



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

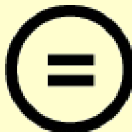
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

초임계 이산화탄소와 HF 수용액을 이용한  
고종횡비의 MEMS 구조물 건식 에칭기술  
및 효율적인 건조법



2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

김 용 훈

공 학 석 사 학 위 논 문

초임계 이산화탄소와 HF 수용액을 이용한  
고종횡비의 MEMS 구조물 건식 에칭기술  
및 효율적인 건조법

지도교수 임 권 택

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2014년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

김 용 훈

김용훈의 공학석사 학위논문을 인준함.

2014년 2월 21일



|   |   |      |           |
|---|---|------|-----------|
| 주 | 심 | 이학박사 | 정 연 태 (인) |
| 위 | 원 | 이학박사 | 허 훈 (인)   |
| 위 | 원 | 이학박사 | 임 권 택 (인) |

# 목 차

|                 |    |
|-----------------|----|
| 목 차             | i  |
| List of Figures | ii |
| List of Scheme  | iv |
| Abstract        | v  |

## 제 1 장 초임계 이산화탄소

|                  |   |
|------------------|---|
| 1. 초임계 이산화탄소의 특성 | 1 |
| 2. 이론적 배경        | 3 |
| 3. 연구 목표         | 6 |

## 제 2 장 HF 수용액을 이용한 고 종횡비 MEMS 구조물 건식 에칭

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| 1. 서 론                                      | 7  |
| 2. 실험                                       | 10 |
| 2.1. 실험 및 시약                                | 10 |
| 2.2. 폴리실리콘 캔틸레버 빔 제작                        | 11 |
| 2.3. 실험 방법                                  | 13 |
| 2.3.1. 습식 에칭                                | 13 |
| 2.3.2. 초임계 건식 에칭-one chamber system         | 13 |
| 2.3.3. 초임계 건식 에칭-two chamber system         | 15 |
| 2.4. 분석 장치 및 방법                             | 16 |
| 3. 결과 및 토론                                  | 17 |
| 3.1. 초임계 이산화탄소에 대한 HF/H <sub>2</sub> O의 용해도 | 17 |
| 3.2. Blanket wafer 에칭                       | 18 |
| 3.3. MEMS 구조 습식 에칭                          | 22 |
| 3.4. MEMS 구조 건식 에칭                          | 25 |
| 4. 결 론                                      | 27 |

|                                                  |           |
|--------------------------------------------------|-----------|
| <b>제 3 장 초임계 이산화탄소를 이용한 고 종횡비 패턴웨이퍼의 효율적인 건조</b> |           |
| 1. 서 론                                           | 28        |
| 2. 실험                                            | 30        |
| 2.1. 재료 및 시약                                     | 30        |
| 2.2. 실험 방법                                       | 31        |
| 2.2.1. scCO <sub>2</sub> solubility test         | 31        |
| 2.2.2. 초임계 이산화탄소 drying system                   | 32        |
| 2.2.3. 분석 장치 및 방법                                | 34        |
| 3. 결과 및 토론                                       | 35        |
| 3.1. 초임계 이산화탄소에 대한 IPA의 용해도                      | 35        |
| 3.2. IPA 제거율 분석                                  | 38        |
| 3.2.1. 시간에 따른 IPA 내부 잔량 분석                       | 38        |
| 3.2.2. 온도 및 압력에 따른 IPA 제거                        | 39        |
| 3.3. MEMS 구조물을 이용한 초임계 이산화탄소 건조 효과               | 41        |
| 3.4. 공정변화(Pulse)에 따른 건조 효과                       | 45        |
| 4. 결 론                                           | 47        |
| <b>Reference</b>                                 | <b>49</b> |

## List of Figures

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1. 1. | Schematic pressure-temperature diagram show the supercritical(sc) region. ....                                                                                                                                                                                 | 2  |
| Figure 1. 2. | (A) Desired free-standing features. (B) Collapse of features is caused by capillary forces and is a function of aspect ratio (height/width), spacing between features and surface tension. ..                                                                  | 4  |
| Figure 1. 3. | Application of supercritical carbon dioxide process in micro electronic devices.....                                                                                                                                                                           | 5  |
| Figure 2. 1. | Images of Poly-Si cantilever beams before removal of sacrificial layer (P-TEOS). ....                                                                                                                                                                          | 10 |
| Figure 2. 2. | (A) Deposition of sacrificial layer(P-TEOS), (B)Deposition of Poly-Si, (C)Removal of sacrificial oxide. ....                                                                                                                                                   | 11 |
| Figure 2. 3. | Fabricated cantilever beam structure. ....                                                                                                                                                                                                                     | 13 |
| Figure 2. 4. | Schematic representation of the one chamber etching system. (A)CO <sub>2</sub> cylinder (B)ISCO syringe pump (C)10cc chamber (D) Magnetic bar (E)Wafer(sample) (F)Sapphire glass (G)Electro magnetic (H)Concentrated NaOH solution.....                        | 14 |
| Figure 2. 5. | Schematic representation of the two chamber etching system. (A)CO <sub>2</sub> cylinder (B)ISCO syringe pump (C)Mixing chamber(10cc) (D)Magnetic bar (E)Wafer (F)Sapphire glass (G)Electro magnetic (H)Sample chamber(10cc) (I)Concentrated NaOH solution .... | 15 |
| Figure 2. 6. | Solubility of H <sub>2</sub> O in CO <sub>2</sub> as a function of temperature and pressure. ....                                                                                                                                                              | 17 |
| Figure 2. 7. | Etched thickness as a function of reaction temperature and concentrate of HF ....                                                                                                                                                                              | 18 |
| Figure 2. 8. | Comparison of H <sub>2</sub> O concentrate variable at same HF concentration ([HF]=0.125mM) ....                                                                                                                                                               | 19 |
| Figure 2. 9. | Etching effect of pressure increment ([HF]=0.08334mM) ....                                                                                                                                                                                                     | 20 |
| Figure 2.10. | Etched thickness as a function of reaction temperature at same scCO <sub>2</sub> density ....                                                                                                                                                                  | 21 |
| Figure 2.11. | SEM Images of cantilever beams designed (A)1.25 to 18.75 $\mu\text{m}$ , (B)2.5 to 37.5 $\mu\text{m}$ , (C)5 to 75 $\mu\text{m}$ (D)enlarged image of (C). (HF/water(1:1), 50 °C,20min) ....                                                                   | 23 |



|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 2.12. | $L_{crit}$ : A restoring force of the beam counteracts adhesion forces, $E$ ; the elastic modulus of the beam material, $t$ ; the thickness of the beam, $g$ ; the gap height or thickness of the sacrificial layer, $\gamma la$ ; the liquid surface tension of the rinse liquid (water; 72 dynes/cm), $\theta c$ ; the contact angle of the rinse liquid ..... | 24 |
| Figure 2.13. | (A)pattern wafer image of after $scCO_2$ in HF/ $H_2O$ dry etching, (B)cross section image of pattern wafer after $scCO_2$ in HF/ $H_2O$ dry etching. ....                                                                                                                                                                                                       | 26 |
| Figure 3. 1. | EM images (top view) of cylindrical structures (A)after etching and drying without stiction (B)stiction problem after drying with IPA .....                                                                                                                                                                                                                      | 29 |
| Figure 3. 2. | The apparatus for solubility test in supercritical $CO_2$ . (A)Pressure gauge (B)Piston-screw (C)Variable-volume cell (D)Sapphire window (E)ISCO pump (F) $CO_2$ reservoir (7)Separator .....                                                                                                                                                                    | 31 |
| Figure 3. 3. | $scCO_2$ drying system. (A) $CO_2$ reservoir (B)ISCO pump (C)Pressure gauge (D)57mL Chamber (E)Sapphire window (F)Heating plate (G)Temperature Indicator (H)Separator .....                                                                                                                                                                                      | 33 |
| Figure 3. 4. | The result of IPA solubility test in $scCO_2$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 35 |
| Figure 3. 5. | Photographic images of the view cell containing 30 w/w% IPA (A)before $scCO_2$ injection (B)during $scCO_2$ injection (C)after $scCO_2$ injection (D)one phase formation after stirring .....                                                                                                                                                                    | 36 |
| Figure 3. 6. | Residual IPA in $scCO_2$ drying with 13 mL/min at 40 °C and 140 bar. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 38 |
| Figure 3. 7. | Residual IPA in $scCO_2$ as a function of (A)temperature (B)pressure .....                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 40 |
| Figure 3. 8. | SEM images of cantilever beams (A)after wet IPA drying and (B)after $scCO_2$ drying .....                                                                                                                                                                                                                                                                        | 42 |
| Figure 3. 9. | SEM images of cantilever beams with different flow time of $scCO_2$ drying at 40 °C. (A)6min, (B)8min, (C)10min, (D)12min .....                                                                                                                                                                                                                                  | 43 |
| Figure 3.10. | Comparison between cantilever beams aspect ratio and residual IPA in $scCO_2$ drying .....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 44 |
| Figure 3.11. | SEM image of cantilever beams (A)with 20 bar pulse (B)with 40 bar pulse .....                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 46 |



## List of Table

|          |                                                                                                      |    |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Table 1. | Fabricated cantilever beam size. ....                                                                | 12 |
| Table 2. | Mixing time for one phase of IPA in scCO <sub>2</sub> with out physical agitation. ....              | 37 |
| Table 3. | The result of the scCO <sub>2</sub> drying with different temperature, pressure, and flow rate. .... | 45 |



# **A high aspect ratio structure in MEMS dry etching and effective wafer drying processing using supercritical carbon dioxide**

**Yong Hun Kim**

Department of Image System Science & Engineering,  
The Graduate School, Pukyong National University

## **Abstract**

In this study, an effective dry etching method with high ratio micro electro mechanical systems (MEMS) structure using supercritical carbon dioxide was shown. The temperature, pressure, etching time, and hydrofluoric acid (HF) concentration of dry etching processing were investigated to sacrificial oxide in MEMS structure. The results indicated that cantilever beam was successfully etched to pattern wafer of 1:150 ratio without stiction.

Drying processing optimum conditions were also investigated by changing temperature, pressure, drying time, CO<sub>2</sub> flow rate and pulse. The concentration of isopropyl alcohol(IPA) at different temperature and pressure in drying process was obtained by volatile organic compounds (VOCs) analysis. The experiment data demonstrated the stiction phenomenon could be detected by using a high aspect ratio MEMS cantilever beam, and the aspect ratio increased to flow time. Additionally, the cantilever beam of the supercritical drying has 4 times longer than one of general wet-drying method. Furthermore, by adding the repetitive pulse in drying systems, a very well ratio (1:75) of MEMS structure could be obtained without stiction.

## 제1장 초임계 이산화탄소

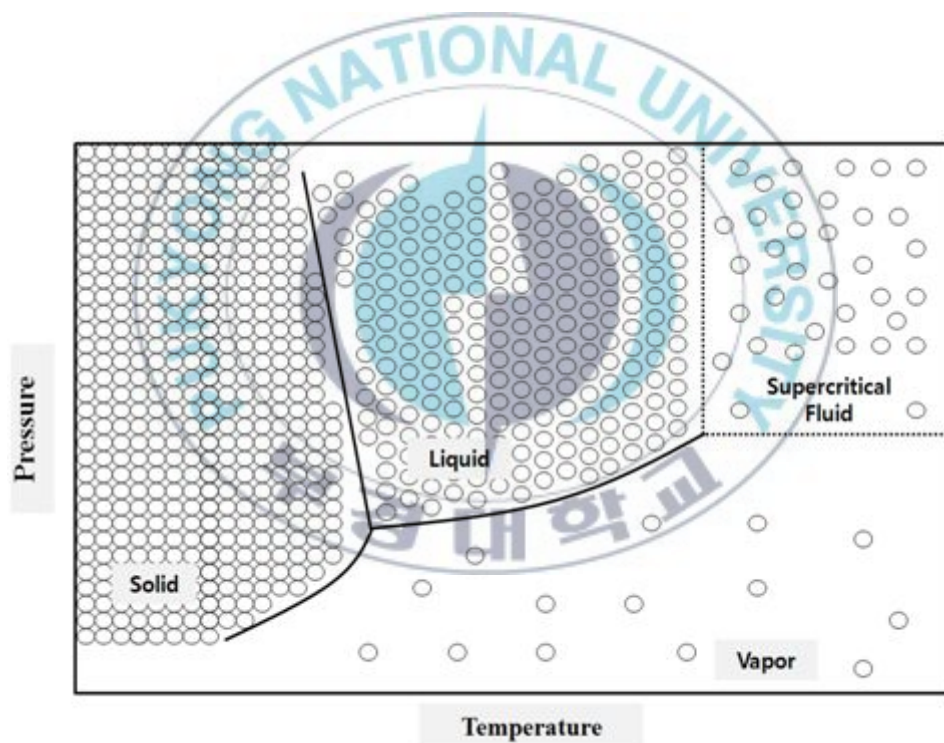
### 1. 초임계 이산화탄소의 특성

순수 물질은 온도와 압력에 따라 고체, 액체, 기체의 상태 변화를 보인다. 이때, 순수 물질을 온도와 압력을 상승시키면서 상태변화를 관찰하면 어떤 특정한 온도와 압력에 도달했을 때, 액체와 기체의 경계면이 사라지는 현상이 나타난다. 이 지점을 임계점(critical point)라고 한다.(Figure 1.1.) 초임계 유체는 임계점 이상의 온도와 압력 영역에 있는 유체를 말하며, 임계점 부근에서는 유체의 밀도, 점도, 용해도, 열용량, 유전상수 등과 같은 모든 유체의 물성이 급격하게 변화하는 현상이 일어난다.

유체가 초임계 상태가 되면 높은 확산계수를 가지며, 열 이동이 빠르고, 낮은 표면장력을 가지고 있기 때문에 시료 침투력이 좋고 평형에 빨리 접근 할 수 있는 특징을 가진다. 또한 앞에서 언급한 액체와 비슷한 밀도를 가지므로 기체상보다 우수한 용해력(solvent power)을 가진다. 이러한 장점 때문에 반도체 세정[1], 추출[2], 화학 반응과 중합 반응[3-5]등의 공정에서 기존의 유기 용매를 대체하는 신규 용매로써 그 연구가 급증하여 왔으며 기존 용매가 가지는 기술적 어려움을 해결할 수 있는 새로운 기술로 주목 받고 있다.

특히, 이산화탄소는 대표적인 초임계 유체로 1869년 Dr. Thomas Andrew에 의해 최초로 관측되었으며[6], 현재 환경 보호적 측면에서 유해한 용매의 대체물질로써 활발하게 연구되고 있다. 이산화탄소는 무독성, 불연성, 친환경적이며 대기 중이나 여러 화학 공정의 부산물로 비교적 쉽게 얻을 수 있어 가격이 저렴하고 재활용

도 용이하다. 또한 상온에 가까운 임계온도(31.1℃)와 낮은 임계압력(73.8bar)을 가지고 있어, 쉽게 초임계 상태에 도달 할 수 있는 장점이 있다. 초임계 이산화탄소는 낮은 유전상수와 기체와 같은 낮은 점도(0.01-1cP)를 가지며, 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도 계수( $\delta$ )를 변화시키기 용이하므로 감압에 의하여 용질을 쉽게 분리할 수 있는 장점이 있다. 고밀도의 이산화탄소는 비극성이며 매우 약한 반데르발스 인력을 가지므로, 플루오르탄소(fluorocarbon) 화합물과 마찬가지로 제 3유체 상으로 간주될 수 있다.



**Figure 1.1 Schematic pressure-temperature diagram show the supercritical(sc) region.**

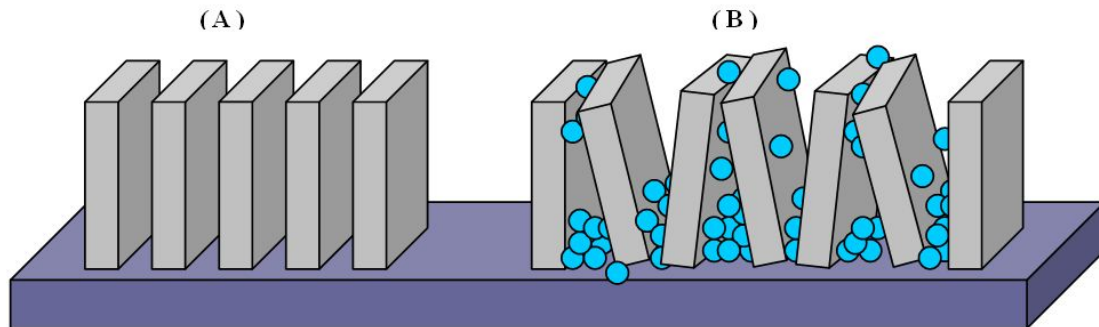
## 2. 이론적 배경

미세전자 소자의 제조기술은 다양한 극 미세 구조의 제조 과정으로 이루어지는데, 이들 과정에서 많은 양의 유독성 화학 물질과 고가의 초 순수가 사용된다. 환경적인 필요성뿐만 아니라 기존 기술로서는 초미세 구조의 제어가 어렵기 때문에 초임계 이산화탄소 용매기술이 활발하게 연구되고 있다. 전자산업에서 지속적으로 성능을 향상하고 전력소비를 감소하고 여러 가지 장애요소를 극복하기 위하여 엔지니어는 새로운 물질과 디자인 및 제조 공정의 발명에 도전하게 된다. 집적 구조의 변화는 반도체 제조공정의 변화를 요구한다. 이들 변화의 일부는 기존의 공정기술과 장비 등에 의해 해결 될 수 있지만, 새로운 물질 및 높은 종횡비(aspect ratio)나 피치 크기의 축소 같은 것들은 새로운 해법을 필요로 한다. 지난 40년 동안 반도체 산업은 우선 장비 설계의 진보와 소자 크기의 축소를 위한 공정 개선에 의하여 발전해 왔다. 그러나 최근 더욱 증가하는 새로운 물질과 집적 구조, 높은 종횡비 구조, 좁은 피치 및 작은 임계면적(Critical Dimensions : 이하 “CD” 라 약칭함)에 대한 필요성은 이를 해결하기 위한 기존 공정기술의 한계점에 도달하여 단순히 차세대 장비의 개발이 아닌 전혀 새로운 해법을 요구한다.

특히, 미세전자 구조를 제작하는데 있어 중요한 문제점은 전통적으로 희생층 식각 공정을 수반하기 위하여 HF(hydrogen fluoride)수용액을 주로 사용해 왔으나 [7-15], 이러한 수계 용매에서 표면장력이 발생하게 된다. 여기서 표면장력은 미세구조의 기계적 복원력보다 상당히 크게 작용하여, figure 1.2. 에서처럼 수계 용액의 표면장력으로 인하여 영구적으로 기판을 향해 휘어지거나 쓰러져 있게 되는



치명적인 오류가 발생하게 된다는 것이다.



**Figure 1.2. (A) Desired free-standing features. (B) Collapse of features is caused by capillary forces and is a function of aspect ration (height/width), spacing between features and surface tention.**

따라서, HF를 수반하는 습식식각 공정에서 표면장력 에너지를 최소화하기 위하여 건식HF 기상 에칭법과 초임계 이산화탄소 건조법이 대안으로 연구되어 왔다.[16-19] 그러나 그 처리 공정이 복잡하고 번거로울 뿐 아니라 처리 시간 또한 10시간 이상을 필요로 할 수 있고, 대부분의 무수에 의한 식각 방법들은 일부 수분의 존재 하에서 식각 반응을 활성화시키기 위하여 필요로 하게 되며, 이는 무수 식각제 사용 이점을 소멸시키기 때문에 유용하지 않다. 이를 극복하기 위한 방법으로 앞에서 상술한 초임계 이산화탄소를 이용하거나 알코올 기상 식각법 등 등방성 건식 식각 방법들이 연구되고 있지만, 이러한 실험들에서 상기 식각 방법들로부터 필연적으로 생성되는 식각 부산물 들이 잔류함을 발견하였으며 상기 식각 부산물들은 초순수(DI water)를 통해 완벽하게 제거됨을 확인하였다.

현재까지 세계의 반도체 소자업체들은 흔히 RCA 세정으로 칭하는 다조 침적식 세정을 여러 해 동안 사용해 왔다. 이 방법은 흔히 웨이퍼 표면으로부터 미립자, 금

속 불순물, 유/무기물 등의 오염을 제거하기 위해 황산 산화제 및 탈 이온수를 포함하고 불화암모늄, 부식 방지제, 계면활성제 및 킬레이트제등을 적절히 희석한 세정제에 침적하여 사용하는 배치(batch)식 방법이나 기관 또는 반도체 구조물을 회전하여 표면에 세정 조성물을 공급하는 매엽식 방법에 의해 수행하여 웨이퍼 표면을 얻는 방법이다. 하지만 웨이퍼의 대구경화에 동반하여 이 RCA 세정의 문제점이 일어나고 있다. 다조 침적식 세정기는 반도체 세정장치 중에서 아직까지도 그 역할이 매우 중요하지만, 대량의 약액이나 순수를 소비하고 동시에 대량의 폐액 및 배기가스를 방출하기 때문에 제조비용 절감이나 환경보전의 관점으로부터 약품/순수(DI water)의 사용량을 삭감해야 될 뿐 아니라 후술하는 미세화에 대응이 어렵게 된다.

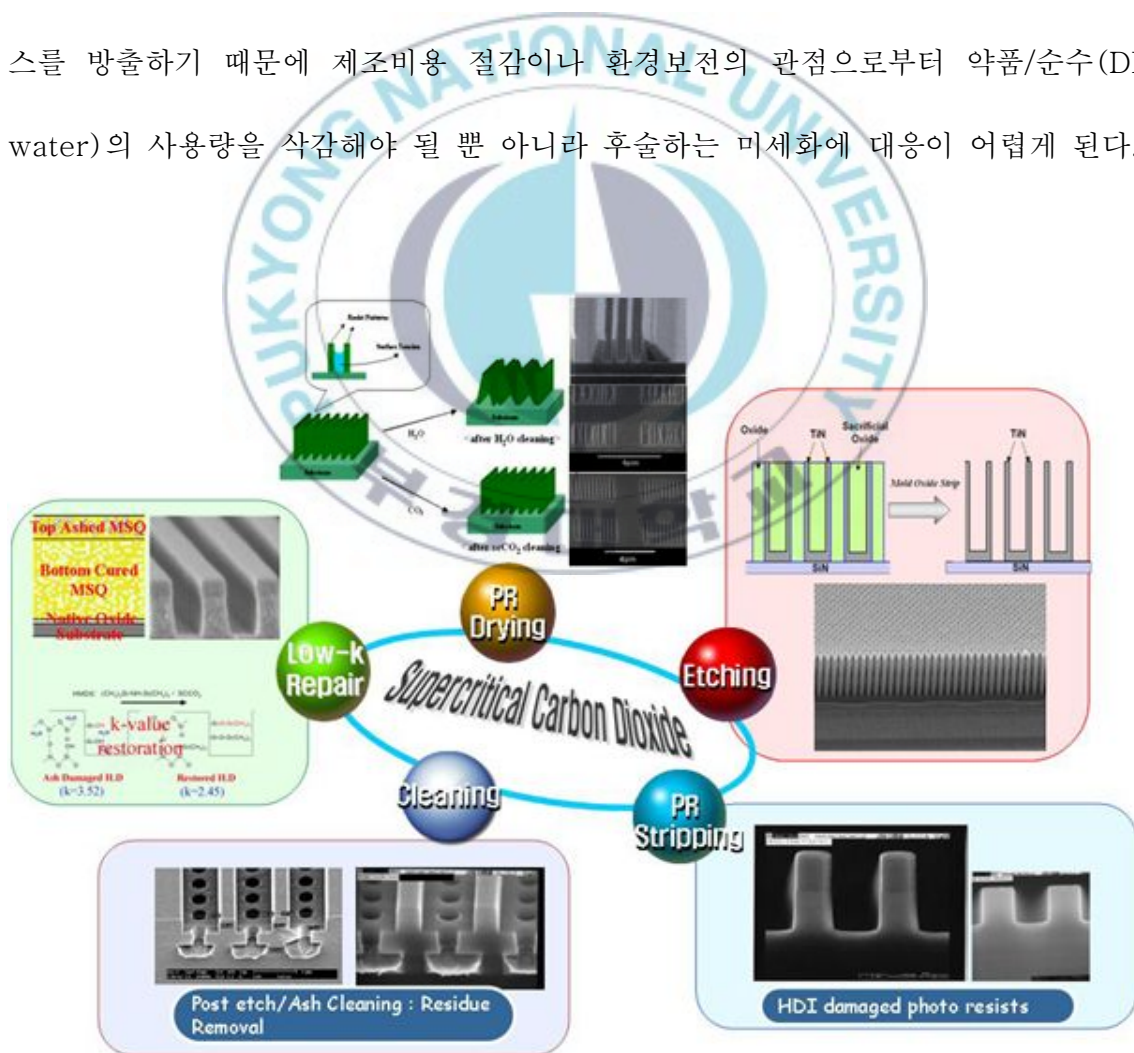


Figure 1.3. Application of supercritical carbon dioxide process in microelectronic devices.



이를 해결하기 위해 초음파 처리(Ultrasonication) 등의 물리적 보조수단을 병용하게 되었지만 고분자 실리콘 및 배선 등의 미세회로 패턴에 손상이 발생하기 쉽기 때문에 사용을 중지시키는 부득이한 경우가 증가하고 있다. 이때 상술한 초임계 이산화탄소의 환경적인 이점은 물론 낮은 표면장력과 확산성을 고려해 볼 때, 이러한 미세전자 소자의 패턴들의 넘어짐(leaning of pattern)을 극복함과 동시에 기존 세정 방법을 대체할 수 있는 대안으로 고려될 수 있다. 최근에 이산화탄소는 반도체 제작 설비 (FABs)에서 물과 유기용매를 대체할 수 있는 새로운 환경 친화적인 건식용매로서 제안되었다. (figure 1. 3.)

### 3. 연구 목표

본 연구의 목적은 초임계 이산화탄소를 이용하여 MEMS 구조물을 제작하는데 있다. 크게 두 가지 형태의 연구를 하였는데, 그 하나는 초임계 이산화탄소와 HF 수용액을 이용하여 고 중형비의 MEMS구조물 건식 에칭 기술에 대한 내용이며, 다른 하나는 습식세정 후 초임계 이산화탄소를 이용한 효율적인 건식 건조기술에 관한 연구이다. 본 논문에서는 각각의 연구에 대해 2장과 3장으로 구분하여 설명한다.

## 제2장 HF 수용액을 이용한 고 종횡비 MEMS 구조물 건식 에칭

### 1. 서 론

반도체 집적회로의 집적도가 높아지고 그 기능이 다양해짐에 따라, 소자 제조공정 중 상이한 특성을 가지는 2종 이상의 희생막, 예를 들어, 열산화  $\text{SiO}_2$ 막; 열 또는 Plasma CVD (chemical vapor deposition)에 의해 도핑 된 실리콘 산화막(TEOS (Tetraethoxysilane), BPSG (BoronPhosphor Silicate Glass), BSG (Boron Silicate Glass) ); 질화규소막 ( $\text{SiN}$  또는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ); 질화티탄막 ( $\text{TiN}$ ) 및 poly-Si 막과 같이 다양한 종류의 막이 반도체 기판 상에 함께 존재하는 경우가 많아지고 있다.

반도체 웨이퍼 및 MEMS제조 과정에서 실리카 희생층 식각 기술은 웨이퍼 상부에 증착되어 있는 막의 일부를 선택적으로 제거함으로써 원하는 형태의 미세 구조물을 제작하는 기술에는 일반적으로, 습식 식각 (wet etching) 방법과 건식 식각 (dry etching) 방법으로 분류될 수 있다. 이 중 습식 에칭 방법은 에칭 하고자 하는 막과 화학적으로 반응하여 용해시킬 수 있는 화학 용액 (에칭액, etchant)을 사용하여 에칭 하고자 하는 소재를 원하는 형상으로 에칭 하는 방법으로, 대량으로 작업이 가능하며 작업속도도 빠르고 경제적이기 때문에 건식 에칭 방법보다는 정밀도를 요하지 않는 인쇄회로기판(PCB; Printed Circuit Board)이나 글라스 캡 (glass cap) 등의 제조 분야에 널리 사용되고 있다. 하지만, 반도체 DRAM 커패시터나 MEMS 제조 과정 중, 질화규소 ( $\text{SiN}$ )막, poly-Si막 및  $\text{TiN}$ 막 중 1종 이상을 포함한 기판 상에 존재하는, 물성이 다른 2종 이상의 실리콘 산화막 (예를 들

어, TEOS 등 CVD계 실리콘 산화막과 BPSG, BPS와 같은 도핑 산화막)을 식각해야 하는 경우가 있다. 이를 위해서는 단일 또는 복수개의 식각 대상 실리콘 산화막을 동시에 효율적으로 식각하는 한편, SiN, poly-Si막 및 TiN막에 대해서는 식각에 대한 내성을 가질 수 있는 식각방법 및 식각약품이 절실히 요구된다. 이 경우, 화학적 습식 식각공정을 선택적으로 식각 하거나, 혹은 필요에 따라 특성이 상이한 막질들을 동시에 유사한 속도로 식각 할 수 있지만, 좁고 세밀한 다층 구조물의 식각에 있어서 구조물 내부에 완전히 침투하지 못하게 되어 식각률이 저하 된다. 또한 식각 공정상에서 발생하는 부산물들을 제거하기 위해, 별도의 세정액을 사용하여 식각 공정이 끝난 결과물의 세정을 진행하게 되지만, 이러한 식각/세정의 단계들에서 사용되는 식각액 또는 세정액은 수십 dynes/cm 정도의 표면장력을 갖기 때문에 이들 단계에서 일어나는 식각액 또는 세정액의 흐름은 높은 고 종횡비를 갖는 미세구조물의 손상을 가속화 시키게 된다.[20-21] 또한 이런 구조물이 식각액 또는 세정액의 건조과정 중에 발생하는 모세관 압에 의하여 붕괴(패턴 간 접합 또는 stiction) 되는 치명적인 기술적 단점을 야기한다. (Figure 1.2) [22]. 그리고 이들 미세전자소자 제작 시 식각 및 세정 단계에서 발생하는 많은 양의 용매(유기 및 무기용매)폐기물은 환경적으로 매우 비 친화적이기 때문에, 이러한 기술적, 환경적인 문제점을 해결하기 위한 노력이 절실히 요구되고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 HF 건식 에칭법과 초임계 이산화탄소 건조법이 연구되고 있다. 특히, 최근에 이산화탄소는 반도체 제작 설비 (FABs)에서 물과 유기용매를 대체할 수 있는 새로운 환경 친화적인 건식 용매로서 제안되었다. 그동안 이산화탄소에 사용할 수 있는 계면활성제와 이산화탄소에 녹는 고분자의 획기

적인 발견은 이산화탄소를 반도체 웨이퍼 건조와 현상, 스핀 코팅, 침적, 스트리핑 등의 리소그래피, 그리고 CMP 공정 후의 세정 용매로서 연구할 수 있게 하였다.[23-25]

초임계 이산화탄소와 HF를  $\text{SiO}_2$ 의 건식 에칭에 직접 이용한 연구는 거의 알려져 있지 않았으나, 최근에 HF/Pyridine (HF/py) 용액을 기체 HF 대신 사용하여 이산화탄소에 혼합하고 그것의 농도와 처리 온도를 변화하여  $\text{SiO}_2$ 의 에칭 속도를 조사한 것이 보고되었다.[26,27] 그러나, 이러한 방법들을 사용하면 반응 후에 식각 잔여물이 상당량 존재하게 된다. 이에 본 연구 그룹에서 식각 후 발생하는 잔여물을 초임계 이산화탄소를 이용하여 제거하는 공정을 제안하게 되었지만, 이것은 식각 후 세정공정에서 chemical들의 사용을 촉진하게 되고, 공정시간 또한 길어지게 되므로 보다 간편하면서, 단 시간 내에 식각을 마무리 할 수 있는 공정이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 HF/ $\text{H}_2\text{O}$ 를 초임계 이산화탄소 내에 직접 용해하여 식각 반응을 시도하였다. 그 동안, 물 자체가 이산화탄소에 거의 녹지 않기 때문에, 초임계 이산화탄소 내에서 HF/ $\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시킨 후  $\text{SiO}_2$ 의 건식 식각에 관한 조사가 전혀 이루어지지 않았고 문헌에 보고된 바가 없다. 이산화탄소는  $\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 극성 용매를 거의 용해시키지 않기 때문에, 제한된 용해도 내에서 미량의 etchant를 이산화탄소 내에 용해하여 반응시키는 것이 본 연구의 핵심이다. 따라서 본 연구에서는 상기 etchant의 초임계 이산화탄소에 대한 압력, 온도 별 용해도 값을 계산하였고, 이를 이용하여 공정변수에 대한 반응 속도를 조사하여 보았다. 그리고 높은 식각 속도를 구현하여 MEMS 패턴 웨이퍼에 대한 성능을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험장비 및 시약

실험에 사용된 식각시약(etchant)으로는 HF/water (1:1, DUKSAN)를 구입하여 사용하였다. 이산화탄소는 고 순도급 (99.99%, 대영 및 임창)을 사용하였다. 공용 매로는 isopropyl alcohol (IPA, ALDRICH)을 HF 와 함께 적정 비율로 희석하여 사용하였다. 또한 3 차 증류 시킨 DI-water를 각 중 세정제 및 첨가제로 사용하였다.

실험에 사용된 웨이퍼는 Si(100) 기판 위에 P-TEOS를 LP-TEOS 공정을 통해 700 °C 단일 층으로 990 nm 로 형성시킨 Blanket wafer와 500 nm 의 P-TEOS 희생막이 존재하는 300 nm 두께의 폴리실리콘 캔틸레버 빔 패턴 웨이퍼(Figure 2.1)를 사용하였다.

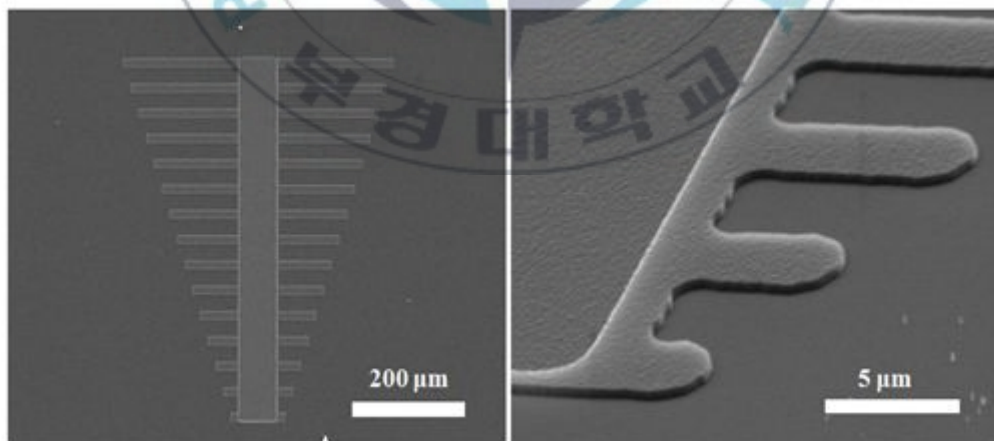


Figure 2. 1. Images of Poly-Si cantilever beams before removal of sacrificial layer (P-TEOS).



## 2.2. 폴리실리콘 캔틸레버 빔 제작

본 연구에서 사용된 폴리실리콘 캔틸레버 빔의 제작은 나노종합팹센터에 의뢰하여 제작하였다. 초기 세정된 6인치 Si(100)기판에 TEOS액을 사용하여 700 °C에서 5 시간 동안 LP-TEOS 공정(Centrotherm, E1200)을 통해 500 nm의 일정한 두께로 증착시켰다. 그 후 anchor를 형성하기 위해 미리 제작한 anchor mask를 통해 포토레지스트(동진세미캠, S700)를 증착, 현상 및 노광을 거쳐 600 W, 100 mT 압력에서 CHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub>/Ar가스를 사용하여 oxide etch(AMAT, P5000)를 진행하고 O<sub>2</sub>-plasma ashing(PSK,TS200)을 통해 포토레지스트를 제거하여 Figure 2.2 (A)의 형태로 anchor를 형성하였다. Anchor 형성 후 SiH<sub>4</sub>가스를 600°C에서 5시간 동안 poly deposition(Centrotherm, E1200)하여 300 nm 증착 시킨 후 캔틸레버 빔 mask를 통해 이전의 포토레지스트 공정을 똑같이 적용하여 Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/HBr가스로 300 W, 7 mT 압력에서 beam etch(LAM, TCP9400DFM)를 진행하였다.

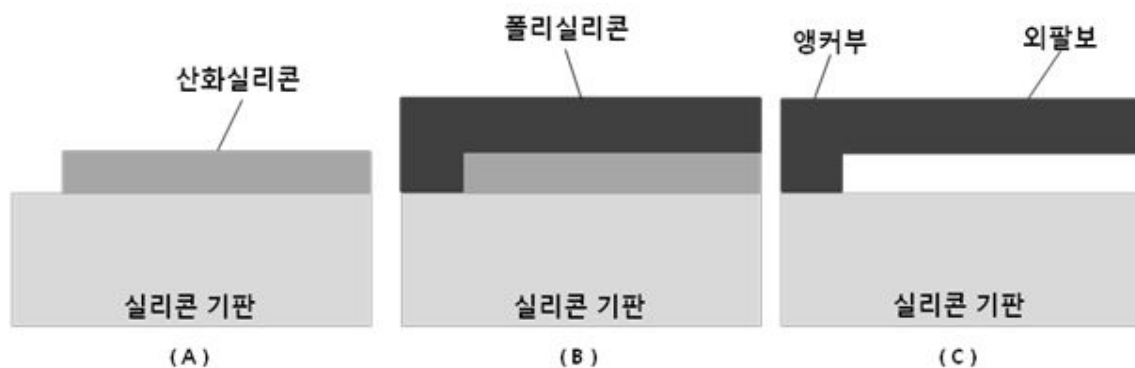


Figure 2. 2. (A) Deposition of sacrificial layer(P-TEOS), (B)Deposition of Poly-Si, (C)Removal of sacrificial oxide.



그리고 포토레지스트 제거를 통해 Figure 2.2 (B) 의 P-TEOS의 희생막을 가지는 폴리실리콘 캔틸레버 빔 구조의 패턴 웨이퍼를 제작할 수 있었다. 제작된 웨이퍼는 1 x 1 cm의 정사각형 모양으로 절단하여 실험에 사용되었다.

상기 2.2.1 의 포토리소그래피 공정을 통해 제작된 폴리실리콘 캔틸레버 빔은 anchor를 중심으로 좌우로 일정하게 길이가 증가하는 15개의 빔들로 이루어져 있다. 그리고 크기가 다른 5개의 캔틸레버 빔의 규격을 Table 1.에 정리하였다. Figure 2.3 에서 Table 1의 length increments, width, space 그리고 anchor width 를 표시하였다.

**Table 1. Fabricated cantilever beam size.**

| Length     | Length increments | width | space | Anchor width |
|------------|-------------------|-------|-------|--------------|
| 1.25~18.75 | 1.25              | 1.25  | 2.5   | 6            |
| 2.5~37.5   | 2.5               | 2.5   | 5     | 12           |
| 5~75       | 5                 | 5     | 10    | 24           |
| 10~150     | 10                | 10    | 20    | 48           |
| 15~225     | 15                | 15    | 30    | 72           |

단위 :  $\mu\text{m}$

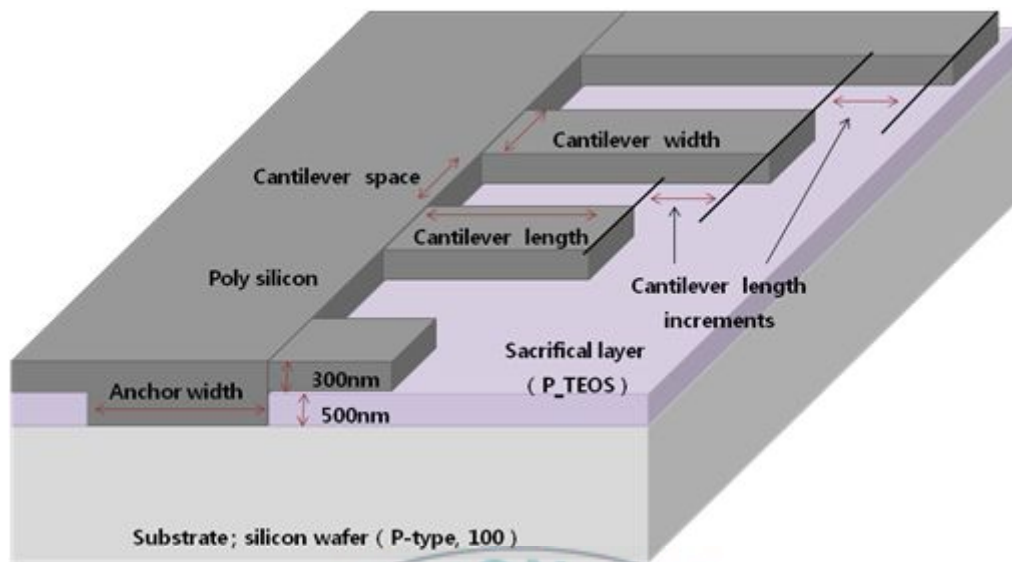


Figure 2. 3. Fabricated cantilever beam structure.

## 2.3. 실험 방법

### 2.3.1. 습식 에칭

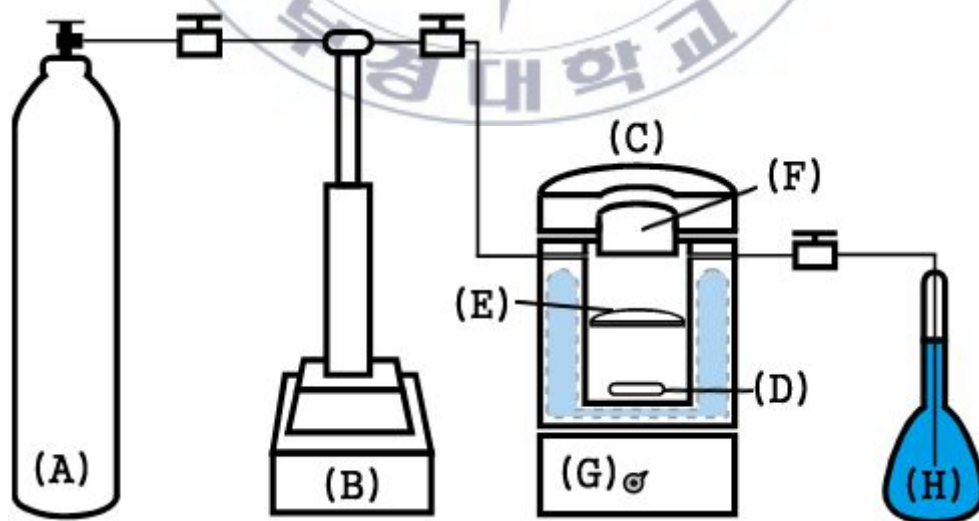
일반적으로 습식 에칭하는 방법을 이용하였다. 50 °C 의 HF/H<sub>2</sub>O(1:1,DUKSAN) 용액에서 P-TEOS (900 nm) 웨이퍼 조각을 넣어 일정 시간 동안 에칭을 진행한 후 DI-water에 1분간 세정한다. 세정 후 100 °C 오븐에서 10 분간 건조 후 식각된 시편의 박막 두께를 분석 장비를 이용하여 측정 하였다.

### 2.3.2. 초임계 건식 에칭 - one chamber system

One chamber system은 항온수조와 water pump를 사용하여 chamber의 온도를 실험 조건으로 유지시킨 후 실험을 진행하였다. 적정량의 에칭시약을 마그네틱 바가 들어 있는 chamber 내에 마이크로 피펫을 이용하여 주입하고, 시편을 고정하기 위해 고정대를 이용하여 chamber 중앙 높이에 고정시키고 chamber를 차폐 시

켰다. 이때 사용된 시편은 1x1cm 크기로 절단하여 실험을 진행하였다. 그리고 ISCO syringe pump를 컨트롤하여 원하는 압력의 CO<sub>2</sub>를 chamber로 흘려보내고, 교반기를 가동하여 반응시간 동안 에칭액과 이산화탄소를 혼합하였다. 에칭 시간이 종료되면 10~15ml/min로 순수한 CO<sub>2</sub>를 30초 동안 흘려보낸다. 이 때 CO<sub>2</sub>-etchant는 NaOH 수용액(H)이 들어 있는 중화기를 통해 방출되었다. 에칭 시간(etch time)은 chamber에 CO<sub>2</sub>가 원하는 압력으로 채워지는 순간부터 순수 CO<sub>2</sub>를 흘려보내는 시점으로 하였다.

사용된 chamber, line 및 기타 부속품은 고압과 HF 약산에 견딜 수 있도록 특수 제작된 내 부식성(Hastelloy, Monel) 재질을 사용하였으며, Teflon코팅 된 마그네틱 바를 사용하여 부식을 방지하며, 시약과 초임계 이산화탄소가 잘 혼합되도록 하였다. 또한, chamber 상단에 투명한 사파이어 유리를 통해 chamber 내부를 관찰할 수 있도록 제작 하였다. (Figure 2.4)

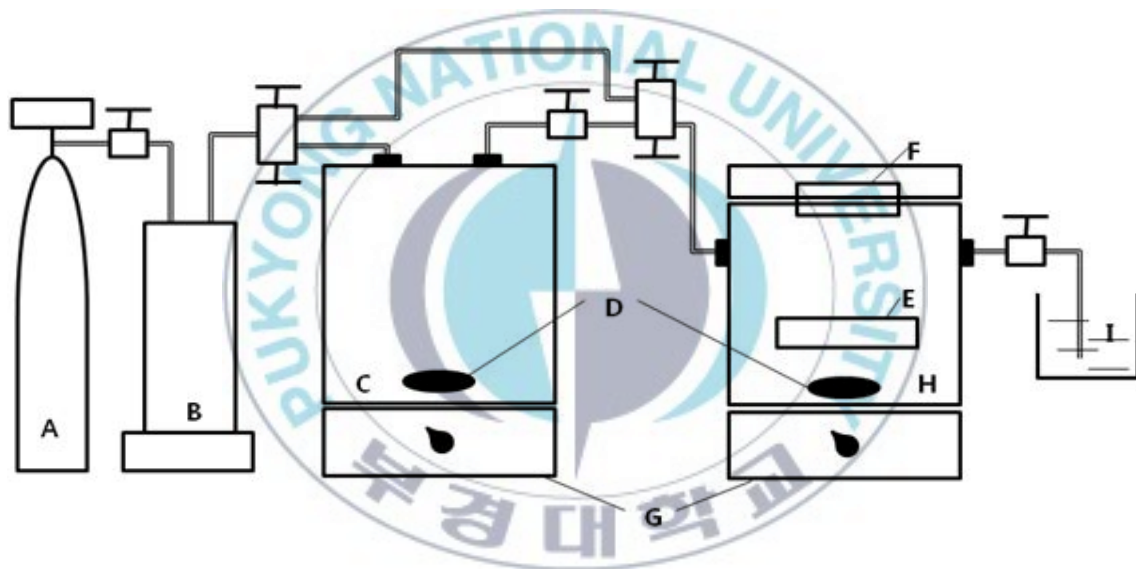


**Figure 2. 4. Schematic representation of the one chamber etching system. (A) CO<sub>2</sub> cylinder (B)ISCO syringe pump (C)10cc chamber (D)Magnetic bar (E)Wafer(sample) (F)Sapphire glass (G)Electro magnetic (H)Concentrated NaOH solution**

### 2.3.3. 초임계 건식 에칭 - two chamber system

Two chamber System 역시 고압과 HF 에 견딜 수 있도록 특수 제작된 반응시스템으로서, Figure 2.5 와 같이 두 개의 10 cc chamber로 구성되어 있다.

Figure 2.5 (H) 는 시편이 들어가는 sample chamber 로 투명한 사파이어 유리를 통해 chamber 내부를 관찰 할 수 있도록 제작 하였고, Fig 2.5 (C) 는 mixing chamber 로 적정량의 에칭 시약을 주입하여 초임계 이산화탄소에 미리 용해가 가능하도록 제작되었다.



**Figure 2. 5. Schematic representation of the two chamber etching system. (A)CO<sub>2</sub> cylinder (B)ISCO syringe pump (C)Mixing chamber(10cc) (D)Magnetic bar (E)Wafer (F)Sapphire glass (G)Electro magnetic (H)Sample chamber(10cc) (I)Concentrated NaOH solution**

실험 방법은 우선 두 개의 chamber의 온도를 실험 조건으로 유지시킨 후 적정량의 에칭시약을 마그네틱 바 (D)와 함께 mixing chamber 내에 마이크로 피펫을 이용하여 주입한다. 그리고 ISCO syringe pump (B)를 조작하여 원하는 압력의 CO<sub>2</sub>를 mixing chamber로 흘려보내 준다. 이 때 두 chamber 간은 차폐된 상태이다.

교반을 통해 15분 동안 에칭 용액과 이산화탄소를 혼합시킨다. 혼합이 완료되기 2~3분전에 sample chamber 에 1 x 1 cm 크기의 시편을 고정대(E)를 이용하여 sample chamber 중앙 높이에 고정시키고, 시편 아래로 마그네틱 바(D)를 두고 차폐시킨다. 그 다음, 두 chamber 사이의 밸브를 개폐시켜 mixing chamber에서 sample chamber 로 에칭 용액(etchant)을 순간적으로 유동시킨다. 에칭 시간이 종료되면 chamber 사이의 밸브를 잠그고 sample chamber에 10~15 ml/min로 순수한 CO<sub>2</sub>를 30초 동안 흘려보낸다. 이 때 CO<sub>2</sub>-etchant는 NaOH 수용액이 들어 있는 중화기를 통해 방출한다. 에칭 시간은 chamber 사이의 밸브 개폐 시부터 순수 CO<sub>2</sub>를 흘려보내는 시점으로 하였다.

#### 2.4. 분석 장치 및 방법

단일 박막으로 증착된 희생막(P-TEOS) 웨이퍼의 실험 전후를 Ellipsometry (기기명은 각각 J. A. Woollam사의 M-2000D 모델과, GAERTNER사의 L2W16E.830)를 사용하여 남아있는 박막의 두께를 측정하여 비교분석 하였다. MEMS구조물 에칭 이 후 캔틸레버 빔의 무너짐과 에칭 잔류물의 유무는 scanning electron microscope (HITACHI, S-2700)를 통해 표면을 관찰 하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 초임계 이산화탄소에 대한 HF/H<sub>2</sub>O의 용해도

식각 반응은 식각액과 초임계 유체가 상분리가 되지 않는 균일용액에서 진행되어야 한다. 따라서 HF수용액을 식각액으로 사용함에 있어서 전체 식각액이 이산화탄소에 용해되는 범위 내에서 H<sub>2</sub>O를 첨가하여 실험을 진행하였다. Figur 2.6의 조건에서 HF수용액이 이산화탄소에 포화되는 점을 계산하였다. 그 결과 이산화탄소의 압력 및 온도가 증가할수록 이산화탄소 내에 용해되는 H<sub>2</sub>O의 양이 증가함을 알 수 있었고, 65℃에서 최대 약 0.35wt%까지 H<sub>2</sub>O가 균일하게 용해되는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서 이후의 실험은 부산물로 형성되는 H<sub>2</sub>O까지 감안하여 상분리가 되지 않는 적은 양의 HF/H<sub>2</sub>O를 사용하였다.

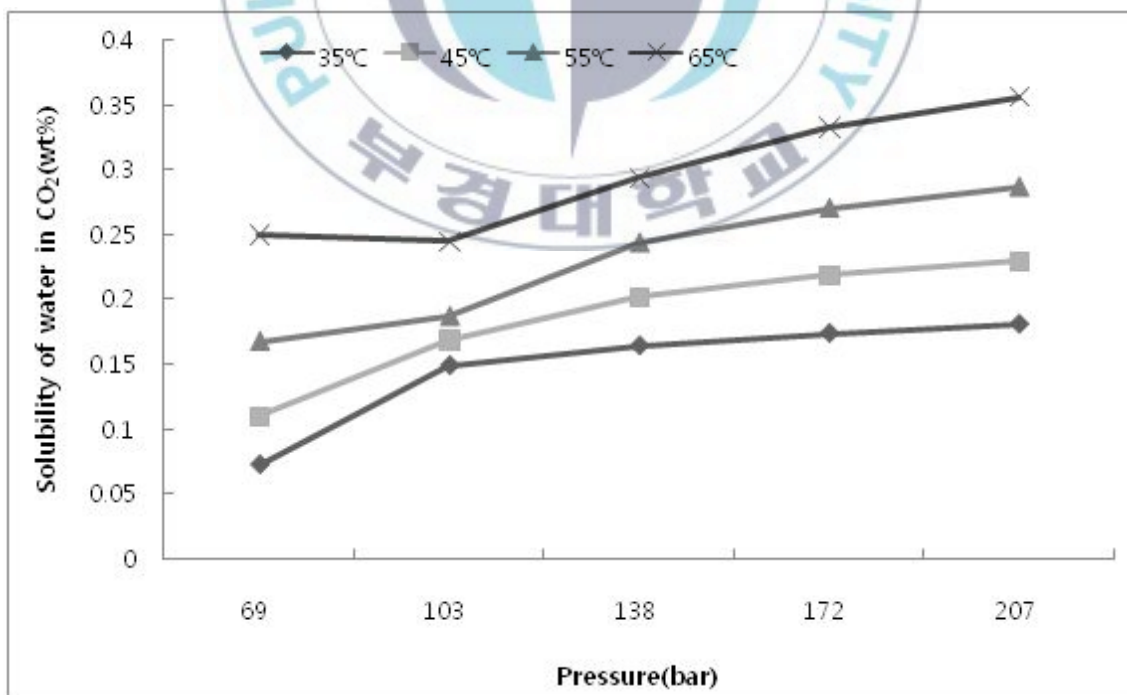
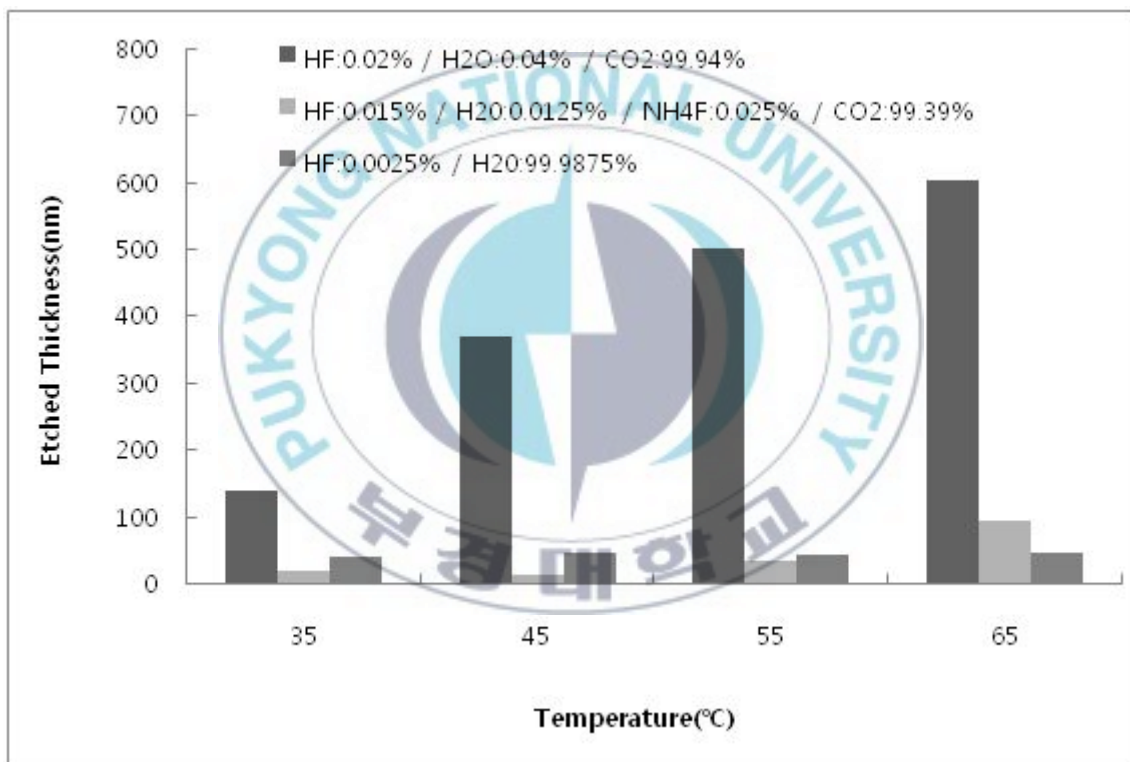


Figure 2. 6. Solubility of H<sub>2</sub>O in CO<sub>2</sub> as a function of temperature and pressure.



### 3.2. Blanket wafer 에칭

본 실험에 들어가기에 앞서, 초임계 이산화탄소를 이용한 에칭과 기존 습식 공정의 에칭의 식각 특성을 비교해 보기 위한 실험을 진행하였다. 우선, P-TEOS를 초임계 이산화탄소에서 1분, HF 수용액에서는 5분으로 실험을 진행하였으며, 그 결과를 Figure 2.7에 나타내었다.



**Figure 2. 7. Etched thickness as a function of reaction temperature and concentration of HF**

결과를 관찰하면, 온도가 증가할수록 대체적으로 식각률이 상승하는 것을 확인할 수 있었고, 특히 초임계 이산화탄소를 사용할 경우 75 °C, 1분 이내에 P-TEOS박막

990nm가 모두 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 이와는 대조 적으로 HF 수용액의 습식에칭의 경우 65 ℃ 에서 9.6 nm/min 으로 식각률이 극히 저조한 것을 확인할 수 있었다.  $\text{NH}_4\text{F}$ 를 이용한 HF완충용액에서도 약 19nm/min의 에칭속도를 나타내었다.

또한  $\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 HF를 녹이는 작용을 하므로, HF의 농도를 고정하고,  $\text{H}_2\text{O}$ 의 양을 증가시켜가며, 식각 실험을 진행하였다.(figure 2.8.) 그 결과, 온도에 따른 식각률 상승효과만 뚜렷하게 나타날 뿐  $\text{H}_2\text{O}$ 가 증가할수록 오히려 식각률이 미약하게 감소하는 결과가 나타났다. 이것은 사용된 pristine solution(HF/water 50:50 w/w%)에 이미  $\text{H}_2\text{O}$ 의 양이 포화되었기 때문에 식각 성능이  $\text{H}_2\text{O}$ 양에 따라 별로 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

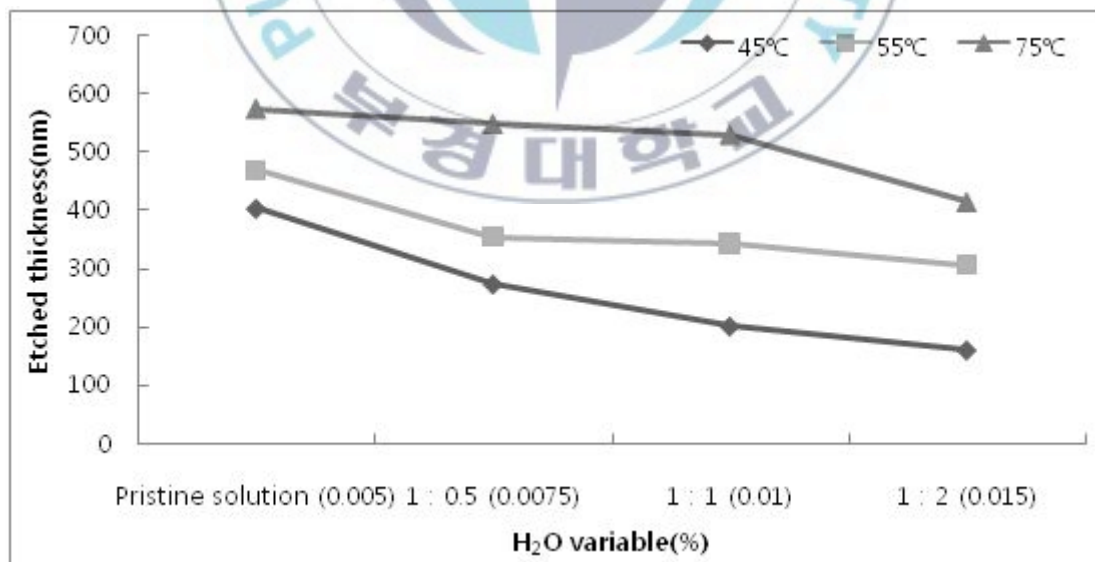


Figure 2. 8. Comparison of  $\text{H}_2\text{O}$  concentrate variable at same HF concentration ( $[\text{HF}]=0.125\text{mM}$ )

다음으로 초임계 이산화탄소와 밀접한 관련이 있는 압력에 따라 식각성능을 분석하였다. 그 결과, 138 bar의 압력 이상에서는 식각성능이 유사한 것으로 보아 압력에 따른 식각성능의 편차는 거의 없는 것으로 확인할 수 있다.(Figure 2.9) 그리고 69 bar의 압력에서 식각성능이 극히 저조한 것은 69 bar의 조건에서 이산화탄소의 밀도가 0.1781로 극히 낮기 때문에 etchant가 이산화탄소 내에 충분히 녹지 못한 것으로 판단되며, 138 bar의 압력 이상에서는 이산화탄소의 밀도가 각각 0.716, 0.7796, 0.8206, 0.8762, 0.91054로 높은 값을 나타내고, Figure 2.6.에 나타난 것과 같이 안정된 용해도를 나타내므로 반응 압력조건이 138 bar의 압력만으로도 식각률이 상당히 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

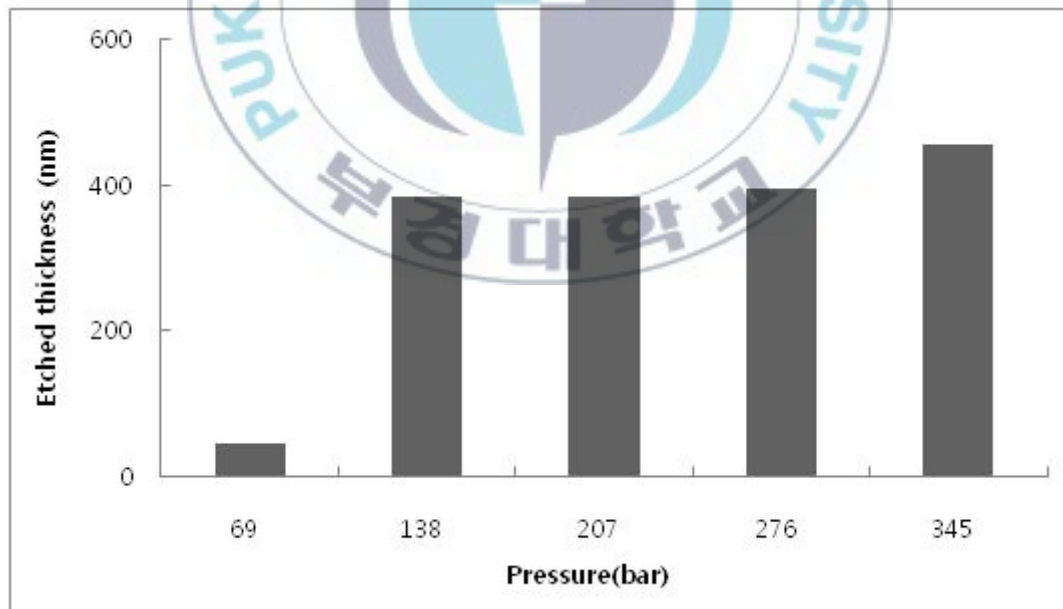


Figure 2. 9. Etching effect of pressure increment ([HF]=0.08334mM)

또한 이산화탄소의 경우 압력뿐만 아니라, 온도변화에 따라 밀도 조건이 상당히 바뀔 수 있다. 따라서 밀도를 고정한 상태에서 온도변화에 따른 식각률을 조사하여 보았다.(Figure 2. 10.)

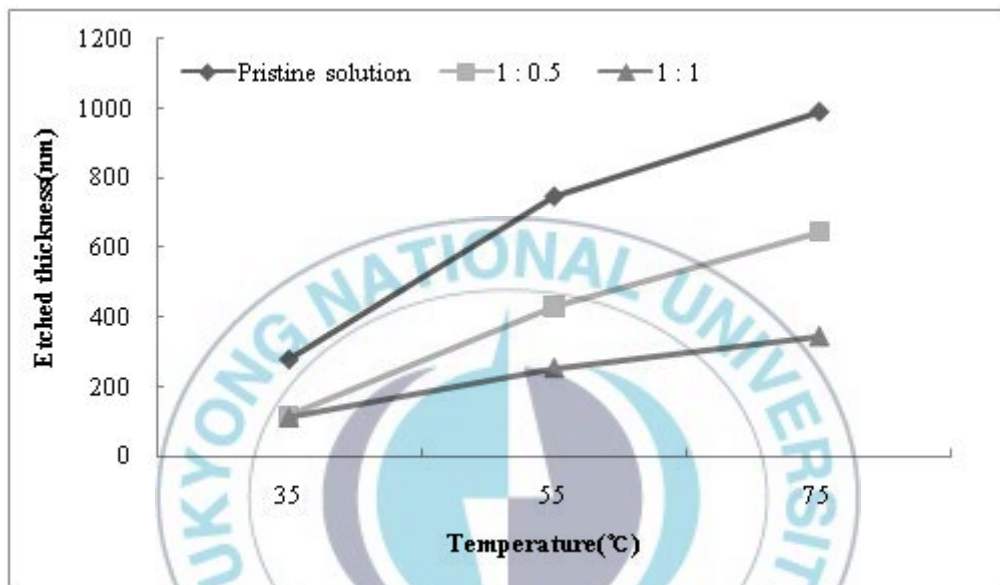


Figure 2. 10. Etched thickness as a function of reaction temperature at same  $\text{scCO}_2$  density

그 결과, 온도의 증가에 따른 식각 속도가 HF의 함량에 관계없이 전반적으로 크게 증가함을 알 수 있었다. 그리고  $\text{H}_2\text{O}$ 가 첨가될수록 식각 속도의 증가율이 줄어드는데, 이는 온도가 높아짐에 따라 반응 활성물의 반응사이트에 대한 충돌 속도가 높아지는 것에 기인하는 것으로 보인다.

따라서 이산화탄소의 온도에 의한 효과가 압력에 의한 효과보다 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

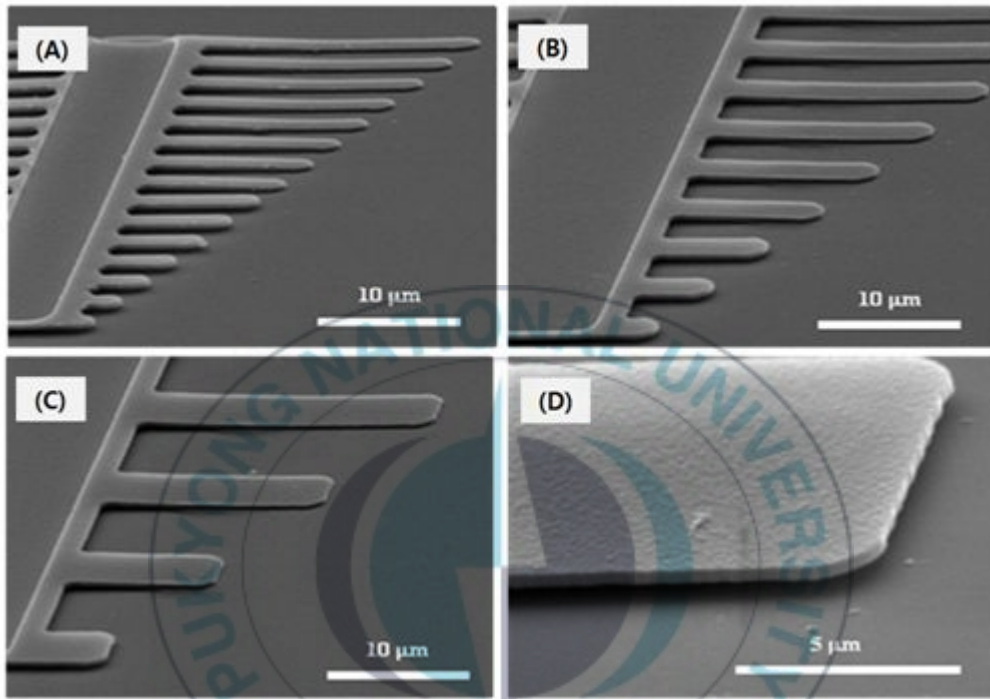
### 3.3. MEMS 구조 습식 에칭

앞선 실험을 바탕으로 반도체 제조 공정에 적용 가능 할 것으로 판단된다. 하지만 지금까지 단일 박막 웨이퍼(blanket wafer)만을 사용하였기 때문에, 실제 구조물이 형성되어 있는 패턴 웨이퍼(pattern wafer)를 에칭 할 경우는 앞선 실험 결과와 다를 수 있다. 그래서 본 실험에서 MEMS 구조물을 도입하여 에칭 하였다.

우선 초임계 이산화탄소를 이용한 건식 에칭과 기존 습식 에칭의 비교를 위해 전통적인 습식 에칭 실험을 먼저 진행하였다. HF 수용액에 P-TEOS blanket wafer(990 nm)를 75℃에서 5분간 에칭한 결과 94 nm 로 균일하게 에칭 되었기 때문에 폴리실리콘 캔틸레버 빔의 희생막 에칭을 위해 30분 정도가 적정 에칭 시간으로 예상하였다. 이 때 구조물인 폴리실리콘의 경우 HF 수용액에서 거의 에칭이 되지 않기 때문에 에칭 시약의 침투가 어려운 캔틸레버 빔의 하부까지 완전히 에칭 시키기 위하여 60분간 충분히 폴리실리콘 캔틸레버 빔 패턴 웨이퍼를 75℃에서 에칭 하였다. 에칭 된 시료를 SEM으로 관측한 결과 Figure 2.11에 나타난 것처럼 stiction 현상을 관측 할 수 있었다. Figure 2.11(A) 에서 폭이 1.25  $\mu\text{m}$ 인 폴리실리콘 캔틸레버 구조에서 8.75  $\mu\text{m}$  이하의 빔들은 stiction이 발생하지 않았다. 그리고 2.5  $\mu\text{m}$ 의 폭을 가지는 Figure 2.11(B) 구조에서는 7.5  $\mu\text{m}$  이하에서 온전하였고, 폭이 5  $\mu\text{m}$ 인 Figure 2.11(C) 는 가장 길이가 짧은 5  $\mu\text{m}$  길이의 빔만 stiction에서 벗어났다. Stiction의 발생 유무는 SEM 사진에서 하부 기판과 폴리실리콘 빔의 접촉 상태로 판단할 수 있으며 stiction 이 발생하지 않는 경우 Figure 2.11(D)와 같은 형태로 나타난다.

Figure 2.11(A),(B) 와 (C) 에서 공통적으로 10  $\mu\text{m}$  의 빔은 모두 stiction 이

발생하였다. 그리고 폭이  $1.25\ \mu\text{m}$  로 가장 작은 빔의 경우 최대  $8.75\ \mu\text{m}$  온전하게 빔이 형성되었다.



**Fig. 2. 11. SEM Images of cantilever beams designed; (A)  $1.25$  to  $18.75\ \mu\text{m}$ , (B)  $2.5$  to  $37.5\ \mu\text{m}$ , (C)  $5$  to  $75\ \mu\text{m}$  (D) enlarged image of (C). (HF/water(1:1),  $50\ ^\circ\text{C}$ , 20min)**

이러한 현상은 모세관 힘에 의한 부착(adhesion) 힘과 캔틸레버 구조의 길이에 관한 수식을 살펴보면 이해 할 수 있다.

아래의 수식에서  $L_{crit}$  은 모세관 힘에 의한 부착 힘과 캔틸레버의 반작용하는 힘이 같아지는 길이로 캔틸레버 빔이 부착되는 한계 길이라 할 수 있다. 그리고  $E$  는 빔의 elastic modulus 이고,  $t$  는 빔의 두께,  $g$  는 기판과 빔 사이의 거리, 즉 희생 막의 두께와 같다. 그리고  $\gamma_{la}$  는 액체의 표면 장력으로 물은  $72\ \text{dynes/cm}$  로 높



은 값을 가진다. 마지막으로  $\theta_c$  는 린스 액의 접촉각을 의미한다. Figure 2.12.는 캔틸레버 구조에서 수식의 변항을 지칭하고 있다. [22]

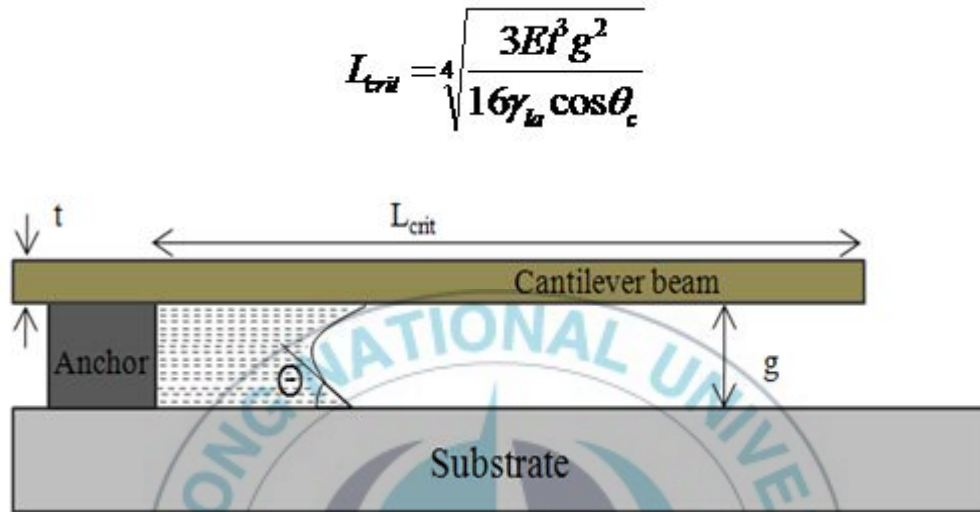


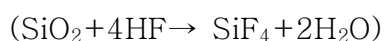
Figure 2. 12.  $L_{crit}$  ; A restoring force of the beam counteracts adhesion forces,  $E$  ; the elastic modulus of the beam material,  $t$  ; the thickness of the beam,  $g$  ; the gap height or thickness of the sacrificial layer,  $\gamma_L$  ; the liquid surface tension of the rinse liquid (water; 72 dynes/cm),  $\theta_c$  ; the contact angle of the rinse liquid

수식에서  $L_{crit}$  는 액체의 표면 장력이 커질수록 그 길이는 줄어들고 빔의 두께와 빔 사이의 거리가 멀어질수록 길이는 증대하는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 캔틸레버 종류와 상관없이 10  $\mu\text{m}$  의 빔을 온전히 형성시키지 못한 것은 실험에 사용된 폴리실리콘 캔틸레버의 두께( $t$ )는 300 nm이고 기판과 빔과의 거리( $g$ )는 500 nm로 5종류의 캔틸레버 모두 그 크기가 동일하기 때문이다. 수식에서 캔틸레버의 anchor의 크기 및 폭은  $L_{crit}$  의 영향을 미치지 않는 것을 통해 명확히 이해 할 수

있다. 그리고 수식은  $L_{crit}$  의 증대하기 위해 높은 표면 장력( $\gamma_{la}$ )을 지닌 물(72 dynes/cm)보다 적은 표면 장력을 가진 용매를 사용해야 하는 합당한 이유를 보여 주고 있으며, 초임계 이산화탄소는 표면 장력( $\gamma_{la}$ )이 0 dynes/cm 이므로 이론상  $L_{crit}$ 를 무한히 증대 시킬 수 있는 이상적인 용매로 사용 가능하다.

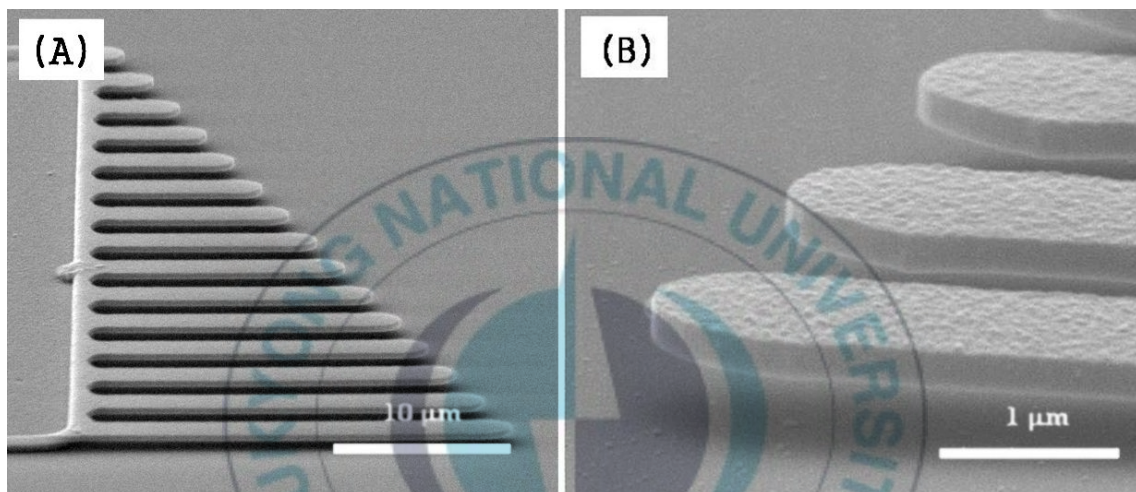
### 3.4. MEMS 구조 scCO<sub>2</sub> 건식 에칭

종래의 초임계 이산화탄소를 이용한 건식식각 방법에서는 상술한 바와 같이 식각률이 상당히 떨어지기 때문에 HF/py에 알코올과 같은 공용매를 첨가하여 식각성능을 어느 정도 개선 시켰지만[27], BPSG와 같은 doped oxide에 한정되어 있고, 이에 더하여 식각 후 생성되는 잔여물이 상당량 존재하게 되는데, 이것 또한 개선되어야 할 단점 중 하나이다. 그러나 HF/ water를 초임계 이산화탄소 내에 용해시킬 경우 P-TEOS에 대한 높은 식각 성능은 물론이고, 식각 후 생성되는 잔여물이 웨이퍼 상부에 잔류하는 문제점을 해결할 수 있을 것으로 예측되었다. 이것은 chamber 내부에서 식각 종으로 작용을 하는  $\text{HF}_2^-$ 가  $\text{SiO}_2$ 와 반응하여 아래와 같이  $\text{SiF}_4$ 를 형성하게 되는데,  $\text{SiF}_4$ 는 -N-기와 같이 전자가 풍부한 electro-donation group과의 다른 부 반응이 일어나지 않기 때문에, 반응 종료 후 이산화탄소와 etchant의 vent과정에서 모두 승화하기 때문이다.



따라서 상술한 식각 조건들을 바탕으로 poly Si로 제작된 cantilever구조물을 드러내기 위하여 HF/H<sub>2</sub>O/scCO<sub>2</sub> [HF=0.0125mM])을 사용하여 5000psi의 압력과 65℃ 온도에서 30초간 식각을 진행하였다. 그 결과 Figure 2.13(A)와 (B)에서 보

는 바와 같이 MEMS구조물을 지탱하고 있던 P-TEOS층이 단시간 내에 완벽하게 제거된 것을 확인할 수 있으며, 가장 긴 빔 구조(중횡비=1:150)까지 stiction이 없이 완전하게 드러남을 관찰할 수 있었다. 또한 어떠한 잔여물도 존재하지 않음을 확인할 수 있었다.



**Figure 2. 13. (A) pattern wafer image of after scCO<sub>2</sub> in HF/H<sub>2</sub>O dry etching, (B) cross section image of pattern wafer after scCO<sub>2</sub> in HF/H<sub>2</sub>O dry etching.**

본 연구의 결과로서, 표면 장력이 0 dynes/cm 인 초임계 이산화탄소를 이용한 건식 에칭법을 고 중횡비를 가지는 미세구조 패턴 형성 기술에 효과적으로 적용 할 수 있었으며, 간단한 반응공정 방법으로 stiction 없이 약한 미세구조를 제작할 수 있음을 실험을 통해 증명하였다.

#### 4. 결 론

차세대 반도체 제조 산업과 MEMS기술은 다양한 극 미세 구조의 제조 과정을 거쳐 이루어지며, 지속적으로 집적화, 미세화를 요구하고 있다. 기존 습식에칭(wet etching)은 제조 공정 중 표면장력으로 인해 미세패턴이 붕괴되는 시스템적인 한계를 가지고 있으며, pyridine을 이용한 이산화탄소 건식 공정은 식각 잔여물이 발생하여 마이크로 구조물 제조의 한계를 갖는다. 또한 기존의 공정들은 대체로 BPSG와 같은 doped oxide에 대한 식각률은 좋은 반면, P-TEOS와 같은 막질에 대한 식각률이 저조한 편이다. 이에 반해 HF/water을 초임계 이산화탄소 내에 용해시켜 식각 공정을 진행할 경우, 전술한 식각률의 향상 및 식각 과정 후 생성되는 잔여물에 대한 문제점을 해결할 수 있을 뿐 아니라, 건식 공정으로 마이크로 구조물의 손상 없이 제조할 수 있었다. 본 연구에서는 HF/H<sub>2</sub>O/scCO<sub>2</sub> 건식 에칭법을 이용하여 P-TEOS희생 실리카 막의 에칭 속도를, HF농도, 반응압력, 반응온도 등 공정변수에 따라 체계적으로 조사하였으며, 이것이 HF/H<sub>2</sub>O습식 에칭에 비하여 높은 속도를 가져옴을 확인하였다. 또한, 종래의 HF/py/scCO<sub>2</sub> 건식 에칭 과정에서 불가피하게 발생되는, SiF<sub>4</sub>•2(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>NH 잔여물이 전혀 없는 우수한 성능을 얻을 수 있었다. 나아가서 간단한 HF/H<sub>2</sub>O/scCO<sub>2</sub> 건식 에칭법으로 고 종횡비(1:150)의 캔틸레버 구조의 폴리실리콘(*t* ; 300 nm, *g* ; 500 nm)을 stiction 발생 없이 성공적으로 식각 할 수 있었다. 본 연구 결과는 고 종횡비의 약한 구조의 MEMS는 물론 NEMS 분야에도 적용될 수 있을 것으로 기대되며, 나아가서 차세대 반도체 분야의 고 종횡비 원주(rod)형 DRAM 커패시터 구조의 제작에도 효과적으로 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

### 제3장 초임계 이산화탄소를 이용한 고종횡비 패턴웨이퍼의 효율적인 건조법

#### 1. 서 론

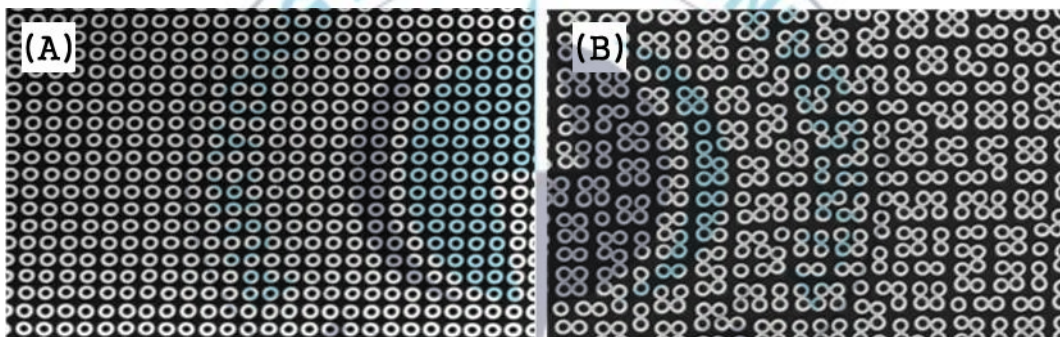
반도체 소자업체들은 흔히 RCA세정을 기본으로 하는 습식 세정법을 그 동안 사용해 왔다. 이것은 웨이퍼 표면으로부터 파티클, 금속 불순물, 유/무기물 등의 오염을 제거하기 위해 암모니아수 과산화수소수( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ), 염산 과산화수소수( $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) 및 희석한 불산(DHF)에 침착하여, 각각의 약액 처리 후 DI water로 세정 후 린스(Rinse)하여 깨끗한 웨이퍼 표면을 얻는 방법이다.[28] 하지만 반도체 소자의 디자인 규칙이 점점 작아지면서 기존의 RCA세정을 기본으로 하는 수용액의 무기 혹은 유기 용매 등의 습식 세정 법으로는 더 이상 해결이 힘든 과제들이 등장하고 있다. 대표적인 예로써, 고 종횡비(high aspect ratio) 구조물 세정, small & deep contact 세정, 다공성 Low k dielectrics/Cu 세정 등이 있다. 특히 고 종횡비 구조물이나 미세패턴 구조물의 경우 식각액 또는 세정액의 건조과정 중 표면장력으로 인해 모세관 압에 의한 붕괴현상이 일어나는 문제점이 발생한다.[26] 이러한 현상은 습식 공정에서 패턴의 크기가 작아질수록, 패턴의 종횡비가 증가할수록 더욱 증가한다.[29,30]

반도체 공정에서 세정기술은 전체공정의 30~40%를 차지하며, etching, ashing, lithography, CMP, deposition, 확산 및 산화 등의 단위공정 전후에 위치하여 각 단위공정의 생산성, 재현성 등을 확보하게 하는 중요한 기술로서 전체 반도체 소자의 수율에 큰 영향을 미치는 매우 중요한 공정이다. 하지만 앞에서 언급한 세정공정에서



발생하는 소자끼리의 stiction 현상은 미세 구조의 반도체 개발에 가장 큰 기술적 장벽이 될 가능성이 높다.[31]

현재 습식 세정 공정 중 건조용 용매로 물보다 표면장력이 약 3배 낮은 iso-propyl alcohol( 이하 “IPA” 라 약칭 함)을 사용하고 있다. 하지만 figure 3.1에서 보듯이 20nm이하의 반도체 제작 시 IPA의 표면장력으로 stiction문제가 발생하고 있으며 많은 양의 IPA를 기화시킴으로 인체에도 매우 유해하다. 또한 기화를 위해 장비내부를 고온(200℃ 이상)으로 유지시켜야 하는 단점이 있다.



**Figure 3.1. SEM images (top view) of cylindrical structures (A) after etching and drying without stiction (B) stiction problem after drying with IPA**

본 연구에서는 습식건조용매로 사용되는 IPA를 초임계 이산화탄소에 용해시켜 0에 가까운 표면장력을 가지는 이산화탄소의 특성에 기인하여 고 중횡비의 패턴 웨이퍼를 무너짐 없이 빠르게 건조시킬 수 있는 방법을 체계적으로 연구하였다. 이에 이산화탄소에 대한 IPA용해도, 온도 및 압력에 따른 IPA제거율, 적정 flow rate, 공정시간이 미치는 영향 등을 조사하였다. 또한 실제 고 중횡비의 MEMS구조물을 이용하여 한계 중횡비를 확인하였다. 끝으로, IPA를 대체할 수 있는 공용매를 조사



하여 비교 평가하였고 공정시스템 변화를 통해 효과적으로 구조물을 drying 시킬 수 있는 방법을 연구 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

실험에 사용된 이산화탄소는 고순도급 (99.99%, 임창)과 헬륨(99.99%, 임창)을 사용하였다. 그리고 본 연구에서 사용된 고종횡비 MEMS 구조물은 제 2장에 나오는 캔틸레버 빔으로 구성된 동일한 패턴웨이퍼로 나노종합팹센터의 장비를 의뢰하여 제작하였다.

패턴 웨이퍼는  $1 \times 1$  cm로 dicing하여 실험에 사용되었다. MEMS 구조물을 식각시키기 위한 식각시약(etchant)으로 HF/water (1:1, DUKSAN)와 식각된 웨이퍼를 세정하기 위한 water는 3차 증류한 DI water를 사용하였으며, 세정액으로 iso-propylalcohol ( $\geq 99.8\%$ , ALDRICH)을 사용하였다. 또한 IPA의 비교군으로 methyl alcohol( $\geq 99.8\%$ , ALDRICH), ethyl alcohol( $\geq 99.8\%$ , ALDRICH)을 각각 사용하였다.

## 2.2. 실험 방법

### 2.2.1. scCO<sub>2</sub> solubility test

초임계 이산화탄소에 대한 IPA용해도를 측정하기 위한 실험 장치는 Figure 3.2와 같다. 이 장치의 온도 및 압력범위는 0℃ 에서 100℃, 0.1bar 에서 500bar 까지 측정할 수 있다. 반응셀은 내부의 부피를 자유롭게 조절할 수 있는 variable volume cell이며 반응셀 부피를 변화시켜서 압력을 조절할 수 있도록 피스톤이 내장되어 있다. 온도는 water bath를 이용하여 물을 가열한 후 mini pump로 반응셀 외부 워터재킷을 순환시켜서 셀 내부 온도를 일정하게 유지시켰다. 셀에 부착된 사파이어 창을 통하여 내부를 관찰하며 마그네틱바를 이용하여 교반이 가능하다. 내부에 연결된 전자 압력계에 의해 압력이 측정되어 나타나며 0.5%이내의 오차범위를 가진다.

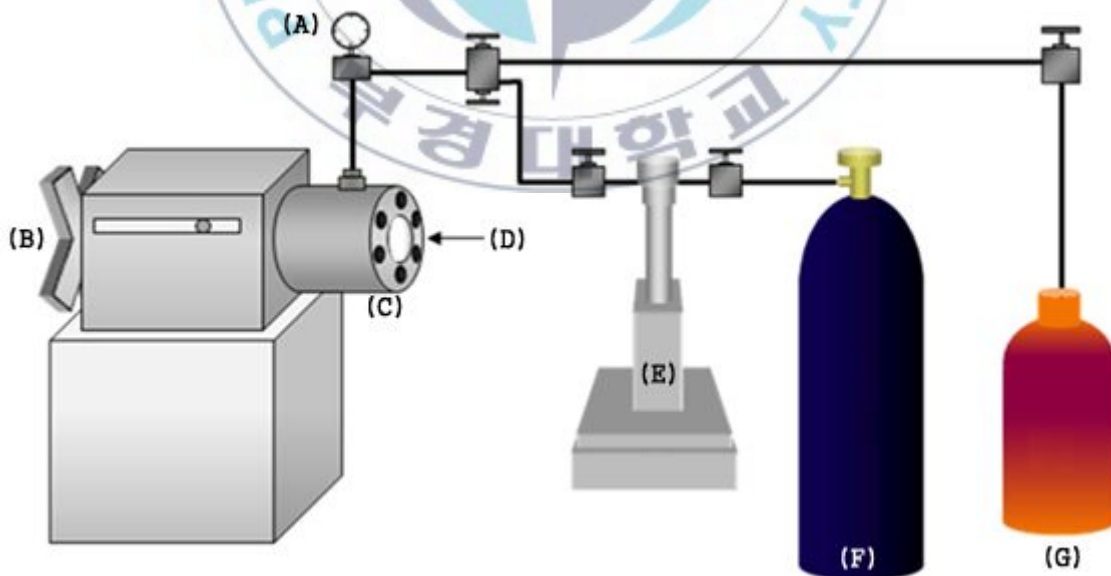
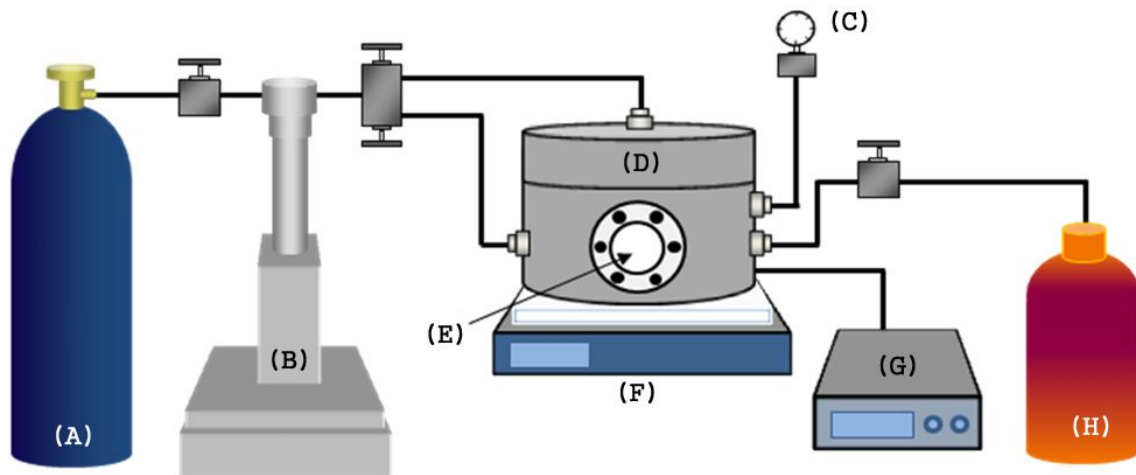


Figure 3.2. The apparatus for solubility test in supercritical CO<sub>2</sub>. (A)Pressure gauge  
(B)Piston-screw (C)Variable-volume cell (D)Sapphire window (E) ISCO pump  
(F)CO<sub>2</sub>reservoir (G)Separator

실험방법은 반응셀 내에 IPA를 넣고 이산화탄소를 원하는 압력만큼 주입한다. CO<sub>2</sub>의 주입은 약 10 ~ 15mL/min의 유속으로 반응셀 내부에 유입하였다. 그 후 약 10분 동안 안정화 될 때까지 기다린 후 마그네틱 교반기를 가동하여 IPA와 CO<sub>2</sub>가 원활하게 섞일 수 있도록 약 5분 동안 작동시켰다. 마지막으로 피스톤을 움직여 압력을 조절하며 IPA와 CO<sub>2</sub>의 상 분리점을 관찰하였고 온도를 단계별로 올려가면서 동일한 방법으로 관측하였다.

### 2.2.2. 초임계 이산화탄소 drying system

초임계 이산화탄소 drying에 사용된 챔버(반응셀)는 고압에 견딜 수 있도록 특수 제작 되었으며 부피는 57mL이다.(Figure 3.3) 챔버 크기는 지름 60mm에 높이가 18mm이며 그 안에 다양한 종류의 유리살레를 넣을 수 있다. 또한 이산화탄소 주입 시 살레에 영향을 주지 않으며 살레가 정 중앙에 위치할 수 있도록 만들어 주는 지지대가 있다. 살레는 높이 4mm, 지름 52mm와 높이 12mm, 지름 27mm 두 가지 종류의 살레를 사용하였다. 챔버에 부착된 투명한 사파이어 유리를 통해 내부를 관찰 할 수 있다. 온도는 챔버 아래의 heating plate와 heating tape로 챔버를 감싸주어 일정한 온도를 유지시켜주었으며 챔버 내부에 온도 센서를 장착하여 매 순간 온도를 외부 디지털 지시계에 의해 확인할 수 있다. 셀 내부 압력은 압력 센서에 의해 측정되어지며 압력계는 0.5%이내의 오차범위를 지니고 있다.



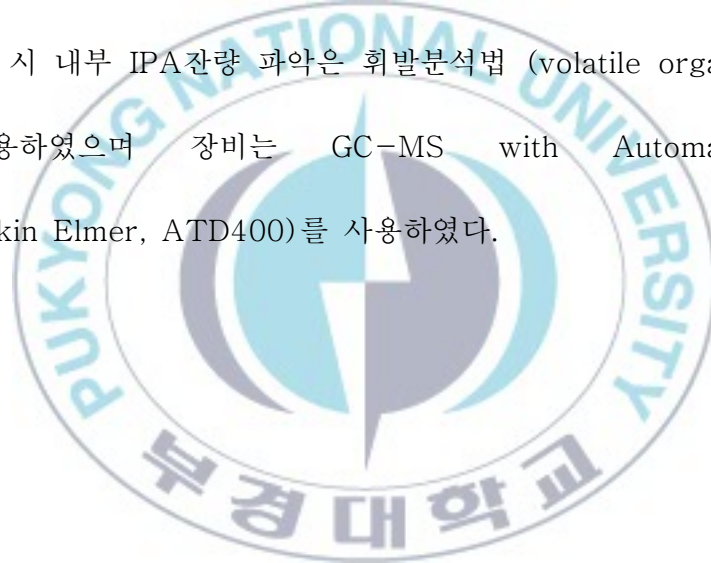
**Figure 3.3. scCO<sub>2</sub> drying system. (A)CO<sub>2</sub>reservoir (B)ISCO pump (C)Pressure gauge (D)57mL Chamber (E)Sapphire window (F)Heating plate (G)Temperature Indicator (H)Separator**

실험 방법은 우선 1 x 1 cm 크기의 시편을 에칭액(HF:water)이 들어 있는 플라스틱 식각용기에서 10분간 반응시킨 후 플라스틱 집게를 이용하여 곧바로 깨끗한 물이 들어있는 통에 넣어 10분간 세정하였다. 그리고 다시 한 번 깨끗한 물에 세정한 후 IPA가 담긴 용기에 시편을 담가 시편 준비를 완료하였다. 그리고 scCO<sub>2</sub> drying실험을 위해서 우선 반응셀의 온도를 실험 조건으로 유지시킨 후 IPA가 담긴 시약용기로부터 시편을 옮겨 반응셀 내에 위치한 높이 4mm, 지름 52mm샬레 위에 올려 둔다. 그리고 마이크로 피펫을 이용하여 시편 위에 0.6mL 의 IPA를 주입하고 반응셀을 차폐 시킨다. 그리고 ISCO syringe pump를 컨트롤하여 원하는 압력의 CO<sub>2</sub>를 chamber의 옆 주입라인으로 넣어 준다. 이때 유속은 약 10 ~ 15mL/min으로 웨이퍼에 있는 패턴에 물리적인 영향을 받지 않도록 유속 조절을 해준다. 1분간 안정화 시간이 주어진 다음 옆 라인은 차단하고 뚜껑에 있는 라인(flow line)을 열고 ISCO pump에서 일정한 유속을 밀어주게 한 후 벤트라인을 열

어 CO<sub>2</sub>가 흐를 수 있게 해준다. 주어진 시간 동안 IPA를 제거한 후 마지막에 벤트 라인에 있는 밸브를 제외한 나머지 밸브를 모두 차단 후 반응셀 내에 있는 유체를 감압하며 drying 시켜주면서 마무리 한다.

### 2.2.3. 분석 장치 및 방법

MEMS구조물 drying 공정 이후 캔틸레버 빔의 무너짐 및 완벽한 세정 여부의 확인은 scanning electron microscope(HITACHI, S-2700)을 통해 관측하였다. 또한 flow공정 시 내부 IPA잔량 파악은 휘발분석법 (volatile organic compound, VOC)을 이용하였으며 장비는 GC-MS with Automatic Thermal Desorber(Perkin Elmer, ATD400)를 사용하였다.



### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 초임계 이산화탄소에 대한 IPA의 용해도

초임계 이산화탄소를 Drying공정에 도입하기 위해서는 건조용매(IPA)와 초임계 유체가 상분리가 되지 않는 조건에서 진행되어야 한다. 따라서 본 실험은 초임계 이산화탄소가 IPA에 대한 용해도를 얼마나 갖는지 정량적인 용해도를 도출하기 위해 진행되었다. 먼저 이산화탄소의 온도 및 압력에 따른 IPA의 용해도를 조사하였다. 실험은 40℃, 140bar를 기준으로 10w/wt%를 계산하여 IPA를 주입하였으며, 이후 10w/wt%씩 올려서 30w/wt%까지 용해도를 관찰하였다. 또한 5℃ 씩 승온시켜 완전히 용해시키는 압력을 측정하였다.

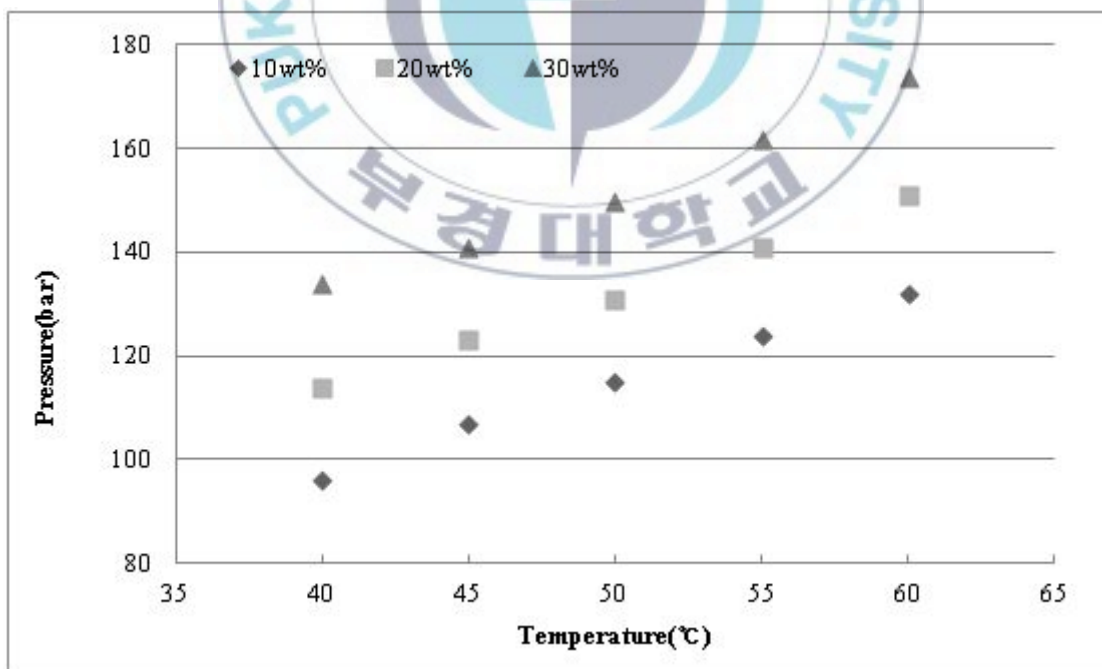
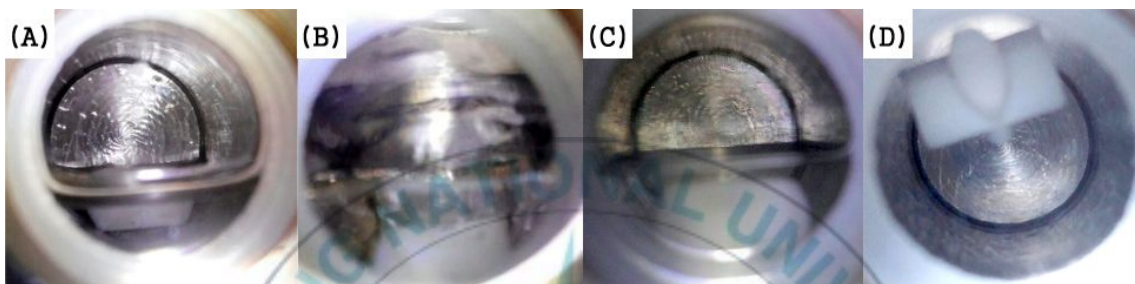


Figure 3.4. The result of IPA solubility test in scCO<sub>2</sub>



그 결과 figure 3.4와 같이 온도가 올라갈수록 용해 할 수 있는 압력이 10bar 씩 높아지며, IPA양이 10w/wt% 증가할수록 같은 온도 조건에서 약 20bar의 압력이 더 크게 주어져야 용해가 되는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 온도가 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>의 밀도가 상승하는데 기인하는 것으로 보인다.



**Figure 3.5. Photographic images of the view cell containing 30 w/w% IPA (A)before scCO<sub>2</sub> injection (B)during scCO<sub>2</sub> injection (C)after scCO<sub>2</sub> injection (D)one phase formation after stirring**

또한 figure 3.5.에서 보는 바와 같이 30w/wt%의 경우 40 °C에서 약 140 bar 이상의 조건에서 균일하게 이산화탄소에 용해되는 것을 확인하였는데, 여기서 중요한 점은 10w/wt%에서는 볼 수 없었지만 20w/wt%이상에서는 안정화 시간이 지나도 마그네틱 교반을 하지 않는 한 figure 3.4(C)와 같이 자발적으로 용해가 잘 되지 않는 것을 관찰 할 수 있었다. 실제 공정에서는 IPA가 웨이퍼 위에 덮여있으므로 내부에 강한 와류가 생기면 물리적인 힘에 의해 미세 패턴은 무너질 수 있는 가능성이 있기 때문에 최대한 자발적 용해되는 것이 매우 중요하다. 또한 이는 IPA의 제거율에도 큰 영향을 미치기 때문에 IPA와 이산화탄소의 자발적 용해도를 관찰하였으며, drying 공정 챔버(57mL)에서 실험을 진행하였다.

**Table 2. Mixing time for one phase of IPA in scCO<sub>2</sub> with out physical agitation**

| IPA(w/w%) | Chamber condition |               | Time(min) |
|-----------|-------------------|---------------|-----------|
|           | Temp(°C)          | Pressure(bar) |           |
| 1         | 40                | 140           | 8         |
| 2.5       | 40                | 140           | 30        |
| 5         | 40                | 140           | 60        |

그 결과, 앞서 실험하였을 때는 10w/wt%에서 용해되었지만 공정 챔버에서는 5w/wt%가 1시간 경과 후 단일 상으로 되는 것을 확인하였다. 또한 IPA양을 1, 2.5 w/w%를 주입하여 실험을 진행하였지만 밀도가 상대적으로 높은 IPA가 아래에 남아 있었으며 각각 8분, 30분 안에 모두 용해되어 단일 상으로 변하는 것을 확인하였다. (Table 2)

이는 공정 구조상 CO<sub>2</sub> 주입 위치가 10cc 반응 셀에서는 IPA를 직접 타격하는 방식이며, 57mL 공정 챔버에서는 좌측에서 주입되기 때문에 그 영향이 미미하여 앞선 실험결과와 다른 결과를 얻었다. 따라서 CO<sub>2</sub> 주입 후 원하는 압력에 도달하여 flow시 위에서 아래로 직접적으로 이산화탄소가 주입되게 하여 이산화탄소 주입 시 강한 압력에 의한 영향을 최소화 하며 빠르게 용해시키는 방법을 고안하였다. 그 결과 1w/w%의 IPA가 이산화탄소 주입 시 완전히 균일 상을 만들지 못하고 약 2배정도 부푼 모습을 볼 수 있었고, 위에서 아래로 scCO<sub>2</sub> flow시 살레에 남아있는 IPA가 30초 만에 용해되는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 초기 이산화탄소 주입은 챔버의 측면으로 주입하여 target에 최대한 물리적인 영향을 주지 않도록 하고, 일정 압 이상이 되어 flow 시 위에서 아랫방향으로 흘러주어 훨씬 빠르게 이산화탄소에 IPA가 용해되도록 하였다.

### 3.2. IPA 제거율 분석

#### 3.2.1. 시간에 따른 IPA 내부 잔량 분석

drying 공정을 진행함에 있어 시간에 따라 챔버 내부의 IPA가 얼마만큼 제거가 되는지 확인하였다. 그러나 IPA 및 초임계 이산화탄소의 특성 상 무색이기 때문에 내부 IPA양을 육안 상 관찰하기 힘들다. 따라서 휘발성 유기화합물을 분석할 수 있는 VOC분석법을 이용하였다. VOC 분석법은 대기 중에 아주 미세한 입자 또는 저분자량의 휘발성 화합물을 시료 팩에 채집한 후 그것을 흡착튜브로 옮긴다. 그리고 이것을 자동 열 탈착기를 이용하여 흡착 튜브 안에 있는 휘발성 화합물을 기화시킨 후 GC-MS에 장비를 통과하면서 정성, 정량 분석할 수 있는 방법이다.

57mL 챔버에 IPA 1w/w%를 주입한 뒤 40℃, 140bar에서 초임계 이산화탄소를 주입 한 후 13mL/min으로 flow하여 4분, 8분, 12분에 공정 말단으로 나오는 기체를 1L 채집 팩에 포집하였다.

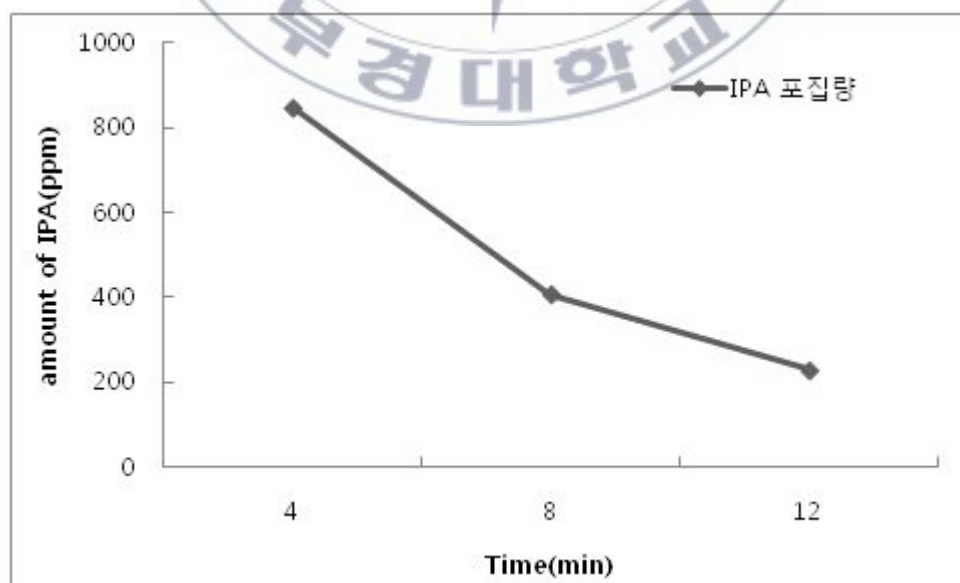


Figure 3.6. Residual IPA in scCO<sub>2</sub> drying with 13 mL/min at 40 °C and 140 bar.

그 결과 flow 4분 후 IPA포집량은 850ppm이며, 8분 후 IPA포집량은 407.8ppm, 12분 후 IPA포집량은 230.6ppm이었다. 시간이 지날수록 IPA 채집량이 약 2배 씩 감소하는 것을 볼 수 있다.(Figure 3.6)

실험과정 중 flow시작 후 초기 벤트된 IPA를 채집팩에 수집하려 했지만 많은 양의 IPA가 채집팩에 들어갔을때 상온에서 IPA는 기상으로 존재하는 것이 아니라 액상으로 존재하기 때문에 기화된 IPA를 측정하는 VOC분석에서는 큰 오차가 발생할 수 있기 때문에 초기에 나오는 IPA는 측정하지 않았다. 또한 12분 뒤 IPA포집량 230.6ppm은 미량의 IPA가 오염된 봉지를 재사용하기 위해 N<sub>2</sub>gas를 주입 후 vacuum pump로 gas를 빼는 방식으로 해서 3번 이상 반복 세정하여 IPA를 검출하였을 때 그 양이 57.6ppm으로써, 매우 적은 양이 남아 있음을 확인할 수 있다.

종합적으로 결과를 분석하면 13mL/min으로 flow하였을 때 4분 내에 대부분의 IPA가 배출되며 4분마다 IPA 포집량을 측정하였을 때 그 양이 약 2배 이상씩 감소하였다. 12분 후 반응기 내부의 IPA가 거의 제거된 것으로 판단된다.

### 3.2.2. 온도 및 압력에 따른 IPA 제거

초임계 이산화탄소는 온도 및 압력에 따라 밀도의 변화가 크며, 그에 따른 성능 또한 변하게 된다. 따라서 IPA제거에 있어 온도 및 압력은 중요한 변수가 되기 때문에 이에 따른 IPA제거 효과를 확인하였다.(figure 3.7)

실험은 온도에 따른 효과를 확인하기 위해 40℃, 60℃ 두 온도 조건으로 비교를 하였으며, 압력에 따른 효과를 확인하기 위해 100bar, 140bar에서 각각 효과를 측정하였다. 그 이외의 flow late 및 IPA의 양은 동일하게 하였으며, 앞선 실험과

마찬가지로 4분, 8분, 12분에서 나오는 기체를 1L 채집팩에 포집하여 VOC분석법을 이용하여 결과를 도출하였다.(figure 3.7)

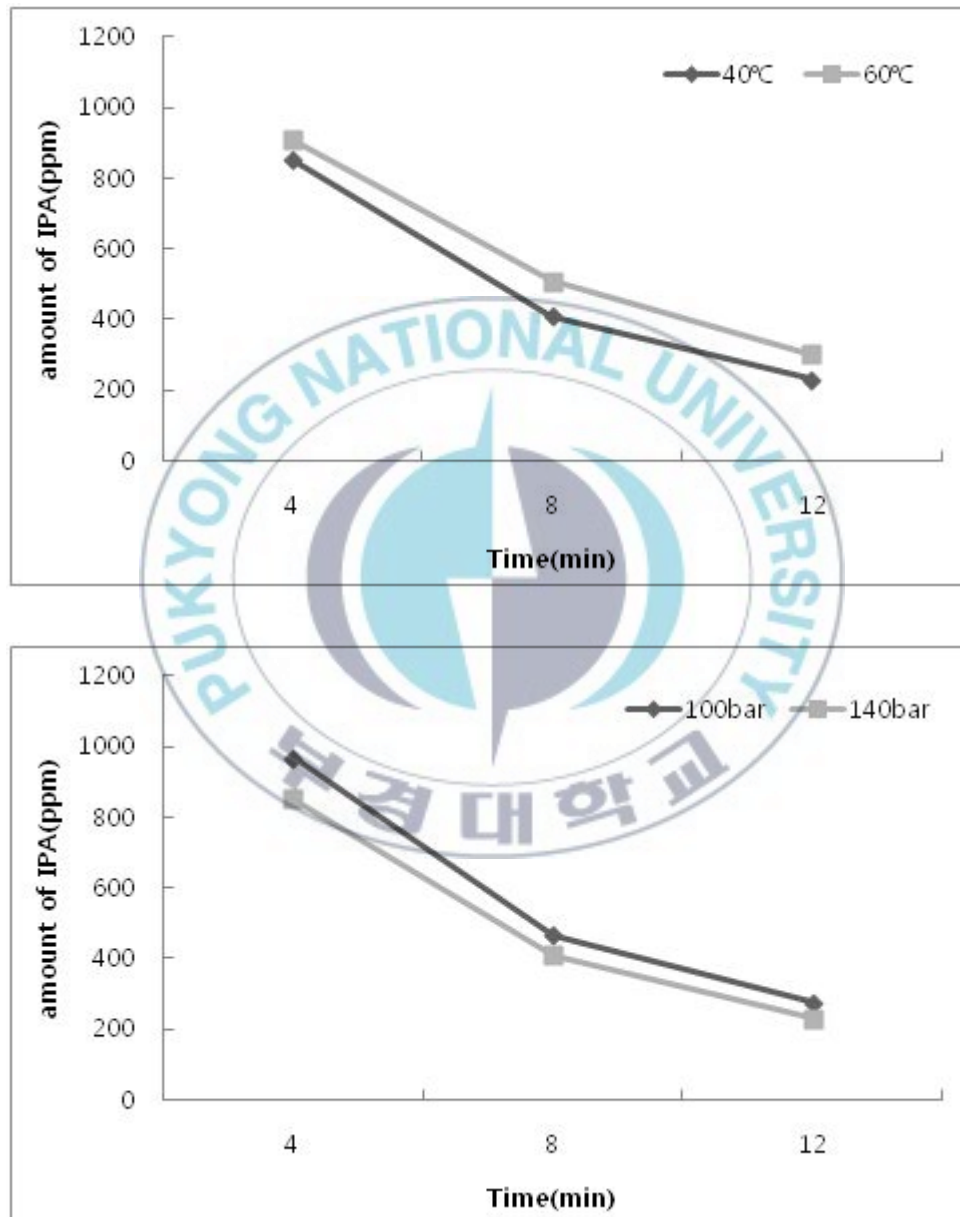


Figure 3.7. Residual IPA in scCO2 as a function of (A) temperature (B) pressure



Figure 3.7(A)와 같이 온도에 따른 IPA 채집량을 보면 40 °C 가 60 °C 보다 잔류 IPA량이 감소했으며, figure 3.7(B)와 같이 압력은 100bar보다 140bar에서 효과가 좋음을 확인 하였다.

앞에서 상술한 바와 같이 초임계 이산화탄소는 상기 두 조건에 의해 밀도에 가변적이다. 40 °C, 140bar에서 이산화탄소의 밀도는 0.76이며, 60 °C, 140일 때 0.55로 40 °C에 비해 60 °C의 밀도가 0.21이 높은 것을 확인 할 수 있었다.

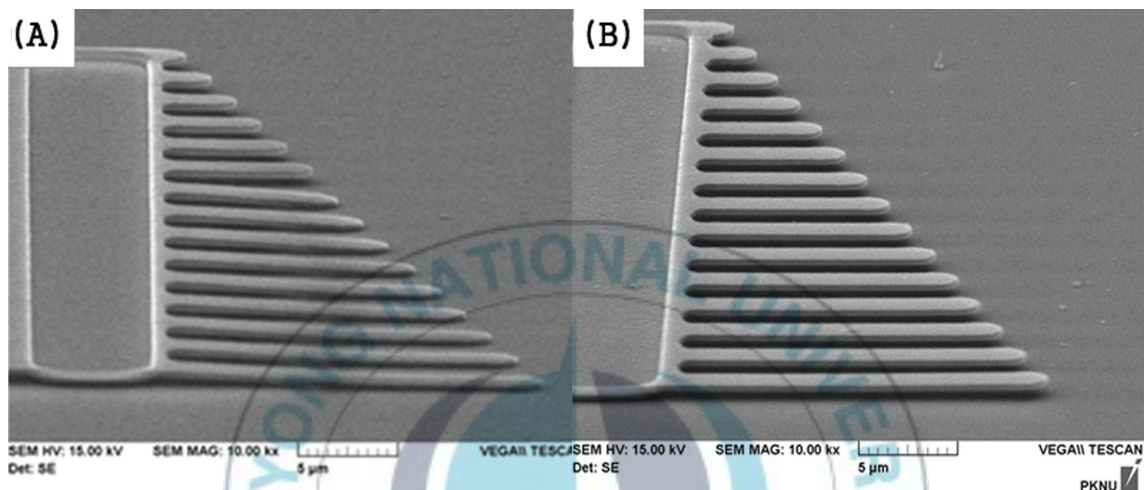
결과를 종합해보면 동일한 압력조건의 경우 온도가 높으면 밀도가 낮아지며 압력에 있어서는 동일한 온도조건의 경우 압력이 올라가면 밀도가 올라가기 때문에 IPA제거 시 이산화탄소의 밀도가 높으면 IPA의 용해도 또한 올라가며 이로 인해 제거가 더 잘되는 것으로 판단된다.

### 3.3. MEMS 구조물을 이용한 초임계 이산화탄소 건조효과

앞의 초임계 이산화탄소 drying실험 결과를 바탕으로 캔틸레버 빔 구조를 가진 패턴 wafer를 사용하여 실제적인 stiction 유무를 관찰하였다. 초임계 이산화탄소를 이용한 drying과 기존의 습식drying을 비교하기 위해 IPA로 치환된 시료 중 하나는 자연 상태에 두었고, 다른 하나는 40 °C, 140bar 조건에서 5분간 초임계 이산화탄소로 flowing한 후 SEM으로 관측하였다.(figure 3.8.) 본 실험에 사용한 캔틸레버 빔은 중횡비 증가율이 2.5이며, 최대 중횡비가 37.5인 캔틸레버 빔을 사용하였다.

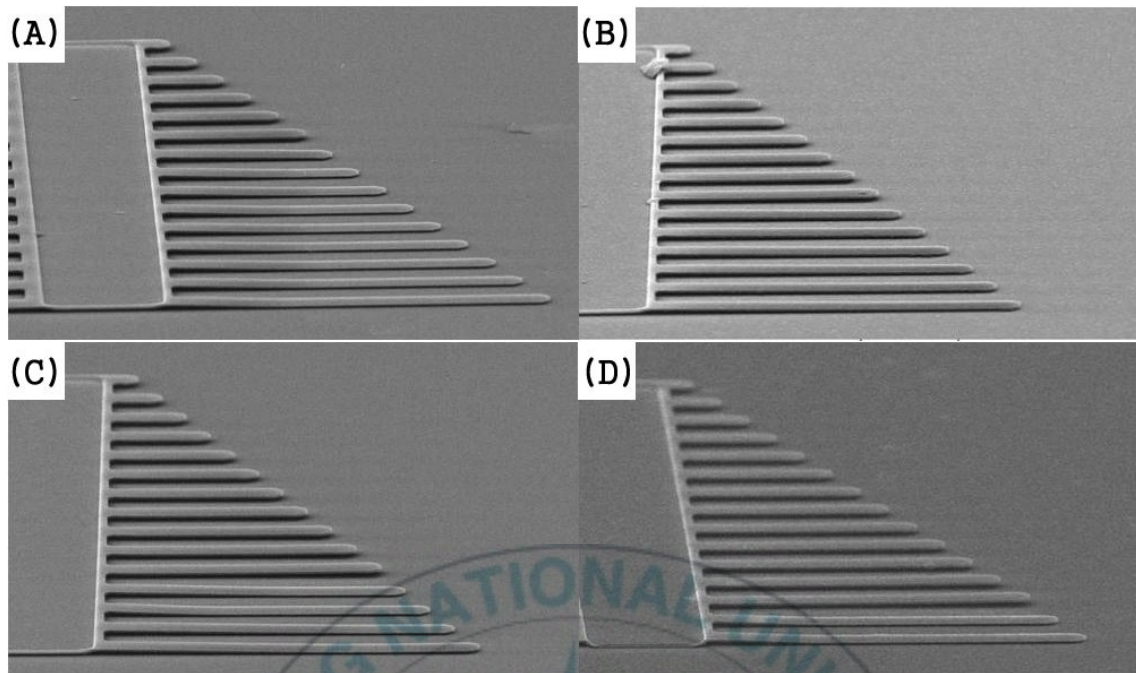


그 결과, 자연 건조한 패턴 wafer는 종횡비가 1:15 이후로는 모두 하부 지지체에 달라붙은 현상을 볼 수 있다. 하지만 초임계 이산화탄소로 drying한 패턴 wafer는 종횡비가 1:37.5까지 stiction없이 제작되었다.



**Figure 3.8. SEM images of cantilever beams (A) after wet IPA drying and (B) after scCO<sub>2</sub> drying**

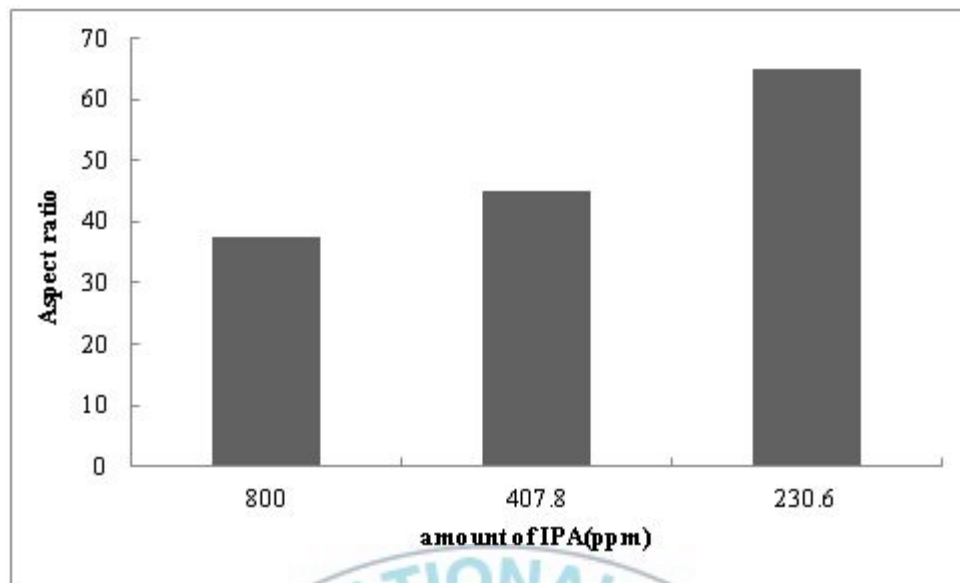
상기 캔틸레버 빔의 종횡비 최대치인 1:37.5까지 stiction없이 제작되었기 때문에, 실험에 사용된 캔틸레버 빔으로는 초임계 이산화탄소 건조효과의 최대치를 판단하기 어렵다. 따라서 최대 종횡비가 75:1인 다른 빔을 사용하여 flow 시간에 따른 stiction 정도를 확인하였다. 실험은 6분, 8분, 10분, 12분으로 달리하여 실험을 진행하였다. 그 결과, figure 3.9와 같이 6분에서는 1:30, 8분에서는 1:45, 10분에서는 1:55, 12분에서는 1:65까지 캔틸레버 빔이 붙지 않고 서있는 것을 볼 수 있다. 이것은 flow시간이 길수록 IPA의 제거량이 많아져 구조물의 무너짐이 줄어드는 것이다.



**Figure 3.9. SEM images of cantilever beams with different flow time of scCO<sub>2</sub> drying at 40 °C. (A)6min, (B)8min, (C)10min, (D)12min**

또한 이를 토대로 IPA 내부 잔량별 중횡비를 비교분석 하였다. 앞의 VOC를 이용한 시간별 포집량을 바탕으로 40 °C, 140bar에서 내부 IPA의 잔량이 850ppm, 407.8ppm, 230.6ppm일 때의 패턴 wafer의 중횡비를 SEM으로 관측하였다.(Figure 3.10)

그 결과 챔버 내 IPA 잔량이 850ppm일 때 중횡비가 1:37.5, 407.8ppm일 때 중횡비가 1:45, 230.6ppm일 때 중횡비가 1:65이었다. 이 결과는 IPA의 내부 잔량이 감소함에 따라 한계 중횡비가 높아짐을 나타내며 이에 고 중횡비 패턴 제작의 가능성을 높일 수 있다는 것을 나타낸다. 또한 내부에 잔류하는 IPA의 양에 따라 stiction되는 차이가 큰 것으로 판단된다.



**Figure 3. 10. Comparison between cantilever beams aspect ratio and residual IPA in scCO<sub>2</sub> drying**

이어서 패턴웨이퍼를 이용하여 flow rate, 압력, 온도 등에 대한 stiction정도를 비교하여 초임계 이산화탄소 drying시 어떤 조건이 좋은지 확인하고자 Table 3과 같이 실험조건을 설계하여 실험하였으며 그 결과를 중형비로써 나타내었다. 참고로 flow rate평가 시 flow 시간을 달리한 이유는 주입되는 CO<sub>2</sub>양을 동일하게 하기 위함이다.

결과를 보게 되면 flow rate에 따른 IPA제거 정도는 10, 13mL/min은 1:40으로 동일하였지만 7mL/min은 1:35로 매우 큰 차이는 아니지만 flow rate이 너무 낮으면 IPA제거에 있어서 효과적이지 못하다는 것을 보여주었다. 온도에 따른 scCO<sub>2</sub> drying성능은 40℃가 60℃보다 약간 더 높은 중형비를 보여주었고 압력조건을 달리하여 평가하였을 때는 100bar보다 140bar에서 stiction발생이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이것은 이산화탄소 밀도가 IPA제거에 중요한 요인이 되는 것을 보여주며

앞에서 조사한 실험 결과와 유사한 경향성을 보여주었다.

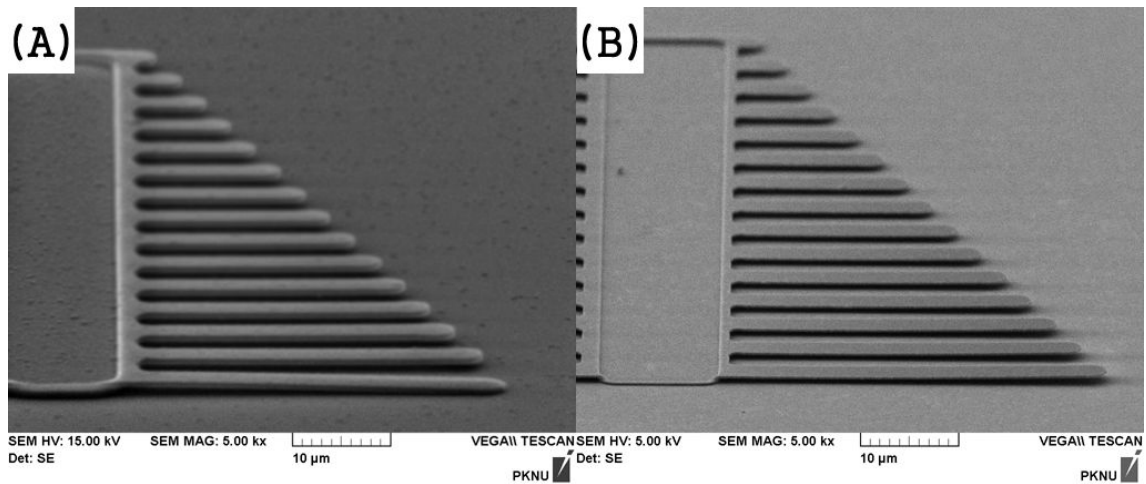
**Table 3. The result of the scCO<sub>2</sub> drying with different temperature, pressure, and flow rate**

| No | Condition        |                |                    | Result     |              |
|----|------------------|----------------|--------------------|------------|--------------|
|    | Temperature (°C) | Pressure (bar) | Flow rate (mL/min) | Flow time  | Aspect ratio |
| 1  | 40               | 140            | 7                  | 11min 6sec | 1:35         |
| 2  | 40               | 140            | 10                 | 7min 48sec | 1:40         |
| 3  | 40               | 140            | 13                 | 6min       | 1:40         |
| 4  | 40               | 140            | 13                 | 6min       | 1:40         |
| 5  | 60               | 140            | 13                 | 6min       | 1:35         |
| 6  | 40               | 100            | 13                 | 12min      | 1:30         |
| 7  | 40               | 140            | 13                 | 12min      | 1:65         |

#### 3.4. 공정변화(Pulse)에 따른 건조 효과

본 실험은 초임계 이산화탄소 건조공정에 있어서 공정의 변화를 주어 flow와 함께 효과적으로 IPA를 제거할 수 있는 방법에 대해 연구하였다. 두 가지 방안으로 압력차를 이용한 펄스를 주거나 이에 추가적으로 flow 라인을 두개로 늘리는 방법을 고안하여 실험을 진행하였다. (figure 3.11)

우선 고농도의 IPA가 제거되는 시점인 flow시간 4분 후부터 12분까지 8분간 pulse를 주는 것으로, 첫 번째는 120~140bar로 주었고, 두 번째는 100~140bar로 압력차에 의한 중횡비의 변화를 관찰하였다. 이때 동일한 시간 및 flow late로 인해 압력에 따라 pulse를 줄 수 있는 횟수가 달랐다. 8분의 시간동안 pulse 반복 횟수는 전자의 실험의 경우 20번, 후자의 경우 7번을 줄 수 있었다.



**Figure 3. 11. SEM image of cantilever beams (A) with 20 bar pulse (B) with 40 bar pulse**

그 결과 20bar의 압력차로 pulse를 주었을 때 캔틸레버 빔의 종횡비는 1:70, 40bar의 압력차로 pulse를 주었을 때 종횡비는 1:75로써, 가장 큰 종횡비까지 stiction 없이 제작할 수 있는 것을 관찰하였다. pulse를 주는 것이 단일 vent를 하는 것 보다 효과적임을 확인하였으며, 특히 pulse 시 압력차가 클수록 IPA가 제거 되는 정도가 더 높음을 발견하였다. 그 이유로써 내부에서 강한 물리적 힘을 발생 시켜 IPA가 그 힘에 의해 더욱 빠르게 혼합되어 나가는 것이라 볼 수 있으며, 또한 캔틸레버 빔 사이에 정체된 IPA를 더욱 효과적으로 제거해줄 수 있음을 보여준다.



#### 4. 결 론

차세대 반도체 산업은 지속적으로 고집적화 및 미세화를 요구하고 있다. 하지만 기존 습식 세정 공정은 근본적인 한계를 가지고 있으며, 습식세정 후 초임계 이산화탄소를 이용한 건식 건조법은 그 한계를 극복할 수 있는 대안이다.

초임계 건조법의 건조용매로 IPA에 대한 초임계 이산화탄소의 용해도를 살펴본 결과 40 °C, 140 bar 이상의 조건에서 30wt%까지 녹을 수 있음을 관찰하였다. 하지만 이는 마그네틱 바에 의한 물리적 교반에 의해 용해되어, 실제 웨이퍼와 함께 처리하는 공정에서 할 수 없는 방식이다. 따라서 57cc cell에서 IPA 1wt%가 자발적으로 용해되는 시간을 관찰한 결과 약 8분이 걸렸다. 이산화탄소 주입 후 웨이퍼 위에 있는 IPA가 flow에 의해 빠르게 섞이기 위해 위에서 아래로 주입하여 30초 만에 용해됨을 관찰하였다. 또한, flow 속도를 높여 주었을 때 IPA 제거율이 높아짐을 확인할 수 있었지만, 너무 빠른 flow rate는 패턴의 붕괴에 영향을 주었으며, 13mL/min이 가장 효과적이었다. VOC 분석법으로 IPA의 내부 잔량을 측정해 본 결과, 시간에 따라 IPA 양이 급격히 감소함을 확인하였으며, flow 시간이 12분이었을 때 대부분의 IPA가 제거됨을 확인할 수 있었다. 온도와 압력에 따른 IPA 제거량을 분석해본 결과 온도가 낮을수록, 압력이 높을수록 IPA 제거량이 높아짐을 확인할 수 있었고, 이는 이산화탄소의 밀도와 IPA의 제거량이 비례함을 확인하였다. 캔틸레버 빔 구조를 가진 패턴웨이퍼를 이용하여 빔의 stiction 정도를 파악한 결과, IPA 습식 공정 시 중형비가 1:20 이상의 빔은 무너져 내렸지만, 초임계 이산화탄소 내에서 40 °C, 140bar, flow time 12min 의 조건으로 공정을 진행한 웨이



퍼의 경우 최대 1:65까지의 빔이 접합 없이 제작되는 것을 확인하였다. 끝으로 flow 시 100bar ~ 140bar로 반복하여 pulse를 줌으로써, 12분에서 최대 1:75까지 캔틸레버 빔이 stiction되지 않음을 확인하였다.

결과를 종합하면 초임계 이산화탄소를 이용한 건조 방법이 고 종횡비를 가진 차세대 반도체 제조에 있어 효과적으로 사용될 수 있을 것이라 기대한다.



## Reference

- [1] J. M. DeSimone, T. J. Romack, D. E. Betts, and J. B. McClain United State Patent 5, 866, 005 1999
- [2] M. L. Campbell, D. L. Apodaca, M. Z. Yates, T. M. McCleskey, and E. R. Birnbaum Langmuir 17, 5458, 2001
- [3] A. I. Cooper, J. D. Wood, and A. b. Holmes Ind. Eng. Chem. Res. 31, 4741, 2000
- [4] H. Shiho, and J. M. DESimone Macromolecules 34, 1198, 2001
- [5] J. M. DeSimone, T. J. Carson, H. ShiHo, and J. Lizotte United state patent 6, 512, 062 2003
- [6] M. A. McHugh, V. j. Krukonis, "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice", 2<sup>nd</sup>ed., Buttenworth, Boston, 1994.
- [7] De Moor, P. Sedky, S. Sabuncuoglu, D. and Van Hoof, C.: Linear array of uncooled poly SiGe microbolometers for IR detection, Proc. SPIE, Vol. 3876, pp. 256-259 (1999)
- [8] De Moor, P. John, Sedky, S. and Van Hoof, C.: Linear array of uncooled poly SiGe microbolometers for IR detection, Proc. SPIE, Vol. 4028 pp. 27-34 (2000)
- [9] D. J. Monk, D. S. Soane, and R. T. Howe,: Sacrificial layer SiO<sub>2</sub> wet etching for micromachining applications, Transducer, June 24-27, pp. 647-650 (1991)
- [10] D. J. Monk, and D. Soane, S: Determination of etching kinetics of hydrofluoric acid/silicon dioxide system, J. Electrochem. Soc., Vol 140, no. 8, pp. 2339-2345, August 1993.
- [11] W. Kern, RCA Rev. 47, 189 (1986)
- [12] J. S. Judge, J. Electrochem. Soc. 118, 1772 (1971)
- [13] W. R. Runyan,; Bean, K. E. Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology Addison- Wesley: Boston, MA, 1990.
- [14] J. Buhler, F. P. Steiner, H. Baltes, J. Micromech. Microeng. 7, R1 (1997)
- [15] D. J. Monk, D. S. Soane, J. Electrochem. Soc. 140, 2339 (1993)
- [16] I. Jafri, H. Busta, S. T. Walsh, Proc.-SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 51 (1999)
- [17] P. J. Resnick, P. J. Clews, Proc.-SPIE Int. Soc. Opt. Eng. 189 (2001)
- [18] H. Watanabe, S. Ohnishi, I. Honma, H. Kitajima, H. Ono, J. Electrochem. Soc. 142, 237 (1995)

- [19] J. I. Wang, C. A. Choi, M. L. Lee, H. C. Jun, T. K. Youn, *J. Micromech. Microeng.* 12, 297 (2002)
- [20] P. D. Moor, S. J. Sedky, D. Sabuncuoglu and C. Van Hoof, *Proc. SPIE.*, Vol. 3876, 256 (1999).
- [21] P. D. Moor, S. J. Sedky and C. Van Hoof, *Proc. SPIE.*, Vol. 4028, 27 (2000).
- [22] N. Tas, T. Sonnenberg, H. Jansen, R. Legtenberg and M. Elwenspoek, *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 6, 385 (1996).
- [23] K. Saga and T. Hattori, *Solid State Phenom.*, Vol. 134, 97 (2008).
- [24] K. Saga, H. Kuniyasu, T. Hattori, K. Saito, I. Mizobata, T. Iwata and S. Hirae, *Solid State Phenom.*, Vol. ,355 (2008).
- [25] C. A. Bessel, G. M. Denison, J. M. DeSimone, J. DeYoung, S. Gross, C. K. Schauer and P. M. Visintin, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 498 (2003).
- [26] C. A. Jones, D. Yang, E. A. Irene, S. M. Gross, M. Wagner, J. DeYoung and J. M. DeSimone, *Chem. Mater.*, Vol. 15, 2867 (2003).
- [27] J. H. Bae, M. Z. Alam, J. M. Jung, Y-S. Gal, H. Lee, H. G. Kim and K. T. Lim, *Microelectronic Engineering*, 86, 128 (2009).
- [28] W.Kern and D.A. Puotinen, "Cleaning solution based on hydrogen peroxide in silicon semiconductor technology," *RCA Rev.*31, (1970), 187-206
- [29] Y. Jincao and M. A. Matthews, "Prevention of Photoresist Pattern Collapse by Using Liquid Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 5858(2001).
- [30] M. A. Matthews and J. Becnel, "Effect of Pressure on the Static Forces of Micron-Scale Particle Adhesion," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4481(2000).
- [31] C.A. Jones, A. Zweber, J.P. Deyoung, J.B. MmLlain, R. Carbonell and J.M. Desimon, "Applications of "Dry" Processing in the Microelectronics Industry Using Carbon Dioxide," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 29, 97 (2004).