

# 수용성 TMAH/IPA 용액의 실리콘 이방성 식각

## Anisotropic Etching of Silicon in Aqueous TMAH/IPA Solutions

박진성\*, °송승환, 정귀상  
동서대학교 전자기계공학부, °동서대학교 응용공학부

Chin-Sung Park\*, °Seong-Hwan Song, Gwi-Sang Chung  
Division of Electronics and Mechanical Engineering, Dongseo University  
°Division of Applied Engineering, Dongseo University

### Abstract

Si anisotropic etching is a key technology for micromachining. The main advantages of tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH)-based solution are their full compatibility with IC process. In this work the anisotropic etching of single crystal Si in a TMAH ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NOH) based solution was studied. The influence of the addition of IPA to TMAH solution on their etching characteristics was also presented. The crystal planes bounding the etch front and their etch rates were determined as a function of temperature, crystal orientation, and etchant concentration. The etch rates of (100) oriented Si crystal planes decreased linearly with increasing the IPA concentration. The etched (100) planes were covered by pyramidal-shaped hillocks below 15 wt. %, but very smooth surfaces were obtained above 20 wt. %. The addition of IPA to TMAH solution leads to smoother surfaces of sidewalls etched planes.

**Keyword** : Anisotropic Etching, TMAH/IPA, Micromachining, Undercutting

### 1. 서 론

마이크로머시닝 기술 중에서 Si 이방성 식각기술은 고성능 마이크로 센서, 액츄에이터 및 시스템 등의 마이크로 메카트로닉스(MEMS : Micro Electronic and Mechanical System) 개발에

필수 불가결한 핵심기술이기 때문에, 최근에 활발히 연구가 진행되고 있다(1). 현재 Hydrazine, KOH, NaOH, EDP, CsOH 등의 이방성 식각용액이 널리 사용되고 있다. 그러나, Hydrazine과 EDP 용액은 높은 유독성과 불안정성 때문에 취급이 매우 위험하다(2). 또한 KOH 용액은 유독성이 적고 좋은 식각특성을 보이지만, 알칼리 이온에 의한 오염 때문에 기존의 IC 제조공정 및 Si foundry를 이용할 수 없다(3). 이러한 이온에 의한 오염문제는 이방성 식각후에 행하여지는 열처리 공정에 특히 심각하다(4).

최근 유동전하의 오염이 없고 반도체 제조공정에 사용이 가능한 단결정 Si 이방성 식각에 관한 연구에 관심이 고조되고 있다. NH<sub>4</sub>OH를 기본으로 하는 암모니아계의 식각용액은 이온에 의한 오염이 없고 반도체 제조공정에 사용이 가능하지만 NH<sub>4</sub>OH 용액은 우수한 평탄도와 hillock이 없는 식각표면을 형성하기가 어렵다(5). TMAH (Tetramethyl Ammonium Hydroxide) 용액은 암모니아계열의 용액 중에서도 가장 안정되고 독성이 적으며 130 °C 이하에서는 분해되지 않기 때문에 반도체 제조공정에 사용하기에 적합하다. 또한 TMAH 용액에 IPA를 첨가하면 표면의 거칠기를 감소시켜 평탄도가 우수한 식각표면을 얻을 수 있으며 undercutting ratio를 감소시켜 빗살형태의 구조물 제작시 보다 정확한 구조를 형성할 수 있다(6, 7).

본 연구에서는 반도체 제조공정에 사용 가능한 암모니아계 TMAH의 농도 및 온도 그리고 IPA 첨가량에 따른 단결정 Si 이방성 식각 특성을 분석하였다.

## II. 실험방법

본 실험에서는 불순물 농도가  $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  정도인 4" n-type (100) Si 기판을 20 mm  $\times$  20 mm의 크기로 절단하여 사용하였다. 열 성장된  $\text{SiO}_2$ 를 식각마스크 재료로 이용하였으며, 식각용액은 25 wt. %의 TMAH 용액과 97 % 순도의 TMAH 분말을 물에 희석하여 사용하였다. 식각진행시 용해된 Si이 기판에 붙어 덩어리지는 것을 방지하기 위해 Stirrer를 사용하였고 온도를  $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시키면서 식각하였다.

TMAH의 이방성 식각특성 실험은 TMAH의 농도를 각각 10, 15, 20, 25 wt. %로 변화시키고, 온도는 70, 80, 90  $^\circ\text{C}$ 로 변화를 시키면서 식각하였다. 또한 IPA 첨가 특성 실험은 TMAH 용액에 IPA(Isopropyl Alcohol)를 각각 8.5, 17 vol. %씩 첨가하여 그 특성을 관찰하였다. 식각 시 Si 기판은 수직하게 세워서 진행하였다.

식각된 Si 기판의 식각률과 식각표면의 거칠기는  $\alpha$ -step, 그리고 SEM과 광학현미경을 각각 이용하였다. (100)면의 식각률은 시간이 지남에 따라 감소하는 경향이 있으므로 90분을 기준으로 하여 식각률을 결정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 결정면에 따른 단결정 Si의 이방성 식각특성

그림 1은 TMAH 용액의 농도, 온도변화에 따른 Si (100) 결정면의 식각특성을 나타낸 것이다. 식각속도는 용액의 농도가 높아질수록 서서히 감소함을 알 수 있다. 또한 용액의 온도가 높아질수록 식각속도는 빨라졌다. KOH 용액의 최적 식각속도인  $2 \mu\text{m}/\text{min}$ 에 비하여 TMAH 용액의 식각속도는 낮은 편이다[8].

그림 2는 TMAH 용액의 농도, 온도변화에 따른 Si (111) 결정면의 식각특성을 나타낸 것이다. 식각속도가 감소하는 경향은 (100)면과 비슷한 성질을 나타낸다. TMAH 용액의 농도가 증가함에 따라 식각된 표면의 힐록(hillock)의 밀도가 줄어들어 거칠기가 매우 감소했다. 특히 20 wt. % 이상의 농도에서는 평탄도가 우수한 식각표면을 관찰할 수 있었다. 20 wt. %의 농도에서 측정된 표면의 거칠기 정도는 약 80~90 nm정도이고 25 wt. %의 농도에서 측정된 표면의 거칠기 정도는 약 45~70 nm정도였다.

(100)면과 (111)면의 식각속도의 선택비는 약 20~35 정도로 KOH 용액 (350~400)에 비하여 선택성이 떨어졌다[8].

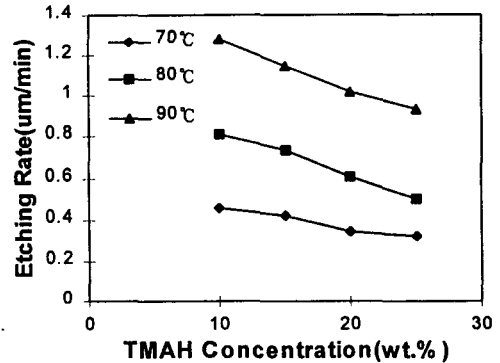


그림 1. TMAH의 농도와 온도변화에 따른 Si (100) 결정면의 식각률 변화

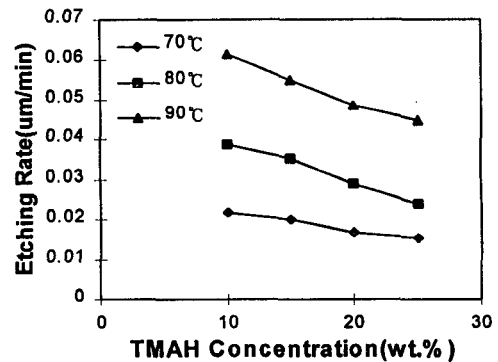
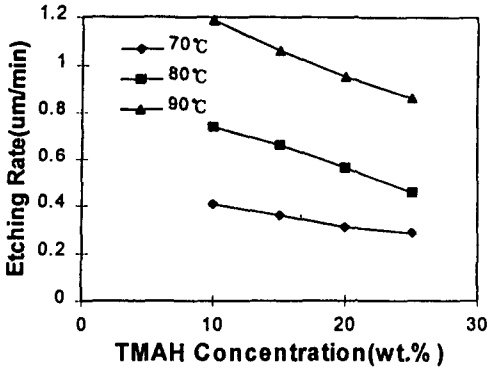


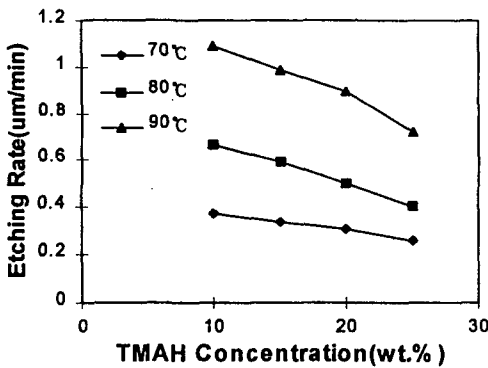
그림 2. TMAH의 농도와 온도변화에 따른 Si (111) 결정면의 식각률 변화

### 2. IPA첨가에 따른 단결정 Si의 이방성식각특성

그림 3은 IPA를 첨가했을 때의 (100) 방향의 식각률의 변화를 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 IPA농도가 8.5 vol. %일때의 식각률을 나타낸 것이고, (b)는 17 vol. %일때의 식각속도를 나타낸 그림이다. IPA의 농도가 증가할수록 단결정 Si (100)면의 식각속도는 선형적으로 감소하였다. IPA를 첨가하지 않았을 때의 식각률은 8.5 vol. % 첨가시의 식각률보다 약 4~5 % 빠르다. 또한 17 vol. % 첨가시의 식각률은 IPA를 첨가하지 않았을 때의 식각률보다 10 % 정도 느렸다.



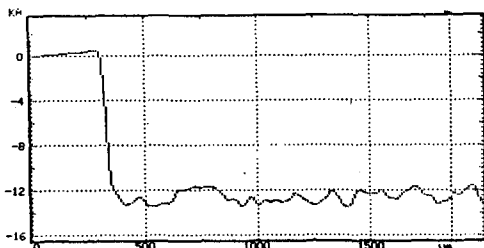
(a) IPA 8.5 vol.%



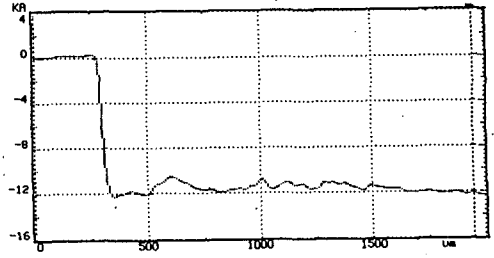
(b) IPA 17 vol.%

그림 3. IPA첨가에 따른 단결정 Si (100) 결정면의 식각률의 변화

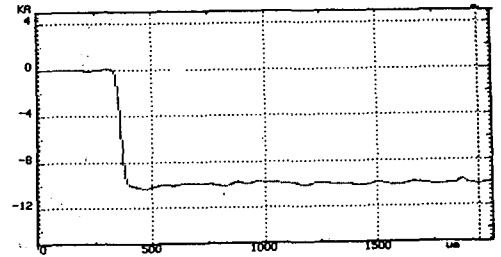
그림 4의 (a), (b), (c)는 80°C, TMAH 10 wt. % 용액에서 IPA를 각각 0, 8.5, 17 vol. % 첨가에 따른 식각된 표면의 평탄도 변화를  $\alpha$ -step으로 측정된 그림이다. IPA 첨가에 따라 평탄도는 상당히 개선되었다. IPA 첨가에 따른 평탄도의 개선효과는 TMAH 용액의 농도가 낮을수록 현저한 반면에 농도가 높을수록 그 효과는 미약하였다.



(a) TMAH 10 wt.% + IPA 0 vol.%



(b) TMAH 10 wt.% + IPA 8.5 vol.%

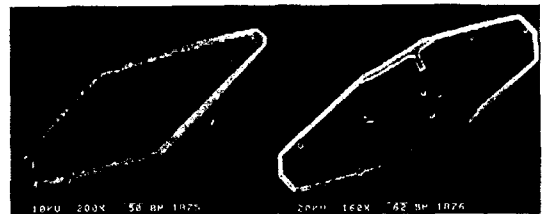


(c) TMAH 10 wt.% + IPA 17 vol.%

그림 4. IPA 첨가에 따른 단결정 Si (100)면의 식각 표면 거칠기 변화

이방성 습식 식각에 의한 깊은 미세구조물 제작시 undercutting문제는 상당히 심각하다. 따라서 IPA첨가에 따른 TMAH용액의 undercutting 감소 효과를 평가하였다.

그림 5는 25wt. % TMAH에 IPA를 첨가하지 않았을 때와 17 vol. % 첨가했을 때 식각된 Si 기관의 undercutting을 평가하기 위한 SEM 사진이다. (a)에 비해 (b)에서의 undercutting이 매우 감소했다. TMAH의 농도가 낮을수록 undercutting ratio의 감소정도가 높았으며, TMAH의 농도가 높을수록 undercutting의 감소가 상대적으로 적었다.



(a) (b)

그림 5. IPA첨가에 따른 undercutting의 변화

### 3. 시간에 따른 단결정 Si의 이방성 식각률 변화

그림 6은 TMAH 25 wt. %, 80 °C에서 시간에 따른 단결정 Si (100)면의 식각률의 변화를 나타낸 것이다. 시간이 30분에서 180분에 이르

기까지 30분 간격으로 식각률을 측정하였다. 시간의 경과에 따라 Si이 용액속에 용해되므로 식각용액의 식각률은 감소하였다. 식각속도의 변화는 30분에서 0.8256  $\mu\text{m}/\text{min}$ 이었지만, 180분 후의 식각속도는 0.7784  $\mu\text{m}/\text{min}$ 로써 약 0.0472  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 변화를 나타내었다. 그러나 TMAH 용액은 130  $^{\circ}\text{C}$ 이하에서는 성분이 분해되지 않으므로 상당히 일정한 식각속도를 유지한다고 볼 수 있다.

TMAH의 pH는 13정도이지만 식각이 진행됨에 따라 Si이 용해되어 용액의 pH를 감소시키게 된다. 이것은 수산화 이온(OH<sup>-</sup>)을 소비하면서 식각이 진행되기 때문이다. Si이 식각되기 시작할 때에는 식각속도가 약간 증가하는 경향이 있지만 얼마 지나지 않아 pH의 감소와 함께 수산화기 이온의 이동도가 낮아져서 식각속도가 감소하는 것으로 생각된다.

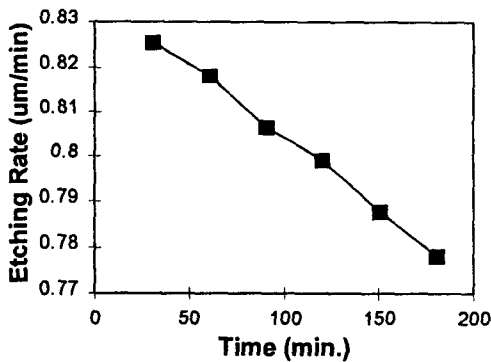


그림 7. 시간의 변화에 따른 단결정 Si (100)면의 식각률의 변화

#### IV. 결 론

스마트 마이크로 시스템용 마이크로 3차원 구조물 제작을 위해 TMAH를 사용할 때, TMAH의 농도가 25 wt. % 이하에서 평탄도가 고르지 않으며 식각된 표면에 상당히 큰 힐록이 형성되었다. TMAH 용액 농도가 높으면 결정면에 따른 식각률은 감소되고 (100)/(111)의 식각 선택도와 식각속도가 너무 낮았다. 따라서 단결정 Si 이방성 식각시 TMAH의 농도는 25wt. %가 가장 적당하였다.

또한, IPA의 첨가량에 따른 TMAH의 단결정 Si 이방성 식각률은 선형적으로 감소하였다.

TMAH/IPA 용액의 (100) 결정면에 대한 식각률은 18~60  $\mu\text{m}/\text{h}$  정도로 KOH/IPA 용액의 식각률(30~100  $\mu\text{m}/\text{h}$ )보다 낮은 편이지만, 마이크로머시닝 목적으로 사용하기에는 충분하였다. 특히 25 wt. % 농도, 70  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 0.32  $\mu\text{m}/\text{min}$ , 80  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 0.498  $\mu\text{m}/\text{min}$  그리고 90  $^{\circ}\text{C}$ 에서는 0.93  $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 식각속도를 보였다. (100)/(111)면에 대한 식각선택성은 TMAH 용액의 온도에 따라 증가하며 (111)/(100)면의 식각선택성은 20~35 정도였다.

TMAH 용액에 IPA를 첨가함에 따라 식각속도는 감소하지만 평탄도는 크게 향상되었다. 식각된 Si의 표면 거칠기는 TMAH 용액의 농도에 크게 의존하며, 특히 낮은 농도에서 효과가 현저했다. 높은 농도의 TMAH 용액에 IPA를 첨가할 경우 undercutting은 감소하며 경사면의 식각 특성 또한 개선되었다. Undercutting ratio는 IPA를 첨가하지 않았을 때에는 약 5~7.5 정도였으나 IPA를 17 vol. % 첨가했을 때에는 약 1.4~3.7 정도까지 감소하였다.

따라서 TMAH 용액은 유동전하의 오염이 없고, 취급이 용이하므로 반도체 제조공정 및 Si foundry를 이용할 수 있기 때문에 스마트 마이크로 시스템용 마이크로 3차원 미세구조물 형성의 이방성 식각용액으로 유용하게 사용할 수 있을 것이다.

#### V. 참고문헌

- [1] O. Tabata, Tech. Dig., IEEE Int. Conf. on Solid-State Sensors & Actuators, (1991), 811.
- [2] M. Mehregany, et al, Sensors & Actuators A, 13(1988), 375.
- [3] H. Nojiri, et al, Sensors & Actuators A, 34(1992), 167.
- [4] A. Merlos, et al, Sensors & Actuators A, 37-38 (1993), 737.
- [5] H. Seidel, et al, J. Electrochem. Soc., 137(1990), 3612.
- [6] U. Schnakenberg, et al, Sensors & Actuators A, 25-27(1991), 1.
- [7] A. Merlos, et al, J. Micromech. Microeng., 2(1992), 181.
- [8] E. Herr, Tech. Dig., IEEE Int. Conf. on Solid-State Sensors & Actuators, (1991), 807.