



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

Dry etching of sacrificial oxide and residue
removal using supercritical carbon dioxide



부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

정 재 목

공 학 석 사 학 위 논 문

Dry etching of sacrificial oxide and residue removal using
supercritical carbon dioxide

지도교수 임 권 택

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

이미지시스템공학과

정 재 목

정재목의 공학석사 학위논문을 인준함.

2008년 2월 26일



주	심	이학박사	김	종	태	인
위	원	공학박사	임	권	택	인
위	원	이학박사	정	연	태	인

목차

1. 서론	1
1.1 초임계 이산화탄소의 특성	1
2. 이론적 배경	3
2.1 이산화탄소용 계면활성제	11
2.2 연구의 목적	13
3. 실험	14
3.1 시약	14
3.2 실험방법	15
3.2.1 One chamber system에서의 etching	15
3.2.2 Two chamber system에서의 etching 성능	16
3.2.3 W/C emulsion에 의한 에칭 잔여물 제거	18
4. 결과	20
4.1 습식 식각에 따른 경향성	20
4.2 One chamber system에서의 etching	22
4.2.1 Cosolvent 사용과 온도변화에 따른 etching	22
4.2.2 HF/Py ratio 변화에 따른 SiO ₂ 와 SiN의 etching	24
4.2.3 Cosolvent 변화에 따른 SiO ₂ 와 SiN의 etching	26
4.3 Two chamber system에서의 etching	29
4.3.1 HF/cosolvent 사용에 따른 etching	29
4.4 System 변화에 따른 etching 잔여물 제거	37
4.5 W/C microemulsion에 의한 etching 잔여물 제거	39
5. 결론	45
Reference	47

List of Figures

- Fig. 1. Structure of pattern wafer
- Fig. 2. Collapse of features is caused by capillary forces and is a function of aspect ratio (height/width), spacing between features, and surface tension
- Fig. 3. Experimental setup of high-pressure CO₂/HF etching equipment (one chamber system)
- Fig. 4. Experimental setup of high-pressure CO₂/HF etching equipment (Two chamber system)
- Fig. 5. Experimental setup of high-pressure CO₂/surfactant cleaning equipment (Two chamber circulation system)
- Fig. 6. Effect of Time on etching with HF/H₂O(1:100) in aqueous solution
- Fig. 7. Effect of Time on etching with HF/Py(7:3)/MeOH(1:5) dipping in solution
- Fig. 8. Effect of temperature on etching without and with co-solvent(IPA)
- Fig. 9. Etch rate of BPSG samples. (HF/Py 70:30) at 35 °C and 2000psi in supercritical carbon dioxide with cosolvent for 5min.
- Fig. 10. Etching of BPSG SiN in pyridine dilution
- Fig. 11. Etch rate of BPSG, SiN in HF/Py/IPA (1:5:5) dilution
- Fig. 12. Etch rate of BPSG, SiN in HF/Py/EtOH (1:5:5) dilution
- Fig. 13. Etch rate of BPSG SiN in HF/Py/MeOH (1:5:5) dilution
- Fig. 14. Etch rate of BPSG SiN in HF/MeOH (1:5) dilution
- Fig. 15. Etch rate of BPSG SiN in HF/ H₂O (1:5) dilution
- Fig. 16. Etch rate of BPSG SiN in HF/H₂O/MeOH (1:2.5:2.5) dilution
- Fig. 17. Etch rate of BPSG SiN in HF/MeOH (1:5) dilution
- Fig. 18. SEM images of residue on surface of BPSG wafer

Fig. 19. EDS picture of pure hydrated silica is treated with HF/Py in $scCO_2$

Fig. 20. SEM images of pattern wafer (A) after etching, (B) after rinse by DI-water

Fig. 21 surfactant-A에 의한 W/C emulsion 형태

Fig 22. cloud point profiles of surfactant-A according to temperature and pressure

Fig. 23. SEM images of surface of pattern wafer (A) after etching on one chamber system, (B) after rinsing by W/C emulsion on two chamber circulation system

Fig. 24. SEM images of surface of pattern wafer (A) full etched pattern wafer (B) after rinsing by W/C emulsion on two chamber circulation system (C) after pre-treating (etching with aqueous HF, rinsing with DI-water) and then removing DI-water by surfactant-A on two chamber circulation system

Dry etching of sacrificial oxide and residue removal using supercritical carbon dioxide

Jae Mok Jung

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

Abstract

In this work, we used dry etching process using supercritical carbon dioxide (scCO₂), which possesses zero surface tension, liquid like density, gas like diffusibility and environmentally benign. As a result, this green solvent is being considered for use to advantage etching of sacrificial layers (SiO₂, TEOS) with high selectivity toward SiN structural layers. Moreover, scCO₂-based solutions in wafer etching would eliminate the water-based drying step and prevent structural damage to materials in microelectronic devices. In our work, etching experiments were carried out using HF-pyridine and various cosolvents (methanol, ethanol, butanol and iso-propyl alcohol) mixture in scCO₂. The experimental parameters were changed namely concentration of etchant, kind of cosolvents and changing the experimental conditions. Also, we developed a two chamber etching reactor (e.g. etching chamber and pre-chamber) that could provide better efficiency. The pre-chamber is designed for pre-treating the etchant as per demanded by the samples. We measured the etching rate, selectivity and uniformity for BPSG and SiN under various experimental parameters and found improved results. Finally, our developed etching

method might have a great beneficiary in microelectronic industry in case of silicon wafer and in surface micro-machining for the release of component parts in micro-electromechanical system (MEMS) devices. Further more, to meet the challenges posed by shrinking future sizes, a novel cleaning technology for removing sacrificial oxide residue from semiconductor wafer is introduced. In the key excitement in this paper is we introduced specifically formulated surfactants (which must be compatible with the acidic residues produced in the wafer) along with polar solvent can be added in small amount into CO₂ to form water in CO₂ (w/c) microemulsion in the circulated chamber system to perform sacrificial oxide residue removal. In a typical experiment, we introduced a specially designed surfactants into water in CO₂ microemulsion. The surfactants create a nanometer scale heterogeneous system of discrete polar microdomains dispersed in a continuous phase of non polar CO₂. The surfactants added to CO₂ have a polar head group that points inward and a CO₂-philic tail that forms micells, which remove process residue. Cleaning with scCO₂ is a 'dry in - dry out' process technology, consisting of a cleaning and a rinsing /drying step performed in the same chamber. A novel approach to clean single wafer with supercritical carbon dioxide process has been described. A major benefit of this process is from an environmental perspective. It allows dramatic reductions in water and chemical consumption while enabling achievement of the ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) goals.

1. 서론

1.1 초임계 이산화탄소의 특성

초임계 유체는 액체와 기체의 특성을 동시에 가진다. 이로 인하여 초임계 유체는 열 이동이 빠르며, 점도가 낮고 확산계수가 높으며, 낮은 표면장력을 가진다. 따라서 미세 구조에 침투력이 좋고 상평형에 빨리 접근할 수 있는 특성을 가진다. 또한, 액체와 비슷한 밀도를 가지므로 상당한 용해력을 가지며, 특히 초임계 유체는 온도와 압력을 조절함으로써 물성을 쉽게 변화하고 조절할 수 있기 때문에 매우 유용한 물질이다. 초임계 유체는 이러한 정점들 때문에 추출, 정제, 반응, 세정, 등에 있어서 기존의 유기 용매를 대체하는 신규 용매로써 그 연구가 활발히 진행되고 있으며, 기존 용매가 가지는 기술적인 한계를 극복할 수 있는 새로운 기술로써 주목 받고 있다.

특히, 초임계 이산화탄소는 대표적인 초임계 유체로 환경 보호적 측면에

서 유해한 용매의 대체 물질로써 활발하게 연구되고 있다. 이산화 탄소는 무독성, 불연성이면서 환경친화적이고, 대기 중이나 여러 화학공정의 부산물로 비교적 풍부하게 얻을 수 있으며, 값이 싸고 재활용도 용이하다. 또한 이산화탄소는 상온에 가까운 임계 온도(31.1°C)와 낮은 임계압력 (73.8bar)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달 할 수 있다. 그리고 낮은 유전상수¹ 낮은 점도($0.01\text{-}1\text{cP}$)를 가지며, 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도 계수를 변화 시키기 용이하므로 감압에 의하여 용질을 쉽게 분리할 수 있다. 고밀도의 이산화탄소는 비극성이며, 매우 약한 반데르발스 인력을 가지므로² 플루오르탄소 화합물과 마찬가지로 제 3 유형의 유체상으로 간주 될 수 있다. 최근에 초임계 이산화 탄소는 추출분야³ 뿐만 아니라, 비 용매 코팅⁴ 생체분자의 반응 및 분리, 화학반응 및 중합 반응⁵⁻⁷, 고 표면적 재료 및 극 미립자의 제조⁸⁻¹¹ 섬유, 금속, 반도체 세정¹² 및 폐수 처리와 같은 오염물 분리 등에도 활발하게 연구되고 있다.

2. 이론적 배경

반도체 제조 산업과 MEMS 기술은 다양한 극 미세 구조의 제조 과정으로 이루어지는데, 이들 과정에서 많은 양의 유독성 chemical과 고가의 초순수가 사용된다. 환경적인 필요성뿐만 아니라 기존 기술로서는 초미세 구조의 제어가 어렵기 때문에 초임계 이산화탄소 (scCO₂) 용매기술이 활발하게 연구되고 있다.

전자산업에서 지속적으로 성능을 향상하고 전력소비를 감소하고 여러 가지 장애요소를 극복하기 위하여 엔지니어는 새로운 물질과 디자인과 제조공정의 발명에 도전하게 된다. 스택 물질과 포토레지스트와 집적 구조의 변화는 반도체 제조공정의 변화를 요구한다. 이들 변화의 일부는 기존의 공정기술과 장비와 화학에 의하여 수용될 수 있다. 그러나, 새로운 물질의 도입이나 높은 종횡비 (aspect ratio)나 피치 크기의 축소 같은 것들은 새로운 해법을 필요로 한다. 지난 30년 동안 반도체 산업은 우선 장비 설계의 진보와 소자 크기의 축소를 위한 공정 개선에 의하여 발전해 왔다. 그러나, 최근에 더욱 증가하는, 새로운 물질과 집적 구조와 높은 종횡비

구조와 좁은 피치와 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.

반도체 집적회로 또는 반도체 커패시터 등 전자소자의 제조에 있어, 패턴 및 절연막의 형성을 위해서 실리콘 산화막이 널리 사용되고 있으며, 상기 실리콘 산화막은 반도체 집적회로의 집적도가 높아지고 그 기능이 다양해짐에 따라, 소자 제조공정 중, 상이한 특성을 가지는 2종 이상의 필름이 다층 구조로 형성된다. 이러한 다층 구조물을 제조하는 것은 이에 한정되는 것은 아니지만 전반적으로, 열산화 SiO_2 막, 열 또는 플라즈마 CVD에 의한 테트라에톡시실란막 (TEOS 막), 및 보로 포스포 실리케이트 (BPSG(Boron Phosphor silicate Glass), BSG(Bron silicate Glass)) 등과 같은 도핑된 실리콘 산화막등이 다층구조로 형성되어 통상적으로 패턴화를 위한 주형 즉 패시베이션 층(passivation layer)으로 사용된다. 이러한 패시베이션 층을 통해 접촉 개구(contact opening)의 형성이 일단 수행되고 나면, 몇 가지 공정을 거쳐 패턴화가 진행되게 된다. 이러한 패

턴 물질은 깊고 중형비가 높게 형성되며 디램의 메모리 셀(캐패시터)인 질화 티타늄(TiN)이 사용된다. 또한 패시베이션 층 또는 식각 기관의 목적하는 페턴화가 수행되고 나면, 식각 공정을 종결시키기 위해, 반도체 기관내에 형성된 전도성적으로 도핑된 접촉 영역위와 같은 하층 구조물 위에 통상적으로 식각 정지층이 형성되어 있다. 통상적으로 질화규소막(SiN 또는 Si₃N₄)은 상기 BPSG막 및 TEOS막에 대해 식각 선택성을 가지는 식각 정지층으로 사용된다.

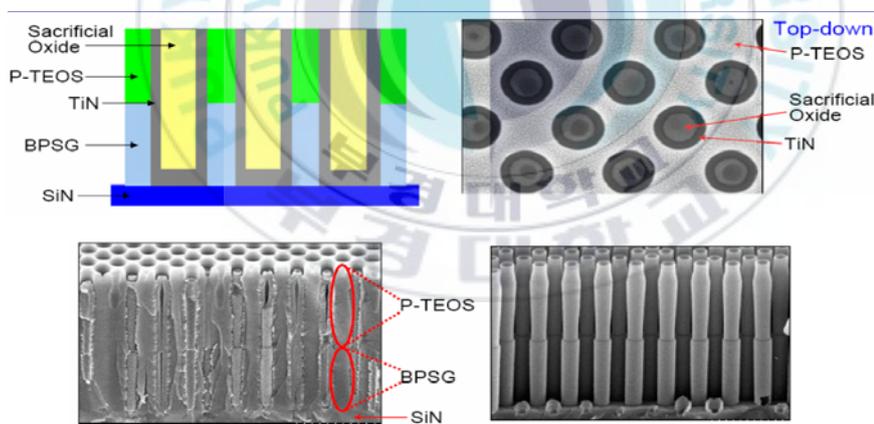


Fig. 1 Structure of pattern wafer

현재까지 HF 수용액을 사용하는 습식 에칭공정은 실리콘웨이퍼를 에칭하는 효과적인 방법으로 알려져 있다. 전통적으로 이 용액은

실리콘웨이퍼 위의 직접회로나 MEMS 소자 제작에 이용되어 왔다.¹³⁻²¹

그러나, 습식 공정은 환경적인 문제점은 물론 점차적으로 기술적인 한계점을 내포하고 있다. 예를 들면, 화학적 습식공정을 통해 효과적으로 패턴을 형성하기 위해서는, 식각제에 노출될 수 개의 필름 중 특정 필름(들) 만을 선택적으로 식각하거나, 혹은 필요에 따라 특성이 상이한 필름(BPSG막 및 TEOS막)들을 동시에 식각해야 하며, 특히, 식각 정지층인 질화규소(SiN)막과 캐패시터로 사용된 TiN 패턴막 중 1이상을 포함한 기판상에 존재하는, 1이상의 실리콘 산화막(예를 들어, TEOS 등 CVD계 실리콘 산화막 및 BPSG막과 같은 도핑된 산화막 또는 열적으로 형성된 SiO₂막 등)만을 선택적으로 식각해야 하는 바, 이를 위해서는 복수개의 식각 대상 실리콘 산화막을 동시에 효율적으로 식각하는 한편, SiN 및 TiN막에 대해서는 실질적으로 손상을 주지 않는 식각제 및 적절한 공정개선이 필요로 하게 된다. 그러나 반도체 산업분야에 있어서는 일반적으로 집적회로의 속도, 특히 메모리 장치에 있어서의 속도를 증가 시키기 위한 요구는 반도체 제조업체들로 하여금 반도체 웨이퍼의 표면상에 더 작은 반도체 장치들을 제조하도록 해오고 있기

때문에 상부 CD는 종횡비 높은 캐패시터(trench capacitors)를 필요로하게 되며, 동일한 내부표면적, 즉 동일 용량을 유지하기 위하여 더욱더 커지는 종횡비가 요구되었으며, 이들 작은 상부 CD들은 식각시 에칭액 (에천트; etchant)들이 그와 같이 깊이 에칭된 구멍내로 침투하기가 어렵게 하고, 또한 그와 같이 페시베이션 층 내로 깊이 식각해 들어감에 따라 에플루언트(effluent)종들이 그 반도체 장치로부터 배출되기가 쉽지 않도록 한다. 이러한 상호작용은 식각을 보다 느리게 하고 따라서 에칭시간을 길게 하며, 이는 점점 더 오랜 식각 시간동안 식각의 불균형을 초래하는 큰 원인이 됨은 물론 선택성을 저해하는 원인을 제공하게 된다. 게다가 미세전자 소자 제조시 웨이퍼 상의 기계적 성분은 기판상에 희생층 및 구조층을 증착 시킴으로써 제조되고, 이어서 구조층에 대한 희생층의 선택적인 에칭이 뒤따르며, 빔(beam) 또는 레버(lever)와 같은 서스펜디드(suspended) 또는 프리 스탠딩(freestanding) 구조를 남겨둔다. 미세전자 구조를 제작하는데 중요한 문제점은, 희생층 식각 공정에 수반한 수계에서 표면장력이 발생하게 된다는 것이고, 여기서 표면 장력은 미세구조의 기계적 복원력보다 상당히 크게

작용하여, fig. 2에서처럼, 수계 용액의 표면장력으로 인하여 영구적으로 기관을 향해 휘어지거나 쓰러져 있게 되는 침형적인 오류가 발생하게 된다는 것이다.

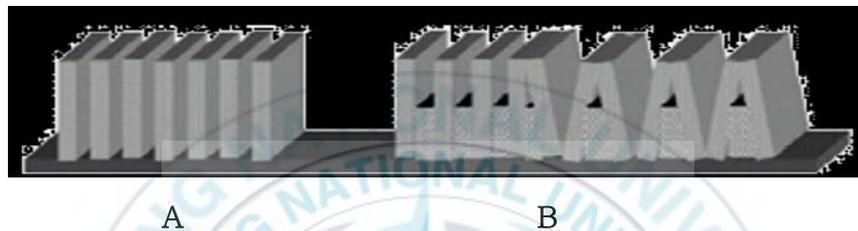


Fig. 2. (A) Desired free-standing feature. (B) Collapse of features is caused by capillary forces and is a function of aspect ratio (height/width), spacing between features, and surface tension

따라서 HF를 수반하는 습식식각 공정에서, 표면장력 에너지를 최소화하기 위하여 건식 HF 기상 에칭법과 초임계 이산화탄소 건조법이 대안으로 연구되어 왔다.²¹⁻²⁵

그러나 그 처리 공정이 복잡하고 번거로울 뿐 아니라 처리 시간 또한 10시간 이상을 필요로 할 수 있고, 마찬가지로, 대부분의 무수에 의한 식각 방법들은 일부 수분의 존재하에서 식각 반응을 활성화 시키기 위하여

필요로 하게되며, 이는 무수 식각제 사용 이점을 소멸시키기 때문에 유용하지 않다. 또한 상술한 습식 또는 무수 식각 방법에서 발생하는 많은 양의 식각제 폐기물들은 환경적으로도 큰 문제점을 일으키기 때문에 식각제 폐기물을 감소 시킬 수 있는 건식 식각방법이 동시에 요구되고 있다.

한편 미세전자 소자를 제조하는 공정중 30~40%가량은 세정방법에 관한 것이며, 거의 모든 공정(예를들어, CMP공정 후, 포토레지스트, 반사방지, 식각 잔류물, 에쉬 잔류물, 및 금속 잔류물 등)들이 세정공정과 접촉된다. 최근 미세화의 진전에 동반하여 선폭이 세밀화되기 때문에 Photoresist Pattern이나 D램의 Capacitor를 형성하는 등의 고 Aspect Ratio의 미세 구조물이 세정 후 건조시에 붕괴되어 버리는 것이 자주 눈에 띄게 되었다. 이것은 건조하는 과정에서 배선 간 또는 패턴 간에 잔류한 Rinse액에 의해 모세관력이 생기기 때문이다. MEMS(Micro Machine)에서는 중공구조(中空構造)를 형성하기 위해 희생층 Etching 공정이 필수지만 이것을 상술한 바와 같이 습식 식각방법으로 진행하면 유착이 자주 생긴다. 이를 극복하기 위한 한 방법으로 상술한 초임계 이산화 탄소를 이용하거나, 알코올 기상 식각법등, 등방성 건식 식각방법들이 연구되고 있지만, 이러한

실험들에서, 상기 식각방법 들로부터 필연적으로 생성되는 식각 부산물들이 잔류함을 발견 하였으며, 상기 식각 부산물들은 순수(DI water)를 통해 완벽하게 제거 됨을 확인하였다. 현재까지 세계의 반도체 소자업체들은 흔히 RCA 세정으로 칭하는 다조 침적식 세정을 여러 해 동안 사용해왔다. 이 방법은 흔히 웨이퍼 표면으로부터 Particle, 금속 불순물, 유/무기물 등의 오염을 제거하기 위해 황산 산화제 및 탈이온수를 포함하고 불화암모늄, 부식 방지제, 계면활성제 및 킬레이트제등을 적절히 희석한 세정제에 침적하여 사용하는 배치식 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 나타나고 있다. 다조 침적식 세정기는 반도체 세정 장치 중에서 아직까지도 그 역할이 매우 중요하지만, 대량의 약액이나 순수를 소비하고 동시에 대량의 폐액 및 배기가스를 방출하기 때문에 제조 비용 절감이나 환경보전의 관점에서부터 약품/순수(DI water)의 사용량을 삭감해야 될 뿐 아니라 후술하는 미세화에 대응이 어렵게 된다. 이를 해결하기 위해 Megasonic(초음파) 등의 물리적 보조수단을 병용하게 되

있지만 Poly Si 배선 등의 미세회로 Pattern에 Damage가 발생하기 쉽기 때문에 사용을 중지시키는 부득이한 경우가 증가하고 있다.

더구나, BEOL(back end of the line)이라고 불리우는 라인 및 인터커넥트의 형성과 관련된 제조 단계들이 중요해 지고 있는데, 새로운 저 유전률을 가지는 물질과 구리 인터커넥트 기술의 출현으로 인해 소자의 임계면적(CD)이 점차적으로 줄어드는 것의 구현이 가능해 졌지만, 더욱 더 미세한 구조 내에서 수계용액이나 세정액이 피 세정물들을 완전히 적시지 못함은 물론 웨이퍼 전체를 습식 세정하면서 역으로 오염이 재부착하여 증가해 버리는 것과 같은 문제점이 발생하기 때문이다. 더구나 이러한 약액들의 흐름은 미세전자 소자의 패턴들이 점차 세밀해 짐에 따라 패턴을 붕괴시키는 주요 원인이 되기 때문에 침적식 세정을 대체할 다른 세정법을 요구하게 된다. 이에 더하여 반도체 기관으로부터 생성된 오염원들은 표면 오염이 유기 및 무기적인 것들로 구성되어 있기 때문에 적절한 세정제 선택의 가능성에 의해 세정과정이 복잡해 지게 된다. 상술한 바와 같이 미세전자 제조분야에서 파티클 오염을 제거하여 웨이퍼를 세정하기 위한 여러가지 방법이 사용되고 있지만 지금까지 개발된 공정들은 그 소자의 임

계면적의 크기가 날로 감소하는 반면 구조물의 집적도의 증가 및 새로운 물질이 계속해서 도입되고 있기 때문에 점차 기술적인 한계에 봉착할 뿐 아니라 환경적으로도 매우 큰 부담을 가지게 된다.

이때 상술한 초임계 이산화 탄소의 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 환경친화적인 건식 용매로서 제안되었다. 초임계 이산화탄소는 그 물성이 무극성에 가깝기 때문에 금속이온이나, 유/무기물질, 파티클 등 극성종을 용해하기가 매우 제한적이다.²⁶

2.1 이산화탄소용 계면 활성제

환경의 중요성과 함께 청정 용매에 대한 연구가 세계적으로 이슈가 되면서, 경제적이고 환경 친화적인 이산화탄소가 차세대 용매로써 매우 각광

을 받고 있으나, 상술한 바와 같이 초임계 이산화탄소의 비극성 및 낮은 유전상수로 인하여 비극성을 가지는 저분자 물질에는 어느정도 용해력을 가지지만, 물을 포함한 대부분의 극성중 및 고분자물질에 대해서는 극히 낮은 용해력을 가지기 때문에 그 응용분야 또한 한계성을 지닌다. 그러므로 이산화탄소의 이러한 결점을 극복하여 보다 넓은 분야에 응용하기 위해서는 적합한 계면활성제의 설계 및 합성에 관한 연구가 필요하다. 다행히도 그 동안 CO₂에 사용할 수 있는 계면활성제와 CO₂에 녹는 고분자의 획기적인 발견은 CO₂를 반도체 웨이퍼 건조와 현상, 스펀코팅, 침적, 스트리핑 등의 리소그래피, 그리고 CMP 공정 후의 세정 용매로서 연구할 수 있게 하였다. table 1에서 보듯이 초임계 이산화탄소는 표면장력이 제로에 가깝고 용매 성질의 가변성이 있고 뛰어난 물질이동 성능을 가지므로 피세정물 표면에 대한 완전한 적심은 물론 건조 시에 모세관 압이 발생하지 않는다.²⁷ 더구나, 특수한 구조의 계면활성제를 사용하면 미량의 물과 함께 50 nm 크기 이하의 열역학적으로 안정하고 균일한 water-in-CO₂ (W/C) microemulsion을 형성할 수 있다.²⁸ W/C microemulsion은 순수한 CO₂에 녹지 않는 이온 성 염 물질을 효과적으로 CO₂ 상으로 녹여 제거할

수 있다. 이산화탄소는 상술한 바와같이 표준 조건에서는 기체이기 때문에 chamber에서 가스를 배출하고 진공장치와 연결이 용이하여 기존 공정에 대한 적용성이 유망하다. 더욱이 발생하는 용매 폐기물이 크게 감소된다. 이산화탄소는 값싸고, 무독성, 불연성, 환경 친화적이며, 낮은 임계점을 31.1 ° C. 73.8 bar (1071 psi) 가지는 장점도 있다.

Table 1. physical property of SCCO₂

Item	Surface Tension (dynes/cm)	Diffusivity (cm ² /sec)	Density (kg/m ³)	Viscosity (g/cm sec)
Water	72.0	~10 - 6	1000	1.0
IPA	21.8	~10 - 6	785	2.4
SCCO ₂	0	~10 - 3	300	0.03

이산화 탄소용 계면활성제는 응용 목적에 따라 구조를 설계하고 분자량을 조절하게 되며, 물과 이산화 탄소가 구성된 계에서 계면활성제를 이용하여 극성물질인 물을 이산화탄소내에 안전하게 분산시켜 반도체 세정공정에 사용할 수 있게 설계 될 수 있다. 이러한 세정공정에서 CO₂ in water(C/W)에 사용되는 계면활성제들은

hydrophilic한 부분과 CO₂-philic하면서 lipophilic한 부분이 한 분자내에 존재하여야 한다. 그리고 계면활성제의 성능을 좌우하는 요인으로는 계면활성제 각 부분의 상대적인 세기 또는 길이가 중요하게 취급된다. 예를 들면, CO₂-philic한 부분과 hydrophilic한 부분으로 구성된 계면활성제로 이산화탄소와 물의 마이크로 에멀전을 형성할 경우 CO₂-philic한 부분과 hydrophilic한 부분의 상대적인 비에 따라 W/C 또는 C/W에멀전이 형성될 수 있고, 또한 CO₂-philic한 부분과 hydrophilic부분의 상대적인 친화정도(용해도)에 따라 계면활성제의 성능에 큰 영향을 미치게 되며, 이온성 계면활성제 또는 비이온성 계면활성제, 공중합체, 랜덤 공중합체등 사용되는 계면활성제의 종류에 따라서도 성능이 틀려지게 된다. 따라서 이러한 점을 고려하여 사용되는 목적에 적합한 계면활성제를 선택하여야 한다.

2.2 연구의 목적

현재까지 초임계 CO₂ / HF를 SiO₂의 건식에칭에 직접 이용한 연구는 거의 알려져 있지 않았으나, 최근에 HF/Py 용액을 기체 HF 대신

사용하여 CO₂에 혼합하고 그것의 농도와 처리 온도를 변화하여 SiO₂의 에칭속도를 조사하는 것이 시도되었다.²⁹ 그러나 이러한 식각 과정에서 식각 후 발생하는 식각 잔여물이 발생됨으로 인하여 건식 식각법의 장점을 소멸시키게 되며, 이러한 잔여물에 대한 조사가 되어 있지 않다.

따라서, 초임계 이산화 탄소를 이용한 세정방법에 관한 연구는 초임계 이산화탄소와 함께 사용되어 효과적으로 세정할 수 있는 세정제 또는 시스템에 관한 연구 및 초임계 CO₂/HF etchant 용액을 SiO₂/SiN 에칭에 적용하는 연구를 처음으로 수행하였다. 공용매 첨가제 등 Etchant 의 배합 조성을 새롭게 변화하여 이산화규소(SiO₂) 박막의 에칭속도를 조절하고 SiN, TiN에 대한 에칭 선택성을 향상하였으며 에칭 잔류물을 효과적으로 제거하는 방법을 조사하였다. 또한, 처리 공정 방법을 개선하여 우수한 에칭균일성과 재현성을 확보하였다.

현재 습식 에칭과 세정 공정은 거의 모든 패터닝 공정 단계에 존재하며, 반도체 제조공정 흐름에서 대부분의 물질은 습식 공정에 접촉된다. 따라서 공정 흐름의 성공적인 개선은 주로 습식 에칭과의 적합성에 달려있다. 높은 종횡비와 새로운 물질과 선택도와 소자의 지속적인

축소의 필요성은 가까운 미래에 습식에칭과 세정에 대한 주요한 기술적인 도전이 될 것이다.

3. 실험

3.1 시약

Etching시약으로는 HF/Pyridine(HF)는 상업용으로 판매되는 HF/Pyridine(7:3 ALDRICH)을 구입하였으며, Cosolvent로는 Pyridine(Py, MERCK), Methanol(MeOH, ALDRICH), Ethanol(EtOH, ALDRICH), Isopropyl alcohol(IPA, ALDRICH)을 구입하여 HF와 함께 적정 비율로 희석하여 사용하였다. Etching에 사용된 wafer들은 Si 기판 위에 단일층으로 형성된 Boron Phosphor Silica Glass (BPSG, 900nm), Si-Nitride(SiN, 120nm)를 사용하였으며, 세정에 사용된 Pattern wafer는 Fig. 2 에서 나타낸 구조를 가지는 18Knm높이의 희생층이 적층된 Pattern wafer를 사용하였다. 또한 사용된

Surfactant-A는 본 연구실에서 직접 합성한 것을 사용하였으며, DI water는 3차 증류된 것을 사용하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 One chamber system에서의 etching

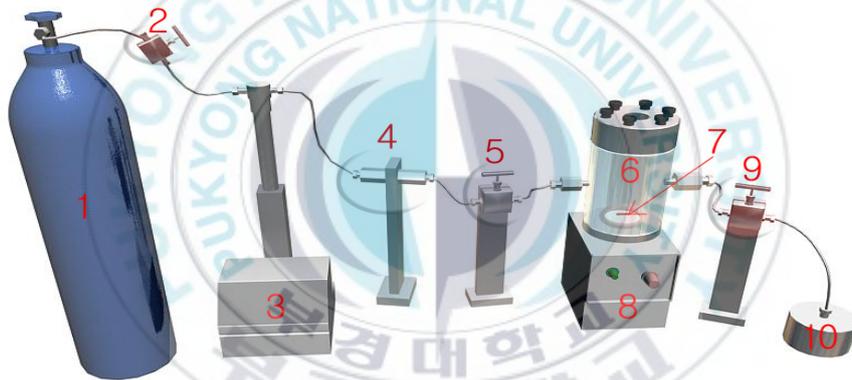


Fig. 3. Experimental setup of high-pressure CO₂/HF etching equipment (one chamber system), (1) CO₂ Tank, (2) 1/8" 2way valve, (3) ISCO Pump, (4) Check valve, (5) 1/16" 2way valve, (6) 10cc Chamber, (7) Magnetic bar, (8) Magnetic stirrer, (9) 1/16" 2way valve,(10) Neutralization

에칭 시약으로 부식성이 있는 HF를 사용하기 때문에 약품이 접촉하는 chamber system을 내 부식성 재질 (Hastelloy, Monel 등)로서

제작한다. 실험 방법은 1 x 2 cm 시편을 chamber에 넣고 immersion식으로 에칭 반응을 진행하였다. 에칭액 주입용의 마이크로 피펫을 사용하여 먼저 챔버에 0.2cc의 etchant를 주입하고 준비된 시편을(SiO₂,SiN) 넣은 다음 천천히 CO₂를 2000psi압력으로 chamber 내로 유입시킨다. CO₂가 chamber 내에 가득 차면 일정시간 동안 교반 하면서 에칭 반응을 진행시킨다. 일정 시간 경과 후 chamber 출구 밸브를 열어 CO₂와 에칭 용액을 NaOH 수용액이 들어 있는 통으로 방출하여 HF를 중화시킨다. 실험은 온도변화, HF/Py의 농도변화 (1:5~1:20)와 공용매 사용에 따른 에칭률을 관찰하였고, SiO₂/SiN의 에칭 선택비를 조사하였다. Etching된 시편의 두께 측정은 SiO₂는 반사측정 방식의 ST 2000 장비를 사용하였고 SiN은 Ellipsometry 방식의 L2W16E.830을 사용하여 박막을 측정하였다.

3.2.2 Two chamber System 사용에 따른 etching성능

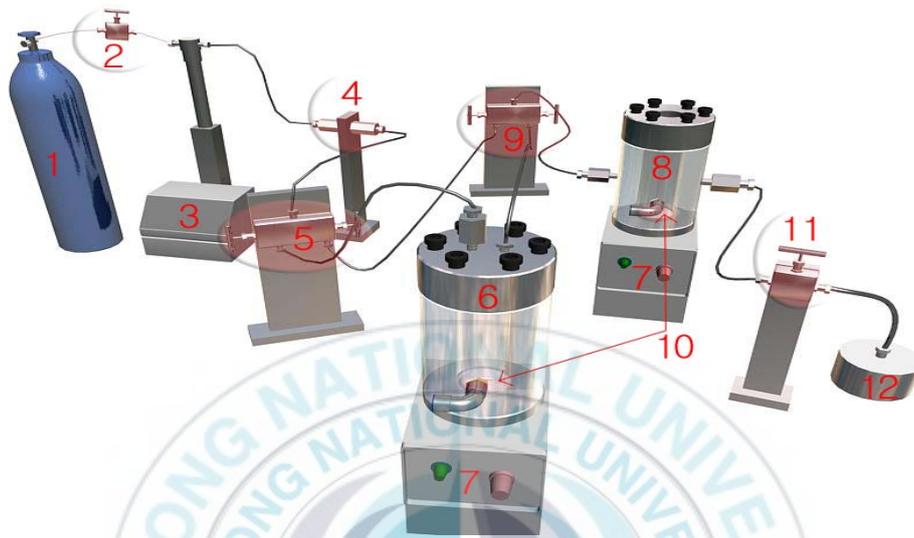


Fig. 4. Experimental setup of high-pressure CO₂/HF etching equipment (Two chamber system) (1) CO₂ Tank, (2) 1/8" 2way valve, (3) ISCO Pump, (4) Check valve, (5) 1/16" 3way valve, (6) pre chamber, (7) 1/16" 3way valve, (8) sample chamber, (9) Magnetic bar, (10) Magnetic stirrer, (11) Neutralization

Two chamber System 에 사용된 chamber(cell)는 2개의 10cc 부피를 가지는 고압 셀로서 시편이 들어가는 쪽의 sample chamber는 투명한 사파이어 유리가 부착되어 외부에서 관찰이 되도록 제작 하였고, pre-chamber는 적정량의 에칭시약을 주입하여 CO₂와 mixing이 가능하도록 제작되었다. 실험 방법은 적정량의 에칭시약을 pre-chamber내에 마이크로 피펫을 이용하여 주입한 후 4000psi의

압력으로 CO₂를 주입한 후 15분 동안 mixing되도록 기다린다. 15분 경과 후 sample chamber에 1 x 2 cm 시편(BPSG, SiN)을 적절한 위치에 고정시키고, CO₂를 2000psi압력으로 주입한다. 그 후 pre-chamber내에 에칭시약과 CO₂가 잘 mixing된 etchant를 sample chamber쪽으로 4000psi의 압력을 이용하여 순간적으로 주입시킨다. etchant의 주입과 동시에 에칭시간은 시작되었으며, 처리시간과 etchant농도 별로 에칭량을 조사하였다. 일정시간 동안 반응시킨 후 sample chamber 출구 밸브를 열어 CO₂-etchant를 NaOH 수용액이 들어 있는 통으로 방출하여 HF를 중화시킨다. 실험을 통하여 공용매 조건 하에서의 etch rate와 SiO₂대비 SiN의 선택성 및 웨이퍼 전면의 고른 에칭이 이루어 지는지를 관찰하였다

3.2.3 W/C emulsion에 의한 에칭잔여물 제거

적정량의 계면 활성제(surfactant-A)또는 DI water(CO₂ 대비 0.2 Wt%)등 세정에 사용되는 적절한 시약을 microemulsion chamber에 유입한다. 적당량 유입이 되면 ISCO pump에서 이산화 탄소의 압력을

적정 수준으로 높이고 microemulsion chamber 내부로 이산화탄소를

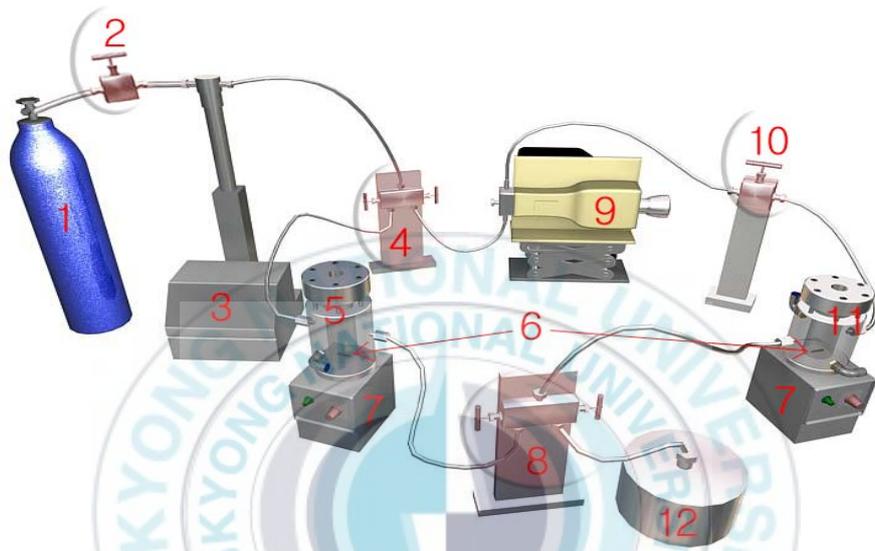


Fig. 5. Experimental setup of high-pressure CO₂/surfactant cleaning equipment (Two chamber circulation system); (1) CO₂ Tank, (2) 1/8" 2way valve, (3) ISCO Pump, (4) 1/16" 3way valve, (5) microemulsion chamber, (6) Magnetic bar, (7) Magnetic stirrer, (8) 1/16" 3way valve, (9) MINI Pump, (10) 1/16" 2way valve, (11) sample chamber, (12) filter

유입한다. 유입된 이산화탄소와 계면활성제는 시간 경과에 따라 혼합되어 투명하게 바뀌었으며, 그 동안 순수한 이산화 탄소를 sample chamber 내로 유입하게 되는데 이때의 압력조건은 microemulsion chamber 의 내부 압력과 동일한 조건으로 유입한다. 두 chamber 의 압력이 동등해

지고, 또한 microemulsion chamber 내부가 투명해지면 ISCO pump와 chamber 로 연결되는 valve를 차단하고 두 셀이 순환 되게끔 모든 valve를 개방하여 준다. valve가 개방되면 mini pump 의 작동이 진행되며 mini pump를 통하여 microemulsion chamber 내부에 있는 W/C emulsion 혹은 계면활성제 가 두 chamber 사이를 순환하게 된다. 적정 시간이 지나면 mini Pump의 작동을 멈추고 ISCO pump와 sample chamber가 연결된 valve를 제외한 나머지 valve는 모두 차단하고, 순수한 이산화 탄소를 이용하여 vent한다. 일정시간 venting이 끝나면 감압하여 모든 공정을 마무리 한다. 실험 방법은 크게 3가지로, surfactant-A가 DI water와 함께 scCO₂내에서 W/C microemulsion을 형성하고 microemulsion이 웨이퍼 상의 에칭 잔여물을 제거하는 방법, 에칭 후 생성된 잔여물을 DI water에 녹여 제거한 다음 pattern wafer상부에 잔존하는 DI Water을 scCO₂내에 용해된 surfactant-A로 유화하여 제거하는 방법, 그리고 잔여물을 DI water로 제거하고 다시 DI water를 IPA로 치환한 다음 scCO₂내에 IPA를 용해시켜 내는 방법, 등으로 진행하였으며 SEM을 통하여 시편의 표면을 관찰하였다.

4. 결 과

4.1 습식 식각에 따른 경향성

초임계 건식 식각실험에 앞서 습식 식각에서 그 식각 특성이 얼마나 일어나는지 확인하여 보았다. 실험은 HF/H₂O를 1:100의 비율로 희석하여 시간에 따른 식각 경향성을 분석하였다.

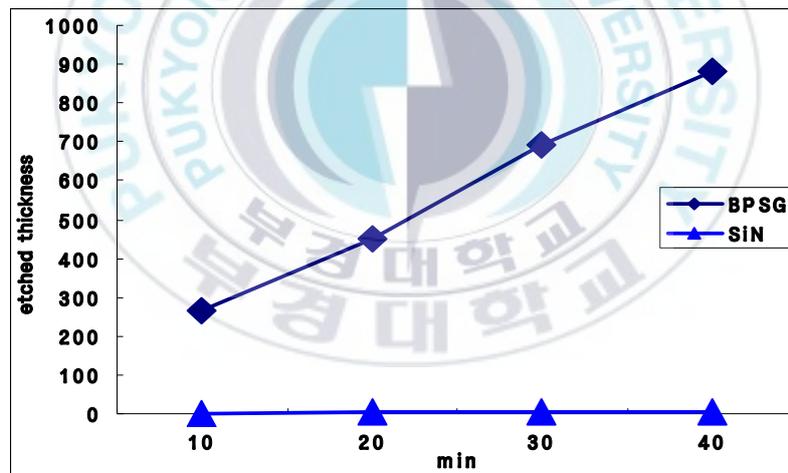


Fig. 6. Effect of Time on etching with HF/H₂O(1:100) in aqueous solution

그 결과 시간에 따라 BPSG의 경우 식각률이 점차 상승하여 40분 정도에서 식각 반응이 종료되는 것을 확인할 수 있으며, 식각율은

22nm/min으로 나타났으며, SiN역시 극미량이지만 시간에 따라 식각특성을 보임을 확인할 수 있었다.

한편 본 연구의 경우 HF/Py(70:30)용액을 사용하게 되며 사용된 Pyridine의 영향으로 인한 식각 반응성이 큰 차이를 보일 수 있으므로 상압과 상온에서 dipping방식에 의한 식각 경향성을 조사하여 보았다. 희석비는 HF/Py(7:3) 희석액에 MeOH를 1:5비율로 희석하여 식각 실험을 진행하여 보았다.



Fig. 7. Effect of Time on etching with HF/Py(7:3)/MeOH(1:5) dipping in solution

그 결과 분당 식각률이 BPSG의 경우 39~49정도로 수계 에서와 비교해보았을 때 HF농도에 비하여 낮게 나타났으며, SiN의 식각률은 시간이 지남에 따라 오히려 수계에서의 식각량보다 늘어나는 경향성을 보임을 알 수 있었다. 따라서 이러한 식각량의 변화로 유추해볼 때 HF/Py의 희석액 만으로는 초임계 이산화탄소를 이용한 반응에서 선택비가 좋지 않을 것이라 예상되기 때문에 적절한 공용매의 사용을 통한 etchant의 제조가 필요로 할 것으로 예상된다.

4.2 One chamber system에서의 etching

4.2.1 Cosolvent 사용과 온도변화에 따른 etching 조사

Dry etch기초 성능을 조사하기 위하여 One chamber system을 이용하여 단일층으로 형성된 SiO_2 (BPSG)층을 사용하여 초임계 이산화탄소에 대한 HF의 농도를 변화시키면서 열적으로 형성된 SiO_2

박막에 대한 에칭 속도를 조사하였다. 실험 조건은 이산화탄소의 압력을 2000psi로 유지하면서 10분 동안의 에칭 반응을 조사하였다. 또한, 에칭에 대한 온도의 영향이 클 것으로 예상되기 때문에 35, 45, 55, 65℃에서 에칭 속도를 비교하였다. 웨이퍼는 묽은 HF수용액 (1:200)으로 전처리 하였으며, 에칭은 온도, 시간 그리고 농도에 의존함을 알 수 있었다.

fig. 8에 온도에 따른 에칭속도를 도시하였다. 실험에 의하여, 공용매 첨가 없이 단순히 HF/Py의 희석액은 온도에 따라 에칭속도가 아주 조금씩 일어났으며, 공용매 IPA 존재 시 속도 증가의 폭이 커짐을 알 수 있었다. 공용매인 IPA의 경우는 Py의 경우보다 이산화탄소 내에서 용해력이 더 높으며, 또한 IPA와 같은 극성 용매의 경우 HF의 이온화를 잘 개시하기 때문에 알코올과 같은 공용매의 첨가는 에칭률 향상에 아주 큰 영향을 주는 것으로 보여진다. 실험에서 보듯이 알코올 공용매의 사용은 에칭률 향상에 아주 큰 영향을 미친다. 따라서 HF/pyridine 시스템에서 에칭 속도에 대한 공용매 효과를 조사하기 위하여, One chamber system을

통해 몇 가지 알코올 공용매를 사용하여 BPSG 웨이퍼의 에칭에 대한 공용매 효과를 분석하였다.

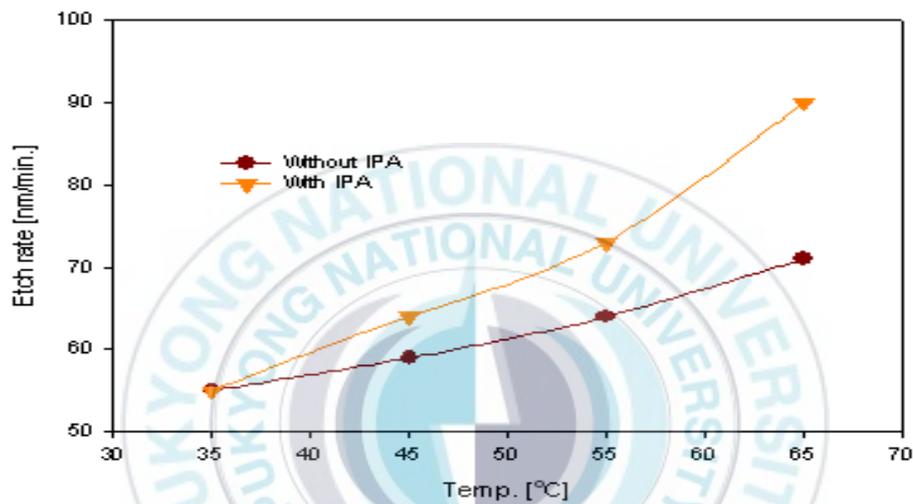


Fig8. Effect of temperature on etching without and with co-solvent(IPA)

그리고 온도에 따른 에칭효과에서 온도가 증가함에 따라 에칭률이 향상됨을 알 수 있으나, 온도가 40°C 이상 증가될 경우 에칭공정 마무리 후 세정공정에서 surfactant의 성능을 저하 시킴으로 온도를 40°C로 고정하여 실험을 진행하였다. Fig. 9에 여러 가지 알코올 공용매 첨가에 따른 에칭 속도를 비교하였다. 에칭 속도는 IPA > BuOH > EtOH > MeOH 로 나타났다. 이것은 IPA가 EtOH나 MeOH 보다 에칭 반응

생성물을 잘 녹이기 때문에 정반응 방향으로 보다 잘 진행되는 것으로 보인다.

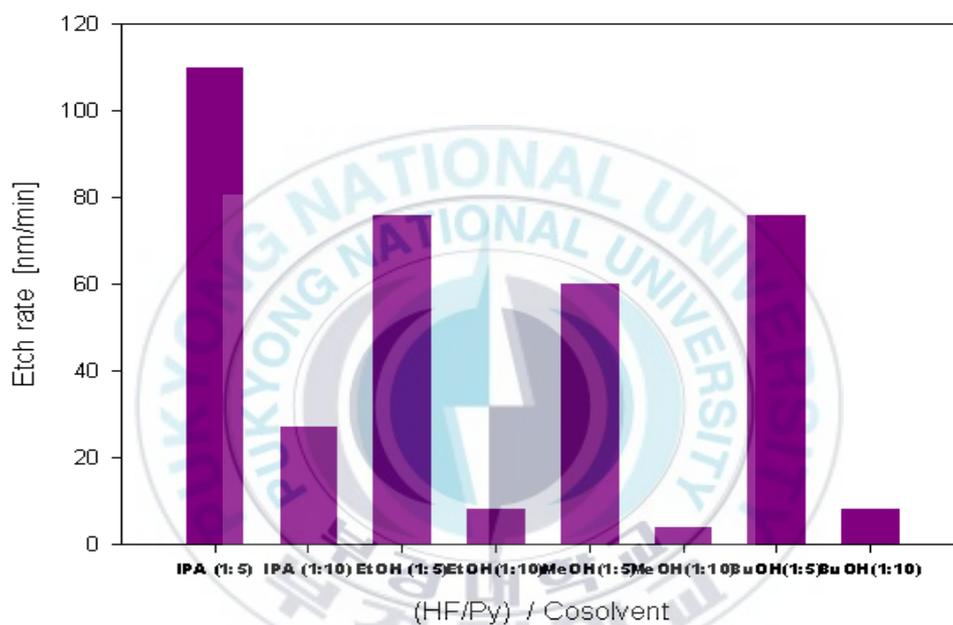


Fig. 9. Etch rate of BPSG samples. (HF/Py 70:30) at 35°C and 2000psi in supercritical carbon dioxide with cosolvent for 5min.

4.2.2. HF/Py ratio 변화에 따른 SiO₂ 와 SiN의 etching

먼저 초임계 CO₂에서 HF/Py의 농도를 1:5, 1:10, 1:20으로 희석시킨 용액을 10cc chamber내로 0.2cc 주입 후 HF/Py의 농도변화에 따라 에칭이 얼마나 잘 일어나는지 확인하기 위하여 SiO₂(BPSG), 와 SiN의

에칭량 변화를 관찰하여 아래 table 2와 fig. 10에 나타내었다. HF의 농도가 진해질수록 SiO₂의 에칭률이 좋아짐을 알 수 있으나, SiN의 에칭률 또한 높아짐으로 SiO₂/ SiN의 에칭 선택비가 낮아짐을 알 수 있다. 에칭 속도 또한 HF수용액 사용조건(3분 이내 900 nm모두 에칭됨)보다 상당히 느림을 알 수 있다.

Table2. Experimental condition and result of etching at pyridine dilution; Etchant HF/Py: 0.2 cc, reaction pressure: 2000 psi, temperature: 40 °C, etching time: 10 min (one chamber system).

No	condition	etch rate (nm/min) ^a		selectivity ^b		Uniformity ^c	
		BPSG	SiN	BPSG	SiN	BPSG	SiN
1	HF/Py 1:20	26	0	171	1	27	0
2	HF/Py 1:10	30	0.7	50	1	21	3
3	HF/Py 1:5	52	3.9	13	1	24	13

^a measured by ellipsometry analysis, ^b calculated from ellipsometry :

BPSG/SiN, ^c calculated from ellipsometry :

$(\text{thickness}_{\text{max}} - \text{thickness}_{\text{min}}) / (\text{average thickness of wafer} \times 2) \times 100$

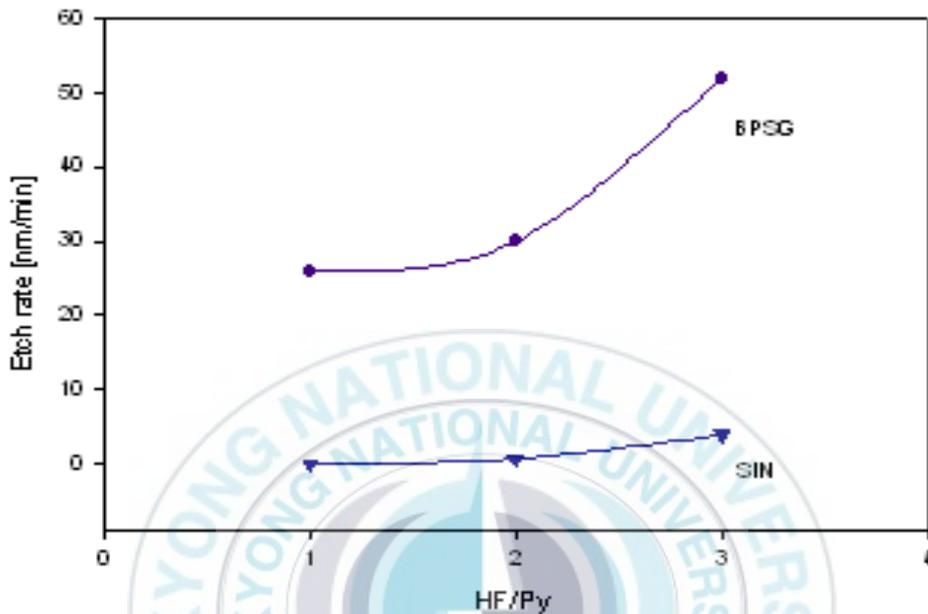


Fig. 10. Etching of BPSG SiN in pyridine dilution (table 2)

그 이유는 극성인 HF/Py이 무극성인 초임계 이산화 탄소와의 mixing과정에서 효과적으로 용해되지 못한 것에 기인하는 것으로 보여지며, 이는 Py의 농도가 증가할수록 용해력이 더 저하되어 에칭률이 크게 저하되는 경향성을 보였다. 한편 Py 만으로는 HF의 이온화 정도를 충분히 진행 시키지 못함으로 인하여 에칭종인 활성 HF^{2+} 를 생성 시키지 못하는 것 또한 에칭속도가 떨어지는 한 원인인 것으로 나타났다. 에칭 속도에 큰 영향을 미치는 활성 HF^{2+} 는 공용매에 의해서 HF의 이온화가

잘 일어날 수록 급속도로 생성될 것으로 유추되며, HF의 이온화가 효율적으로 진행될 수 있는 극성 유기공용매의 사용은 에칭률 향상에 상당히 큰 도움을 줄 것이라 예상된다.

4.2.3 Cosolvent 변화에 따른 SiO₂ 와 SiN의 etching

공용매를 사용하였을 경우 상대적으로 에칭 속도가 빠르게 나타나는 이유는 IPA가 초임계 이산화 탄소 내에서 용해력이 우수함으로 인하여 에칭 반응성이 향상된 것으로 보여진다. 따라서 몇 가지 공용매를 사용하여 에칭 실험을 진행하였으며, 먼저 IPA를 이용한 실험 결과를 table 3과fig.11에 나타내었다.

Table 3. Etch result of HF/Py/IPA (1:5:5) dilution at different reaction time; Etchant HF/Py/IPA: 0.2 cc, reaction pressure: 2000 psi, temperature: 40 °C (One chamber system)

Time (min)	Etch rate (nm/min)		selectivity		uniformity	
	BPSG	SiN	BPSG	SiN	BPSG	SiN
5	164	16	10	1	83	25
10	88	10	8	1	122	53

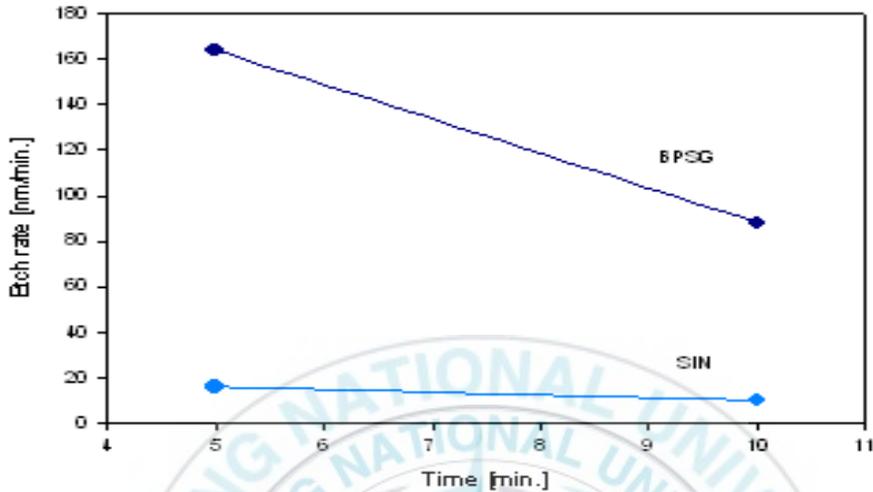


Fig. 11. Etch rate of BPSG, SiN in HF/Py/IPA (1:5:5) dilution (table 3)

IPA를 공용매로 첨가하였을 경우 에칭속도는 상당량 증가하였으며 10분 이내에 에칭이 거의 일어남을 알 수 있었다. 다만 SiO₂가 에칭이 잘되는 만큼 SiN역시 에칭이 상당량진행되어 문제점으로 대두 되었다. 에칭 선택비(BPSG/SiN)는 8 ~ 10으로 나타났다.

Table 4. Etch result of HF/Py/EtOH (1:5:5) dilution at different reaction time; Etchant HF/Py/IPA: 0.2 cc, reaction pressure: 2000 psi, temperature: 40 °C(one chamber system)

Time(min)	etch rate (nm/min)		selectivity		uniformity	
	BPSG	SiN	BPSG	SiN	BPSG	SiN
5	105	14	8	1	8	10
10	86	10	9	1	22	8

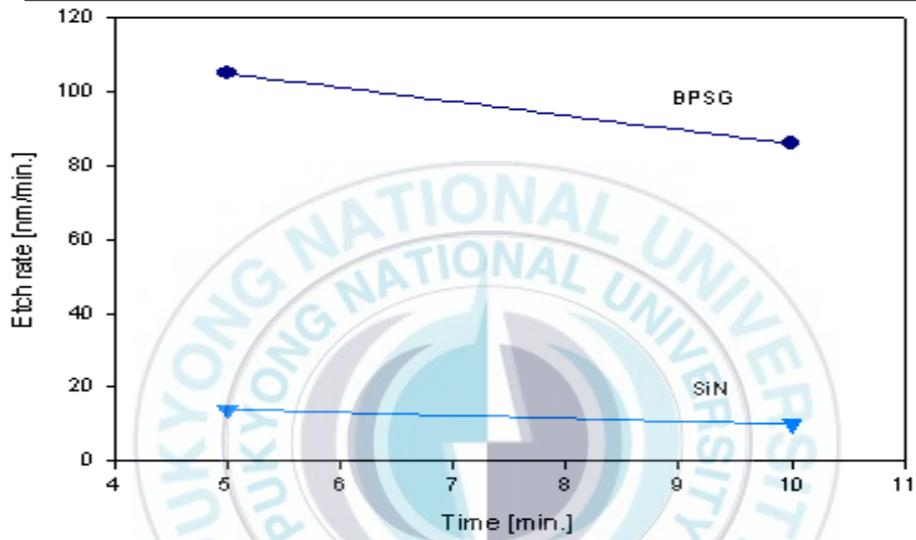


Fig. 12. Etch rate of BPSG, SiN in HF/Py/EtOH (1:5:5) dilution (table 4)

table 4와 fig. 12에 나타나듯이, Et-OH역시 IPA와 비슷한 경향을 보였으며, SiO₂의 에칭량은 IPA에 비하여 조금 떨어지지만, 10분 내에 거의 다 에칭이 되어 버리며, SiN은 오히려 IPA 사용조건 보다 더 에칭이 많이 되어버리는 것을 확인할 수 있었다.

그러나, MeOH를 사용한 에칭 선택성 실험에서 SiO₂의 에칭률도 어느 정도 상당히 일어나고, 또한 SiN에 대한 선택비 역시 IPA와 EtOH 두 공용매 보다는 어느 정도 개선점을 보였다. (table 5, fig.13)

Table 5. Etch result of HF/Py/MeOH (1:5:5) dilution at different reaction time; Etchant HF/Py/IPA: 0.2 cc, reaction pressure: 2000 psi, temperature: 40 °C (one chamber system)

Time(min)	etch rate (nm/min)		selectivity		uniformity	
	BPSG	SiN	BPSG	SiN	BPSG	SiN
5	105	9	12	1	20	14
10	88	8	11	1	200	12

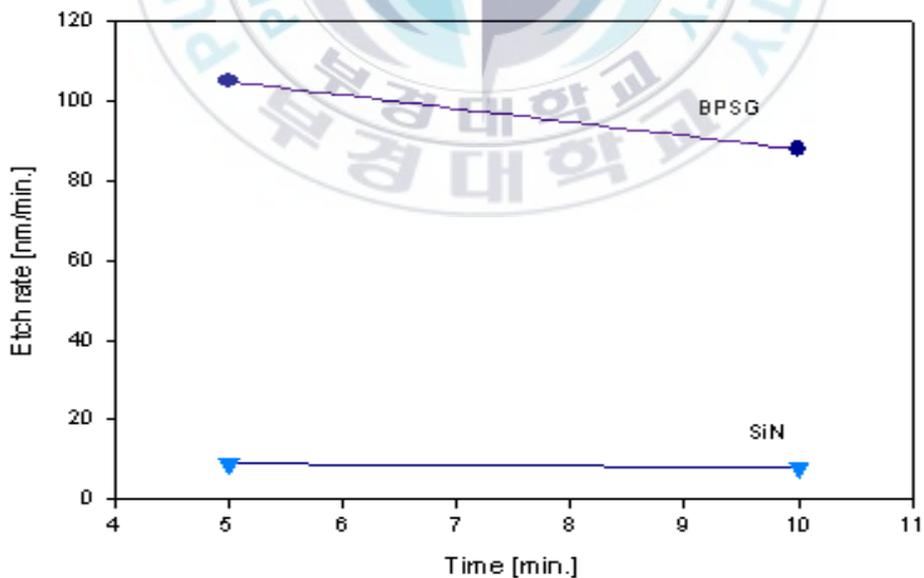


Fig. 13. Etch rate of BPSG SiN in HF/Py/MeOH (1:5:5) dilution (table 5)

상술한 바와 같이 단순히 HF/Py의 희석액 만으로는 SiO₂/SiN의 선택비 향상에 큰 영향을 미치지 못할 뿐 아니라 에칭속도 또한 아주 저하됨을 알 수 있다. 따라서 에칭률을 높이기 위해서는 공용매를 첨가해야 한다는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 one chamber system은 공정상의 단점으로 인하여 etchant가 효율적으로 scCO₂내에 mixing되지 않음으로 인하여 시편 전체에 균일한 에칭이 유도되지 않을 뿐 아니라 SiO₂/SiN의 선택비 또한 저조 함을 알 수 있었다. 따라서 적절한 공정개선이 요구되어, 반응전에 etchan와 scCO₂의 혼합을 충분히 할 수 있는two chamber system을 조사하였다.

4.3 Two chamber System에서의 etching

4.3.1 HF/Cosolvent사용에 따른 etching

table 6의 결과를 table 5와 비교하면 알 수 있듯이, MeOH의 경우에 two chamber system을 사용하였을 때 one chamber system을 사용하였을 때 보다 BPSG와 etchant간의 반응성이 2배 이상 차이를

보였다. 이는 HF의 이온화가 아주 잘 일어남에 기인한 것으로, pre-chamber에서의 충분한 혼합 시간에 의하여 scCO₂내에 균일하게 잘 용해된 것에 따른 결과로 보인다.

Table 6. Etch result of HF/MeOH (1:5) dilution at different reaction time ; Etchant HF/MeOH :0.2 cc, reaction pressure: 2000 psi, temperature: 40 °C (Two chamber system)

Time(min)	etch rate (nm/min)		selectivity		uniformity	
	BPSG	SiN	BPSG	SiN	BPSG	SiN
3	293	4	73	1	0	1.5
6	293	6	73	1	0	1.2
9	293	8	73	1	0	4.8
12	293	9	73	1	0	14

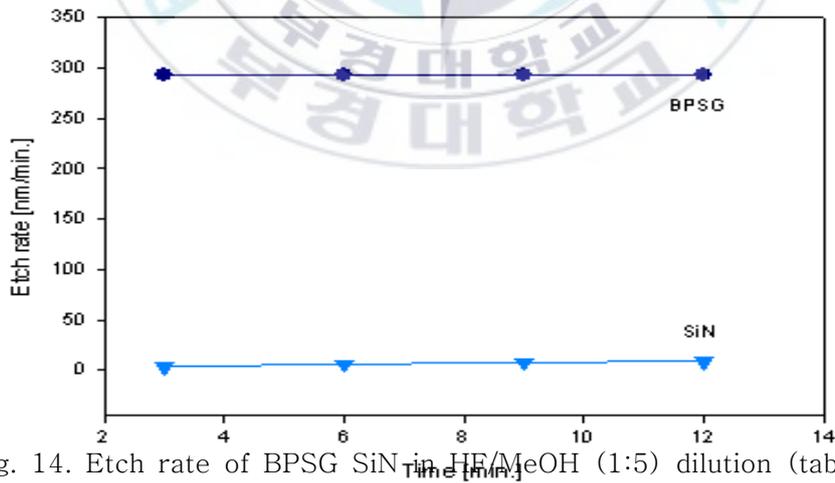


Fig. 14. Etch rate of BPSG SiN in HF/MeOH (1:5) dilution (table 6)

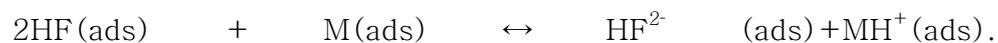
공용매를 사용하였을 경우 상대적으로 에칭 속도가 빠르게 나타나는 이유는 상술한 바와 같이 알코올류가 Py보다 HF의 이온화 경향성을 아주 많이 향상 시킴으로써 활성 HF_2^- 를 원활하게 생성하여 에칭을 촉진시키며, 무엇보다 scCO_2 내에 용해되는 정도도 아주 크기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 알코올을 희석한 etchant를 scCO_2 내에 얼마나 고르게 용해 시키느냐가 에칭 반응성의 차이를 보이게 되는 것이다. 이해를 돕기 위해 HF와 알코올 mixture에 의한 SiO_2 에칭의 메카니즘을 살펴보았다.³⁰ 여기서의 반응은 기상 영역에서의 반응으로 본 연구와 다소 차이가 있긴 하지만 반응적인 메카니즘은 동일하다고 할 수 있을 것이다. 기상영역에서의 반응은 천천히 gas-solid 반응에 의하여 진행되고, oxide 표면에 흡착된 습기에 의해 촉진되어 진다고 하였으며, HF 가스와 메탄올 또는 IPA 와 같은 공용매 사이의 반응은 HF_2^- 를 발생하게 되는데, 이것이 SiO_2 와 반응하여 부산물로 H_2O 를 생성한다. SiO_2 표면에 H_2O 가 존재하면 HF 분자의 이온화가 촉진되고, SiO_2 는 생성된 HF_2^- 이온과 반응하여 더 많은 H_2O 를 생성시키게 된다. 생성된 H_2O 는 HF 분자의 이온화 반응을 가속시키고, 활성 반응종인 HF_2^- 이온을

증가하는 결과를 가져온다. Gas phase etching에서 메탄올 또는 IPA와 같은 알코올은 높은 휘발성을 가지며 물과 함께 쉽게 증발하기 때문에 방출되는 물의 농도가 낮도록 도와줄 것이다. 또한, 알코올의 사용은 수증기 대신에 촉매로 이용되고, 더욱이 표면으로부터 다른 부산물들을 제거하는 결과를 가져온다.

화학 반응식으로 표현하면, 다음과 같이 SiO₂ 표면 위에 가스 분자들이 물리적으로 흡착된다. :

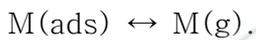
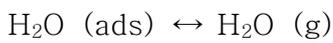
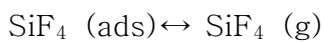
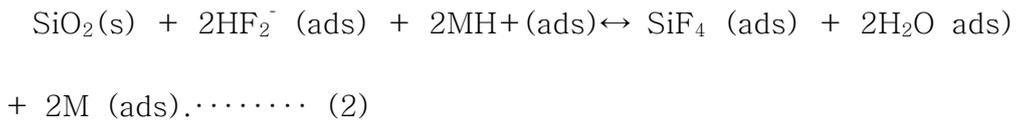


흡착된 HF와 흡착된 CH₃OH 사이의 이온화 반응은 HF₂⁻를 생성한다.. :



..... (1)

이온화 된 HF는 oxide와 반응하여, HF₂⁻의 플루오르 원자로서 SiO₂의 산소 원자를 치환한다. SiO₂에 대한 종합적인 화학 반응식은 다음과 같다.



최종적으로, 반응식 (2)에서 SiF₄, CH₃OH와 H₂O의 부산물은 가열되는 동안 탈착에 의해 oxide surface로부터 제거된다. □ SiO₂ 표면에 CH₃OH의 존재는 HF 분자의 이온화를 개시하고, HF₂⁻ 이온과 함께 SiO₂와 반응하고, 반응식 (2)과 같이 H₂O의 발생을 더욱 증가시킨다. 따라서 에칭 속도와 선택성은 oxide 표면에 물리적으로 흡착된 HF와 CH₃OH의 양만큼 영향을 받는다. Oxide 에칭 속도는 이온화 반응 속도에 비례할 것으로 예상된다. 즉, 반응 챔버 내부에 HF의 량, CH₃OH, 웨이퍼 온도에 의존된다.

알코올은 에칭의 initiator와 mediator의 역할인 물의 대용으로 사용된다. 알코올을 이용한 장점은 반응 층 표면에 액화된 물 부산물의

농도를 조절할 수 있다는 것이다. Oxide 표면으로부터 물을 제거함으로써, 알코올은 계속적으로 에칭 반응에서 최소한의 휘발성 물질을 제거하고, 액화된 층의 표면은 최소 두께로 조절되는 것이다.

이를 바탕으로 MeOH대신 타 공용매를 사용하여 Two chamber system의 성능을 평가해 보았다. 먼저 H₂O에 의한 에칭 영향을 평가해 보았다. 모든 공정상의 DI Water의 사용은 Pattern사이의 모세관력을 유발하므로 지양되어야 하나, 에칭률의 극대화(500 nm/min etching)와 residue를 에칭 과정에서 줄여주기 위한 방법으로 DI water가 scCO₂내에 충분히 용해되는 양(0.2 wt%이하의 조건에서는 DI Water는 scCO₂내에 용해됨)을 사용하여 에칭 실험을 진행하여 그 결과를 아래 table 7과 fig. 15에 나타내었다. 실험 결과로 BPSG와 SiN의 선택비는 우수한 것으로 관찰 되었다.

Table 7. Etch result of HF/H₂O (1:5) dilution at different reaction time ; Etchant HF/ H₂O: 0.2 cc, reaction pressure: 2000 psi, temperature : 40 °C (Two chamber system)

Time (min)	etch rate (nm/min)		selectivity		uniformity	
	BPSG	SiN	BPSG	SiN	BPSG	SiN
3	38	0.3	114	1	0.3	0.4
6	49	0.6	74	1	0.5	1.4
9	39	0.7	51	1	1	1.9
12	73	0.8	88	1	100	0.5

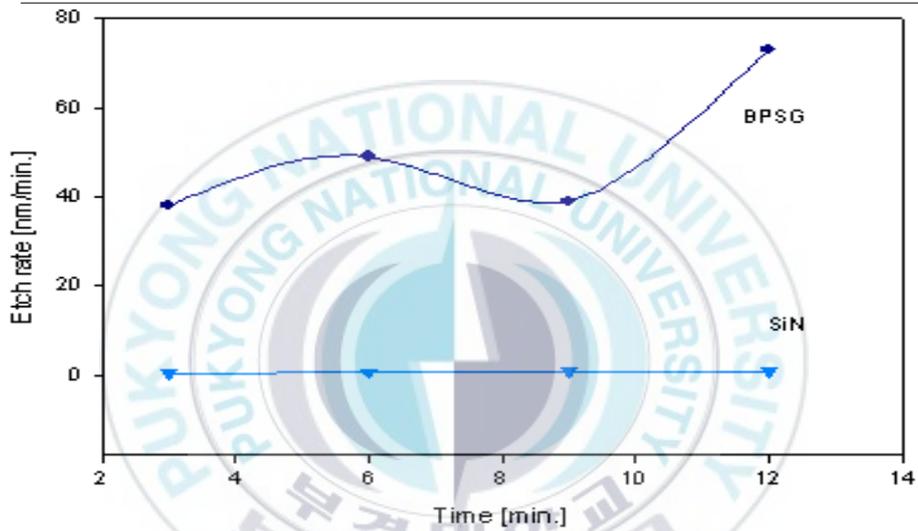


Fig. 15. Etch rate of BPSG SiN in HF/ H₂O (1:5) dilution (table 7)

하지만 에칭률은 예상했던 결과와 반대로 MeOH희석액보다 상당히 저하된 것으로 나타났다. 이는 pre-chamber내에서 HF/H₂O의 희석액이 효율적으로 mixing되지 않은 상태에서 etchant mixture가 sample chamber쪽으로 넘어온 것에 기인하는 것으로 보여진다. 따라서 H₂O의

양을 절반으로 줄이고, 줄어든 양만큼 Me-OH를 희석하여 에칭 실험을 진행하여 그 결과를 아래 table 8과 fig. 16 에 나타내었다.

Table 8. Etch result of HF/H₂O/MeOH (1:2.5:2.5) dilution at different reaction time; Etchant HF/ H₂O/ MeOH: 0.2 cc, reaction pressure: 2000 psi, temperature : 40 °C (Two chamber system)

시간(min)	etch rate (nm/min)		selectivity		uniformity	
	BPSG	SiN	BPSG	SiN	BPSG	SiN
3	72	0.7	108	1	0.5	1.8
6	118	1	118	1	1.5	1.8
9	78	2.3	33	1	1.4	0.5
12	28	0.5	57	1	0.5	1.4

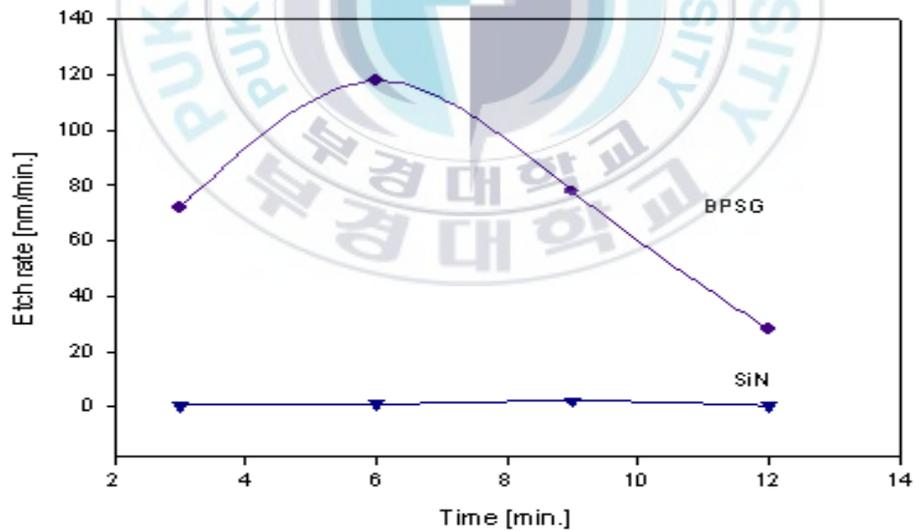


Fig. 16. Etch rate of BPSG SiN in HF/H₂O/MeOH (1:2.5:2.5) dilution (table 8)

Table 7 과 table 8을 비교해 보면 알 수 있듯이 MeOH의 사용에 따라 에칭률이 증가함을 알 수 있다. 하지만 에칭 시간에 따라 일직선으로 비례하는 결과가 나타나지 않았는데, 이것 또한 etchant와 scCO₂간의 mixing이 잘 이루어 지지 않은 것에 기인하는 것으로 판단되었다. 또한 pre-chamber쪽에서 sample chamber쪽으로 반응성 etchant를 넘기는 과정에서 etchant의 유입이 일정치 않음으로 인하여 시간에 따른 에칭률의 편차가 심하게 나타나는 경향을 보였다. 다만 시편 전체에 에칭이 수백nm의 편차를 보였던 one chamber system과는 달리 전반적으로 균일한 etching을 보였으며, 그 편차는 수nm대로 줄어든 것을 측정결과 확인할 수 있었다. 따라서 공정상의 단점으로 지적된 에칭의 재현성을 확보하고 시편전체에 균일한 에칭을 유도하기 위하여 몇 가지 test를 진행하여 공정상의 단점을 보완하여 보았다. Two chamber system의 단점으로 지적된 에칭 재현성을 보완하기 위하여 etchant의 농도 즉 주입량을 0.2cc에서 0.1cc까지 점진적으로 줄여가며 scCO₂내에서 etchant의 용해도 test를 해 보았으며, 공용매는 MeOH를

사용하였다. 그 결과 0.1cc에서 완벽한 용해도를 보였으며, 0.1cc이상에서는 녹지 않은 etchant 가 불균일하게 CO₂에 존재함을 알 수 있었다. 따라서 불균일한 용액이 sample chamber에 유입됨으로서 국부적인 농도 차이를 주어 에칭의 균일성을 떨어뜨리는 것으로 판단되었다. 그 결과는 MeOH의 희석비에 따라 약간의 변동을 보였으나, HF/MeOH 1:3희석액과 1:5, 1:7모두 0.1cc에서 완벽한 용해도를 보였다. 따라서 etchant를 pre-chamber 내에 최적으로 용해시켜 sample chamber쪽으로 유입하여 보았으며, 또한 pre-chamber에서 etchant가 sample chamber로 유입되는 과정에서 압력 하강에 의한 etchant의 석출을 막기 위하여 서서히 유입을 시키는데 이 과정에서 수작동으로 valve의 개폐가 이루어 지므로 etchant의 유입이 일정치 않음으로 인하여 에칭 재현성 저하가 일어나는 것으로 판단하였다. 먼저 압력 저하에 의한 etchant의 석출여부를 확인 하기 위하여 test를 진행하여 보았으며, 그 결과 4000psi에서 2000psi로의 유입조건에서 etchant의 석출은 일어나지 않는 것을 관찰하였다. 따라서 pre-chamber에서 sample chamber쪽으로는 etchant유입은 단시간 내에 etchant를 유입

시킴으로써 수작동에 의한 편차를 최대한 줄일 수 있으며, pre-chamber의 순간적인 감압에 의한 etchant의 석출 또한 일어나지 않는 범위에서 실험을 진행하였으며 또한 vent시간을 기존 5분 동안 평균유속 5 mL/min로 진행했던 실험을 vent시간을 대폭단축 시켜 40초로 고정하는 대신 CO₂의 유량을 20 mL/min으로 늘려주어 vent과정 중 CO₂유량 변동에 의한 etching 재현성 저하를 최소화 하여 보았다. 결과값은 아래 table 9와 fig 17에 나타내었다.

Table 9. Etch result of BPSG/SiN by controlled reduce etchant, CO₂ venting and system cleaning condition; etchant condition: 0.1cc, Venting condition: 20 ml for 40 sec, equipment cleaning: reactor, line and valve using by acetone.(two chamber system)

시간(min)	etch rate (nm/min)		Selectivity		uniformity	
	BPSG	SiN	BPSG	SiN	BPSG	SiN
1	53	1.3	39	1	1.1	1.4
2	51	0.7	77	1	0.9	0.4
3	54	2	25	1	0.9	1.4

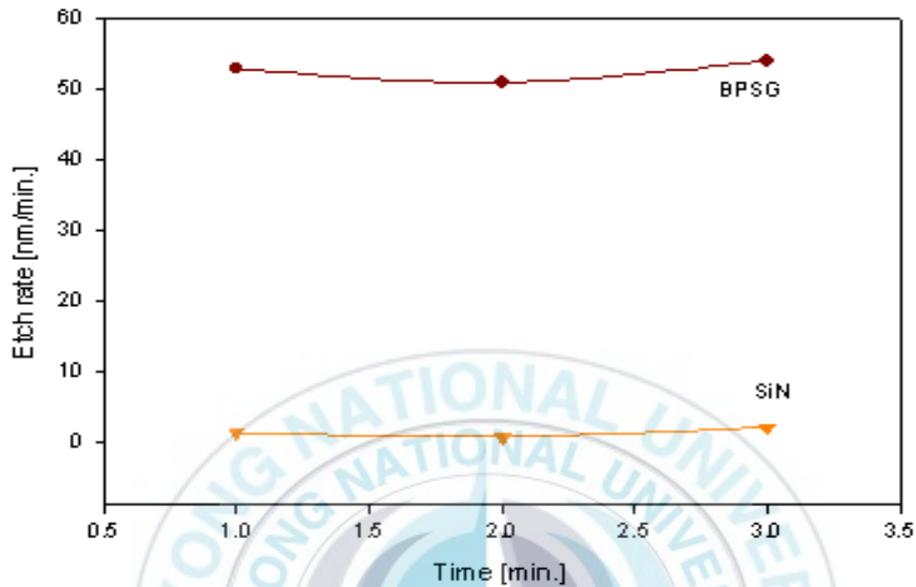


Fig. 17. Etch rate of BPSG SiN in HF/MeOH (1:5) dilution (table 9)

도표에서 알 수 있듯이, two chamber system에서 적절한 공정 조건 변화(Vent유량/시간 변화, etchant의 유입조건 변화)로 에칭 재현성은 해결될 수 있음을 확인할 수 있었다.

4.4 System변화에 따른 etching 잔여물 제거

W/C microemulsion으로 생성된 에칭 잔여물을 제거하기에 앞서 먼저 에칭 시 생성되는 잔여물을 two chamber system에서 얼마나 많이

제거할 수 있는지 확인하였다. 즉 에칭 공정상에서 residue의 감소는 W/C microemulsion의 능력을 극대화 시킬 수 있기 때문이다.

Two chamber system의 에칭에서 residue가 one-chamber system에 비하여 얼마나 많이 감소되는지를 관찰하기 위하여, BPSG 웨이퍼로 HF/Py(1:5) 및 HF/Py/IPA(1:5:5) 용액을 이용하여 에칭 공정을 수행하였다. 각각의 시스템에 대해 에칭 처리한 결과를 fig. 18에 나타내었다.

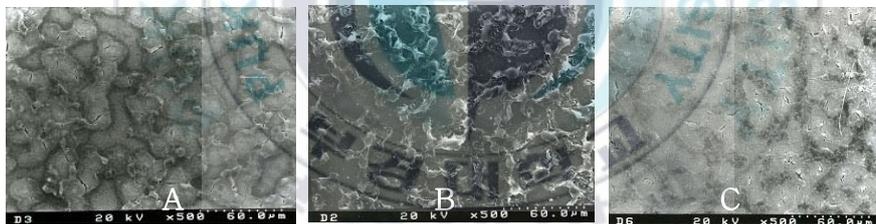


Fig 18. SEM images of residue on surface of BPSG wafer
(A) HF/Py (1:5) (one-chamber system), (B) HF/Py/IPA(1:5:7) (one-chamber system), (C) HF/Py/IPA(1:5:7) (Two chamber system), all experiment condition were carried at 2000psi, 40°C for 5 min

실험 결과, 두 시스템 모두에서 에칭 후에 잔류물이 생성됨을 확인되었으나 생성된 잔류물 층의 두께가 one chamber system에 비하여 two chamber system이 현저하게 감소된 것을 확인 할 수 있다. Fig.

18의 A, B를 상호 비교하면 A의 경우는 단일 형태의 잔류물 층이 웨이퍼 표면에 형성되었고 B의 경우는 A와 유사하지만 표면이 foam 형태로 부풀어 오른 것을 확인 할 수 있으며 이는 이산화탄소의 좋은 확산성으로 인해 잔류물 내부로 IPA가 침투하여 있다가 감압 과정 중에 빠져 나오면서 형성된 것으로 볼 수 있다. 이렇게 형성된 엉성한 foam 형태의 잔류물은 two chamber system에 의해 fig.18의 C와 같이 감소함을 알 수 있다. 이것 또한 pre-chamber에서의 echant와 CO₂의 균일한 혼합에 의하여 에칭 잔류물이 효과적으로 공용매에 용해될 수 있음을 보여준다.

4.5 W/C microemulsion에 의한 에칭 잔여물 제거

건식에칭 후 웨이퍼에 잔류하는 물질에 대한 정보를 얻기 위하여, 초임계 이산화탄소에서 HF/Pyridine과 순수한 SiO₂를 반응한 잔여물을 분석하였다. 잔여물에 존재하는 원소인 Si, O, F는 EDS(KEVEX.LTD,

SIGMA)으로 측정하였으며, 그 결과를 fig. 19과 table 10 에 나타내었다.

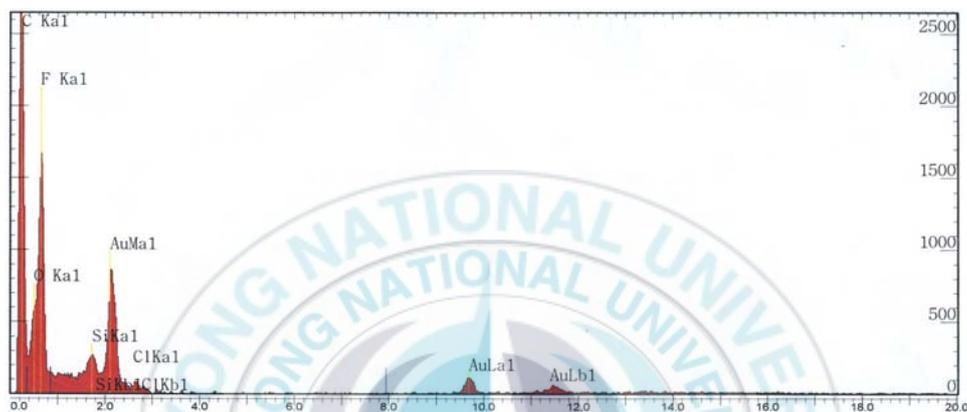


Fig. 19. EDS picture of pure hydrated silica is treated with HF/Py in $scCO_2$

Table 10. EDS data of pure hydrated silica is treated with HF/Py in $scCO_2$

EXPERIMENT	ELEMENTS PRESENT	W% OF ELEMENT
Pure SiO ₂ /HF/Py/scCO ₂	C	48.40
	O	19.14
	F	30.90
	Si	1.31
	Cl	0.26

Table 10에서 보듯이 이것은 주로 Si/F/C/O 원소로 구성된 복합화합물인 것을 알 수 있었으며, 에칭의 주 생성물이 SiF₄와 pyridine, H₂O 등을 위주로 구성됨을 추측할 수 있다. 에칭 과정에서 생성된 잔여물들은 여러 가지 유기용매 들에 대한 친화력이 좋지 못하였으나, H₂O와의 친화력이 아주 높아 물에는 매우 잘 녹았으며 공기중의 수분을 쉽게 흡착하여 수화된다.

하지만 DI-water는 에칭 잔여물 제거력이 아주 우수 하지만 DI-water의 높은 capillary force 때문에 fig. 20 과 같이 건조 과정에서 pattern의 손상을 야기 시킨다.

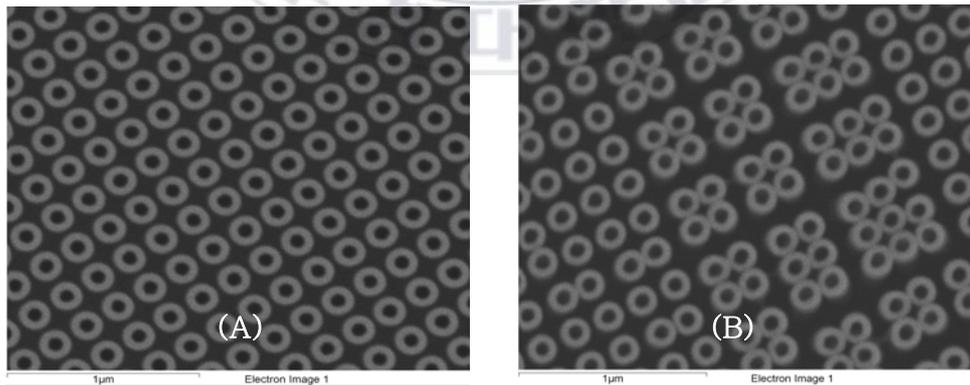


Fig. 20. SEM images of pattern wafer (A) after etching, (B) after rinse by DI-water

따라서 이러한 H₂O와 pattern사이의 계면 에너지를 낮추기 위하여 surfactant로 H₂O를 유화하여 제거하는 방법과 W/C microemulsion으로 하여금 pattern과 H₂O의 접촉 없이 생성된 에칭 잔여물 만을 W/C microemulsion내에 녹여서 포획하는 방법으로 pattern의 손상 없이 residue를 효과적으로 제거할 수 있을 것이다. 여기에 적합한 계면활성제 surfactant-A를 합성하였다. 이산화 탄소용 계면활성제는 CO₂-philic 작용기와 CO₂-phobic 작용기를 한 분자 내에 포함하게 된다. CO₂-phobic작용기로 hydrophilic한 물질을 사용한다. 이를 W/C 마이크로에멀전에 적용시키게 되면 계면 활성제가 물과 이산화탄소 계면에 존재하게 되며, CO₂-philic 한 부분이 녹아 마이크로에멀전 입자 사이에 입체적 장벽을 형성 하게 된다. 따라서 surfactant-A가 얼마나 이산화탄소에 용해되는지, 그리고 얼마나 물을 잘 수화 하는지 알아볼 필요성이 있다. 따라서 앞서 설명한 바와 같이 surfactant-A 의 CP(Could Point) 측정하였다.

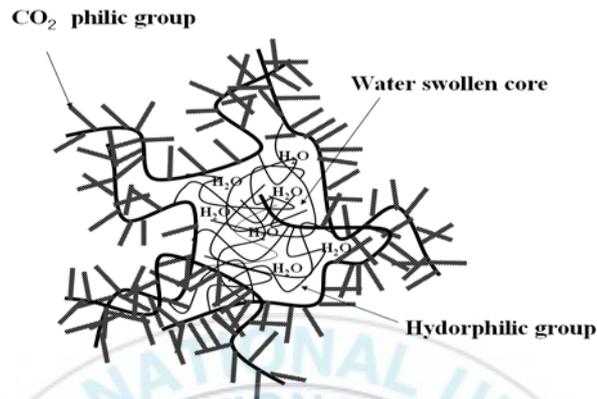


Fig. 21 surfactant-A에 의한 W/C emulsion 형태

CP 측정결과 30 °C, 162 bar 에서 최대 CO₂대비 1.2 wt%까지 녹는 것을 확인하였고, 온도가 높아질수록 높은 압력이 필요함을 알 수 있었다. 그리고 최대 적정 W0(Surfactant1분자당 최대 수화 가능한 H₂O의 수)는 친수성 그룹의 능력에 따라 최저와 최대 W0는 96~144가 된다. 하지만 surfactant-A의 분자량이 일정치 않고 공기중의 수분 그리고 아무리 고순도 이산화 탄소를 사용한다 하여도 어느 정도의 물을 이산화탄소 자체가 함유하고 있기 때문에 최대 적정 W0는 40°C에 4000psi 조건에서 120 정도의 값을 가지게 되는 것으로 예측된다.

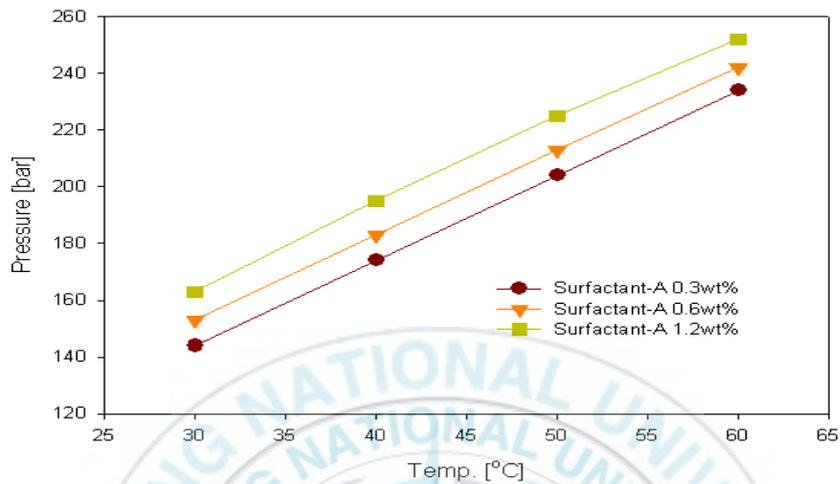


Fig 22. cloud point profiles of surfactant-A according to temperature and pressure

그리고 온도가 상승할 수록 scCO₂가 물을 어느 정도 수용 하게 됨으로 온도가 상승함에 따라 W/O는 최대 130~140정도가 됨을 유추 할 수 있다. 따라서 surfactant-A를 이용하여 세정 실험을 진행 하였다.

우선 one chamber system을 이용하여 HF/MeOH(1:5)에 4000psi 압력으로 15분 동안 에칭을 진행하여 pattern상부에 residue를 생성시킨 후 W/C microemulsion을 이용하여 5분 동안 순환 시켜 생성된 residue가 제거되는지 여부를 확인하였다. CO₂의 vent는 5분 동안 5 mL/min의 유속으로 하여 모든 공정을 마무리 하였다. Fig. 23 에서 알

수 있듯이 웨이퍼 상부에 잔류하는 residue는 완벽히 제거 되었다. 단지, Fig. 23의 (B)에서 패턴이 무너진 것은 W/C microemulsion의 영향이 아니라, 과다 에칭에 의한 Pattern 지지층 (SiN)까지 에칭이 진행되어 무너짐이 발생한 것으로 확인 되었다.



Fig. 23. SEM images of surface of pattern wafer (A) after etching on one chamber system, (B) after rinsing by W/C emulsion on two chamber circulation system

즉 surfactant-A가 pattern에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위해서 부분 etch된 pattern wafer를 이용하여 surfactant-A에 의한 pattern 손상여부를 간접적으로 test하여 아래 fig. 24에 나타내었다.

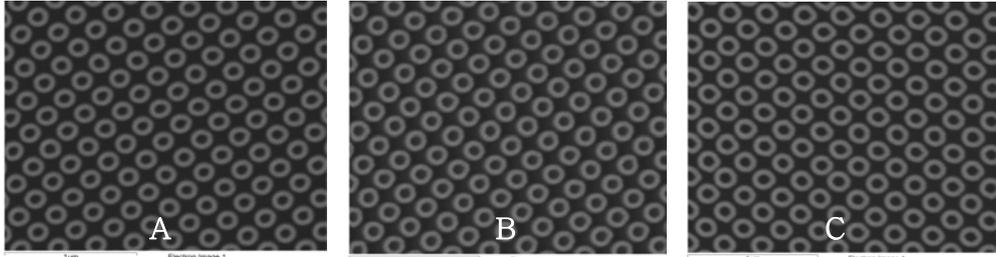


Fig. 24. SEM images of surface of pattern wafer (A) full etched pattern wafer (B) after rinsing by W/C emulsion on two chamber circulation system (C) after pre-treating (etching with aqueous HF, rinsing with DI-water) and then removing DI-water by surfactant-A on two chamber circulation system

Fig. 24에서 알 수 있듯이 어떠한 pattern의 무너짐도 없었고 wafer상부에 잔류하는 surfactant-A를 찾을 수 없었다. 따라서 surfactant-A의 W/C microemulsion이나 $scCO_2$ 내에 용해된 surfactant A가 pattern에 대하여 손상을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

초임계 이산화탄소를 이용한 반도체 etching 및 세정에서 다음과 같은 결론을 얻었다. one chamber system으로 etching실험 결과 HF/Py ratio변화에 따른 에칭에서 ratio 1:5일 때 etch rate가 52nm/min으로 가장 우수 하였으며, ratio가 1:20으로 Py량이 증가할수록 etch rate는 26nm/min으로 감소 하였다. 또한 HF/Py 에 cosolvent(알코올류)를 첨가한 경우 etch rate는 IPA 164 nm/min, MeOH 105 nm/min, EtOH 105 nm/min으로 크게 상승하였다. 따라서 cosolvent 첨가에 따른 etch rate 의 향상이 크게 나타났다.

하지만one chamber system에서 etching한 경우 BPSG/SiN 선택비가 10/1정도로 매우 낮게 나타났으며 wafer 전면에 etching 균일성이 떨어지는 단점을 보였다. 따라서 two chamber system으로 공정을 개선하였으며, 개선 후 BPSG/SiN 선택비는 50/1~110/1으로 크게 향상 되었다. 또한 one chamber system에서의 uniformity는 10~200사이의 큰 편차를 나타내었으나, two chamber system에서는 5이하의 안정된

낮은 편차를 보였다. 또한 공정조건 개선 전후의 경향성을 살펴보면, SiN의 etching은 HF의 농도와는 상관성이 없는 것으로 나타났으며, 시간 경과에 따라 일정 비율로 서서히 진행 됨을 알 수 있었으나, BPSG의 경우 HF의 농도와 etch 시간에 상당한 영향을 받는 경향성을 보였다. 따라서 etchant내에 HF의 농도를 고농도로 하여 단시간 내에 etching할 경우 BPSG/SiN의 선택비 향상은 물론 BPSG의 에칭률 극대화 및 향상된 uniformity를 확보할 수 있을 것이다.

scCO₂를 이용한 에칭 잔여물 세정에서 성능이 우수한 surfactant-A를 이용한 건식 세정에서 surfactant-A의 제조 하였으며, surfactant-A의 우수한 W/C microemulsion형성능력과 수화능력 및 scCO₂내에서의 우수한 용해력, 적절한 system의 설계를 바탕으로 pattern의 손상없이 pattern상부에 잔존하는 residue또는 DI water를 완벽하게 제거 하여 습식세정의 단점으로 지적되었던 미세패턴의 높은 중횡비 구현과 환경적 부분인 유독성 chemical의 사용을 크게 줄일 수 있었다.

Reference

1. K. O' Shea, K. Kirmse, M. A. Fox, and K. P. Johnston *J. Phys. Chem.* 95, 7863, 1991
2. A. Noshay, and J.E. McGrath *Block Copolymers : Overview and Critical Survey Academic Press, New York 1997*
3. M. L. Campbell, D. L. Apodaca, M. Z. Yates, T. M. McCleskey, and E. R. Birnbaum *Langmuir* 17, 5458, 2001
4. R. G. Carbonell, J. M. DeSimone, and B. J. Novick *United states patent* 6,083,565 2000
5. A. I. Cooper, J. D. Wood, and A. B. Holmes *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 4741, 2000
6. H. Shiho, and J. M. DeSimone *Macromolecules* 34, 1198, 2001
7. J. M. DeSimone, T. J. Carson, H. Shiho, and J. Lizotte *United state patent* 6,512,062 2003
8. P. S. Shah, J. D. Holmes, R. C. Doty, K. P. Johnston, and

- B. A. Korgel *J. Am. Chem. Soc.* 122, 4245, 2000
9. Y. P. Sun, P. Atorngitjawat, and M. J. Meziani *Langmuir* 17, 5707, 2001
10. P. S. Shah, S. Husain, K. P. Johnston, and B. A. Korgel *J. Phys. Chem. B* 105, 9433, 2001
11. M. Motiei, Y. R. Hacoheh, J. Calderon-Moreno, and A. Gedanken *J. Am. Chem. Soc.* 123, 8624, 2001
12. J. M. DeSimone, T. J. Romack, D. E. Betts, and J. B. McClain *United State Patent* 5,866,005 1999
13. 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 (1999), pp. 256-259.
14. De Moor, P.; John, Sedky, S., and Van Hoof, C.: Linear array of uncooled poly SiGe microbolometers for IR detection, *Proc. SPIE*, Vol. 4028 (2000), pp. 27-34.
15. Monk, D.J., Soane, D.S., and Howe, R.T.: Sacrificial layer SiO₂

- wet etching for micromachining applications, *Transducer*, June 24-27 (1991), pp. 647-650.
16. Monk, D.J., and Soane, D.S: Determination of etching kinetics of hydrofluoric acid/silicon dioxide system, *J.Elctrochem. Soc.*, Voll40, no. 8, pp. 2339-2345, August 1993.
 17. Kern, W. *RCA Rev.* 1986, 47, 189.
 18. Judge, J. S. *J.Electrochem. Soc.* 1971, 118, 1772.
 19. Runyan, W. R.; Bean, K. E. *Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology* Addison- Wesley: Boston, MA, 1990.
 20. Monk, D. J.; Soane, D. S. *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 2339.
 21. Buhler, J.; Steiner, F.-P.; Baltes, H. J. *Micromech. Microeng.* 1997, 7, R1.
 22. Jafri, I.; Busta, H.; Walsh, S. T. *Proc.-SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1999, 51.
 23. Resnick, P. J.; Clews, P. J. *Proc.-SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 2001, 189.

24. Watanabe, H.; Ohnishi, S.; Honma, I.; Kitajima, H.; Ono, H. J. Electrochem. Soc. 1995, 142, 237.
25. Wang, J. I.; Choi, C. A.; Lee, M. L.; Jun, H. C.; Youn, T. K. J. Micromech. Microeng. 2002, 12, 297.
26. J. A. Hyatt *J. Org. Chem.* 49, 5097, 1984
27. C. J. Kim, J. Y. Kim, B.Sridharan, *Sensors and Actuators A*, 64, 17-26 (1998).
28. K.P. Johnston, K.L. Harrison, M.J. Clarke, S.M. Howdle, M.P. Heitz, F.V. Bright, C. Carlier, T.W. Randolph, *Science* 271 (1996) 624-626.
29. Charles A. Jones, Dongxing Yang, Eugene A. Irene, Stephen M. Gross, Mark Wagner, James DeYoung, and Joseph M. DeSimone, *Chem. Mater.* 2003, 15, 2867-2869
30. C S, Woo S I, Baek J T, Yoo H J and Woo S I 1996 Modeling and characterization of gas-phase etching of thermal oxide and TEOS using anhydrous HF gas and CH₃OH vapor *J. Electrochem. Soc.* 143 1099103.

감사의 글

2년이라는 석사 학위 과정 동안 좋은 길로 이끌어주시고, 아낌없는 가르침과 많은 격려를 해주신 임권택 교수님께 깊은 존경과 감사를 드립니다.

그리고 논문 심사를 맡아주신 김종태 교수님과 정연태 교수님께 감사드리며, 실험에 많은 도움과 조언을 주신 정연태 교수님, 김종수 교수님, 김종태 교수님, 허훈 교수님께 감사드립니다. 2년이라는 시간동안 많은 도움을 주며 버팀목이 되어왔던 사랑하는 여자친구 김미영양에게 고마움을 전하며, 궁금한 것을 물어볼 때마다 친절히 가르쳐주신 민영 선배에게 감사드립니다. 아울러 본 연구를 진행해 오면서 많은 도움을 주었던 우리 실험실 식구들 주영이, 재현이, 성열이, 원수, 유선이에게 고맙다는 말을 전하고

싶습니다. 마지막으로 학업에 증진할 수 있도록 아낌없는 사랑과 보살핌
으로 이끌어 주시고, 항상 저에게 끝없는 믿음을 보내주시는 사랑하는 아
버지, 어머니께 깊은 감사를 드리며 집안이 평안할 수 있도록 너무 애써주
었던 형과, 저의 막내 고모, 고모부 가족들에게도 감사드리며 사랑한다고
말하고 싶고 이 기쁨을 함께 나누고자 합니다.

