

포토레지스트 공정에서 높은 선택성을 가지는 초임계 이산화탄소/n-butyl acetate 공용매 시스템 연구

김동우, 허훈, 임권택*

부경대학교 융합디스플레이공학과
부산광역시 남구 대연 3동 부경대학교 대연캠퍼스 가운데관 902호

(2017년 6월 13일 접수; 2017년 7월 27일 수정본 접수; 2017년 8월 1일 채택)

Study of Supercritical Carbon Dioxide/n-Butyl Acetate Co-solvent System with High Selectivity in Photoresist Removal Process

Dong Woo Kim, Hoon Heo, and Kwon Teak Lim*

Department of Display & Engineering, Pukyong National University
Daeyeon 3-dong, Nam-gu, Busan, Korea

(Received for review June 13, 2017; Revision received July 27, 2017; Accepted August 1, 2017)

요 약

본 연구에서는 초임계 이산화탄소/n-butyl acetate (scCO₂/n-BA) 공용매를 사용하여 네거티브형 포토레지스트(PR)를 제거하는 실험을 진행하였다. scCO₂와 n-BA의 용해도 평가를 통해 n-BA가 scCO₂와 균일하게 섞이는 조건을 실험적으로 측정하였다. 다양한 실험 변수를 조정하여 포토레지스트 제거 실험을 진행하였고, 미노광 포토레지스트 제거에 대한 최적의 조건을 확립하였다. 또한, 노광된 PR과 미노광 PR의 제거율을 비교하여 scCO₂/n-BA 공용매의 선택적 제거 성능을 확인하였다. 노광된 PR은 scCO₂/n-BA 공용매 환경에서 매우 안정적으로 존재함을 관찰하였고, 미노광 PR은 160 bar, 40 °C, 75 wt% n-BA 이상의 농도에서 완전히 제거됨을 확인하였다. scCO₂/n-BA 공용매 시스템은 노광 PR과 미노광 PR 사이의 높은 선택성을 제공할 수 있으며, 네거티브 PR의 리소그래피 공정에서 높은 신뢰성을 부여할 것으로 기대된다.

주제어 : 초임계 이산화탄소, 네거티브 포토레지스트, n-부틸 아세테이트, 공용매

Abstract : In this study, the supercritical carbon dioxide (scCO₂)/ n-butyl acetate (n-BA) co-solvent system was employed to remove an unexposed negative photoresist (PR) from the surface of a silicon wafer. In addition, the selectivity of the scCO₂/n-BA co-solvent system was confirmed for the unexposed and exposed negative PR. Optimum conditions for removal of the unexposed PR were obtained from various conditions such as pressure, temperature and n-BA ratio. The n-BA was highly soluble in scCO₂ without cloud point and phase separation in mostly experimental conditions. However, the scCO₂/n-BA co-solvent was phase separated at 100 bar, above 80 °C. The unexposed and exposed PR was swelled in scCO₂ solvent at all experimental conditions. The complete removal of unexposed PR was achieved from the reaction condition of 160 bar, 10 min, 40 °C and 75 wt% n-BA in scCO₂, as measured by ellipsometry. The exposed photoresist showed high stability in the scCO₂/n-BA co-solvent system, which indicated that the scCO₂/n-BA co-solvent system has high selectivity for the PR removal in photo lithograph process. The scCO₂/n-BA co-solvent system not only prevent swelling of exposed PR, but also provide efficient and powerful performance to removal unexposed PR.

Keywords : Supercritical carbon dioxide, Co-solvent, Negative photoresist, n-butyl acetate

1. 서 론

이산화탄소는 무독성, 불연성이면서 친환경적인 차세대 대

체 용매로 간주된다. 또한, 여러 화학공정의 부산물로 비교적 풍부하게 얻을 수 있는 물질로서, 저렴할 뿐만 아니라 재활용이 가능하다는 장점들을 가진다. 이산화탄소는 상온에

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ktlim@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6409; Fax: +82-51-629-6408

doi: 10.7464/ksct.2017.23.4.357 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

가까운 임계 온도(31.1 °C)와 상대적으로 낮은 임계압력(73.8 bar)에서 초임계 상태에 도달할 수 있다[1]. 초임계 이산화탄소(supercritical carbon dioxide, scCO₂)는 낮은 유전 상수와 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도 계수를 변화시키기 용이하므로 감압에 의하여 용질을 쉽게 분리할 수 있다. 최근 환경오염의 심각성과 함께 청정 용매에 대한 연구가 세계적으로 이슈가 되면서, 초임계 이산화탄소가 유망한 대체 용매로써 많은 흥미를 끌고 있다. 그러나, 초임계 이산화탄소의 비극성 및 낮은 유전상수로 인하여 물을 포함한 대부분의 극성 중 및 일반적인 고분자물질에 대해서는 매우 낮은 용해력을 가지기 때문에 그 응용분야에 한계성을 지닌다. 앞선 문제점들을 극복하기 위해 불소계 계면활성제, 공용매의 사용, 초임계 이산화탄소에 녹는 고분자의 합성 등의 연구들이 진행되어 왔다.

그 동안 초임계 이산화탄소는 추출 분야[2] 뿐만 아니라, 비 용매 코팅[3], 생체 분자의 반응 및 분리, 화학 반응 및 중합 반응[4-6], 고 표면적 재료 및 극립자의 제조[7-10] 섬유, 금속, 반도체 세정[11] 및 폐수 처리와 같은 오염물 분리 등에도 활발하게 연구되어 왔다[12]. 특히, 초임계 이산화탄소는 높은 밀도, 점도, 높은 침투력, 낮은 표면장력 등의 장점으로 미세전자 소자의 건조, 현상, 침적, 제거 등의 리소그래피 공정에 높은 적합성을 가지고 있다[13-15]. 한편 반도체 소자의 디자인 룰이 점점 작아지면서 기존의 RCA cleaning을 기본으로 하는 수용액의 무기계 혹은 유기 용매 등의 습식 반응액으로는 더 이상 해결이 힘든 과제들이 등장하고 있는데, 대표적인 예가 고 중횡비의 미세하고 약한 구조를 제작하고 최종 건조 과정에서, 기존 습식 용매의 높은 표면장력이 모세관 부압을 유발하여 패턴 붕괴 또는 접촉을 일으키는 것이다. 본 연구팀의 연구 결과에 의하면, 초임계 이산화탄소는 표면장력이 0에 가까워 패턴 붕괴 없이 고 중횡비의 PR과 캔틸레버 빔을 제조할 수 있는 성능을 가져다 주었다[16,17].

습식 포토레지스트(PR) 스트리핑은 오랜 역사에도 불구하고 여전히 반도체 산업에서 가혹한 공정 조건, 오염물, 등 다양한 문제에 직면해 있다[18-22]. 또한, 이러한 스트리핑 용액은 환경적으로 위험한 독성 용제와 용매가 함유되어 있다. 기본적인 저 유전율(low-k) 절연 재료에 손상을 주지 않고 PR을 제거하는 방법은 PR 스트리핑 공정에서 매우 중요하다. 다공성 C-SiO₂, 고분자 또는 불소 함유 물질은 금속 배선 사이가 좁아짐에 따라 발생하는 결합 커패시턴스를 줄여줄 수 있는 절연 유전체 층으로서 제안되어 왔다[23]. 그러나 비극성 특성으로 인하여 잘 젖지 않는 C-SiO₂, O₂ 플라즈마 에싱에 의해 손상되는 고분자 물질, 또한 기계적 강도가 낮은 다공성 물질 또는 기판 내에 잔류하는 물/암모니아로 인해 유전 응답이 달라지는 등 다양한 문제점을 갖는다[14]. 이러한 문제들을 발생시키는 기존 반도체 공정에 비하여 초임계 이산화탄소 용매 기술은 IC 유전체 처리의 미래를 위한 매력적이고 높은 처리량의 플랫폼을 제공한다. 하지만 초임계 이산화탄소 시스템의 높은 자본 비용, 이산화탄소의 PR 세정 능력, 오염 잔류물 문제, 등에 대한 구체적인 사례 연구의 부족 및 연속 공

정에 대한 요구 사항은 여전히 초임계 이산화탄소 기술의 채택에 장애가 되고 있다.

그동안 초임계 이산화탄소를 세정 및 건조 공정 이외의 다양한 공정에 적용하고자 하는 노력의 일환으로, 초임계 이산화탄소를 미세 패터닝 포토리소그래피 공정의 용매로 사용할 수 있는 적합한 고분자 구조의 포토레지스트에 관한 실험 결과가 보고된 바 있다[24,25]. 또한 초임계 이산화탄소를 이용한 건식 포토리소그래피 공정을 통하여 미세 패턴을 가지는 OLED 소자를 제작한 연구도 발표되었다[26]. 하지만 충분한 용해도를 가지기 위해서는 포토레지스트의 구조나 반도체 패터닝 조건에 특수한 디자인이 필요하다는 것이 실제 적용 관점에서 한계성을 가진다. 따라서 기존의 반도체 공정을 유지하면서 초임계 이산화탄소 시스템이 적용되어야 바람직하며 이를 위해서는 초임계 이산화탄소/공용매 시스템이 보다 적합한 형태라고 볼 수 있다.

본 논문에서는 초임계 이산화탄소와 공용매인 n-butyl acetate (n-BA)를 이용하여 미노광된 네거티브 포토레지스트를 효과적으로 제거하는 연구를 진행하였다. 공용매 시스템의 조성을 결정하기 위해 n-BA의 용해도 테스트를 진행하였고, 초임계 이산화탄소/n-BA 공용매의 조성, 온도, 압력 등의 변수를 조절하여 PR 제거 실험을 진행하여 최적의 미노광 PR 제거 조건을 확립하였다. 또한, 미노광 PR의 두께변화를 관찰하여 초임계 이산화탄소/n-BA 공용매의 선택적인 PR 제거 성능을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 약품 및 분석

실험에 사용된 순도 99.99% 이산화탄소는 임창가스에서 구입하여 실험에 사용되었다. 공용매로 사용된 n-BA (>99%)는 Sigma Aldrich에서 구입하였고 별도의 정제 없이 실험에 사용되었다. 노광 및 미노광된 네거티브 포토레지스트 샘플은 기업체로부터 제공받았고, 네거티브 포토레지스트가 스핀 코팅된 실리콘 웨이퍼는 1×1 cm로 잘라서 실험에 사용하였다. 포토레지스트의 두께 변화를 확인하기 위해 M-2000D ellipsometry (J. A. Woollam)을 이용하였고, J. A. Woollam에 의뢰하여 정확한 포토레지스트 샘플의 cauchy기준 모델을 얻었다.

2.2. 포토레지스트 제거 실험

초임계 이산화탄소를 이용한 포토레지스트 제거를 위한 실험 장비의 모식도는 Figure 1에 나타나 있다. 반응 용기의 내부는 10 mL 부피를 가지며 고압, 고온 실험을 수행할 수 있도록 제작되었다. 또한, 반응용기 상부에 고압용 사파이어 유리를 장착하여 내부 상태를 실시간으로 관찰할 수 있게 하였다. 반응 온도는 항온 수조를 이용하여 균일하게 조절하였다. 실험 수행 시, 반응 용기 내부에 마그네틱 바와 정량의 n-BA를 넣고 자체 제작한 샘플 홀더를 반응용기 내부에 배치한 후, 그 위에 1×1 cm로 자른 포토레지스트 샘플을 비치하였다. 그 후 반응기를 밀봉하고 초임계 이산화탄소를 주입하여 포

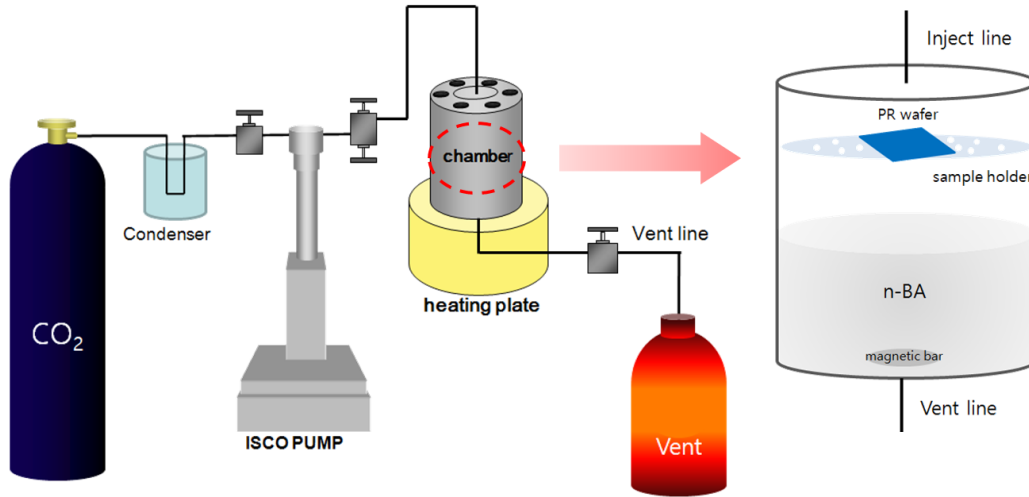


Figure 1. Schematic representation of the experimental set-up for photoresist stripping.

토레지스트 제거 실험을 진행하였다. 초임계 이산화탄소의 주입은 ISCO 무맥동 실린지 펌프를 사용하여, 입력된 압력으로 자체 유속계를 통해 일정한 유량으로 주입되었다. 반응이 완료되면 배출 라인을 통해 초임계 이산화탄소와 n-BA를 반응기에서 배출시킴과 동시에, 감압에 의한 액체상태의 n-BA가 석출되어 반응기에 잔류하지 않도록 신선한 초임계 이산화탄소를 반응기 내부로 흘려주어 초임계 상태가 유지되면서 용기 내부로부터 배출되게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. n-BA의 용해도 측정

압력과 온도에 따라 밀도와 용해도 특성이 크게 변화하는 초임계 이산화탄소의 특성을 고려하여 온도, 압력 조건에서

의 이산화탄소 밀도를 이용하여 주입된 이산화탄소의 무게를 이론적으로 계산하였다. 계산된 이산화탄소의 무게를 이용하여 주입되는 n-BA의 양을 조절하였다. 실험의 조건과 반응기 내부 초임계 용액 상태를 나타내는 사진은 Table 1에 도시되어 있다.

n-BA의 용해도 측정 실험 결과는 대부분의 조건에서는 균일한 초임계 용액 상태를 이루어 매우 높은 용해도 특성을 나타내었다. n-BA는 높은 휘발성, 약한 분자 간 상호작용 그리고 낮은 극성 특징들로 인하여 매우 높은 초임계 이산화탄소 용해도를 나타내는 것으로 예상된다. 하지만 100 bar, 80 °C, 50 wt%에서는 초임계 이산화탄소와 n-BA가 섞이지 못하고 층 분리가 되는 것을 확인하였다(Table 1(2)). 이러한 현상은 임계 온도 이상일 때 두 균일 혼합물의 상이 분리되는 low critical solution temperature (LCST) 현상과 유사하다(Figure 2).

Table 1. The solubility test of n-BA in scCO₂ at various conditions

Exp. No.	Pressure (bar)	Temp. (°C)	n-BA (wt%)	Picture	Exp. No.	Pressure (bar)	Temp. (°C)	n-BA (wt%)	Picture
1	100	40	50		4	140	40	50	
2	100	80	50		5	140	80	50	
3	100	60	80		6	180	60	80	

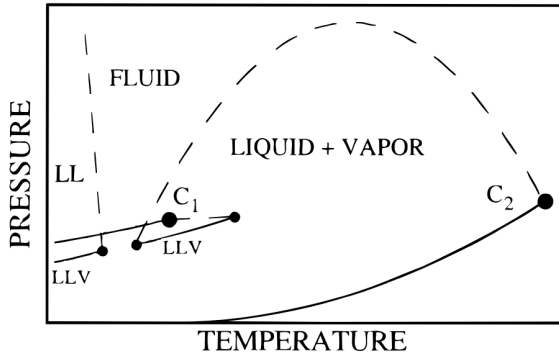


Figure 2. Schematic pressure-temperature phase diagrams for binary mixtures of low molecular weight solvent with a low molecular weight solute [26].

초임계 이산화탄소는 압력이 높아지고 온도가 낮아질수록 밀도가 높아져 용질에 대한 용해도도 같이 높아진다. 하지만 상대적으로 낮은 압력, 높은 온도 조건에서는 초임계 이산화탄소는 n-BA에 비해 훨씬 큰 체적 팽창을 나타내고, 결과적으로 두 상이 섞이지 못하고 분리되는 큰 음의 엔트로피 혼합을 유도하는 것으로 판단된다[26]. Hassan S. Ghaziaskar의 연구 결과에서, 초임계 이산화탄소의 용해도 특성은 초임계 이산화탄소의 밀도에 더 큰 영향을 받음을 시사하고 있으며, 본 실험의 용해도 실험 결과를 뒷받침해주고 있다[27]. 100 bar 이상의 압력에서는 80 °C 에서도 상 분리의 발생 없이 하나의 상으로 잘 녹아 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 포토레지스트 제거

포토레지스트가 완전히 제거된 레퍼런스 시료를 제작하기 위하여 n-BA 원액을 이용하여 도포된 포토레지스트를 완전히 제거하는 실험을 진행하였다. 실험의 조건과 결과는 Table 2에 정리되어 있다.

Table 2(2) 결과에서, n-BA 원액을 사용하였을 때 반응 초반 매우 빠른 속도로 미노광 포토레지스트가 제거되어 반응 3초 후 단지 5 nm 두께의 포토레지스트가 웨이퍼 위에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 급속한 포토레지스트의 박리 이후 포토레지스트 제거 속도는 현저하게 감소하여 10분 이상이 경과한 후 잔여 포토레지스트가 완전히 제거됨을 확인할 수 있었다(Table 2(5)). 포토레지스트가 완전히 제거된 샘플을 순수 초임계 이산화탄소에 10분간 방치하여 표면의 두께 변화를 관찰하였을 때, 어떠한 변화도 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 노광된 포토레지스트 샘플의 경우 10분 동안

Table 2. n-BA stripping conditions and result

Exp. No.	Pressure (bar)	Temp. (°C)	n-BA Stripping (sec)	scCO ₂ Rinse (sec)	Thickness (nm)
1 (unexposed ref.)	-	-	-	-	85
2	-	RT	3	-	5
3	-	RT	5	-	3.95
4	-	RT	10	-	2.96
5	-	RT	600	-	0
6	160	40	600	600	0
7 (exposed ref.)	-	-	-	-	68.7
8	-	RT	600	-	64.5

n-BA 원액에서 제거 공정을 진행하였고, 반응 전 후 약 4 nm의 두께 변화를 나타내었다. 하지만 포토레지스트 샘플의 색이나 빛의 반사 등의 물리적 변화는 관찰할 수 없었다.

초임계 이산화탄소가 포토레지스트에 미치는 영향을 알아보기 위해, 순수 초임계 이산화탄소만을 사용하여 포토레지스트 층의 두께 변화를 확인하였다. 초임계 이산화탄소의 압력은 100~200 bar 범위로 하였고 40 °C 에서 15분 간 교반시킨 후 감압하여 포토레지스트의 두께를 측정하였다. 실험의 결과는 Figure 4에 나타나 있다. 노광된 포토레지스트의 경우 평

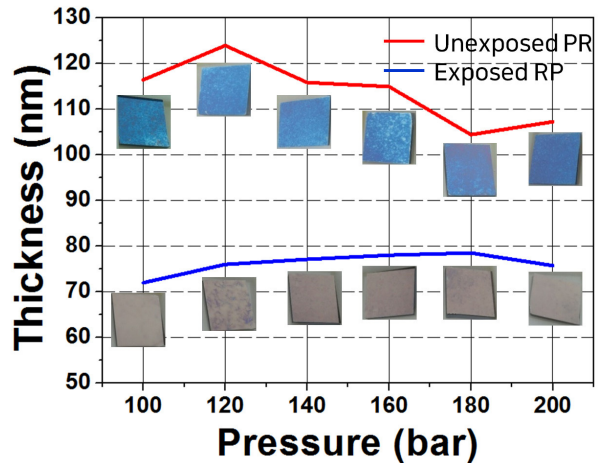


Figure 4. Thickness change of unexposed and exposed photoresist by only scCO₂ treatment.

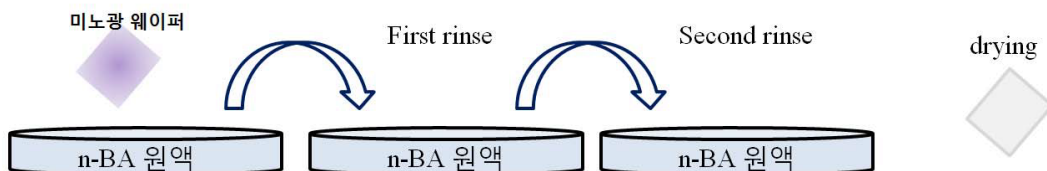


Figure 3. The process of photoresist removal using n-BA wet stripping method.

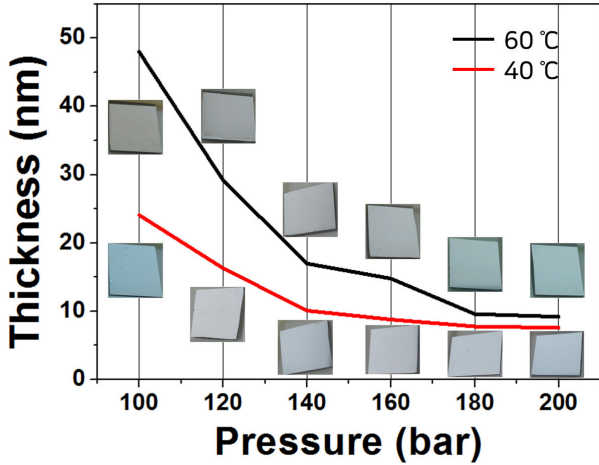


Figure 5. Thickness change of unexposed photoresist at different pressure and temperature. (70 wt% n-BA, reaction time 5 min, scCO₂ rinse 5 min).

균 10 nm 정도의 두께 증가가 발생하였음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 노광된 포토레지스트 필름의 색이 부분적으로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 아마도 높은 확산력을 가지는 초임계 이산화탄소가 국부적으로 완전히 노광되지 않은 포토레지스트 부분으로 침투함으로써 포토레지스트 필름의 팽윤을 약간 발생시킨 것으로 추측하였다. 미노광 포토레지스트의 경우 가교되지 않은 고분자 사이로 초임계 이산화탄소의 침투가 크게 발생하여 상당히 팽윤된 필름 두께 변화를 관찰할 수 있었다. 초임계 이산화탄소의 침투로 인한 두께 변화로 미노광 포토레지스트의 색이 완전히 변하였고, 원본 두께인 85 nm에서 증가하여 104 ~ 124 nm까지 다양한 폭으로 증가된 두께가 측정되었다. 미노광 포토레지스트의 팽윤이 불균일하게 진행되기 때문에 측정과정에서 약간의 오차는 존재하지만, 120 bar까지 팽윤에 의하여 두께가 증가하고, 압력이 더 이상 상승함에 따라 팽윤된 미노광 포토레지스트 필름의 두께가 점차적으로 감소함을 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 압력이 높아짐에 따라 초임계 이산화탄소의 밀도가 증가하여 작지만 고분자의 용해도를 높이기 때문에 두께 감소가 발생한다고 추측된다.

초임계 이산화탄소/n-BA 공용매의 포토레지스트 제거 효과를 확인하기 위해서 온도, 반응시간, n-BA의 농도에 따라 실험을 진행하였다. 반응 온도에 따른 초임계 이산화탄소/n-BA 공용매 효과는 Figure 5에 나타나 있다. 반응 온도가 높아짐에 따라 미노광 포토레지스트의 제거속도가 저하된 것을 확인할 수 있었다. 온도가 높아짐에 따라 초임계 이산화탄소의 밀도 또한 낮아지기 때문에 미노광 포토레지스트 제거 효율이 감소하는 것을 알 수 있다. 압력이 낮을수록 온도에 따른 초임계 이산화탄소의 밀도 차이는 상대적으로 더 크기 때문에, 압력이 가장 낮은 100 bar에서 가장 큰 두께 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 압력이 높아질수록 온도에 의한 초임계이산화탄소 밀도 차이는 줄어들기 때문에, 잔여 미

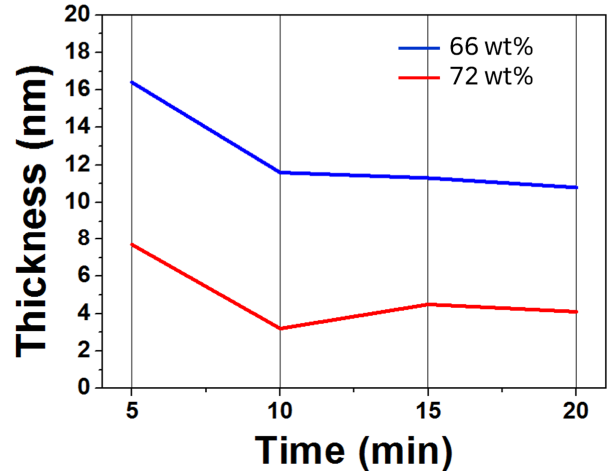


Figure 6. Time dependent thickness change of unexposed photoresist at different n-BA concentration (140 bar, 40 °C, scCO₂ rinse 10 min).

노광 포토레지스트 두께의 차이가 점차적으로 줄어드는 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

n-BA의 농도와 제거반응 시간에 따른 미노광 포토레지스트의 두께변화는 Figure 6에 나타나 있다. n-BA의 농도는 초임계 이산화탄소 무게 대비 환산값인 66와 72 wt%에 대하여 비교하였다. 동일한 시간 조건에서는 항상 n-BA의 농도가 높을수록 미노광 포토레지스트가 더 많이 제거되었다. 10분 이상의 제거 반응에서는 의미 있는 두께의 변화를 관찰하지 못하였기 때문에 미노광 포토레지스트 제거 시간은 최대 10분으로 고정하였다. 미노광 포토레지스트를 완전히 제거하는 조건을 찾기 위해 압력을 160 bar 이상으로 설정하였고, n-BA의 농도를 75 wt%로 고정하여 실험을 진행하였다.

Figure 7은 160 bar 75 wt% n-BA 농도에서 미노광 포토레지스트의 제거 반응 시간에 따른 잔여 두께 변화를 볼 수 있

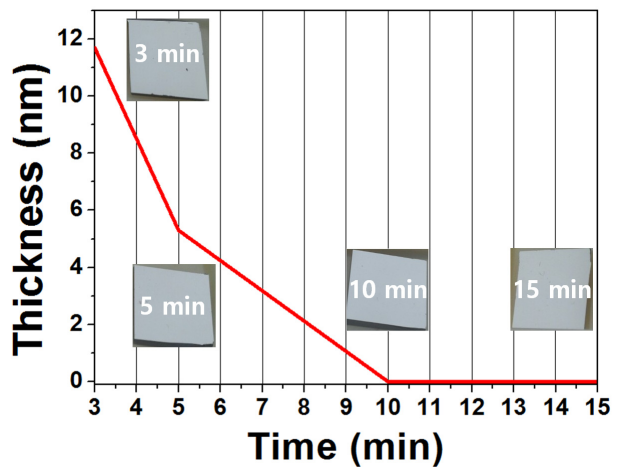


Figure 7. Time dependent thickness change of unexposed photoresist at full stripping conditions. (160 bar, 40 °C, 75 wt% n-BA, scCO₂ rinse 10 min).

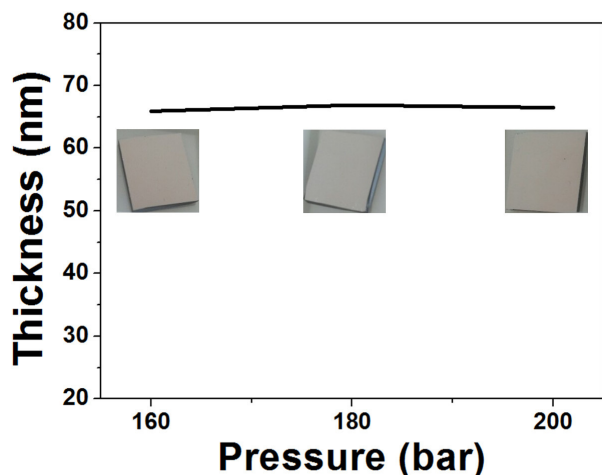


Figure 8. Thickness change of exposed photoresist at unexposed photoresist full-stripping conditions. (40 °C, 75 wt% nBA, reaction time 10 min, scCO₂, rinse 10 min).

다. 반응 초반에 급격하게 미노광 포토레지스트가 제거되어 3분의 제거 반응시간 이후 약 11.8 nm의 잔여 포토레지스트 두께가 측정되었다. 10 분의 제거 반응시간 이후 미노광 포토레지스트가 완전히 제거되어 잔여 두께가 측정되지 않음을 확인할 수 있었다. 전반적으로 실리콘 웨이퍼의 표면 또한 매우 깨끗하였고, 균일하게 미노광 포토레지스트가 제거된 것을 확인할 수 있었다. 160 bar 보다 더 높은 압력 조건에서 진행된 실험 또한 제거 반응시간 10분 이후 잔여 포토레지스트의 두께가 측정되지 않았다.

초임계 이산화탄소/n-BA 공용매의 노광 여부의 선택성을 확인하기 위하여 미노광 포토레지스트가 완전히 제거되는 조건에서 노광 포토레지스트의 두께 변화를 관찰하였다. Figure 8 에는 각각의 조건별 노광 포토레지스트의 두께 변화 그래프와 샘플의 사진이 나와 있다. 160, 180, 200 bar 압력조건에서 노광 포토레지스트 두께는 각각 65.9, 66.9, 66.5 nm로 측정되었다. 네가티브 포토레지스트는 노광 이후 가교 결합을 형성하기 때문에, 초임계 이산화탄소의 침투가 어려워지고, 화학적 안정성이 향상된다. 따라서 미노광 포토레지스트의 완전 제거 조건에서도 노광 포토레지스트는 매우 안정적으로 존재하였다. 이와 같은 결과는 네가티브 포토레지스트를 사용한 패터닝 공정에서 초임계 이산화탄소/n-BA 공용매 시스템이 매우 높은 선택성을 제공함을 나타낸다.

4. 결론

본 연구에서는 초임계 이산화탄소/n-BA 공용매 시스템을 이용하여 네가티브 포토레지스트를 제거하는 실험을 진행하였다. n-BA는 60 °C 이하의 온도에서 초임계 이산화탄소와 매우 잘 섞임을 확인할 수 있었고, 상대적으로 낮은 밀도의 초임계 조건인 100 bar, 80 °C에서는 50 wt% n-BA 농도 조건에서도 상분리가 발생함을 확인할 수 있었다. 미노광 포토레지스트 경우, 160 bar, 40 °C, 반응 시간 10분, nBA 농도 75 wt%

이상의 조건에서 완전히 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 노광 포토레지스트의 경우 초임계 이산화탄소와 n-BA에 매우 높은 안정성을 나타내었다. 또한, 초임계 이산화탄소/n-BA 공용매 시스템은 초임계 이산화탄소만을 사용하였을 때 발생하는 노광 포토레지스트 필름의 팽윤을 방지할 수 있음을 확인할 수 있었다. 노광된 포토레지스트와 미노광 포토레지스트 사이의 높은 선택성을 나타낼 뿐만 아니라 추가적인 초임계 린스를 통하여 잔여 n-BA를 효과적으로 제거할 수 있다. 본 연구의 결과로 현재 반도체의 세정 및 건조 용도로만 사용되는 초임계 기술이 초미세 반도체 패터닝 공정에서도 적용될 수 있음을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라 기존의 습식공정을 대체하여 용매의 사용을 줄이고, 재활용 가능한 이산화탄소의 장점을 통하여 반도체 공정에서 발생하는 환경오염 물질의 사용 및 배출을 감소시켜 친환경적인 반도체 공정을 구축할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- O'Shea, K. E., Kirmse, K. M., Fox, M. A., and Johnston, K. P., "Polar and Hydrogen-Bonding Interactions in Supercritical Fluids. Effects on the Tautomeric Equilibrium of 4-(phenylazo)-1-naphthol," *J. Phys. Chem.*, **95**, 7863-7867 (1991).
- Campbell, M. L., Apodaca, D. L., Yates, M. Z., McCleskey, T. M., and Birnbaum, E. R., "Metal Extraction from Heterogeneous Surfaces Using Carbon Dioxide Microemulsions," *Langmuir*, **17**, 5458-5463 (2001).
- Carbonell, R. G., DeSimone, J. M., and Novick, B. J., "Method for Meniscus Coating with Liquid Carbon Dioxide," U. S. Patent 6,083,565 (2000).
- Cooper, A. I., Wood, C. D., and Holmes, A. B., "Synthesis of Well-Defined Macroporous Polymer Monoliths by Sol-Gel Polymerization in Supercritical CO₂," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4741-4744 (2000).
- Hwang, H. S., Yuvaraj, H., Kim, W. K., Lee, W. K., Gal, Y. S., and Lim, K. T., "Dispersion Polymerization of MMA in Supercritical CO₂ Stabilized by Random Copolymers of 1H, 1H-Perfluorooctyl Methacrylate and 2-(Dimethylaminoethyl Methacrylate)," *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.*, **46**, 1365-1375 (2007).
- Ganapathy, H. S., Park, S. Y., Lee, W. K., Park, J. M., and Lim, K. T., "Polymeric Nanoparticles from Macroscopic Crystalline Monomers by Facile Solid-State Polymerization in Supercritical CO₂," *J. Supercrit. Fluids*, **51**, 264-269 (2009).
- Shah, P. S., Holmes, J. D., Doty, R. C., Johnston, K. P., and Korgel, B. A., "Steric Stabilization of Nanocrystals in Supercritical CO₂ Using Fluorinated Ligands," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4245-4246 (2000).
- Shah, P. S., Husain, S., Johnston, K. P., and Korgel, B. A., "Nanocrystal Arrested Precipitation in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9433-9440 (2001).

9. Motiei, M., Hacoheh, Y. R., Moreno, J. C., and Gedanken, A., "Preparing Carbon Nanotubes and Nested Fullerenes from Supercritical CO₂ by a Chemical Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8624-8625 (2001).
10. Sun, Y. P., Atorngitjawat, P., and Meziani, M. J., "Preparation of Silver Nanoparticles via Rapid Expansion of Water in Carbon Dioxide Microemulsion into Reductant Solution," *Langmuir*, **17**, 5707-5710 (2001).
11. DeSimone, J. M., Romack, T. J., Betts, D. E., and McClain, J. B., "Cleaning Process Using Carbon Dioxide as a Solvent and Employing Molecularly Engineered Surfactants," U. S. Patent 5,866,005 (1999).
12. Khanpour, R., Kouhsar, M. R. S., and Esmailzadeh, F., "Removal of Contaminants from Polluted Drilling Mud using Supercritical Carbon Dioxide Extraction," *J. Supercrit. Fluids*, **88**, 1-7 (2014).
13. Jones, C. A., Zweber, A., Deyoung, J. P., McClain, J. B., Carbonell, R., and DeSimone, J. M., "Applications of "Dry" Processing in the Microelectronics Industry Using Carbon Dioxide," *Crit. Rev. Solid. State*, **29**, 97-109 (2004).
14. Weibel, G. L., and Ober, C. K., "An Overview of Supercritical CO₂ Applications in Microelectronics Processing," *Microelectronic Eng.*, **65**, 145-152 (2003).
15. Kim, D. H., Lim, E. S., and Lim, K. T., "Efficient Stripping of High-Dose Ion-Implanted Photoresist in Supercritical Carbon Dioxide," *Clean Technol.*, **17**, 300-305 (2011).
16. Lee, M. Y., Do, K. M., Ganapathy, H. S., Lo, Y. S., Kim, J. J., Choi, S. J., and Lim, K. T., "Surfactant-Aided Supercritical Carbon Dioxide Drying for Photoresists to Prevent Pattern Collapse," *J. Supercrit. Fluids*, **42**, 150-156 (2007).
17. Hwang, H. S., Bae, J. H., Jung, J. M., and Lim, K. T., "The Sacrificial Oxide Etching of Poly-Si Cantilevers Having High Aspect Ratios using Supercritical CO₂," *Microelectronic Eng.*, **87**, 1696-1700 (2010).
18. Heyns, M., Mertens, P., Ruzyllo, J., and Leeman, M., "Advanced Wet and Dry Cleaning Coming Together for Next Generation," *Solid State Technol.*, **42**, 37 (1999).
19. Abe, H., Iwamoto, H., Toshima, T., Iino, T., and Gale, G. W., "Novel Photoresist Stripping Technology using Ozone/Vaporized Water Mixture," *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, **16**, 401-408 (2003).
20. Clark, P. G., and Christenson, K. K., "Non-Damaging Chemical Photoresist Strip Process for Copper/Low-k Interconnects," *Adv. Semicond. Manuf. Conf.*, (2005).
21. Metselaar, J. W., Kuznetsov, V. I., and Zhidkov, A. G., "Photoresist Stripping in Afterglow of Ar-O₂ Microwave Plasma," *J. Appl. Phys.*, **75**, 4910 (1994).
22. Choi, K., Ghosh, S., Lim, J., and Lee, C. M., "Removal Efficiency of Organic Contaminants on Si Wafer by Dry Cleaning using UV/O₃ and ECR Plasma," *Appl. Surf. Sci.*, **206**, 355-364 (2003).
23. Maex, K., Baklanov, M. R., Shamiryan, D., Iacopi, F., Brongersma, S. H., and Yanovitskaya, Z. S., "Low Dielectric Constant Materials for Microelectronics," *J. Appl. Phys.*, **93**, 8793-8841 (2003).
24. Felix, N. M., Tsuchiya, K., and Ober, C. K., "High-Resolution Patterning of Molecular Glasses Using Supercritical Carbon Dioxide," *Adv. Mater.*, **18**, 442-446 (2006).
25. Pham, V. Q., Ferris, R. J., Hamad, A., and Ober, C. K., "Positive-Tone Photoresist Process for Supercritical Carbon Dioxide Development," *Chem. Mater.*, **15**, 4893-4895 (2003).
26. Hwang, H. S., Zakhidov, A. A., Lee, J. K., Andre, X., DeFranco, J. A., Fong, H. H., Holmes, A. B., Malliaras, G. G., and Ober, C. K., "Dry Photolithographic Patterning Process for Organic Electronic Devices Using Supercritical Carbon Dioxide as a Solvent," *J. Mater. Chem.*, **18**, 3087-3090 (2008).
27. Christopher, F. K., and McHugh, M. A., "Phase Behavior of Polymers in Supercritical Fluid Solvents," *Chem. Rev.*, **99**, 565-602 (1999).
28. Ghaziaskar, H. S., and Nikravesh, M., "Solubility of Hexanoic Acid and Butyl Acetate in Supercritical Carbon Dioxide," *Fluid Phase Equilibria*, **206**, 215-221 (2003).