

논문 99-8-5-8

PSG 희생층 식각시 Al층을 보호하기 위한
 새로운 HF/NH₄F/Glycerine 혼합 식각액
 김성운*, 백승준*, 김임정*, 이승기**, 조동일*

A New HF/NH₄F/Glycerine Aqueous Solution for

Protection of Al Layers During Sacrificial Etching of PSG Films

Sung-Un Kim*, Seung-Joon Paik*, Im-Jung Kim*, Seung-Ki Lee** and Dong-Il Cho*

요약

희생층을 제거하는 기술은 표면 마이크로머시닝 공정의 핵심기술중 하나이다. 그러나 희생층을 제거하는 데 널리 쓰이는 BHF 용액을 포함한 HF 수용액은 희생층 제거시 금속층으로 쓰이는 알루미늄도 같이 식각하는 것으로 알려져 있다. 기존의 문헌에서 NH₄F:HF:glycerine=4:1:2의 비를 갖는 혼합 용액이 알루미늄과 PSG 간의 식각 선택비가 최적조건으로 제시되었지만 이 희생층 식각액 또한 상당한 알루미늄 식각률을 가지고 있다. 본 논문에서는 HF, NH₄F, glycerine의 농도를 광범위하게 변화시켜 희생층 제거에 필요한 최적 혼합비를 개발하였으며 그 결과 NH₄F:HF:glycerine=2:1:4의 혼합비에서 약 7,700정도의 PSG와 Al의 식각 선택비를 가져 기존의 최적 식각 선택비보다 차수가 약 6배정도 향상된 희생층 식각액을 얻을 수 있었다. 이 조건에서 PSG의 식각률은 희생층 제거시 충분히 빠른 값인 약 2.1 $\mu\text{m}/\text{min}$ 을 나타내었다. 이러한 개발된 희생층 식각액은 표면 마이크로머시닝 공정에서 알루미늄 금속 공정의 추가를 용이하게 한다.

Abstract

The oxide sacrificial layer technology is one of the key technologies in surface micromachining. However, the commonly used aqueous HF solutions, including the NH₄F buffered HF solutions (BHF), are known to attack the Al metal layers during the oxide sacrificial etch. A mixed NH₄F/HF/glycerine aqueous solution of 4:1:2 ratio is known to have the best etch selectivity between oxide and Al, but even this sacrificial etchant has a significant etch rate for Al. This paper reports an extensive experimental study on various concentration ratios for HF, NH₄F and glycerine, and develops the optimal mixture ratio for sacrificial etching. At the NH₄F/HF/glycerine ratio of 2:1:4, the etch selectivity between PSG and Al improves by approximately 6 times over the previously known best selectivity, to a value of 7,700. At this condition, the measured etch rate of PSG film is approximately 2.1 $\mu\text{m}/\text{min}$, which is sufficiently fast. The developed sacrificial etchant allows the addition of a Al metal layer in surface micromachining, without the worry of Al layer erosion during sacrificial etch.

1. 서론

* 서울대학교 전기공학부 (School of Electrical Engineering, Seoul National Univ.)

** Dankook대학교 전기공학과 (Department of Electrical Engineering, Dankook Univ.)

<접수일자 : 1999년 8월 6일>

MEMS 공정 중에서 표면 마이크로머시닝 공정 (surface micromachining)은 기존의 실리콘 소자 제조 공정을 그대로 이용할 수 있기 때문에 마이크로 센서

나 마이크로 액추에이터의 구조물 제작에 널리 쓰이고 있다. 표면 마이크로머시닝에서는 일반적으로 실리콘 산화막을 희생층으로 하고 다결정 실리콘을 구조물 재료로 하여 희생층의 식각에 의해 떠 있는 구조물을 제작한다. 이때 희생층의 식각은 대개 HF 용액을 사용한 습식 식각으로 수행되는데 이는 구조물 재료인 다결정 실리콘이 HF 용액 내에서는 거의 식각되지 않기 때문이다. 이와 같이 제작된 구조물에서 전기적인 배선을 위한 결선은 다결정 실리콘 패드(pad)를 이용한다. 다결정 실리콘은 도핑을 하여 사용하므로 전기적인 배선에 이용할 수 있다. 만일 이러한 전기적인 배선에 금속을 이용할 수 있다면 결선 부위의 접촉 저항을 감소시킬 수 있을 뿐 아니라 전체적인 선 저항의 감소에 따른 소자 성능 향상을 기대할 수 있다. 또한 표면 마이크로머시닝 공정과 금속 공정을 함께 사용할 수 있다면 CMOS 공정에 의해 센서나 액추에이터의 신호 처리부를 같은 칩 내에 집적하고 후 공정으로서 표면 마이크로머시닝 공정을 수행할 수 있으므로 스마트 (smart) 시스템의 제작도 가능해진다.

그러나 금속 재료로 가장 많이 사용되는 Al은 HF 용액 내에서 매우 잘 식각되기 때문에 희생층을 식각할 때 Al이 함께 식각되어 버리고 만다. 따라서 표면 마이크로머시닝 공정에 금속 공정을 추가하기 위해서는 다른 방법을 고안해야 한다. 일반적으로 희생층을 식각할 때 금속을 보호하는 방법은 포토레지스트(photoresist)를 보호막으로 사용하는 방법, BHF, glycerine 등이 혼합된 대체 식각 용액을 사용하는 방법, 그리고 기상 상태의 HF vapor를 이용하는 방법 등이 있다. 포토레지스트를 보호막으로 사용하는 방법은 포토레지스트의 부착력이 약할 경우도 있으며 포토레지스트 자체도 HF 용액에서 식각되어질 수 있기 때문에 전체 식각 시간이 10분 이상이 되면 적용하기 곤란할 경우가 많다. 또한 HF vapor의 경우 Al에는 거의 영향을 주지 않고 희생층을 식각할 수 있으며 희생층 제거시 발생하는 구조물 부착의 문제(sticking problem)도 피할 수 있는 장점이 있으나 HF vapor를 만들기 위한 부가적인 장비가 필요하고 표준 공정이 될 수 없다는 단점이 있다. 대체 식각액을 사용하는 경우에는 지금까지 알려진 식각액을 이용하여 Al과 희생층 간의 적절한 식각 선택비를 얻을 수 있으나 희생층으로 쓰이는 산화막의 식각률이 너무 낮아지는 문제가 있다¹¹⁻¹⁴⁾.

본 연구에서는 이러한 방법들 중에서 대체 식각액을

사용하여 Al과 산화막 간의 식각 선택비를 높이는 방법에 대해서 고려하고자 하였다. 즉, 지금까지 알려진 대체 식각액 중에서 Al과 산화막 간의 식각 선택비가 가장 높은 것으로 알려진 것은 BHF와 glycerine의 혼합액으로 $NH_4F:HF:glycerine=4:1:2$ 인 용액이다¹²⁾. 그러나 지금까지 발표된 모든 문헌들에서 이 혼합액을 사용하였을 경우의 Al과 산화막의 식각 선택비는 물론 이러한 혼합 비율이 최적의 조건인지에 대해서조차도 아무런 근거가 제시되어 있지 않다. 따라서 본 논문에서는 BHF 용액과 glycerine의 농도를 체계적으로 변화시키며 Al과 산화막의 식각률 및 식각 선택비를 측정하여 최적의 식각 조건을 조사하고 이러한 조건이 표면 마이크로머시닝 공정의 표준적인 공정으로서 사용될 수 있는지를 실험적으로 검증하여 새로운 식각액을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편 및 식각액의 준비

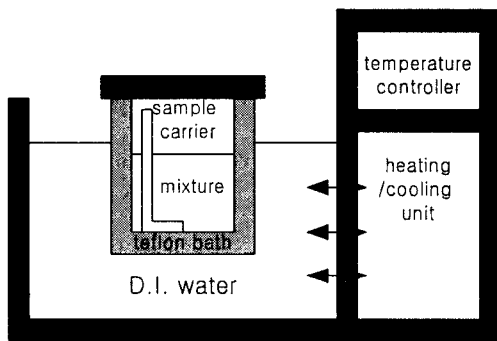
각 시편은 실리콘 웨이퍼 상에 박막 형태로 제작하였다. PSG는 7 wt.%의 phosphorus 도핑을 하였으며 2 μm 의 두께로 LPCVD로 증착하였다. Al 시편은 1%의 실리콘이 포함된 Al을 스퍼터링으로 1 μm 증착하고 사진공정을 하여 직사각형의 패턴으로 제작하였다.

식각액은 49% HF(J.T.Baker) 30 ml를 기준으로 하여 40% 암모늄플루오라이드(NH_4F , J.T.Baker)를 HF 부피의 0, 2, 4, 6, 8배 혼합하고 글리세린(Duksan Pure Chemical)을 역시 HF 부피의 0, 1, 2, 3, 4배로 혼합하였다. 따라서 사용한 식각액은 모두 25 종류로, HF 용액을 기준으로 암모늄플루오라이드와 글리세린의 비율을 체계적으로 변화시키고 각 경우의 Al과 PSG의 식각률을 조사하였다. 단, 혼합물질들의 부피비로 혼합 비율을 변화시킬 경우 각 물질의 농도가 변하게 되므로 한 요소의 첨가에 의한 정확한 식각률 경향은 파악할 수 없게 된다. 그러므로 본 실험에서는 혼합용액에 첨가되는 한 요소의 부피들을 다른 요소에 비해 지배적으로 변화시켰을 경우 Al과 PSG의 식각에 어떠한 영향을 줄 수 있는지에 대해 초점을 맞추어 실험 분석하였다.

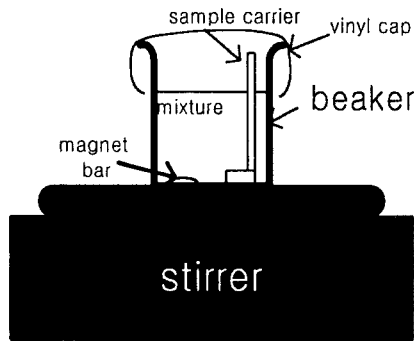
2.2 식각률의 측정

초기 실험에서는 그림 1(a)에서와 같이 온도 제어가

가능한 중탕조를 사용하여 식각을 하였다. 그러나 글리세린의 양이 점점 증가할수록 글리세린의 침전이 생겨 이것이 시편 표면에 쌓임으로써 시편의 식각에 문제를 발생시킨다. 이것은 침전된 글리세린이 시편을 덮어 식각액이 식각되는 시편 물질과 반응하지 않아 더 이상 식각이 되지 않기 때문으로서 이러한 문제점을 해결하기 위해 식각액을 계속 저어 줄 수 있도록 stirrer를 사용하였다. 비이커는 비닐 랩으로 씌워서 식각액 증기의 증발에 의한 식각액 농도 변화를 방지하였다. 식각액의 온도는 상온으로 유지하였으며 실험에 사용된 식각 장치의 개략도를 그림 1(b)에 표시하였다.



(a)



(b)

그림 1. 식각 실험을 위한 set-up

- (a) 중탕조를 사용한 실험장치
- (b) stirrer를 사용한 실험장치

Fig. 1. Set-up for etching using

- (a) water bath and (b) the stirrer.

식각한 시편들의 두께 측정은 PSG의 경우 같이 식각 전과 식각 후의 두께를 광학식 박막두께 측정기로

측정하여 두께 차를 구했다. Al 시편은 먼저 사진공정을 통하여 PR 패턴을 알루미늄 위에 형성하고 PR 패턴이 없는 Al 박막 표면을 질산과 암모늄플루오라이드 1:1 혼합 용액에서 빠른 식각을 하여 PR을 메탄올에서 제거하면 Al 패턴이 남게 된다. 이렇게 제작한 Al 패턴을 식각액에서 식각한 후 두께를 접촉식 단차 측정기로 측정하여 식각 전에 측정한 두께와의 차를 구한다. Al의 식각률 측정 방법을 그림 2에 표시하였다.

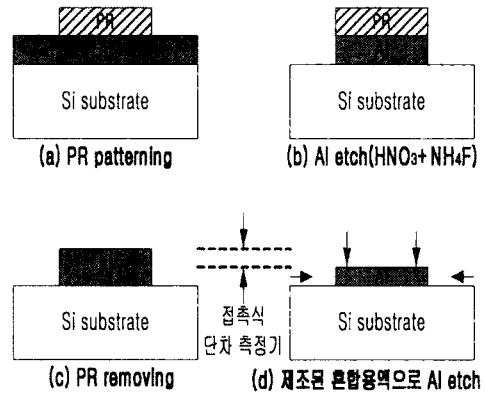


그림 2. Al 시편 두께 측정

Fig. 2. Thickness measurement of Al.

3. 실험 결과

3.1 PSG의 식각률

PSG의 식각률에 대한 결과는 표 1과 그림 3 및 그림 4에 정리하였다. PSG의 식각률은 암모늄플루오라이드의 양이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 글리세린의 증가에 대해서도 역시 식각률이 감소하는 경향을 보였다. 암모늄플루오라이드가 포함되지 않거나 적은 농도로 포함되었을 경우에는 글리세린의 첨가로 인해 PSG의 식각률은 급격히 크게 떨어졌으며 암모늄플루오라이드의 농도가 높을 경우에는 글리세린의 영향을 적게 받는 것으로 나타났다. 이와 비슷한 결과로 글리세린이 첨가되지 않은 경우에는 암모늄플루오라이드의 농도에 PSG의 식각률이 상당히 의존하는 것을 볼 수 있었다.

식각액의 각 혼합비에 따른 PSG 식각률은 표 1에 정리하였으며 그림 3과 그림 4는 이 결과를 2D와 3D로 각각 표시한 결과이다.

표 1. PSG(7 wt.%)의 식각률 ($\mu\text{m}/\text{min}$)
Table 1. Etch rate of PSG(7 wt.%). ($\mu\text{m}/\text{min}$)

$\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ glycerine/ HF	0	2	4	6	8
0	34.0	9.7	1.6	0.9	0.5
1	5.5	4.7	1.5	0.9	0.4
2	2.0	2.9	1.3	0.7	0.5
3	0.6	2.3	1.2	0.6	0.4
4	0.3	2.1	1.0	0.6	0.4

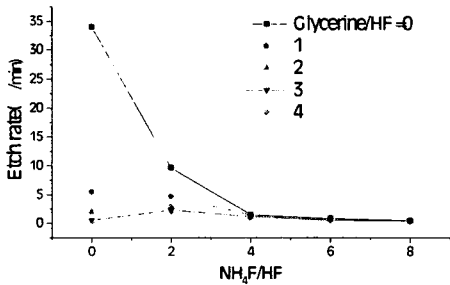


그림 3. 식각액 혼합비에 따른 PSG(7 wt.%)의 식각률 (2D)

Fig. 3. Etch rate of PSG(7 wt.%) with variation of mixing ratio of etchant (2D).

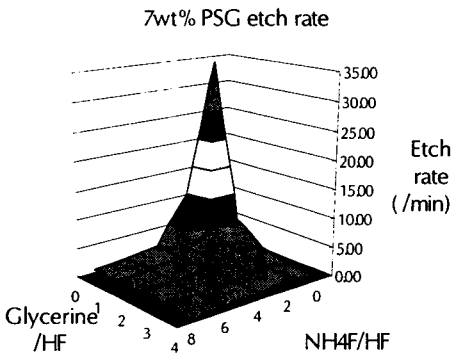


그림 4. 식각액 혼합비에 따른 PSG(7 wt.%)의 식각률 (3D)

Fig. 4. Etch rate of PSG(7 wt.%) with variation of mixing ratio of etchant (3D).

3.2 Al의 식각률

식각액의 혼합비 변화에 따른 Al의 식각률 변화는 PSG와는 다른 양상을 보인다. 암모늄플루오라이드의

증가에 따른 식각률 감소는 PSG와 유사한 경향을 보였으나, PSG와 다른 점은 글리세린의 점진적인 증가에 따라 식각률이 일정한 감소를 보인다는 것이다. 이것은 혼합용액에서 글리세린의 첨가가 PSG의 식각 반응에서 비선형적으로 억제하는 경향을 보인 반면 Al의 식각에서 글리세린의 첨가는 단지 식각액의 농도를 낮춰주는 역할만 하기 때문인 것으로 보인다.

표 2. Al의 식각률 ($\text{\AA}/\text{min}$)
Table 2. Etch rate of Al. ($\text{\AA}/\text{min}$)

$\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ glycerine/ HF	0	2	4	6	8
0	731.9	172.3	41.2	13.8	49.1
1	631	35.1	13.4	18.4	5.9
2	471	9.5	9.5	8.9	4.8
3	122.8	3.5	2.7	4.2	2.1
4	50.9	2.6	*	1.8	3.7

* Al의 식각이 거의 되지 않아 측정 불가

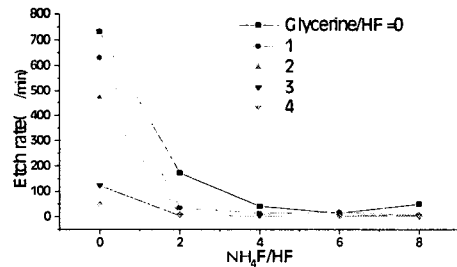


그림 5. 식각액 혼합비에 따른 Al의 식각률 (2D)
Fig. 5. Etch rate of Al with variation of mixing ratio of etchant (2D).

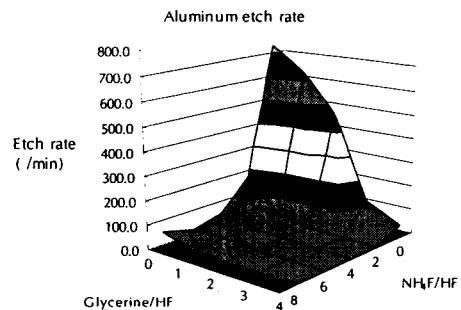


그림 6. 식각액 혼합비에 따른 Al의 식각률 (3D)
Fig. 6. Etch rate of Al with variation of mixing ratio of etchant (3D).

식각액의 각 혼합비에 따른 Al 식각률은 표 2에 정리하였으며 그림 5와 그림 6은 이 결과를 2D와 3D로 각각 표시한 결과이다.

3.3 PSG와 Al의 식각 선택비

PSG와 Al의 식각 선택비는 글리세린의 첨가로 대체적으로 증가하는 추세를 보였다. 특징적인 것은 암모늄플루오라이드가 함유되지 않았을 경우 식각 선택비는 다른 혼합비에서의 경우보다 상대적으로 낮게 나타나며 다른 혼합비의 경우처럼 글리세린의 첨가에 의한 식각 선택비의 증가 현상이 나타나지 않는 점이다. 이것은 Al과 PSG 각각의 식각률 변화 양상으로부터 해석이 가능한데, 암모늄플루오라이드가 포함되지 않았을 경우에는 글리세린의 첨가가 PSG의 식각률을 급격히 감소시키는데 비해 Al의 식각률은 같은 조건의 변화에서 비교적 완만히 감소하기 때문이다. 이에 비해 암모늄플루오라이드가 포함되어 있는 경우에는 글리세린의 첨가에 의한 PSG의 식각률 감소는 그리 크지 않은 반면 Al의 식각률은 최대 15% 이하까지 감소하기 때문에 식각 선택비는 글리세린 첨가에 의해 증가하는 것으로 나타난다. 이는 각 식각액 성분의 역할을 나타내는 결과로서 PSG의 식각에서는 글리세린보다 식각률을 큰 폭으로 감소시키는 암모늄플루오라이드가 주로 식각 억제제의 역할을 하고 Al의 식각에서는 글리세린과 암모늄플루오라이드의 첨가가 서로 비슷한 식각률 감소 경향을 보여 두 물질 모두 식각 억제제의 역할을 하고 있음을 의미한다.

특히 주목해야 할 점은 기존의 문헌에서 보고된 바 있는 NH₄F:HF:glycerine=4:1:2의 혼합액에서의 식각 선택비 및 다른 혼합비에서의 식각 선택비의 비교 결과이다. 기존의 문헌에서 보고된 후 대부분의 유사한 식각 실험시 그대로 적용되고 있는 4:1:2의 혼합비에서 식각 선택비는 1337, PSG의 식각률은 1.27 μm/min으로 나타나는데 비해 2:1:1, 4:1:1, 6:1:3, 8:1:2, 8:1:3 등의 다양한 혼합비에서 비슷하거나 약간 큰 식각 선택비를 보였고 2:1:2, 2:1:3, 2:1:4, 4:1:3, 6:1:4 등의 혼합비에서는 훨씬 큰 식각 선택비를 갖는 것으로 나타났다.

전체적으로 본다면 ① 암모늄플루오라이드가 없는 경우는 매우 낮은 식각 선택비를, ② 암모늄플루오라이드가 상대적으로 적은 양(HF의 2배)인 경우는 대부분 높은 식각 선택비를, 그리고 ③ 암모늄플루오라이드가 비교적 많이 포함된 경우(HF의 4배 이상)에는 글리세린의 양이 많은 경우에 한해서 상당히 높은 식각 선택

비를 갖는 것으로 나타났다. PSG의 식각률은, ①의 경우와 같이 글리세린이 상대적으로 많이 포함된 경우와 ③의 경우에서 대부분 1 μm/min 이하의 낮은 식각률을 보였고 ②의 경우에는 2 μm/min 이상의 상대적으로 높은 식각률을 나타내었다.

표 3. Al과 PSG의 식각 선택비

Table 3. Selectivity of etch rate for Al and PSG.

NH ₄ F/HF glycerine/HF	0	2	4	6	8
0	465	560	375	357	97
1	87	1347	1128	482	713
2	42	3100	1337	792	1033
3	64	6659	4558	1436	1959
4	59	7793	*	3187	1104

*Al의 식각이 거의 되지 않아 측정 불가

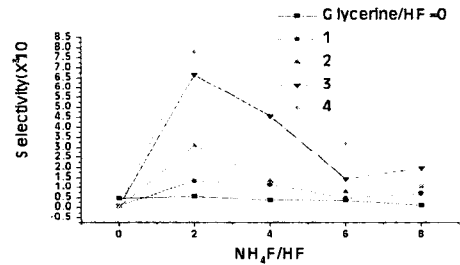


그림 7. 식각액 혼합비에 따른 Al과 PSG의 식각 선택비 (2D)

Fig. 7. Etch selectivity between Al and PSG with variation of mixing ratio of etchant (2D).

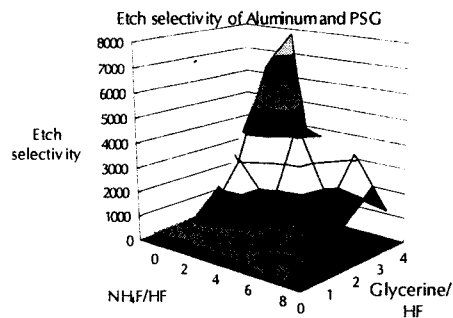


그림 8. 식각액 혼합비에 따른 Al과 PSG의 식각 선택비 (3D)

Fig. 8. Etch selectivity between Al and PSG with variation of mixing ratio of etchant (3D).

이러한 결과들로부터 기존의 문헌에 보고된 바 있는 혼합비 4:1:2의 식각 조건은 최적의 식각 조건이 아니라는 것을 실험적으로 알 수 있다. 특히 본 연구는 Al과 PSG의 식각 선택비를 이용하여 표면 마이크로머시닝 공정에 금속 공정을 포함시키기 위한 것이므로 식각 선택비 뿐만 아니라 PSG의 식각률도 고려하여야 하며 이러한 관점에서 볼 때에도 기존의 문헌에 보고된 바 있는 혼합비 4:1:2의 경우는 최적의 식각 조건이 아니며 혼합비가 2:1:4인 경우의 식각 선택비 7,700 이상, PSG의 식각률 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 의 조건이 최적의 조건인 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문에서는 표면 마이크로머시닝 공정에 금속 공정이 포함될 수 있도록 BHF 용액과 glycerine의 농도를 변화시키며 Al과 PSG의 식각률 및 식각 선택비를 측정하였다. 측정 결과는 기존의 문헌에 제시된 $\text{NH}_4\text{F}:\text{HF}:\text{glycerine}=4:1:2$ 의 경우가 최적 식각 조건이 아닌 것으로 나타났으며 2:1:2, 2:1:3, 2:1:4, 4:1:3, 6:1:4, 8:1:3 등의 혼합비에서 훨씬 더 큰 식각 선택비를 보였다. 특히 2:1:2, 2:1:3, 2:1:4의 혼합비에서는 PSG의 식각률이 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 이상인 것으로 나타났으며 혼합비 2:1:4의 식각 용액은 식각 선택비가 7,700 이상, PSG의 식각률이 2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 로 측정되어 표면 마이크로머시닝의 표준 공정으로서 이용이 가능하다. 이 조건은 기존 문헌에 제시된 혼합비 4:1:2의 경우에 비해 식각 선택비는 5.8배 이상, PSG의 식각률은 1.5배 이상을 나타내는 결과이며 이러한 조건은 표면 마이크로머시닝 공정에서 Al의 손상 없이 희생층인 PSG를 식각할 수 있는 충분한 조건인 것으로 판단된다.

이와 같이 금속 공정을 표면 마이크로머시닝 공정에 포함시킬 수 있게 됨에 따라 지금까지 배선용 패드로 사용해 오던 다결정 실리콘 대신 금속층을 패드로 사용할 수 있으며 CMOS 공정과 함께 표면 마이크로머시닝 공정을 후 공정으로 이용할 수 있다. 또한 PSG를 희생층으로 하고 Al을 구조물 재료로 하는 Al 구조물의 제작도 가능하여 다양한 구조물 및 소자에 직접 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비 (ISRC 97-E-4207)에 의하여 연구되었음.

5. 참고문헌

- [1] P. T. J. Gennissen and P. J. French, "Sacrificial Oxide Etching Compatible with Aluminum Metallization," *1997 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '97)*, pp. 225-228, 1997.
- [2] J. F. L. Goosen, B. P. van Drieënhuizen, P. J. French and R. F. Wolffenbuttel, "Problem of Sacrificial Etching in the Presence of Aluminium interconnect," *Sensors and Actuators A*, vol. 62, pp. 692-697, 1997.
- [3] J. Bühler, J. Funk, J. G. Korvink, F. P. Steiner, P. M. Sarro and H. Baltes, "Electrostatic Aluminum Micromirrors Using Double-Pass Metallization," *IEEE J. MEMS*, vol. 6, no. 2, pp. 126-135, 1997.
- [4] V. P. Jaecklin, C. Linder, N. F. de Rooji, J. M. Moret and R. Vuilleumier, "Line-addressable Torsional Micromirrors for Light Modulator Arrays," *Sensors and Actuators A*, vol. 41-42, pp. 324-329, 1994.
- [5] J. Gajda, "Techniques in Failure Analysis of MOS Devices," *Annual Proc. Reliability Physics*, vol. 12, pp. 30-37, 1974.

著 者 紹 介

김 성 운 (金 聖 雲)

1975년 10월 30일 생

1998년 아주대학교 제어계측공학과 졸업 (공학사),
1998년-현재 서울대학교 전기공학부 대학원 석사과정 재학중



백 승 준 (白 承 俊)

1975년 4월 20일 생

1999년 서울대학교 전기공학부 졸업 (공학사), 1999년-현재 동 대학원 전기공학부 석사과정 재학 중



김 임 정 (金 林 正)

1976년 5월 22일 생

1999년 서울대학교 전기공학부 졸업 (공학사), 1999년-현재 동 대학원 전기공학부 석사과정 재학 중

이 승 기 (李 承 起)

1963년 5월 15일 생

1986년 서울대학교 전기공학과 졸업 (공학사), 1988년 동 대학원 전기공학과 졸업 (공학석사), 1992년 동 대학원 전기공학과 졸업 (공학박사), 1992-1993년 일본 동북(東北)대학교 기계전자공학과 특별연구원 (JSPS fellow)

1994-1996년 단국대학교 전기공학과 전임강사

1996-현재 단국대학교 전기공학과 조교수



조 동 일 (趙 東 日)

1958년 6월 15일 생

1980년 카네기멜론대 졸업(공학사)

1984년 MIT대 졸업(공학석사)

1987년 MIT대 졸업(공학박사)

1987-1993년 프린스턴대학교 기계항공공학과 조교수 역임

1993-현재 서울대학교 전기공학부 부교수