습식 식각에 의한 실리콘 웨이퍼의 표면 및 전기적 특성변화(1) - 불산 농도에 따른 표면형상 변화 -

김준우 · 강동수 · 이현용 · 이상현* · 고성우* · 노재승[†]
금오공과대학교 신소재시스템공학부, *㈜eCONY

Change of Surface and Electrical Characteristics of Silicon Wafer by Wet Etching(1) - Surface Morphology Changes as a Function of HF Concentration -

Jun-Woo Kim, Dong-Su Kang, Hyun-Yong Lee, Sang-Hyeon Lee*,
Seong-Woo Ko* and Jae-Seung Roh[†]

Kumoh National Institute of Technology, Gumi-Si, Gyeongbuk 730-701, Korea
*eCONY, 170-4 Simi-Dong Gumi-Si Gyeongbuk 730-340, Korea

(2013년 3월 19일 접수: 2013년 6월 11일 최종수정: 2013년 6월 11일 채택)

Abstract The electrical properties and surface morphology changes of a silicon wafer as a function of the HF concentration as the wafer is etched were studied. The HF concentrations were 28, 30, 32, 34, and 36 wt%. The surface morphology changes of the silicon wafer were measured by an SEM (80° tilted at $\times 200$) and the resistivity was measured by assessing the surface resistance using a four-point probe method. The etching rate increased as the HF concentration increased. The maximum etching rate 27.31 $\mu\text{m}/\text{min}$ was achieved at an HF concentration of 36 wt%. A concave wave formed on the wafer after the wet etching process. The size of the wave was largest and the resistivity reached 7.54 $\text{ohm}\cdot\text{cm}$ at an 30 wt% of HF concentration. At an HF concentration of 30 wt%, therefore, a silicon wafer should have good joining strength with a metal backing as well as good electrical properties.

Key words Si-wafer, etching, surface morphology.

1. 서 론

전자산업의 소형화와 경량화 추세에 맞추어 집적 칩이나 패키지를 적층하는 삼차원 집적화 기술 개발이 차세대 핵심기술로 중요 시 되고 있다. 모바일이나 테블릿 PC 시장에서는 칩의 소형화와 더불어 경량화 제품들이 요구되고 있으며, 더불어 재현성, 신뢰성 및 양산성을 요구한다.^{1,2)}

실리콘 웨이퍼의 평면 연마 기술에는 wet etching, chemical mechanical polishing(CMP), mechanical grinding, dry chemical etching 등이 있으며, CMP는 일반적인 기

술로 가장 보편화되어 있다. CMP 기술은 연마 공정 시 한 번에 처리할 수 있는 실리콘 웨이퍼의 수에 제한이 있어 생산성이 낮고 웨이퍼의 두께가 얇아질수록 파손 문제와 핸들링의 어려움이 있다.^{3,4)}

식각 메카니즘은 질산과 실리콘이 반응하여 1차적으로 실리콘옥사이드가 생성된다. 그 다음 2차 반응인 불산과 실리콘옥사이드의 분해반응이 시작 되고 1, 2차 반응이 반복된다. 보통 1, 2차 반응 속도를 조절하면 실리콘 웨이퍼의 표면형상을 제어 할 수 있다. 표면 형상에 미치는 변수에는 pH, 식각속도, 식각 온도 그리고 식각용액의 농도가 있다. 이 중 식각용액의 농도는 표면형상과

[†]Corresponding author

E-Mail : jsroh@kumoh.ac.kr (J. S. Roh, Kumoh Nat'l Inst. Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

반응속도에 가장 큰 영향을 미친다.⁵⁻⁷⁾

식각용액의 조성은 불산-질산-초산, 불산-질산 조합을 사용한다. 이 조합에 따른 실리콘 웨이퍼 표면형상은 이미 연구되어 발표된 바 있다. Schwartz는 각 조성에 따라 식각형상이 다르게 나타나며, 표면형상은 식각용액의 조성으로 조절 할 수 있다고 보고하였다.⁸⁻¹⁰⁾

Schwartz는 표면 형상은 크게 4가지 형태로 분류하였는데, 특히 웨이퍼 식각 시 불산-질산을 사용한 경우 불산의 농도가 높으면 웨이퍼의 표면은 wave 형상으로 식각된다고 하였다.^{5,8,10)} 한편 불산 농도가 일정 이상 증가하면 반응활성화도가 증가하여 결정방향과 무관하게 식각되고, 이 때 실리콘 웨이퍼의 표면에는 폴리싱 효과가 발생되고 표면형상에 미치는 불산의 영향은 줄어든다.¹¹⁻¹³⁾

실리콘 웨이퍼는 식각 후 나타나는 wave의 크기와 정도에 따라 back metal과의 접합력, 여러 공정 중에 웨이퍼를 보호하기 위해 사용되는 테이프와의 접착력 등의 차이가 발생한다. 보호 테이프는 사용 후 반드시 제거 되어야 하지만 너무 높은 접착력을 가지면 테이프 제거 시 웨이퍼의 파손이나 핸들링에 문제가 발생 된다.¹⁴⁾ Back metal과의 접합력은 추후 웨이퍼의 전기적 특성에 큰 영향을 미치게 된다. Back metal과 접합력에 미치는 실리콘 웨이퍼의 표면형상에 대해 연구한 문헌들은 찾아보기가 힘들다. 따라서 이 논문은 실리콘 웨이퍼 식각 시 불산의 농도가 웨이퍼의 표면형상에 미치는 영향을 연구하였으며, 표면형상에 따른 back metal과의 접합력 향상 가능성에 대해서 논의하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 원료 실리콘 웨이퍼 및 식각

본 연구에 사용된 실리콘 웨이퍼는 Czochralski 방법으로 성장시킨 웨이퍼로써 결정방향이 (111)이고, Boron이 도핑된 P-type이다. 웨이퍼의 두께는 $600 \pm 15 \mu\text{m}$ 이고, $1 \sim 10 \text{ ohm/cm}^2$ 의 비저항 값을 가지고 있다. 식각용액은 불산, 질산, 아세트산이며, 각각의 농도는 55, 60 및 99.85 wt%였다.

실리콘 웨이퍼를 한쪽 면만을 식각 시키기 위하여 웨이퍼 전면을 내산성 테이프를 붙여 식각용액과 웨이퍼의 접촉을 차단하였다. 식각용액의 제조는 다음과 같다. 질산과 초산을 8 wt.%로 고정하고, 불산을 28, 30, 32, 34 그리고 36 wt.%로 변화시켰으며, 나머지 양을 초순수로 하였다. 각각의 샘플명은 불산 농도에 맞추어 HF28, HF30, HF32, HF34, HF36로 하였다.

식각용액을 제조한 후 실리콘 웨이퍼를 식각용액에 디핑하여 식각하였다. 이 때 식각시간은 10분, 식각온도는 40°C 로 유지하였다. 식각 전·후에 $18 \text{ M}\Omega$ 의 초순수로 웨

이퍼를 세정하였으며 건조는 에어건을 이용하였다.

2.2 SEM 관찰

실리콘 웨이퍼의 식각 후 표면과 단면의 형상은 JEOL사의 FE-SEM(JSM-6500F)를 이용하여 관찰하였다. 웨이퍼의 wave 크기를 고려하여 관찰 배율은 $\times 200$ 배로 하였다. 두께 변화를 관찰하기 위하여 $\times 50$ 배에서 단면을 관찰하였다. 두께변화로부터 식각속도를 구하여 Table 1에 표기하였다.

Wave 관찰은 표면으로부터 80° 기울여서 $\times 200$ 배로 관찰하였다. 200 배로 관찰한 이미지로부터 wave의 형태변화를 관찰할 수 있었고, wave의 크기를 정량화를 위해 80° 기울여 $\times 500$ 배로 관찰하였다.

2.3 Resistivity 측정

실리콘 웨이퍼 비저항 측정은 표면저항측정기(CMT-SR100N, 창민테크)를 이용하였다. 본 연구에서 4-포인트 프로브 측정은 양끝 프로브에서 전압인가를 시켜 가운데 2개의 프로브에서 측정하는 방법인 싱글 배열로 하였다. 또한 각 웨이퍼마다 다른 전류가 인가되면 측정 값 사이에 오차가 발생할 수 있기 때문에 전류인가는 100

Table 1. Summary of samples and etching conditions.

Etching conditions		Samples				
		HF28	HF30	HF32	HF34	HF36
	HF	28	30	32	34	36
Etchant (wt.%)	HNO ₃			8		
	CH ₃ COOH			8		
	H ₂ O	56	54	52	50	48
Etching time (min)				10		
Tem-perature (°C)	start			40		
	finish	42	46	57	60	60
Etching rate ($\mu\text{m/min}$)		4.81	10.69	21.18	25.94	27.31

Table 2. Resistivity data of samples.

Number of measurement	Resistivities					
	Bare	HF28	HF30	HF32	HF34	HF36
1	7.24	7.61	8.08	7.58	9.76	9.43
2	7.21	7.86	7.50	7.69	9.57	11.95
3	7.43	8.28	7.32	8.13	10.10	14.29
4	7.59	8.03	8.37	5.13	9.35	14.25
5	7.64	8.01	7.47	8.08	10.93	14.64
6	6.85	8.04	7.39	7.40	10.05	13.96
7	7.00	8.08	7.44	7.47	10.41	13.88
8	7.05	6.53	7.38	8.02	10.82	14.25
Mean	7.25	7.94	7.53	7.71	10.14	13.76

Fig. 1. Flow chart for experiment.

mA로 하여 전압강하를 측정하였다. 얻어진 저항 값으로부터 시료의 면적 보정계수를 적용하여 면저항을 계산하였으며, 두께를 곱하여 비저항을 계산하였다.¹⁵⁾ 비저항 값은 각 샘플 당 8회를 측정한 후 최대, 최소값을 제외하고 얻은 평균값을 이용하여 Table 2에 정리하였다. Fig. 1에 본 연구에서 실행한 실험순서를 요약하였다.

Fig. 3. Thickness change by etching conditions.

3. 결과 및 고찰

3.1 두께 변화

Fig. 2는 식각 전·후의 웨이퍼 단면을 관찰한 SEM 사진이다. 단면 이미지로부터 웨이퍼의 두께를 측정하였다. 웨이퍼의 두께 변화는 불산 농도가 증가함에 따라 615.63에서 567.50, 508.77, 397.50, 356.27 그리고 342.50 μm로 감소하였다. 두께 변화를 도표화하여 Fig. 3에 나타냈고, HF32 및 HF34에서 급격한 두께 변화가 있다는 것을 알 수 있다.

또한 Table 1에 각 샘플 당 식각 후의 온도변화와 식각속도를 정리하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 HF28~HF36의 식각 후 온도는 42, 46, 57, 60 그리고 60 °C로 증가하였으며, 식각속도는 4.81, 10.69, 21.81, 25.94, 그리고 27.31 μm/min으로 증가하였다.

Fig. 2. Cross-sectional images by using SEM (× 50). a) Bare wafer, b) HF28, c) HF30, d) HF32, e) HF34, and f) HF36.

실리콘옥사이드 분해는 불산에 의해 일어나며, 이 반응은 발열반응이다.⁵⁾ 따라서 Fig. 1에서 불산의 농도가 증가함에 따라 온도가 증가한 이유는 2차 반응인 실리콘옥사이드 분해속도가 증가하기 때문이다. 식각된 모든 샘플은 질산의 양이 동일하기 때문에 실리콘옥사이드의 생성속도는 같다고 할 수 있다. 또한 불산의 양이 증가할수록 분해속도는 증가하게 된다. 특히 HF32에서 식각속도가 급격히 증가하는 이유는 생성속도와 분해속도가 평형을 이루어진 것으로 설명이 가능하다. HF36에서 식각속도가 다시 감소하는 이유는 실리콘옥사이드의 생성속도가 일정하기 때문으로 설명할 수 있다.

3.2 Wave 관찰 및 정량화

Fig. 4는 식각 전·후의 웨이퍼 표면을 관찰한 SEM 사진이다. 식각된 웨이퍼의 표면에는 분명한 변화가 있으며, 그레인 크기 변화처럼 관찰되는 것을 확인하였다. HF30 및 H32의 그레인이 가장 컸으며, HF34 및 HF36의 그레인은 다시 감소하였다.

Fig. 4에서 그레인 변화는 관찰할 수 있었으나 wave 관찰은 불가능하였고, 단면 SEM 관찰로부터 wave의 형상 및 사이즈 변화를 관찰하고자 하였으나 불가능하였다. 따라서 wave의 정보는 80° 기울여서 500배로 관찰하여 분석하였다.

Figs. 5,6는 식각 전·후의 웨이퍼 표면을 80° 기울여서

Fig. 4. Etched surface images by using SEM ($\times 200$). a) Bare wafer, b) HF28, c) HF30, d) HF32, e) HF34, and f) HF36.

Fig. 5. 80° tilted surface images by using SEM ($\times 200$). a) Bare wafer, b) HF28, c) HF30, d) HF32, e) HF34, and f) HF36.

Fig. 6. 80° tilted surface images by using SEM (×500). a) Bare wafer, b) HF28, c) HF30, d) HF32, e) HF34, and f) HF36.

Fig. 7. Change of width and depth as a function of etching condition from SEM images.

각각 200, 500배로 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 식각된 시편의 표면에서 wave를 관찰할 수 있었다. Wave는 HF 30에서 가장 크게 형성되어 있음이 관찰되어 Fig. 4의 표면에서 관찰된 그레인 웨이브 형태를 띠고 있음을 알 수 있었다. HF 36은 표면 관찰에서 그레인 크기가 감소하는 것을 관찰하였는데, wave 크기 또한 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 불산의 농도가 증가하면 불산의 활성화 에너지가 증가하여 2차 반응속도가 증가한다. 이 현상은 Schwartz 등이 보고한 wave 형상과 흡사하다. 이렇게 wave가 반복으로 형성되면 back metal과의 접합력이 우수할 것으로 판단되지만 이와 관련된 보고는 찾아 볼 수 없다.

식각된 웨이퍼와 back metal과의 접합력을 논의하기 위하여 wave의 크기를 정량화 할 필요가 있다. Wave의 정

Fig. 8. Schematic models for etched surface morphology from SEM images. a) HF28, b) HF30, c) HF32, d) HF34, and e) HF36.

량화 방법은 wave의 폭과 깊이로 나타내었다. 한 개의 SEM 이미지에서 총 15개의 wave를 선정하여 wave의 뾰족한 부분의 사이 값은 폭으로, 뾰족한 부분 사이의 중앙부와 이미지에서 확인 가능한 수직방향으로의 최대 깊이를 측정하였다. 이 방법은 다소의 오차를 품고 있지만 back metal과의 접합력을 예측하기 위한 샘플간의 상대적 비교는 가능하다고 판단된다.

Fig. 7은 불산 농도에 따른 wave의 크기를 정량화한 그래프이다. HF30일 때 가장 wave가 크게 측정되었고, 이후 불산의 농도가 증가할수록 wave의 크기는 줄어들고 있다. 또한 정량화한 데이터를 모식화하여 Fig. 8에 나

Fig. 9. Resistivity of samples.

타내었다. Fig. 9에서 식각 전·후 웨이퍼의 식각면에서 측정된 비저항값을 나타내었다. 식각된 웨이퍼 가운데 HF30이 가장 낮은 비저항 값을 보였고, HF30이 후 불산의 농도가 증가할수록 비저항은 증가하였다. 따라서 back metal과의 접합력은 wave의 크기가 가장 크고 비저항이 가장 낮은 HF30이 우수할 것으로 판단된다.

3.3 Resistivity(비저항) 측정 결과

Fig. 9는 식각 전·후 웨이퍼의 식각면에서 측정된 비저항 값을 나타내었다. 각 샘플의 비저항 측정 결과 HF28, HF30 그리고 HF32가 7.25, 7.94 그리고 7.53 ohm·cm으로 비슷한 수치를 나타냈으며, HF34 및 HF36는 10.14 및 13.76 ohm·cm로 점점 비저항이 증가하였다. HF 30에서 7.54 ohm·cm으로 비저항이 가장 낮게 측정되었으며, 표면 형상 관찰에서도 wave가 가장 크게 측정되었다. 일반적으로, 식각된 웨이퍼의 표면을 탐침법으로 측정된 비저항 값과 주사전자현미경(약 수백 배)으로 관찰한 웨이브의 크기는 비례한다. 그러나 본 연구에서 비저항과 웨이브의 크기는 반비례 하는 것을 확인하였다. 만약 주사전자현미경으로 측정된, 큰 웨이브를 나타낸 HF30 및 HF32 시편의 웨이브 표면에 매우 미세한 웨이브(sub wave)가 존재한다면, 시편의 비저항이 작아지는 것을 설명할 수 있다. 앞으로의 연구에서 미세한 웨이브의 존재 및 비저항과의 역할에 대하여 검토할 예정이다.

이렇게 HF30은 wave도 크고, 비저항도 가장 낮기 때문에 전기적 특성 및 back metal과의 접합력 또한 우수하여 웨이퍼 슬립화에 가장 적합한 공정으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 식각 시 불산의 농도가 웨이퍼의 표면형상에 미치는 영향을 연구하였으며, 표면

형상에 따른 back metal과의 접합력 향상 가능성에 대해서 논의하고자 하였다. 또한 표면형상이 전기적 특성 변화에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

1) 불산의 농도 증가할수록 식각속도와 두께 변화는 증가하며, HF32 및 HF34에서 가장 큰 두께 감소와 식각속도 증가를 보였다.

2) 표면형상 관찰결과 HF30에서 가장 큰 wave를 가지며, 이후 불산 농도가 증가함에 따라 다시 감소하는 것을 확인하였다.

3) 비저항 측정결과 불산 농도가 30 wt.%에서 7.54 ohm·cm로 가장 낮게 측정되었다. 따라서 불산 농도가 30 %인 HF30이 back metal과 접합력이 좋고, 전기적 특성도 우수 할 것으로 예측된다.

감사의 글

본 논문은 2012년 한국연구재단 지역인력양성사업의 일환으로 수행된 연구임을 밝히며 이에 감사드립니다.

References

1. K. E. Petersen, IEEE. **70**(5), 239-248 (1988).
2. S. Middelhoek and A. C. Hoogerwerf, Smart sensors: when and where? Sensor and Actuators, **8**, 39-48 (1985).
3. H. K. Tenshoff, M. Hartmann, M. Klein, p. 168-171, M. Manfrad, H. Kunzmann, Aachen, Germany (1994).
4. H. Lundt, A. Huber, P. O. Hahn, 7th ed., p. 218-224, H. R. Huff, W. bergholz, K. Sumino, Processing of the 7th International Symposium on silicon Materials Science and Technology. Germany (1994).
5. B Schwartz and H Robbins, J. Electrochem. Soc., **123**(12), 1903-1909 (1976).
6. D. Martin Knotter, J Am Chem Soc., **122**, 4345-4351 (2000).
7. Minbok Jun and Sam K. Jo. J. Phys. Chem. **155**, 23463-23469 (2011).
8. B Schwartz and H Robbins, J. Electrochem. Soc., **106**(6), 505-508 (1959).
9. B Schwartz and H Robbins, J. Electrochem. Soc., **107**(2), 108-111 (1960).
10. B Schwartz and H Robbins, J. Electrochem. Soc., **108**(4), 365-372 (1961).
11. C. Chartier, S. Bastide and C. Levy-Clement, Electrochimica Acta, **53**, 5509-5516 (2008).
12. H. Dennis, 2nd., p. 554-560, Karen A., Werner Kern, William Andrew, Norwich NY USA (2008).
13. Wet-Chemical Etching of Silicon, Microchemicals GmbH Home Page. www.microchemicals.eu/technical_information.
14. E. J. Jang, S. M. Hyun, D. G. Choi, Y. B. Park and H. J. Lee (in Korean) KSME, **7**, 51-55 (2007).
15. J. H. Kang, K. M. Yu, K. W. Koo and S. O. Han (in Korean) KIEE. **60**(7), (2011).