연 구 논 문

Spin-on Glass를 이용한 실리콘과 유리의 저온 접합 공정

이 재 학* · 유 중 돈*

*한국과학기술원 기계공학과

Low Temperature Bonding Process of Silicon and Glass using Spin-on Glass

Jae-Hak Lee* and Choong-Don Yoo*

*Dept. of Mech. Eng, KAIST, Daejon, 305-701 Korea

Abstract

Low temperature bonding of the silicon and glass using the Spin-on Glass (SOG) has been conducted experimentally to figure out the effects of the SOG solution composition and process variables on bond strength using the Design of Experiment method. In order to achieve the high quality bond interface without crack, sufficient reaction time of the optimal SOG solution composition is needed along with proper pressure and annealing temperature. The shear strength under the optimal SOG solution composition and process condition was higher than that of conventional anodic bonding and similar to that of wafer direct bonding.

* Corresponding author : plle3angel@kaist.ac.kr (Received August 15, 2 2005)

Key Words : Spin on-Glass, Design of experiment method, Direct wafer bonding, Low temperature bonding, Si and glass bonding

1. 서 론

실리콘과 유리를 직접 접합하기 위해 양극 접합(anodic bonding)과 웨이퍼 직접 접합(direct wafer bonding) 방법이 주로 사용되고 있지만, 접합 시 깨끗하고 평편한 표면 상태와 높은 온도가 요구되고, 이종 재료 접합 시 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 열응력이 크다. 저온에서 동종 또는 이종재료를 접합하기 위해 접착제(adhesive)를 사용할 수 있지만, 접합부가 고온 안정성이 낮고 완전 밀봉(hermetic sealing)이 어려운 단점이 있다.

SOG(Spin on Glass)를 이용한 접합 방법은 저온에서 솔-젤 반응(Sol-Gel process)를 이용하는 방법으로 가수분해와 물응축반응에 의해 다음과 같이 실록산 결합(siloxane bond= Si-O-Si)을 형성한다[1,2].

$$nSi(OR)_4 + 2nH_2O \Leftrightarrow nSiO_2 + 4nROH$$

여기서 R은 알킬기(C_nH_{2n+1})을 나타낸다. SOG를 이용한 접합은 저온에서 솔-젤 반응을 이용하므로 400℃ 이하의 낮은 온도에서 접합할 수 있는 장점이 있으며, SOG를 중간층으로 갖기 때문에 표면의 청결도에 의한 영향이 적다. 또한 중간층이 응력완화층 역할을 하므로 이종재료 접합 시 두 기판의 열팽창계수 차이에 의한 열응력의 발생이 적고, 접합부가 매우 치밀한 실리카로 이루어지므로 고온 안정성과 완전 밀봉도 가능하다. 따라서 SOG를 이용한 접합방법은 3차원 MEMS 구조물, 마이크로 센서, 마이크로 채널, SOI (silicon on insulator) 웨이퍼 및 디스플레이 제작 공정과 같은 다양한 분야에 적용 가능하다.

Lin[3]은 siloxane SOG를 이용해 400℃에서 GaAs-GaAs를 접합하고, 압력에 따른 접합층의 두께를 측정하여 압력과 접합 강도와의 관계를 개략적으로 설명하였다. Alexe[4]등은 SOG를 이용해 표면을 친수성 표면으로 활성화하여 GaAs-Si 이종 재료의 웨이퍼 직접 접합을 수행하고 온도에 따른 표면에너지 변화를 측정하였다. Gomez[5] 등은 SOG를 이용해 200℃에서 Si-pyrex를 접합하여 DNA 칩을 제작함으로써 Si-pyrex 이

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.

종 재료 접합 가능성을 보여주었다. 이외에도 SOG를 이용한 접합에 대한 연구가 보고되고 있지만, SOG의 조성이 접합 강도에 미치는 영향과 공정 변수 최적화에 관한 연구가 미흡하였다[6].

본 연구에서는 SOG 용액을 제조하여 Si-Si, pyrex-pyrex, Si-pyrex 접합을 수행하여 저온에서 동종 재료 및 이종 재료 접합 가능성을 확인하였다. 이종 재료 접합 시 두 재료의 열팽창계수 차이에 의한 열응력을 줄이기 위해서 실리콘과 열팽창계수가 비슷한 pyrex (7740)을 실험에 사용하였다. 실험 계획법(Design of Experiment)을 이용해 각 성분이 접합 강도에 미치는 영향을 분석하여 접합 공정에 적합한 SOG 용액의 조성을 얻고 공정 변수를 최적화하였다. 접합부는 광학 현미경과 SEM으로 관찰하여 접합부의 특징과 완전 밀봉 가능성을 확인하였다.

2. 실 험

2.1 실험 방법

SOG를 이용한 접합 공정 개요는 Fig. 1과 같다. 먼저 상온에서 교반기를 이용하여 충분히 반응시켜 SOG 용액을 제조하고 시편의 표면을 활성화 시키기 위해서 RCA1 세정을 이용하여 표면처리를 하였다. 그리고 스핀코팅기를 이용하여 SOG 용액을 도포 후 압력을 주어 두 시편을 접합하고 대기 분위기 로에 넣고 경화한다.

SOG 용액 제조 시 반응 시간에 따른 특징을 알아보기 위해서 상온 25℃에서 1일과 4일간 교반기로 혼합한 SOG 용액을 준비하고 접합 강도를 측정하였다. 실리콘과 pyrex 표면은 RCA1 세정을 통해 오염물 제거 및 표면의 실라놀기(Si-OH)의 밀도를 높여 표면을 활성화시키고 표면의 활성화 정도를 알아보기 위해서 접촉각을 측정하였다. 그리고 SOG 용액은 스핀코팅기를 이용하여 도포한 후에도 액체의 솔(sol) 상태로 남아 있어야 기판에 젖어 양호한 접합부를 형성하므로 예비 실험을 통하여 접합에 적절한 회전속도 1000rpm, 회전시간 9초로 고정하였다.

SOG를 이용한 접합 공정의 변수는 용액 조성 선정 변수인 MTES, 이소프로판올, 물, 염산의 농도와 접합 공정 변수인 온도, 압력으로 나눌 수 있다. 모든 조건에 대해 실험을 하려면 실험 횟수가 매우 많아지게 되고 각 변수가 접합 강도에 미치는 영향을 분석하기가 어렵다. 이러한 어려움을 해결하기 위해 실험계획법을 이용하여 실험 횟수를 줄이고, 접합 강도에 대한 각 변수의 영향을 분석하였다. 조성 선정 변수는 화학적 반응에 의하여 서로간에 교호 작용이 존재하지만 접합 공정 변수는 서로간의 교호 작용이 작기 때문에 두 변수를 나누어 실험하는 것이 각 변수의 영향을 분석하는데 유리하다. 따라서 본 연구에서는 SOG 조성을 선정하기 위한 실험과 이를 이용하여 최적의 공정 조건을 선정하기 위한 실험으로 나누어 진행하였다.

접합 강도는 인장 시험기를 이용하여 전단 강도를 측정하였다. 시편은 두께가 1mm인 p type (100) 실리콘과 pyrex(7740)를 이용하였고, 상부와 하부 기판을 각각 10mm×10mm와 14mm×14mm로 다이싱(dicing)하여 접합 면적이 1cm^{2}가 되도록 Fig. 2와 같은 전단 시험 시편을 제작하였다.

2.2 SOG 조성을 선정하기 위한 접합 실험

실리콘과 pyrex 접합에 적합한 SOG 조성을 선정하기 위해 Si-Si, pyrex-pyrex에 관한 접합 실험을 수행하였다. SOG 용액은 TEOS(tetraethylorthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$), MTES(methyltriethylorthosilicate, CH_3Si

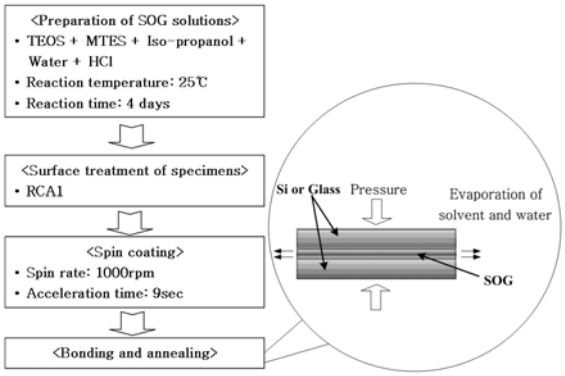
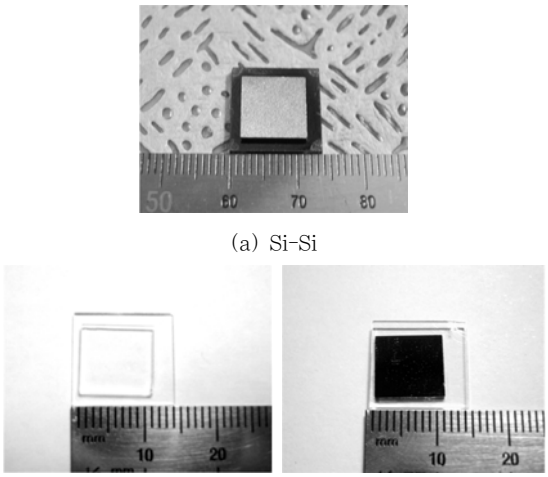


Fig. 1 Overview of SOG bonding process



(a) Si-Si

(b) pyrex-pyrex (c) Si-pyrex

Fig. 2 Shear test specimens

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.

$(OC_2H_5)_3$), 이소프로판올, 물(DI water), 염산을 이용하여 제조하였다. MTES는 SOG 용액의 수축을 감소시켜 균열을 방지하는 역할을 하며, TEOS와 MTES가 물과 혼합되지 않으므로 이소프로판올을 용매(solvent)로 사용하여 균일한 반응이 발생하도록 한다. 또한 이소프로판올은 휘발성이 강하지 않으므로 스핀코팅 후 접합 시 충분한 시간을 확보할 수 있다. 염산은 가수분해와 물응축반응의 촉매제로 사용되었다. Ph는 SOG 내부 입자(primary particle)및 조직 내부의 기공의 크기에도 영향을 주어 접합부의 기계적 강도에 영향을 준다. 본 연구에서는 솔-젤 공정을 제어하기 쉽고, 치밀한 접합부를 얻을 수 있는 Ph〈2(isoelectric point) 이하의 산조건에서 실험을 수행하였다[1,2].

TEOS의 양은 4ml로 고정하고, 공정 변수인 온도와 압력은 SOG 용액의 조성을 선정하기 위해서 각각 150℃와 49kPa로 고정하였다. 이때 사용된 온도 사이클은 급격한 온도 변화에 의한 균열 발생을 줄이기 위해 2 단계를 사용하였다. 80℃에서 2시간 동안 유지하여 SOG 내부에 존재하는 용매를 증발시키고, 150℃까지 가열하여 3시간 동안 유지하여 노냉하였다.

TEOS의 양이 고정되었으므로 SOG 조성의 제어 인자는 MTES, 이소프로판올, 물, 염산의 농도의 4개이고 각 제어 인자들 사이에 교호 작용이 없다고 가정하여 MINITAB 14를 이용해 $L_9(3^4)$ 직교배열표를 작성하고, 다구찌 기법을 이용하여 각 인자가 접합 강도에 미치는 영향을 분석하였다[7,8]. 실험에 사용된 직교배열표는 Table 1과 같다. 각 제어 인자에 관한 수준을 3수준으로 하고 9번의 실험을 수행하여 Si-Si, pyrex-pyrex 접합 시편의 전단력을 측정하였다. 각 수준은 TEOS에 대한 몰비를 뜻하고, 염산은 추가적으로 넣어 주지 않고 물에 희석하여 사용하였다.

2.3 공정 변수 최적화를 위한 접합 실험

앞 실험에서 선정한 실리콘과 pyrex접합에 적합한 최적의 조성을 이용하여 Si-Si, Si-pyrex, pyrex-pyrex 접합에 관한 공정 변수(온도, 압력)에 대한 최적화 실험을 수행하였다. 시편의 표면 처리, 스핀코팅기 회전 속도 및 회전 시간은 앞 실험과 동일한 조건을 사용하였기 때문에 제어 인자는 접합 온도와 압력 2개이다. 두 인자간의 교호 작용이 없다고 가정하여 $L_9(3^4)$ 직교배열표를 작성하고, 다구찌 기법을 이용하여 각 인자가 접합강도에 미치는 영향을 분석하였다[8]. 실험에 사용된 직교배열표는 Table 2와 같다. 각 제어 인자에 관한 수준을 3수준으로 하고 9번의 실험을 수행하여 Si-Si, Si-pyrex, pyrex-pyrex 접합 시편의 전단력을 측정하였다.

Table 1 Design of Experiment for selection of optimal SOG solution compositions

Experiment No.	MTES	Iso-propanol	Water	HCl
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1
Level 1	0.5 (mole ratio)	1.0 (mole ratio)	8 (mole ratio)	0.05N
Level 2	1.0 (mole ratio)	2.0 (mole ratio)	10 (mole ratio)	0.1N
Level 3	1.5 (mole ratio)	3.0 (mole ratio)	12 (mole ratio)	0.15N

Table 2 Design of Experiment for selection of optimal bonding process conditions

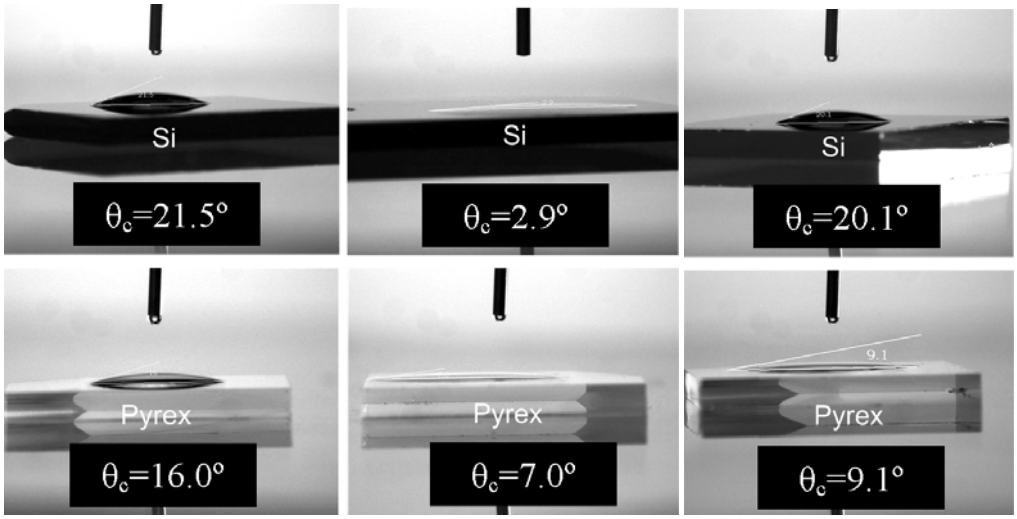
Experiment No.	Pressure	Temperature
1	1	1
2	1	2
3	1	3
4	2	1
5	2	2
6	2	3
7	3	1
8	3	2
9	3	3
Level 1	29.4kPa	150℃
Level 2	39.2kPa	175℃
Level 3	49.0kPa	200℃

3. 결과 및 고찰

3.1 RCA1 세정과 반응 시간의 영향

RCA1 세정을 하면 실리콘과 pyrex 표면이 산화되어 불안정한 실리카를 형성하게 되고, 물과 반응하여 실라놀기(silanol group)를 형성한다. 또한 표면이 산화되면서 표면 조도가 커지므로 실라놀기를 형성할 수 있는 면적이 증가한다. 이러한 효과는 접합을 이루는 실록산결합을 증가시키므로 접합 강도를 증가시키는 역할을 한다. 실라놀기는 수산화기를 지니고 있어 수소결합에 의해서 친수성을 띄게 되고, 실라놀기의 밀도가

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.

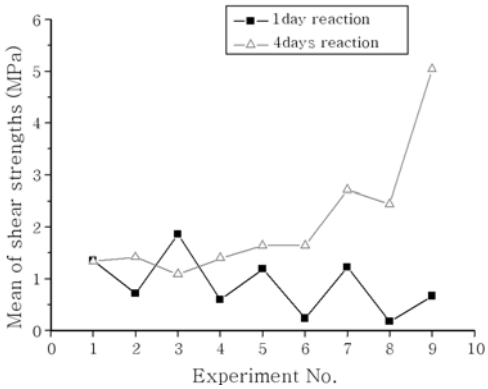


(a) (b) (c)

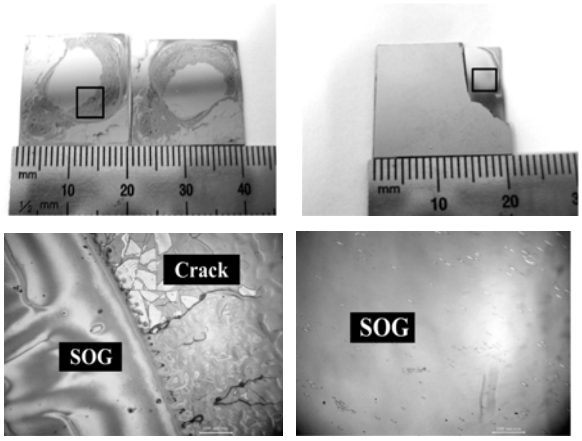
Fig. 3 Contact angle variation of surfaces of silicon and pyrex after surface treatment: (a) before RCA1 cleaing, (b) after RCA1 cleaning, (c) 6 hours after RCA1 cleaning

증가할수록 접촉각이 감소하게 된다. Fig. 3은 RCA1 세정이 실리콘과 pyrex기판의 접촉각에 미치는 영향을 나타낸다. 접촉각 측정 결과 RCA1 세정 후 실리콘과 pyrex 표면 모두 실라놀기 밀도가 높아져 접촉각이 감소하는 것을 확인할 수 있다[9]. 또한 RCA1 세정 전에는 실리콘이 pyrex에 비해 표면에 실라놀기가 적어 접촉각이 크지만 RCA1 세정 후 실라놀기 밀도가 높아져 접촉각이 더 작아진다. 화학적으로 안정한 pyrex 표면의 실리카와 비교하여 RCA1 세정 후 실리콘 표면에 형성된 불안정한 실리카가 물과 쉽게 반응하여 더 많은 실라놀기를 형성하기 때문이다. 실리콘 표면은 실라놀기 밀도가 높아 표면 에너지가 크기 때문에 오염물이 쉽게 부착 되므로 Fig. 3(c)에서 보듯이 대기 중에서 6시간 경과 후 실리콘 표면의 접촉각이 pyrex에 비해 더 커진다. 그러므로 RCA1 세정 직후에 접합하는 것이 바람직하다.

Fig. 4(a)는 SOG 용액을 반응 시간 1일과 4일로 다르게 준비하여 접합 압력과 온도를 각각 49kPa과 150℃로 고정하고, Table 1의 직교배열표의 실험 번호에 따라서 Si-Si 접합을 수행한 후 접합 강도를 비교한 그래프이다. 4일간 충분히 반응시킨 SOG 용액의 경우 각 성분이 균일하게 혼합되어 TEOS와 MTES의 가수분해가 완결되므로 결합을 형성하는 실라놀기의 수가 증가하여 물응축반응에 의해 형성되는 실록산결합이 많아진다. 따라서 4일간 반응시킨 SOG 용액이 1일간 반응시킨 SOG 용액에 비해 높은 접합 강도를 갖는다. Fig. 4(b)와 Fig. 4(c)는 Fig. 4(a)의 실험 번호 9번과 동일 조건으로 접합한 Si-Si 접합 시편의 peel test



(a)



(b) (c)

Fig. 4 Variation of shear strength and fractured surface of Si Si bonding specimen with respect to reaction time of SOG solution: (a) shear strength variation, (b) fractured surface of specimen with 1days reaction time by peel test, (c) fractured surface of specimen with 4days reaction time by peel test

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.

후의 파단부 사진이다. 반응 시간이 1일인 경우 각 성분이 균일하게 혼합되지 않고 실라놀기가 충분히 형성되지 않아서 Fig. 4(b)와 같이 시편 중심에는 큰 기공이 형성되고 접합부가 불균일하며 균열이 존재한다. 그러나 반응 시간이 4일인 경우 Fig. 4(c)와 같이 SOG 접합부가 균일하게 형성되고 균열이 없는 양호한 접합부를 갖는 것을 확인할 수 있다. 그러므로 향후 접합 실험은 시편을 RCA1 세정 직후에 4일 동안 혼합한 SOG 용액을 이용하여 수행하였다.

3.2 SOG 조성을 선정하기 위한 접합 실험 결과

Fig. 5는 공정 변수인 접합 압력과 접합 온도를 각각 49kPa과 150℃로 고정하고 다구찌 기법을 이용하여 각 제어인자 MTES, 이소프로판올, 물, 염산의 농도가 Si-Si와 pyrex-pyrex 접합 강도에 미치는 영향을 분석한 결과이다. SN비(signal to noise ratio)는 잡음인자(환경의 변화, 온도의 변화 등)에 대한 제어인자의 영향을 나타내며 단위는 데시벨(db)이다. 측정하는 데이터가 전단 강도이고, 이 값은 클수록 좋은 망대 특성 문제이므로 접합 강도가 증가할수록 증가하는 값이다[8]. MTES를 SOG 용액에 첨가해준 이유는 MTES의 비반응기인 메틸기(CH_3)가 공유결합만으로 이루어진 실록산결합의 일부를 대체하여 수축에 의한 균열의 저항성을 높여 접합 강도를 증가시키는데 있다[1,10,11]. 실험 결과 MTES:TEOS의 몰비가 1.5이하인 구간에서 Fig. 5(a)와 같이 MTES의 첨가량이 증가할수록 균열 발생이 감소하여 접합 강도가 증가하므로 3수준에서 가장 높은 접합 강도를 갖는다. 그러나 MTES가 필요 이상으로 많으면 오히려 실록산결합을 감소시켜 접합 강도는 감소한다[1]. 그러므로 MTES양은 적정 수준에서 선정해야 균열을 방지하면서 동시에 접합 강도도 유지할 수 있다.

이소프로판올은 Fig. 5(b)와 같이 이소프로판올: TEOS의 몰비가 3몰이하인 구간에서 수준이 증가할수록 접합 강도가 증가하여 3수준에서 가장 높은 접합 강도를 갖는다. 스핀코팅기를 이용하여 SOG 용액을 시편에 도포하는데 이소프로판올의 양이 증가할수록 SOG 용액의 젤화를 지연시켜 시편에 젖음이 좋고, SOG 접합층이 균일하고 치밀하게 형성되어 접합 강도가 증가한다. 또한 이소프로판올은 SOG 용액의 균질성과 보관 수명

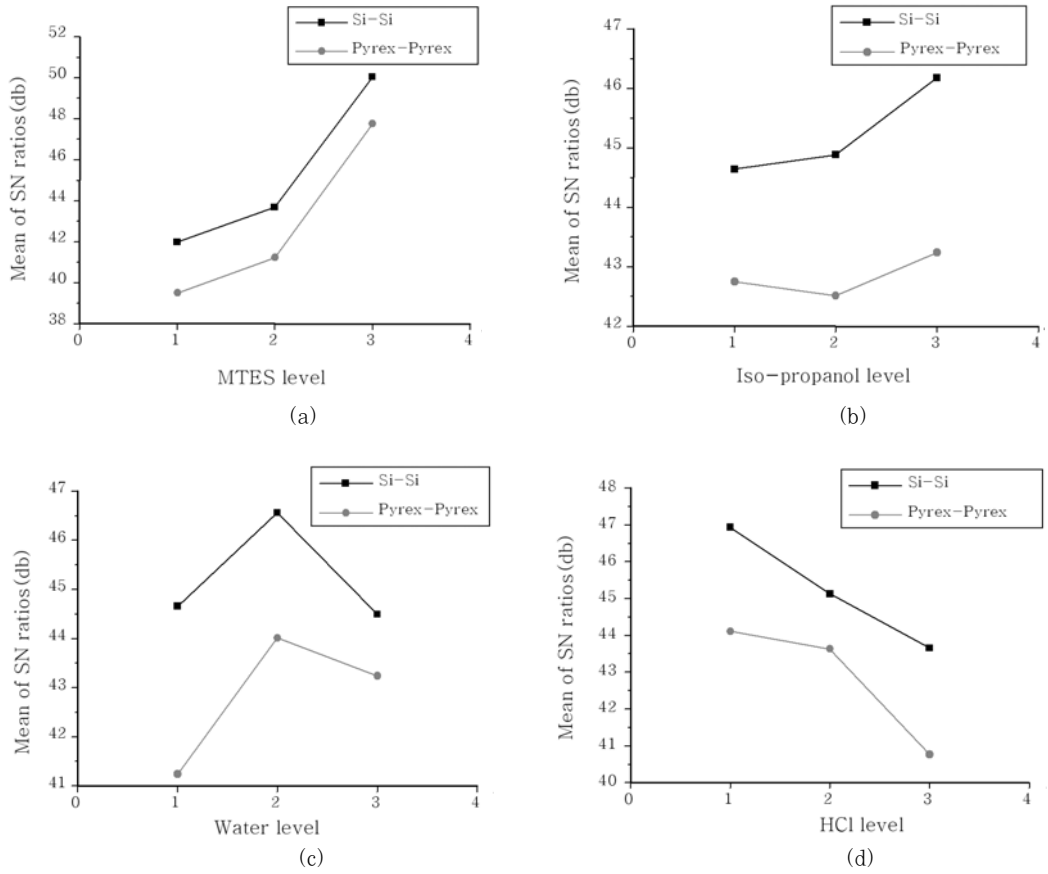


Fig. 5 Effects of factors on bonding strength in experiment for selection of optimal SOG compositions: (a) MTES, (b) iso propanol, (c) water, (d) HCl concentration

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.

에도 영향을 주므로 용매의 양이 적게 되면 각 성분들이 균일하게 혼합되지 않아 SOG 용액 제조 시 반응시간이 길어지고, 보관 시 쉽게 젤화되어 점도가 높아져 사용할 수 없게 된다. 그러나 이소프로판올의 양이 필요 이상으로 많으면 용매의 증발에 의한 수축량이 증가하여 균열을 유발시키고, 접합 시 두 기판 사이의 좁은 영역을 통하여 많은 양의 용매 증기가 증발되어야 하므로 증기압에 의해서 접합부 내부에 기공과 균열이 발생한다[1,2]. 따라서 이소프로판올의 양을 적절히 선정해 주어야만 SOG 용액의 균질성과 보관 수명을 유지하면서 균열과 기공의 발생을 줄여 충분한 접합 강도를 유지할 수 있다.

물은 Fig. 5(c)에서와 같이 물:TEOS의 몰비가 12몰 이하인 구간에서 물의 수준이 1수준에서 2수준으로 증가하면서 접합 강도가 증가하고, 3수준으로 증가하면서 접합 강도가 감소한다. 물의 수준이 1수준에서 2수준으로 증가하면서 가수 분해가 활발해져 SOG 용액 내의 실라놀기가 증가하여 물응축반응에 의해서 시편의 표면에 더 많은 실록산결합을 형성하므로 접합 강도가 증가한다. 그러나 3수준으로 증가하면서 물의 양이 과도하여 물응축반응의 역반응이 진행되므로 실록산결합이 분해되어 접합 강도가 감소한다.

염산의 농도는 0.05~0.15N 구간에서 Fig. 5(d)에서와 같이 수준이 증가할수록 접합 강도가 감소한다. 염산은 솔-젤 반응에서 촉매 역할을 하는데 농도가 높으면 가수 분해와 물응축반응이 가속화되어 젤화가 빠르게 진행되고, 접합 시 시편의 젖음이 나빠져 접합 강도가 감소한다. 또한 젤화가 빠르게 진행되면 시편 표면의 SOG 접합층이 불균일하고 치밀하지 못하여 접합 강도가 감소한다.

각 인자에 대한 주 효과 해석 결과 Si-Si, pyrex-pyrex 접합 모두 각 제어 인자에 대한 유사한 경향성을 보임을 알 수 있고, MTES 3수준, 이소프로판올 3수준, 물 2수준, 염산 농도 1수준일 때 가장 높은 접합 강도를 갖을 것으로 추정된다. 따라서 구간 내에서 최적의 SOG 용액의 조성은 TEOS:MTES:이소프로판올:물의 몰비가 1:1.5:3:10이고, 염산의 농도가 0.05N(노르말농도)일 때 최대 접합 강도를 갖을 것으로 추정된다.

Fig. 6은 Table 1의 실험 번호에 따라 Si-Si와 pyrex-pyrex 접합 시편의 접합강도를 비교한 그래프이다. Fig. 3의 접촉각 측정결과에서 예측할 수 있듯이 RCA1 세정 후 실리콘 표면에 실라놀기 밀도가 증가하여 실리콘 표면과 더 많은 실록산결합(siloxane bond)을 형성하므로 pyrex-pyrex 접합에 비해 접합 강도가 더 높다. 실험번호 9번이 가장 높은 접합 강도를 갖고, 이 조성은 위에서 추정한 구간 내에서 최적의 조성을 갖는 SOG 용액임을 알 수 있다. Si-Si와 pyrex-pyrex 접합은 각각 최대 전단 강도 5.04MPa와 3.40MPa이다.

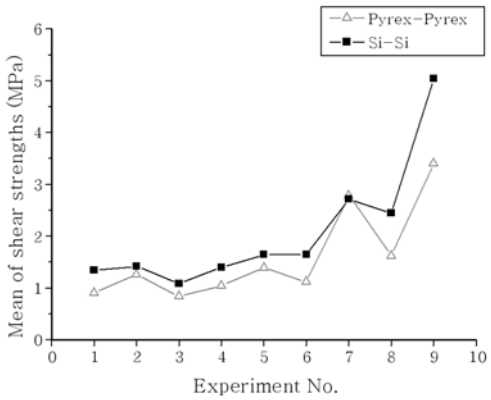


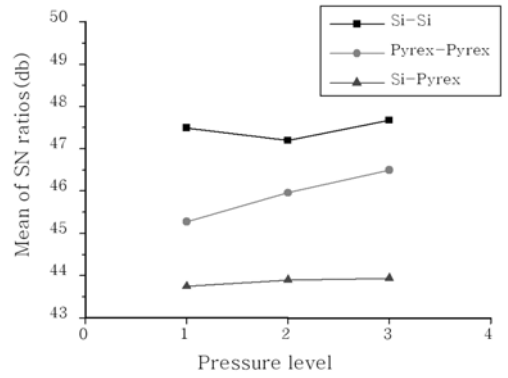
Fig. 6 Comparison of shear strengths between Si-Si and pyrex-pyrex bonding specimens in experiment for selection of optimal SOG composition

3.3 공정변수 최적화를 위한 접합 실험 결과

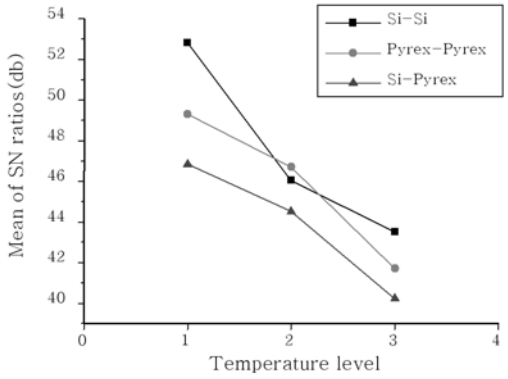
앞 실험에서 선정한 최적 조성의 SOG 용액을 이용하여 Table 2의 직교배열표에 따라서 공정 변수인 압력과 온도의 최적화를 위한 접합 실험을 수행하였다. Fig. 7은 다구찌 기법을 이용하여 제어 인자가 접합강도에 미치는 영향을 분석한 그래프이다. 압력이 증가할수록 Fig. 7(a)와 같이 Si-Si, Si-pyrex, pyrex-pyrex 접합 시편 모두 접합 강도가 다소 증가하는 경향을 보인다. 압력이 증가할수록 스핀코팅기에 의해 도포된 SOG 용액이 시편과 긴밀한 접촉을 유지하게 되어 실록산결합을 형성하기 쉽고, 접합 초기에 형성된 기공을 제거하여 주기 때문에 접합 강도가 증가한다. 또한 시편 표면의 매우 작은 돌출부(asperity)에 SOG 용액의 침투가 용이해져 기계적 결합(mechanical interlocking) 및 실록산결합을 형성하는 면적을 증가시켜 접합강도가 증가한다[3,9].

접합온도가 증가할수록 Fig. 7(b)와 같이 Si-Si, Si-pyrex, pyrex-pyrex 접합 시편 모두 접합 강도가 감소한다. Si-Si, pyrex-pyrex 접합과 같은 동종 재료 접합의 경우 시편 사이의 열팽창계수 차이가 없어 온도가 증가할수록 물응축반응이 완결되어 접합 강도가 증가할 것으로 예측된다. 그러나 실험결과 온도가 증가할수록 SOG의 수축 증가, SOG와 시편 사이의 열팽창계수 차이 및 용매의 증기압 상승으로 인해 Si-pyrex 접합에 비해 적지만 Fig. 8과 같이 소수의 균열이 발생하

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.



(a)



(b)

Fig. 7 Effects of factors on bonding strength in experiment for selection of optimal process condition: (a) pressure, (b) temperature

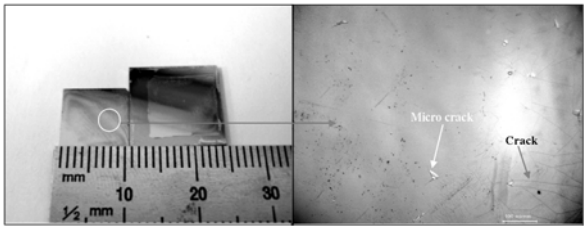
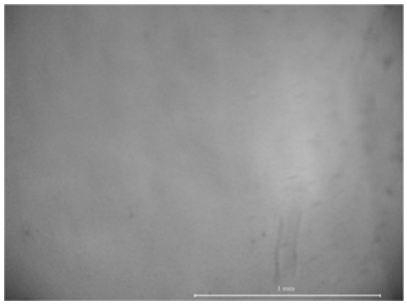


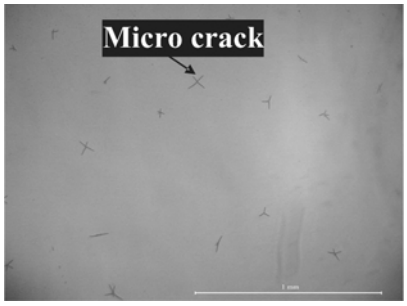
Fig. 8 Fractured surface of Si-Si bonding specimens at 200℃

여 접합 강도가 감소하였다[2]. Si-pyrex 접합과 같은 이종 재료 접합의 경우 온도가 증가할수록 시편의 열팽창계수 차이에 의해 열응력이 증가하여 접합부에 균열이 형성되어 접합 강도가 감소한다. Table 2의 공정 조건 내에서 압력과 온도에 의한 접합 강도의 변화를 비교해보면 접합 강도는 접합 온도에 의해 민감하게 변화함을 알 수 있다.

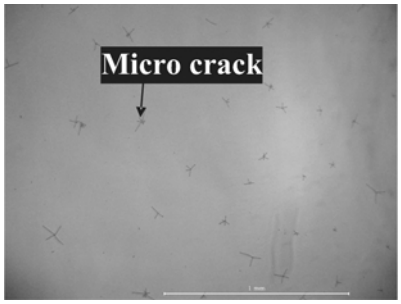
Fig. 9는 접합 압력이 3수준 49kPa일 때 접합 온도에 따라 Si-pyrex 접합 시편의 접합부를 광학현미경을 이용하여 관찰한 사진이다. 접합 온도가 1수준 150℃에서는 균열이 보이지 않지만 2수준 175℃에서 균열이 발생되기 시작하여 3수준 200℃일 때 상당 수의 균열



(a)



(b)



(c)

Fig. 9 Bonding surface of Si-pyrex bonding specimen with respect to bonding temperature through optical microscope: (a) 150℃, (b) 175℃, (c) 200℃

이 생성됨을 확인하였다.

접합 온도에 의한 접합 강도의 영향이 압력에 비해 크므로 압력을 3수준 49kPa로 고정하고, 온도에 따른 접합 강도의 변화를 추가적으로 실험한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 접합 온도 150℃까지는 접합 온도가 증가할수록 물응축반응이 활발해져 실록산결합을 많이 형성하므로 접합 강도가 증가하지만 150℃이상에서는 온도가 증가할수록 Si와 pyrex 및 SOG 접합층과 시편 사이의 열팽창계수 차이에 의한 열응력 증가, 용매의 증발에 의한 증기압 상승, 그리고 SOG 용액의 수축에 의한 잔류 응력 증가로 인해 접합 강도가 감소한다.[2] 그러므로 Si-Si, Si-pyrex, pyrex-pyrex 접합 모두 구간 내에서 압력 3수준 49.0kPa, 접합 온도 1수준 150℃일 때 가장 높은 접합 강도를 갖을 것으로 추정된다.

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.

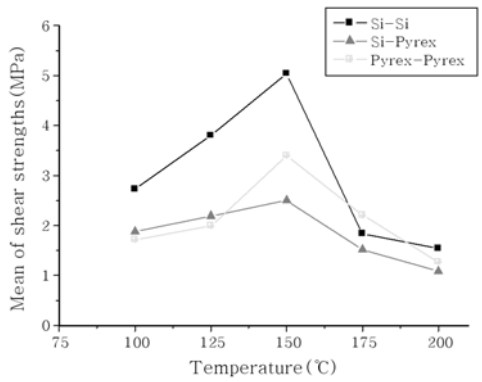


Fig. 10 Result of additional experiment to investigate the effect of bonding temperature on bonding strength

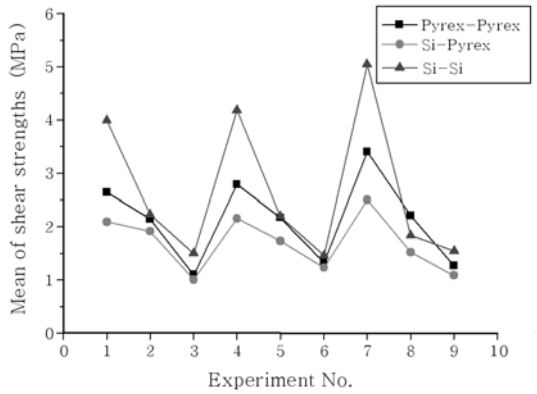


Fig. 11 Comparison of shear strengths among Si-Si, Si-pyrex and pyrex-pyrex bonding specimens in experiment for selection of optimal process condition

Fig. 11은 Table 2의 실험 번호에 따라 Si-Si, Si-pyrex, pyrex-pyrex 접합 시편의 접합 강도를 비교한 그래프이다. 모든 조건에서 Si-Si 접합 시편이 가장 높은 전단 강도를 갖고, 다음은 pyrex-pyrex 접합, Si-pyrex 접합 시편 순으로 접합 강도를 갖는다. Fig. 3의 접촉각 측정 결과에서 예측할 수 있듯이 RCA1 세정 후 Si 표면의 실라놀기가 pyrex 표면보다 많기 때문에 Si-Si 동종재료 접합이 pyrex-pyrex 접합에 비해 높은 접합 강도를 갖는다. 실리콘과 pyrex의 열팽창계수는 각각 $2.6\times10^{-6}/K$과 $3.3\times10^{-6}/K$이다. 따라서 Si-pyrex 이종 재료 접합의 경우 시편의 열팽창계수 차이에 의한 열응력 때문에 접합부에 잔류응력이 존재하고 결함이 발생하여 접합 강도가 가장 낮다. 세 시편 모두 공정 온도가 150℃이상이 되면 온도가 증가하면서 Si와 pyrex, SOG 접합층과 시편 사이의 열팽창계수 차이에 의한 열응력 증가와 용매의 증발에 의한 증기압 상승 및 SOG 용액의 수축에 의한 잔류 응력 증가로 인해 접합 강도가 감소한다. 그리고, 접합 강도는 공정 압력에 비해 온도에 의해 민감하게 변화하므로 각 시편 모두 접합 온도가 200℃인 실험 번호 3,6,9번에서 가장 낮은 접합 강도를 보인다. 실험 결과 실험 번호 7번에서 가장 높은 접합 강도를 갖고, 이 조건은 위에서 추정한 구간 내에서 최적의 공정 조건임을 알 수 있다. Si-Si 접합 시편의 최대 전단 강도는 5.04 MPa, Si-pyrex 접합 시편의 최대 전단 강도는 2.5 MPa, pyrex-pyrex 접합 시편의 최대 전단 강도는 3.4 MPa이다. 이와 같은 접합부의 접합 강도는 Si-pyrex 양극 접합의 인장 강도 0.5MPa[12]에 비하여 높고, 플라즈마 처리하여 400℃에서 Si-Si 웨이퍼 직접 접합한 시편의 인장 강도 10MPa[13]과 비슷하다.

Fig. 12는 압력 49.0kPa, 접합 온도 150℃에서 접합한 시편 단면의 SEM 사진이다. SOG 접합부가 균열 없이 수백 나노미터로 균일하고 치밀하게 형성되어 있

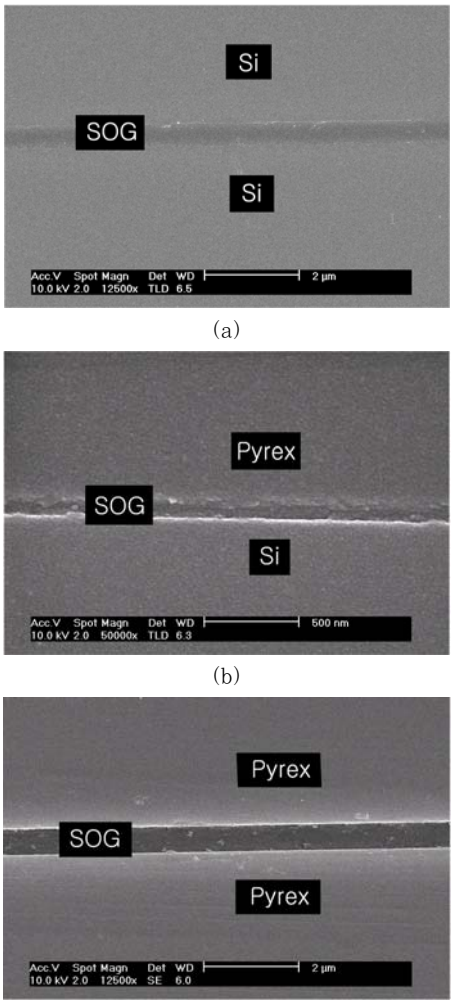


Fig. 12 Cross section SEM image of SOG bonding specimens: (a) S-Si bonding, (b) Si-pyrex bonding, (c) pyrex-pyrex bonding

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.

는 것을 확인할 수 있다. 완전 밀봉 가능성을 실험하기 위해 접합 시편에 대한 잉크 침투 시험을 하였으며, 기공과 균열이 없는 시편의 경우 치밀한 접합층에 의해 완전 밀봉이 가능함을 확인하였다. 접합층의 두께는 압력에 의해 결정되므로 세 시편 모두 비슷한 두께를 지녀야 하지만 압력을 주어 접합할 때 SOG 용액이 솔 상태의 액체로 존재하므로 핸들링 과정에서 Si-pyrex 접합 시편의 접합층 두께가 얇아진 것으로 보인다.

Fig. 13은 압력 49kPa, 접합 온도 150℃의 최적 조건에서 접합한 Si-Si 접합 시편의 전단 실험 후 파단면을 관찰한 사진이다. Si-Si, Si-pyrex, pyrex-pyrex 접합 시편 모두 접합 강도가 높아 기판이 깨지는 현상이 일어났으며 접합부는 균열 없이 균일하게 SOG가 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 14는 200℃에서 Si-pyrex 접합 시 형성된 기공과 그 주위에 형성된 균열의 광학현미경 사진이다. Suhir의 모델에 의하면 이종 재료 접합 시 발생하는 열응력은 시편의 끝 단에 집중되고[14], 기공은 압력에 의해 끝 단으로 이동하므로 대부분의 균열과 기공은 시편의 끝 단에서 발생하였다. 기공의 생성 원인은 SOG 용액을 스핀코팅 후 압력을 주어 두 기판을 접촉시킬 때 공기가 갖혀서 형성되거나, 경화 시 발생하는 용매와 물의 증기에 의해 형성된다. 대부분의 기공은 전자에 의해서 가장 많이 형성되므로 두 기판을 접촉시킬 때 시편 끝 단에서부터 접촉이 일어나도록 하여 압력을 주면 기공을 제거 할 수 있다. 또 다른 방법으로는 로(furnace)내의 분위기를 진공이나 질소 분위기로 만들

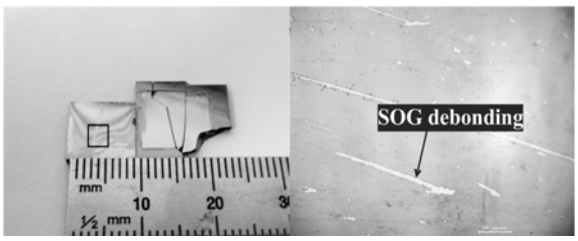


Fig. 13 Fractured surface of specimens bonded at 150℃

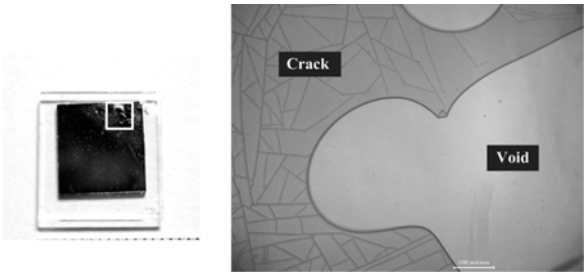


Fig. 14 Bonding surface of Si-pyrex bonding specimen with crack and void

어주면 용매의 방출이 용이하여 기공의 형성을 줄일 수 있을 것으로 보인다. 기공 주위에 형성된 균열은 경화 시 온도가 상승하면서 기공에 갖힌 증기가 팽창하여 형성된 것으로 보인다.

4. 결 론

1) 실험계획법(Design of Experiment)을 이용하여 SOG 용액의 조성이 접합 강도에 미치는 영향을 분석하였으며 실리콘과 pyrex의 접합에 적합한 조성을 얻었다. 이때 조성은 TEOS:MTES:이소프로판올:물의 몰비가 1:1.5:3:10이고, 염산의 농도가 0.05N이다. 또한 균일한 SOG 접합층을 형성하기 위해서 SOG 용액 제조 시 상온에서 4일 이상의 충분한 반응시간이 필요하다.

2) 공정 변수로서 접합 온도와 압력이 접합 강도에 미치는 영향을 분석하여 최적의 공정 조건을 선정하였다. 압력이 증가할수록 기계적 결합(mechanical interlocking)의 증가, 기공의 제거 및 SOG 용액과 기판 사이의 긴밀한 접촉을 유지하여 반응을 용이하게 하므로 접합 강도가 증가한다. 온도는 150℃ 이상 되면 균열이 발생하여 접합 강도가 감소하였다. 인자에 대한 영향성 분석 결과 온도가 압력에 비해 접합 강도에 민감한 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

3) 최적 조건인 압력 49.0kPa, 접합 온도 150℃의 저온에서 Si-Si 접합 시편은 최대 전단 강도 5.04MPa, Si-pyrex 접합 시편의 최대 전단 강도는 2.50MPa, pyrex-pyrex 접합 시편의 최대 전단 강도는 3.40MPa을 얻어 저온에서 이종 재료 접합 가능성을 확인하였다.

4) 시편의 단면 SEM 사진 결과 수백 나노미터의 균일하고 치밀한 SOG 접합층을 얻을 수 있었고 완전 밀봉(hermetic sealing) 가능성을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. C. J. Brinker and G. W. Scherer: Sol-Gel processing), Academic press, 1990
2. A. C. Pierre: Introduction to Sol-Gel processing, Kluwer academic publishers, 1998
3. H. C. Lin et al.: Low temperature wafer bonding by spin on glass, American Vacuum Society, 20-2 (2002), 752-754
4. M. Alexe et al.: Low temperature Ga/Si direct wafer bonding, Electronics Letters, 36-7(2000), 677-678 (in English)
5. R. Gomez et al.: Microfluidic biochip for impedance spectroscopy of biological species, Biomedical Microdevices, 2001, 201-209
6. D.Goustouridis et al.: Low temperature wafer bonding

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.

for thin silicon film transfer, Sensors and Actuators A, 110(2004), 401-406
7. N. N. Toan et al.: Preparation of spin-on glass material using experimental design method, Proceedings of the third International Workshop on Material Science, 1999
8. 이상복: 알기쉬운 다구찌 기법, 상조사, 2003 (in Korean)
9. Q.-Y. Tong et al.: Semiconductor wafer bonding (Science and technology), John wiley & Sons, Inc., 1999
10. H.J.Qenzer et al.: Anodic-bonding on glass layers prepared by a spin-on glass process (preparation process and experimental results), The 11th International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, 2001
11. S.H. Kim et al.: Organosilicate spin-on glass (Ⅰ.Effect of chemical modification on mechanical properties), Journal of The Electrochemical Society, 2004, F37-F44
12. S. W. Choi et al.: The analysis of oxygen plasma pretreatment for improving anodic bonding, Journal of the Electrochemical Society, 149-1(2002), G8-G11
13. M.Wiegand et al.: Wafer bonding of silicon wafers covered with various surface layers, Sensors and Actuators, 2000, 91-95
14. M. Y. Tsai et al.: A note on Suhir's solution of thermal stresses for a die-substrate assembly, Journal of Electronic Packaging, 126(2004), 115-119

Copyright (C) 2006 NuriMedia Co., Ltd.