

# 오존/증기 혼합물을 이용한 고효율 반도체 감광막 제거기술

손영수, 함상용\*

한국기계연구원

## High Efficiency Photoresist Strip Technology by using the Ozone/Vapor Mixture

Young-Su Son, Sang-Yong Ham\*

Korea Research Institute of Machinery & Materials (KIMM)

**Abstract :** A process for removal of photoresist(PR) in semiconductor manufacturing using water vapor with ozone is presented. For the realization of the ozone/vapor mixture process, high concentration ozone generator and process facilities have developed. As a result of the silicon wafer PR strip test, we confirmed the high efficiency PR strip rates of 400nm/min or more at the ozone concentration of 16wt%/O<sub>2</sub>. The ozone/vapor mixture process is more effective than the ozonized water immersion process.

**Key Words :** Ozone Process, Photoresist, Water vapor, Ozone Generator, Strip Rate

### 1. 서론

반도체 제조공정에서 RCA 습식화학용액 사용으로 인한 고비용 및 환경문제 등을 개선하기 위해 오존을 순수에 용해시킨 오존 수(Ozonized DI Water)를 감광막(Photoresist:이하 PR) 제거과 불순물 세정공정에 이용하기 위한 대체공정연구가 활발히 진행되어 왔다.<sup>[1]</sup>

그러나, 오존 수 공정은 오존가스의 물에 대한 용해도가 낮고 물 내에서의 확산저항이 큰 근본적 제약으로, 현재 국내외 기술수준인 130nm/min 대의 낮은 PR 제거성능으로는 제조업계의 생산 수율을 만족하지 못하는 큰 기술적 한계를 가지고 있다. 이러한 상황에서 최근 기존 화학용액을 이용한 PR 제거공정과 대등한 성능을 갖는 오존처리공정으로서, 반도체 웨이퍼 상에 얇은 수 경계막(water boundary layer)을 형성하고, 반응층 표면을 고온 분위기로 하여 16wt%대의 매우 높은 농도의 오존가스를 주입함으로써 오존의 반응시간과 확산저항을 최소화하여 산화력을 극대화하는 공정기술이 개발되었다.<sup>[2-3]</sup> 이 공정은 PR 종류 및 공정조건에 따른 차이는 있으나 PR 제거율 300 - 600nm/분의 고효율 PR 제거가 가능한 것으로 보고되었다.

따라서, 본 연구에서는 경계막 제어 방식 오존처리공정 구현을 위한 핵심 요소기술인 초 고농도 오존생성기술과 경계막 제어에 필요한 공정설비 개발 연구를 수행하였다. 반도체 웨이퍼 PR 제거시험을 통하여 가장 PR 제거효율이 높은 최적 공정 조건을 도출함과 동시에 고효율 PR 제거기술로서 경계막 제어방식 오존처리공정의 국내 실용화 개발 타당성 및 효용성을 입증하고자 하였다.

### 2. 공정설비 구성

경계막 제어방식 오존처리공정으로 반도체 웨이퍼 PR 제거공정시험을 위해 반도체 웨이퍼 표면을 원하는 경계막 분위기로 조

성할 수 있도록 vapor 생성장치를 포함한 공정 챔버 및 주변장치를 설계, 제작하고, 본 공정의 핵심 요소기술로서 반응 대상표면에 충분한 산화력을 제공하기 위한 초 고농도 오존생성을 위한 오존 발생시스템을 개발하였다.

반도체 웨이퍼 표면에 얇은 수 경계막을 형성시키기 위해서 고온의 습식 포화수증기를 이용하여 반응대상 표면에 경계막을 형성하는 방식을 택하였으며 반도체 웨이퍼를 대상으로 한 경계막 제어 공정 구현을 위한 실험장치구성을 그림 1에 보였다.

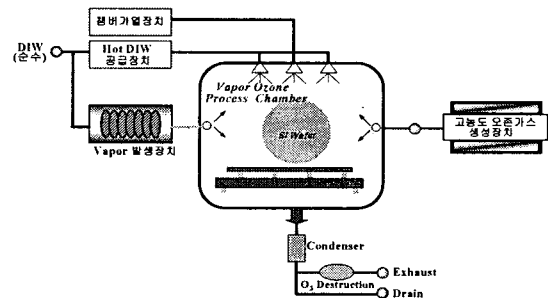


그림 1. 경계막 제어방식 PR 제거공정 설비 구성도

반응 대상물을 6" 실리콘 웨이퍼로 하여 반응공정 챔버와 주변장치 그리고 포화수증기 발생장치 설계사양을 정하였다. 먼저 웨이퍼의 PR 제거시험을 수행하게 되는 공정 챔버는 웨이퍼 낱장 또는 카트리지 단위의 대량 처리가 가능하며 고온을 이용하는 반응공정으로서 챔버 내부의 온도를 60~90도 사이로 가변할 수 있도록 설계하였다. 이는 챔버 내부의 웨이퍼 표면온도를 챔버 내부와 같은 온도로 상승시켜 90~100도 정도의 포화수증기가 웨이퍼 표면에 얇은 수막을 형성함으로써 웨이퍼 표면과 얇은 수 경계막 사이의 온도차에 의한 오존가스의 확산이 잘 이루어지게 하기 위함이다.



그림 2. 경계 막 제어공정 구현을 위한 시험장치

본 공정시험을 위해 개발한 오존발생장치는 다양한 오존생성 특성을 실험하기 위하여 산소공급은 mass flow controller를 이용하여 정밀하게 공급하며 질소 불순물 첨가, 냉각수 온도 등의 영향 등을 고려하였다. 제작한 오존방전관 1개(4개의 세라믹 셀로 구성)에 대한 오존농도 측정결과, 방전관 공급 산소유량 1.2liter/min에서 최대 17wt%이상의 초 고농도 특성을 얻음으로써 경계 막 제어공정 적용을 위해 제안한 오존방전관 및 전원공급장치의 효용성을 입증하였다.

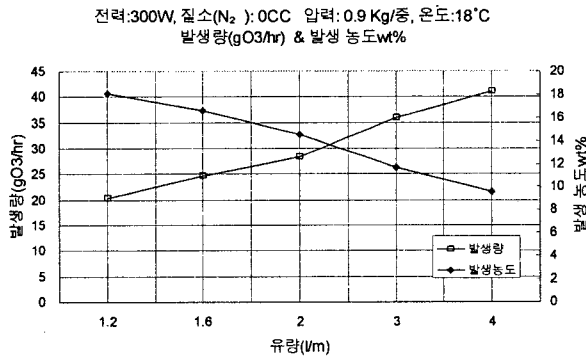


그림 3. 개발한 오존발생장치의 오존생성 특성

### 3. PR 제거시험 및 결과 검토

PR 제거 성능시험은 미리 정의한 공정 조건에 의해 6"실리콘 웨이퍼를 낱장 씩 챔버 내에서 반응공정을 수행 후 미 반응되어 웨이퍼 표면에 잔류된 PR 두께를 측정하는 방법을 사용하여 단위 시간 당 PR 제거율을 계산하는 방법으로 하였으며, 이를 통하여 가장 PR 제거율이 높은 공정조건을 도출하고자 하였다. 본 연구에서는 보편적으로 가장 많이 사용하는 positive PR 중 하나인 AZ1518을 제거 대상으로 하였으며, 실리콘 bare wafer에 PR을 1.6um(uniformity 3% 이내)로 도포한 후 soft baking 처리한 시편을 사용하였다.

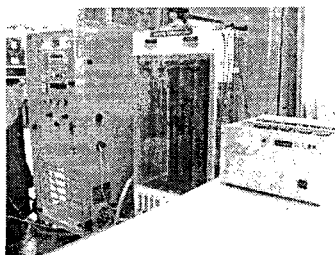


그림 4. 60g/hr급 초고농도 오존발생시스템

그림 4에 PR 제거시험을 위해 오존발생량 60g/hr급의 초 고농도 오존발생시스템을 보였으며 공정 챔버에 오존농도 14-16wt%의 오존가스가 공급되도록하였다.

기본적인 PR 제거공정순서는 웨이퍼 Loading-> 공정 챔버 가열-> 오존가스주입-> PR 제거반응-> 물 세정-> 웨이퍼 unloading 으로 수행하였으며, 주로 공정시간 및 공정온도와 관련된 공정조건을 변화하면서 PR 제거율을 측정하였다. 측정에 사용한 박막 두께 측정시스템은 Mikropack 사의 Nanocal 2000이다.

1.5um로 도포한 웨이퍼 PR 제거를 측정결과로서, 수행한 모든 시험 조건에서 2분이 지난 후 미 반응된 PR 두께가 평균 600 Å 이하로 측정됨으로써 2분 동안의 평균 PR 제거율 약 7,000 Å(700nm)을 보였으며, 4분이 경과한 후(시편번호 3,6) 도포된 PR이 거의 모두 제거됨으로써 평균 PR 제거율 약 4,000 Å(400nm)의 결과를 보였다.

표.1 공정 반복 횟수(시간)에 따른 제거율 변화시험

단위 : Å

번호	공정조건 (스텝 공급/정지/반복시간)	상	중앙	하	우	좌	평균	비고
1	10초/20초/2분	517	507	500	507	493	504	공정 종료 후 불세정(15초)
2	10초/20초/3분	374	337	560	331	403	401	
3	10초/20초/4분	0	0	507	0	0	101	
4	10초/20초/2분	303	361	529	460	429	416	공정 중, 1분마다 세정(15초)
5	10초/20초/3분	178	36	0	134	441	157	
6	10초/20초/4분	0	0	0	0	0	0	

### 4. 결론

기존 반도체 포토레지스트 제거공정이 가지고 있는 고비용, 고 에너지 소비 및 비 환경친화적 문제를 해결하기 위한 방법으로, 16wt%급 초고농도 오존생성기술을 기반으로 한 경계 막 제어방식 오존처리에 의한 PR 제거공정 및 설비를 개발하였다. PR 제거 성능시험을 통하여 평균 약 400nm/min 대의 높은 PR 제거율을 얻음으로써 기존의 침적식 오존 수에 의한 제거공정에 비해 약 3배의 높은 제거효율을 달성하였다. 본 연구는 반도체 및 FPD의 PR 제거공정에 효과적으로 적용할 수 있을 것으로 기대하며, 이를 위한 실용화 후속 연구가 진행 중이다.

### 참고 문헌

- [1] S, Nelson, "Ozonated Water for Wafer Cleaning and Photoresist Removal", Solid State Technology, July, 1999, pp.107-112
- [2] S. De Gendt, J. Wauters and M. Heyns, A novel photoresist and Post-Etch Residue Removal Process Using Ozonated Chemistry, Solid State Technology, December, 1998, pp.57-60
- [3] Glenn W. Gale, Takayuki Toshima, et al, "Accelerated Removal of Photoresist for Semiconductor Production by an Increased-Pressure Ozone and Water Vapor Process", Solid State Phenomena Vol. 92. pp.227-230, 2003.