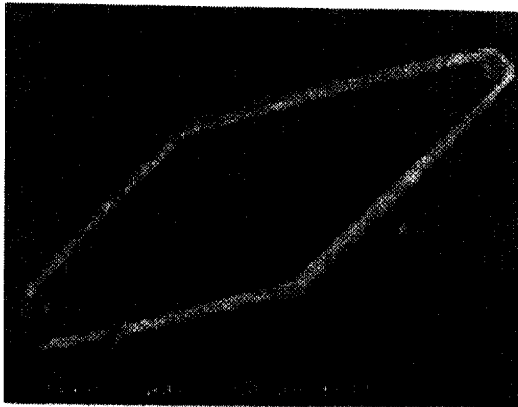
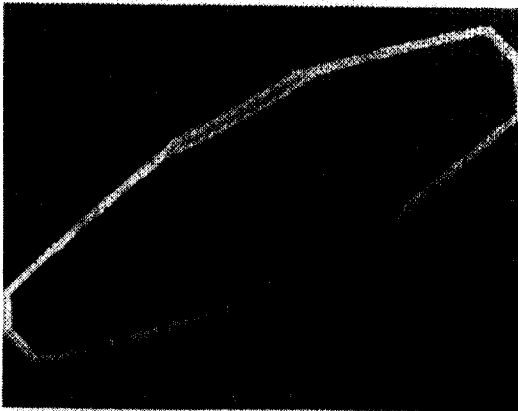


그림 5. Undercutting ratio의 정의.

Fig. 5. Definition of undercutting ratio.



(a) TMAH 25 wt.%, no IPA, 80 °C



(b) TMAH 25 wt.%, IPA 17 vol.%, 80 °C

그림 6. IPA 첨가에 따른 undercutting 보상을 나타낸 SEM.

Fig. 6. SEM pictures of undercutting compensation according to addition IPA.

이방성 습식 식각에 의한 깊은 미세구조물 제작 시 undercutting 문제는 상당히 심각하다. 따라서 IPA 첨가에 따른 TMAH 수용액의 undercutting 보상효과를 평가하였다. 그림 6은 25 wt.%

TMAH에 IPA를 첨가하지 않았을 때와 첨가했을 때 식각된 Si의 undercutting을 평가하기 위한 SEM 사진이다. IPA가 첨가되지 않은 순수 TMAH 수용액에서의  $U_R$ 은 10.6이었으나, 17 vol.% IPA가 첨가된 TMAH/IPA 수용액에서는 3.4로 감소했다. 따라서, IPA를 첨가함에 따라 undercutting ratio는 약 3배정도 감소하였다.

#### 4. 결 론

마이크로머시닝기술에 의한 마이크로센서, 액츄에이터, 및 시스템용 3차원 미세구조물 제작을 위해 Si 이방성 식각용액으로 TMAH를 사용할 경우, TMAH의 농도가 20 wt.% 이하에서는 평탄도가 좋지 않으며 식각된 표면에 힐록의 밀도가 상당히 높았으나, 25 wt.% 이상에서는 매우 평탄한 식각표면을 얻을 수 있었다. TMAH 수용액의 식각속도는 용액의 농도와 온도의 영향을 많이 받으며, 용액의 농도가 높아질수록, 온도가 낮아질수록 식각속도는 감소하는 경향을 나타내었다. Si (100) 결정면에 대한 TMAH 수용액의 식각속도는 온도의 변화에 따라 약 0.3 ~ 1.28  $\mu\text{m}/\text{min}$  로써 KOH 수용액에 비해 크게 뒤떨어지지 않는 특성을 나타내었다.

IPA를 첨가하면 낮은 농도의 TMAH 수용액에서 식각 표면의 힐록형성을 억제하여 평탄도가 개선되었다. TMAH 10 wt.% 수용액에서 식각속도는 약 10 ~ 15 % 정도 감소하였으나 평탄한 식각표면을 얻을 수 있다. 힐록은 TMAH 수용액의 농도가 낮을수록, 식각용액의 온도가 높을수록 그 밀도가 높아졌다. 또한 식각시 용액의 stir에 따라 힐록의 밀도를 크게 줄일 수 있다. 또한, IPA 첨가에 따른 undercutting의 보상효과는 첨가하지 않았을 때와 비교하여 IPA를 17 vol.% 첨가하였을 때, 약 3배정도 감소하였다.

따라서, TMAH/IPA 수용액은 유동전하의 오염이 없고, 취급이 용이하기 때문에 반도체 제조공정 및 Si foundry를 이용할 수 있으므로 집적화 마이크로머시닝용 3차원 미세구조물 형성의 이방성 식각용액으로 유용하게 사용할 수 있을 것이다.

※ 본 연구는 동서대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었음.

5. 참고 문헌

1. O. Tabata, R. Asahi, H. Funabashi, S. Sugiyama, "Anisotropic etching of silicon in  $(CH_3)_4NOH$  solutions", Tech. Dig. IEEE Int. Conf. on Solid-State Sensors and Actuators, pp. 811-814, 1991
2. M. Hirata, K. Suzuki, H. Tanigawa, "Silicon diaphragm pressure sensors fabricated by anodic oxidation etch-stop", Sensors and Actuators, vol. 13, pp. 63-70, 1988
3. Y. Linden, L. Tenerz, J. Tiren and B. Hok, "Fabrication of three dimensional silicon structures by means of doping-selective etching (DSE)", Sensors and Actuators, vol. 16, pp. 67-82, 1989
4. H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel, "Anisotropic etching of crystal-line silicon in alkaline solutions", J. Electrochem. Soc., vol. 137, No. 11, pp. 3612-3626, 1990
5. K. Petersen, "Silicon as a mechanical material", Proc. IEEE, vol. 70, pp. 420-457, 1982
6. B. K. Ju, B. J. Ha, C. J. Kim, M. H. Oh and K. H. Tchah, "Microscopy studies for the deep-anisotropic etching of (100) Si wafers", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 31, pp. 3489-3494, 1992
7. M. Mehregany and S. D. Senturia, "Anisotropic etching of silicon in hydrazine", Sensors and Actuators, vol. 13, pp. 375-390, 1988
8. U. Schnakenberg, W. Benecke, B. Lochel, S. Ullerich and P. Lange, " $NH_4OH$ -based etchants for silicon micromachining: influence of additives and stability of passivation layers", Sensors and Actuators A, vol. 25-27, pp. 1-7, 1991
9. O. Tabata, R. Asahi and S. Sugiyama, "Anisotropic etching of silicon with quaternary ammonium hydroxide solutions", Tech. Dig. of the 9th Sensor Symp., pp. 15-18, 1990
10. O. Tabata, "pH-controlled TMAH etchants for silicon micromachining", Sensors and Actuators A, vol. 53, pp. 335-339, 1996

11. Z. Qingxin, L. Litian and L. Zhijian, "A new approach to convex corner compensation for anisotropic etching of (100) Si in KOH", Sensors and Actuators A, vol. 56, pp. 251-254, 1996

시시 소개



정귀상

1961년 6월 20일생. 1983년 영남대학교 전자공학과 졸업. 1985년 동대학교 대학원 전자공학과 석사. 1992년 일본 도요하시기술과학대학 시스템공학과 박사. 1992년 한국전자통신연구소 선임연구원. 1997년 현재 동서대학교 전자기계공학부 메카트로닉스공학전공 조교수.



최영규

1956년 8월 26일생. 1984년 중앙대학교 전자공학과 졸업. 1989년 일본 교토대학 전자공학과 석사. 1993년 일본 교토대학 전자공학과 박사. 1993년 후쿠이대학 전자공학과 전임강사. 1997년 현재 동서대학교 전자기계공학부 정보통신공학전공 조교수



박진성

1973년 12월 17일생. 1997년 동서대학교 전자공학과 졸업. 1997년 현재 동서대학교 대학원 전자공학과 석사과정.