

유리 / 실리콘 기판 직접 접합에서의 세정과 열처리 효과

Effects of Wafer Cleaning and Heat Treatment in Glass/Silicon Wafer Direct Bonding

민홍석*, 주영창*, 송오성**

(Hong-Seok Min*, Young-Chang Joo*, and Oh-Sung Song**)

Abstract

We have investigated the effects of various wafers cleaning on glass/Si bonding using 4 inch Pyrex glass wafers and 4 inch silicon wafers. The various wafer cleaning methods were examined: SPM(sulfuric-peroxide mixture, $H_2SO_4:H_2O_2 = 4:1$, 120 °C), RCA(company name, $NH_4OH:H_2O_2:H_2O = 1:1:5$, 80 °C), and combinations of those. The best room temperature bonding result was achieved when wafers were cleaned by SPM followed by RCA cleaning. The minimum increase in surface roughness measured by AFM(atomic force microscope) confirmed such results. During successive heat treatments, the bonding strength was improved with increased annealing temperatures up to 400 °C, but debonding was observed at 450 °C. The difference in thermal expansion coefficients between glass and Si wafer led debonding. When annealed at fixed temperatures(300 and 400 °C), bonding strength was enhanced until 28 hours, but then decreased for further anneal. To find the cause of decrease in bonding strength in excessively long annealing time, the ion distribution at Si surface was investigated using SIMS(secondary ion mass spectrometry). Ions such as sodium, which had been existed only in glass before annealing, were found at Si surface for long annealed samples. Decrease in bonding strength can be caused by the diffused sodium ions to pass the glass/Si interface. Therefore, maximum bonding strength can be achieved when the cleaning procedure and the ion concentrations at interface are optimized in glass/Si wafer direct bonding.

Key Words : Glass, Silicon, Wafer direct bonding, Cleaning, Heat treatment

1. 서 론

기판 직접 접합(wafer direct bonding)법은 균일하고 깨끗한 표면을 가진 두 기판이 접했을 때 기판 표면의 균일한 면으로부터 발생하는 수소결합력에 의해 초기 접합을 한 후 열처리 공정을 통해

공유결합을 시킴으로 접합강도를 향상시키는 방법이다. 특히, 열처리에 의한 계면 활성화로부터 접합강도를 높인다는 의미에서 fusion bonding이라고 불리기도 한다. 1985년 IBM의 J. B. Lasky [1]와 Toshiba의 M. Shimbo et al[2]에 의하여 개발된 이 방법은 어떠한 접합제를 사용하지 않을 뿐 아니라 공정이 간단하기 때문에 Si 기판 및 다른 이종 재료들간의 접합에까지 그 적용범위를 넓히고 있다. 그 중에서 SOI(silicon-on-insulator)구조에 기반을 둔 ULSI(ultra large scale integration) 소자에의 적용, Display에서의 FPD(flat panel display) 응용, 그리고 MEMS(micro-electro mechanical system)

* : 서울대학교 재료공학부
(서울시 관악구 신림9동 산 56-1)
Fax:02-883-8197
E-mail : ycjoo@plaza.snu.ac.kr

** : 서울시립대학교 재료공학과
2001년 12월 26일 접수, 2002년 1월 31일 1차 심사 완료,
2002년 3월 13일 2차 심사 완료, 2002년 3월 19일 최종 심사 완료

개발과 같은 경우가 특히 주목받고 있다.

기존 유리(Glass)와 실리콘 기판 간의 접합법으로 가장 많이 사용되어온 anodic bonding은 고전압에 의해서 유리기판 내부의 이온을 이동시키고, 이를 기판간 이온결합으로 응용하여 접합시키는 방법이다. 이러한 방법은 강한 고전압을 이용하기 때문에 Si 기판 내부의 전기적 특성을 손상시킨다는 단점이 있으므로 이를 보완하기 위해 직접접합법 같은 무전압법이 필요하다. 이러한 배경에서 현재까지 유리와 실리콘 직접 접합 연구에 대한 몇 가지 실험 결과들이 보고되었다. Ju et al[3]은 1인치 500 μm Corning #7740 Glass wafer와 1인치 200 μm Si wafer의 직접 접합을 실시하여 이에 따른 접합력을 계면에 포획된 수분의 접합력 향상 효과(water-enhanced direct bonding)로 설명하였다. 또한 Q.-Y Tong et al[4]이 4인치 borosilicate Glass wafer와 4인치 SIMOX wafers를 직접 접합하여 열팽창 계수에 따른 물분자 분산 효과와 중합반응(polymerization) 메커니즘을 제안하였다. 이 밖에도 최근 몇몇 실험 보고에서는 자세한 메커니즘 규명보다는 접합 결과에 따른 데이터를 통하여 유리와 실리콘 직접 접합 가능성을 제시하였다[5-9].

본 연구는 직접 접합법을 이용하여 유리와 실리콘 기판을 접합시키고, 이에 대한 접합 강도를 향상시키기 위하여 로내에서 장시간 저온 열처리를 실시하였다. 또한, 직접 접합법에 있어서 중요시 되는 기판 세정공정 및 표면거칠기의 효과를 규명

하기 위하여, 세정공정에서 표면의 화학적 변화가 접합된 기판의 접합력에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 표면 세정과 실온접합

직경 4 인치의 7740 Pyrex 유리 기판과 P-형 실리콘 기판(100)을 사용하였다. 유리 기판의 두께는 500 μm였고, 실리콘 기판의 두께는 525 μm이었다.

표 1에 나타난 바와 같이 유리기판은 12.7 %의 B₂O₃과 4.0 %의 Na₂O를 비롯한 Al, K 이온 등이 함유된 조성을 가지고 있다.

각 기판의 세정은 아래의 표 2와 같이 서로 다른 두 가지 세정법을 이용하였다. 각각의 특징과 장단점을 같이 나타내었다. SPM(sulfuric-peroxide mixture) 세정법은 강산성으로 잔류물을 남기는 문제가 있고, RCA 세정법은 강염기로 유리기판의 표면을 부식시킬 염려가 있다[10].

본 실험은 이러한 두 가지 세정법을 통하여 표 3

표 1. Pyrex 7740 유리의 조성.

Table 1. The compositions of Pyrex 7740 glass.

성분	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	etc.
조성 (%)	80.90	12.70	4.00	2.30	0.04	0.03	0.03

표 2. SPM 세정과 RCA 세정의 방법 및 특징[7].

Table 2. Procedure and characteristics of SPM and RCA cleaning[7].

Cleaning	Procedure	Characteristics	Drawback
SPM	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ =4:1 120°C, 10 min D.I. water rinse, 6 min	Heavy organic, metallic impurity removal H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ → H ₂ SO ₅ +H ₂ O H ₂ SO ₅ +Hydrocarbon → CO ₂ +2H ₂ O+H ₂ SO ₄	SO ₄ residue Low rinse efficiency
RCA	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:5 80°C, 20 min D.I. water rinse, 6 min	Organic, metallic, impurity, particles removal 2H ₂ O ₂ +C → CO ₂ +2H ₂ O M+H ₂ O ₂ → MO+H ₂ O MO+4NH ₄ OH → M(NH ₄ OH) ₄	Metal redeposition Micro-roughness

표 3. 세정 방법에 따른 실험군 종류.

Table 3. Sample species by cleaning methods.

Sample	Glass wafer	Silicon wafer
S 1	RCA cleaning	RCA cleaning
S 2	RCA cleaning	SPM cleaning
S 3	RCA after SPM	SPM cleaning
S 4	RCA after SPM	RCA after SPM

과 같은 4개의 실험군으로 나누어 세정실험 및 실온 접합을 실시하였다.

이상의 공정은 열처리 공정을 제외하고 모두 class가 100 이내인 고청정 환경 하에서 수행하였고, 공정간 시간간격을 최소화하여 세정된 기판의 표면이 대기중의 먼지와 같은 불순물입자에 노출 되는 것을 억제하였다.

2.2 열처리 공정

열처리 공정에서는 열처리 온도와 열처리 시간을 공정변수로 설정하여 두 변수의 변화에 따른 접합 강도의 변화를 측정하였고 이로부터 최적의 접합 환경을 도출하고자 하였다. 열처리 온도는 각각 200, 300, 400, 450 °C로 구분하였고, 열처리 유지 시간은 6 시간, 28 시간, 50 시간로 구분하여 대기분위기의 료에서 진행하였다.

2.3 분석 방법

각 시료의 접합 효과는 가시광선 하에서 접합면의 면적비로 판단하였다. 디지털카메라로 촬영한 기판상의 이미지를 자동이미지분석장치(automatic image analysis system for optical field, model BMI Plus ver 2.19)를 활용하여 정량적으로 계산하였다. 또한, 세정법 종류에 따른 Glass 기판의 표면 변화를 알아보기 위하여 유리 기판 표면의 거칠기를 AFM(atomic force microscope)으로 분석하였다.

열처리를 통해 접합된 Glass/Si wafer 기판쌍의 접합 강도는 일반적으로 적용되는 면도날삽입법(crack opening method)[11]으로 측정하였다. 이는 면도날을 접합 계면 사이에 넣어 균열을 발생시킴으로써 접합력의 세기를 구하는 방법이다. 다음의 식은 이러한 방법에 의해 나타난 균열의 크기로부

터 기판쌍의 접합 에너지를 계산하는 관계식이다.

$$\gamma = \frac{1}{2}(\gamma_1 + \gamma_2) = \frac{3E_1t_1^3E_2t_2^3t_b^2}{16L^4(E_1t_1^3 + E_2t_2^3)}$$

이 때 γ 는 접합된 기판의 표면에너지, γ_1 는 균열의 생성에 의한 유리 기판 표면의 표면에너지, γ_2 는 균열의 생성에 의한 실리콘 기판 표면의 표면에너지, E_1 와 E_2 는 유리 기판과 실리콘 기판의 탄성 계수(Young's Modulus), t_1 와 t_2 는 두 기판의 두께, t_b 는 균열 형성을 위하여 삽입된 칼날의 두께, L 는 형성된 균열의 크기를 나타낸다.

하지만, 위의 관계식은 두 기판의 곡률 변화가 동일하다는 전제하에서 유도되었다. 따라서, 유리 와 실리콘과 같은 이종 재료 접합에서는 두 기판의 곡률 변화가 다르기 때문에 절대적인 값을 구할 수가 없었다. 본 연구에서는 열처리 조건에 따른 상대적인 경향을 비교하는데 국한하여 적용하였으며, 실험군 간의 관계식 오차가 동일하기 때문에 열처리 경향을 이해하는데 충분하였다.

열처리 공정에 의한 유리 표면의 이온 분포 변화를 측정하기 위하여 강도측정이 끝난 시편에 대해 SIMS(secondary ion mass spectrometry) 분석법을 이용한 조성분석을 실시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 실온 세정법이 Glass/Si wafer 접합률에 미치는 영향

그림 1에 유리 기판 및 실리콘 기판의 세정 실험 결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 SPM 용액이나 RCA 용액 단독 세정만으로는 높은 접합률을 얻을 수 없었고, 적어도 하나 이상의 기판이 SPM 후 RCA(RCA after SPM) 연계 세정되어야만 90 % 이상의 높은 접합률을 얻을 수 있었다. 특히 두 기판 모두 SPM 후 RCA 세정을 실시하였을 경우 95 % 이상의 매우 높은 접합률을 얻을 수 있었다.

그림 2는 세정 후 접합 전의 AFM으로 측정된 표면 거칠기 결과를 나타내었다. 그림 1의 결과와 비교하여 볼 때, 가장 높은 접합률을 나타낸 S4 실험군의 세정 방법이 가장 작은 표면 거칠기를 갖는다는 사실을 확인하였다.

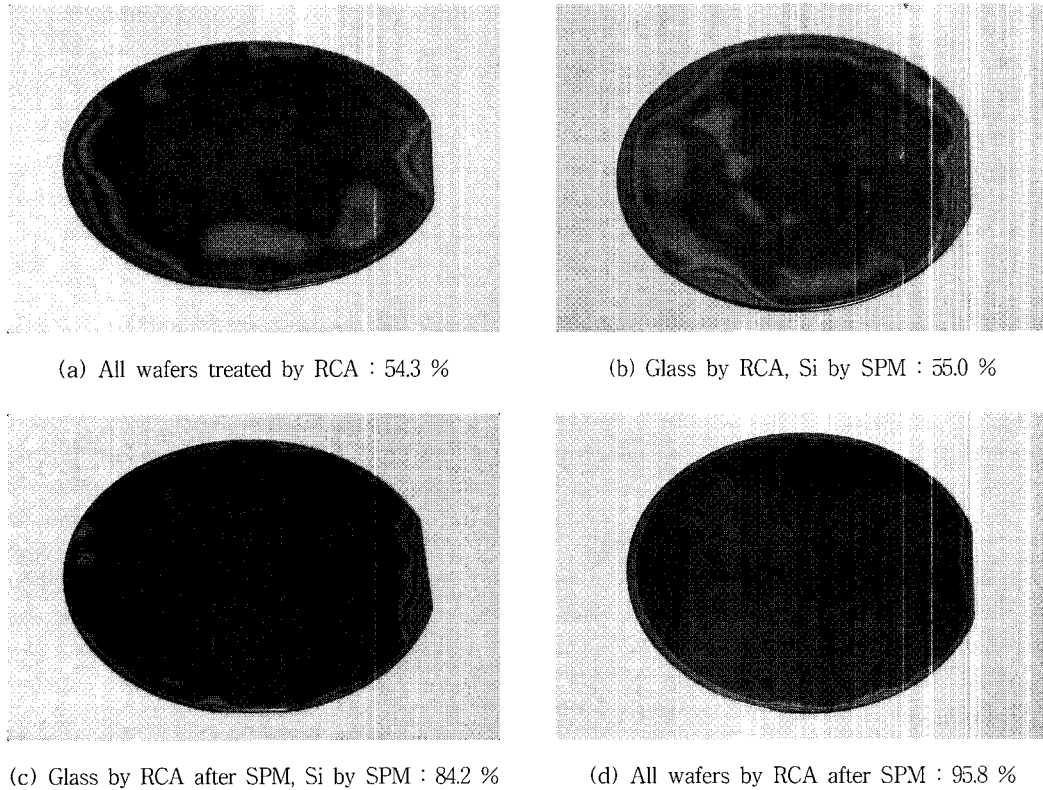


그림 1. 광학 카메라 촬영에 의한 다양한 세정 용액에 따른 Si/glass 접합 면적.

Fig. 1. Si/glass bonding area in various cleaning solutions observed by optical camera photographing.

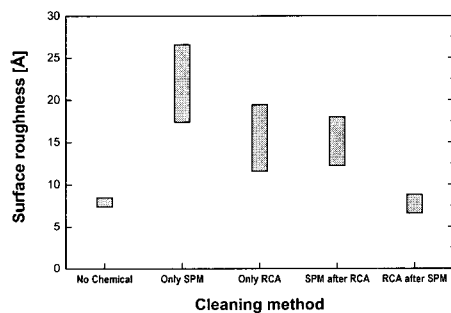


그림 2. 다양한 세정 용액에 의한 유리 기판의 표면 거칠기.

Fig. 2. Surface roughness of glass wafer introduced by various cleaning solutions.

S4 실험군에서 우수한 실은 접합 결과가 나온 것으로부터 SPM 후 RCA 연계 세정이 최적화 조건임을 알 수 있었는데, 이러한 현상은 SPM 세정과

RCA 세정의 특징들로부터 그 원리를 유추해 볼 수 있었다. 즉, SPM 세정은 H_2SO_4 가 포함된 강산 용액으로써 유기물과 금속 불순물을 제거하면서 기판 표면에 잔류물을 형성시키게 되고, RCA 세정은 NH_4OH 가 포함된 강염기 용액으로써 강한 세정 효과와 함께 기판을 부식시키는 작용을 일으키게 되는데, 두 용액이 서로 연계 사용되면 중화 작용에 의한 잔류물의 최소화 및 강한 부식성의 완화 효과를 불러올 수 있기 때문에 최적의 표면 상태를 얻을 수 있는 것이다. 특히, 그림 2에 나타난 보충적 실험 데이터를 살펴볼 때, RCA 후 SPM(SPM after RCA) 연계 세정 조건이 SPM 후 RCA 연계 세정 조건보다 높은 표면 거칠기를 보였는데, 이로부터 앞서 설명한 세정 용액의 연계 작용 순서가 타당함을 확인할 수 있었다.

표 4는 화학용액 내에 존재할 수 있는 입자의 크기 범위를 보여주고 있다[10]. 이로부터 단독 세정으로 인해 유발된 표면 거칠기의 증가 현상이 세정 용액 내 입자 크기 경향에 영향을 받았다고

표 4. ULSI급 반도체 화학용액 내의 입자 농도[7].

Table 4. Particle concentration in ULSI-grade semiconductor chemicals[7].

Chemical	$\geq 0.2 \mu\text{m}$ (number/mL)	$\geq 0.5 \mu\text{m}$ (number/mL)
H ₂ SO ₄	180~1150	10~80
NH ₄ OH	130~240	15~30
H ₂ O ₂	20~100	5~20

유추해 볼 수 있었으며, 본 연구에서 실시한 SPM 세정이 이에 해당하였다.

3.2 열처리 온도가 Glass/Si wafer 접합 강도에 미치는 영향

실온에서 직접 접합된 유리와 실리콘 기판쌍은 열처리 공정을 통하여 접합 강도를 향상시키게 된다. 이것은 표면간의 수소결합을 강한 결합인 공유결합으로 재구성하는 과정이다. 실리콘 기판간의 결합은 동종 재료의 결합이므로 최상의 접합 강도를 얻기 위하여 1000 °C 이상 가열하여도 열팽창에 의한 기판 재분리 혹은 열충격에 의한 기판 왜곡(wafer warpage)현상이 발견되지 않지만 유리와 실리콘 기판의 경우는 이종재료간의 결합이므로 서로의 물성 차이가 열처리 효과에 큰 영향을 미치게 된다[12]. 그림 3에는 각각 200 °C, 300 °C, 400 °C로 28 시간 동안 전기로로 열처리를 하였을 때 측정된 접합강도를 나타내었다. 가열 온도가 높을수록 계면 반응이 활발하여 접합 강도가 증가하였으나 450 °C 이상으로 할 경우에는 대부분의 기판에서 분리가 일어나 접합 강도를 측정할 수 없었다. 이는 실온에서 수소결합으로 접합되어 있다가 열처리를 실시하게 되면, 공유결합으로 재구성되어 증가하게된 접합강도가 열팽창 성질의 차이로 인하여 발생한 접합 계면의 응력에 영향을 받게 됨을 말한다. 특히, 접합강도의 증가 효과보다 열팽창 성질에 의한 응력 효과가 더 크게 되면 기판간의 재분리를 피할 수 없다. 따라서 계면의 응력이 접합강도를 추월하지 않는 범위 하에서 열처리를 수행하여야 함을 알 수 있었다.

3.3 열처리 시간이 Glass/Si wafer 접합 강도에 미치는 영향

그림 4는 기판쌍을 300 °C와 400 °C의 열처리 조건 하에서 6 시간, 28 시간 50 시간 유지하였을 때의 접합 강도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 처음에는 열처리 시간의 증가와 동시에 접합 강도도 증가하였고 28 시간동안 열처리하였을 경우에 최대 접합 강도를 형성하였다. 하지만, 50 시간 동안 열처리하였을 경우에는 접합 강도가 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과에서 접합 강도의 증가 현상은 열처리 시간의 증가에 따른 공유결합의 형성 시간 증가로 이해할 수 있었고, 감소 현상은 열처리 시간의 과다에 따른 기판 계면 내의 결합 분리 작용이라고 추측할

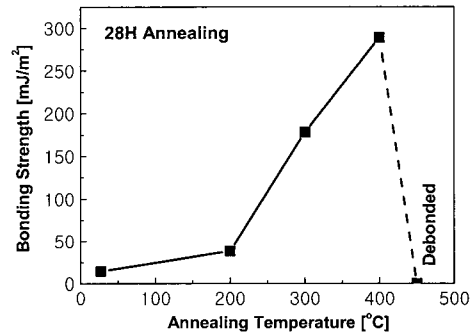


그림 3. 열처리 온도에 따른 접합 에너지 변화.
Fig. 3. Interface energy changes by annealing temperatures.

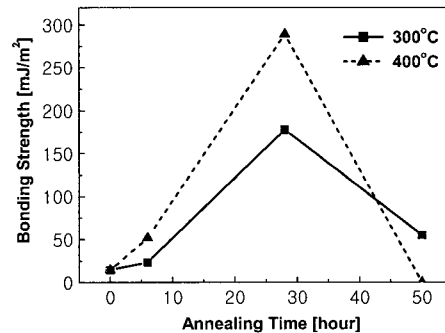


그림 4. 열처리 시간에 따른 접합 에너지 변화.
Fig. 4. Interface energy changes by annealing times.

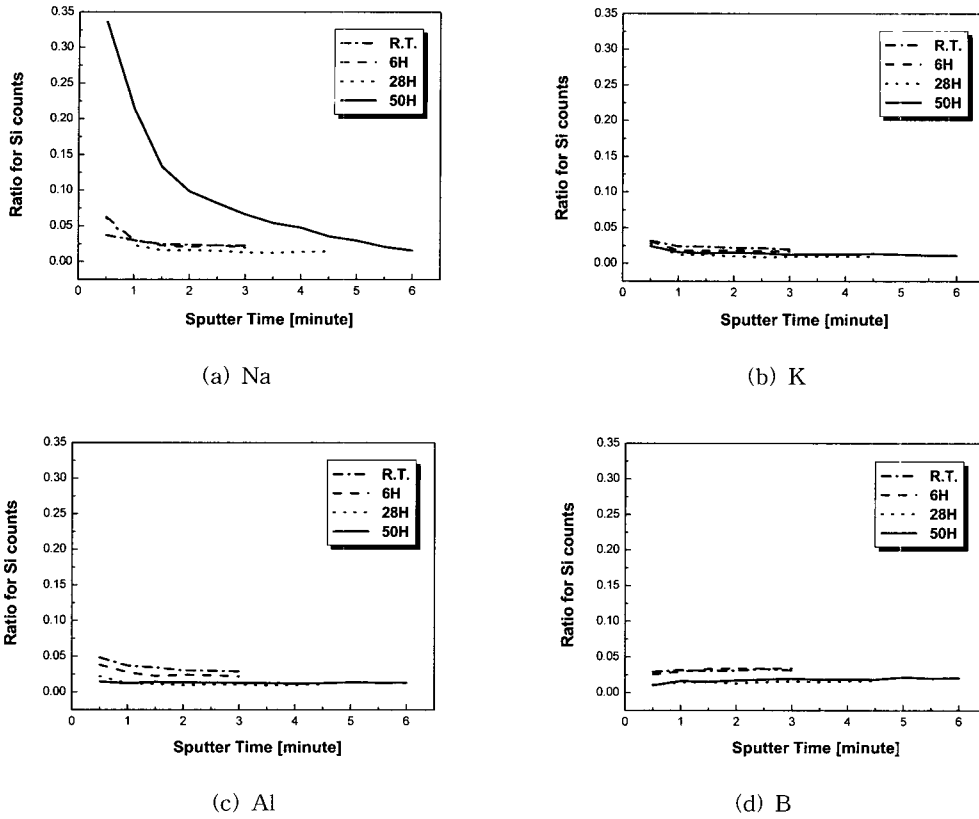


그림 5. Si 표면에 있는 이온 분포.

Fig. 5. Ion distributions in silicon surface.

수 있었다.

특히, 열처리 시간의 증가는 기판의 응력 발생 측면이 아니라 완화 측면이기 때문에 응력 발생으로 인한 결합력 저하 원인과 다른 새로운 문제를 의미한다고 할 수 있다. 따라서, 그림 4에서 관찰하였던 접합 강도의 감소 현상에 대한 원인을 규명하기 위하여 SIMS 분석법을 실시하였다. SIMS 분석법은 검출 정밀도가 우수하여 실리콘 기판에 확산되어 있는 이온 분포까지 정밀히 관찰할 수 있었다.

SIMS 분석 결과는 그림 5에 나타내었고, Na, K, Al, B 4가지 원소들에 대해서 표면부터 이온량을 확인하였다. 이는 실리콘 기판 내에 확산되어 들어온 이온들의 분포를 말하며, 그림 5(a)의 Na 이온의 경우, 접합된 유리 기판에서 확산되어 침투하였음을 알 수 있을 만큼 실리콘 기판 표면에 많이 분포하고 있었다. 따라서, 장시간의 열처리 시간으로

로 인하여 유리 기판으로부터 실리콘 기판으로 유입되는 Na 이온의 양이 급격히 많아지면서 계면의 결합력이 현저히 저하되었다는 사실을 알 수 있었다.

4가지 이온 중에서 Na 이온이 가장 많이 분포하는 이유는 유리 내에 함유된 Na 이온이 다른 이온들에 비하여 가장 쉽게 확산할 수 있기 때문이며, 특히, 50 시간 열처리에서 Na 이온의 확산 분포층을 뚜렷하게 관찰할 수 있었다. 유리 내부의 분자들이 갖는 결합에너지를 살펴볼 때, Na 이온은 약 256.1 kJ/mol[13]이고, B 이온은 약 808.8 kJ/mol [13]를 갖으며, 기타 이온들은 상대적으로 양이 작기 때문에, Na 이온이 열처리 조건에 가장 쉽게 반응할 수 있는 상태임을 알 수 있다. 따라서, 일정 열처리 유지 시간을 초과하게 되면, 유리 기판으로부터 실리콘 기판으로 유입되는 Na 이온의 양이 급격히 많아지는 것이다.

4. 결론

유리 기판과 실리콘 기판간의 기판 직접 접합은 세정 방법과 열처리 조건에 따라 접합 강도의 변화를 관찰하였다. 세정 방법에 있어서는 SPM 세정 후 RCA 세정을 하였을 때 가장 우수한 접합강도를 나타내었다. 이는 세정방법에 따른 Glass 기판 표면 거칠기 변화를 관찰하여 볼 때, SPM 세정시 잔류한 산성 이온물질을 RCA 세정으로 중화하여 제거할 수 있고, 또한 RCA 세정이 나타내는 강한 부식성을 SPM 세정 잔류물이 완화하여 줄 수 있기 때문으로 추론할 수 있었다.

열처리 온도에 있어서는 450℃ 이상에서 열팽창 계수에 차이에 따른 응력이 계면 접합력보다 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 열처리 시간에서는 유지시간의 증가에 따라 유리 기판에서 실리콘 기판으로 Na 이온 확산량이 증가함을 확인하였다. 따라서, 본 실험을 통해 알 수 있었던 실리콘 기판과 유리기판과의 이종접합은 기존 실리콘 기판간의 동종접합과 달리 화학적 반응 및 열처리공정 중 Na 이온 확산 반응 등에 매우 민감하였다.

감사의 글

본 연구는 2001년 산업자원부 에너지기술 학술진흥사업 에너지 절약 분야의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

- [1] J. B. Lasky, "Wafer bonding for silicon on-insulator technologies", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 48, p. 78, 1986.
- [2] M. Shimbo, K. Furukawa, K. Fukuda, and K. Tanzawa, "Silicon-to-silicon direct bonding method", *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, p. 2987, 1986.
- [3] B.-K. Ju, C.-G. Ko, Y.-H. Lee, I.-B. Kang, P. White, N. Samaan, M. Haskard, and M.-H. Oh, "A study on low-temperature bonding of glass-silicon using modified direct bonding method", *Trans. KIEE*, Vol. 46, p. 450, 1997.
- [4] Q.-Y. Tong, U. Goesele, T. Martini, and M. Reiche, "Formation of ultrathin single crystalline Si on glass by low temperature wafer direct bonding", *Proc. 1994 IEEE Intl. SOI Conference*, p. 53, 1994.
- [5] F. Pigeon, B. Biasse, and M. Zussy, "Low temperature Pyrex glass wafer direct bonding", *Electronics Lett.*, Vol. 31, p. 792, 1995.
- [6] Z.-X. Xiao, G.-Y. Wu, Z.-H. Li, G.-B. Zhang, Y.-L. Hao, and Y.-Y. Wang, "Silicon-glass wafer bonding with silicon hydrophilic fusion bonding technology", *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 72, p. 46, 1999.
- [7] 오명환, 박정호, 서상희, 김철주, 주병권, 박홍우, 박윤권, 염상섭, "결정의존성 식각 / 기판 접합을 이용한 MEMS용 구조물의 제작", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 10호, p. 815, 1998.
- [8] 정양희, 김명규, "APM 세정에 따른 표면 Microroughness 및 Si/SiO₂ 계의 전기적 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 7호, p. 571, 1999.
- [9] 김재민, 정귀상, 류지구, 정연식, "큰 초기접합력을 갖는 Si 기판 직접접합에 관한 연구", *전기전자재료학회 2001학계학술대회논문집*, p. 447, 2001.
- [10] C. Y. Chang and T. S. Chao, "Wafer-Cleaning Technology", *ULSI Technology*, Edited by C. Y. Chang and S. M. Sze, McGraw-Hill Company Inc., p. 60, 1996.
- [11] T. Martini, J. Steinkirchner, and U. Goesele, "The crack opening method in silicon wafer bonding", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, p. 354, 1997.
- [12] Q.-Y. Tong and U. Goesele, "Semiconductor Wafer Bonding: Science and Technology", John Wiley & Sons Company Inc., p. 203, 1999.
- [13] J. B. Pedley and E. M. Marshall, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 12, p. 967, 1984.