

Lecture 12

Microfabrication

– Pattern Transfer (V)

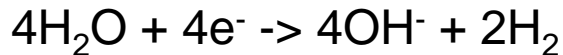
- Wet Etching
 - Anisotropic Wet Etching of (100) Silicon Wafer
 - Alkali Hydroxide Etchants
 - KOH
 - Ammonium Hydroxide
 - Tetramethyl Ammonium Hydroxide(TMAH)
 - Selectivity
 - Selectivity for Al
 - Hydrogen Bubble
 - Ethylene Diamine Pyrochatechol (EDP)
 - Hydrazine
 - Amine Gallates

Alkali Hydroxide Etchants

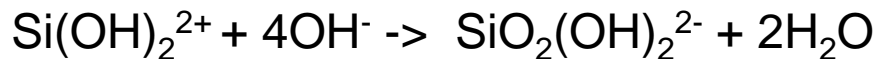
- Hydroxides of alkali metals (KOH, NaOH, CeOH, RbOH, etc.) : crystal-orientation-dependent etchants of silicon.
- 반응식에 대해서는 아직 논란이 있음.

Silicon(s) + Water + Hydroxide Ions -> Silicates + Hydrogen.

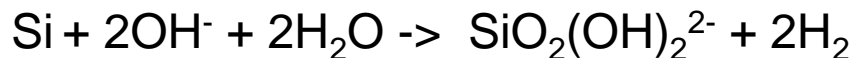
- 표면의 실리콘 원자가 hydroxyl 이온과 반응하고, 실리콘은 산화하며 네 개의 전자가 실리콘 원자로부터 conduction band에 주입된다.



- 실리콘 화합물 $\text{Si}(\text{OH})_2^{2+}$ 는 다시 hydroxyl 이온과 반응하여 용해성 실리콘 화합물과 물을 만든다.



- 전체반응



KOH

- *Seidel*: 72°C, 15 wt % KOH에서 최대 식각율, 55 $\mu\text{m}/\text{h}$.

(KOH 입자는 물이 제거된 상태이나, 공기와 접하면 빠르게 H_2O 를 흡수한다).

- 농도가 증가하면, 물 농도의 4승에 비례하여 식각율이 감소한다. 왜냐하면, 반응에 따라 물이 소모되므로.

- 20 wt % 이하에서는 표면이 거칠고 녹지 않는 침전물이 생긴다.

- 대개 40 wt % 용액을 사용한다.

Formulation	Temp °C	Etch Rate ($\mu\text{m}/\text{min}$)	(100)/(111) Etch Ratio	Masking Films (etch rate)
KOH (44 g) Water, Isopropanol (100 ml)	85	1.4	400:1	SiO_2 (1.4 nm/min) Si_3N_4 (negligible)
KOH (50 g) Water, Isopropanol (100 ml)	50	1.0	400:1	approx. as above
KOH (10 g) Water (100 ml)	65	0.25 to 1.0	-	SiO_2 (0.7 nm/min) Si_3N_4 (negligible)

Table of example alkali hydroxide etchant formulations. Note that isopropyl alcohol can be added as a diluent to increase selectivity, as discussed below. After Petersen (1982). (continued)

KOH

- Metal-oxide-semiconductor (MOS) 트랜지스터를 제작하는 데에 치명적인 해를 주는 alkali 이온(특히, Na^+)을 포함하지 않는 ammonium hydroxide (NH_4OH) 또는 “quaternary ammonium” compounds를 사용하기도 한다.
- *Seidel*: $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이상의 doping 농도에서는 식각율이 급격히 감소.
- 감소하는 이유는 doping이 많이 된 영역에서는 실리콘 표면에서의 공간 전하 영역층의 폭이 급격히 줄어들어서, 산화반응에 의해 생성되는 전자가 표면에 고정되기 보다는 재결합이 신속히 이루어진다. 이렇게 가용한 전자가 감소하면 식각 반응에 절대적으로 필요한 OH^- 이온을 만드는 물이 환원되는 것을 어렵게 만든다.
- *Price*: Isopropyl alcohol (IPA)를 충분히 첨가하면 (111)과 (100)면의 선택 비를 높인다. IPA가 없는 40 wt.% KOH는 선택비가 8 이었는데, IPA로 포화 시켰을 경우 34가 되었다.
- 식각된 (111)면이 매우 깨끗하다(“mirror-like”). EDP나 TMAH 액으로는 얻기 힘들다.

Ammonium Hydroxide

- NH_4OH (ammonium hydroxide) : CMOS integrated circuits에 손상을 안줌.
- **Kern** : NH_4OH (9.7% in H_2O)로 (110) Silicon의 식각율 $0.11 \mu\text{m}/\text{min}$ ($6.6 \mu\text{m}/\text{h}$) at $85\sim 92^\circ\text{C}$ 을 얻음.
- **Schnakenberg** : 1~18 wt% NH_4OH at 75°C 로 실험.
(100) 최대 식각율 : $30 \mu\text{m}/\text{h}$ 이나 hillock이 많이 생기고 표면이 거침.
3.7 wt% at 75°C 식각 액으로 stirring하는 식각에서 최적의 결과를 얻음. 이런 실험 조건에서 $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 의 doping시 식각 선택 비는 8,000을 얻었다.
- Ammonia-based etchant는 잘 쓰이지 않음.
Slow etch rate, hillock formation, rapid evaporative losses of ammonia gas(noxious) when heated.
- TMAH가 대용으로 사용됨.

Tetramethyl Ammonium Hydroxide (TMAH)

- **Tetramethyl ammonium hydroxide** (TMAH, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$)

(1) EDP보다 안전

(2) 첨가제로 Al 식각이 안되게 할 수 있음.

(3) $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이상의 boron-doping에 대해서 식각이 느려짐.

(4) 비교적 값이 싼.

- Alkali hydroxides를 쓰지 못하는 경우, EDP보다는 TMAH를 선호하는 경향.

- 단점

(1) Surface morphology가 거침.

(2) (100):(111)의 선택비가 alkali hydroxides보다 나쁨.

10~40 wt% at 90 °C에서 10~35 정도. 식각율은 $0.5\sim 1.5 \mu\text{m}/\text{min}$.

- 일반적으로, 농도가 높아지면 식각율과 면 거칠기가 감소.

- **Tabata** : 5 wt%에서 면이 상당히 거침(H_2 기포가 면에 오래 붙어 있음).

20 wt%에서 고운 면을 얻음.

표면 거칠기와 식각시 Al 손상을 trade off하면 10 wt%가 적당.

Selectivities

- Selectivity for boron etch-stops

- Steinsland: 22 wt% at 90 °C TMAH에서 10^{20}cm^{-3} boron doping시 식각율이 1/10로 감소.

25wt% at 80 °C TMAH에서 $2 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ boron doping시 식각율이 1/40로 감소.

- Merlos : IPA(isopropyl alcohol)를 첨가하면 etch-stop selectivity를 올릴 수 있음.

- Selectivity for silicon oxide films

- 식각율 : 0.05 ~0.25 nm/min. Silicon nitride도 같은 정도의 식각율.

- Schnakenberg, Ristic의 데이터를 표로 정리 (다음 쪽).

(1) TMAH는 4 wt%에서는 거의 사용 안함.

(2) 공정에 따라 실제 조성이 다르므로 plasma-deposited film의 식각율을 비교하기는 매우 어렵다.

Selectivity of TMAH

Selectivity of TMAH Etchants for Various Dielectrics versus (100) Silicon			
Dielectric	Selectivity 4 wt% TMAH, 80 °C	Selectivity(Si-doped, 13.5g/l) 4 wt% TMAH, 80 °C	Selectivity 20 wt% TMAH, 95 °C
Thermal Silicon Dioxide	5.3×10^3	34.7×10^3	5.2×10^3
Low-Temperature Oxide(LTO)	1.3×10^3	4.2×10^3	2.8×10^3 (360 °C LTO) 3.4×10^3 (360 °C LTO)
PECVD Oxide	1.4×10^3	4.3×10^3	No value given
LPCVD Silicon Nitride	24.4×10^3	49.3×10^3	38×10^3
PECVD Silicon Nitride	9.2×10^3	18.5×10^3	3.6×10^3
Source	Schnakenberg, et al. (1991)	Schnakenberg, et al. (1991)	Ristic, et al. (1994)

Table comparing published selectivities of TMAH etchants for common dielectrics.

Selectivity for Al

- 실리콘은 TMAH용액에 녹고, 이에 따라 pH가 낮아져서 Al 배선의 식각 선택비를 높여주고 (표면 거칠기는 증가), (100) 식각율을 낮춘다.
- **Reay** : 최소 Al etching 특성
 - 250ml TMAH(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, 25 wt%), 375ml deionized(DI) water, and 22g silicon (dissolved in solution).
- pH가 낮아질 때 Al이 덜 식각되는 mechanism은 Al의 화학적 passivation과 관련있다.
- 보통 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 생성되고 Al을 보호한다. 그러나, 이것은 강산이나 강염기에서는 녹는다(이것은 공기 중에서 생성되나 HF로 제거된다).
- Silicon doping된 TMAH용액은 OH-를 소모하므로 pH가 낮아지며, 표면에 덜 녹는 성질의 aluminosilicate가 생성된다.

(continued)

Selectivity for Al

- **Tabata** : Silicon을 doping하는 대신에 산($(\text{NH}_4)_2\text{CO}$ 또는 $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$)를 넣어서 pH를 낮추었다.
 - 22wt% TMAH에서 pH를 13에서 12로 낮추면, Al 식각율은 $1 \mu\text{m}/\text{min}$ 에서 $1 \text{ nm}/\text{min}$ 으로 1000배 감소한다.
 - 10 wt% TMAH에서 pH를 12.5에서 11.5로 낮추면 역시 3자리 감소한다.
 - 보고된 hillock크기는 $5 \mu\text{m}$ 정도이고 식각율은 $0.7 \mu\text{m}/\text{min}$ 보다는 빠르다.
 - TMAH에서 Al을 보호하는 mechanism은 pH를 낮추는 것에 의한 것이지만 silicon이 용해되어서 형성하는 polysilicic acid와는 관련 없음을 알 수 있다.
- **Hoffamn** : pH를 낮추기 위해서 polysilicic acid를 TMAH 용액에 직접 넣었다.
 - 16g의 silicic acid를 넣은 25 wt% TMAH 80ml에 DI water를 넣어서 250ml를 만들었다.
 - 70°C 에서 $35\sim 70 \text{ nm}/\text{min}$ 의 식각율을 보였고, 등방성 식각이 이루어졌으며, Al은 거의 식각되지 않았다.

Hydrogen Bubble

- 식각시 수소가 발생하며, 이 기포가 “micromasking” 역할을 해서 식각면에 hillock을 만들게 된다. Hillock이 많아지면 (100) 식각율이 대단히 떨어진다.
- Oxidizer를 사용해서 수소 bubble이 생기면 그 즉시 제거하는 것이 바람직.
- **Klaassen** : TMAH에 peroxydisulfate oxidizer를 사용.
 - hillock 생성은 억제, Silicon 또는 Silicic acid를 첨가해서 AI 식각 보호 특성은 유지.
 - peroxydisulfates를 추가하면 식각율이 25% 증가하는데, 아마도 수소 masking 영향이 없어지기 때문이라고 생각됨.
 - 최적조건
16 g/l 녹인 silicon을 넣은 5 wt% TMA용액에 5 g/l ammonium peroxydisulfate ((NH₄)₂S₂O₈)을 넣었을 때(온도 80 °C), 식각율이 0.8 μm/min이고 시간이 갈수록 pH가 떨어지므로 6~8시간 정도 버팀.

Ethylene Diamine Pyrochatechol (EDP)

- EDP (또는 EPW, ethylene diamine pyrochatechol water) : 전부터 사용되어 왔고 위험하며 이방성이며, doping 정도에 따라 선택 비가 커진다.
- (100) : (111) 선택비는 Alkali hydroxide 식각액보다 훨씬 낮은 35 정도이다. 그러나, heavy p-type doping시의 선택 비는 매우 크다.
- **Reisman** : 1 / ethylene diamine, 160 g pyrochatechol, 6 g pyrazine, 133ml water.

Formulation	Temp °C	Etch Rate μm/min	(100)/(111) Etch Rate	Masking Films (etch rate)
Ethylene diamine (750 ml) Pyrochatechol (120 g) Water (100 ml)	115	0.75	35:1	SiO ₂ (0.2 nm/min) Si ₂ N ₄ (0.1 nm/min) Au, Cr, Ag, Cu, Ta (negligible)
Ethylene diamine (750 ml) Pyrochatechol (120 g) Water (240 ml)	115	1.25	35:1	As above

Table of EDP formulations, showing etch rates for silicon, (100)/(111) etch rate ratios, and etch rates of masking films. After Petersen (1982).

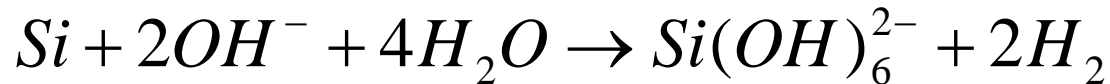
EDP Etching

- The basic chemistry of EDP etching.

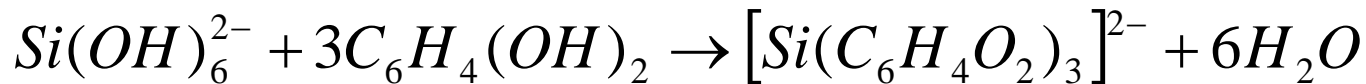
Ionization of Ethylenediamine



Oxidation-Reduction (oxidation of silicon)



Chelation of Hydrous Silica



- Chelation : Chelate compound.

- Chelate 環을 갖는 compound

Chelate 環이라는 것은 1개의 분자 또는 이온을 갖는 두개이상의 配位 원자가 금속원자(이온)을 집게로 잡듯이 配位해서 생긴 環 구조를 말한다.

Chelate는 그리스어로 게의 집게를 의미한다.

(continued)

EDP Etching

- Heavy ($>7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$) boron doping : etch rate는 1/50로 감소.
(111) : (100) 식각율 비는 35를 유지.
- EDP 식각액 사용시 Mask로는 SiO_2 , Si_3N_4 , Au, Cr, Ag, Cu, Ta 등이 사용됨.
- EDP 식각액은 Al을 빨리 녹인다.
- 가장 낮은 Al 식각율이 400:1 (Al:(100)Si)이다.
- **Moser** : 식각율-14 $\mu\text{m/h}$ at 70 °C, 20 $\mu\text{m/h}$ at 80 °C, 30 $\mu\text{m/h}$ at 90 °C, 36 $\mu\text{m/h}$ at 97 °C.
 - Post-EDP etch protocol
20s rinse in DI water, 120s dip in 5% ascorbic acid solution (vitamin C),
120s rinse in DI water, 60s dip in hexane (C_6H_{14}).
건조시 free standing structure가 바닥에 붙는 것을 방지.
- EDP 식각액은 매우 부식성이 강하고 발암성이어서 reflux condenser를 사용해야 한다. 대부분의 IC 제작 공정 청정실에서는 사용하지 못한다.

Hydrazine

- Hydrazine (N_2H_4)/water mixtures : anisotropic silicon etchants.
- 100 ml hydrazine (N_2H_4) in 100 ml water (and/or isopropanol) at 100 °C :
etch rate 2 $\mu\text{m}/\text{min}$, no doping dependence, masked with silicon dioxide or aluminum.
- **Mehregany** : 50:50 hydrazine/water mixture
heavily antimony doped wafer at 70 ~ 120 °C : 0.8 ~ 2 $\mu\text{m}/\text{min}$.
moderately doped samples at 70 ~ 120 °C : 1.5 ~ 3.3 $\mu\text{m}/\text{min}$.
(100) : (111) 식각 선택 비는 KOH나 EDP보다는 낮다.
118 °C에서 silicon dioxide는 10 nm/h로 식각되었고, silicon nitride, Ag, Au, Ti, Ta 등의 식각율은 측정되지 않았다.
- Al, Cu, Zn, organic polymer는 hydrazine에 빨리 녹는다.
- Hydrazine : highly corrosive, potentially explosive, requires the use of a reflux reactor, suspect carcinogen.

Amine Gallates

- Amine gallates : a mixture of ethanolamine (high boiling point solvent), gallic acid, water, pyrazine, hydrogen peroxide, surfactant.
- High etch rate up to 140 $\mu\text{m}/\text{h}$ on (100) Si.
- Stop at high boron concentrations ($>3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, EDP보다 낮음).
- Etching과 mask는 EDP와 비슷하나 EDP보다는 안전.
- Peroxide와 pyrazine을 더하면 식각율은 올라가나 표면 거칠기가 나빠짐.
- Linde and Austin : 100 g gallic acid, 305 ml ethanolamine, 140 ml water, 1.3g pyrazine, 0.26 ml of 10% FC-129TM surfactant (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)
- At 118 $^{\circ}\text{C}$, 식각율은 1.7 $\mu\text{m}/\text{min}$, 선택 비 ((100) : (111))은 50~100정도이다).
- 10^{20} cm^{-3} 이상의 boron doping시 식각율이 1/10으로 감소한다.
- Mask로는 silicon dioxide, silicon nitride, Au, Cr, Ag, Cu, Ta 등의 금속이 쓰인다.