(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0129811
(43) 공개일자 2010년12월10일

(51) Int. Cl.
H01L 21/306 (2006.01) *H01L 21/302* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0048356
(22) 출원일자 2009년06월02일
심사청구일자 2009년06월02일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산 남구 용당동 산 100번지 부경대학교내
(72) 발명자
임권택
부산광역시 부산진구 부암3동 560-20 협성피닉스타운 105-1202
배재현
부산광역시 동구 범일 6동 1513번지 14/1

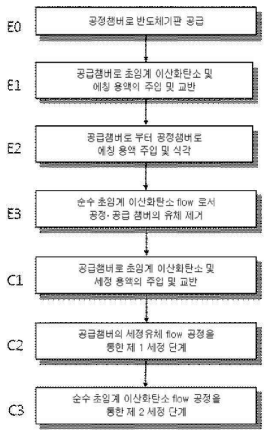
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 초임계이산화탄소를 이용한 실리콘 산화막 에칭 방법 및 에칭 잔류물의 세정 방법

(57) 요 약

본 발명은 디램 소자의 메모리 셀을 구성하는 캐패시터 제조 및 MEMS 라고 불리는 미소 구동체 등의 미소구조를 갖는 구조체의 제작에 있어서, 두개의 챔버 시스템(two chamber system)을 이용하여 에칭 약품(etching chemical)이 용해된 초임계이산화탄소를 사용하여, 상기 희생막을 에칭하는 단계; 및 세정 약품(cleaning chemical)이 용해된 초임계이산화탄소를 사용하여, 상기 희생막과 상기 에칭 약품의 반응으로부터 생성되는 에칭 잔여물을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도3



특허청구의 범위

청구항 1

디램 소자의 메모리 셀을 구성하는 캐패시터 제조 및 MEMS 라고 불리는 미소 구동체 등의 미소구조를 갖는 구조체의 제작에 있어서, 희생막을 형성하는 단계; 에칭 약품(etching chemical)이 용해된 초임계이산화탄소를 사용하여, 상기 희생막을 에칭하는 단계; 및 세정 약품(cleaning chemical)이 용해된 초임계이산화탄소를 사용하여, 상기 희생막과 상기 에칭 약품의 반응으로부터 생성되는 에칭 잔여물을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 에칭방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 희생막을 에칭하는 단계 및 상기 에칭 잔여물을 제거하는 단계는 두개의 챔버 시스템을 이용하고, 동일한 공정 챔버 내에서, 이산화탄소의 임계점 이상의 조건으로, 연속적으로 실시되는 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 희생막을 에칭하는 단계는 31.1℃ 내지 100℃의 온도 범위와 1085 psi 내지 5000 psi의 압력 범위에서 실시되는 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 에칭 잔여물을 제거하는 단계는 31.1℃ 내지 100℃의 온도 범위와 1085 psi 내지 5000 psi의 압력 범위에서 실시되는 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 희생막은 MEMS 제조 및 DRAM 캐패시터의 제조 시 구조체를 형성하기 위해 사용되는 실리콘 산화막으로 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate), BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass), 및 열산화 SiO_2막(Thermal SiO_2)를 포함하는 실리콘 산화막들 중의 한가지이고, 상기 에칭 약품은 불소 화합물(fluoride)과 조용매(co-solvent)를 모두 포함하고, 상기 세정 약품은 니트로메탄(nitromethane), 비스(2-메톡시에틸)에테르(bis(2-methoxyethyl) ether) 중의 적어도 한가지를 포함하는 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 불소 화합물은 불산(Hydrofluoric Acid, HF), 플루오르화 수소 에테르(Hydro Fluoro Ether, HFE), Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride), Hydrogen fluoride 2,4,6-trimethylpyridine 및 플루오루화 암모늄(Ammonium Fluoride, NH_4F)중의 중의 한가지인 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서, 조용매는 피리딘(pyridine, C_5H_5N)과 알코올을 반드시 포함하며, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, IPA(Iso Propyl Alcohol) 및 프로판올 중의 적어도 한가지인 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

청구항 8

상기 희생막을 에칭하는 단계는 상기 불소화합물 및 상기 조용매의 혼합물 중의 한가지가 0.01 내지 10 wt%로 용해된 상기 초임계이산화탄소를 사용하는 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서, 상기 에칭 잔여물을 제거하는 단계는 nitromethane, bis(2-methoxyethyl)ether 중 하나를 반드시 포함하는 초임계이산화탄소를 사용하여 상기 희생막이 에칭된 결과물을 세정하는 제 1 세정 단계; 및 초임계이산화탄소 만을 사용하여, 상기 제 1 세정 단계가 실시된 결과물을 세정하는 제 2 세정 단계를 포함하는

것을 특징으로 하는 에칭방법.

청구항 10

청구항 9항에 있어서, 상기 제 1 세정 단계에서 사용되는 nitromethane 또는 bis(2-methoxyethyl)ether는 초임계이산화탄소에 5 내지 20 wt%로 용해되는 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

청구항 11

청구항 9항에 있어서, 제 1 세정 단계에서 사용되는 nitromethane 또는 bis(2-methoxyethyl)ether와 함께 알코올을 첨가하여 세정력을 향상시키는 에칭 방법.

청구항 12

청구항 11항에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, IPA(Iso Propyl Alcohol) 및 프로판올 중의 적어도 한가지인 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

청구항 13

청구항 11항에 있어서, 상기 알코올은 초임계이산화탄소에 1 내지 10 wt%로 용해되는 것을 특징으로 하는 에칭 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초임계이산화탄소를 이용하여 MEMS(micro electro mechanical system) 및 DRAM(dynamic random access memory) 캐패시터 제조 상 희생막(sacrificial layer)으로 사용되는 실리콘 산화막을 제거하기 위한 에칭 방법 및 에칭 잔류물을 세정하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 MEMS 제조 및 DRAM 캐패시터 제조 공정에서는 불산(Hydrofluoric Acid, HF)을 사용하는 습식 에칭 공정이 널리 적용되고 있다. MEMS는 단일 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)상에 기계적 및 전기적 성분을 통합하는 디바이스(devices)이며 전기적 및 기계적 성분은 전형적인 집적 회로(IC: integrated circuit) 기법 및 미세기계화(micromachining) 공정을 각각 사용하여 제작된다. MEMS 웨이퍼는 기판상에 희생층 및 구조층을 증착시키고, 구조층에 대한 희생층의 선택적인 에칭으로 빔(beam) 또는 레버(lever)와 같은 서스펜디드(suspended) 또는 프리스탠딩(freestanding) 구조를 형성할 수 있다. 그러나 MEMS 구조를 제작하는데 주요한 문제점은 희생층 에칭 공정에 기반한 수계 시스템에서 점착현상이 발생할 수 있다는 것이다. 상기 점착현상의 원인은, 반데르 발스 힘(van der Waals forces), 수소 브리징(hydrogen bridging) 또는 미세 구조 와 기판 사이의 정전기학적 인력(electrostatic attractions), 표면 장력, 및 건조단계 중에 용액으로부터 침전된 에칭 잔여물에 기인된다.

[0003] 따라서 물 이외의 용매와 함께 불산을 수반하는 에칭 방법, 표면장력 에너지를 최소화하기 위하여 표면 거칠기를 증가시키는 방법 및 표면장력이 없거나 또는 거의 없는 액체(예: 이소프로판올(IPA: isopropanol))로 구조물을 건조시킴으로써 수분을 제거하는 방법으로 점착현상을 최소화하는 몇몇 방법이 제시되어 왔다. 그러나 물 이외의 용매를 사용하는 에칭 방법은 무수의 불산 기체를 포함하는 에칭 조성물을 사용하게 되는데, 이 경우의 미세 구조물을 형성하기 위한 에칭 시간은 10시간 이상이 소요되며, 시간을 감소하기 위하여 물을 일부 첨가하기도 하지만 이 것은 무수의 불산 에칭제를 사용하는 장점을 소멸시키게 된다.

[0004] 더욱이 급속히 발전하는 반도체 산업은 집적화, 미세화를 끊임없이 요구하고 있고 이에 따라 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지는 조밀한 구조물의 제조가 필수적이다. 하지만 습식 에칭(wet etching) 공정은 에칭 용액의 표면장력, 점성 및 확산성의 한계로 구조물의 하부까지 침투하기 어렵고, 에칭 이후 세정 및 건조 과정에서 모세관 힘에 의한 구조물의 붕괴 및 서로 달라 붙는 패턴폴(pattern fall)현상이 발생한다. 상기에서 설명한

바와 같이, 미소 구조체의 제작(특히, 희생층의 에칭 단계)에서 에칭액의 표면장력 정도가 미소 구조체의 손상에 큰 영향을 준다.

[0005] 이러한 표면장력에 기인하는 패턴폴 등의 문제는 초임계 유체를 사용하여 해결할 수 있다. 도 1에 도시한 것처럼, 물질은 소정의 임계온도(critical temperature) 이상에서는 압력의 변화에 상관없이 액화되지 않는 초임계 상태(supercritical state)가 된다. 위상 다이어그램에서, 이러한 초임계 상태가 시작되는 최소의 온도와 압력을 임계점(critical point)이라고 한다. 통상적인 액체 용매의 특성들과 달리, 이러한 초임계 상태의 물질(이하, 초임계 유체)은, 압력의 변화에 따라, 그 밀도(density), 점도(viscosity), 확산 계수(diffusiont coefficient) 및 극성(polarity) 등과 같은 물성(physical property)이 기체와 같은 상태(gas-like state)에서부터 액체와 같은 상태(liquid-like state)까지 연속적으로 변화될 수 있다. 이러한 초임계 유체는 높은 용해력, 높은 확산 계수, 낮은 점도 및 낮은 표면장력을 갖는다. 특히, 이산화탄소는 그 임계 온도 및 임계 압력이 31.1 ℃ 및 73.8 atm 일뿐 만 아니라 무독성, 불연성, 저가이기 때문에, 반도체 장치의 제조 등과 같은 기술 분야에서 특히 주목되는 물질이다. 그러므로 표면장력이 존재하지 않는 초임계이산화탄소를 용매로 실리콘 산화막 에칭을 수행하면, 패턴폴은 완전히 방지할 수 있다. 하지만, 초임계이산화탄소 유체는 비극성 유기용매와 유사한 용해 특성을 가지므로, 단독으로 사용한 경우 용해 선택성(dissolving selectivity)을 갖는다. 따라서, 초임계이산화탄소 유체의 사용 만으로는 희생층으로서의 실리콘 산화막을 제거하고 상기 입자의 제거에 필수적인 실리콘 산화막을 에칭하기에 불충분하다. 이에, 초임계이산화탄소 유체에 희생막(sacrificial film)의 에칭 및 입자 제거에 효과적인 첨가제, 보다 구체적으로 실리콘 산화막을 에칭할 수 있는 불소화합물 등을 첨가하여 초임계 상태 하에 실리콘 산화막을 에칭하는 연구가 수행되어 왔다. 예를 들면, 불소 화합물, 또는 불소 화합물과 오염물 용해 보조제로서의 유기용매를 함유하는 초임계 유체를 이용하여 오염물을 제거하는 동시에 실리콘 산화막을 제거하는 방법(JP 64-45125 A, JP 10-135170 A, JP 2003-513342 A 및 JP2003-224099 A 참조) 등이 있다. 그러나, 실리콘 산화막을 에칭할 수 있는 불소 화합물 등의 화학물질은 일반적으로 물과 같은 용매에는 용해되지만, 초임계이산화탄소 유체에는 거의 용해되지 않고 에칭 속도가 낮다. 특히, 센서 부품의 다이아프램 부재 또는 빔 부재 형성에 있어서는, 수십~수백 ㎚ 두께의 희생층으로서 실리콘 산화막을 완전히 에칭하여야 하고, 수초~1분 이내에 싱글-웨이퍼(single wafer) 세정을 완료하여야 하지만, 상기 제안된 방법으로는 실리콘 산화막의 실용적인 에칭 속도를 얻을 수 없다.

[0006] 한편, MEMS 및 반도체 제조를 위한 희생막인 테트라에톡시실란막 (TEOS막), BPSG (Boron Phosphor Silicate Glass), BSG (Boron Silicate Glass) 등과 같은 실리콘 산화막은 초임계이산화탄소를 이용한 건식 에칭에서 피리딘(pyridine, C_5H_5N)이 첨가된 무수의 불산에 의해 에칭시 에칭 잔여물로 $SiF_42(CH_2)_5NH$ 가 발생되는 것으로 조사되었다. 발생된 $SiF_42(CH_2)_5NH$ 는 물에 의해 용해가 잘 되지만 methanol, carbon tetrachloride, benzonitrile, pyridine, benzene, nitrobenzene, monochlorobenzene, chloroform, methyl iodide, thiophene, methylene chloride, methylene bromide, mesitylene, acetonitrile 등 대부분의 화학물에 불용인 특성을 나타낸다.

[0007] 이에 구조체의 손상 없이 단 시간에 에칭하고, 에칭에서 발생되는 에칭 잔여물을 효과적으로 제거하는 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 따라서 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 미소 구조체를 갖는 구조체의 손상 없이 단시간에 두개의 챔버 시스템(two chamber system) 내에서 에칭 약품(etching chemical)이 용해된 초임계이산화탄소를 사용하여 상기 희생막을 에칭하고, 세정 약품(cleaning chemical)이 용해된 초임계이산화탄소를 사용하여 상기 희생막과 상기 에칭 약품의 반응으로부터 생성되는 에칭 잔여물을 효과적으로 제거하는데 있다.

과제 해결수단

[0009] 본 발명은 두개의 챔버 시스템(two chamber system)을 이용하여 에칭 약품(etching chemical)이 용해된 초임계이산화탄소를 사용하여, 상기 희생막을 에칭하는 단계; 및 세정 약품(cleaning chemical)이 용해된 초임계이산화탄소를 사용하여, 상기 희생막과 상기 에칭 약품의 반응으로부터 생성되는 에칭 잔여물을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명에 따르면, 상기 실리콘 산화막을 에칭하는 단계 및 상기 에칭 잔여물을 제거하는 단계는 동일한 공정 챔버(S10) 내에서, 이산화탄소의 임계점 이상의 조건으로, 연속적으로 실시된다. 상기 실리콘 산화막을 에칭하는 단계 및 상기 에칭 잔여물을 제거하는 조건은 31.1℃ 내지 100℃의 온도 범위 및 1085 psi 내지 5000 psi의 압력 범위이다.

[0011] 본 발명에 따르면, 상기 희생막은 MEMS 제조 및 DRAM 캐패시터의 제조 시 구조체를 형성하기 위해 사용되는 실리콘 산화막으로 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate), BPSG(Boro-Phospho Silicate Glass), 및 열산화 SiO_2막(Thermal SiO_2)를 포함하는 실리콘 산화막들 중의 한가지이고, 상기 에칭 약품은 불소 화합물(fluoride)과 조용매(co-solvent)를 모두 포함하며, 상기 세정 약품은 니트로메탄(nitromethane), 비스(2-메톡시에틸)에테르(bis(2-methoxyethyl) ether) 중의 적어도 한가지를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 불소 화합물은 불산(Hydrofluoric Acid, HF), 플루오르화 수소 에테르(Hydro Fluoro Ether, HFE), Poly[4-vinylpyridinium poly(hydrogen fluoride), Hydrogen fluoride 2,4,6-trimethylpyridine 및 플루오루화 암모늄(Ammonium Fluoride, NH_4F) 중의 적어도 한가지를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 조용매는 피리딘(pyridine, C_5H_5N)과 알코올을 반드시 포함하며, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, IPA(Iso Propyl Alcohol) 및 프로판올 중의 적어도 한가지이다.

[0014] 본 발명에서, 상기 실리콘 산화막을 에칭하는 단계는 초임계이산화탄소 내에 상기 불소 화합물 및 상기 조용매의 혼합물(mixture)이 0.01 내지 10 wt%로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 에칭 잔여물을 제거하는 단계는 nitromethane, bis(2-methoxyethyl)ether 중 하나를 반드시 포함하고 상기 화합물 중의 한가지가 5 내지 20 wt%로 용해된 초임계이산화탄소를 사용하여 상기 실리콘 산화막이 에칭된 결과물을 세정하는 제 1 세정 단계(C2) 및 초임계이산화탄소 만을 사용하여 상기 제 1 세정 단계(C2)가 실시된 결과물을 세정하는 제 2 세정 단계(C3)를 포함한다. 상기 제 1 세정 단계(C2)에서 세정 효율을 증가시키기 위하여 상기 초임계이산화탄소에 1 내지 10 wt%로 포함된 알코올을 사용할 수 있으며, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, IPA(Iso Propyl Alcohol) 및 프로판올 중의 적어도 한가지이다.

[0016] 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 용매의 임계점 이상의 조건에서 에칭할 수 있는 두개의 챔버 시스템을 제공한다. 이 시스템은 도 2에 나타난 것처럼 실리콘 산화막이 형성된 반도체 기판이 로딩되는 공정 챔버(S10), 상기 공정 챔버에 에칭 용액 및 초임계 유체의 혼합물을 제공하는 공급 챔버(S7), 사용된 유체를 상기 공정 챔버로부터 배출시키는 배출부(S11) 상기 공급 챔버(S7)에 용매를 포함하는 유체를 초임계 상태로 공급하는 공급부(S2) 및 상기 공급 챔버(S7)에 에칭 용액을 주입시키는 주입부(S5), 상기 공급부(S2), 공급 챔버(S7), 용액 주입부(S5) 및 상기 배출부(S11)의 동작 온도 및 압력을 제어하는 제어 장치를 포함한다. 이때, 상기 제어 장치는, 상기 실리콘 산화막을 에칭하는 단계 및 에칭 잔여물을 제거하는 단계에서 상기 공급 챔버(S7) 및 상기 공정 챔버(S10)를 상기 유체의 임계점 이상의 조건으로 유지시킨다.

[0017] 본 발명에 따르면, 상기 실리콘 산화막을 에칭하는 단계에서 상기 유체는 상기 에칭 용액 및 상기 초임계이산화탄소 용매를 포함한다. 또한 상기 에칭 잔여물을 제거하는 단계에서 상기 유체는 상기 세정 용액 및 상기 초임계이산화탄소 용매를 포함한다.

[0018] 상기 공급 챔버(S7) 및 공정 챔버(S10)는, 그 내부 온도 및 유체 교반을 조절하기 위한, 온도 조절 장치(S9) 및 교반 조절 장치(S6)를 구비할 수 있으며, 상기 공급 챔버(S7), 상기 공정 챔버(S10), 및 상기 공급부(S2)와 배출부(S10)의 동작, 온도 및 압력은 소정의 제어 장치에 의해 제어 될 수 있다.

[0019] 도 3은 본 발명의 실시 예들에 따른 상기 실리콘 산화막의 에칭 방법 및 에칭 잔여물의 제거 방법을 설명하기 위한 공정순서도이다.

[0020] 도 3을 참조하면, 상기 실리콘 산화막 에칭 공정 및 에칭 잔여물 제거 공정은 다음의 순서로 진행된다. 먼저, 공정 챔버(S10)로 반도체기판을 외부에서 공급한다(E0). 이어서, 공급 챔버(S7)로 초임계이산화탄소 및 에칭 용액을 주입하고 교반한다(E1). 일정 시간 후 초임계 용매 공급부(S2)로부터 공급 챔버(S7)로 압력을 가함과 동시에 공급 챔버(S7)와 공정 챔버(S10) 사이의 밸브(S8)를 개폐하여 공정 챔버(S10)로 에칭 용액을 투입시켜 에칭을 진행한다(E2). 상기 실리콘 산화막의 에칭 후 상기 밸브(S8)를 차폐하고 상기 초임계 용매 공급부(S2)에서 직접적으로 공정 챔버(S10)에 용매를 주입함과 동시에 배출부(S11) 개폐를 통해 공정 챔버(S10)의 유체를 배출부(S11)를 통해 제거한다(E3). 공급 챔버(S7)의 세정을 위해 마찬가지로 상기 초임계 용매 공급부(S2)에서 직접

적으로 공정 챔버(S10)에 상기 용매를 주입함과 동시에 배출부(S11) 개폐를 통해 공정 챔버의 유체를 배출부(S11)를 통해 제거한다(E3). 이로써, 상기 실리콘 산화막의 에칭 공정을 완료하고 에칭 잔여물 제거를 위해, 상기 제 1 세정 공정을 진행한다. 먼저, 공급 챔버(S7)로 상기 초임계이산화탄소 및 상기 세정 용액을 주입하고 교반한다(C1). 일정 시간 후 초임계 용매 공급부(S2)로부터 공급 챔버(S7)로 압력을 가함과 동시에 공급 챔버(S7)와 공정 챔버(S10) 사이의 밸브(S8)를 개폐하여 공정 챔버(S10)로 세정 용액을 투입시켜 세정을 진행한다(C2). 상기 에칭 공정과는 달리, 세정 공정에서는 공정 챔버(S10)와 배출부(S11) 사이의 밸브(S12)를 개폐시켜 상기 초임계 용매 공급부(S2)로부터 공급 챔버(S7)를 통해 공정 챔버(S10)의 웨이퍼 표면에 상기 세정 유체를 일정한 유속으로 흘려 주는 공정으로 진행된다. 일정 시간 웨이퍼 표면의 에칭 잔여물을 세정 후 공정 챔버(S10)와 공급 챔버(S7) 사이의 상기 밸브(S8)를 차폐하고 상기 초임계 용매 공급부(S2)에서 직접적으로 공정 챔버(S10)에 용매를 주입함과 동시에 배출부(S11) 개폐를 통해 공정 챔버(S10)의 유체를 배출부(S11)를 통해 제거한다(C3).

[0021] 상기 실리콘 산화막의 에칭 속도는 엘립소미터(Ellipsometer)를 통해 산화막의 두께를 측정하여 간접적으로 조사할 수 있었고, 그 결과 기존 습식 에칭 방식 혹은 공급 챔버(S7)를 두지 않은 단일 챔버 사용시와 비교하여 초임계이산화탄소 내에서 두개의 챔버 에칭 시스템에서 에칭 약품을 사용하여 향상된 에칭 속도 보여주었다.

[0022] 상기 에칭 및 세정 공정이 수행된 결과물을 전자현미경으로 관찰하여 웨이퍼 표면에 잔존하는 상기 에칭 잔여물이 완전히 제거된 것을 확인 할 수 있었으며, 잔여물에 대한 IR 과 NMR 분석 스펙트럼에서 어떠한 유기화합물 피크도 나타나지 않았다.

효 과

[0023] 본 발명에 의한 에칭 시스템 및 실리콘 산화막 에칭제와 에칭 잔류물 제거를 위한 방법 및 세정제는 초임계이산화탄소를 사용하여 실시된다. 초임계 유체의 높은 반응성 때문에, 본 발명에 따른 에칭 공정은 종래의 기술들에 비해 개선된 생산성을 갖는다. 또한, 초임계 유체의 낮은 표면 장력 및 세정용액의 에칭 잔류물 제거 효과를 통해, 본 발명은 디램 소자의 메모리 셀을 구성하는 캐패시터 제조 및 MEMS 라고 불리는 미소 구동체 등의 미소구조를 갖는 구조체의 제작에 적용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 실시 예에 의해 본 발명의 구성 및 효과를 보다 상세히 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0025] **실시 예 1**

[0026] 초임계이산화탄소를 이용한 기존의 에칭 방법은 에칭 용액과 초임계이산화탄소를 혼합시키는 공정이 불충분하였고, 따라서 높은 에칭 속도를 구현하지 못하였다.

[0027] 본 발명에서 공정 챔버(S10)에서의 에칭 반응이 수행되기 이전에 공급 챔버(S7)를 두고 상기 알코올을 에칭 용액의 제조에 첨가하여 충분한 HF_2^- 에칭종을 만드는 공정을 모색하게 되었다.

[0028] 도 4 는 본 발명의 상기 에칭 용액을 제조함에 있어 알코올의 첨가 필요성을 보여주는 그래프이다.

[0029] 본 실시 예에서 사용된 상기 에칭 용액은 불산과 피리딘이 70:30 부피 비율로 혼합된 용액과 메탄올, 에탄올, IPA, 부탄올, 피리딘을 각각 다시 1:5 부피 비율로 첨가하여 5종류의 에칭 용액을 제조하였다. 제조된 상기 에칭 용액은 용액 공급부(S5)를 통해 공급 챔버(S7)로 초임계이산화탄소 공급량에 대해 0.5wt% 의 양만큼 주입하고 40℃의 온도로 고정된 공급 챔버(S7)로 4000psi 의 압력으로 초임계이산화탄소를 주입한다. 상기 주입된 초임계이산화탄소 및 에칭 용액은 공급 챔버(S7)에서 10분 동안 HF_2^- 이온을 충분히 만든다(E1). 미리 상기 TEOS 박막이 증착된 웨이퍼가 들어있는 공정 챔버(S10)로 상기 초임계이산화탄소 공급부(S2)에서부터 공급 챔버(S7)의 에칭 유체가 4000psi 만큼 공급될 수 있도록 공급 챔버(S7)와 공정 챔버(S10) 사이의 밸브(S8)로서 조정한다. 상기 에칭 유체의 공급 후 20분 동안 TEOS 박막에 대한 에칭을 수행(E2)하고 공급 챔버(S7)와 차폐한 체 순수 초임계이산화탄소를 5분 동안 초임계이산화탄소 공급부(S2)로부터 직접적으로 20ml/min으로 흘려주어 에칭 공정을 완료하였다(E3).

[0030] 상기 5종류의 에칭 용액에 대해 상기 에칭 공정을 수행한 결과, 도 4에서 나타난 것과 같이 메탄올, 에탄올, IPA, 부탄올, 피리딘 순서로 에칭 속도가 빠른 것으로 조사되었다. 이것은 불산(Hydrous fluoric Acid, HF)에

대한 이온화 정도에 기인한 것으로 보인다.

[0031] 본 발명으로 에칭 용액의 제조시 상기 알코올을 초임계이산화탄소 용매에 대해 5wt% 내지 20wt% 정도로 첨가하여 제조하고 공급 챔버(S7)를 사용해 적정 시간 동안 불산을 이온화시키는 단계(E1)를 도입하여 높은 에칭 성능을 얻을 수 있었다.

[0032] **실시 예 2**

[0033] 도 5(a) 는 본 발명의 상기 에칭 용액을 포함한 초임계이산화탄소를 용매로 상기 투 챔버 시스템 상에서 900nm 증착된 TEOS 단일 박막을 상기 에칭 공정을 통해 수행한 결과의 SEM 사진이다.

[0034] 도 5(a) 에서 웨이퍼 표면 상에 흰색의 작은 입자들이 잔류하는 것을 관측하였으며, 상기 에칭 잔여물은 에칭 과정에서 발생하는 SiF_4 가 에칭액에 존재하는 피리딘과 반응하여 생성된 것으로 조사되었다. 생성된 상기 에칭 잔여물은 물 이외 대부분의 유기 용매에 불용인 것으로 나타났다.

[0035] 본 실시 예에서 수행된 에칭 공정은 실시 예1 의 에칭 단계와 동일하게 진행되었다. 사용된 에칭 용액은 불산과 피리딘이 70:30 부피 비율로 혼합된 용액과 메탄올을 다시 1:5 부피 비율로 첨가하여 제조하였고, 상기 에칭 용액은 용액 공급부(S5)를 통해 공급 챔버(S7)로 초임계이산화탄소 공급량에 대해 0.5wt% 의 양만큼 주입하고 40 도의 온도로 고정된 공급 챔버(S7)로 4000psi 의 압력으로 초임계이산화탄소를 주입한다. 상기 주입된 초임계이산화탄소 및 에칭 용액은 10분간 공급 챔버(S7)에서 충분히 혼합한 후, 상기 TEOS 박막이 증착된 웨이퍼가 들어있는 공정 챔버(S10)로 상기 초임계이산화탄소 공급부(S2)에서부터 공급 챔버(S7)의 에칭 유체가 4000psi 만큼 공급될 수 있도록 공급 챔버(S7)와 공정 챔버(S10) 사이의 밸브(S8)로서 조정한다. 상기 에칭 유체의 공급 후 20분 동안 TEOS 박막에 대한 에칭을 수행하고 공급 챔버(S7)와 차폐한 체 순수 초임계이산화탄소를 5분 동안 초임계이산화탄소 공급부(S2)로부터 직접적으로 20ml/min로 흘려주었다.

[0036] 도 5(b) 는 도 5(a) 결과를 얻은 후 상기 세정 공정을 적용한 결과이다. 상기 세정 공정에서 제 1 세정 공정을 수행하기 위해, bis(2-methoxyethyl)ether 를 초임계이산화탄소 용매에 대해 10wt% 만큼 용해 시킨 세정 유체를 공급 챔버(S7) 내에서 제조한다. 상기 세정 유체는 초임계이산화탄소 공급부(S2)로부터 4000psi로 가압하고 상기 에칭 잔여물이 웨이퍼 표면에 생성되어 있는 공정 챔버(S10)와의 개폐를 통해 유동성을 갖게 된다. 10ml/min 의 속도로 상기 세정 유체는 10분 동안 지속적으로 공정 챔버(S10)를 통해 배출구(S11)로 방출되면서 세정 효과를 가지게 된다. 제 2 세정 공정을 수행하기 위해, 상기 제 1세정 공정이 완료된 후 순수 초임계이산화탄소를 공급 챔버(S7)를 거치지 않고 직접적으로 공정 챔버(S10)로 5분 동안 20ml/min로 흘려주어 공정을 완료한다.

[0037] 도 5(b)의 결과를 통해 상기 bis(2-methoxyethyl)ether를 포함한 세정 용액을 이용한 상기 세정 공정으로 100 % 에 가까운 에칭 부산물 제거 능력을 얻을 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 이산화탄소의 상 다이어그램(phase diagram)이다.

[0039] 도 2는 본 발명에 따른 두개의 챔버 시스템을 설명하기 위한 에칭 장치의 개념도이다.

[0040] 도 3은 본 발명에 따른 에칭 방법 및 세정 방법을 설명하기 위한 공정 순서도이다.

[0041] 도 4는 본 발명 두개의 챔버 시스템에서 알코올 조용매 첨가에 따른 에칭 성능 향상을 설명하기 위한 에칭 속도 그래프이다.

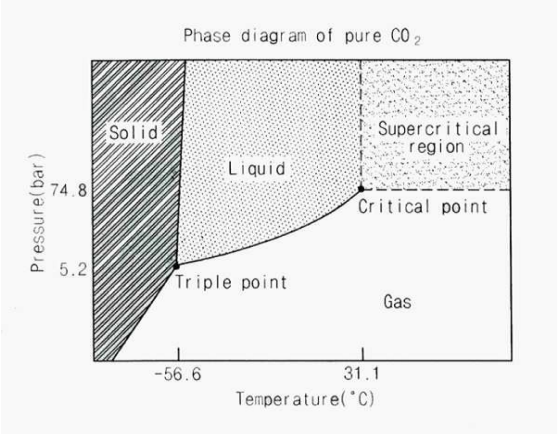
[0042] 도 5(a)와 5(b)는 본 발명의 세정 약품의 에칭 잔여물의 세정 효과를 설명하기 위한 전자현미경 사진이다.

[0043] *도 2의 주요부분에 대한 부호의 설명*

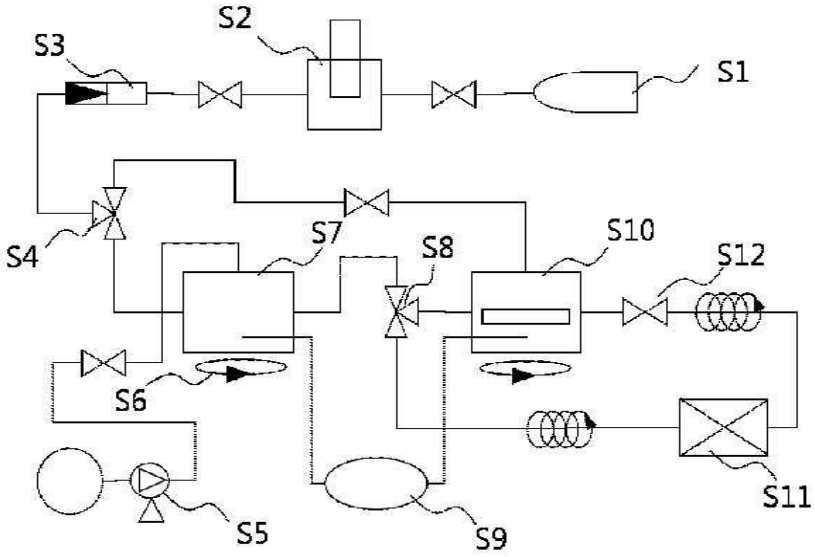
[0044] S1: 이산화탄소 저장탱크, S2: ISCO 실린지 펌프(초임계이산화탄소 공급부), S3: 역류방지 밸브, S4: 3way 밸브, S5: 에칭 및 세정 약품 공급부, S6: 교반기, S7: 공급 챔버, S8: 3way 밸브, S9: 온도제어수단, S10: 공정 챔버, S11: 배출부, S12: 열선

도면

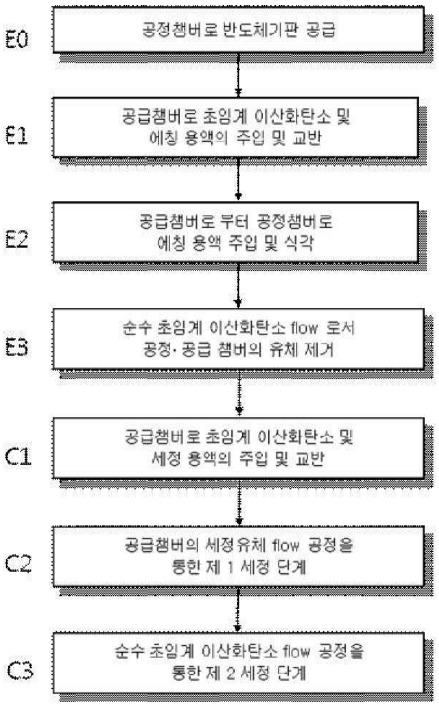
도면1


Phase diagram of pure CO_2
Solid
Liquid
Supercritical region
Critical point
Triple point
Gas
Pressure(bar)
74.8
5.2
-56.6
31.1
Temperature(°C)

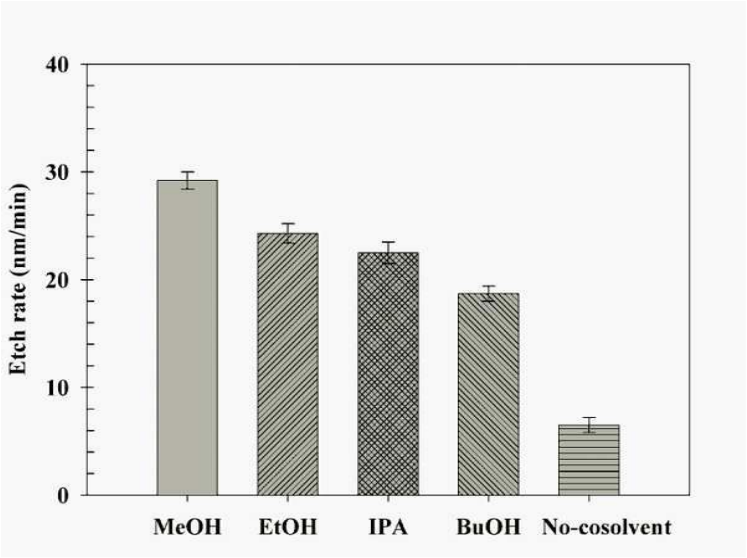
도면2


S1
S2
S3
S4
S5
S6
S7
S8
S9
S10
S11
S12

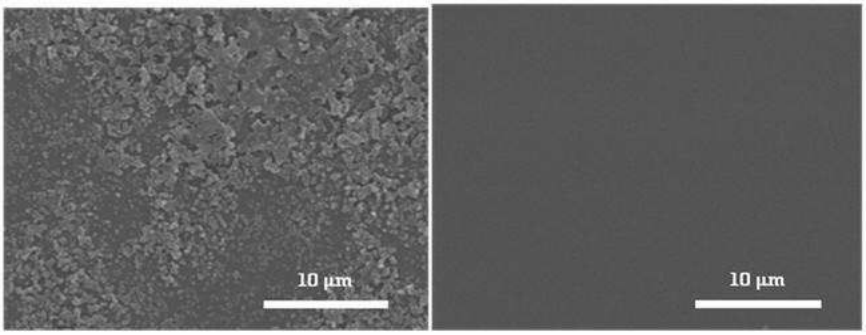
도면3


E0
공정챔버로 반도체기판 공급
E1
공급챔버로 초임계 이산화탄소 및
에칭 용액의 주입 및 교반
E2
공급챔버로 부터 공정챔버로
에칭 용액 주입 및 식각
E3
순수 초임계 이산화탄소 flow 로서
공정·공급 챔버의 유체 제거
C1
공급챔버로 초임계 이산화탄소 및
세정 용액의 주입 및 교반
C2
공급챔버의 세정유체 flow 공정을
통한 제 1 세정 단계
C3
순수 초임계 이산화탄소 flow 공정을
통한 제 2 세정 단계

도면4


Etch rate (nm/min)
40
30
20
10
0
MeOH
EtOH
IPA
BuOH
No-cosolvent

도면5



(a) (b)