

웨이퍼 표면의 Si₃N₄ 파티클 제거를 위한 초임계 이산화탄소 세정

김용훈¹, 최해원², 강기문², 안톤카라킨², 임권택^{1,*}

¹부경대학교 융합디스플레이공학과
부산광역시 남구 용소로 45 부경대학교 대연캠퍼스 가온관 902호
²세메스 연구소
경기 화성시 효행로 1339

(2018년 5월 18일 접수; 2018년 6월 22일 수정본 접수; 2018년 6월 25일 채택)

The Removal of Si₃N₄ Particles from the Wafer Surface Using Supercritical Carbon Dioxide Cleaning

Yong Hun Kim¹, Hae Won Choi², Ki Moon Kang², Anton Karakin², and Kwon Teak Lim^{1,*}

¹Department of Image Science & Engineering, Pukyong National University
Daeyeon-dong, Nam-gu, Busan, Korea
²SEMES Co., Ltd.

1339, Hyohaeng-ro, Hwaseong-si, Gyeonggi, Republic of Korea

(Received for review May 18, 2018; Revision received June 22, 2018; Accepted June 25, 2018)

요 약

본 연구에서는 초임계 이산화탄소와 공용매 첨가물을 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면의 Si₃N₄ 파티클을 제거하는 기술을 조사하였다. 우선, 몇 가지 계면활성제와 첨가제에 관한 초임계 이산화탄소 용해도 및 파티클 분산성 평가를 통하여 초임계 공정에 대한 적합성을 확인하였다. 다양한 변수를 조정하여 파티클 세정 실험을 진행하여 최적의 제거 조건을 확립하였다. 실험에 사용된 계면활성제는 파티클 제거 효과가 떨어졌으며, 실험 후 이차 오염물이 형성됨을 확인하였다. 반면 trimethyl phosphate는 IPA 공용매와 미량의 HF와 혼합된 세정 첨가제로서 초임계 이산화탄소에 5 wt%로 포함된 유체로 온도 50 °C, 압력 2000 psi에서 15 mL min⁻¹의 유속으로 4분 간 세정한 결과, 85%의 파티클 제거 효율을 나타내었다.

주제어 : 초임계 이산화탄소, 파티클 제거, 건식 세정

Abstract : In this study, the removal of Si₃N₄ particles from the surface of a silicon wafer was investigated by using supercritical carbon dioxide, the IPA co-solvent and cleaning additive chemicals. First, the solubility of several surfactants and binders in supercritical carbon dioxide solubility and particle dispersibility in the binders were evaluated in order to confirm their suitability for the supercritical cleaning process. Particle removal experiments were carried out with adjusting various process parameters and reaction conditions. The surfactants used in the experiment showed little particle removal effect, producing secondary contamination on the surface of wafers. On the other hand, 5 wt% (with respect to scCO₂) of the cleaning additive mixture of trimethyl phosphate, IPA, and trace HF resulted in 85% of particle removal efficiency after scCO₂ flowing for 4 minutes at 50 °C, 2000 psi, and the flow rate of 15 mL min⁻¹.

Keywords : Supercritical carbon dioxide, Particle remove, Dry cleaning

1. 서 론

이산화탄소가 초임계 상태가 되면 높은 확산계수와 낮은

표면장력을 가지며, 열 이동이 빠르기 때문에 시료 침투력이 좋고 평형에 빨리 접근할 수 있는 특징을 가진다. 또한 액체 이산화탄소와 비슷한 밀도를 가지므로 기체상보다 우수한 용

* 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/kset.2018.24.3.157 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.

해력(solvent power)을 가진다. 이러한 장점 때문에 반도체 세정[1], 추출[2], 화학 및 증합반응[3-5] 등의 공정에서 기존 용매가 가지는 기술적 어려움을 해결 할 수 있는 새로운 기술로 주목받고 있다. 초임계 이산화탄소(scCO₂)는 무독성, 불연성이며 친환경적으로 차세대 대체 용매로 간주된다. 또한 상온에 가까운 임계온도(31.1 °C)와 상대적으로 낮은 임계압력(73.8 bar)에서 초임계 상태에 도달할 수 있다[6]. 그리고 낮은 유전상수와 점도를 가지며, 높은 압축성으로 인하여 압력 변화에 따라 용해도 계수를 변화시키기 용이하므로 감압에 의해 용질을 쉽게 분리할 수 있다. 최근 초임계 이산화탄소는 추출 분야뿐만 아니라, 비 용매 코팅 생체분자 반응 및 분리 등에도 활발히 연구되고 있다. 특히, 높은 밀도, 점도, 높은 침투력, 낮은 표면장력 등의 장점으로 미세전자 소자의 건조, 현상, 침적, 제거 등의 리소그래피공정에 높은 적합성을 가지고 있다[7-10]. 리소그래피공정을 통한 반도체소자의 제조 과정 중에는 먼지(particle), 유기오염물, 금속불순물 등의 다양한 이물질이 발생하게 된다. 이러한 이물질들은 기판에 결함(defect)을 일으켜 반도체 소자의 성능 및 수율에 직접적인 영향을 미치는 요인으로 작용한다. 따라서 반도체소자의 제조 공정에는 이러한 이물질을 제거하기 위한 세정공정이 필수적으로 수반된다[11-13]. 세정공정은 케미컬로 기판 상의 이물질을 제거하는 케미컬공정, 케미컬을 순수로 세척하는 세척공정, 기판을 건조시키는 건조공정을 거쳐 수행된다. 일반적인 건조공정은 기판 상의 순수를 비교적 표면장력이 작은 이소프로필알코올(isopropyl alcohol, IPA) 등의 유기용제로 치환한 뒤 이를 증발시키는 방식으로 이루어져 왔다[14-16]. 그리고 건조 과정에서 유기용제를 이용하더라도 선폭 30 nm 이하의 미세한 회로패턴을 가지는 반도체 소자에 대해서는 여전히 도괴현상(pattern collapse)이 유발된다[17]. 따라서 본 논문에서는 초임계 이산화탄소와 공용매인 IPA 및 기타 첨가제를 이용하여 반도체 제조 과정 중 발생하는 파티클을 효과적으로 제거하는 연구를 진행하였다. 초임계 이산화탄소에 IPA 및 기타 첨가제의 조성, 유속, In/Outlet

위치 등의 변수를 조절하여 파티클 제거 조건을 확립하였으며, 실험을 위해 임의로 오염시료를 제작하여 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용된 식각용 시약으로 HF 수용액은 HF/water (1:1, 덕산)를 구입하였으며, 공용매 및 첨가제로 IPA(동우화인켐), Tergitol (ALDRICH), TMN-6 (ALDRICH), Trimethyl phosphate (ALDRICH)를 구입하여 적정 비율로 배합하여 사용하였다. 이들 약품 모두 시약급으로 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, 실험에 사용된 증류수는 3차 증류수를 사용하였다. 순도 99.99%의 이산화탄소(임장가스)를 구입하여 사용하였으며, 오염시료의 오염원으로 Silicon nitride (Si₃N₄, 50 nm, ALDRICH)를 구입하여 사용하였고, wafer는 나노종합랩 센터의 장비로 제작된 silicon재질의 bare wafer를 사용하였다.

2.2. 오염시료 제작

본 연구에서 사용된 오염시료는 Silicon nitride 입자를 IPA에 분산시켜 스핀코터를 이용하여 20초 동안 1×1 cm의 Si wafer에 코팅시켜 제작하였다. 제작된 오염시료는 광학현미경(optical microscope)과 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 통하여 관찰하였으며 파티클 제거 효율(particle remove efficiency, PRE)을 산출하였다.

공용매의 종류, 파티클 양 및 코팅 시 회전속도를 다르게 하여 오염시료를 제작하였으며 조건은 Table 1에 기술하였다. 2번을 제외한 시료는 bare wafer에 스핀코팅을 하였고, 2번은 HF로 전처리한 bare wafer에 스핀코팅을 하였다. 그 결과, silicon nitride의 함유량이 높을수록 스핀코터 회전수가 낮을수록 표면 입자의 밀집도가 올라간 모습을 확인할 수 있었으며, HF 전처리의 유무는 뚜렷한 차이점을 볼 수 없었다.

오염시료는 반도체 공정 시 발생하는 미량의 입자를 제거

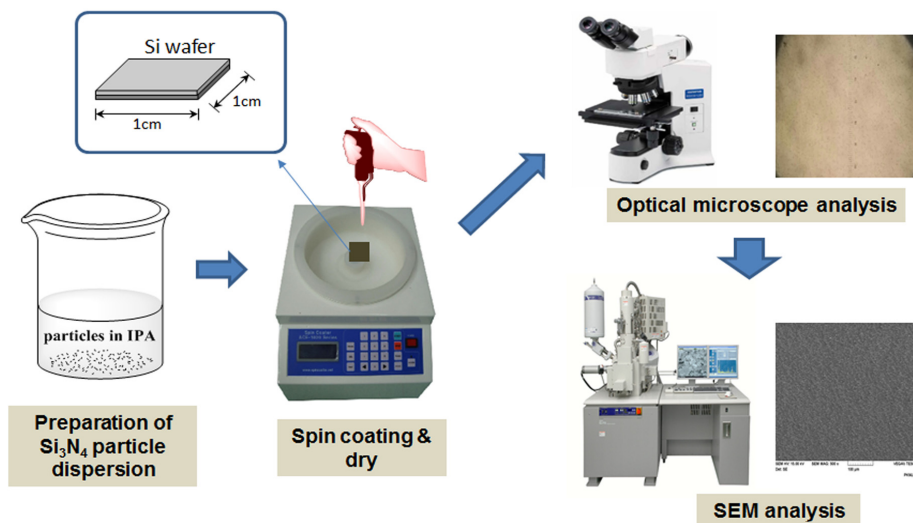
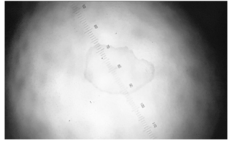
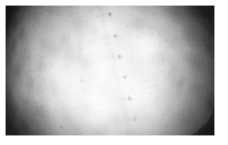
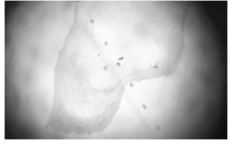
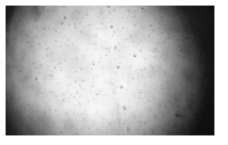
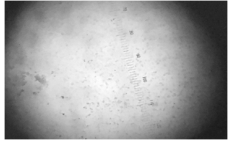
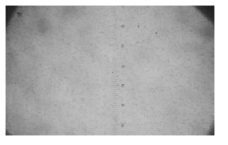
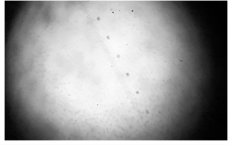

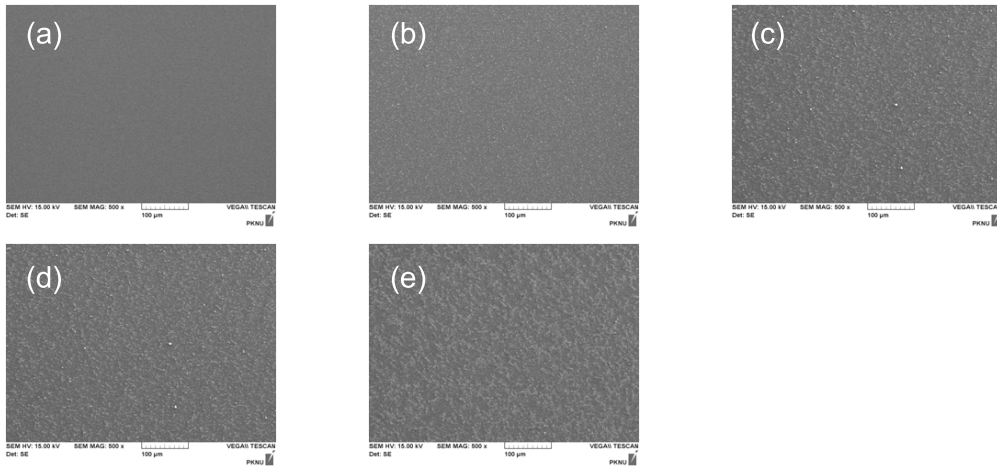


Figure 1. Procedures for producing and analyzing contaminated wafer samples.

Table 1. The preparation conditions for contaminated samples

No.	Solvent	wt%	RPM	Image	No.	Solvent	wt%	RPM	Image
1	DIW	0.1	1000		5	IPA	0.1	3000	
2	IPA	0.1	1000		6	IPA	0.2	2000	
3	IPA	0.1	1000		7	IPA	0.3	2000	
4	IPA	0.1	2000		8	IPA	0.5	2000	

**Figure 2.** SEM image of the contaminated wafer; (a) bare wafer, (b) Si₃N₄ 0.1 wt%, (c) Si₃N₄ 0.2 wt%, (d) Si₃N₄ 0.3 wt%, and (e) Si₃N₄ 0.5 wt%.

함에 목적을 두고 있어 입자 층이 두꺼워져도 안되며, 실험 후 즉각적인 데이터 도출을 위해 optical microscope로 육안 관측되어야 한다. 따라서 Table 1(1)에 나와 있듯이 물에 분산시켜 제작한 오염시료는 균일성의 문제점이 나타나 부적합하였으며, 본 실험에 사용되는 오염시료는 IPA에 Si₃N₄를 0.2 wt% 분산시켜 2000RPM의 속도로 스펀코팅하여 제작한 오염시료를 사용하였다(Figure 2).

2.3. 초임계 이산화탄소를 이용한 웨이퍼 세정

초임계 세정용 장치는 고압과 HF에 견딜 수 있도록 내부 식성 재질인 Hastelloy로 특수 제작된 15 mL의 반응기를 사용하였다[18]. 반응기 내부에 테프론 코팅된 마그네틱 바를 넣어 초임계이산화탄소와 시약이 잘 혼합되도록 하였다. 반응

온도는 항온수조를 이용하여 50 °C로 균일하게 유지하였다. 실험 수행 시, 오염시료를 세정액이 들어있는 비커에 넣어 전처리시킨 후 반응기 내부에 자체 제작된 샘플 홀더에 배치시켰다. 마이크로 피펫을 이용하여 정량의 세정액을 넣고 반응기를 차폐시킨 후, ISCO 무맥동 실린지 펌프로 이산화탄소를 주입하였다. 이때 3 mL min⁻¹의 유속으로 이산화탄소를 주입하였으며, 주입되는 동안 반응기 내부의 마그네틱 바를 이용하여 이산화탄소와 약액이 잘 혼합되도록 하였다. 반응이 완료되면 반응기 내부의 이산화탄소와 세정액의 배출과 동시에 감압으로 약액의 잔류를 방지하고자 고정 유속으로 수 분 간 내부에 흘러주어 초임계 상태를 유지하면서 잔류 약액을 배출되게 하였다. 또한 NaOH 수용액이 담겨있는 트랩을 사용하여 배출되는 소량의 HF를 제거시켰다(Figure 3).

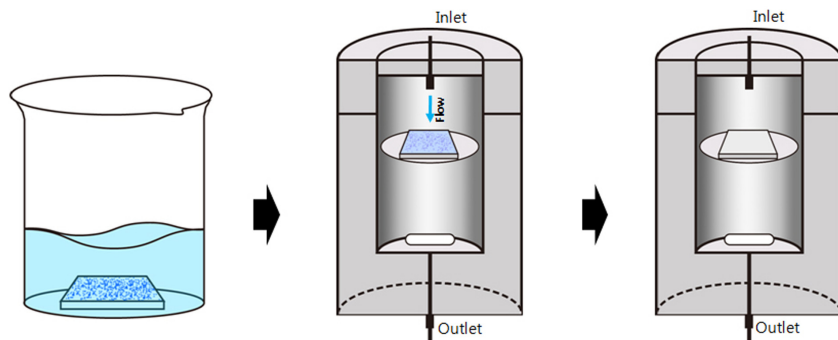


Figure 3. Supercritical cleaning process.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공정 조건 확립

웨이퍼에 물리적 결합으로 붙어있는 파티클을 제거하기 위해서는 그 결합력보다 강한 물리적인 힘을 제공해야 한다. 하지만 실제로 수 nm의 미세 패턴 혹은 구조물을 가지고 있는 웨이퍼에 강한 물리적인 힘은 건립된 패턴 및 구조물의 붕괴를 야기하므로[19,20], 실험을 통해 최소한의 물리적인 힘의 기준을 모색하였다. 이산화탄소의 주입속도 및 Inlet과의 거리에 따른 반응기의 In/Outlet의 위치에 따라 내부의 유체 흐름에 변화를 준다. 따라서 In/Outlet의 위치에 따른 파티클 제거 효과를 관찰하였으며, 약액을 첨가하지 않은 순수 이산화탄소를 사용하였다. 실험에 사용된 반응기의 모습은 Figure 4에 도시되어 있다. 초임계 이산화탄소 온도 60 °C, 압력 2000 psi의 조건으로 유속을 변화시켜 6분 간 세정하였다.

수평 flow 타입 반응기에서 10 mL min⁻¹의 유속으로 실험한 웨이퍼의 표면에서 뚜렷한 CO₂ flow 모양이 관찰되었다.

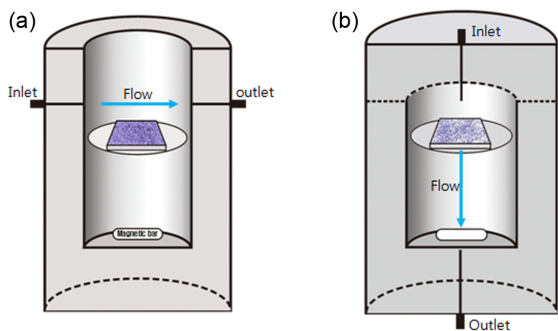


Figure 4. 2-Types of chamber structures with different scCO₂ flowing; (a) horizontal flowing type and (b) vertical flowing type.

반면 수직 flow 타입의 반응기에서는 외관상 차이점을 관찰하지 못하여 좀 더 빠른 유속으로 실험을 진행하였다(Table 2). 웨이퍼 표면을 관찰한 결과 15 mL min⁻¹의 유속에서 부분적 제거가 나타났으며, 유속이 증가함에 따라 웨이퍼 표면의 파티클 제거범위가 넓어짐을 확인하였다. 실리콘 웨이퍼 표면의 파티클에 대한 효율적인 제거를 위하여 scCO₂ 유속에 의한 물리적 힘의 도움이 필요하나, 강한 힘은 반도체 패턴 및 구조물의 붕괴를 초래하기 때문에 수직타입의 반응기로 최대 15 mL min⁻¹의 조건 하에서 실험을 진행하였다(Figure 5).

Table 2. Observation of wafer surface after cleaning with different flow rate and In/Outlet position

Flow rate (mL min ⁻¹)	Optical microscope image	
	horizontal flow type	vertical flow type
5		
7		
10		

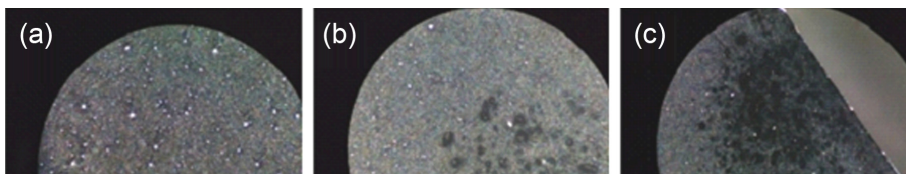


Figure 5. Optical microscope image of the cleaned wafer. (a) 10 mL min⁻¹, (b) 15 mL min⁻¹, (c) 20 mL min⁻¹.

3.2. 계면활성제에 따른 파티클 제거

계면활성제는 오염 입자 표면에 흡착하여 입자 간 공간을 유지하고 분산을 안정화시켜 초임계 유체 flow에 의한 제거를 돕고, 입자 간 응집 및 웨이퍼 표면에 대한 재 흡착을 방지하는 기능을 한다. 초임계 이산화탄소에 사용되는 계면활성제는 계면활성제의 기능을 가짐과 동시에 초임계 이산화탄소에 용해되어야 한다. 일반적으로 사용되는 다양한 계면활성제들 중에 초임계 이산화탄소에 어느 정도 용해도를 가지는 비이온 계면활성제의 종류인 Tergitol 15-S-7과 TMN-6를 사용하여 파티클 제거 효과를 조사하였다. 이산화탄소에 대하여 5 wt%의 혼합용액을 반응기에 주입하고, 60 °C 온도와 2000 psi의 압력조건에서 15 mL min⁻¹의 유속으로 6분 간 초임계 이산화탄소를 흘려주며 세정하였다. 계면활성제의 종류와 조성 및 실험 후 광학현미경으로 관측된 사진을 Table 3에 도시하였다. 실험 후 Tergitol 및 TMN-6를 사용한 오염 샘플 모두 표면의 변화가 거의 없었다. 특히 Tergitol은 세정 공정 후에 웨이퍼 표면에 희미한 막질을 형성하였으며, 광학현미경 관측 시 오염시료의 표면양상도 바뀌었다. 이것은, 비록 계면활성제가 파티클의 제거를 어느 정도 돕는다 하더라도 계면활성제 자체가 이산화탄소에 대한 높은 용해도를 가지지 못하기 때문에 세정 후에 잔류할 수 있는 가능성이 있고, 계면활성제의 순도 또한 크게 높지 않아 불순물 등이 2차 오염원으로 작용할 수 있는 것으로 생각된다.

3.3. 바인더에 따른 파티클 제거

바인더는 파티클의 표면에 존재하는 hydroxy 또는 amine group과 상호작용하여 오염 입자를 흡착할 수 있어야 하며, 초임계 이산화탄소 세정액에 사용되기 위해 이산화탄소와 공용매에 높은 용해도를 가져야한다. 바인더의 역할이 가능할 것으로 예측된 phosphorus를 함유하는 카르보닐 에테르 화합물의 사용하여 분산 성능 및 초임계 이산화탄소 용해도를 평가하였다. Si₃N₄ 파티클과 바인더 간의 상호작용 유무를 알아보기 위해 분산성능 평가를 하였으며, 분산성능 평가는 여러 종류의 phosphate 혹은 공용매와 섞은 혼합용매에서 Si₃N₄ 파티클을 분산시켜 24시간 동안 관찰하였으며, 고체 약품의 경우에는 공용매인 IPA에 용해시킨 뒤 실험을 진행하였다(Table 4). Table 4를 살펴보면, tritoyl phosphate, tris(2-butoxyethyl) phosphate, trimethyl phosphate 등이 우수한 Si₃N₄ 파티클 분산성능을 보였으며, 이것은 phosphate 구조와 파티클과의 chelation 혹은 수소결합에 의한 영향으로 판단된다. 이어서 초임계 이산화탄소에 대한 적합성을 알아보기 위해 가변 용해도 측정기를 이용하여 용해도 평가를 하였으며 결과를 Table 5에 정리하였다.

Tris(2-butoxyethyl) phosphate와 trimethyl phosphate가 초임계 이산화탄소에 대해 어느 정도 용해도를 가짐을 알 수 있다. 반면 tritoyl phosphate는 낮은 용해도를 가지며 또한 높은 점도를 나타내었기 때문에 초임계 실험에서는 제외하였다. 따

Table 3. Surfactant effect on the particle removal in scCO₂ at various conditions

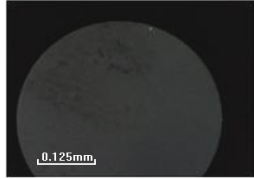
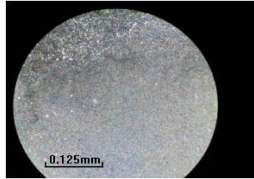
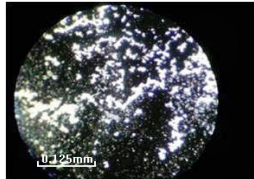
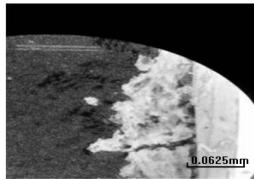
No.	wt ratio				Optical microscope image
	HF/water (1:1)	IPA	Tergitol	TMN-6	
1	1	50	-	-	
2	1	50	-	10	
3	-	-	-	1	
4	1	1	0.05	-	

Table 4. Dispersibility of Si₃N₄ in various phosphorus compounds

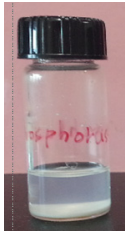
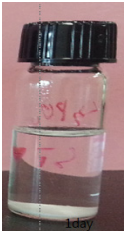
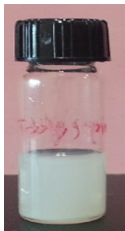

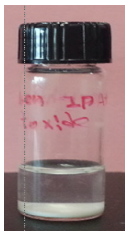


No.	Co-solvent	Binder (2 g)	Si ₃ N ₄ Particle (g)	Picture	No.	Co-solvent	Binder (2 g)	Si ₃ N ₄ Particle (g)	Picture
1	-	Phosphorus oxychloride	0.005		5	IPA	Potassium phosphate tribasic	0.005	
2	-	Tritolyl phosphate	0.005		6	-	Tris (2-butoxyethyl) phosphate	0.005	
3	IPA	Phosphorus pentoxide	0.005		7	-	Trimethyl phosphate	0.005	
4	IPA	Sodium phosphate	0.005				-		

Table 5. Solubility test of phosphates in scCO₂

	Tritolyl phosphate	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	Trimethyl phosphate
Solubility	60 °C, 1700 psi, 0.09 wt%	60 °C, 1770 psi, 3 wt%	60 °C, 2000 psi, > 5 wt%

라서 앞서 언급한 2종의 phosphate 약품을 사용하여 초임계 이산화탄소 파티클 제거실험을 진행하였다.

초임계 이산화탄소 대비 5 wt%의 바인더 혼합용액을 반응기에 주입하고, 60 °C 온도와 2000 psi의 압력조건에서 5 mL min⁻¹의 유속으로 6분 간 초임계 이산화탄소를 흘려주며 세정하였다.

Table 6에 요약된 세정 결과를 살펴보면, tris(2-butoxyethyl) phosphate의 경우에 파티클이 계속 유지됨을 확인할 수 있다. 또한 SEM을 이용하여 실험 후 웨이퍼 표면을 확대 관찰한 결과 다른 모양의 표면을 형성하는 모습을 볼 수 있었다. 이는 2차 오염원이 될 가능성이 있다고 간주되어 세정공정에 부

적합하다고 판단하였다. 반면 trimethyl phosphate는 실험 후 base line과 비슷한 표면양상을 가지고 있으며 부분적으로 파티클이 제거됨을 관찰할 수 있다. 또한 미량의 HF를 함유한 혼합용액에 의한 오염으로 표면의 제거 효율이 매우 우수함을 확인할 수 있다.

나아가서 trimethylphosphate를 바인더로 사용하고 HF의 첨가량에 따른 파티클 제거효과를 조사하였다. 실험은 이전 실험과 동일조건으로 진행하였으며, HF양을 다르게 하는 약액을 제조하여 첨가하였다. 그 결과를 요약 정리한 Table 7을 보면 약액 내 HF양과 제거효율(PRE)이 비례함을 알 수 있다. 이것은 보다 많은 HF 식각종이 웨이퍼 표면 및 파티클과 웨이퍼 사이를 식각하여 파티클 제거율을 높힌 것으로 판단된다.

반도체 세정공정은 식각공정과 다르기 때문에 막질의 손실(loss)은 불량률로 이어지게 된다. 막질의 손실을 검증하기 위해 분광일립소메트리를 이용하여 반응 전/후 시료 표면의 두께를 측정된 결과 0.6 nm의 두께손실을 확인할 수 있었다. 첨가되는 HF는 웨이퍼와 파티클 사이를 식각시켜 파티클 제거에 도움을 주지만, 세정공정에서 과도한 하부 막질의 손실

Table 6. Particle removal results with tris(2-butoxyethyl) phosphate and trimethylphosphate

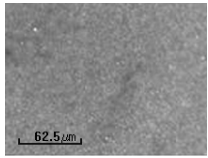
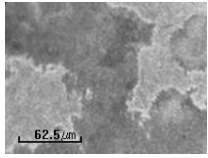
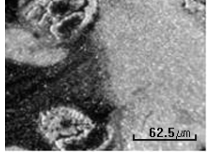
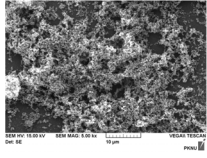
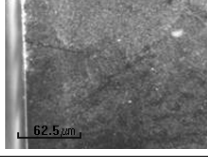
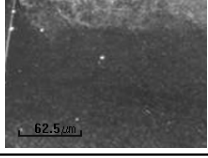
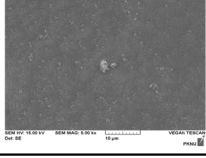
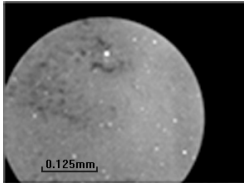
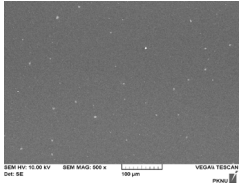
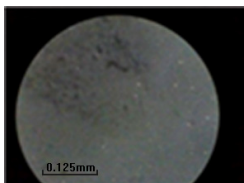
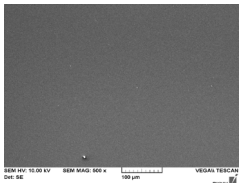
No.	wt ratio				Optical microscope image	SEM image
	HF/water (1:1)	IPA	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	Trimethyl phosphate		
base line	-	-	-	-		-
1	-	1	1	-		-
2	1	20	10.5	-		
3	-	1	-	1		-
4	1	20	-	10.5		

Table 7. Particle removal results with different HF/trimethyl phosphate ratios

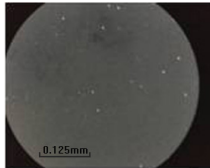
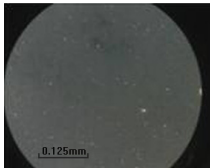
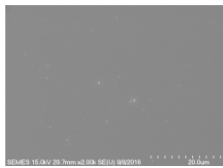
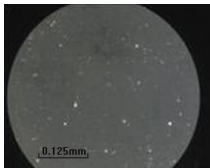
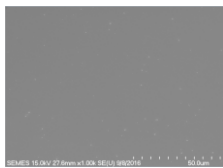
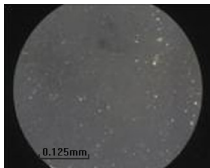
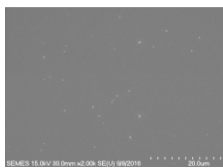
No.	wt ratio		Optical microscope image	SEM image	PRE (%)	Loss thickness (nm)
	HF/water	Trimethyl phosphate				
1	1	25			50	-
2	1	10			90	0.6

은 불량률을 초래하기 때문에 최소량을 사용해야 할 것으로 생각된다.

따라서 HF 농도를 낮게 유지하여 HF/water와 IPA/trimethyl-phosphate의 비를 1:200으로 고정시킨 뒤, IPA/trimethylphosphate의 조성비를 다르게 한 혼합용액을 제조하였으며 이것을 세

정 첨가물로 사용하여 실험을 진행하였다. 초임계 이산화탄소 대비 5 wt%의 세정첨가물 혼합용액을 반응기에 주입하고, 50 °C 온도와 2000 psi의 압력조건에서 15 mL min⁻¹의 초임계 이산화탄소 유속으로 4분간 흘려주며 세정하였다. 혼합용액 내에 IPA와 trimethylphosphate가 1:1의 비를 가지는 혼합용액

Table 8. Particle removal results with different IPA/trimethylphosphate ratios

No.	wt ratio		Optical microscope image	SEM image	PRE (%)
	IPA	Trimethyl phosphate			
1	20	1		-	75
2	10	1			78
3	5	1			80
4	1	1			85

을 사용한 오염시료에서 85%의 PRE를 확인하였으며, 혼합용액 내 trimethylphosphate의 비가 증가함에 따라 제거되는 파티클의 효율도 증가하였다(Table 8). 이상의 결과로서, 실리콘 웨이퍼 표면에 존재하는 Si₃N₄ 파티클의 효율적인 제거를 위해서는 어느 정도 속도(15 mL min⁻¹)의 초임계 이산화탄소 유속이 필요하며, trimethylphosphate와 같이 파티클에 효과적으로 흡착할 수 있는 바인더 물질과 공용매 그리고 미량의 식각용 HF 약품이 필요함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용하여 반도체 제작 시 발생하는 Si₃N₄ 파티클을 제거할 수 있는 세정시스템을 조사하였다. Si₃N₄ 파티클 제거를 위한 공정조건 및 IPA공용매와 세정액에 첨가되는 계면활성제, 바인더에 따른 웨이퍼 표면의 Si₃N₄ 파티클을 제거하는 실험을 진행하였다. In/Outlet의 위치가 수직으로 배치되어 있는 반응기가 수평으로 배치되어 있는 반응기보다 웨이퍼 표면에 균일한 힘으로 이산화탄소가 작용함을 확인할 수 있었다. 그리고 웨이퍼 표면으로부터 파티클 탈착에 있어 물리적인 힘을 제공하기 위하여 15 mL min⁻¹ 정도의 초임계 이산화탄소 유속이 필요하였다. 이산화탄소 유체 내에서 입자에 대한 흡착 및 분산성을 높이는 목적으로 사용된 계면활성제 Tergitol 15-S-7과 TMN-6는 파티클 제거 성능이 거의 나타나지 않았으며 반응 후 웨이퍼 표면의 2차 오염원을 제공함에 따라 세정액의 첨가제로 부적합함을

확인하였다. 바인더의 역할로서 tris(2-butoxyethyl)phosphate, trimethylphosphate가 우수한 분산성 및 용해도를 가졌으나, tris(2-butoxyethyl)phosphate는 웨이퍼 표면에 2차오염원을 야기시키는 단점을 나타내었다. 반면, trimethylphosphate는 60 °C 온도와 2000 psi압력의 초임계 조건에서 5 wt% 이상의 용해도를 나타내었으며, HF/water, IPA, trimethylphosphate를 1:100:100의 중량비로 제조한 세정액 5 wt%를 사용하고 50 °C 온도와 2000 psi의 압력 조건에 15 mL min⁻¹의 유속으로 4분 간 초임계 이산화탄소로 흘러 주는 최적의 세정 조건에서 85%의 PRE를 확인할 수 있었다. 그리고, 세정공정 후 웨이퍼 표면에 2차 오염 잔여물이 전혀 존재하지 않음을 확인하였다.

References

1. 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 No. 5,866,005 (1999).
2. 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).
3. 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).

4. 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).
5. 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," **51**, 264-269 (2009).
6. 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).
7. 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).
8. Weibel, G. L., and Ober, C. K., "An Overview of Supercritical CO₂ Applications in Microelectronics Processing," *Microelectron. Eng.*, **65**, 145-152 (2003).
9. 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).
10. 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**(4), 300-305 (2011).
11. Kim, D. W., Heo, H., and Lim, K. T., "Study of Supercritical Carbon Dioxide/n-Butyl Acetate Co-solvent System with High Selectivity in Photoresist Removal Process," *Clean Technol.*, **23**, 357-363 (2017).
12. Kim, D. W., Kim, Y. H., and Lim, K. T., "Supercritical Carbon Dioxide Drying for MEMS Structures," *J. Korean Soc. Imaging Sci. & Technol.*, **20**(4), 16-21 (2014).
13. Jung, J. M., Kwon, H. S., Lee, W.-K., Choi, B.-C., Kim, H. G., and Lim, K. T., "Repair of Plasma-Damaged p-SiOCH Dielectric Films in Supercritical CO₂," *Microelectron. Eng.*, **87**, 1680-1684 (2010).
14. Hwang, H. S., Bae, J. H., Jung, J. M., and Lim, K. T., "He Sacrificial Oxide Etching of Poly-Si Cantilevers Having High Aspect Ratios Using Supercritical CO₂," *Microelectron. Eng.*, **87**, 1696-1700 (2010).
15. Jung, J. M., Yoon, E. J., Lim, E. S., Choi, B. C., Kim, S.-Y., and Lim, K. T., "The Dry Etching of TEOS Oxide for Poly-Si Cantilevers in Supercritical CO₂," *Microelectron. Eng.*, **88**, 3448-3451 (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. Tanaka, T., et al., "Mechanism of Resist Pattern Collapse during Development Process," 32 Issue 12 (1993).
18. Bae, J. H., Md., Alam, Jung, J. M., Gal, Y.-S., Lee, H. S., Kim, H. G., and Lim, K. T., "Improved Etching Method for Microelectronic Devices with Supercritical Carbon Dioxide," *Microelectron. Eng.*, **86**, 128-131 (2009).
19. Yuvaraj, H., Johnston, K. P., and Lim, K. T., "Removal of HF/CO₂ Post-Etch Residues from Pattern Wafers Using Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions, Jae Mok Jung, Hullathy Subban Ganapathy," *Microelectron. Eng.*, **86**, 165-170 (2009).
20. Kim, S. H., Yuvaraj, H., Jeong, Y. T., Park, C., Kim, S. W., and Lim, K. T., "The Effect of Ultrasonic Agitation on the Stripping of Photoresist Using Supercritical CO₂ and Co-Solvent Formulation," *Microelectron. Eng.*, **86**, 171-175 (2009).