creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 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

dCollection

공 학 석 사 학 위 논 문

초임계 이산화탄소를 이용한 고종횡비 패턴웨이퍼의 효율적인 건조법

2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

김 도 훈

공 학 석 사 학 위 논 문

초임계 이산화탄소를 이용한 고종횡비 패턴웨이퍼의 효율적인 건조법

지도교수 임 권 택

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

김 도 훈

김도훈의 공학석사 학위논문을 인준함.

2013년 2월 26일

주　심　이학박사　정 연 태　(인)

위　원　공학박사　김 지 홍　(인)

위　원　이학박사　임 권 택　(인)

목 차

목차 ····· i

List of Figures ····· ii

List of Tables ····· iv

Abstract ····· v

1. 서 론 ····· 1

2. 실험 ····· 6

2.1. 재료 및 시약 ····· 6

2.2. 실험 방법 ····· 8

2.2.1. 용해도 측정 ····· 8

2.2.2. $scCO_2$ drying system ····· 9

3. 결과 및 고찰 ····· 12

3.1. 초임계 이산화탄소에 대한 IPA용해도 ····· 12

3.1.1. IPA용해도 평가 ····· 12

3.1.2 IPA 용해를 위한 flow 효과 ····· 13

3.2. IPA 제거율 평가 ····· 16

3.2.1. Flow 속도에 따른 IPA제거율 ····· 16

3.2.2. VOC분석을 이용한 IPA내부 잔량 분석 ····· 19

3.2.3. 온도, 압력에 따른 IPA 제거 효과 ····· 21

3.3. MEMS 구조물을 이용한 초임계 이산화탄소 건조 효과조사 24

3.4. 공정 변화를 이용한 성능 평가 ····· 29

3.4.1. MeOH, EtOH, IPA 의 비교 ····· 29

3.4.2. Pulse 이용한 건조 효과 ····· 31

4. 결론 ····· 33

5. 참고문헌 ····· 35

List of Figures

Figure 1. Capillary force generation during solvent drying and Stiction of features caused by the capillary force ····· 1
Figure 2. SEM images (top view) of cylindrical structures (A) after etching and drying without stiction (B) stiction problem after drying with IPA ····· 3
Figure 3. Phase diagram of carbon dioxide ····· 4
Figure 4. Images of Poly-Si cantilever beams before removal of sacrificial layer (P-TEOS) ····· 7
Figure 5. Fabricated cantilever beam structure ····· 7
Figure 6. The apparatus for solubility test in supercritical CO_2. (1) Pressuregauge; (2)Piston-screw; (3)Variable-volumecell; (4) Sapphire window; (5)ISCO pump; (6)CO_2 reservoir; (7) Separator ····· 9
Figure 7. scCO2 drying system. (1) CO_2 reservoir; (2) ISCO pump; (3) Pressure gauge; (4) 57mL Chamber; (5) Saphire window; (6) Heating plate; (7) Temperature Indicator; (8) Separator ····· 10
Figure 8. Photographic images of the view cell containing 30 wt% IPA mL (A)before $scCO_2$ injection (B)during $scCO_2$ injection (C)after $scCO_2$ injection (D)during stirring IPA and $scCO_2$ (E)one phase formation after stirring ····· 12
Figure 9. The result of IPA solubility test in scCO2 ····· 13
Figure 10. Photographic images of the 57 mL view cell (A) 1 wt% IPA in the cell; (B) after $scCO_2$ injection; (C) during $scCO_2$ flowing from up to down; (D) after 30 sec of $scCO_2$ flowing ····· 16
Figure 11. Photographic images of the view 57 mL cell containing 1 wt% IPA (A) after $scCO_2$ injection; (B)start $scCO_2$ flow; (C)after 7min flow; (D)after 15min flow ····· 18
Figure 12. Flow time for complete removal of IPA as the function of different $scCO_2$ flow rate ····· 18
Figure 13. Residual IPA in $scCO_2$ drying with 13 mL/min at 40 ℃ and 140 bar ····· 21
Figure 14. Residual IPA in $scCO_2$ as a function of (A) temperature (B) pressure ····· 22

Figure 15. Pressure changes as the function of temperature and density of $scCO_2$ ····· 24
Figure 16. Concept for the critical length of cantilever beam without stiction: Lcrit ; 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, γla ; the liquid surface tension of the rinse liquid (water; 72 dynes/cm), θc ; the contact angle of the rinse liquid ····· 26
Figure 17. SEM images of cantilever beams and indicated Aspect ratio 26
Figure 18. SEM images of cantilever beams (A) after wet IPA drying and (B) after $scCO_2$ drying ····· 27
Figure 19. SEM images of cantilever beams with different flow time of $scCO_2$ drying at 40℃. (A)6 min, (B)8 min, (C)10 min, (D)12 min ····· 28
Figure 20. Comparison between cantilever beams aspect ratio and residual IPA in $scCO_2$ drying ····· 29
Figure 21. The residual alcohol after $scCO_2$ flowing from VOC analysis of MeOH, EtOH and IPA ····· 31
Figure 22. SEM image of cantilever beam (A) MeOH, (B) EtOH ····· 32
Figure 23. SEM images of cantilever beams (A) with 20 bar pulse (B) with 40 bar pulse ····· 33

List of Tables

Table 1. Physical properties of water, isopropyl alcohol and $scCO_2$ ····· 3

Table 2. Fabricated cantilever beam size ····· 7

Table 3. Mixing time for one phase of IPA in $scCO_2$ without physical agitation ····· 14

Table 4. Fabricated cantilever beam ratio (sample2) ····· 27

Table 5. The result of the $scCO_2$ drying with different temperature, pressure, and flow rate ····· 28

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

초임계 이산화탄소를 이용한 고종횡비 패턴웨이퍼의 효율적인 건조법

Abstract

초임계 이산화탄소($scCO_2$)를 사용하여, 고종횡비를 가지는 패턴 반도체 제작 시 건조과정에서 발생하는 패턴 붕괴를 막을 수 있는 효과적인 건조법에 대해 연구하였다. 기존 방식의 습식 건조법에 한계가 있는 IPA에 대한 초임계 이산화탄소로의 치환가능성에 대해 평가하였다. IPA는 40 ℃, 140 bar조건의 초임계 이산화탄소에서 30 wt% 이상의 높은 용해도를 보여주었지만 자발적으로 용해되는 시간은 매우 느림이 관찰되었다. IPA가 초임계 이산화탄소에 빠르게 섞이기 위해 이산화탄소 주입 후 $scCO_2$ flow를 시켰고 이를 통해 IPA가 30초만에 용해되는 것을 확인하였다. 또한 휘발 분석법을 통해 Flow시간에 따른 IPA제거율, 온도, 압력에 따른 IPA의 제거율을 수치화하였다.

위의 결과를 바탕으로 고종횡비를 가진 MEMS 캔틸레버빔을 사용하여 빔의 stiction 현상을 관찰하였다. Flow시간이 길어질수록 빔의 종횡비가 증가함을 관찰할 수 있었고 12분의 $scCO_2$ flow로 65의 종횡비의 캔틸레버빔을 제작할 수 있었다. 중간 치환 용매로서 IPA대신 MeOH와 EtOH를 비교 검토하였으나 다소 낮은 건조 성능이 관찰되었다.

또한 공정 시스템에 반복적인 pulse를 도입함으로써 높은 건조성능이 나타남을 확인하였고 이를 통해 고종횡비의 캔틸레버빔을 stiction 없이 성공적으로 제작할 수 있었다.

Drying process for high aspect ratio pattern wafer using supercritical carbon dioxide

Kim Do Hoon

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

Abstract

An effective drying technique was developed using supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) to prevent pattern collapse that may arise during semiconductor fabrication by cleaning process. Efforts were undertaken to mitigate the limitaion of conventional wet drying solvent (like IPA) by $scCO_2$. The possibility of the substitution of IPA by $scCO_2$ were evaluated. It was observed that the solubility of IPA was 30 wt% at 40 ℃ and 140 bar, though without stirring it took long time to dissolve. However, it was observed that IPA could be quickly mixed with $scCO_2$ within 30 second by controlling flow of $scCO_2$. The residual amount of IPA was quantified by VOC (Volatile Organic Compounds) method. The effect of flow time, temperature, and pressure on the removal of IPA was also examined.

Based on the above results, the stiction phenomenon can be detected by using a high aspect ratio MEMS cantilever beam. The aspect ratio increased if flow time was longer. A cantilever beam having aspect ratio of 65 can be fabricated within 12 minute. The drying efficiency of MeOH and EtOH were compared with IPA, but the performance was not encouraging. Applying repetitive pulse processing system with $scCO_2$ drying technique was found to be superior.

Finally, micro-sized poly-Si cantilevers with high aspect ratios 75 were fabricated successfully without any stiction using this $scCO_2$ protocol. It is highly expected that this improved method would find versatile applications in the next generation MEMS.

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($NH_4OH/H_2O_2/H_2O$), 염산 과산화수소수($HCl/H_2O_2/H_2O$) 및 희석한 불산(DHF)에 침착하여, 각각의 약액 처리 후 DI water로 세정 후 린스(Rinse)하여 깨끗한 웨이퍼 표면을 얻는 방법이다.[1] 하지만 반도체 소자의 디자인 룰이 점점 작아지면서 기존의 RCA 세정을 기본으로 하는 수용액의 무기계 혹은 유기 용매 등의 습식 세정법으로는 더 이상 해결이 힘든 과제들이 등장하고 있다. 고 종횡비(high aspect ratio) 구조물 세정, small & deep contact 세정, 다공성 Low k dielectrics/Cu 세정 등이 그 대표적인 예라고 할 수 있다. 가장 중요한 것은 고 종횡비의 구조물이 식각액 또는 세정액의 건조과정 중 패턴 간 붕괴(stiction) 되는 치명적인 문제점을 야기한다는 것이다.[2] (Fig.1)

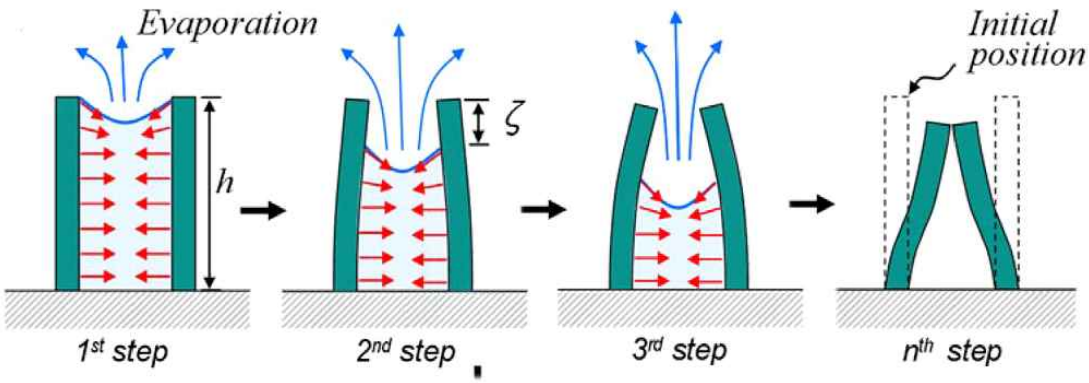

Fig.1. Capillary force generation during solvent drying and Stiction of features caused by the capillary force.

구체적으로, 세정을 한 후 습식세정제가 액체에서 기체로 건조되는 과정에서 세정액의 표면 장력으로 인해 매우 좁은 패턴 사이에 모세관 압이 발생하게 되며 이로 인해 패턴의 손상 또는 무너짐의 결과를 가져오게 된다.[3,4] 이러한 현상은 습식 공정에서 패턴의 크기가 작아질수록, 패턴의 가로 너비와 높이의 비인 종횡비가 증가할수록 더욱 증가하게 된다. 반도체 공정에서 세정기술은 전체공정의 30 ~ 40 %를 차지하며 etching, ashing, lithography, CMP, deposition, 확산 및 산화 등의 단위공정의 전후에 위치하여 각 단위공정의 생산성, 재현성, 균일성 등을 확보하게 하는 중요한 기술로서 전체 반도체 소자의 수율에 큰 영향을 미치는 매우 중요한 공정이다. 하지만 세정공정에서 발생하는 소자끼리의 stiction현상으로 미세 구조의 반도체 개발에 가장 큰 기술적 장벽 될 것이다.[5]

현재 습식 세정 후 건조용 용매로 물보다 표면장력이 약 3배 낮은 iso-propyl alcohol(IPA)을 사용하고 있다. 하지만 Fig2를 보듯이 20 nm이하의 반도체 제작 시 IPA의 표면장력으로 stiction문제가 발생하고 있으며 용매 반점을 남기고 많은 양의 IPA를 기화시킴으로 해서 인체에도 매우 유해하다. 또한 기화를 위해 장비내부를 고온(200 ℃ 이상)으로 유지하여야 하는 단점이 있다. [6]

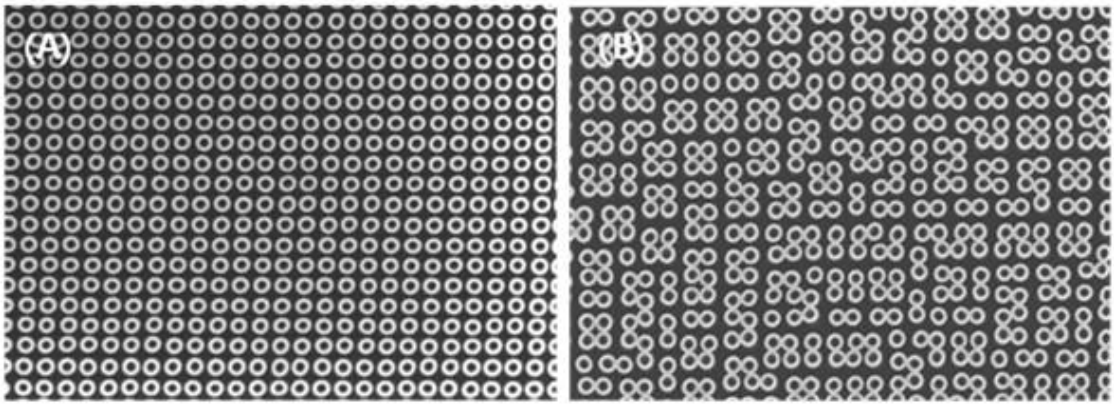

Fig.2. SEM images (top view) of cylindrical structures (A) after etching and drying without stiction (B) stiction problem after drying with IPA

최근에 초임계 이산화탄소가 이를 해결할 수 있는 새로운 건식용매로서 제안되었다.[7] 초임계 이산화탄소는 표면장력이 제로에 가깝기 때문에 건조 시에 모세관 압이 발생하지 않으며 다른 용매에 비해 점도 또한 매우 낮기 때문에 용매 제거에 매우 용이하기 때문이다.(table.1)

또한 용질의 확산계수가 액체에서의 값과 비교할 때 10배 이상 되기 때문에 물질전달 속도가 커서 용이하게 오염물질을 제거할 수 있다.

Table 1. Physical properties of water, isopropyl alcohol and $scCO_2$

Item	Surface Tension (dynes/cm)	Diffusivity (cm^2/sec)	Density (kg/m^3)	Viscosity (g/cm sec)
Water	72.0	10^{-6}	1	1.0
Isopropyl alcohol	21.8	10^{-6}	0.785	2.4
$scCO_2$	0	10^{-3}	0.15~1.05	0.02~0.15

초임계의 상태는 일정 압력과 온도에서 기체와 액체의 경계가 사라지는 것을 말한다. 일반적으로 일정한 온도에서 압력이 증가할 경우, 기체는 일반적으로 액화될 수 있다. 그러나 Fig.3에서 보듯이 물질의 어떠한 임계점(critical point)이상에서는 압력의 변화에 상관없이 액화되지 않는 초임계 상태(supercritical state)가 된다. 이 상에서는 기체와 액체의 구분이 없어지게 된다.

이산화탄소는 이러한 초임계 유체(supercritical fluid, SCF)를 만들 수 있는 매우 적합한 용매이다. 그 이유는 31.1 ° C, 73.8 bar의 낮은 임계점을 가지고 있기 때문이다. 또한 이산화탄소는 무독성이며, 불연성이며 고순도 정제를 위해 드는 비용과 폐수, 폐액에 의한 처리 비용이 들지 않는다. 그리고 이산화탄소는 여러 화학공정의 부산물로 얻어지기 때문에 값이 싸며, 사용된 이산화탄소는 99 % 이상 재사용할 수 있기 때문에 친환경적 용매이다.[8,9]

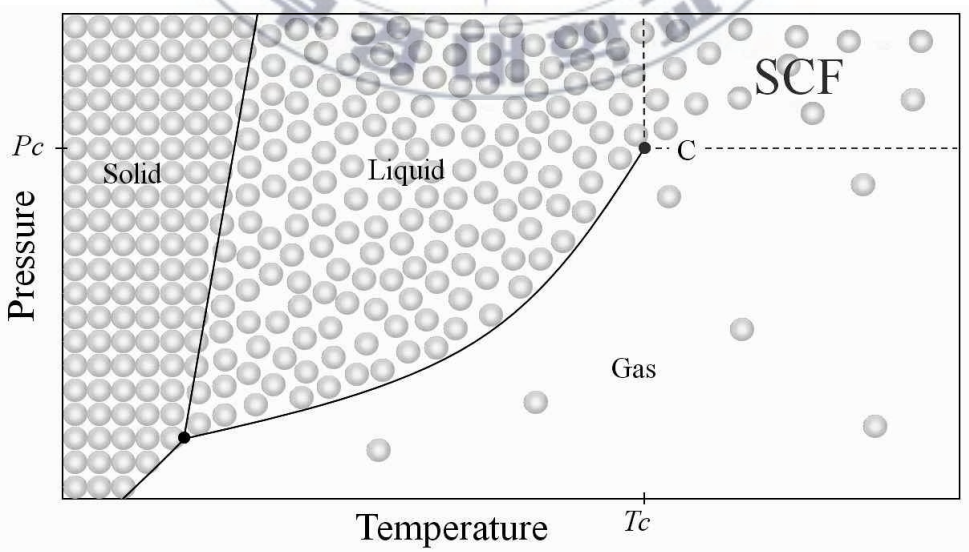

Fig.3. Phase diagram of carbon dioxide

Namatsu와 그의 공동 연구자들은 초임계 이산화탄소를 이용한 웨이퍼 건조를 할 수 있음을 보여주었다. 종횡비가 1:5이며 패턴 사이 간격이 90 nm인 실리콘 pattern 웨이퍼를 이용하여 세정 공정 후 에탄올을 사용하여 건조 하였을 때 기판에 있는 소자들이 모두 stiction되어 있었다. 하지만 초임계 이산화탄소를 이용하여 건조 시 이러한 패턴붕괴가 발생하지 않았다. [10]

이러한 장점에도 불구하고 그 동안 이산화탄소가 적용되지 못한 이유는 관련 기술의 개발 등 여러 가지를 들 수 있겠지만 무엇보다도, 초임계 조건을 만들기 위해 고가의 고압의 장비가 필요하였으며 기존 설비에서도 소자 제작에 큰 문제가 발생하지 않음을 알 수 있다. 또한 이산화탄소의 단점으로 대부분의 극성물질과 고분자 물질에 대해 극히 낮은 용해성을 가지는 때문에 널리 이용되지 못하였다.[11]

하지만 최근 패턴 미세화의 진전에 동반하여 다공성 Low K 물질 및 3D integration의 경우 미세구멍에 세정액이 잔류하거나 세정 후 건조 시에 붕괴가 되는 등 현재 세정공정에 한계에 도달하고 있기 때문에 초임계 이산화탄소를 이용한 건조법의 필요성이 다시금 증가되고 있다.

현재까지 초임계 이산화탄소를 이용한 건조법은 특허[12]등에서 방법만 제시되었을 뿐 구체적인 효과 및 조사가 이루어지지 않았다. 따라서, 본 논문에서는 현재 반도체 공정에서 습식건조용매로 사용하고 있는 IPA를 초임계 이산화탄소로 치환시켜 고 종횡비의 패턴 웨이퍼를 무너짐 없이 빠르게 건조시킬 수 있는 방법을 체계적으로 연구하였다. 이에 이산화탄소에 대한 IPA용해도, 온도, 압력에 대한

IPA제거율, 적정 flow, 시간 등을 조사하였다. 또한 실제 고종횡비의 MEMS 구조물을 이용하여 한계 종횡비를 확인하였다. 그리고 IPA를 대체할 수 있는 공용매를 조사하여 비교 평가하였고 공정 시스템 변화를 통해 효과적으로 구조물을 drying시킬 수 있는 방법을 찾고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 재료 및 시약

실험에 사용된 이산화탄소는 고순도급 (99.99 %, 임창)과 헬륨(99.99 %, 임창)을 사용하였다. 그리고 본 연구에서 사용된 고종횡비의 MEMS 구조물은 나노종합팹센터의 장비를 의뢰하여 제작하였다.(Fig. 4) 500 nm 의 P-TEOS 희생막이 존재하는 300 nm 두께의 폴리실리콘 캔틸레버 빔 (Poly-silicon cantilever beam)으로 구성된 패턴 웨이퍼로써 anchor를 중심으로 좌우로 일정하게 길이가 증가하는 15개의 빔들로 이루어져 있다. (Fig.5) 그리고 내부에는 크기가 다른 캔틸레버 빔이 2가지 있으며 sample1, sample2로 표시하였고 length increments, width, height와 aspect ratio를 Table. 2에 정리하였다.

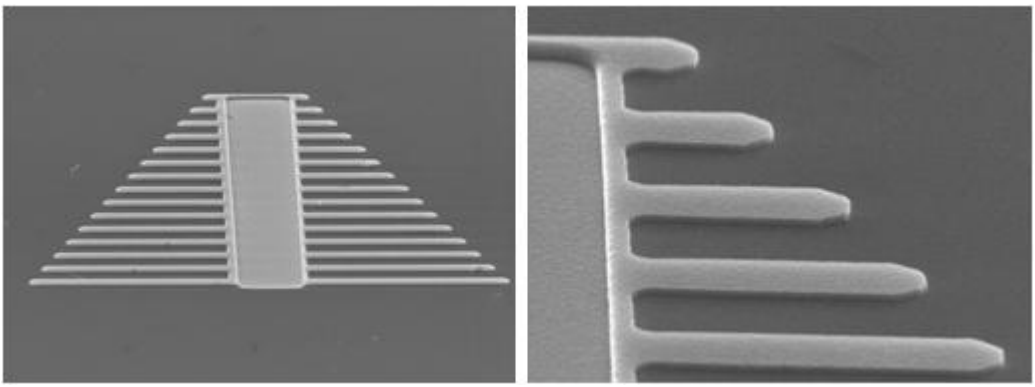

Fig. 4. Images of Poly-Si cantilever beams before removal of sacrificial layer (P-TEOS).

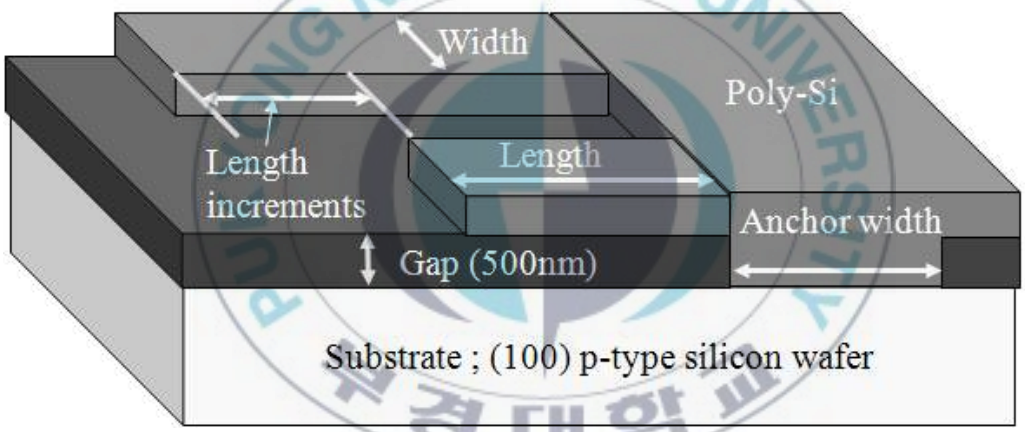

Fig. 5. Fabricated cantilever beam structure

Table 2. Fabricated cantilever beam size

Sample	Length	Length increments	width	height	Aspect Ratio
1	1.25~18.75	1.25	1.25	0.5	2.5~37.5
2	2.5~37.5	2.5	2.5	0.5	5~75

패턴 웨이퍼는 1X1 cm로 절단하여 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 린스액으로는 iso-propanol(≥99.8%, Aldrich) 사용하였다. 또한 IPA와의 비교 평가를 위해 methanol(≥99.8%, Aldrich), Ethanol(≥99.8%, Aldrich)를 각각 사용하였다. 용매 치환 실험 시, IPA와 이산화탄소의 색깔이 모두 무색이기 때문에 IPA에 azobenzene (Aldrich)을 첨가하여 노란 색깔을 띄게 만든 후 상 거동을 관찰하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 용해도 측정

초임계 이산화탄소에 대한 IPA 용해도를 측정하기 위한 실험장치는 Fig.6과 같다. 이 장치는 온도범위는 0 ℃에서 100 ℃까지, 압력범위 0.1 bar에서 500 bar까지 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 자켓을 순환시켜서 셀 내부 온도를 일정하게 유지시켰다. 셀에 부착된 사파이어 창을 통하여 내부를 관찰하며 마그네틱바를 이용하여 교반이 가능하다. 내부 압력은 압력센서에 의해 측정되어 나타나며 0.5%이내의 오차범위를 가진다.

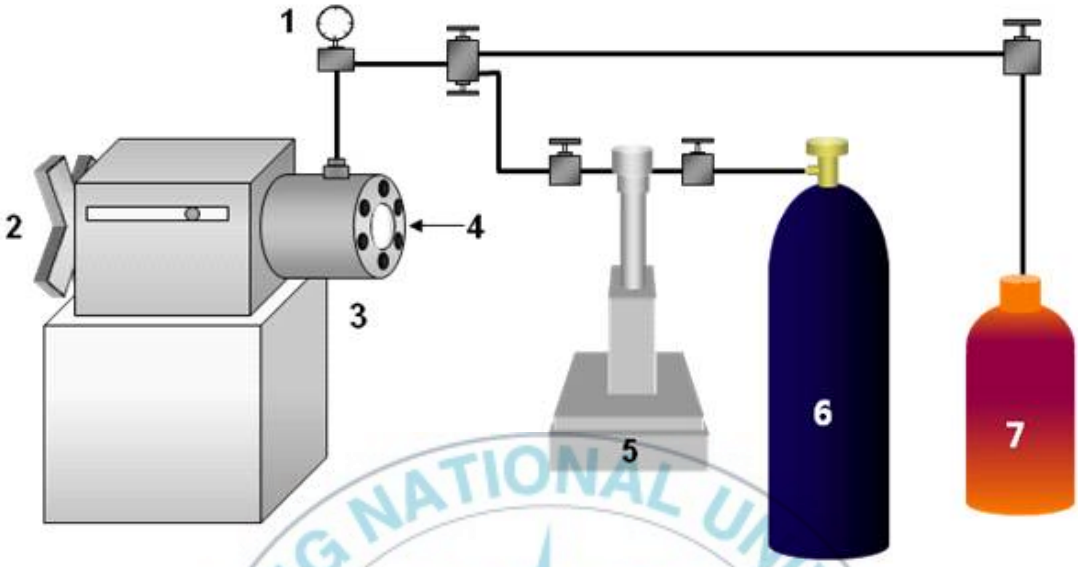

Fig. 6. The apparatus for solubility test in supercritical CO_2. (1) Pressuregauge; (2) Piston-screw; (3) Variable-volumecell; (4) Sapphire window; (5) ISCO pump; (6) CO_2 reservoir; (7) Separator

실험방법은 셀 내에 IPA를 넣고 이산화탄소를 원하는 압력만큼 주입한다. CO_2 의 주입은 약 10 ~ 15 mL/min의 유속으로 cell내부에 유입하였다. 그 후 약 10분 동안 안정화 될 때까지 기다린 후 마그네틱 교반기를 가동하여 IPA와 CO_2 가 원활하게 섞일 수 있도록 약 5분 동안 작동시켰다. 마지막으로 피스톤을 움직여 압력을 조절하며 IPA와 CO_2 의 상분리점을 관찰하였고 온도를 단계별로 올려가면서 동일한 방법으로 관측하였다.

2.2.2. $scCO_2$ drying system

초임계 이산화탄소 drying에 사용된 chamber는 고압에 견딜 수 있도록 특수 제작되었으며부피는 57 mL이다.(Fig.7) Chamber(cell)크기는 지름 60 mm에

높이가 18mm이며 그 안에 다양한 종류의 유리샬레를 넣을 수 있다. 또한 이산화탄소 주입 시 샬레에 영향을 주지 않으며 샬레가 정 중앙에 위치할 수 있도록 만들어 주는 지지대가 있다. 샬레는 높이 4 mm, 지름 52 mm와 높이 12 mm, 지름 27 mm 두 가지 종류의 샬레를 사용하였다. chamber 에 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 0.5%이내의 오차범위를 지니고 있다.

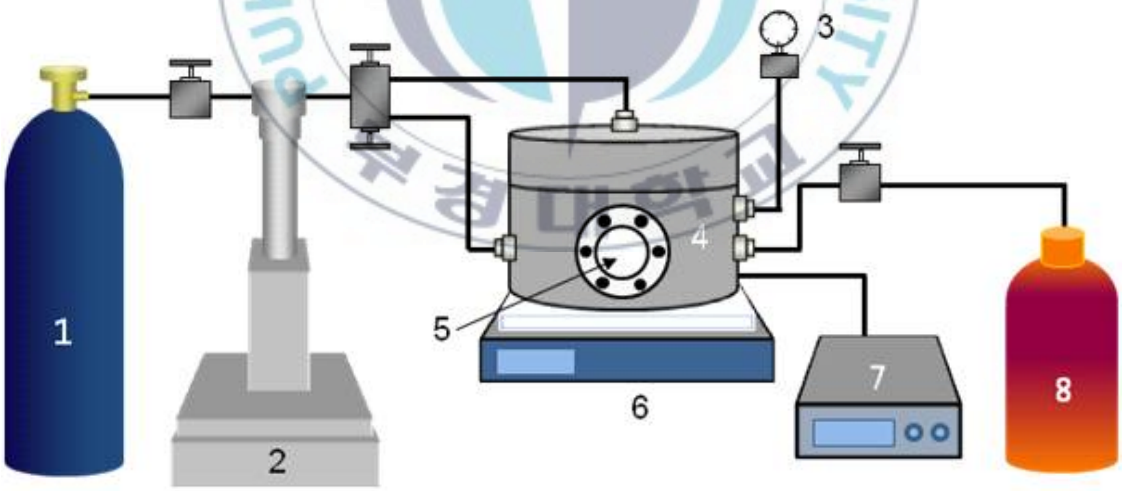

Fig. 6. $scCO_2$ drying system. (1) CO_2 reservoir; (2) ISCO pump; (3) Pressure gauge; (4) 57mL Chamber; (5) Saphire window; (6) Heating plate; (7) Temperature Indicator; (8) Separator

실험 방법은 우선 1x1 cm 크기의 시편을 에칭액(HF:water)이 들어 있는 플라스틱 식각용기에서 10분간 에칭시킨다. 그 후 플라스틱 집게를 이용하여 곧바로 깨끗한 물이 들어있는 통에 넣어 10분간 세정하였다. 그리고 다시 한번 깨끗한 물에 세정 한 후 IPA가 담긴 용기에 시편을 담구어 시편 준비를 완료하였다. 그리고 $scCO_2$ drying실험을 위해서 우선 chamber의 온도를 실험 조건으로 유지시킨 후 식각 후 깨끗이 세정된 시편을 chamber 내 높이 4 mm, 지름 52 mm샬레 위에 올려 둔다. 그리고 빠르게 IPA가 drying되는 것을 막기 위해서 시편 위에 0.6 mL 의 IPA를 주입하고 chamber를 차폐 시킨다. 그리고 ISCO syringe pump를 이용하여 원하는 압력의 CO_2를 chamber의 옆 주입라인으로 넣어 준다. 이때 유속은 약 10 ~ 15 mL/min으로 웨이퍼에 있는 패턴이 영향받지 않도록 유속 조절을 해준다. 1분간 안정화 시간이 주어진 다음 옆라인은 차단하고 위쪽 라인(flow line)을 열고 ISCO pump에서 일정한 유속을 밀어주게 한 후 벤트라인을 열어 CO_2가 flow할 수 있게 해준다. 주어진 시간 동안 IPA를 제거한 후 마지막에 벤트 라인에 있는 밸브를 제외한 나머지 벨브를 모두 차단 후 챔버내에 있는 유체를 감압하면서 마무리 한다.

한편 실험 후의 캔틸레버 빔의 무너짐 여부 확인은 SEM(HITACHI, S-2700)을 통해 관측하였다. 그리고 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. 결 과

3.1. 초임계 이산화탄소에 대한 IPA용해도

3.1.1. IPA용해도 평가

초임계 이산화탄소를 이용해 웨이퍼 상의 IPA를 치환 제거하기 위해서는 이산화탄소가 IPA에 대한 용해도를 얼마나 갖는지 정량적인 용해도 범위의 도출이 중요하다. 따라서 초임계 이산화탄소에 대한 IPA의 용해도를 조사하였다.

실험은 초기 40 ℃, 140 bar를 기준으로 초기 10 wt%를 계산하여 IPA를 주입하였으며, 10 wt%씩 올려서 30 wt%까지 용해도를 관찰하였다. 그 결과에서 10 wt%에서 녹는 것이 관찰되었고 30 wt%의 경우에도 40 ℃에서 약 140 bar이상의 조건에서 균일하게 이산화탄소 내에 용해되는 것을 확인할 수 있다. (Fig.8)

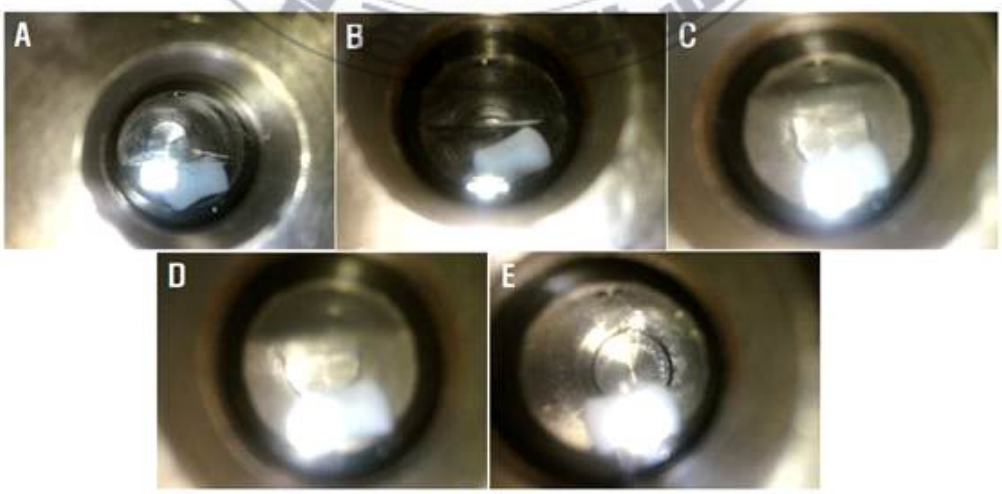

Fig. 8. Photographic images of the view cell containing 30 wt% IPA mL (A)before $scCO_2$ injection (B)during $scCO_2$ injection (C)after $scCO_2$ injection (D) during stirring IPA and $scCO_2$ (E) one phase formation after stirring

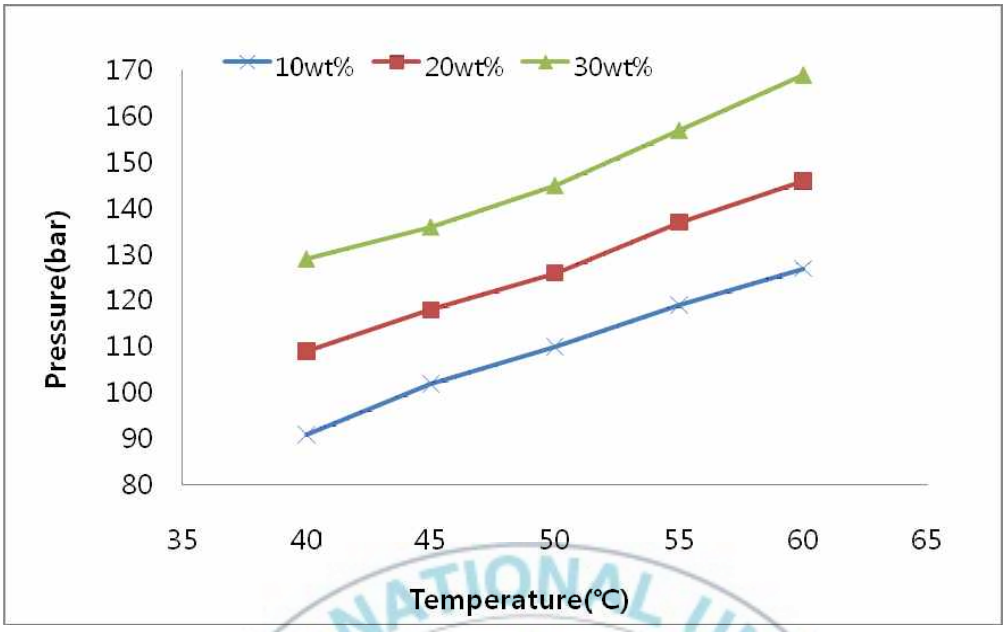

Fig. 9. The result of IPA solubility test in $scCO_2$

또한 각 IPA양에 따른 용해도를 측정하였다. 각 점은 IPA와 이산화탄소가 상분리 되는 지점이며 동일한 온도에서 많은 양의 IPA를 용해 시켜기 위해서는 이산화탄소 압력이 높아야 함을 알 수 있다. (Fig.9) 또한 10 wt%의 IPA의 그래프만 보았을 때 온도를 증가시킬수록 압력 또한 같이 증가시켜야지 용해되는 것을 볼 수 있다.

3.1.2 IPA 용해를 위한 flow 효과

이산화탄소는 대부분의 극성용매에 용해가 잘 되지 않는 단점을 가지고 있지만 IPA는 굉장히 용해가 잘 되었다. 하지만 마그네틱 교반을 하지 않았을 때는 자발적으로 용해되는 시간이 매우 길었다. 실제 공정에서는 IPA가 웨이퍼 위에 덮여있으며 내부에 강한 물리적effect가 생기면 매우 미세한 패턴은 무너질 수

있는 가능성이 있기 때문에 최대한 자발적으로 용해되는 것이 매우 중요하다. 하여 IPA와 이산화탄소의 자발적 용해도를 관찰하였다.

실험은 57 mL 챔버를 사용하여 내부 현상을 잘 관찰할 수 있게 하였다. 또한 챔버 내부에 높이 2 mm 지름 52 mm의 샬레를 실제 웨이퍼라고 가정하고 샬레 위에 염색한 5 wt%의 IPA를 주입 후 40 ℃, 140 bar에서 실험을 진행하였다.

그 결과 5 wt%의 IPA가 이산화탄소 주입 시 어느 정도 이산화탄소가 침투하여 부풀어 올라오긴 했지만 물리적 교반 없이는 빠르게 섞이지 못하였다.

앞서 실험했던 solubility test 장비에서는 5 wt%가 충분히 용해되는 조건이었기 때문에 57 mL챔버에서 시간을 두며 경과를 지켜보기로 결정하고 내부 IPA를 상변화를 관찰한 결과 시간이 지날수록 샬레에 있던 IPA가 초임계 이산화탄소와 점점 섞이게 되면서 1시간 경과 후 단일상으로 되었다.

또한 IPA양을 1, 2.5 wt%를 주입하여 실험을 진행하였고, 각각 8분, 30분만에 용해되어 단일상으로 변하는 것을 관찰하였다. (Table.3)

Table 3. Mixing time for one phase of IPA in $scCO_2$ without physical agitation

IPA(wt%)	Chamber condition		Time(min)
	Temp(℃)	Pressure(bar)	
1	40	140	8
2.5	40	140	30
5	40	140	60

57 mL drying 셀에서는 초기 이산화탄소 주입 시 강한 압력에 의한 영향을 최소화하기 위해 옆으로 주입을 하여 CO_2유량이 IPA 액면에 직접 접촉하지 주지 않는 구조이다. 하지만 주입 후 이산화탄소를 위에서 아래로 flow시켜 이산화탄소가 IPA와 직접적으로 접촉하게 하였을 때 섞이는 시간이 줄어듬을 알 수 있었다.

IPA의 상변화를 자세히 관찰하기 위해 높이 12 mm, 지름 28 mm인 샬레에 짙은 노란색으로 염색된 IPA를 1 wt%주입 후 40 ℃에 140 bar까지 이산화탄소를 주입하였다. 주입완료 후 5분 뒤에 7 mL/min으로 위에서 아래로 flow를 시켜주었다. 그 결과 1 wt%의 IPA가 이산화탄소 주입 후 5분이 지났지만 완전히 균일 상을 만들지 못하고 샬레에 약 2배정도 부푼 모습을 볼 수 있었다. 하지만 위에서 아래로 $scCO_2$ flow하였을 때 샬레에 있는 IPA가 30초만에 초임계 이산화탄소와 용해되어 전체적으로 옅은 노란색이 됨을 관찰할 수 있었다.(Fig.10)

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

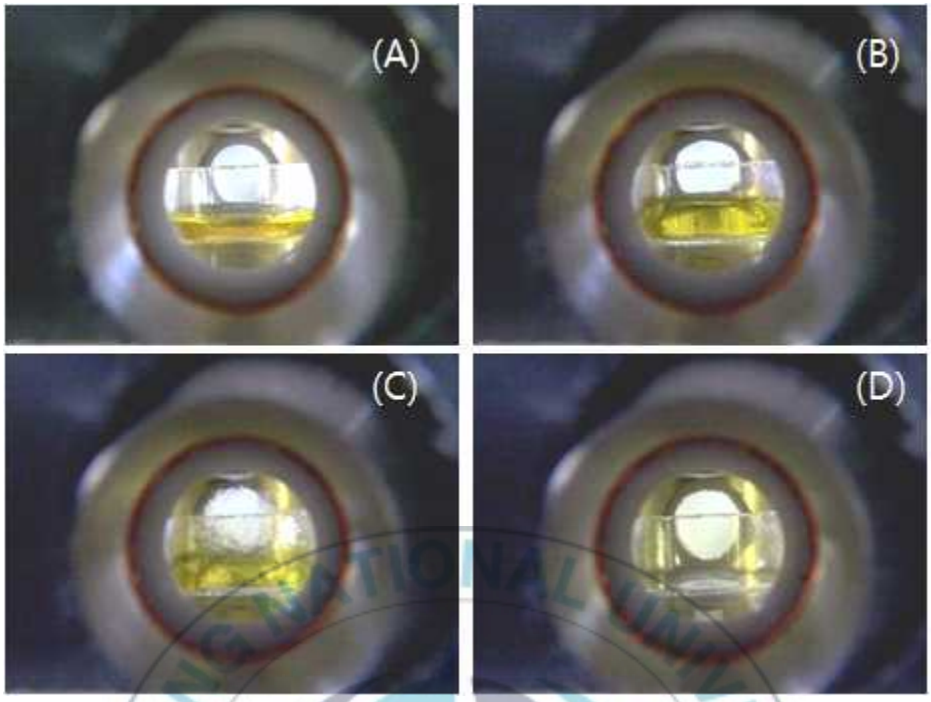

Fig. 10. Photographic images of the 57 mL view cell (A) 1 wt% IPA in the cell; (B) after $scCO_2$ injection; (C) during $scCO_2$ flowing from up to down; (D) after 30 sec of $scCO_2$ flowing

따라서 IPA와 이산화탄소가 빠르게 섞이기 위해서는 이산화탄소 주입 후 이산화탄소가 직접적으로 웨이퍼의 IPA가 만나 물리적으로 영향을 줄 수 있도록 위에서 아래방향으로 flow 시켜야 됨을 알 수 있다.

3.2. IPA 제거율 평가

3.2.1. Flow속도에 따른 IPA제거율

웨이퍼에 있는 IPA가 $scCO_2$에 의해 drying되는 과정은 용해된 IPA가 새로 주입되는 이산화탄소($scCO_2$ flow)와 함께 벤트되면서 IPA양이 점점 감소하여 최종적으로는 내부에 IPA가 존재하지 않을 때 패턴의 무너짐이 발생하지 않는

것이다. 앞의 결과를 통해 이산화탄소와 IPA는 물리적인 혼합 효과가 주어졌을 때 매우 잘 섞이는 것을 관찰할 수 있었으며 CO_2 flow시 1 wt%의 IPA는 30초만에 빠르게 용해되는 것을 관찰 할 수 있었다. 따라서 $scCO_2$ flow속도가 IPA를 제거함에 있어 중요한 시간적 변수가 될 수 있어 flow속도를 달리하여 IPA제거율을 관찰하였다.

실험은 57 mL chamber에 1 wt% IPA를 넣고 40 ℃, 140 bar조건에서 $scCO_2$를 주입 후 flow를 7 mL/min으로 실시하였다. 총 20분 동안 flow를 시켰으며 염료가 있는 IPA가 옅어지는 정도를 파악하여 내부 IPA제거 정도를 확인하였다. CO_2의 vent는 flow속도인 7 mL/min으로 유출하다가 내부 압력이 80bar가 되었을때 vent 속도를 빠르게 해주며 모든 공정을 마무리 하였다.

그 결과 염료가 섞인 IPA가 시간이 지남에 따라 옅어 지는 것을 볼 수 있으며 flow 시간이 15분 지났을 때 내부에 색깔이 투명해진 것을 관찰 할 수 있었다.(Fig.11)

같은 조건에서 flow속도를 10 mL/min, 13 mL/min으로 늘려서 실험을 진행하였다. 그 결과 10 mL/min에서는 11분만에 투명하게 되었고 13 mL/min은 8분만에 내부가 투명해 짐을 확인할 수 있었다. (Fig.12)

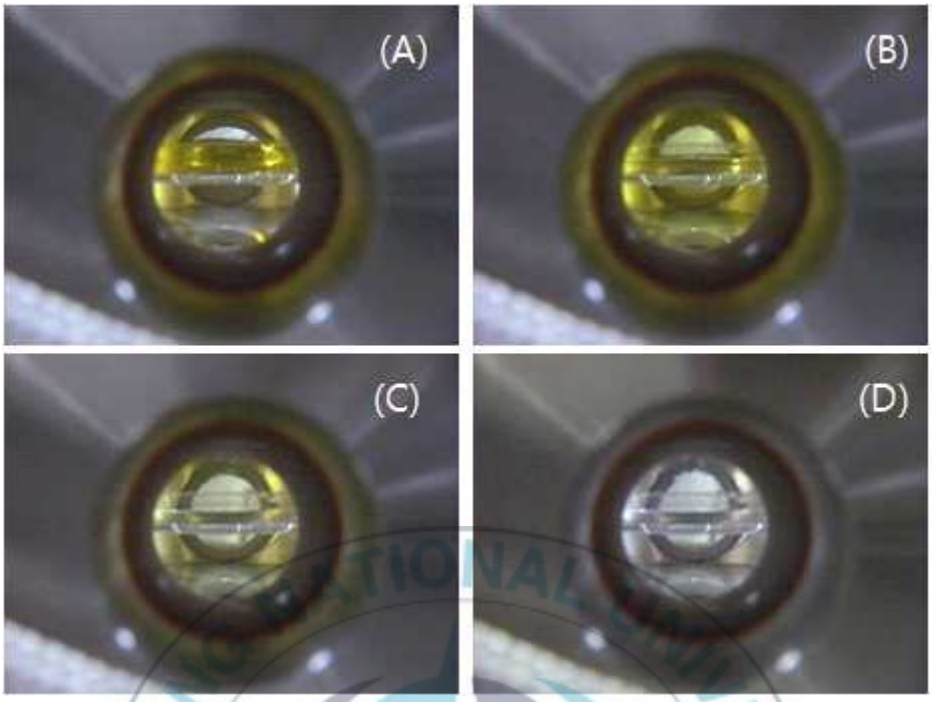

Fig. 11. Photographic images of the view 57 mL cell containing 1 wt% IPA (A) after $scCO_2$injection; (B)start $scCO_2$ flow; (C)after 7min flow; (D)after 15min flow

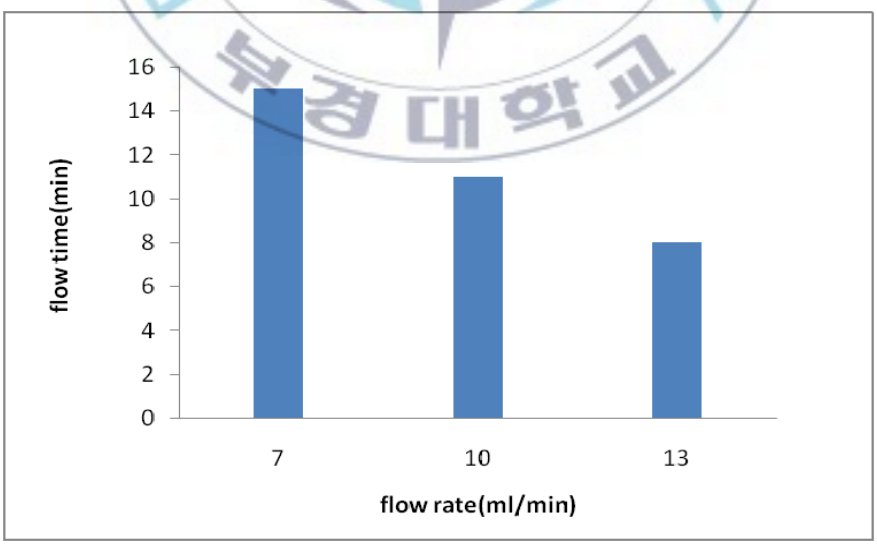

Fig. 12. Flow time for complete removal of IPA as the function of different $scCO_2$ flow rate

이를 통해 유속이 빠를수록 IPA 제거정도가 효과적임을 알 수 있다. 하지만 여기서 유속을 높일수록 소자에 물리적 영향이 커짐으로 이것으로 인한 붕괴가 발생할 수 있다. 하여 최대 유속은 그 소자의 영향을 파악한 후 정해저야 한다. 또한 사용된 전체 이산화탄소 양을 계산하여 보았을 때 약 107 mL로 거의 일정하다는 것을 발견하였다. 따라서 유속이 빠를수록 시간적으로는 단축시킬 수 있지만 일정량의 IPA를 제거하기 위해서는 일정량의 이산화탄소가 필요하였고 이를 통해 flow속도와 시간은 반비례 관계가 형성되는 것을 알 수 있다.

3.2.2. VOC분석을 이용한 IPA내부 잔량 분석

$scCO_2$ drying공정을 진행함에 있어 IPA가 CO_2로 치환공정이 이루어지는 가운데 IPA가 시간에 따라 얼마만큼 제거가 되는지를 수치화하였다. 이러한 수치화를 통해 IPA의 잔량을 시간 별로 알 수가 있으며 또한 IPA가 완벽히 제거되는 시점의 조건을 찾는다면 최소한의 비용으로 최대의 효과를 가져다 줄 것이다.

먼저 배출되는 IPA를 포집하기 위해 배출라인에서 50 mL 유리병을 연결하여 셀 내부에 존재하는 IPA잔량을 파악하고자 하였다. 그러나 기화되어 나오는 CO_2에 IPA가 같이 증발하여 그 손실량이 많아 유리병으로는 IPA양을 측정할 수 없었다.

따라서 휘발성 유기화합물을 분석할 수 있는 방법으로 VOC (Volatile Organic Compounds)분석법을 이용하였다. VOC분석법은 대기 중에 아주 미세한 입자 또는 저분자량의 휘발성 화합물을 채집팩에 모은 후 그것을 흡착튜브로 다시

흡착시키고, 이 흡착튜브 안에 있는 휘발성 화합물을 자동 열탈착기로써 기화시킨 후, GC-MS에 장비를 통하여 정성, 정량 분석할 수 있는 방법이다.

실험은 57 mL 셀에 IPA 1 wt%를 주입한 뒤 40 ℃, 140 bar조건으로 이산화탄소를 주입 한 후 flow를 13 mL/min으로 하여 4분, 8분, 12분에서 나오는 기체를 1L 채집팩에 포집하였다.

그 결과 flow 4분 후 IPA포집량은 850ppm이며, 8분 후 IPA포집량은 407.8ppm이고 12분 후 IPA포집량은 230.6ppm이었다. 그래프에서 보듯이 시간이 지날 수록 IPA 채집량이 약 2배 씩 감소하는 것을 볼 수 있다.(Fig.13) 실험과정 중 flow시작 후 초기 벤트된 IPA를 채집팩에 수집하려 했지만 많은 양의 IPA가 채집팩에 들어갔을 때 상온에서 IPA는 기상으로 존재하는 것이 아니라 액상으로 존재하기 때문에 VOC분석을 할 수 없어서 초기에 나오는 IPA양은 측정하지 못하였다. 그러나 노란색이 많이 옅어 지는 시점이 4분으로 이 시간 동안 많은 양의 IPA가 제거되는 것을 가늠해 볼 수 있다. 또한 12분 뒤 IPA포집량은 230.6ppm은, 미량의 IPA가 오염된 봉지를 재사용하기 위해 N_2 gas를 주입 후 vacuum pump로 gas를 빼는 방식으로 반복 세정하였을 때 IPA를 검출하는 양이 57.6ppm으로써, 매우 적은 양이 남아 있음을 확인할 수 있다. 종합적으로 결과를

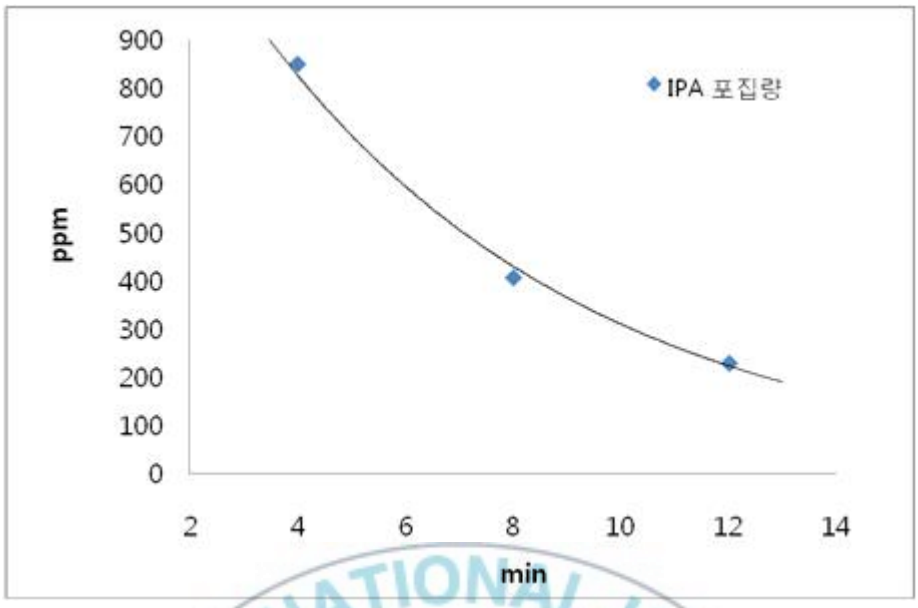

Fig.14. Residual IPA in $scCO_2$ drying with 13 mL/min at 40 ℃ and 140 bar.

분석하면 13mL/min으로 flow하였을 때 4분 내에 많은 양의 IPA가 배출되며 4분마다 IPA포집량을 측정하였을 때 그 양이 약 2배 이상씩 감소하였다. 12분이 지났을 때 IPA포집량이 230.6ppm으로 내부 셀에 IPA가 거의 제거된 것으로 판단된다.

3.2.3. 온도, 압력에 따른 IPA 제거 효과

IPA제거에 있어 온도, 압력은 중요한 변수가 되기 때문에 온도, 압력변화에 따른 IPA 제거 효과를 평가하였다.

실험은 온도에 따른 효과를 보기 위해 40 ℃, 60 ℃ 두 온도 조건으로 비교하였고 압력은 100 bar, 140 bar에서 각각 효과를 측정하였다. 그 이외의 조건은 모두 동일하게 하였고, 4분, 8분, 12분에서 나오는 기체를 1L 채집팩에 포집하여 VOC분석법을 이용하여 결과를 도출하였다.

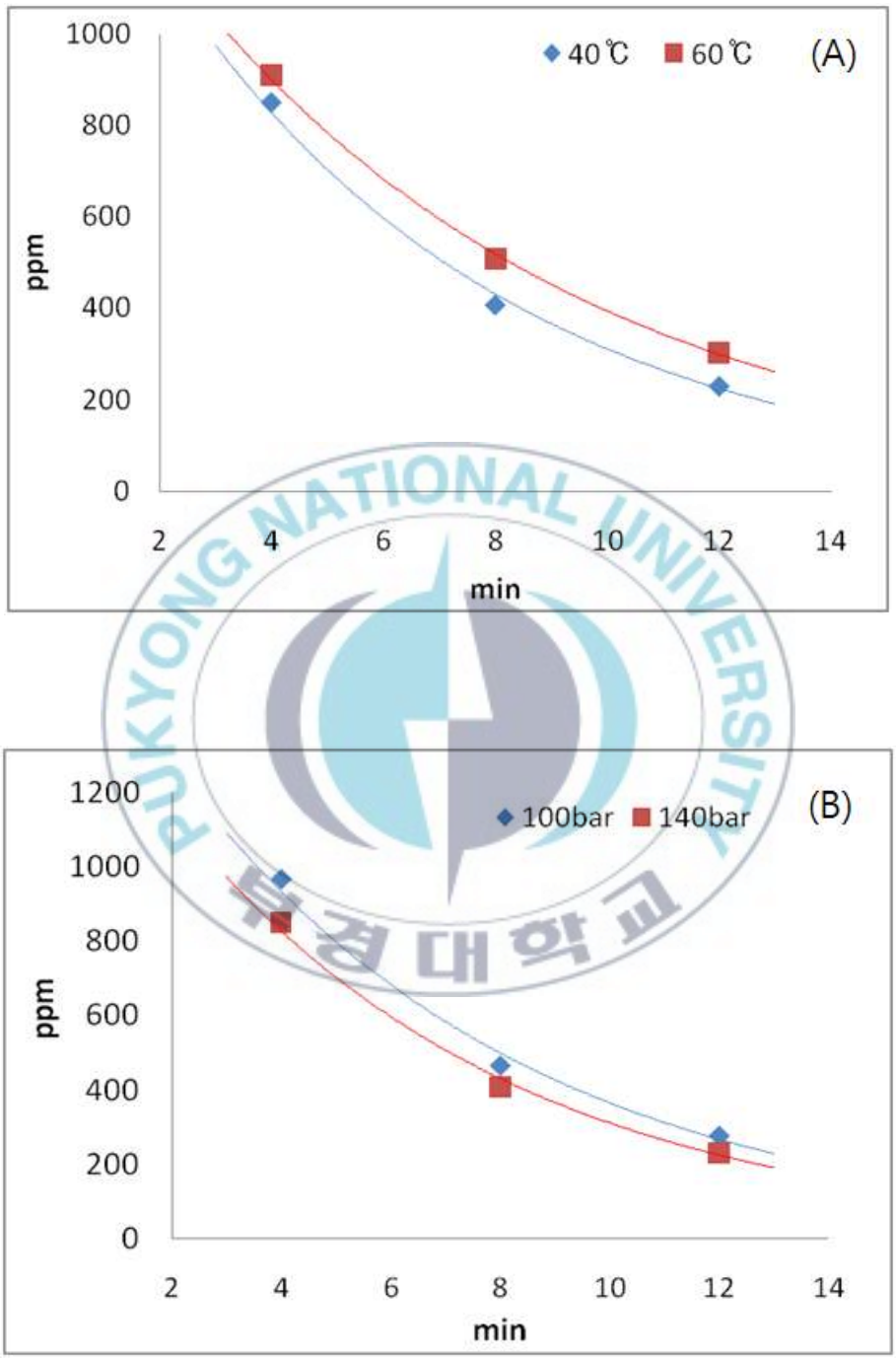

Fig.15. Residual IPA in $scCO_2$ as a function of (A) temperature (B) pressure

먼저 온도는 40 ℃가 60 ℃보다 잔류 IPA량이 더 낮음이 관찰되었다. 압력적인 효과는 100 bar보다 140 bar에서 좀 더 효과가 좋음을 확인할 수 있었다. (Fig.15)

초임계 이산화탄소는 온도, 압력에 의해 그 밀도가 가변적이다. 이것을 이산화탄소 밀도로 계산하여 보면 40 ℃, 140 bar 조건은 밀도가 0.76이며, 60 ℃, 140 bar일 때 밀도는 0.55로 40 ℃가 60 ℃보다 밀도가 0.21높은 것을 확인할 수 있다. 그리고 압력에 있어서는 40 ℃, 100 bar가 0.62고 40 ℃, 140 bar가 0.76으로써 100 bar가 140 bar보다 0.14가 낮음을 알 수 있다.

이산화탄소의 밀도가 IPA에 있어 제거율과 관련 있는지 알아보기 위해 온도 압력에 따른 초임계 이산화탄소 밀도 변화를 조사하여 보았다. 먼저 용해도 측정 장치를 이용하여 순수 이산화탄소를 주입 후 밀도를 일정하게 맞추었고 온도를 변화시켜 압력 변화를 관찰하였다.

실험은 10 mL 부피의 cell을 40 ℃로 맞춘 후 이산화탄소를 120 bar 주입하여 밀도가 0.72가 되게 하였다. 그리고 온도를 10 ℃ 간격으로 증가시킨 후 내부 압력을 측정하였다. 그 결과 같은 밀도에서 온도가 올라갈수록 압력이 일정하게 증가하는 것을 관찰하였다. 또한 이산화탄소 밀도를 0.72에서 0.8로 높이기 위해서는 동일한 온도에서 압력을 더욱 올려주어야 함을 알 수 있다.(Fig.16)

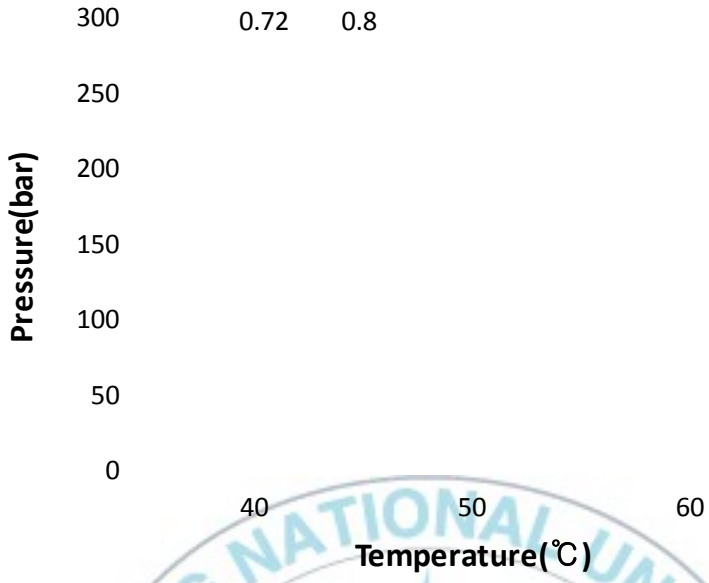

Fig.15. Pressure changes as the function of temperature and density of $scCO_2$

결과를 종합하여 보면 압력이 높고 온도가 낮을수록 밀도가 높아짐을 확인할 수 있었다. 또한 온도가 증가하게 되면 밀도가 낮아져 이에 의한 IPA제거율이 떨어지는 것과 연관시켜 볼 수 있으며 압력 또한 압력이 올라가면 이산화탄소 밀도가 높아져 IPA에 대한 용해도가 올라가며 이로 인해 제거가 더 잘되는 것으로 판단된다.

3.3. MEMS 구조물을 이용한 초임계 이산화탄소 건조 효과조사

앞의 $scCO_2$ drying실험 결과를 바탕으로 실제적인 stiction 유무를 관찰하기 위해 캔틸레버 빔 구조를 가진 MEMS 구조물을 사용하였다. 캔틸레버 빔은 anchor를 중심으로 좌우로 일정하게 길이가 증가하는 15개의 빔들로 이루어져

있다. 각 빔들의 길이가 높이에 비례하게 증가가 되며 이 빔이 길어질수록 빔 지탱하는 힘이 약해지기 때문에 stiction이 발생하기 쉬운 조건이 된다.

좀 더 구체적으로 살펴보면 stiction 현상은, Fig.16에 명시되어 있는 모세관 힘에 의한 부착 힘과 캔틸레버 구조의 길이에 관한 수식을 살펴보면 이해 할 수 있다. 아래의 수식에서 Lcrit 은 모세관 힘에 의한 부착 힘과 캔틸레버의 반작용하는 힘이 같아지는 길이로 캔틸레버 빔이 부착되는 한계길이라 할 수 있다. 그리고 E는 빔의 elastic modulus 이고, t는 빔의 두께, g는 기판과 빔 사이의 거리, 즉 희생막의 두께와 같다. 그리고 γla 는 액체의 표면 장력이며 마지막으로 θc 는 린스 액의 접촉 각을 의미한다. 수식에서 Lcrit 는 액체의 표면 장력이 커질수록 그 길이는 줄어들고 빔의 두께와 빔 사이의 거리가 멀어질수록 길이는 증대하는 것을 알 수 있다.[2]

그리고 수식에서 Lcrit 을 증대하기 위해 높은 표면 장력(γla)을 지닌 용매보다 낮은 표면 장력을 가진 용매를 사용해야 하는 합당한 이유를 보여주고 있으며, 따라서 초임계 이산화탄소는 표면장력이 0 dynes/cm 이므로 이론상 Lcrit를 무한히 증대 시킬 수 있는 이상적인 용매로 사용가능하다.

$$L_{crit} = \sqrt[4]{\frac{3Et^3g^2}{16\gamma_{la}\cos\theta_c}}$$

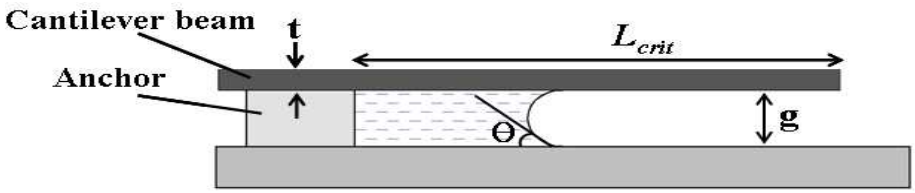

Fig. 16. Concept for the critical length of cantilever beam without stiction: *Lcrit* ; A restoring force of the beam counteracts adhesion forces, *E*; the elastic modulus of the beam material, *t* ; the thickness of the beam, g ; the gap height or thickness of the sacrificial layer, *γla* ; the liquid surface tension of the rinse liquid (water; 72 dynes/cm), *θc* ; the contact angle of the rinse liquid

이번 실험에서는 각각의 빔들의 ratio로써 빔이 stiction되는 정도를 파악하였다. 현재 주로 관측하게 될 sample2 캔틸레버 빔의 aspect ratio 를 아래 표와 그림으로 정리하였다.

Table 4. Fabricated cantilever beam ratio

Beam number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Beam ratio	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75

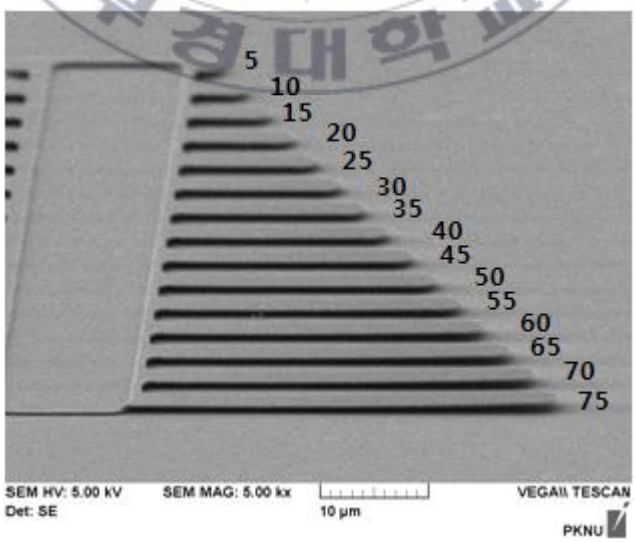

Fig. 17. SEM images of cantilever beams and indicated Aspect ratio

먼저 초임계 이산화탄소를 이용한 drying과 기존 습식 drying을 비교하기 위해, IPA에 들어 있는 에칭된 시료 중 하나는 자연상태에 두었고 다른 하나는 40℃, 140bar조건에서 4분 간 $scCO_2$ flowing한 후 SEM으로 관측하였다. 그리고 IPA의 stiction되는 정도를 종횡비 증가율이 2.5이며 최대 종횡비가 37.5인 sample1을 관찰하였다.

그 결과 IPA로 drying한 것은 종횡비가 15 후로는 모두 하부 지지체에 달라붙은 현상을 볼 수 있다. 하지만 $scCO_2$로 drying한 것은 종횡비가 최대종횡비까지 stiction되지 않은 것을 볼 수 있었다.

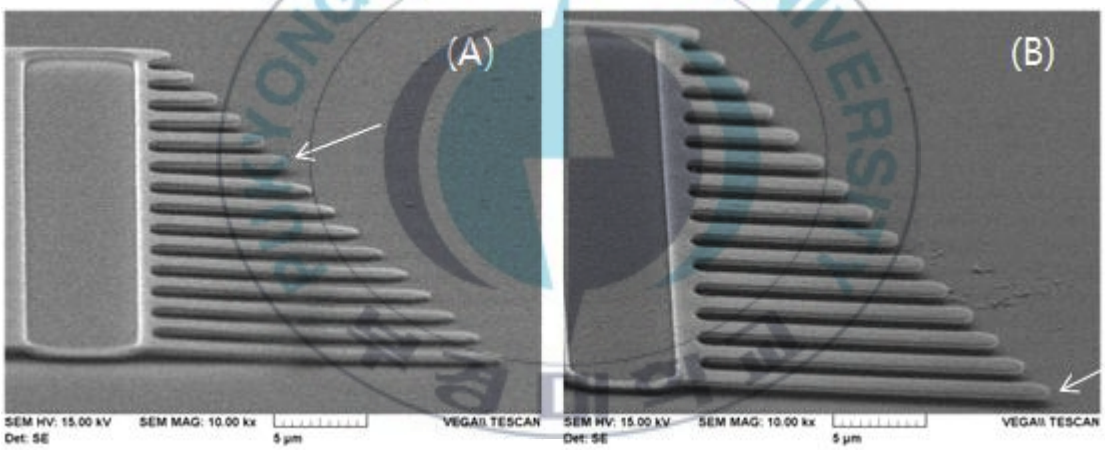

Fig. 18. SEM images of cantilever beams (A) after wet IPA drying and (B) after $scCO_2$ drying

$scCO_2$ drying의 효과를 최대 종횡비가 37.5인 sample1로는 판단하기 어렵기 때문에 최대 종횡비가 75인 sample2를 사용하여 시간별, 압력별, 온도별 효과를 관찰하였다.

먼저, flow시간에 따른 캔틸레버 빔 stiction 정도를 파악하기 위해 flow시간을 6분, 8분, 10분, 12분으로 달리하여 실험을 진행하였다.

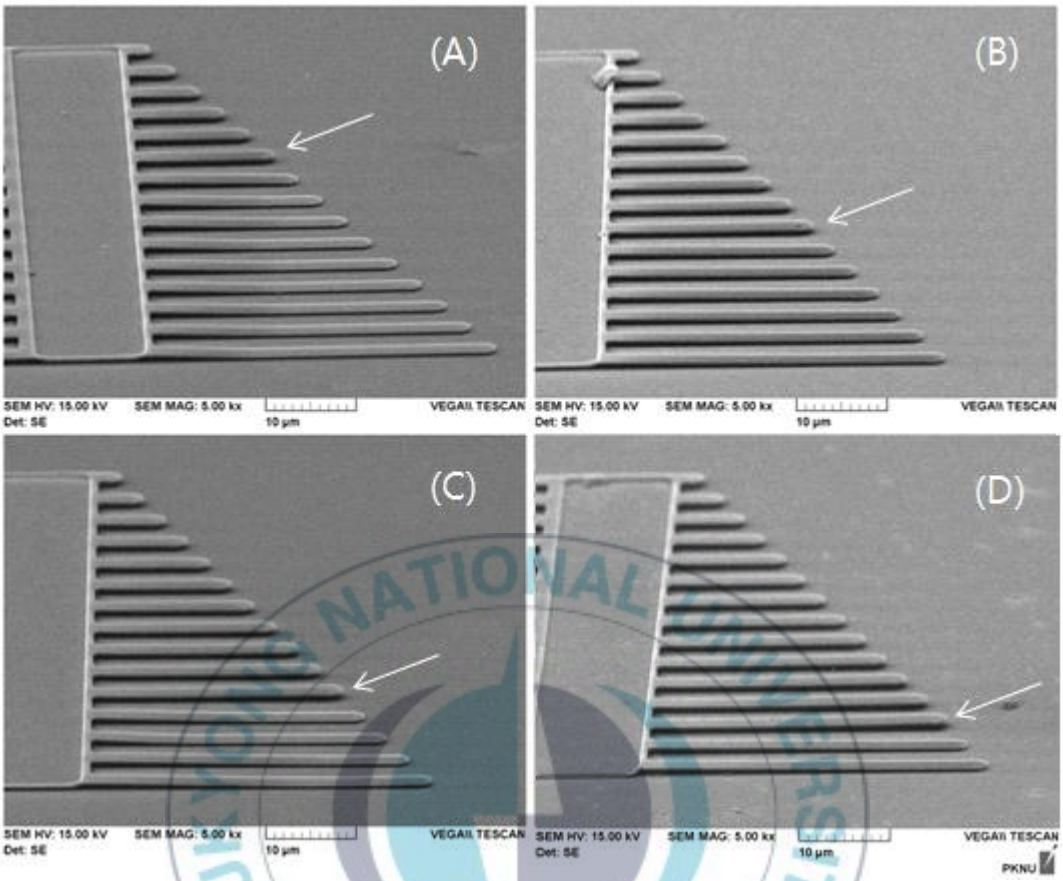

Fig. 19. SEM images of cantilever beams with different flow time of $scCO_2$ drying at 40℃. (A)6 min, (B)8 min, (C)10 min, (D)12 min

그 결과 6분에서는 종횡비가 30, 8분에서는 45, 10분에서는 55, 12분에서는 65까지 캔틸레버 빔이 붕괴되지 않는 것을 볼 수 있다. 이것은 flow시간이 길수록 IPA의 제거량이 많아져서 구조물의 stiction이 줄어들었다. (Fig.19)

또한 이를 토대로 IPA내부 잔량별 종횡비를 비교분석하였다. 앞의 VOC를 이용한 데이터를 바탕으로 챔버 내 잔량이 850ppm일때 종횡비가 37.5이며 407.8ppm일때 종횡비가 45, 230.6ppm일때 종횡비가 65이었다.

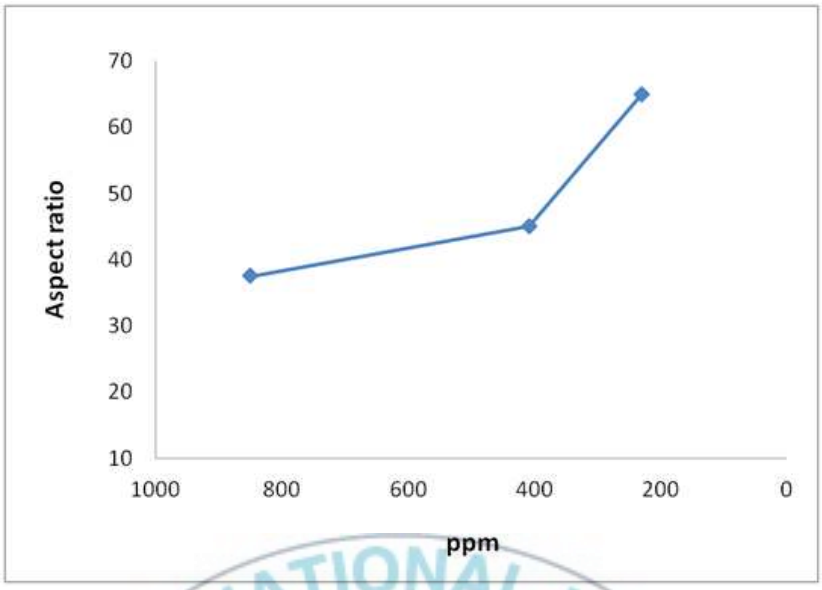

Fig. 20. Comparison between cantilever beams aspect ratio and residual IPA in $scCO_2$ drying

이 결과는 IPA의 내부 잔량이 감소하면 한계 종횡비가 높아짐을 나타나며 이에 고종횡비 패턴 제작의 가능성을 높일 수 있다는 것을 나타낸다. 또한 내부 잔량이 200ppm정도로 떨어졌을 때 종횡비가 65로써 800ppm정도 일때의 종횡비 37.5와 비교해 보았을 때 약 2배정도 종횡비가 차이나는 것으로 보아 내부 량에 따라 stiction되는 차이가 큰 것으로 판단된다.

이에 패턴웨이퍼를 이용하여 flow rate, 압력, 온도에 대한 drying 효과를 비교하였다. Table.5와 같이 실험조건을 설계하여 실험하였으며 그 결과를 종횡비로써 나타내었다. 참고로 flow rate평가 시 flow 시간을 달리한 이유는 주입되는 전체 CO_2양을 같게 하기 위함이다.

Table 5. The result of the $scCO_2$ drying with different temperature, pressure, and flow rate

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

먼저 flow rate에 따른 IPA제거 정도는 flow rate가 10, 13 mL/min일 때는 종횡비가 동일하였지만 7 mL/min은 종횡비가 35로 매우 큰 차이는 아니지만 flow rate이 너무 낮으면 IPA제거에 있어서 효과적이지 못하다는 것을 보여준다. 온도에 따른 $scCO_2$ drying성능은 40 ℃가 60 ℃보다 약간 더 높은 종횡비를 보여주었고 압력조건을 달리하여 평가하였을 때는 100 bar보다 140 bar에서 stiction발생이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞서 조사한 실험 결과와 유사함을 보여주었다.

종합적으로 결론을 내리면 초임계 이산화탄소 drying시 높은 flow rate와 낮은 온도, 그리고 높은 압력이 내부 IPA제거에 효과적임을 알 수 있다.

3.4. 공정 변화를 이용한 성능 평가

3.4.1. MeOH, EtOH, IPA 의 비교

$scCO_2$ drying을 함에 있어 IPA이외의 다른 대체 용매로써 메탄올과 에탄올의 사용가능성을 평가하였다. 메탄올과 에탄올보다 IPA보다 분자량이 작기 때문에 그레이험의 법칙(Graham's law)에 의해 그 확산 속도는 높아지게 된다. 즉 분자량이 작은 물질일수록 용매의 확산 속도가 높아져서 IPA보다 훨씬 더 빨리 제거되며 이로 인해 stiction현상이 줄어들 것이라 예상하였다. 따라서 VOC분석 방법을 이용하여 용매를 달리하여 4분, 8분, 12분에 나오는 기체를 포집한 후 용매의 제거 정도를 확인하였다.

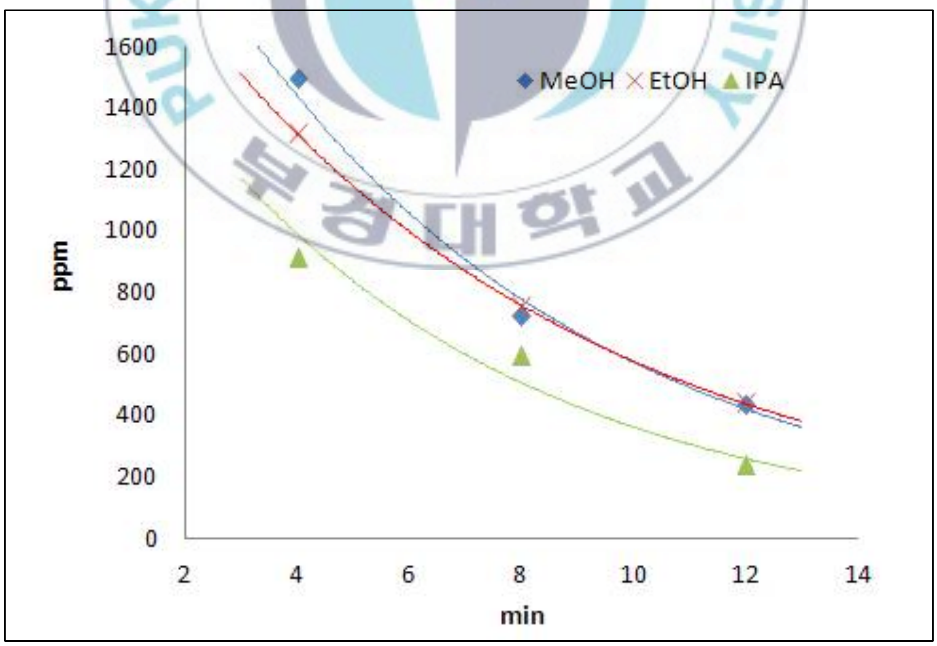

Fig. 21. The residual alcohol after $scCO_2$ flowing from VOC analysis of MeOH, EtOH and IPA

그 결과 메탄올과 에탄올은 예상과 다르게 IPA보다 제거 효과가 낮음을 확인하였다. 이에 더해 MEMS구조물을 사용하여 메탄올과 에탄올로 린스한 후 40 ℃, 140 bar에서 13 mL/min 속도로 12분 동안 flow하여 대체 용매 평가실험을 진행하였다.

그 결과 메탄올을 사용했을 때는 종횡비가 45까지, 에탄올은 종횡비 50까지 제조할 수 있음을 확인할 수 있었으며 동일 조건에서 IPA가 65까지 제조가 가능하였기 때문에 두 용매 모두 효과가 좋지 않음을 알 수 있다. 그 이유를 조사한 결과 이산화탄소와 알코올에 대한 vapor-liquid equilibrium data에서[13,14] 동일조건에서 IPA가 메탄올과 에탄올에 비해 이산화탄소에 대한 용해력이 높음을 알 수 있었다.

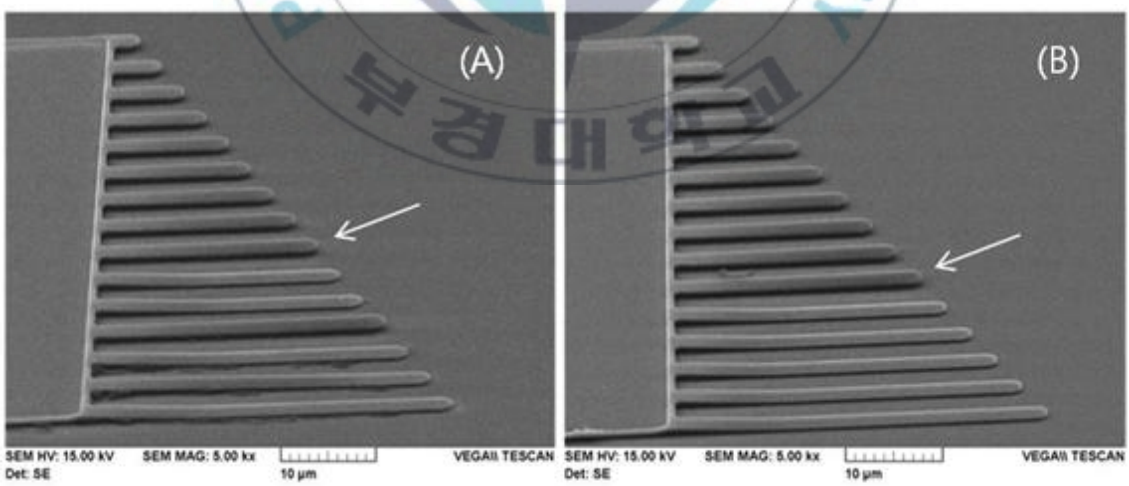

Fig. 22. SEM image of cantilever beam (A) MeOH, (B) EtOH

3.4.2. Pulse 이용한 건조 효과

한편 $scCO_2$ drying공정에 있어서 flow에 더하여 효과적으로 IPA를 제거할 수 있는 방법으로써 압력차를 이용한 pulse를 주는 방법을 고안하였다.

먼저 pulse를 줌에 있어서 고농도의 IPA가 제거되는 시점인 flow시간 4분 후부터 12분까지로 하고 pulse압 차이를 달리하여 실험을 진행하였다. 첫 번째는 pulse는 120~140bar로 주었고, 두 번째는 100bar~140bar 차이로 pulse 주어 압력차에 따른 제거 효과를 관찰하였다. 이때 동일한 시간이기 때문에 압력에 따라 pulse를 줄 수 있는 횟수가 달랐다. 8분의 시간 동안 pulse 반복 횟수는 압력차가 20 bar 일때는 20번을 줄 수 있었고, 압력차가 40 bar 일때는 7번을 줄 수 있었다.

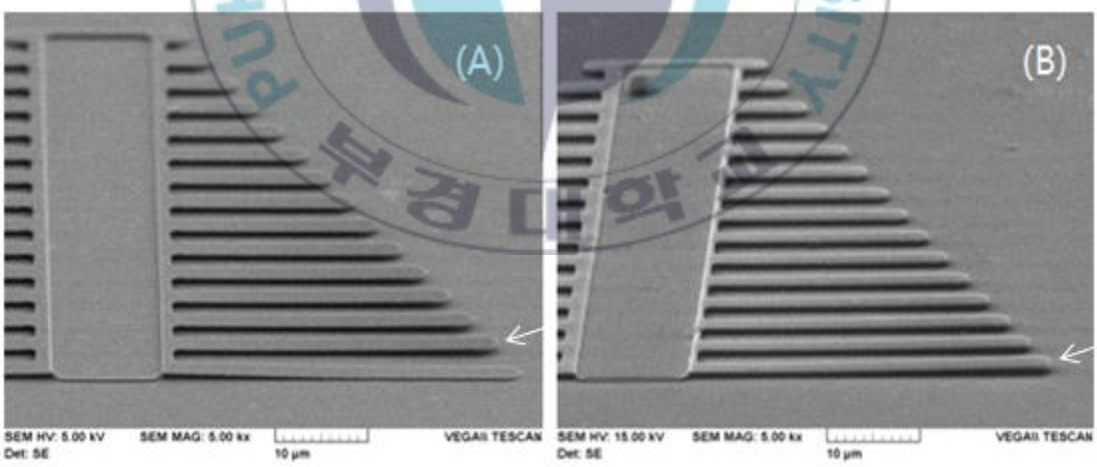

Fig. 23. SEM images of cantilever beams (A) with 20 bar pulse (B) with 40 bar pulse

그 결과 20bar의 압력차로 pulse를 주었을 때 70, 40bar의 압력차로 pulse를 주었을 때 캔틸레버 빔의 가장 큰 종횡비인 75까지 stiction없이 서있는 것을 관찰하였다. 확실히 pulse를 주는 것이 pulse를 주지 않았을 때 보다 효과적임을

확인하였고 특히 pulse차가 클수록 IPA가 제거되는 정도가 더 높음을 발견하였다. 그 이유로써 내부에서 강한 물리적 힘을 발생시켜 IPA가 그 힘에 의해 더욱 빠르게 혼합되어 나가는 것이라 볼 수 있으며 또한 캔틸레버 빔 사이에 정체되어 있는 IPA를 더욱 효과적으로 제거해줄 수 있음을 보여준다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4. 결 론

차세대 반도체 제작에 있어 기존 습식 세정 공정은 근본적인 한계를 가지고 있으며, 습식세정 후 초임계 이산화탄소를 이용한 건식 건조법은 그 한계를 극복할 수 있는 대안이다. 초임계 건조법의 중간 치환 용매로써 IPA에 대한 이산화탄소 용해도를 살펴본 결과 40 ℃, 129 bar에서 30wt%까지 녹을 수 있음을 관찰하였고, IPA에 대한 이산화탄소 용해도가 매우 높음을 알 수 있었다. 하지만 57cc cell에서 5wt% IPA가 물리적 교반 없이 자발적으로 이산화탄소에 용해가 되기 위해서는 약 60분이 걸렸다. 이산화탄소 주입 후 웨이퍼 위에 있는 IPA가 빠르게 섞이기 물리적으로 flow effect를 주었고 이를 통해 30초만에 IPA가 용해됨을 관찰 할 수 있었다. 또한 flow속도를 높여 주었을 때 IPA제거율이 높아짐을 내부 염료색을 통해 확인할 수 있었다. VOC분석법으로 IPA잔량을 측정해 본 결과, 시간에 따라 IPA양이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있었으며 flow시간이 12분이 되었을 때 대부분의 IPA가 제거되었음을 확인할 수 있었다. 온도와 압력에 따른 IPA제거율을 분석해 보았을 때 온도가 낮을수록, 압력이 높을수록 IPA제거율이 높아짐을 확인할 수 있었고 이산화탄소 밀도와 비례하게 제거율이 증가하였다. 캔틸레버빔 구조를 가진 패턴웨이퍼를 이용하여 빔의 stiction정도를 파악하였고, IPA 습식 공정시 종횡비가 20이상의 빔은 모두 무너짐을 확인하였다. 하지만 $scCO_2$ drying 공정시 12분 $scCO_2$ flow로 종횡비 65까지 빔이 접합(stiction) 없이 서 있는 것을 확인하였다. IPA를 대체할

용매로써 MeOH와 EtOH를 비교 평가하였으나 IPA보다 성능이 좋지 못하였다. 그리고 공정 시스템에 pulse를 도입을 통해 20bar의 압력차로 펄스를 주었을 때 70까지, 40bar의 압력차로 펄스를 주었을 때 75까지 무너짐 없이 건조시킬 수 있었다. 초임계 이산화탄소를 이용하여 고종횡비 MEMS구조물을 붕괴없이 효과적으로 건조시킬 수 있음을 확인하였고 앞으로 이 기술이 차세대 반도체 공정에 효과적으로 적용될 수 있을 것이라 예상한다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

5. 참 고 문 헌

[1] W.Kern and D.A. Puotinen, “Cleaning solution based on hydrogen peroxide in silicon semiconductor technology,” RCA Rev.31, (1970), 187-206

[2] N. Tas, T. Sonnenberg, H. Jansen, R. Legtenberg and M. Elwenspoek, “Stiction in surface micromachining,” J. Micromech. Microeng., Vol. 6, 385(1996).

[3] Y. Jincao and M. A. Matthews, “Prevention of Photoresist Pattern Collapse by Using Liquid Carbon Dioxide,” Ind. Eng. Chem. Res, 40, 5858(2001).

[4] 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).

[5] 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).

[6] R. Mohindra, A. Bhushan, R. Bhushan, S. Puri, J.H. Anderson and J. Nowell, “Method for cleaning and drying a semiconductor wafer,” U.S Patent 5,571,337(1996).

[7] C. J. Kim, J. Y. Kim and B.Sridharan, “Comparative evaluation of drying techniques for surface micromachining,” Sensors and Actuators A, 64, 17-26 (1998).

[8] A. O’Neil and J.J. Watkins, “Green chemistry in the microelectronics,” Green Chem. 6 (2004) 363.

[9] G.L. Weibel and C.K. Ober, “An overview of supercritical CO_2 applications in microelectronics processing,” Microelectron. Eng.65, 145−152(2003).

[10] H. Namatsu, K. Yamazaki and K. Kurihara, “Supercritical Drying for Nanostructure Fabrication without Pattern Collapse,” Microelectron. Eng. 46,129(1999)

[11] X. Zhang and B. Han, “Cleaning Using CO_2-Based Solvents,”Clean,35(3),223(2007)

[12] J.P.DeYoung, J.B.MmLlain and S.M.Gross, “Processes for cleaning and drying microelectronic structures using liquid or supercritical carbon dioxide,”U.S Patent 6,562, 146(2001)

[13] K. Suzuki, H. Sue, M. Itou, R. L. Smith, H. Inomata, K. Arai, S. Saito,

"Isothermal Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary Systems at High Pressures: Carbon Dioxide-Methanol, Carbon Dioxide-Ethanol, Carbon Dioxide-1-Propanol, Methane-Ethanol, Methane-1-Propanol, Ethane-Ethanol, and Ethane-1-Propanol Systems," J. Chem. Eng. Data, 35, 63-66(1990).

[14] A. Bamberger and G. Maurer, "High-pressure (vapour + liquid) equilibria in (carbon dioxide + acetone or 2-propanol) at temperatures from 293K to 333 K," J. Chem. Thermodyn, 32, 685－700(2000).

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

감사의 글

저에게 석사 2년이란 시간은 큰 의미가 있었습니다. 제가 다시 이 반도체 분야로 올 수 있는 계기였고 또한 늦었지만, 다시 시작할 수 있다는 희망을 볼 수 있었던 곳입니다. 특히 부족한 저를 연구생으로 받아주신 임권택 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드리고 싶습니다. 늦게 실험실에 들어왔기 때문에 더욱 저에게 많은 충고와 격려를 해주셨습니다. 많은 산학과제를 맡게 되었을 때 불평하기보다는 오히려 큰 선물이라고 생각하고 일을 수행하였습니다. 그러다 보니 점점 실험하는 방법, 분석 결과를 해석하는 법, 보고서 쓰는 방법 등을 철저히 배울 수 있었고 연구자로서 기본 자질을 갖출 수 있는 매우 중요한 시간이었습니다. 이는 분명 사회에 나가서 일을 수행해 나가는데 큰 디딤돌이 될 것이라고 확신합니다.

그리고 바쁘신 와중에도 본 논문의 심사를 맡아 세심한 지도를 아끼지 않으셨던 정연태 교수님 그리고 김지홍 교수님께 정말 감사드립니다. 그리고 대학교 때부터 많은 가르침을 주신 이미지시스템 공학과 모든 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

2011년도 석사과정생이 아닌 연구생으로 처음 들어와서 조그만 구석에 앉아 랩실 후배들 그리고 박사과정생인 동기와 랩실 생활을 시작하였습니다. 처음엔 의견충돌로 인해 다투기도 많이 하고 서로의 생각의 차이로 인해 오해가 쌓이기도 했지만, 시간이 지날수록 서로 이해하게 되고 의지하게 되면서 대학교 때 느낄 수 없었던 후배들과의 끈끈한 정을 느낄 수 있었습니다. 그래서 그런지 랩실 생활할 때 많은 경험과 웃음을 주었던 성현, 의상, 범활, 랩실 생활하는데 큰 힘이 되어준 성덕, 그리고 항상 불만이 많지만 묵묵히 열심히 하는 명재, 함께 고생한 용훈, 그리고 랩실 뉴제너레이션 동우, 민기에게 진심으로 고마움을 전합니다. 그리고 먼 한국이란 나라에 와서 힘들지만, 꿋꿋이 연구하고 항상 저에게 애정과 관심을 가져주는 Dr.rafiq, Giang, Dr.niru, Binh, Nga, Tang, 그리고 베트남에 있는 An, Tran까지 모두 정말 감사드립니다.

지금은 졸업하여 한국 과학과 산업 발전에 큰 기여를 하고 계시는 선배님들께 진심으로 감사합니다. 그리고 대학교 1학년 때 부터 동고동락하며 도움과 충고를 아끼지 않는 재목이, 그리고 항상 오면 든든한 지원군이 온 것 같은 기덕이, 그리고

병관이, 주영이, 성열이등 학교 동기들에게 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 저를 끝없이 믿어주시는 아버지, 그리고 무한한 사랑을 보여주시는 어머니 그리고 한국 로봇 발전을 위해 열심히 일을 는 내 동생 도완이에게 깊은 감사의 마음을 담아 이 논문을 드립니다. 감사합니다.