

|                                                                                                                            |                                                                                                                                                        |                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                           | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A)                                                                                                                     | (11) 공개번호 10-2012-0086856<br>(43) 공개일자 2012년08월06일 |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>H01L 21/306 (2006.01)<br>(21) 출원번호 10-2011-0008163<br>(22) 출원일자 2011년01월27일<br>심사청구일자 2011년01월27일 | (71) 출원인<br>부경대학교 산학협력단<br>부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,<br>부경대학교)<br>(72) 발명자<br>임권택<br>부산광역시 부산진구 당감로 118, 협성아파트 10<br>5동 1202호 (부암동)<br>(74) 대리인<br>특허법인다울 |                                                    |

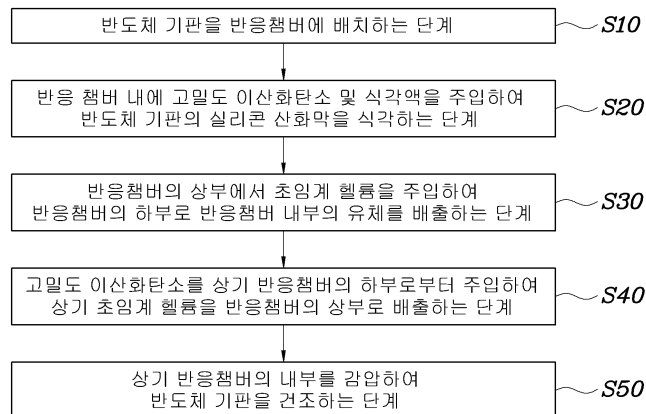
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각방법

### (57) 요약

본 발명은 MEMS(Micro Electro Mechanical System) 및 다른 반도체 기판으로부터 실리콘 산화막으로 이루어진 희생층을 구조층(structural layer)의 손상이나 구조 상호간의 점착(stiction)없이 단시간 내에 제거하기 위하여, 불산을 포함하는 고밀도 이산화탄소를 사용하는 건식 식각 방법에서 세정 또는 행균 공정 시간을 줄이고 잔여 불산에 의한 원하지 않은 후반응을 줄일 수 있는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각방법 및 식각장치를 제공한다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

구조체가 형성된 반도체 기판을 반응챔버의 선반에 배치하는 단계(S10);

상기 반응챔버 내로 고밀도 이산화탄소를 공급하고 식각액을 주입하여 반도체 기판의 실리콘 산화막을 식각하는 단계(S20);

상기 반도체 기판의 실리콘 산화막을 식각한 후, 반응챔버의 상부에서 초임계 헬륨을 주입하여 반응챔버의 하부로 반응챔버 내부의 유체를 배출하는 단계(S30);

고밀도 이산화탄소를 상기 반응챔버의 하부로부터 주입하여 상기 초임계 헬륨을 반응챔버의 상부로 배출하는 단계(S40); 및

상기 반응챔버의 내부를 감압함으로써 반도체 기판을 건조하는 단계(S50);

를 포함하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반도체 기판 상에 형성된 구조체는 MEMS 미소 구조체, NEMS 미소 구조체 또는 DRAM 소자인 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 식각액은 불소 화합물과 조용매의 혼합물인 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 불소 화합물은 불산(hydrofluoric Acid, HF), 플루오르화 수소 에테르(hydro Fluoro Ether, HFE), 폴리-4-비닐피리디늄 폴리(하이드로젠 플루오라이드(poly-4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride))), 하이드로젠 플루오라이드 2,4,6-트리메틸피리딘(hydrogen fluoride 2,4,6-trimethylpyridine) 및 플루오르화 암모늄(ammonium fluoride,  $\text{NH}_4\text{F}$ )으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 조용매는 탈이온수 또는 탈이온수와 알코올의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올 또는 부탄올인 것을 특징으로 하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 S20 단계에서 식각액은 고밀도 이산화탄소에 0.001~10 중량%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고밀도 이산화탄소는 20℃ 내지 100℃ 의 온도 범위 및 5.52 MPa 내지 34.5 MPa의 압력 범위에서의 액체 이산화탄소와 초임계 이산화탄소를 포함하는 것임을 특징으로 하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 실리콘 산화막은 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)막, PSG(Phospho Silicate Glass)막, BSG(Boro Silicate Glass)막, BPSG(Boro Phospho Silicate Glass)막 또는 열산화 SiO<sub>2</sub> 막(Thermal SiO<sub>2</sub>)인 것을 특징으로 하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법.

#### 청구항 10

실리콘 산화막이 형성된 반도체 기관이 배치되는 반응챔버;

상기 반응챔버 내부로 식각액을 공급하기 위한 식각액 저장기;

상기 식각액을 상기 반응챔버로 주입하기 위한 압송펌프;

이산화탄소를 제공하는 이산화탄소 실린더;

상기 이산화탄소 실린더로부터 공급된 이산화탄소를 가압하여 고밀도 이산화탄소로 만들어 상기 반응챔버로 공급하는 압송펌프;

초임계 헬륨을 제공하는 헬륨 실린더;

상기 헬륨 실린더로부터 공급된 초임계 헬륨을 상기 반응챔버로 공급하는 압송펌프;

고밀도 이산화탄소, 식각액, 초임계 헬륨을 상기 반응챔버에 주입하고 배출하는 삼방향 밸브; 및

식각에 사용된 고밀도 이산화탄소 및 식각액을 상기 반응챔버로부터 배출시키는 배출배관;

을 포함하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각장치.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 고밀도 이산화탄소, 식각액, 초임계 헬륨의 배출압력과 배출량을 조절하는 압력조절밸브 및 상기 반응 챔버 내의 온도를 제어하고 교반을 조절하는 조정장치를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각장치.

#### 청구항 12

제10항에 있어서,

상기 식각액은 불소 화합물과 조용매의 혼합물인 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각장치.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 불소 화합물은 불산(hydrofluoric Acid, HF), 플루오르화 수소 에테르(hydro Fluoro Ether, HFE), 폴리-4-비닐피리디늄 폴리(하이드로겐 플루오라이드(poly-4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride))), 하이드로겐 플루오라이드 2,4,6-트리메틸피리딘(hydrogen fluoride 2,4,6-trimethylpyridine) 및 플루오르화 암모늄(ammonium fluoride,  $\text{NH}_4\text{F}$ )으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각장치.

#### 청구항 14

제12항에 있어서,

상기 조용매는 탈이온수 또는 탈이온수와 알코올의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각장치.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올 또는 부탄올인 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각장치.

#### 청구항 16

제10항에 있어서,

상기 식각액은 고밀도 이산화탄소에 대하여 0.001~10 중량%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각장치.

#### 청구항 17

제10항에 있어서,

상기 고밀도 이산화탄소는 20℃ 내지 100℃ 의 온도 범위 및 5.52 MPa 내지 34.5 MPa의 압력 범위에서의 액체 이산화탄소와 초임계 이산화탄소를 포함하는 것임을 특징으로 하는 반도체 기판의 실리콘 산화막의 식각장치.

#### 청구항 18

제10항에 있어서,

상기 실리콘 산화막은 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)막, PSG(Phospho Silicate Glass)막, BSG(Boro Silicate Glass)막, BPSG(Boro Phospho Silicate Glass)막 또는 열산화  $\text{SiO}_2$  막(Thermal  $\text{SiO}_2$ )인 것을 특징으로

하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각장치.

## 명세서

### 기술분야

- [0001] 본 발명은 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법 및 식각장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 MEMS(Micro Electro Mechanical System) 및 다른 반도체 기관으로부터 실리콘 산화막으로 이루어진 희생층을 구조층(structural layer)의 손상이나 구조체 상호간의 점착(stiction)없이 단시간 내에 제거할 수 있는 식각방법 및 식각장치에 관한 것이다.

### 배경기술

- [0002] 미세전자소자는 단일 실리콘 웨이퍼 상에 기계적 및 전기적 성분을 통합하는 디바이스이다. 전기적 및 기계적 성분은 전형적인 직접회로기법 및 미세기계화 공정을 각각 사용하여 제작된다. 미세기계화는 웨이퍼 상에 환경을 탐지 및 제어할 수 있는 수많은 디바이스를 제조하는데 이용되고, 캔틸레버 빔, 힌지, 가속도계, 미세 구동기 및 미세거울을 포함하나 이에 제한되지는 않는다.
- [0003] 미세전자소자 웨이퍼 상의 기계적 성분은 기관 상에 희생층 및 구조층을 증착시킴으로서 제조되고, 이어서 구조층에 대한 희생층의 선택적인 식각이 뒤따르며, 빔(beam) 또는 레버(lever)와 같은 서스펜디드(suspended) 또는 프리스탠딩(freestanding) 구조를 남겨준다. MEMS 구조를 제작하는데 주요한 문제점은, 희생층 식각 공정에 기반한 수계에서 점착 현상(Stiction)이 발생할 수도 있다는 것이고, 여기서 표면 접착력은 미세 구조의 기계적 복원력보다 크다. 제시된 점착 현상의 원인은, 반데르발스힘(van der Waals forces), 수소 브리징(Hydrogen bridging) 및 또는 미세 구조 및 기관 사이의 정전기학적 인력(electrostatic attractions), 식각된 공간에서 포획되어(trapped) 감소하는 액체 반월상 연골(menisci)로부터 발생하는 표면장력 및 건조단계 중에서의 용액으로부터 침전된 식각 부산물(byproduct) 때문이다.
- [0004] 종래 기술에 따르면 미세전자소자, 예를 들어, MEMS(Micro Electron Machine) 또는 D 램과 같은 소자 제조 공정 중 중공구조(中空構造)를 형성하기 위한 식각 공정, 예를 들어, 기관 상에 존재하는 실리콘 산화막, 바람직하게는 CVD계 산화막 및 도핑 산화막(예를 들어, TEOS막, PSG막, BSG막, 및 BPSG막) 및 열적 또는 자연 산화막(예를 들어, thermal SiO<sub>2</sub> 및 Native silicon dioxide)과 같은 단독 실리콘 산화막 또는 2종 이상의 실리콘 산화막과 같은 희생층의 식각 공정이 필수적이지만 이를 습식 식각방법으로 진행하면 유착이 자주 발생된다. 즉, 최종 건조 과정에서 물 이나 알코올과 같은 용매의 표면장력으로 인해서 패틴이 서로 달라붙는 점착(Stiction) 현상이 발생한다.
- [0005] 이처럼 반도체 제조산업과 미소전자 기계시스템 기술은 다양한 극미세 구조의 제조 과정으로 이루어지는데, 이들 과정에서 많은 양의 유독성 화학약품과 고가의 초순수가 사용된다. 환경적인 필요성뿐만 아니라, 기존 기술로서는 초미세 구조의 제어가 어려운 문제가 있다.
- [0006] 이를 해결하기 위한 한 방법으로 불산(HF)을 함유한 초임계 이산화탄소(Chem. Mater. 15 (2003) 2867-2869) 또는 알코올 기상 식각법(J. Microelectromech. Syst. 6 (1997) 226-233) 등의 등방성 건식 식각 방법들이 연구되고 있다. 최근에는 초임계 이산화탄소를 반응 유체로 사용하는 방법이 활발하게 개발되고 있다(Microelectronic Engineering 87 (2010) 1696-1700).
- [0007] 상기 불산(HF)을 함유한 초임계 이산화탄소를 이용한 등방성 건식 식각 방법에서는 초임계 이산화탄소를 사용한다. 이산화탄소는 비교적 낮은 임계온도와 임계압력(31.1℃, 1070psi)을 가지고 있어 쉽게 초임계 상태에 도달할 수 있는 장점이 있으며, 초임계 상태가 되면 낮은 점도와 0에 가까운 표면장력을 나타내어 기체와 같은 확산성 및 침투력과 용매의 세기를 보여주는 액체와 같은 밀도를 나타내기 때문에 고종형비(high aspect ratio)의 미세패턴을 가진 복잡한 구조체에 대해 식각 및 세정용 유체로서 사용된다.
- [0008] 그러나, 본 발명자들은 불산을 포함하는 초임계 이산화탄소를 사용하는 건식 식각 공정에서 필수적으로 뒤따르는 초임계 이산화탄소의 세정(cleaning) 또는 행굼(rince) 공정에서, 초임계 이산화탄소의 높은 확산성으로 인하여 반응기 내부가 순수한 초임계 이산화탄소 상태로 되는 공정시간이 매우 길어지는 단점을 발견하였다. 이것은 생산성을 떨어뜨릴 뿐 아니라, 잔여 불산에 의한 바람직하지 않은 후반응이 일어나기 때문에 목표로 하는 식

각 반응도와 재현성을 얻기 어려운 문제점이 있다.

[0009] 이에 본 발명자들은 상술한 문제점을 해결하기 위하여 초임계 헬륨(Helium)이 초임계 이산화탄소 보다 밀도가 낮으며 초임계 이산화탄소와 섞이지 않는다는 점에 착안하여, 초임계 이산화탄소를 이용한 식각 반응 후와 순수한 초임계 이산화탄소를 주입하기 전 사이에 초임계 헬륨을 주입하여 차단막으로 사용하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법 및 식각장치를 발명하는데 이르렀다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 미세전자소자의 제조 과정 중 불산을 포함하는 고밀도 이산화탄소를 사용하는 건식 식각 방법에서, 세정 또는 행균 공정 시간을 줄이고 잔여 불산에 의한 원하지 않은 후반응을 줄일 수 있는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법 및 식각장치를 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 공정 시간이 짧고 식각 재현성이 우수한 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법 및 식각장치를 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은,

[0013] 구조체가 형성된 반도체 기관을 반응챔버의 선반에 배치하는 단계(S10);

[0014] 상기 반응챔버 내로 고밀도 이산화탄소를 공급하고 식각액을 주입하여 반도체 기관의 실리콘 산화막을 식각하는 단계(S20);

[0015] 상기 반도체 기관의 실리콘 산화막을 식각한 후, 반응챔버의 상부에서 초임계 헬륨을 주입하여 반응챔버의 하부로 반응챔버 내부의 유체를 배출하는 단계(S30);

[0016] 고밀도 이산화탄소를 상기 반응챔버의 하부로부터 주입하여 상기 초임계 헬륨을 반응챔버의 상부로 배출하는 단계(S40); 및

[0017] 상기 반응챔버의 내부를 감압함으로써 반도체 기관을 건조하는 단계(S50)를 포함하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법을 제공한다.

[0018] 또한 본 발명은,

[0019] 실리콘 산화막이 형성된 반도체 기관이 배치되는 반응챔버;

[0020] 상기 반응챔버 내부로 식각액을 공급하기 위한 식각액 저장기;

[0021] 상기 식각액을 상기 반응챔버로 주입하기 위한 압송펌프;

[0022] 이산화탄소를 제공하는 이산화탄소 실린더;

[0023] 상기 이산화탄소 실린더로부터 공급된 이산화탄소를 가압하여 고밀도 이산화탄소로 만들어 상기 반응챔버로 공급하는 압송펌프;

[0024] 초임계 헬륨을 제공하는 헬륨 실린더;

[0025] 상기 헬륨 실린더로부터 공급된 초임계 헬륨을 상기 반응챔버로 공급하는 압송펌프;

[0026] 고밀도 이산화탄소, 식각액, 초임계 헬륨을 상기 반응챔버에 주입하고 배출하는 삼방향 밸브; 및

[0027] 식각에 사용된 고밀도 이산화탄소 및 식각액을 상기 반응챔버로부터 배출시키는 배출배관을 포함하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각장치를 제공한다.

[0028] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 반도체 기관 상에 형성된 구조체는 MEMS(Micro Electro Mechanical System) 미소 구조체, NEMS(Nano Electro Mechanical System) 미소 구조체, 및 DRAM(Dynamic Random Access

Memory) 소자일 수 있다.

- [0029] 본 발명에서 사용하는 고밀도 이산화탄소는 20℃ 내지 100℃ 의 온도 범위 및 5.52 MPa 내지 34.5 MPa의 압력 범위에서 액체 이산화탄소와 초임계 이산화탄소를 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 S20 단계에서 식각액은 고밀도 이산화탄소에 대하여 0.001?10 중량%로 사용되는 것이 바람직하며, 상기 식각액으로는 불소 화합물과 조용매의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0031] 상기 불소 화합물로는 불산(hydrofluoric Acid, HF), 플루오르화 수소 에테르(hydro Fluoro Ether, HFE), 폴리-4-비닐피리디늄 폴리(하이드로젠 플루오라이드(poly-4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride))), 하이드로젠 플루오라이드 2,4,6-트리메틸피리딘(hydrogen fluoride 2,4,6-trimethylpyridine), 플루오르화 암모늄(ammonium fluoride, NH<sub>4</sub>F) 등을 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 조용매로는 탈이온수 또는 탈이온수와 알코올의 혼합용매를 사용할 수 있으며, 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 부탄올 등을 사용할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0033] 본 발명은 미세전자소자의 제조 과정 중 불산을 포함하는 고밀도 이산화탄소를 사용하는 건식 식각 방법에서, 세정 또는 헹굼 공정 시간을 줄이고 잔여 불산에 의한 원하지 않은 후반응을 줄임으로써 효과적으로 식각 반응물 유체를 제거하여 공정 시간을 단축하고 식각 재현성을 높일 수 있는 반도체 기관의 실리콘 산화막 식각방법 및 식각장치를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 반도체 기관의 실리콘 산화막 식각방법의 공정을 개략적으로 나타낸 공정흐름도이다.  
도 2는 본 발명에 따른 반도체 기관의 실리콘 산화막 식각장치의 구성을 개략적으로 나타낸 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0036] 본 발명은 구조체가 형성된 반도체 기관을 반응챔버의 선반에 배치하는 단계(S10); 상기 반응챔버 내로 고밀도 이산화탄소를 공급하고 식각액을 주입하여 반도체 기관의 실리콘 산화막을 식각하는 단계(S20); 상기 반도체 기관의 실리콘 산화막을 식각한 후, 반응챔버의 상부에서 초임계 헬륨을 주입하여 반응챔버의 하부로 반응챔버 내부의 유체를 배출하는 단계(S30); 고밀도 이산화탄소를 상기 반응챔버의 하부로부터 주입하여 상기 초임계 헬륨을 반응챔버의 상부로 배출하는 단계(S40) 및 상기 반응챔버의 내부를 감압함으로써 반도체 기관을 건조하는 단계(S50)를 포함하는 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법을 제공한다.
- [0037] 도 1 및 도 2를 참조하며 본 발명에 따른 식각장치를 사용하여 반도체 기관의 실리콘 산화막을 식각하는 방법에 대해 상술한다.
- [0038] 우선, 반도체 기관의 실리콘 산화막을 식각하기 위해 구조체가 형성된 반도체 기관을 반응챔버(240)의 선반에 배치한다(S20 단계).
- [0039] 상기 반도체 기관 상에 형성된 구조체는 MEMS(Micro Electro Mechanical System) 미소 구조체, NEMS(Nano Electro Mechanical System) 미소 구조체, 및 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 소자일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0040] 본 발명에서 사용하는 반응챔버(240)로는 밀폐 가능한 구조이며 임계점 이상의 조건에서 식각할 수 있는 고압의 반응챔버를 사용한다. 본 발명에서 사용하는 반응챔버(240)는 크게 반응챔버(240)의 상부 및 바닥에 선반이 고정된 하부로 나누어지며 상기 상부를 분리하여 반응챔버(240)를 개방상태로 하는 것이 가능하다. 상기 반응챔버



(204)의 외벽과 내벽 사이에는 항온기(250)가 연결되어 온도 조절이 가능하며, 상기 항온기(250)를 사용하여 반응챔버(240)를 가열할 수 있도록 구성된다.

- [0041] 다음으로, 상기 반응챔버(240)의 내부로 고밀도 이산화탄소를 공급하고 식각액을 주입하여 반도체 기판의 실리콘 산화막을 식각한다(S20 단계).
- [0042] 이산화탄소 실린더(220)에서 공급받은 이산화탄소를 압송펌프(292)에서 압력을 가하여 고밀도 이산화탄소로 만든 후 배관(221)을 통하여 상기 반응챔버(240)로 삼방향 밸브(263)를 조절하면서 공급한다. 동시에 상기 식각액 저장기(230)에 저장된 식각액을 상기 압송 펌프(293)를 이용하여 배관(231)을 통하여 반응챔버(240)로 삼방향 밸브(267)를 조절하면서 공급한다. 상기 고밀도 이산화탄소 및 식각액이 주입되면서 반응챔버(240) 내에서 반도체 기판의 실리콘 산화막에 대해 식각이 진행되며, 온도 및 교반을 조정 장치(미도시)를 사용하여 반응챔버(240)의 내부 환경을 유지시킨다.
- [0043] 보다 상세하게는 이산화탄소 실린더(220)로부터 공급되는 이산화탄소는 압송 펌프(292)에 의해 압송되고 배관(221)과 삼방향 밸브(263 및 268)를 지나서, 식각액 저장기(230)로부터 압송펌프(293)에 의해 배관(231)과 삼방향 밸브(267)를 통과하여 공급되는 식각액과 혼합되어 반응챔버(240) 내부까지 수송된다. 예를 들면, 고압으로 이산화탄소가 압송되어 있는 상태로 수송되는 이산화탄소로 반응챔버(240)의 내부가 충전된 후, 압력조절밸브(207)를 닫은 상태라고 하면 반응챔버(240)의 내부를 이산화탄소가 초임계 상태로 만드는 것이 가능하다. 또한, 항온기(250)의 제어에 의하여 항온기(250)를 동작시키고, 반응챔버(240)의 내부 온도를 이산화탄소의 임계점의 온도( $T_c = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 혹은 그 이상의 온도로 하는 것이 가능하다. 또, 압력계(미도시)가 측정한 압력치가 이산화탄소의 임계점의 압력을 지지하는 범위에서, 압력조절밸브(207)의 개도를 조정하고, 압력계가 측정한 압력치가 이산화탄소의 임계점의 압력을 지지하는 범위에서, 압송펌프에 의한 압송의 압력을 조정하는 것도 가능하며, 반응챔버(240)의 내부에 항상 이산화탄소가 공급되는 상태로 되는 것이 가능해진다.
- [0044] 상기 반도체 기판의 실리콘 산화막은 MEMS 또는 반도체 실린더형 커패시터 제조시 구조체를 형성하기 위한 희생층으로 사용되는 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)막, PSG(Phospho Silicate Glass)막, BSG(Boro Silicate Glass)막, BPSG(Boro Phospho Silicate Glass)막, 열산화  $\text{SiO}_2$  막(Thermal  $\text{SiO}_2$ ) 등일 수 있다.
- [0045] 상기 고밀도 이산화탄소(densed carbon dioxide)로는  $20^{\circ}\text{C}$  내지  $100^{\circ}\text{C}$  의 온도 범위 및 5.52 MPa 내지 34.5 MPa의 압력 범위에서 액체 이산화탄소와 초임계 이산화탄소를 포함하는 것을 사용하며, 식각액으로는 불소 화합물과 조용매의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0046] 상기 불소 화합물로는 불산(hydrofluoric Acid, HF), 플루오르화 수소 에테르(hydro Fluoro Ether, HFE), 폴리-4-비닐피리디늄 폴리(하이드로젠 플루오라이드(poly-4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride))), 하이드로젠 플루오라이드 2,4,6-트리메틸피리딘(hydrogen fluoride 2,4,6-trimethylpyridine), 플루오르화 암모늄(ammonium fluoride,  $\text{NH}_4\text{F}$ ) 등을 사용할 수 있으나, 일반적인 반도체 기판의 실리콘 산화막 식각공정에서 사용하는 것을 제한없이 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 조용매로는 탈이온수(deionized water) 단독 또는 탈이온수와 알코올의 혼합용매를 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 부탄올 등을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 반도체 기판의 실리콘 산화막을 식각하기 위한 식각액은 고밀도 이산화탄소의 0.001~10 중량%로 사용될 수 있으며, 고밀도 이산화탄소의 0.01~1 중량%로 사용하는 것이 바람직하며, 주어진 온도와 압력에서 고밀도 이산화탄소와 완전히 균일 용액을 만들 수 있는 함량으로 사용하는 것이 보다 바람직하다. 즉, 상기 S20 단계에서는 상기 반도체 기판의 실리콘 산화막을 식각하기 위해, 상기 식각액이 0.001 내지 10 중량%로 용해된 상기 고밀도 이산화탄소를 사용할 수 있다.
- [0050] 또한 S20 단계에서의 식각 공정은 반응챔버에서의 온도 조건은  $33^{\circ}\text{C}$ ~ $120^{\circ}\text{C}$  범위이고, 바람직하게는  $40^{\circ}\text{C}$ ~ $80^{\circ}\text{C}$  범위이다. 압력은 5.52~34.5 MPa인 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 조용매에 포함되는 탈이온수가 주어진 온도와 압력에서 고밀도 이산화탄소의 용해도를 초과하여 사용될 경우, 후술하는 반응챔버 내 유체를 제거하는 단계를 조정함으로써 초과된 탈이온수를 제거한다. 즉, 고밀도 이산화탄소에서 균일용액을 만들 수 있는 중량 이상의 탈이온수가 사용되었을 때는 반응 종료 후에 반응챔버 내에 층 분리된 조용매를 분리하거나 많은 양의 순수한 고밀도 이산화탄소로서 충분히 린스하여, 반응챔버 내부를 감압함으로써 기판을 건조시키는 단계 이전에 탈이온수가 반응챔버 내에서 완전히 제거되게 하여야 한다.



- [0052] 다음으로, 상기 반도체 기관의 실리콘 산화막을 식각한 후, 반응챔버의 상부에서 초임계 헬륨을 주입하여 반응챔버의 하부로 반응챔버 내부의 유체를 배출시킨다(S30 단계).
- [0053] 본 발명에 따른 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각방법에서는 반도체 기관의 실리콘 산화막을 고밀도 이산화탄소 및 식각액을 사용하여 식각한 후, 반응챔버(240)의 상부에서 초임계 헬륨을 주입하여 반응챔버(240)의 하부로 반응챔버(240) 내부의 유체, 예를 들어, 초임계 이산화탄소 반응물, 잔여 식각액 등을 배출시키는 것을 특징으로 한다.
- [0054] 헬륨은 반응성이 적은 비활성 기체이다. 거의 모든 조건에서 헬륨은 단원자 분자로 존재하며 반응하지 않는다. 헬륨은 1기압의 압력에서 약 2.3K에서 초유체로 상변이한다. 고압에서 만들어지는 고체 헬륨도 초유체와 비슷한 현상이 발견되었다. 헬륨의 이러한 특징은 이상 기체에 가장 근접한 실제 기체 밀도보다 낮고 이산화탄소에 5 중량% 이하로 녹는다.
- [0055] 이러한 헬륨의 특징을 사용하여 반도체 기관의 실리콘 산화막을 고밀도 이산화탄소 및 식각액을 사용하여 식각한 후, 초임계 헬륨을 주입하여 차단막으로 사용하고 뒤이어 순수한 고밀도 이산화탄소를 반응챔버(240)의 하부에서 주입하여 반응챔버(240) 내부의 헬륨을 반응챔버(240)의 상부로 배출하며 세정 및 행굼을 수행하고 감압함으로써 공정시간을 획기적으로 단축하고 잔여물에 의한 후반응이 일어나는 것을 방지하여 식각 재현성을 향상시킬 수 있다.
- [0056] 초임계 헬륨이 가압되고 수용되는 헬륨 실린더(210)로부터 초임계 헬륨을 배관(211)을 통하여 삼방향 밸브(261)를 조절함으로써 반응챔버(240)의 내부로 공급한다. 소정의 압력에 제어되는 헬륨 실린더(210)를 사용하는 경우, 배관(211)에 달려있는 압송펌프(291)를 끼우지 않고 기존 실린더 압력만으로 반응챔버(240)로 초임계 헬륨을 도입하는 것도 가능하다.
- [0057] 상술한 바에 따라 초임계 헬륨을 반응챔버(240)의 상부에서 공급하는 경우, 반응챔버(240)의 하부로 식각 반응물이 배출된다.
- [0058] 다음으로, 고밀도 이산화탄소를 상기 반응챔버(240)의 하부로부터 주입하여 상기 초임계 헬륨을 반응챔버(240)의 상부로 배출시킨다(S40 단계).
- [0059] 보다 상세하게는 S30 단계에서 식각 반응물, 잔여 식각액이 반응챔버(240)의 하부로 배출되면, 상기 압송펌프(292)에 의해 순수 고밀도 이산화탄소가 반응챔버(240)의 하부로부터 공급됨과 동시에 반응챔버(240)의 상부의 배출구로 상기 초임계 헬륨 유체를 방출시킴으로써 반응챔버(240)의 세척 및 행굼 단계를 수행한다. 이러한 경우 반응챔버(240)의 내부에서 이산화탄소의 임계점 부근의 조건에서 반응챔버(240)의 세척 및 행굼 단계가 연속적으로 실시된다.
- [0060] 본 발명에 따른 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각장치는 고밀도 이산화탄소, 식각액, 초임계 헬륨의 배출압력과 배출량을 조절하는 압력조절밸브(back pressure regulator)(270) 및 반응챔버(240)의 내부의 유체를 배출하는 삼방향 밸브(261 내지 268)가 구비되어 유체 흐름이 조정 가능하다. 상기 압력조절밸브(270)는 압력계의 압력 측정 결과에 의하여 개도를 제어하고, 최종 배출배관(280)부터 배출하는 유체의량을 제어한다.
- [0061] S40 단계에서의 반응챔버(240)의 세척 및 행굼 단계는 20?100℃의 온도 범위 및 5.52?34.5 MPa의 압력 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0062] 마지막으로, 상기 반응챔버의 내부를 감압함으로써 반도체 기관을 건조한다(S50 단계).
- [0063] 상기 반응챔버(240)의 내부에 배치된 반도체 기관을 건조하기 위해서 삼방향 밸브를 차폐하여 상기 고밀도 이산화탄소의 공급을 차단하고 배출배관을 완전 개방함으로써 반응챔버 내부의 유체를 방출한 후 감압함으로써 반도체 기관을 건조한다.
- [0064] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

## 실시예 1

[0065] 실리카 산화막이 1000 nm 두께로 형성된 반도체 기판을 식각하기 위하여, 반응챔버(240) 내에 반도체 기판을 위치하고 불소 화합물 및 조용매를 사용한 식각액, 구체적으로는 불산(HF)과 탈이온수를 1:2 비율로 혼합한 식각액을 식각액 저장기(230)와 배관(231)과 삼방향밸브(267)를 통해 고밀도 이산화탄소와 혼합하였다. 동시에 고밀도 이산화탄소는 이산화탄소 실린더(220)로부터 배관(221)과 삼방향 밸브(263 및 268)를 통하여 상기 식각액과 혼합되었다. 압송펌프(292 및 293)는 식각액이 고밀도 이산화탄소에 0.07 중량%로 혼합되도록 유량을 조절되었다. 상기 식각액과 고밀도 이산화탄소가 반응챔버(240)에 채워지면 삼방향 밸브를 모두 닫고, 초임계 이산화탄소 압력 13.1 MPa과 온도 50 ℃ 조건에서 5분 동안 식각 반응을 진행하였다. 식각 반응이 종료된 후, 초임계 헬륨을 13.8 MPa 압력으로 헬륨 실린더(210)에서 배관(211)과 삼방향 밸브(261)를 통하여 반응챔버(240)의 상부로부터 주입하였다. 곧이어 반응챔버(240)내의 유체는 삼방향 밸브(264, 266 및 268)와 압력조절밸브(270)와 배출배관(280)을 통하여 배출되었다. 그 다음 초임계 헬륨의 주입을 차단하고 순수한 고밀도 이산화탄소를 압송펌프(292)에 의하여 14.5 MPa로 유지하여 이산화탄소 실린더(220)로부터 배관(221)과 삼방향 밸브(263 및 268)를 통하여 반응챔버(240)에 주입하였다. 곧이어 반응챔버(240) 내의 초임계 헬륨이 삼방향 밸브(262 및 265)와 압력조절밸브(270)와 최종 배출배관(280)을 통하여 배출되었다. 최종적으로 초임계 이산화탄소의 주입을 차단하고 삼방향 밸브(262 및 265)와 압력조절밸브(270)를 통하여 고밀도 이산화탄소를 감압하고 반응챔버(240)를 개방하여 반도체 기판을 꺼내어 식각된 실리카 산화막의 두께를 분광 엘립소메터(spectroscopic ellipsometer)로 측정하였다. 동일한 방법으로 5회 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다

표 1

| 구분                | 1회    | 2회  | 3회    | 4회    | 5회    |
|-------------------|-------|-----|-------|-------|-------|
| 실리콘 산화막의 식각두께(nm) | 362.3 | 359 | 349.9 | 358.7 | 370.1 |

[0067] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 본 발명에 따라 반도체 기판의 실리콘 산화막을 식각하는 경우 반복된 식각 공정에서의 식각 두께의 차이가 5% 이하로 나타나 식각 재현성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0068] [비교예 1]

[0069] 실리카 산화막이 1000 nm 두께로 형성된 반도체 기판을 식각하기 위하여, 반응챔버(240) 내에 반도체 기판을 위치하고 불소 화합물 및 조용매를 사용한 식각액, 구체적으로는 불산(HF)과 탈이온수를 1:2 비율로 혼합한 식각액을 식각액 저장기(230)와 배관(231)과 삼방향 밸브(267)를 통해 고밀도 이산화탄소와 혼합하였다. 동시에 고밀도 이산화탄소는 이산화탄소 실린더(220)로부터 배관(221)과 삼방향 밸브(265 및 268)를 통하여 상기 식각액과 혼합되었다. 압송펌프(292 및 293)는 식각액이 고밀도 이산화탄소에 0.07 중량%로 혼합되도록 유량을 조절되었다. 상기 식각액과 고밀도 이산화탄소가 반응챔버(240)에 채워지면 삼방향 밸브를 모두 닫고, 고밀도 이산화탄소 압력 13.1 MPa과 온도 50 ℃ 조건에서 5분 동안 식각 반응을 진행하였다. 식각 반응이 종료된 후, 삼방향 밸브(262 및 265)와 압력조절밸브(270)를 통하여 고밀도 이산화탄소를 감압하고 반응챔버(240)를 개방하여 반도체 기판을 꺼내어 식각된 실리카 산화막의 두께를 분광 엘립소메터(spectroscopic ellipsometer)로 측정하였다. 동일한 방법으로 5회 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

| 구분                | 1회  | 2회    | 3회    | 4회    | 5회  |
|-------------------|-----|-------|-------|-------|-----|
| 실리콘 산화막의 식각두께(nm) | 395 | 306.4 | 384.8 | 426.4 | 233 |

[0071] 표 2를 참조하면, 실시예 1과 달리 식각 반응 후 초임계 헬륨을 차단막으로 사용하지 않은 비교예 1에서는 반복된 식각 공정에서의 식각 두께의 차이가 30% 이상으로 나타나 식각 재현성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0072] [비교예 2]

[0073] 실리카 산화막이 1000 nm 두께로 형성된 반도체 기판을 식각하기 위하여, 반응챔버(240) 내에 반도체 기판을 위치하고 불소 화합물 및 조용매를 사용한 식각액, 구체적으로는 불산(HF)과 탈이온수를 1:2 비율로 혼합한 식각액을 식각액 저장기(230)와 배관(231)과 삼방향 밸브(267)를 통해 고밀도 이산화탄소와 혼합하였다. 동시에 고밀도 이산화탄소는 이산화탄소 실린더(220)로부터 배관(221)과 삼방향 밸브(265 및 268)를 통하여 상기 식각액과 혼합되었다. 압송펌프(292 및 293)는 식각액이 고밀도 이산화탄소에 0.07 중량%로 혼합되도록 유량을 조절되었다. 상기 식각액과 고밀도 이산화탄소가 반응챔버(240)에 채워지면 삼방향 밸브를 모두 닫고, 고밀도 이산화탄소 압력 13.1 MPa와 온도 50 °C 조건에서 5분 동안 식각 반응을 진행하였다. 식각 반응이 종료된 후, 고밀도 이산화탄소를 상기 실시예 1의 온도와 압력 조건에서 5mL/min 유량으로 20분 간 삼방향 밸브(262 및 265)와 압력조절밸브(270)와 최종 배출배관(280)을 통하여 흘려주었다. 그 다음 고밀도 이산화탄소의 주입을 차단하고 압력조절밸브(270)를 완전히 개방하여 삼방향 밸브(262 및 265)와 압력조절밸브(270)를 통하여 고밀도 이산화탄소를 감압하고 반응챔버(240)를 개방하여 반도체 기판을 꺼내어 식각된 실리카 산화막의 두께를 분광 엘립소메터(spectroscopic ellipsometer)로 측정하였다. 동일한 방법으로 5회 측정하여 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

| 구분                | 1회  | 2회    | 3회  | 4회    | 5회    |
|-------------------|-----|-------|-----|-------|-------|
| 실리콘 산화막의 식각두께(nm) | 407 | 472.6 | 415 | 297.6 | 259.3 |

[0075] 표 3을 참조하면, 실시예 1과 달리 식각 반응 후 초임계 헬륨을 차단막으로 사용하지 않은 비교예 2에서는 반복된 식각 공정에서의 식각 두께의 차이가 30% 이상으로 나타나 식각 재현성이 떨어지는 것을 알 수 있으며, 이로부터 고밀도 이산화탄소의 역확산에 의하여 순수한 고밀도 이산화탄소로 완전히 치환되는 시간이 20분 이상 소요되었고, 그 사이에 추가 식각이 일어남을 알 수 있었다.

#### [0076] 시험예 1: 주입 방향에 따른 초임계 헬륨의 차단막으로서의 성능측정

##### [0077] (1) 초임계 헬륨을 반응챔버의 상부에서 하부로 주입

[0078] 초임계 헬륨의 차단막으로서의 기능을 관찰해보기 위하여 초임계 헬륨을 반응챔버(240)의 상부로 주입하고, 배출배관은 반응챔버(240)의 하부에 위치하여 작동하였다. 먼저 이산화탄소의 압력을 1900psi (13.1 MPa)를 반응챔버(240)의 내부에 채운 후 헬륨을 2000psi (13.8 MPa)압력으로 반응챔버(240)의 상부로부터 반응챔버(240)의 내부로 유입시키게 된다. 이때 헬륨(Helium)의 압력이 이산화탄소 압력보다 높기 때문에 헬륨(Helium)의 주입 직후, 반응챔버(240)에 부착된 사파이어 뷰어셀(viewer cell)을 통해서 확인을 하면 상층부에 층 분리가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 그 결과, 두 성분이 서로 섞이는 현상 없이 배출방향으로 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며, 모든 이산화탄소는 감압 현상 없이 20초 이내에 반응챔버(240)의 밖으로 배출되는 것을 확인할 수 있었다.

##### [0079] (2) 초임계 헬륨을 반응챔버의 하부에서 상부로 주입

[0080] 배관을 개조하여, 상기과 같은 압력 조건에서 초임계 헬륨의 주입을 반응챔버(240)의 하부로 하고, 배출배관은 반응챔버(240)의 상부에 위치하여 그 성능을 평가하여 보았다. 그 결과 헬륨이 들어가면서 와류가 형성되는 모양을 확인할 수 있었다. 이는 이산화탄소보다 가벼운 헬륨이 이산화탄소보다 위쪽에 자리 잡으려는 성질 때문이며, 이러한 조건은 효과적으로 차단막의 기능을 하지 못하는 것을 알 수 있었다.

##### [0081] (3) 초임계 헬륨을 반응챔버의 측면에서 주입

[0082] 배관을 개조하여, 상기과 같은 압력조건에서 초임계 헬륨을 반응챔버(240)의 측면에서 주입하고, 배출배관은 반응챔버(240)의 반대쪽 측면으로 향하게 하여 그 성능을 평가하여 보았다. 그 결과 초기 동안은 초임계 헬륨을 반응챔버의 상부에서 하부로 주입한 조건과 유사한 결과를 보이지만, 고밀도 이산화탄소의 수위(level)가 반응챔버(240)의 배출구 높이에 다다르면 고밀도 이산화탄소의 배출량이 느려지면서 제거되는 시간도 느려졌고 효과적으로 차단막으로서의 기능을 하지 못하였다

##### [0083] (4) 초임계 헬륨을 반응챔버의 상부에서 하부로 주입한 후, 고밀도 이산화탄소를 반응챔버 아래쪽에서 위쪽으로

## 주입

[0084] 고밀도 이산화탄소와 같거나 높은 압력의 초임계 헬륨을 반응챔버(240)의 상부로부터 주입함으로써 반응챔버(240)의 내부의 유체를 반응챔버(240)의 하부로 배출한 다음, 초임계 헬륨보다 같거나 높은 압력의 순수한 고밀도 이산화탄소를 반응챔버(240)의 하부에서 도입하여 반응챔버(240) 내의 초임계 헬륨을 반응챔버(240)의 상부로 배출하였다. 반응챔버(240)에 부착된 사파이어 뷰어셀(viewer cell)을 통해서 확인한 결과, 각 공정에서 고밀도 이산화탄소와 초임계 헬륨의 혼합이나 와류없이 효과적으로 반응챔버 내의 유체가 배출됨을 확인하였다.

[0085] (5) 소결

[0086] 상기 실험을 종합해본 결과, 본 발명에 따른 반도체 기관의 실리콘 산화막의 식각공정에서 초임계 헬륨을 반응챔버의 상부에서 주입하여 반응챔버의 하부로 배출하여 차단막으로서 사용하는 것이 바람직하며, 초임계 헬륨이 배출된 후 순수한 고밀도 이산화탄소를 반응챔버 하부에서 도입하여 반응챔버 내의 초임계 헬륨을 반응챔버 상부로 배출함으로써 반응챔버의 세척 및 행굼 공정을 수행하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

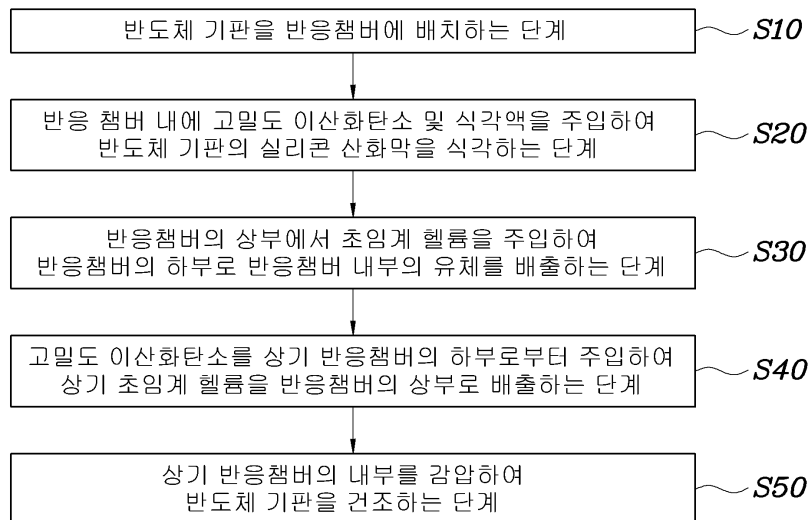
## 부호의 설명

[0087]

|                    |                     |
|--------------------|---------------------|
| 210: 헬륨 실린더        | 211: 헬륨 도입배관        |
| 220: 이산화탄소 실린더     | 221: 고밀도 이산화탄소 도입배관 |
| 230: 식각액 저장기       | 231: 식각액 도입배관       |
| 240: 반응챔버          | 250: 향온기            |
| 261 내지 268: 삼방향 밸브 | 270: 압력조절밸브         |
| 280: 최종배출배관        | 291 내지 293: 압송펌프    |

## 도면

### 도면1



도면2

