

초임계 이산화탄소를 이용한 미세전자기계시스템의 식각, 세정, 건조 연속 공정

민선기 · 한갑수* · 유성식†

한국기술교육대학교 응용화학공학과
31253 충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600
*씨엔비 산업(주)
32710 충남 금산군 추부면 신평공단 1로 69
(2014년 11월 6일 접수, 2014년 12월 26일 수정본 접수, 2014년 12월 30일 채택)

Continuous Process for the Etching, Rinsing and Drying of MEMS Using Supercritical Carbon Dioxide

Seon Ki Min, Gap Su Han* and Seong-sik You†

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education, 1600 Chungjeol-ro, Byeongcheon-myeon, Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam 31253, Korea

*C&B Industrial Co., Ltd. 1006-1, Sinphyung-ri, Chubu-Myun, Geumsan-Gun, Chungnam 32710, Korea
(Received 6 November 2014; Received in revised form 26 December 2014; accepted 30 December 2014)

요 약

기존의 초임계 이산화탄소를 이용하여 식각 및 건조하는 공정은 고압 건조기 외부에서 용매를 이용하여 웨이퍼를 식각한 후 고압 건조기로 이동시켜 초임계 이산화탄소를 이용하여 세정 및 건조 하는 2단계 공정으로 구성되어 있다. 이 공정을 이용하여 본 연구에서 실험을 수행한 결과 점착 없이 식각, 세정 및 건조가 가능함은 확인되었지만, 반복 실험 결과 재현성이 떨어지는 것을 확인하였다. 이것은 외부에서 식각한 후 건조기로 이동할 때 식각용 용매가 기화하여 구조물이 점착되는 문제가 발생하기 때문이었다. 본 연구에서는 이 문제를 개선하기 위하여 웨이퍼를 이동시키지 않고, 고압 건조기 내에서 초임계 이산화탄소를 이용하여 미세전자기계시스템 웨이퍼의 식각, 세정 및 건조공정을 연속적으로 수행하고자 하였다. 또한, 연속공정 수행 시 식각 공정에서 사용하는 이산화탄소의 상태(기체, 액체, 초임계 상태)에 따른 영향을 알아보고자 하였다. 기체 이산화탄소를 이용하여 식각하는 경우(3 MPa, 25 °C)에는 점착 없는 식각, 세정 및 건조를 할 수 있었고 반복 실험을 통하여 공정의 최적화 및 재현성을 확인하였다. 또한 기존의 2단계로 이루어진 공정에 비해 세정용 용매의 양을 절감 할 수 있었다. 액체 이산화탄소를 이용하여 식각하는 경우(3 MPa, 5 °C) 액체 이산화탄소와 식각용 공 용매(아세톤)간의 층 분리가 일어나 완전한 식각이 이루어지지 않았다. 초임계 이산화탄소를 이용하여 식각 하는 경우(7.5 MPa, 40 °C) 점착 없는 식각, 세정 및 건조를 할 수 있었고 기존 2단계 공정에 비해 세정용 용매의 절감 뿐 아니라 기체 이산화탄소를 이용한 연속공정에 비하여 공정시간도 단축시킬 수 있었다.

Abstract – The previous etching, rinsing and drying processes of wafers for MEMS (microelectromechanical system) using SC-CO₂ (supercritical-CO₂) consists of two steps. Firstly, MEMS-wafers are etched by organic solvent in a separate etching equipment from the high pressure dryer and then moved to the high pressure dryer to rinse and dry them using SC-CO₂. We found that the previous two step process could be applied to etch and dry wafers for MEMS but could not confirm the reproducibility through several experiments. We thought the cause of that was the stiction of structures occurring due to vaporization of the etching solvent during moving MEMS wafer to high pressure dryer after etching it outside. In order to improve the structure stiction problem, we designed a continuous process for etching, rinsing and drying MEMS-wafers using SC-CO₂ without moving them. And we also wanted to know relations of states of carbon dioxide (gas, liquid, supercritical fluid) to the structure stiction problem. In the case of using gas carbon dioxide (3 MPa, 25 °C) as an etching solvent, we could obtain well-treated MEMS-wafers without stiction and confirm the reproducibility of experimental results. The quantity of rinsing solvent used could be also reduced compared with the previous technology. In the case of using liquid carbon dioxide (3 MPa, 5 °C), we could not obtain well-treated MEMS-wafers without stic-

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sseyou@koreatech.co.kr

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.

tion due to the phase separation of between liquid carbon dioxide and etching co-solvent(acetone). In the case of using SC-CO₂ (7.5 Mpa, 40 °C), we had as good results as those of the case using gas-CO₂. Besides the processing time was shortened compared with that of the case of using gas-CO₂.

Key words: Supercritical, Continuous, Etching, Rinsing

1. 서 론

미세전자기계시스템(Micro Electro Mechanical Systems, MEMS) 기술은 하나의 실리콘 웨이퍼(Wafer) 위에 마이크로 크기를 갖는 수만 개의 구조물(Structure)을 이용하여 기존의 반도체 기술로 구현할 수 없었던 초 미세화 구조물의 구현을 가능하게 하고, 기존 반도체 미세공정 기술을 적용하여 저렴한 비용으로 대량생산이 가능하여 각국이 전략적으로 연구개발을 추진하고 있는 연구 분야로서 마이크로센서, 마이크로폰, 에어백 시스템 등의 상품의 형태로 매년 13%의 성장률을 기록하면서 응용이 확산되고 있다[1,2].

하지만 미세전자기계시스템의 초미세화, 초고집적화로 인해 기존의 습식 반도체 공정에서 세정 공정 시 사용하는 초 순수, 화학용제들의 침투가 어려워 세정효율이 떨어지고, Fig. 1과 같이 식각, 세정 공정 중에 용매의 표면장력과 건조과정에서 세정액이 액체에서 기체로 상변화 하면서 구조물(Structure)들 간의 모세관력(Capillary force)에 의해 점착(Stiction)이 발생하는 치명적인 문제점이 있으며 [3-6] 향후, MEMS 기술을 대체 할 것으로 예상되는 NEMS(Nano Electro Mechanical System) 기술에서 위와 같은 문제가 더욱 심각하게 작용할 것으로 예상된다[7]. 또한 기존의 습식 반도체 공정 기술에서 사용하는 고가의 순수 화학용제들은 환경오염, 폐수 처리 등의 환경적 문제를 야기 한다.

위와 같은 기존의 습식 반도체 공정의 단점을 보완하기 위해 플라즈마(Plasma), 레이저(Laser), 에어로졸(Aerosol) 및 오존을 사용하는 건식 세정 기술이 개발 되었지만 건식 세정 법만 단독으로 사용할 경우 완벽한 세정이 되지 않아 기존의 습식 세정 공정과 병행해야 하며 반도체의 구조물을 파괴시키는 단점이 있다[8].

이로 인한 새로운 대안 방법으로 초임계 유체를 이용한 건식 공정 기술이 연구 되어 미국 Los Alamos National Laboratory(NAML) 연구진에 의해 초임계 이산화탄소를 이용한 희생 층 제거를 위한 식각 공정이 효과적임이 밝혀졌다[9].

이후 국내외에서 많은 연구가 진행 되어 초임계 유체를 이용한 MEMS 건식 공정 기술 등이 개발 되었지만 식각, 세정, 건조공정 각각에 대한 공정 및 장비에 대한 기술 개발에 국한되어 있고 상용화에는 이르지 못하고 있다. 국내에서는 초임계 이산화탄소를 이용한 MEMS 건식 세정에 관한 연구가 Han[10]에 의해 시도되었다. Han[10]의 방법은 고압 건조장치와 별개의 장치에서 MEMS 웨이퍼를 아세톤으로 식각한 후, 식각된 웨이퍼를 고압건조기 내로 주입하여 세정 및

건조를 하였다. 세정액으로는 메탄올을 이용하였으며, 이 세정액은 고압건조기 내에서 액체 이산화탄소로 치환하고, 승온시켜 초임계 이산화탄소로 만든 후, 일정온도 하에서 압력을 낮추면서 서서히 배출시켜 건조공정을 완료하였다. 즉, 별도의 장치로 식각을 한 후 고압 건조기 내에서의 세정, 건조공정을 거치는 2단계의 공정이다. 위와 같은 공정을 통해 MEMS 웨이퍼를 점착 없이 건조 할 수 있지만 외부에서 식각 후 건조기로 이동시 아세톤이 기화되어 세정 및 건조 이전에 웨이퍼의 점착이 일어날 가능성이 있다. 이는 실제 상업화시 생산 안정성 및 자동화에 어려움이 따를 것으로 예상된다.

본 연구에서는 기존의 2단계(외부에서 식각 후 고압 건조기에서 세정, 건조)로 이루어진 공정을 개선하여 웨이퍼의 이동 없이 식각, 세정, 건조를 연속적으로 수행하여 이 문제를 해결하고자 하였다. 또한, 연속공정으로 수행 시 식각 공정에서 사용하는 이산화탄소의 상태(기체, 액체, 초임계 상태)에 따른 영향을 알아보고자 하였다.

2. 이 론

2-1. 초임계 유체

2-1-1. 초임계 유체의 정의 및 물성

일반적으로 일정 온도에서 기체(Vapor) 상태의 순수 물질에 압력을 가하면 응축(Condensation)이 일어나 액체(Liquid)로 상(Phase)이 변하지만 어떤 특정 온도 이상의 기체는 압력을 가해도 액체로 상이 변하지 않는데 이처럼 상변화(Phase Change)가 일어나지 않는 어떤 특정 온도를 임계온도(Critical Temperature, T_c)로 정의하고, 임계압력(Critical Pressure, P_c)도 마찬가지로 어떤 특정 압력에서 온도를 증가시켰을 때 액체에서 기체로 상변화 하지 않는 특정 압력이 존재하는데 이때의 압력을 임계 압력으로 정의한다. 이처럼 임계온도와 임계압력은 기체와 액체가 공존 할 수 있는 최대의 온도와 압력을 의미하며, 초임계 유체(Supercritical Fluids)는 임계온도, 임계압력 이상의 유체로 정의 된다.

초임계 유체는 기체와 액체의 구별이 없고, Table 1과 같이 액체와 기체의 중간정도의 물성을 나타낸다. 즉 기체와 같은 높은 확산력, 낮은 점도, 낮은 표면장력, 액체와 같은 높은 밀도, 높은 용해도(solubility)의 특성을 나타낸다.

또한 액체, 기체와 달리 초임계 유체는 상변화 없이 온도와 압력을 조절을 통하여 연속 적으로 밀도를 변화 시켜 위와 같은 확산력, 점도, 용해도등의 물성을 조절 할 수 있어 산업적으로 많이 응용되었다[11-14].

2-1-2. 초임계 이산화탄소

각각의 물질들은 고유의 임계온도, 임계압력과 고유의 물리화학적 특성을 나타내는데, 초임계 유체로 이용되는 몇 가지 용매의 임계 물성을 Fig. 2에 나타내었다.

이 중 이산화탄소는 다른 용매들에 비해 비교적 낮은 임계 온도(31.1 °C), 낮은 임계 압력(7.383 MPa)을 나타내며, 독성이 없고, 비가연성이며 가격이 저렴하며, 재사용이 용이하기 때문에 고분자 합

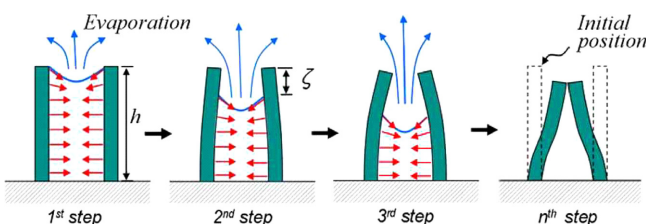
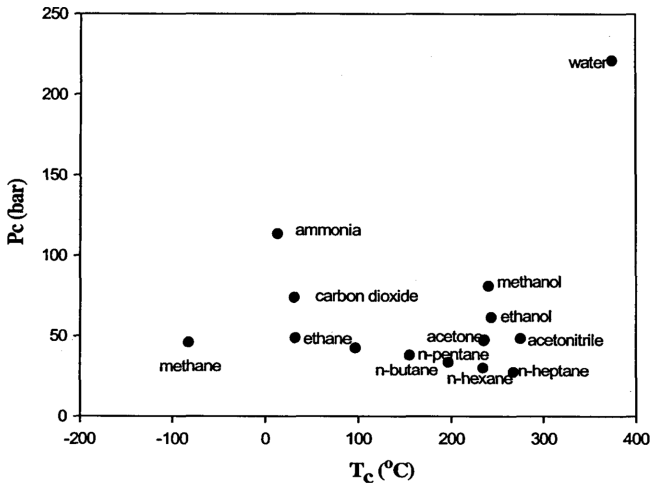


Fig. 1. Capillary force generation during solvent drying and Stiction of structure caused by the capillary force.

Table 1. Physical properties of gases, liquids, and Supercritical fluids

Properties	Gas	SF ¹⁾	Liquid
Density (q/cm^3)	10^{-8}	0.3	1
Diffusivity (cm^2/s)	0.1	10^{-3}	5×10^{-6}
Dynamic viscosity ($g/cm \cdot s$)	10^{-4}	10^{-4}	10^{-2}

¹⁾Supercritical Fluids**Fig. 2. Critical point for some supercritical solvents.**

성, 추출, 분리, 세정, 건조 등의 여러 분야에서 응용이 되고 있다.

2-2. 초임계 이산화탄소를 이용한 MEMS 웨이퍼 식각, 세정, 건조

2-2-1. MEMS 웨이퍼 식각, 세정, 건조

일반적인 MEMS 웨이퍼 제조공정은 웨이퍼 기판위에 여러 가지 초소형의 구조물을 형성하는 것으로 Table 2에 제조공정을 나타내었다.

기판위에 구리 등의 금속 층을 증착하고 포토레지스트(Photoresist), 이산화규소(SiO_2), 폴리 실리콘 층과 같은 희생 층(Sacrificial layer)을 형성한 후 구조물 형성(Patterning) 공정을 거쳐 금속 층을 제거하고,

Table 2. Manufacturing process of MEMS Wafer

1. Seed Metal Deposition : Ti/Cu (200Å/2000Å)		
2. Post Patterning : Positive PR 1.5 μm		
3. Post Electroplating : Cu 1.5 μm		
4. Cantilever Sputtering : Cu 1 μm		
5. Cantilever Patterning : Positive PR 2 μm		
6. Cu Wet Removal		
7. Etching, Rinsing, Drying		

희생 층을 제거하는 식각(Etching), 세정(Rinsing) 공정 및 건조(Drying) 공정을 거쳐 원하는 구조물의 MEMS 웨이퍼를 얻게 된다.

하지만 초 순수(Ultra Pure Water) 및 화학용제들을 사용하는 기존의 습식 반도체 세정 기술로는 MEMS와 같이 초미세, 초 고집적화 되어있는 구조물로의 침투가 어려와 세정 효율이 떨어지고, 건조 시에도 미세 패턴 사이에 존재하는 세정액의 높은 표면장력과 액체에서 기체로 상변화 하면서 미세 패턴간의 모세관력에 의한 구조물의 점착이 큰 문제점으로 작용하고[15] 구조물의 크기가 작아질수록, 패턴의 중형비(aspect ratio)가 증가할수록 위와 같은 점착 현상이 더욱 잘 일어난다.

또한 반도체 전체 공정에서 세정 공정은 30~40%를 차지하는데 식각, 리쏘그라피, 증착, 산화 등의 단위공정의 전후에서 반드시 필요한 공정으로 각 단위 공정의 생산성, 재현성, 균일성 등을 확보하는데 있어 매우 중요한 기술로 반도체 수율에 큰 영향을 미친다.

본 연구에서는 희생 층(Sacrificial layer)의 식각, 세정 및 건조를 통해 캔틸레버(cantilever)형의 구조물을 갖는 MEMS 웨이퍼를 얻는 단계 6 이후를 수행 하였다.

2-2-2. 초임계 이산화탄소를 이용한 MEMS 웨이퍼 식각, 세정, 건조

기존의 습식, 건식 세정공정의 단점을 보완하기 위해서 초임계 유체를 이용한 반도체 세정공정의 연구가 이루어져 초임계 이산화탄소를 이용한 건식 세정이 효과적임이 미국 로스알라모스 연구소에 의해 밝혀졌다.

이는 초임계 유체의 특성을 이용한 공정으로 기존 습식 공정에서 사용하는 초 순수 및 화학용제에 비해 초임계 유체는 높은 확산속도를 갖기 때문에 미세 구조물로의 침투가 용이하고, 온도와 압력을 조절하면 액체와 같은 밀도를 나타내기 때문에 세정 공정 시 오염물질에 대한 용해능력이 좋아 우수한 세정 효율을 나타내고, 건조 과정 시 표면장력이 거의 0에 가깝고, 세정액이 액체에서 기체로 상변화 하지 않아 모세관력에 의한 구조물의 점착이 발생 하지 않는다[16].

위와 같이 초임계 이산화탄소를 이용한 건식 세정공정의 경우 웨이퍼 구조물의 점착이 없는 건조를 할 수 있고, 기존에 사용하던 고가의 초 순수 및 화학용제 사용 양 절감에 따른 환경적 오염 문제와 경제적 문제를 해결 할 수 있다. 뿐만 아니라 향후 30 nm급 이하의 미세 구조물을 갖는 차세대 반도체 세정, 건조 기술에서 중요한 기술로 작용할 것이라 전망되고 있다.

3. 실험

본 연구에서는 총 4가지 경우의 실험을 수행하였다. 기존의 2단계 공정(Case1)과 연속공정의 경우 식각 공정에서 사용하는 이산화탄소의 상태(기체, 액체, 초임계 상태)에 따라 3가지 경우(Case2~4)로 구분하여 수행 하였다. Case2~4 각각의 경우를 Table 3에 나타내었다.

희생 층 제거를 위한 식각용 공 용매로는 아세톤, 아세톤에 용해된 희생 층을 MEMS 웨이퍼에서 제거하는 세정용 공 용매로는 메탄올을 사용하였다. 일반적으로 세정용 공 용매로 에탄올(Ethanol), 이소프로필알콜(Isopropyl alcohol) 등이 사용되는데 수차례 실험결과 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 모두 유사한 세정 기능을 보이나 메탄올이 가장 큰 효과를 보여 메탄올을 세정용 공 용매로 사용하였다.

분석은 각각 다른 모델의 FE-SEM(전계 방출형 주사 현미경, JEOL 사, JSM-7500F, JSM-6390)을 이용하여 분석 하였다.

Table 3. Classification of continuous process according to a state of carbon dioxide used etching, rinsing process

	Case2	Case3	Case4
Etching	gas CO ₂ + co-solvent	liquid CO ₂ + co-solvent	SCCO ₂ ¹⁾ + co-solvent
Rinsing	liquid CO ₂ + co-solvent	liquid CO ₂ + co-solvent	SCCO ₂ + co-solvent
Drying		SCCO ₂ → gas CO ₂	

¹⁾SCCO₂: Super critical CO₂

3-1. 시약

실험에 사용한 이산화탄소는 순도 99.5%를 사용하였고, 식각용 공 용매인 아세톤과 세정용 공 용매인 메탄올은 99.9% 이상의 반도체용 고 순도를 사용하였다.

3-2. MEMS 웨이퍼

본 연구에서 사용한 MEMS 웨이퍼는 나노 종합팹센터(NNFC, National Nanofab. Center)를 통해 구입하였다. 구조물은 얇고 중형비(aspect ration)가 큰 캔틸레버(cantilever) 형태의 구조물로써 구조

물과 웨이퍼 기판 사이의 높이는 1.5 μm이고 구조물의 최대 중형비는 약 500정도이며 총 4가지 형태의 패턴을 갖고 있고, 형태에 따라 Type1~4로 지정 하였다. 그 형태와 크기는 Fig. 3에 나타내었다.

희생 층(Sacrificial layer)은 포토레지스트로 되어 있고 사용된 포토레지스트는 Future Rex사의 PR1 2000A로 436 nm(G-line)와 356 nm(I-line)의 파장에 감응하는 DNQ(Diazonaphthoquinone)-Novolak resin으로 아세톤에 의희 쉽게 제거 된다.

실험에서는 다이아몬드 절단기를 이용하여 웨이퍼를 1 cm×1 cm로 잘라 사용 하였다.

3-3. 실험 장치

건조 단계에서만 초임계 이산화탄소를 사용하는 경우(Case1~Case3)의 실험 장치를 Fig. 4에 도식적으로 나타내었다. 건조 단계에서만 초임계 이산화탄소를 사용하는 경우 식각, 세정 과정 중에 액체 이산화탄소를 사용 하므로 액체 이산화탄소 공급용 Siphon 실린더를 사용 하였으며, 아세톤과 메탄올은 실험 전 에칭 용매 용기(Etching solvent vessel)과 세정 용매 용기(Rinsing solvent vessel)에 주입 한 후 이산화탄소와 함께 건조기로 주입 하였다. 에칭 용매 용기, 세정 용매 용기의 용량은 각각 340 ml, 150 ml이다.

건조기는 304SS(Stainless steel)로 제작 하였으며, 건조기 내부의 용량은 1100 ml로써 4 inch 웨이퍼의 처리가 가능하며, 허용 압력은 15 MPa, 허용 온도는 100 °C이다. 건조기 내에서 급격한 유체의 흐름에 의한 웨이퍼의 손상을 방지하기 위해 Fig. 5와 같은 테플론 구조물(Teflon packing) 위에 샘플 용기(Sample Basket)를 올려놓은 후 샘플 용기 안에 웨이퍼를 장착 하였고 테플론 구조물과 샘플 용기를 장착 했을 경우 건조기의 부피는 680 ml이다.

건조기는 수동으로 개폐 하였으며 건조기 이음새는 O-ring

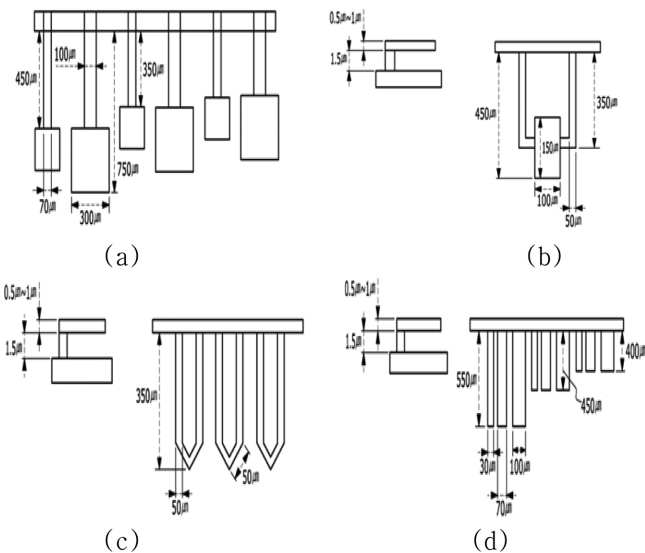


Fig. 3. Size and shape of MEMS Wafer (a) Type1, (b) Type2, (c) Type3, (d) Type4.

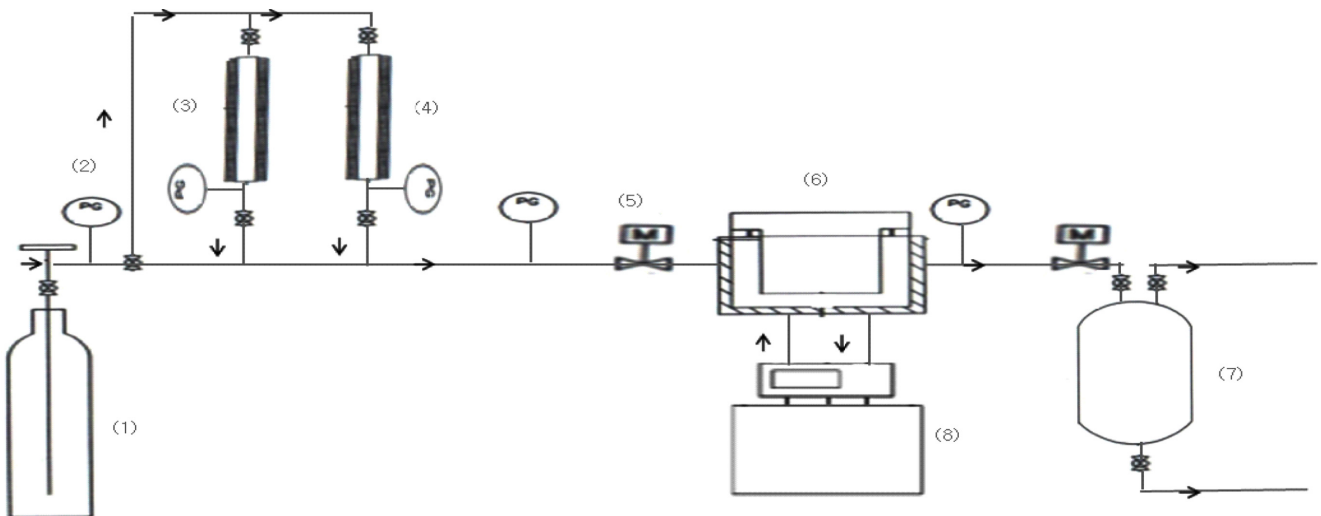


Fig. 4. Schematic diagram of process. (1) CO₂ Siphon Cylinder, (2) Pressure Gauge, (3) Etching Solvent Vessel, (4) Rinsing Solvent Vessel, (5) Metering Valve, (6) MEMS Dryer, (7) Vent & Drain Vessel, (8) Constant Temperature Water Bath.



Fig. 5. Sample basket and Teflon packing.

(Superchem 사, OR705-P-145),과 에너지이드 쉘(SM E&C사)을 사용하여 밀폐(Sealing)하였고, 건조기 몸체에 금속 재킷을 용접, 부착하여 항온 순환 수조를 이용하여 냉매, 열매를 금속 재킷으로 순환시켜 건조기의 온도를 조절 하였다. 건조기의 온도는 열전쌍, 압력은 압력계를 이용하여 확인 하였으며 건조기로 주입, 방출 되는 유체의 흐름은 건조기 선단과 후단에 장착된 Metering Valve(High Pressure Equipment사, 60-11HF4-V)를 이용 하여 조절 하였다. 건조기에서 방출되는 유체는 Vent&Drain Vessel을 통해 방출 하였다.

식각, 세정, 건조 전 단계에서 초임계 이산화탄소를 사용하는 경우(Case4) 식각, 세정, 건조 공정 시 모두 초임계 이산화탄소를 사용하기 때문에 공정 도입 전 예열기(preheater)에 열선을 감아 온도를 승온 시키고, 기체 이산화탄소를 gas booster(Haskel사, AGT-30/75)를 이용하여 예열기에 주입하여 예열기내의 이산화탄소를 초임계 상태로 만들었다(50~70 °C, 10~13 MPa) 예열기내의 온도는 열선에

연결되어 있는 온도 조절기로 조절하였고, 압력은 역 압력 조절기(BPR, TESCOM 사, 26-1722-24)로 조절 하였다.

3-4. 실험 방법

3-4-1. 외부 식각 기준 2단계 공정

외부에서 식각 하는 기준 2단계 공정의 공정순서, 공정 시간, 고압 건조기의 온도 및 압력 조건을 Table 4에 나타내었다. 외부에서 아세톤을 이용하여 식각 한 웨이퍼를 메탄올(680 ml)로 채워진 고압건조기로 이동 시킨 후 액체 이산화탄소의 주입을 위해 건조기의 온도를 5°C로 냉각 하였으며, 건조기에 채워져 있던 메탄올은 액체 이산화탄소로 flushing하여 대체 하였고, 액체 이산화탄소의 주입 및 flushing공정에서 난류(Turbulent flow)에 의한 웨이퍼 구조물의 손상을 방지하기 위해 Metering valve로 유량을 조절 하면서 공정을 천천히 진행 하였다.

건조공정에서 건조기의 온도를 35~40 °C로 유지하면서 기체 상태로 이산화탄소를 방출하여 액체와 기체 계면 형성에 따른 웨이퍼 구조물의 손상을 방지 하였다.

3-4-2. Gas CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정

Gas CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정의 공정순서, 공정 시간, 고압 건조기의 온도 및 압력 조건을 Table 5에 나타내었다.

MEMS 웨이퍼의 완전한 식각을 위해 아세톤과 기체 이산화탄소 주입 후 15분의 체류시간을 두었고, 에칭 용매 용기의 아세톤과 Rinsing Vessel의 메탄올을 건조기로 주입하기 전에 에칭 용매 용기과 세정 용매 용기에 기체 이산화탄소를 주입하여 공 용매와 기체 이산화탄소가 잘 섞이도록 하였다.

Table 4. Etching outside with acetone

Process procedure	Process operation time (min)	Dryer condition	
		Pressure (MPa)	Temperature (°C)
1. Injecting Methanol (680 ml) into the dryer	(Pre-treatment)	0	25
2. Etching MEMS-wafers with Acetone at outside	10	0	25
3. Mounting MEMS-wafers on the dryer	(Pre-treatment)	0	25
4. Cooling dryer	30~60	0	25→5
5. Injecting liquid-CO ₂ into the dryer	10	5.5	5~10
6. Flushing liquid-CO ₂	50~60	5.5	5~10
7. Heating Dryer	20~50	5.5→8	5→35
8. Drying MEMS-wafers	30	8→0	35~40
9. Removing MEMS-wafers from the dryer	(After-treatment)	0	40

Table 5. Continuous process etching with Gas Phase carbon dioxide and Acetone

Process procedure	Process operation time (min)	Dryer condition	
		Pressure (MPa)	Temperature (°C)
1. Injecting acetone (220 ml) into the etching vessel and injecting methanol (150 ml) into the rinsing vessel	(Pre-treatment)	0	25
2. Mounting MEMS-wafers on the dryer	(Pre-treatment)	0	25
3. Injecting acetone + gas-CO ₂ in to the dryer and staying for 15 minutes	15	0→3	25
4. Cooling dryer	30~60	3	25→5
5. Injecting liquid-CO ₂ into the dryer	10	3→5.5	5~10
6. Flushing liquid-CO ₂	15	5.5	5~10
7. Injecting methanol + liquid-CO ₂ in to the dryer	15	5.5	5~10
8. Flushing liquid-CO ₂	20	5.5	5~10
9. Heating Dryer	20~50	5.5→8	5→35
10. Drying MEMS-wafers	30	8→0	35~40
11. Removing MEMS-wafers from the dryer	(After-treatment)	0	40

Table 6. Continuous process etching with Liquid Phase carbon dioxide and acetone

Process procedure	Process operation time (min)	Dryer condition	
		Pressure (MPa)	Temperature (°C)
1. Injecting acetone (220 ml) into the etching vessel and injecting methanol (150 ml) into the rinsing vessel	(Pre-treatment)	0	25
2. Mounting MEMS-wafers on the dryer	(Pre-treatment)	0	25
3. Cooling dryer	30~60	0	25→5
4. Injecting liquid-CO ₂ into the dryer	10	3	5~10
5. Injecting acetone + liquid-CO ₂ in to the dryer and staying for 15 minutes	15	3→5.5	5~10
6. Flushing liquid-CO ₂	15	5.5	5~10
7. Injecting methanol + liquid-CO ₂ in to the dryer	15	5.5	5~10
8. Flushing liquid-CO ₂	20	5.5	5~10
9. Heating Dryer	20~50	5.5→8	5→35
10. Drying MEMS-wafers	30	8→0	35~40
11. Removing MEMS-wafers from the dryer	(After-treatment)	0	40

Table 7. Continuous process etching with Supercritical carbon dioxide and acetone

Process procedure	Process operation time (min)	Dryer condition	
		Pressure (MPa)	Temperature (°C)
1. Injecting acetone (220 ml) into the etching vessel and injecting methanol (150 ml) into the rinsing vessel	(Pre-treatment)	0	25
2. Heating and pressurizing preheater to the supercritical state after injecting gas-CO ₂ into the Preheater	(Pre-treatment)	0	25
3. Heating Dryer	(Pre-treatment)	0	25→40
4. Mounting MEMS-wafers on the dryer	(Pre-treatment)	0	40
5. Injecting acetone + supercritical-CO ₂ in to the dryer and staying for 15 minutes	15	0→7.5	40
6. Flushing supercritical CO ₂	15	7.5	35~40
7. Injecting methanol + supercritical-CO ₂ in to the dryer	15	7.5	35~40
8. Flushing supercritical CO ₂	20	7.5	35~40
10. Drying MEMS-wafers	30	7.5→0	35~40
11. Removing MEMS-wafers from the dryer	(After-treatment)	0	40

3-4-3. Liquid CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정

Liquid CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정의 공정순서, 공정 시간, 고압 건조기의 온도 및 압력 조건을 Table 6에 나타내었다.

Case2와 달리 액체 이산화탄소를 주입하기 위해 건조기에 MEMS 웨이퍼 장착 후 냉각 공정을 거친 후 식각, 세정 공정을 진행하였다.

3-4-4. 초임계 CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정

초임계 CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정의 공정순서, 공정 시간, 고압 건조기의 온도 및 압력 조건을 Table 7에 나타내었다.

건조기 내로 주입 되는 초임계 이산화탄소는 주입 전 예열기에 열선과 gas booster를 이용하여 50~70 °C, 10~13 MPa로 승온, 가압 하여 초임계 상태로 만들었다.

초임계 CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정의 경우 식각, 세정, 건조 공정에서 모두 초임계 이산화탄소를 이용하기 때문에 Case1~3과 달리 별도의 건조기 승온, 냉각공정이 필요 없이 건조기를 항상 고온(35~40 °C)의 상태를 유지하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 외부 식각 기존 2단계 공정

외부에서 식각 후 건조기 내에서 건조하는 2단계의 공정의 경우 점착 없이 식각, 건조를 할 수 있음을 확인 할 수 있었지만, 총 8회의

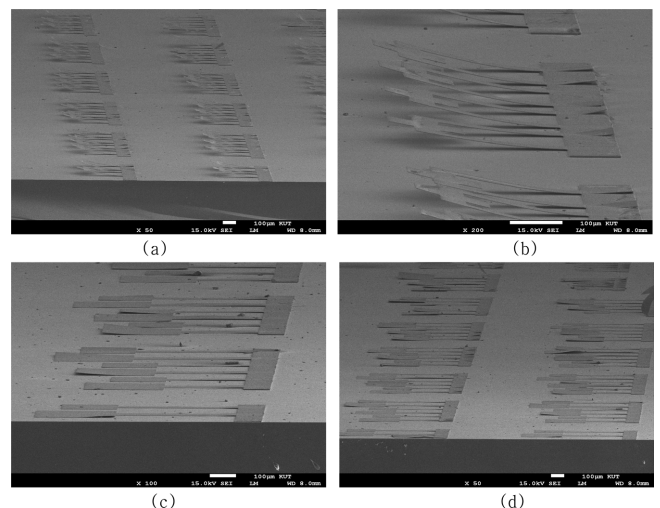


Fig. 6. The SEM images of MEMS wafer after two step process etched outside (a), (b) The examples of the stiction did not occurred after case 1 experiment, (c), (d) The examples of the stiction occurred after case 1 experiment.

실험 결과 Fig. 6(a), (b)와 같이 점착이 없이 식각, 건조를 할 수 있는 경우는 단 1회의 실험 뿐이었으며 나머지 7회의 실험에서는 Fig. 6(c), (d)와 같이 식각, 건조 후 점착이 일어나 구조물이 파괴되었다.

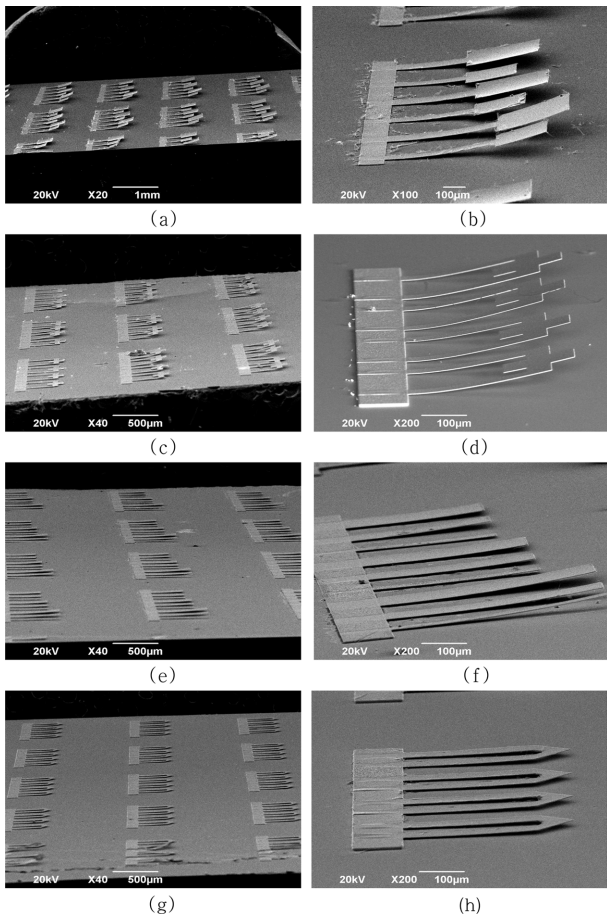


Fig. 7. The SEM images of MEMS wafer after continuous process etched using Gas phase carbon dioxide (a), (b) Type1, (c), (d) Type2, (e), (f) Type3, (g), (h) type4.

위와 같은 점착은 외부에서 아세톤으로 식각 후 MEMS 웨이퍼를 건조기로 이동시키는 과정에서 식각용 공 용매인 아세톤의 증발로 인한 점착으로, Case1의 결과를 통해 점착이 없이 식각, 건조 할 수 있는 가능성을 확인 하였지만 재현성 확보를 위해서는 웨이퍼의 이동과정이 없는 연속공정의 필요성 또한 확인하였다.

4-2. Gas CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정

웨이퍼의 이동이 없이 건조기 내에서 기체 이산화탄소를 이용하여 식각 후 액체 이산화탄소를 이용하여 세정 후 초임계 이산화탄소를 이용하여 건조하는 Case2의 연속공정의 경우 예상대로 점착 없이 식각, 건조를 할 수 있었다. 웨이퍼의 가장자리에 있는 파괴된 구조물의 경우 웨이퍼 절단 과정 중에 손상된 경우이다. Case2의 실험 후 SEM 이미지를 Fig. 7에 나타내었다.

많은 실험을 통해 Table 5와 같은 최적화된 공정을 확립 할 수 있었고, 총 14회의 실험을 통하여 최적화된 공정의 재현성을 확인하였다.

또한 공정의 최적화 결과 기존 2단계의 식각, 건조 공정에서는 680 ml의 메탄올(건조기 부피의100%)을 사용 하였는데, 연속공정의 경우 메탄올 사용량을 150 ml(건조기 부피의 22%)로 감소하였다.

이는 기존의 2단계 식각, 건조공정에서는 식각 후 아세톤의 증발에 의한 웨이퍼 구조물의 점착을 방지하기 위해 건조기 내부를 메탄올로 채워 희생 층이 제거된 구조물과 웨이퍼 기판 사이의 점착을 방지

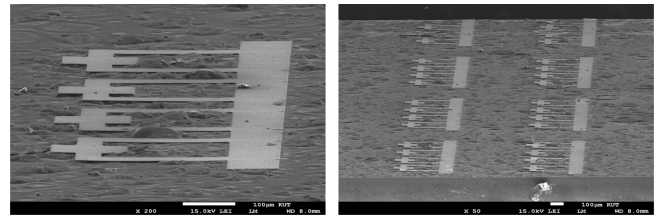


Fig. 8. The SEM images of MEMS wafer after continuous process etched using Liquid phase carbon dioxide.

하였지만, 연속공정의 경우 웨이퍼의 이동 없이 식각, 세정 공정에서 건조기 내부를 이산화탄소를 사용하여 고압의 상태(5.5 MPa)로 유지하여 구조물과 웨이퍼 기판사이의 점착을 방지하기 때문에 메탄올 사용 양을 감소시킬 수 있었다.

4-3. Liquid CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정

웨이퍼의 이동이 없이 건조기 내에서 액체 이산화탄소를 이용하여 식각 후 액체 이산화탄소를 이용하여 세정 후 초임계 이산화탄소를 이용하여 건조하는 Case3의 연속공정의 경우 Fig. 8과 같이 완전히 식각이 이루어지지 않고 부분적으로 진행되었다.

이는 이산화탄소 자체가 비극성으로 극성인 아세톤과는 잘 섞이지 않아 층 분리가 일어나 MEMS 웨이퍼와 아세톤간의 충분한 접촉이 일어나지 않아 식각이 완전히 이루어지지 않은 것으로 판단된

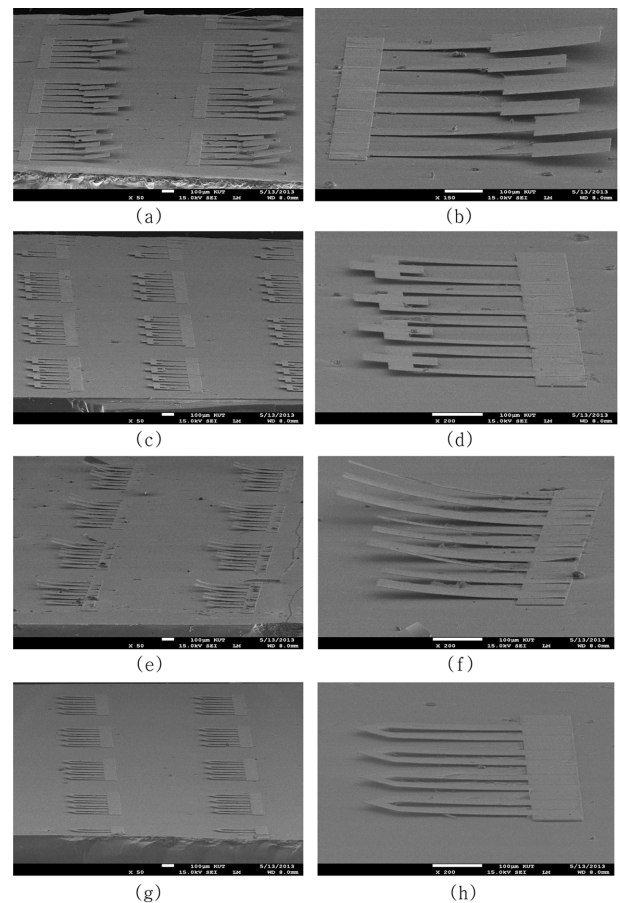


Fig. 9. The SEM images of MEMS wafer after continuous process etched using Supercritical carbon dioxide (a), (b) Type1, (c), (d) Type2, (e), (f) Type3, (g), (h) type4.

다. 이와 같이 이산화탄소와 잘 섞이지 않는 극성 용매를 잘 섞이게 하여 단일 상(Phase)을 만들기 위해 계면 활성제를 사용하기도 하지만, 본 연구에서는 희생 층을 제거하는 식각용 공 용매의 기능을 이산화탄소의 상태에 따라 알아보려고 하기 때문에 계면 활성제를 사용하지 않았다. 이에 따라, 비극성의 액체 이산화탄소는 극성의 아세톤과 잘 섞이지 않는 상태에서 아세톤에 비해 표면장력이 1/4.6로 작고 밀도가 큰 상태로 주입되기 때문에 고분자로 이루어진 희생 층의 기공 침투가 용이하여 식각용 공 용매인 아세톤 보다 먼저 고분자의 기공을 선점하게 되고 상대적으로 가벼운 아세톤은 액체의 상층에 머물게 되어 아세톤의 기공 침투를 어렵게 함으로써 희생 층 용해를 방해하기 때문이라고 판단된다.

4.4. 초임계 CO₂를 이용하여 식각하는 연속 공정

웨이퍼의 이동이 없이 건조기 내에서 초임계 이산화탄소를 이용한 식각, 세정 및 건조 하는 Case4의 연속공정의 경우 Fig. 9와 같이 점착 없는 식각, 건조를 할 수 있었고 많은 실험을 통하여 Table 7과 같은 최적화된 공정을 확립 할 수 있었고, 최적화된 공정의 재현성을 확인하였다.

기체 이산화탄소를 이용한 연속공정(Case2)의 경우와 마찬가지로 기존의 2단계 식각, 건조공정에 비해 메탄올의 사용 양을 530 ml(건조기 부피의 78%) 감소시킬 수 있었고, 모든 공정에서 초임계 이산화탄소를 이용하기 때문에 건조기를 항상 고온의 상태(35~40 °C)로 유지하여 건조기 냉각 시 소요되는 30~60 min, 승온 시 소요되는 20~50 min의 공정시간을 단축할 수 있었다.

5. 결 론

기존의 초임계 이산화탄소를 이용한 2단계의 식각, 건조공정에서 식각 후 웨이퍼의 이동 중에 발생하는 점착문제를 개선하기 위해 초임계 이산화탄소를 이용한 식각, 세정, 건조 연속공정을 연구하였다.

본 연구에 앞서 기존의 초임계 이산화탄소를 이용한 2단계의 식각, 건조 공정(Case1)을 수행한 결과 점착 없는 식각, 건조를 할 수 있었지만 총 8회의 실험 중 단 1회의 경우만 점착 없이 건조 할 수 있었고 이는 웨이퍼를 외부에서 식각 후 건조기로 이동하는 과정에서 아세톤의 증발에 기인한 것으로 이를 통해 웨이퍼의 이동이 없는 식각, 세정, 건조 연속공정의 필요성을 확인하였다.

본 연구인 식각, 세정, 건조 연속공정의 경우 식각, 세정 공정에 사용하는 이산화탄소의 상태에 따라 3가지의 경우(기체, 액체, 초임계 상태)로 구분하여 수행하였다.

기체 이산화탄소를 이용하여 식각 후 액체 이산화탄소를 이용하여 세정을 실시한 공정(Case2)의 경우 점착 없는 식각, 세정, 건조를 할 수 있었고, 많은 실험을 통해 공정을 최적화 하여, 최적화된 공정 조건에서 총 14회의 실험을 통해 재현성을 확인하였으며 기존의 2단계 식각, 건조 공정에 비해 사용하는 메탄올의 양을 감소시킬 수 있었다.

액체 이산화탄소를 이용한 식각, 세정 공정(Case3)의 경우 액체 이산화탄소와 식각용 공 용매인 아세톤간의 층 분리로 인해 완전한 식각이 이루어지지 않았다. 이를 통해 건조기내의 웨이퍼의 장착 높이를 조절하거나, 액체 이산화탄소 대신 기체 혹은 초임계 이산화탄소를 사용하여 밀도를 조절할 필요성이 있음을 확인하였다.

식각, 세정, 건조의 모든 공정에서 초임계 이산화탄소를 이용한 연속공정(Case4)의 경우 점착 없는 식각, 건조를 할 수 있었고, 많은

실험을 통해 공정을 최적화한 후 최적화된 공정조건에서 재현성을 확인 하였으며, 기존의 2단계 식각, 건조 공정에 비해 사용하는 메탄올의 양을 감소시킬 수 있었고, 건조기 냉각 시 소요되는 30~60 min, 승온 시 소요되는 20~50 min의 공정시간을 단축 할 수 있었다.

이를 통해 식각, 건조 후 웨이퍼 구조물의 점착 문제, 사용하는 용매의 양, 공정시간 측면에서 식각, 세정, 건조 모든 공정에서 초임계 이산화탄소를 이용한 공정이 효과적임을 확인하였다.

References

1. Kazuo, S., "Perspective of Micro-Nano Science and Technology," *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers.*, **116**(113), 12-15(2013).
2. Kim, T. H., Kim, D. Y., Chun, M. S. and Lee, S. S., "MEMS Fabrication of Microchannel with Poly-Si Layer for Application to Microchip Electrophoresis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(5), 513-519(2006).
3. Han, G. S., Lim, J. S. and Yoo, K. P., "Wafer Cleaning Using Supercritical Carbon Dioxide," *Prospectives of Industrial Chemistry.*, **9**(1), 2-11(2006).
4. Jafri, I., Busta, H. and Walsh, S., "Critical Point Drying and Cleaning for MEMS Technology," *Proceeding of SPIE.*, **3880**, 51-58(1999).
5. Tas, N., Sonnenberg, T., Jansen, H., Legtenberg, R. and Elwenspoek, M., "Stiction in Surface Micromachining," *Journal of Micromechanics and Microengineering.*, **6**, 385(1996).
6. Jincao, Y. and Matthews, M. A., "Prevention of Photoresist Pattern Collapse Using Liquid Carbon Dioxide," *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, **40**(24), 5858(2001).
7. Lee, M. Y., Do, K. M. and Lo, Y. S., "Surfactant-aided Supercritical Carbon Dioxide Drying for Photoresists to Prevent Pattern Collapse," *The Journal of Supercritical Fluids.*, **42**(1), 150-156(2007).
8. Jeon, B. Y. and Lee, C. M., "Dry Cleaning for Metallic Contaminants Removal after the Chemical Mechanical Polishing (CMP) Process," *Journal of the Korean Vacuum Society.*, **9**(2), 102-109(2000).
9. Rubin, J. B., Davenhall, L. B., Taylor, C. M. V., Sivils, L. D., Pierce, T. and Tiefert, K., "CO₂-Based Supercritical Fluids as Replacements for Photoresist-Stripping Solvents," *Electronics Manufacturing Technology Symposium*, **23**, 308-314(1998).
10. Han, G. S., "Supercritical CO₂ Dry Cleaning of Nano-Pattern Semiconductor," Ph. D. Dissertation, Sogang University, Korea(2009).
11. Song, K. M., Hong, W. H., Lee, H., Kwak, S. S. and Liu, J. R., "Extraction Rates of Vindoline and Catharanthine from Catharanthine Roseus with Supercritical Carbon dioxide," *Korean Chem. Eng. Res.*, **31**(3), 318-324(1993).
12. Lee, H. H. and Kim, S. W., "Preparation of Polymeric Fine Particles with Various Morphologies using Supercritical Fluid," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(2), 202-212(2004).
13. Lee, Y. W., "Design of Particles using Supercritical Fluids," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(6), 679-688(2004).
14. Hong, I. K. and Lee, S., "Microcellular Foaming of Silicon with Supercritical Carbon Dioxide," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(1), 166-171(2004).
15. Modell, M., "Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water," U.S. Patent No. 4, **338**, 199(1982).
16. Jones, C. A., Zweber, A., Deyoung, J. P., MmLlain, J. B., Carbonell, R. and Desimon, J. M., "Applications of Dry Processing in the Microelectronics Industry Using Carbon Dioxide," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.*, **29**, 97(2004).