

오존수를 이용한 감광막 제거 공정에 관한 연구

A Study on Photoresist Strip Process using DIO₃

채상훈^{1,a}, 손영수²

(Sang-Hoon Chai^{1,a} and Young-Soo Son²)

Abstract

In this study, photoresist stripping in semiconductor or LCD(liquid crystal display) fabrication processes using DIO₃ was investigated. In order to obtain the high PR stripping efficiency of DIO₃, we have developed new ozone-generating system with high ozone concentration and ozone-resolving system with high contact ratio. In this study, we obtained ozone gas concentrations of 11 % by new ozone-generating system, ozone-resolving efficiency of 99.5 % and maximum solubility of 130 ppm in deionized water. We applied the newly designed equipments to photoresist stripping processes and obtained similar results to SPM(sulfuric-peroxide mixture) process characteristics.

Key Words : Ozone, PR strip, DIO₃, Photoresist, Efficiency

1. 서론

반도체 웨이퍼 가공 또는 LCD(liquid crystal display) 제조에 있어서, 포토 리소그래피(photo-lithography)공정은 전체 공정의 10~20 %를 차지하는 중요한 공정 중의 하나이며, 이 공정이 끝난 후에는 사용된 감광막(photo-resist)을 제거하기 위한 공정이 필수적으로 요구된다. 감광막 제거 공정으로는 진공 챔버(chamber) 내에서 O₂ 플라스마를 이용하여 감광막을 제거하는 건식(dry photoresist strip) 방법이 있다. 그러나 이 방법은 공정 도중 플라스마에 의하여 기판이 손상되거나, 공정 후 탄소를 포함한 일부 제거되지 않고 시료 표면에 잔여물(residue)이 남아 소자 제작의 수율을 악화시키는 원인이 되고 있다.

이러한 문제를 극복할 수 있는 감광막 제거 방

법으로 습식 감광막 제거(wet photoresist strip) 방법이 반도체 및 LCD 공정에서 널리 이용되고 있다. 습식 방법은 가열한 황산 과산화수소수(H₂SO₄ / H₂O₂ = 4 : 1)에 감광막이 도포된 웨이퍼나 LCD 기판을 10분 정도 담가 감광막을 제거하는 방법이다. 이는 감광막과 용액의 순수한 화학적 반응을 이용하여 감광막을 제거하므로, 건식 방법에서 발생하는 플라스마에 의한 기판의 손상이 전혀 없는 장점을 가지고 있다. 그러나 습식 방법은 유독성 용액을 사용하므로, 이에 따른 환경오염이 중요한 문제로 대두되고 있다. 이러한 폐용액에 의한 환경오염을 극소화하기 위해서는 추가적인 유독성 물질 제거 시스템의 설치가 요구되며, 이러한 시스템의 설치 및 운용에 따라 공정 단가가 상승하는 문제가 있다. 또한, 습식 방법에서는 용액을 사용하여 감광막을 제거 후 시료 상에 잔류하는 용액을 제거하기 위하여 10분 동안 순수(de-ionized water)를 이용하여 시료를 행군다(rinse). 이에 따라 반도체 또는 LCD 제조에서 일련의 감광막 제거 공정을 실시하는 데는 고비용의 초순수가 다량 사용되는 문제점이 있다[1-3]. 이에 따라 독극성 용액의 사용을 억제하여 환경오염을 극소화 하고, 공정 단가를 낮출 수 있는 새로운 감광막

1. 호서대학교 전자공학과

(충남 아산시 배방면 세출리 산 29-1)

2. 한국기계연구원

(대전시 유성구 장동 171)

a. Corresponding Author : shchai@hoseo.ac.kr

접수일자 : 2004. 8. 16

1차 심사 : 2004. 9. 20

심사완료 : 2004. 10. 6

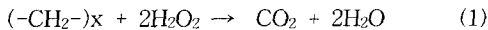
제거 방법이 절실히 요구되고 있다. 이러한 요구에 따라 황산 및 과산화수소수의 혼합 용액의 대체 물질로 강력한 산화제로 작용하여 감광막과의 높은 반응성을 갖는 오존이 각광받고 있다. 그러나 이러한 오존의 높은 반응성에도 불구하고, 감광막 제거 공정에서 오존의 활용은 극히 미미한 실정이다. 이는 오존을 이용하는 경우 일반적으로 순수에 오존을 용해시킨 후 이를 사용하여 감광막을 제거하는데, 기존의 오존 감광막 제거 장치는 순수에 용해된 오존의 농도가 낮아 감광막 제거 속도가 낮기 때문이다.

본 논문에서는 기존 황산 및 과산화수소수의 혼합 용액에 의한 습식 감광막 제거 공정을 개선하기 위하여, 고농도의 오존을 발생시키는 장치와 고효율의 오존 접촉 장치를 설계 개발하고, 이를 통해 감광막 제거 속도를 향상시키고자 한다. 본 연구를 통하여 반도체 기판 또는 LCD 패널의 손상이나 오염이 없고 저 비용/저 에너지 소비형이며 제거능력이 뛰어난 감광막 제거용액 및 대체 공정을 개발할 수 있을 뿐만 아니라, 황산, 과산화수소수 등의 폐 화학물질 및 이의 처리 비용이 거의 발생하지 않아서 경제적이고 환경 친화적인 공정을 개발할 수 있다[4].

2. 실험 및 분석

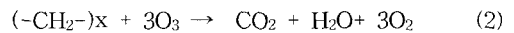
2.1 기존공정의 문제점 및 DIO₃ 공정

현재 반도체 및 LCD 분야의 감광막 제거 공정은 과산화수소를 기본으로 한 공정이 가장 널리 사용되고 있다. 화학용액 내에서 과산화수소는 감광막에 포함된 탄소 기반의 유기물질을 산화시키는 산화제로써의 역할을 하고 있다. 수식 (1)은 과산화수소수를 사용한 감광막 제거 공정의 반응식을 나타내고 있다.



과산화수소는 식 (1)에 나타난 바와 같이 제거 공정 동안 분해되어 물을 생성하기 때문에 화학용액의 농도를 희석시켜 용액의 수명을 단축시키며, 주기적인 용액의 보충이 필요하다. 그러므로 화학용액의 사용량이 증가함에 따라 폐황산 등이 포함된 화학 폐수 양이 증가하며, 폐수 처리 공정 중 유독한 과산화수소수를 제거하기 위한 탈 과산화수소 공정이 반드시 필요하기 때문에 그 처리비용이 증가할 뿐만 아니라, 환경 문제를 야기 시킨다.

최근에 이러한 과산화수소 감광막 제거 공정을 대체하기 위하여 새로운 대체 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 오존이 유력한 대체 물질로 등장하고 있다. 이는 오존이 과산화수소보다 더 강력한 산화제로 알려져 있으며, 용액 내에서 분해되어도 해로운 반응 생성물을 형성하지 않는 장점이 있기 때문이다. 또한, 화학용액대신에 순수를 사용함으로써 용액의 사용량과 폐수 양을 획기적으로 절감할 수 있다. 따라서 환경 친화적이고 경제적인 감광막 제거 공정의 개발 측면에서 많은 관심의 대상이 되고 있다. 식 (2)는 오존을 사용한 감광막 제거 공정의 반응식을 나타내고 있다.



식 (2)에서 나타난 바와 같이 오존을 사용한 감광막 제거 공정은 반응 후 물과 산소만 발생하기 때문에 폐황산 발생 등 과산화수소 공정에서 나타나는 부작용이 전혀 없다[3].

2.2 DIO₃ 장치 개발

본 연구는 기존 황산 과산화수소수에 의한 문제점을 원천적으로 배제하기 위하여 황산 및 과산화수소수 대신 오존을 이용하여 감광막을 제거할 수 있는 시스템을 개발하고, 개발된 장비를 통해 감광막의 제거 공정을 개발하였다. 그림 1은 설계한 오존 감광막 제거 공정 및 관련 장비 시스템의 전체적인 구조를 나타낸 계통도이다. 시스템은 크게 오존발생장치, 오존접촉 장치, 세척조(cleaning bath), 오존분해 장치 및 이들을 체계적으로 제어하기 위한 제어장치로 이루어지며, 오존 재사용을 위한 리사이클(recycle) 장치도 포함된다. 일반적으로 효과적인 감광막 제거를 위하여 고농도의 오존이 용해된 DIO₃ 제조가 필수적이다. 이 시스템 역시 효율적인 감광막 제거를 위하여 강한 산화력에 의한 높은 제거 효과를 얻을 수 있는 고농도의 오존 용해 DIO₃ 제조가 필요하다. 따라서 고농도 오존가스 발생 기술 및 효율적으로 순수에 용전시키기 위한 고효율의 오존접촉 장치가 필수적이다.

일반적으로 오존발생기는 그림 2의 (a)와 같이 평판형 구조로 만들어져 있다. 양쪽의 두 평판은 전극 역할을 하며, 이 전극사이에 고전압을 인가한 다음 산소가스를 흘리면 전기적인 방전이 일어나면서 오존가스가 발생한다. 그러나 이 방법은 전극의 연면적이 넓지 않아서 산소가스와의 접촉 면적이 적기 때문에 발생하는 오존의 농도가 6~7%에 정도 밖에 되지 않는다. 본 연구에서는 고농도

오존발생을 위하여 그림 2의 (a)와 같이 기존의 방식을 개량하여 평판을 여러 개 겹친 구조를 갖는 적층방식의 방전관 오존발생기를 제작하였다. 또한, DIO_3 제조를 위한 오존발생 공정에서 무성방전 방식의 금속전극 구조에 의해 발생하는 금속 이온염 발생에 의한 웨이퍼 표면의 오염 및 이로 인한 절연막 전류누출, 게이트 산화막 결함 등의 발생을 차단하기 위하여 전극 노출 방지용 중간전극 코팅 구조를 고안하였다. 이 기술에 의한 감광막 제거 공정을 사용하게 되면 단일 세척조에 의한 감광막 제거가 가능하게 되어 화학용액을 절감할 수 있고 공정을 단순화할 수 있는 장점이 있다. 또한, 상온 공정이 가능하며, 나아가서는 감광막 제거 설비의 소형화 및 세정효율을 증대시킬 수 있도록 설계하였다[4].

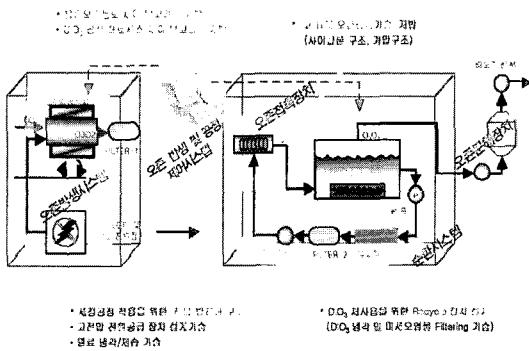
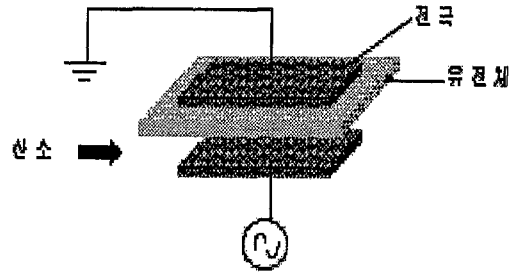
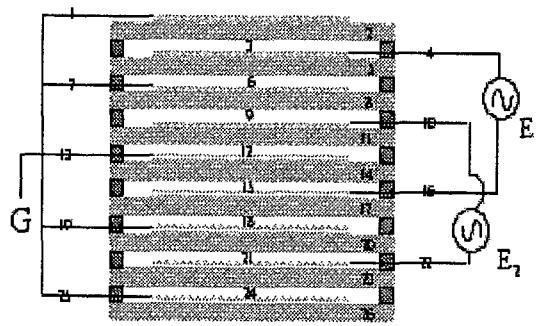


그림 1. 본 연구에 의한 오존 시스템.
Fig. 1. A ozone system by this study.

표 1은 오존발생기의 구조 및 효과를 비교한 것이다. 표에서 알 수 있듯이 본 연구에 의한 오존발생기는 일반 무성방전 방식에 비하여 적층형 전극에 의한 무성 방전방식을 사용하기 때문에 적층의 층수만큼 전극이 넓어서 오존발생 효율이 높고 고농도의 오존을 발생시킬 수 있다. 본 연구에서 독자적으로 설계 및 제작한 오존 발생 장치를 통하여 생성된 오존의 농도를 INUSA사의 HI-X 오존 가스농도 측정 장치를 이용하여 측정한 결과, 기존의 오존 발생장치에서 추출되는 오존의 농도는 6~7% 인데 반하여, 본 연구에 사용된 오존 발생장치에서는 산소가스 농도 등을 조절함으로써 11% 이상의 고농도의 오존을 얻을 수 있었다. 이는 기존의 오존 발생장치에 비하여 오존의 농도가 약 60%~80% 증가하였고, 오존 발생에 매우 효과적임을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 2. 오존 발생기의 방전방식 ((a) 기존 평판형 방식, (b) 본 연구에 의한 적층 방식).
Fig. 2. Electrical discharge types of ozone generators ((a) Conventional planar type, (b) Multi-layer type in this study).

표 1. 오존 발생기의 방전방식 비교.
Table 1. The comparison between electric discharge types of ozone generators.

	평판형 무성방전 방식	적층형 평판구조 방식
전극 구조	평판형 무성방전 방식 - 2전극 방식 - 전극노출 방전 - 단일 유전체 사용	적층형 무성방전 방식 - 다층 전극사용 - 전극 비노출 방전(세라믹코팅) - 양면 유전체 사용
기대 효과	금속 이온염 방출 -> 반도체용 부적합 저농도, 대용량 목적에 적합	금속 이온염에 의한 오염물 발생 배제 -> 반도체 공정에 적합 양면 냉각에 의한 고농도 달성

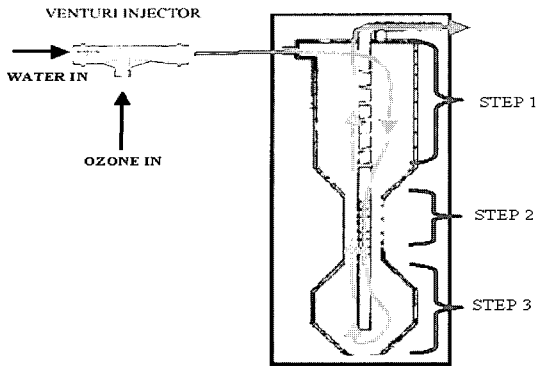


그림 3. 본 연구에 의한 오존접촉 장치의 구조.
Fig. 3. Structure of the ozone contactor in this study.

한편 오존은 물에 잘 녹지 않는 난용성 기체로 분류되며, 헨리의 법칙에 따라 용해된다. 따라서 고농도의 오존수를 만들기 위하여 압력, 접촉면적, 접촉시간, 오존농도도 오존접촉 장치의 중요 변수로 작용한다[4]. 기존의 접촉 장치로는 스테틱 믹서(static mixer) 및 세라믹 디퓨저(ceramic diffuser)가 주로 사용되고 있으며, 이들의 효율이 30~75% 정도로 낮은 편이다. 그림 3은 본 연구에 의한 오존접촉 장치의 구조이다. 본 연구에 의한 접촉 장치는 일반적으로 사용되는 스테틱 믹서와 인젝터(injector) 방식을 사용하되, 주입된 오존수를 다시 한번 더 사이클론(cyclone) 구조의 접촉기를 통하여 더욱 미세기포화시킴으로써 고효율의 접촉을 얻을 수 있는 방식을 부가하였다. 즉, 그림에 나타난 바와 같이 1단계에서는 헬리컬(helical) 형태의 내부 구조에 의해 오존 기포가 1~5 mm 정도로 미립화 되며, 2단계에서는 병목 구조를 지나면서 기포가 미립화 되어 50~100 μm로 작아진다. 3단계에서는 기포가 더욱더 미립화 되어 5~20 μm까지 작아져서 접촉 장치 밖으로 배출되며, 이보다 더 큰 기포는 다시 상승하여 1~2단계를 반복하여 미립화 된다. 따라서 기존의 단순 접촉방식에 비하여 기포의 크기가 작아져서 오존 가스가 쉽게 순수에 용해된다. 표 2는 접촉 장치의 종류 및 특성을 비교한 것이다. 표에 나타난 바와 같이 기존의 접촉 장치에서는 오존 이용 효율이 최대 75% 정도이었으나, 본 연구에서 사용된 접촉 장치의 경우 전체적인 오존 이용 효율이 99.5%나 됨을 확인하였다. 이는 기존의 접촉 장치에 비하여 약 25%~210% 정도 증가하였음을 알 수 있다. 이 장치를

사용하고 오존가스의 온도 및 농도, 압력 등을 조절함으로써 OKITROTEC사의 OZM-7000 GN 오존 용해농도 측정 장치를 이용하여 측정하였을 때 오존 용해 농도를 최고 130 ppm(mg/L)까지 얻었다.

표 2. 접촉 장치의 종류.

Table 2. Types of various contactors.

	STATIC MIXER	CERAMIC DIFFUSER	본 연구에 의한 방식
원리	유체가 통과하여 이송된 때 연속적으로 분할, 회전 운동으로 액체와 기체를 혼합시켜주는 장치 오존 혼입 인젝터 부착	세라믹 기공을 통하여 미세기포를 발생시켜 오존을 물속에 접촉시키는 방식	Static Mixer와 인젝터를 통해 주입된 오존수를 다시 사이클론 구조의 접촉기를 통해서 더욱 미세기포화 시킴으로써 고효율의 접촉을 달성
효율	~75 % 최소 element : 7개 이상	30~60 %	95~99.5 %
적용 현황	비교적 고농도 발생오존 및 용해 오존이 필요로 하는 산업폐수 처리분야	저농도, 대용량의 상,하수 고도처리 분야에 주로 사용	오존 용해 농도의 극대화에 따른 강한 산화력으로 응용분야 확대

2.3 감광막 제거 특성

본 연구에서는 먼저 감광막(PR) 제거 공정의 전 단계로써 PR의 주성분을 이루고 있는 유기물질에 대한 제거효과를 알아보고자 하였다. 이를 위하여 제작된 실험 장치를 통해 순수에 120 ppm의 오존을 용해시켜 DIO₃를 제작하였다. 이 DIO₃를 그림 4의 (a)와 같이 비커에 DIO₃를 채운 다음 유기물이 포함된 잉크를 1 cc 정도 떨어뜨려 시간 경과를 통한 용기 내의 색깔 변화를 관찰하였다. 이때 사용된 잉크는 C. I. Acid Red 114라는 벤젠계 붉은색 염료로써, 이는 물에 잘 녹지 않고 잘 분해되지 않으며 독성이 강한 물질로 알려져 있다. 그 결과 잉크를 투입한 즉시 (b)와 같이 색깔 변화가 나타나기 시작하였으며, 약 10초 만에 (c)와 같이 색깔이 완전히 없어지면서 원래의 DIO₃ 색깔로 돌아가는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 DIO₃의 강한 산화 작용을 통한 유기물 분해 능력이 우수함을 의미한다.

서 고안된 오존 접촉 장치가 매우 효과적임을 알 수 있다. 그러나 70 ppm 이상의 경우는 70 ppm과 감광막 제거 속도가 큰 차이를 보이지 않았으며, 일정 농도 이상에서는 제거 속도가 포화가 됨을 알 수 있었다.

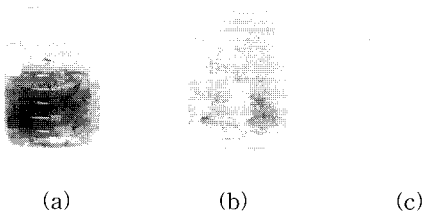


그림 4. 유기물질 제거효과 관찰 실험 ((a) 잉크 투입 직후, (b) 2초경과 후, (c) 10초경과 후).

Fig. 4. Organic removal effect ((a) after ink dropping, (b) after 2 seconds, and (c) after 10 seconds).

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼의 표면에 도포된 감광막에 대한 제거 공정을 실험하기 위하여 반도체 공정 순서에 따라 시료를 제작하였다. 먼저 PR 도포기(coater)를 사용하여 웨이퍼에 위에 약 10,000 Å 두께의 PR 박막을 도포하였다. 이때 PR은 현재 반도체 웨이퍼 공정에서 주로 사용하는 AZ1350 포지티브(positive)를 사용하였다. 감광막이 도포된 시료에 자외선을 조사하여 감광시킨 다음 130 °C 향온기(oven)에서 30분간 열처리(hard baking)하였다. 이 과정을 거쳐 준비된 웨이퍼를 이용하여 감광막 제거 실험을 수행하였다. 순수가 채워진 향온조에 상온(28 °C)을 유지하면서 오존접촉기를 통하여 오존을 용해시켰다. 오존 농도에 따른 감광막 제거 특성을 살펴보기 위하여 오존의 농도를 변화시켜가며 시간에 따른 감광막의 제거 속도를 관찰하였다. 그림 5는 오존 농도의 농도가 50 및 70 ppm일 때의 시간에 따른 감광막의 제거 정도를 나타낸 그래프이다. 그림을 살펴보면, 제거 시간(strip time)에 따라 약간의 차이가 있었으나 50 ppm의 경우는 약 1,200 Å/min, 70 ppm의 경우는 약 2,000 Å/min의 제거율을 나타낼 수 있다. 이는 순수에 함유된 오존의 농도가 증가함에 따라 감광막 제거 속도가 증가함을 보여준다. 이러한 감광막 제거 속도의 증가는 감광막은 식 (2)에 나타난 바와 같이 주로 오존과 반응하여 제거되므로 순수 내에 함유된 오존의 농도 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 따라서 효율적인 감광막의 제거를 위해서는 오존의 농도가 증가하는 것이 바람직하며, 이를 위해서는 그림 3에 나타난 본 연구에

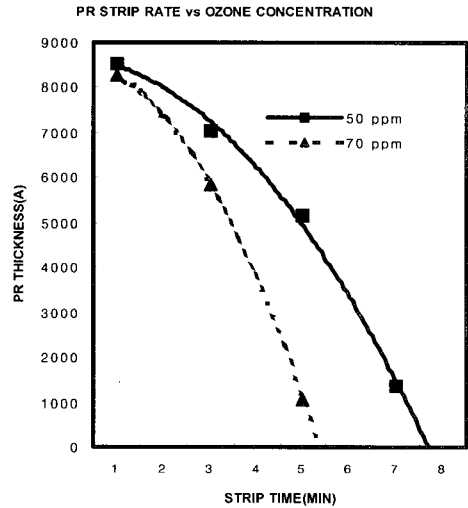


그림 5. 오존농도에 따른 감광막 제거율 비교.

Fig. 5. Comparison of PR strip rate with ozone concentration.

그림 6은 오존농도 50 ppm의 DIO₃ 조건에서 감광막 제거 도중 시간 별로 웨이퍼를 추출하여 PR의 상태변화를 관찰한 것이다. 그 결과 PR은 그림에서와 같이 웨이퍼 전체 면에서는 10분이 되지 않아 모두 제거되었으며, 웨이퍼 일부분에서는 5분 내에 제거되는 것이 관찰되었다. 이는 최저 1,000 Å/min 이상, 최고 2,000 Å/min 이상의 속도로 PR이 제거되는 것을 보여주는 결과이다. 한편 웨이퍼 표면에서 부분적으로 제거 속도가 차이가 나는 것은 웨이퍼를 향온조에 단순히 넣어놓기만 하여 DIO₃에 용해되어 있는 오존이 웨이퍼 표면에서 균일하게 반응하지 않아서 나타나는 현상으로 판단된다. 이러한 제거 속도의 불균일성을 개선하기 위해서는, 보조 장치를 사용하여 웨이퍼를 흔들거나 회전(spin) 방식을 사용하면 웨이퍼 전체 면적을 통해 빠르고 균일성을 확보할 수 있을 것으로 예상된다.

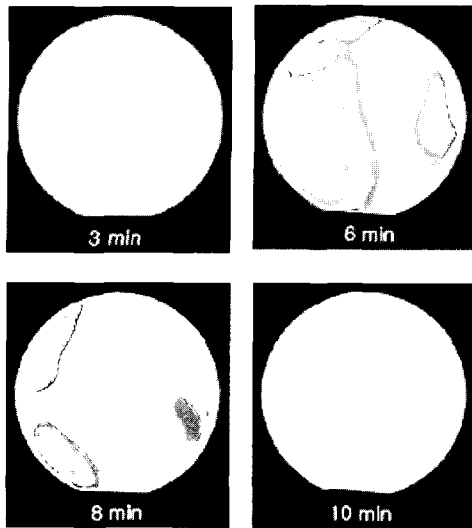


그림 6. 시간 경과에 따른 PR 제거 과정.

Fig. 6. PR removal phenomena relative to time.

현재 외국의 경우 일반적으로 100~1,000 Å/min의 감광막 제거 속도가 보고 되어 있는 것으로 비춰볼 때 본 연구에 의한 방법은 황산과 과산화수소수를 사용하는 SPM(sulfuric-peroxide mixture) 공정을 대체할 수 있는 결과이다. 다만 외국의 경우 특수한 실험 조건에서는 3,000 Å~12,000 Å/min의 데이터도 발표되고 있으므로 향후 오존의 농도, 압력, 용해도, 공정온도 등을 조절하여 보다 빠른 제거 속도를 갖는 방향으로 공정 연구가 더 필요하다[5].

3. 결론

본 연구에서는 적층 전극 구조의 새로운 오존 발생 장치를 설계 제작하였으며, 이는 기존의 평판 방전방식에서 오존의 농도가 6~7 %인데 반하여 약 11 % 이상의 고농도의 오존 가스를 얻을 수 있었다. 또한, 이중막 미세기포 접촉방식의 오존 접촉기를 통하여 오존 이용률이 99.5 %로 높고, 용해 농도는 최고 130 ppm(mg/L)을 얻었다. 실제 실험에서 유기물이 포함된 잉크를 투입하였을 때 유기물이 빠르게 분해 되는 것을 관찰할 수 있었으며, 웨이퍼에 도포된 감광막이 오존의 농도에 따라서 분당 1,000~2,000 Å 정도의 속도로 제거되며, 10분 이내에 모두 제거되는 것을 볼 수 있었다.

본 연구에 의한 오존발생 장치와 오존접촉 장치를 이용한 오존 시스템은 반도체 웨이퍼 세정 및 PR 제거 공정뿐만 아니라 LCD 원판 세정 및 PR 제거 공정분야에도 탁월한 성능을 발휘할 수 있을 것으로 본다. 이 기술을 사용함으로써 기존의 화학용액을 사용하는 반도체 및 LCD 공정을 대체하여, 저 비용/저 에너지 소비형이고 환경 친화적이며 세정능력이 뛰어난 세정용액 및 대체 세정공정을 개발할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 에너지관리공단의 과제비 지원에 의해 수행되었으며, 이 연구의 실험을 위하여 물심양면으로 지원해 주신 (주)세왕사이텍의 문세호 대표이사님께 진심으로 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] T. Hattori, "Cleaning technology in semiconductor device manufacturing", J. of Electrochemical Society, PV 97-35, p. 3, 1998.
- [2] T. Osaka and T. Hattori, "Cleaning technology in semiconductor manufacturing", IEEE Trans, on Semiconductor Manufacturing, p. 20, 1998.
- [3] Jae-Inh Song, Richard Novak, Ismail Kashkoush, and James Molinaro, "Advanced Front-end-of-the-line cleaning", Semiconductor FAB-Tech, p. 1, 2000.
- [4] 채상훈, 정현채, 문세호, 손영수, "오존을 이용한 반도체 웨이퍼 세정 및 PR 제거 공정", 대한전자공학회 하계학술발표대회논문집, 26권, 1호, p. 1089, 2003.
- [5] Alexander E. Braun, "Photoresist stripping faces low-k challenges", Semiconductor International-denver, Vol. 22, No. 12, p. 64, 1999.