

## TMAH/IPA/pyrazine 용액에 있어서 전기화학적 식각정지법의 압력센서에의 응용

### Application of Electrochemical Etch-stop in TMAH/IPA/pyrazine Solution to Pressure Sensors

박진성, 정귀상  
동서대학교 전자기계공학과

Chinsung-Park, Gwiysang-Chung  
Division of Electrical and Mechanical Engineering, Dongseo University

#### Abstract

Piezoresistive pressure sensors have fabricated using electrochemical etch-stop technique. Si diaphragm having thickness of n-epi. layer was fabricated and used to detect pressure range from 0 to 1 kg/cm<sup>2</sup>. Piezoresistors were diffused  $3 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup> and placed at diaphragm edge for maximum pressure detection. The characteristics of electrochemical etch-stop in TMAH/IPA/pyrazine solution were also discussed. I-V curves of n and p-type Si in TMAH/IPA/pyrazine solution were obtained. Etching rate is highest at optimum etching condition, TMAH 25wt.%/IPA 17vol.%/pyrazine 0:1/100ml, thus the elapsed time of etch-stop was reduced.

#### 1. 서 론

Si의 압저항효과(Piezoresistive effect)를 이용한 압저항형 압력센서는 고감도, 고신뢰성이면서 출력 직선성이 좋고, 대량생산이 가능하므로 일반공업용, 자동차용, 의료용등 여러분야에 응용되고 있다. 최근 집적회로 제조기술이 미세가공기술과 함께 센서 제조에 적용될 수 있게 되어 기술적으로 더욱 발전할 가능성이 있다. 또한 미세가공기술중에서 Si 이방성 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.

Si을 이용한 압저항형 압력센서는 가해지는 응력에 의해 diaphragm상의 감지막에 변형이 생기게 되고 이 변형으로 인하여 압저항체의 저항변화로써 압력을 측정하는 것이다. 따라서 diaphragm의 두께 제어에 필요한 미세가공기술이 필수적이다.<sup>[1-2]</sup>

TMAH(TetraMethyl Ammonium Hydroxide) 용액은 알카리 이온에 의한 오염이 없고 집적화 마이크로머시닝공정에 사용이 가능하지만, 식각표면의 평탄도가 좋지 않고 undercutting이 심각하기 때문에 IPA가 첨가된 TMAH/IPA 용액을 이용한 Si 이방성 식각에 관한 연구가 최근 진행되었다.<sup>[3]</sup> 그러나 IPA의 첨가를 첨가함에 따라 식각표면의 평탄도와 undercutting 현상은 개선되었으나 TMAH 용액에 비해서 식각률이 더욱 낮아지는 문제점을 가지고 있다. 한편 pyrazine이 첨가된 TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 Si 이방성 식각특성은, 식각표면의 평탄도에는 영향을 주지 않으며 TMAH/IPA 용액에 비해 undercutting 개선효과와 더욱 빠른 식각률을 나타내었다.<sup>[4]</sup>

이러한 이방성 식각기술에 의한 미세구조물 제작시 박막두께제어기술로는 불순물의 농도차를 이용하는 방법, 이온주입으로 식각정지층을 형성하는 방법, 전기화학적 식각정지법<sup>[5-7]</sup> 등이 있다. 이 중 전기화학적 식각정지법은 원하는 박막의 두께와 불순

물의 농도를 직접 제어할 수 있다는 장점을 가진다.

따라서, 본 논문에서는 TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 전기화학적 식각정지법에 관하여 분석·평가하여 압저항형 압력센서의 diaphragm형성에 응용하여 압력센서를 제작하였다.

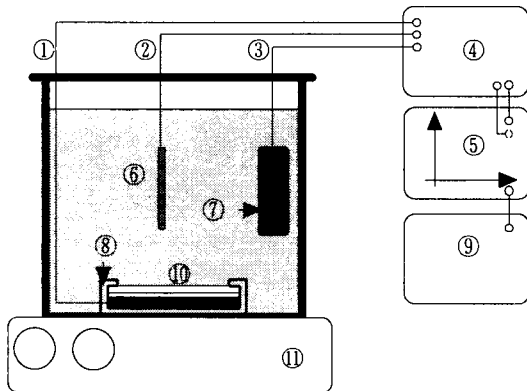
## 2. 실험 방법

### 2.1 Diaphragm의 형성

압력센서의 diaphragm을 형성하기 위해 불순물 농도가  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 인 4" n-type (100) Si 기판과  $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 인 p-type Si 기판을 사용하여 전류-전압 특성곡선을 도시하였으며, p-type Si 기판위에 불순물 농도가  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 인 n-type epi. 층을  $10 \mu\text{m}$  성장시킨 기판을 각각 사용하여, TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 전기화학적 식각정지특성을 분석하였다. 식각마스크는 4000 Å 두께의  $\text{SiO}_2$ 를 이용하였다.

전류-전압 특성곡선을 관찰하기 위한 sample은 n-type과 p-type Si 기판에  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  크기의 식각창을 각각 형성하였으며, 식각정지특성을 관찰하기 위한 sample은 n-epi. 층이 있는 기판을 사용하여 p-type 부분에 같은 크기의 식각창을 형성하였다. 두가지 sample 모두 식각창의 뒷부분에 전압인가를 위한 wire를 bonding하였다. 또한 식각용액 내에서 누설전류의 영향을 최소화하기 위하여 O-ring, wax 그리고 Teflon을 사용하여 sample holder를 제작하였다.

그림 1은 TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 전기화학적 식각정지특성 및 diaphragm 제작을 위한 식각장치도를 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.

식각용액의 농도는 TMAH 25wt.%/IPA 17vol.%/pyrazine 0.1g/100ml이며 온도는  $80^\circ\text{C}$ 로 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-type과 p-type Si의 OCP(Open Circuit Potential)와 PP (Passivation Potential)점을 찾아내기 위한 전류-전압 특성곡선을 도시하기 위해 WE를 통과하는 전류를 측정하고 AD converter를 통하여 PC와 interface한 후 plotter를 사용하여 전류-전압 특성곡선을 도시하였으며, 식각이 진행되는 동안 시간에 따른 전류값의 변화를 관찰하였다.

식각정지에 필요한 전류값이 결정되고 난 후, p-type Si에 n-type epi.층이  $10 \mu\text{m}$  성장된 기판을 이용하여 n-type에 양의 전압(+)을 인가하고, 식각용액에 음의 전압(-)을 인가하였다. 식각시 시간에 따른 전류값을 측정하여 기록하였다.

### 2.2 압력센서의 제작

압력센서의 제작과정을 그림 2에 나타내었다. Si 기판을  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$  용액과  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 3 : 1$  용액을 사용하여 기판의 초기세척을 하였다. 압저항과 diaphragm의 정렬을 위하여 양면 aligner를 사용하였으며, 패턴형성 후 poly-boron을 압저항 패턴위에 spin-coating 시킨 후  $1,100^\circ\text{C}$ 에서 60 분간 drive-in 하여 압저항을 형성하였다. 형성된 압저항의 두께는 약  $2 \mu\text{m}$ 이고, 압저항의 불순물 농도는 약  $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 였다. Drive-in 후에 형성된 PSG막을 제거하기 위하여  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$ 의 용액을 사용하였으며, 압저항과 전극간의 전기적 절연을 위하여 RF magnetron sputtering법으로 산화막을 약 3000 Å 증착하였다. Contact의 형성을 위하여 산화막에 패터닝한 후, 다시 전극 형성을 위한 photo-lithography공정을 거치고, Al을 DC magnetron sputtering법으로 약 5000 Å 증착한 후, lift-off 법으로 패터닝하였다. 공정이 완료된 압력센서는 ultrasonic wire bonder를 사용하여 package의 probe와 센서의 pad부분간에 bonding하였다.

본 연구에서 제작된 압력센서는 각 저항을 휘스톤-브릿지 형태로 연결하였으며, zero point offset을 조정하기 위해 회로의 일부를 개방하여 외부에서 제어할 수 있게 하였다.

그림 3은 각 공정단계에 따른 사진을 나타낸 것이다. (a)는 TMAH/IPA/pyrazine 수용액에서 전기화학적 식각정지법으로 제작한 압력센서의 diaphragm, (b)는 압저항부, (c)는 lift-off법으로 전극을 형성하기 위해 photo-lithography공정을 거친 상태이고, (d)는 제작된 압력센서의 표면사진이다.

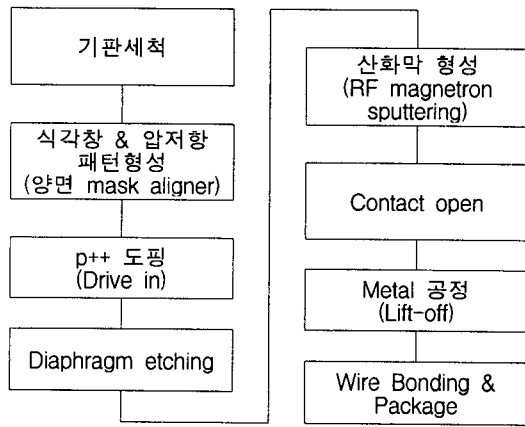


그림 2. 압력센서 제작 과정.

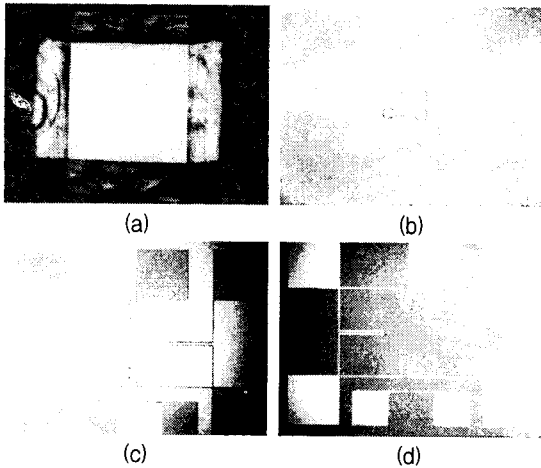


그림 3. 각 공정에 따른 소자의 표면사진.  
 (a) Diaphragm (b) 압저항  
 (c) Lift-off 공정을 위한 패턴링  
 (d) 압력센서의 표면

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 전기화학적 식각특성

그림 4는 TMAH 25wt.%/IPA 17vol.%/pyrazine 0.1g 용액에서의 n-type과 p-type Si에 대한 전류-전압 특성곡선을 각각 나타낸 것이다. 인가한 전압의 범위는 -2V ~ +0.5V이며 10mV/sec로 scanning 하면서 측정하였다. P-type Si의 OCP와 PP는 각각 -1.2V와 0.1V로 나타났으며 n-type Si의 OCP와 PP는 각각 -1.3V와 -0.2V로 나타났다. 각각의 PP점에서의 전류값은 n-type Si에서는 0.0318mA, p-type Si에서는 0.0483mA로 나타났다. Pyrazine의 첨가에 따라 TMAH/IPA 용액보다<sup>[7]</sup> OCP와 PP가 조금 더 양의 방향으로 이동하였으며,

n-type과 p-type Si의 PP점 사이의 간격이 더욱 넓어졌다. 또한 TMAH/IPA 용액에서는 p-type Si보다 n-type Si의 PP에서의 전류값이 더 적었으나, pyrazine의 첨가에 따라 반대현상이 나타났다. PP점을 지나면서 급격한 전류 흐름의 감소가 나타남을 알 수 있었으며, 이것은 PP 이후의 전압값에서 전류의 흐름으로 인한 양극산화현상에 의해 Si의 표면에 절연체인 산화막이 형성되어 전류의 흐름을 방해하기 때문이다. 산화막은 TMAH/IPA/pyrazine 용액에 대하여 매우 좋은 식각 마스크의 역할을 하므로 더 이상의 식각은 진행되지 않는다. 만약 누설전류의 영향으로 인하여 PP값에서의 전류값 이상으로 전류의 흐름이 발생할 경우, 식각정지가 pn 접합계면에서 정확하게 일어나지 않고, 원하는 두께의 Si 박막을 얻을 수 없다.

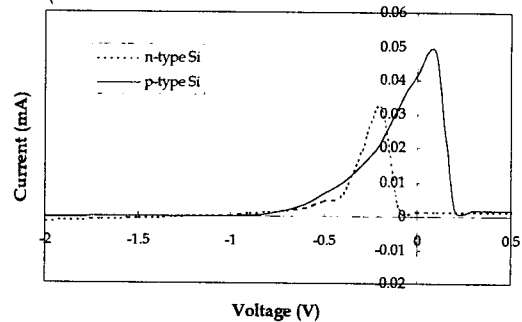


그림 4. TMAH/IPA/pyrazine 용액에서 n-type과 p-type Si에 대한 전기화학적 전류-전압 특성.

그림 5는 TMAH 25wt.%/IPA 17vol.%/pyrazine 0.1g 용액에서 3V의 전압을 인가했을 때 전기화학적 식각정지법에 의해서 제작된 Si diaphragm의 단면 SEM 사진이다. 식각이 pn 접합계면에서 정확하게 정지되었음을 알 수 있다. 인가전압이 커질수록 다이오드의 역방향 누설전류값이 증가하여 p-type Si 표면의 화학적 반응속도는 빨라진다. 그러므로 더욱 큰 양극전압에 의해 Si의 식각속도는 빨라지게 되고, 인가전압이 커질수록 식각정지에 소요되는 전체적인 시간이 감소되었다.

그림 6은 전기화학적 식각진행시 측정된 시간-전류 특성을 나타낸 것으로 p-type Si의 두께가 얇아지면서 역방향 누설전류의 값이 증가하여 결국 peak에 도달하게 된다. Peak치는 p-type Si이 모두 식각되고 난 후 n-type Si에서 식각용액으로 흘러나온 큰 전류의 흐름을 나타내며 이 전류의 흐름은 식각이 정지되었음을 의미한다. 식각시 인가하는 전압이 커짐에 따라 식각속도가 증가하여 식각정지에 소요되

는 시간이 감소되었음을 peak값에 도달하는 시간으로써 알 수 있다. 그러나 인가전압의 크기가 클수록 식각정지후 용액으로 흐르는 전류의 값은 커진다.

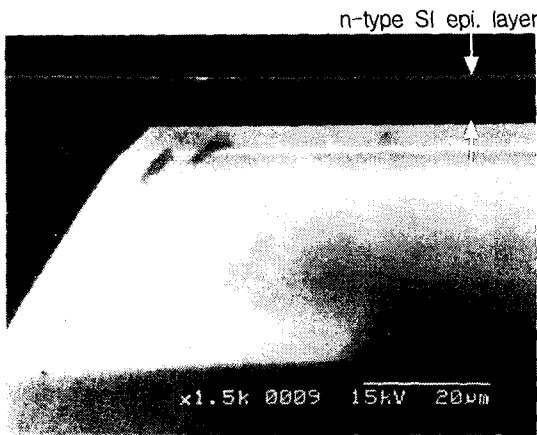


그림 5. TMAH/IPA/pyrazine 용액에서 전기화학적 식각정지법으로 제작된 Si diaphragm의 단면 SEM 사진.

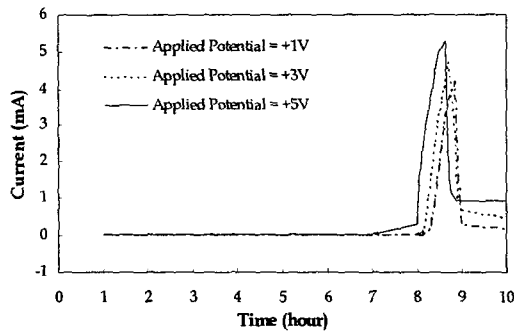


그림 6. TMAH/IPA/pyrazine 용액에서의 n-epi/p-sub. Si에 대한 전류-시간 특성.

### 3.2 압력센서의 특성

그림 7은 제작된 압력센서의 압력감도를 나타낸 것이다. 압력의 인가는  $N_2$  gas를 사용하였으며 regulator를 사용하여 기준압력계로써 압력을 측정하고, 압력을  $50 \text{ g/cm}^2$  단위로 인가하여  $1 \text{ kg/cm}^2$  범위까지 출력전압을 측정하였다. 브릿지 입력 전압은  $5 \text{ V}$ 이며, 제작된 센서의 압력 감도는  $8.7 \mu\text{V/V} \cdot \text{mmHg}$ 이며 양호한 직선성을 나타내었다.

### 4. 결 론

신호처리회로까지 포함하는 원칩화 압저항형

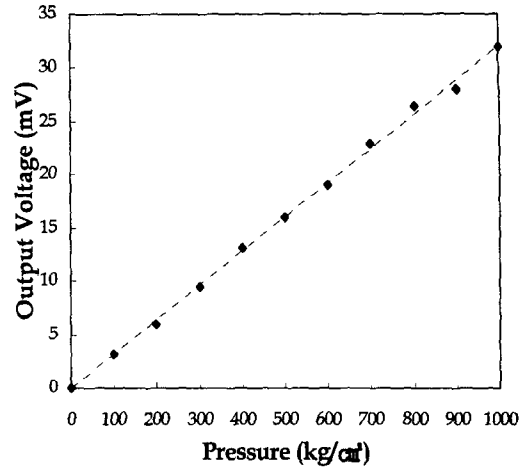


그림 7. 압력센서의 감도특성.

Si 압력센서제작을 위한 diaphragm을 형성하기 위하여 Si foundry에서도 사용가능한 TMAH 25 wt.%/IPA 17 vol.%/pyrazine 0.1 g 용액에서의 전기화학적 식각정지법을 이용하였다.

전기화학적 식각특성으로는 n-type과 p-type Si의 각각에 대한 I-V 특성곡선을 얻어 식각정지에 필요한 전압과 전류의 범위를 구하였다. 또한, 전기화학적 식각정지시 n-type epi. 층의 두께에 해당하는 Si diaphragm을 형성할 수 있었다.

$10 \mu\text{m}$  두께의 diaphragm을 가지는 압력센서의 출력특성은  $0 - 1 \text{ kg/cm}^2$ 의 범위에서 측정하였으며, 출력감도는  $8.7 \mu\text{V/V} \cdot \text{mmHg}$ 이며 양호한 직선성을 나타내었다.

따라서 전기화학적 식각정지법으로 제작한 diaphragm을 가진 압력센서는 좋은 직선성을 나타내었다.

### 5. 참고문헌

- [1] M. Hirata, et al., J. Electrochem. Soc., vol. 134, No. 8, pp. 2037-2041, 1987.
- [2] K. Peterson, proc. IEEE, vol. 70, pp. 420-457, 1982.
- [3] G. S. Chung, et al., KIEEME, 10, 5, 481-486, 1997.
- [4] G. S. Chung et al., KIEE. (in-press).
- [5] E. Steinsland, et al., The 8th Int. Conf. on Solid-State Sensors & Actuators, and Eurosensors IX, 190-193, 1995.
- [6] G. S. Chung, et al., Tech. Dig. of the 6th Int. Conf. on Solid-State Sensors & Actuators, Transducer '91, 676-681, 1991.
- [7] M. C. Acero, et al., Sensors and Actuators A, vol. 46-47, pp. 22-26, 1995