

논문 2009-46SD-10-4

반도체/LCD PR 제거용 EC의 재이용 기술에 관한 연구

(A Study on Recycling Technology of EC for Semiconductor and LCD PR Stripping Process)

문 세 호*, 채 상 훈**

(Se-Ho Moon and Sang-Hoon Chai)

요 약

오존을 이용하여 PR 박리에 사용된 에틸렌 카보네이트계 박리 세정제를 재이용할 수 있는 기술에 대하여 연구함으로써 향후 고성능-저가격의 반도체, LCD 제조에서의 PR 박리 및 세정 공정에 적용할 수 있는 핵심 공정기술을 확보하였다. 이 기술을 적용하면 반도체 웨이퍼 및 LCD 평판의 PR 박리 세정을 보다 빠르고 저렴한 비용으로 수행할 수 있으므로 반도체 및 LCD 제작공정의 생산성을 향상시킬 수 있다.

Abstract

We have developed recycling technology of ethylen carbonate to use in photoresist stripping and cleaning process, which will be core processing technology for high performance and low price semiconductor and LCD fabrication. Using this technology, it is possible for semiconductor wafer and LCD planer to process more rapid and chip, and productivity will be improved.

Keywords : 에틸렌 카보네이트, 오존, EC 재이용, PR 박리, 반도체, LCD

I. 서 론

반도체 생산성 향상을 위하여 웨이퍼의 대구경화는 필수적으로 수반되며, LCD를 포함하는 FPD(Flat Panel Display)의 발전은 급격한 대구경 표시장치의 개발 경쟁으로 나타나고 있다. 특히 PDP, LCD 메이커는 경쟁적으로 더 큰 평면 표시 장치를 발표하고 있다. 이러한 대구경 표시장치의 제조에는 다량의 화학약품과 초순수(DI water)의 사용이 따른다. 그리고 화학용액의 사용은 폐수 처리비용을 발생시켜 생산 공정비용의 상승을 야기하기 때문에 제품 생산비용의 증가와 생산성 저하를 유기시킨다.

반도체 웨이퍼 가공 및 FPD의 제조 생산에 있어서, 초정밀 가공은 노광 현상에 의한 패턴 가공에 의존하

고 있다. 패턴의 형성은 포토레지스터(PR: photoresist)막을 구성하여 에칭(etching) 하는 방법으로 미세 가공이 이루어진다. 이러한 에칭에 의한 미세 가공을 완료한 후에는 마스크(mask)로 사용된 포토레지스터를 기판의 표면으로부터 제거하고 세정(cleaning)할 필요가 있다. 이 공정을 PR 박리(stripping) 및 세정공정이라 한다. PR 박리 세정공정은 주로 유기용제계 또는 수계 박리액을 사용하여 이루어진다. 현재에도 박리 세정 성능, 안전성, 환경 영향, 약액 비용 등의 문제를 개선하기 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다.^[1~4]

에틸렌 카보네이트(EC: Ethylen Carbonate)는 PR 박리 및 세정제로의 적용이 폭넓게 검토되고 있는 유기용제 중의 하나이다. EC는 에틸렌 글리콜의 환상 탄산 에스테르로서 극성이 높고 물, 유기용제, 고분자 물질에 대하여 높은 용해 성능을 갖는 비플로톤성 극성 용매이다. 기존에는 토양 안정제나 섬유, 고분자, 오일, 페인트, 합성수지 등의 용매로 사용되었으며, 2차전지

* 학생회원, ** 평생회원, 호서대학교 전자공학과
(Dept. of Electronics Engineering,
Hoseo University)

접수일자 : 2009년5월15일, 수정완료일 : 2009년9월29일

의 전해액으로도 개발되어 사용되고 있다. 최근에는 EC의 PR에 대한 강한 용해 특성으로 인하여 반도체와 LCD 제조 공정에서 PR 박리 세정제로서도 주목을 받고 있다.^[5]

유기용제에 의한 PR의 박리 세정법은 초순수와 황산 등 화학용제의 사용을 억제하고, 공정 시간을 단축할 수 있는 방법으로 알려져 있다. 솔벤트(solvent)계로 불리는 유기용제에 의한 세정법은 성능이 우수하나, 종래 화학용제에 의한 세정법보다 생산 비용이 비싸다는 것이 단점이다. 이러한 이유로 대규모 대용량 생산 공정에는 확산적용이 곤란하였다. 그러나 에틸렌 카보네이트계 박리 세정제를 재생, 재이용(recycling)하는 기술이 개발된다면 반도체/LCD 분야를 중심으로 확산 적용이 될 전망이며, 전량 수입에 의존해 온 EC의 국산화도 적극적으로 이루어질 것으로 예상된다.

본 연구는 PR 박리 및 세정에 사용된 유기용제인 EC 세정 박리제를 오존(ozone)을 이용하여 재이용할 수 있는 방법을 연구함으로써, 고성능-저가격의 LCD PR 박리 및 세정 핵심 공정기술을 확보하는데 목적이 있다. 이 기술을 적용하면 반도체 웨이퍼 및 LCD 평판의 PR 박리 및 세정 공정을 보다 빠르고 저렴한 비용으로 수행할 수 있으므로 반도체 및 LCD의 생산성 향상을 꾀할 수 있을 것이다.

II. EC에 의한 PR 박리공정

반도체 회로 및 LCD 평판 제조 공정에 사용되는 정밀가공 공정의 대부분은 노광에 의한 마스크 형상이 형성되어 절연막, 유전체막 또는 금속막을 미세 가공하는 식각(etching) 공정에 의해 이루어진다. 노광공정의 전반부에는 감광물질의 도포, 식각공정 후에는 감광물질의 제거 공정을 수반한다. 즉, 식각공정 후에는 마스크 물질로 사용된 PR 물질을 제거하여야 한다. 일반적으로 PR은 용해억제(dissolution inhibition resist)형 감광작용을 하는 PAC(photo active compound) 및 물리적 형상(physical image)을 형성하는 폴리머(polymer)로 구성되는 2 성분계이며, 점도 조절을 위한 솔벤트 및 염료(dye)가 추가로 첨가된다. 폴리머는 물리적 형상을 유지하는 역할을 하고 유기물(organic) 솔벤트 또는 수계 용액(aqueous base solution)에 용해되며 기관과의 접착력을 유지한다. PAC는 광감응 반응에 의해서 잠재적 형상(latent image)을 형성한다. 노광 전의

PAC는 수계 용액에 용해되지 않는 억제제(inhibitor) 특성을 가지며 PR 속에 약 15~20 %wt 함유된다. 노광에 의하여 용해 억제제가 화학반응을 거쳐 현상액에 잘 녹는 화합물로 변하며, 빛을 받은 지역은 현상액에 녹고 빛을 받지 않은 지역에는 용해 억제제가 그대로 존재하여 패턴을 형성하게 된다. 노광 및 에칭 공정을 거쳐서 공정 목적 종료한 뒤에는 PR을 제거 및 세정하는 공정이 진행 된다. 종래의 대량 생산 공정에 적용되는 습식 PR 박리 세정 공정의 일반적인 약액은 약 4종류가 알려져 있다. 각 박리 약액의 특성 및 단점은 다음과 같다.

1. 황산(H₂SO₄) +과산화수소(H₂O₂)
 - 폐가스, 폐수의 다량 발생으로 환경 부하가 크고 처리 비용 고가, 황산의 재이용 효율 낮음.
 - 이온주입(ion-implant) 처리를 수행한 PR은 간단하게 박리 하지 못하며, 기관 금속에 영향을 주지 않는 플라즈마 에칭(ashing) 공정이 필요
2. 유기용제(아민계, NMP계등)
 - 약액 코스트가 비싸고, 직접 접촉 시 위험물
 - 박리 속도가 가장 빠르게 작용하나, PR 박리 후 초순수에 의한 세정 이전 공정에서 용제 치환을 위해 배수 처리를 필요로 하므로 경제성이 나쁨
3. 오존수
 - PR 박리 속도가 용존 오존의 농도에 좌우되고, 고농도 오존화 초순수의 제조에 장치비가 소요
 - 기관의 배선 금속에 영향을 줌(산화)
4. 오존 + 초산액
 - 비교적 빠른 PR 박리 속도를 보이나, 초산은 위험물로 분류
 - Cu 패턴 배선에 영향을 줌

표 1. PR 박리 용제 비교표
Table 1. Comparison table of PR strip solution.

| | MEA monoethanolamine | NMP N.methylpyrrolidone | EC ethylene carbonate |
|---------|-------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 비점(°C) | 171 | 204 | 240 |
| 융점(°C) | 11 | -23 | 36 |
| 증기압 | 6.7(mmHg) | 4.0(mmHg) | 0.5(mmHg) |
| 취기(실온) | 아민계 | 강한 아민계 | 무취 |
| 인화점(°C) | 93 | 91 | 152 |
| 소방법 | 제4류제3석유류 | 제4류제3석유류 | 해당 없음 |
| 독극물분류 | 극물 | 해당 없음 | 해당 없음 |
| 오존반응성 | 반응 | 반응 | 반응 거의 없음 |

본 연구는 위 공정들의 단점을 개선하기 위한 EC를 기반으로 하는 PR 박리 세정 공정에 관한 것이다. EC는 강력한 PR 박리 세정용 유기용제으로써, 분자식은 C₃H₄O₃이고 비중은 1.321이며 물성 및 안전성은 표 1에 나타난 바와 같다. 본 연구에서는 이 같은 특성을 이용하여 EC를 반도체/LCD PR 제거 및 세정 공정에 사용한 다음, 오존의 선택적 PR 제거 반응을 이용하여 박리 세정장비 내에서 직접 EC 내에 존재하는 PR을 소멸시켜 EC를 재생시켜 재사용하는 방법을 개발하고자 한다.

III. PR 제거장치의 구성

PR 박리 후에 EC 용액에 포함되어 있는 PR 물질의 선택적 제거를 위하여 오존 발생 장치, 오존 산화 반응 장치, 가열 장치를 유기적으로 연결하여 구성한다. 오존발생 장치에 의하여 발생된 오존은 오존 산화 반응 장치에 EC와 함께 투입하여, 기체-액체 접촉 전달 방법으로 오존 산화 반응을 유도하여 PR이 제거 되도록 구성한다. 가열장치는 EC의 용점인 36°C 이상을 유지시켜 액상으로 유지되도록 한다. EC 내에 PR의 반응 정도는 EC의 색도 또는 탁도가 투명 무취 상태이므로 오존과 PR의 반응 후 탁도 변화와 배오존의 과다배출 상태를 측정함으로써 반응의 진행 정도를 확인 할 수 있다. 또한 오존반응 후 EC의 오염에 의한 재이용 한계는 ORP(oxidation reduction potentio)를 측정함으로써 결정할 수 있다.

시스템의 구성은 그림 1과 같이 오존의 발생계, 오존과 EC의 반응계, 배오존의 소멸계로 구분될 수 있다. 오존은 외부 압축 산소로부터 공급되어 오존방전부에 공급되며, 발생된 오존은 접촉 전달 장치(gas-liquid contactor)에서 반응하게 된다. 이때 미 반응 기상 오존은 분해 장치(O₃ destructor)에서 산소로 환원되어 안전하게 배출 되도록 설계되었다.

1. 오존 발생장치의 구성

가. 오존 방전관

산소를 방전 공간에 공급하고 코로나 방전(corona barrier discharge)을 유도하여 오존을 생성한다. 오존 방전관(ozone discharge cell)은 두 개의 대향전극과 한 개 이상의 유전체로서 구성되는 오존 발생 공간을 형성한다. 또한 방전열을 해소하기 위한 냉각 장치도 함

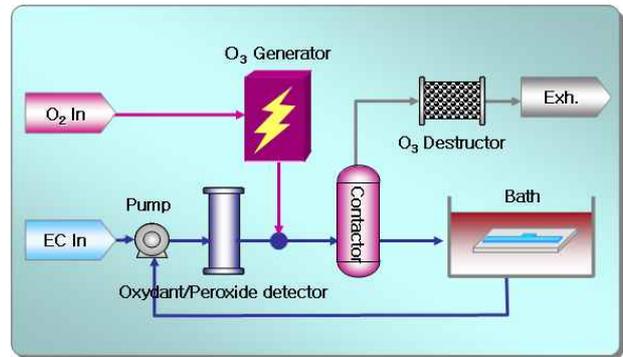


그림 1. 기본 시스템 구성도

Fig. 1. Structure of fundamental system.

께 구성된다.^[4] 본 연구에서는 오존농도 10% 이상, 오존발생량 50g/hr 이상을 목표하였으나, 실제로는 오존농도 14%, 오존발생량 55g/hr을 달성할 수 있었다.

나. 인버터전원장치

오존방전의 전원 장치는 유전체의 전위 장벽을 이용한 방전전원으로서 3~30kHz, 3~10kV의 전원을 공급하여 방전을 유도한다. 본 연구에서는 고전압-고주파 인버터 방식을 채택하여 고농도의 오존 발생을 유도하고 있다. 단위 면적당 방전에너지의 공급이 많아지게 되면서 방전열 에너지의 냉각이 필요하다. 본 연구에서는 수냉식 냉각방식을 사용하며, 전압 6~8KV, 주파수 20KHz, 역율 60%이상의 고전압 전원공급 장치를 설계 및 제작하였다.

2. 오존 반응장치의 구성

오존은 기상으로 발생되어 공급되지만 적용을 위한 물질은 액상이므로 상(phase) 간의 전달이 필요하다. 따라서 기체-액체 접촉 산화 반응(gas-liquid contact oxidation)을 위한 오존 반응기를 필요하다. 본 연구에서는 헬리컬 구조에 의한 마이크로버블 반응 방식의 에틸렌 카보네이트 재이용 장치를 설계 및 제작하였다.^[4]

3. 배오존 분해장치의 구성

오존의 주요 특성은 염소(chlorine) 보다 약 300배 강한 산화 반응을 일으킨다고 알려져 있다. 또한 대기 중 0.1ppm 이상 누출 시 인체에 유해하다. 본 연구의 오존 발생 성능은 수천 ppm 이상 도 가능하므로 누출 시 유해할 뿐만 아니라 주변기기에 영향이 예상된다. 따라서 안전한 기기의 운용을 위하여 미반응 오존을



그림 2. 실험 시스템 사진
Fig. 2. Total system for experiment.

분해하기 위한 배오존 분해 장비를 설계 제작하여 시스템에 적용하였다. 본 연구에서는 별도의 열원을 사용하지 않는 Mn계 촉매 방식의 분해 장치를 사용하였다.

그림 2는 전체 시스템에 대한 사진이다. 오른쪽 상단이 오존 방전관 및 오존 반응장치, 하단이 배오존 분해장치이며, 왼쪽은 인버터 전원장치 및 오존 측정기이다.

IV. 실험 결과 및 분석

먼저 EC 자체의 PR 제거 능력을 알아보는 기초적인 실험을 수행하였다. 그림 3은 웨이퍼 및 LCD 상의 PR에 대한 EC용액의 제거 능력을 보여주고 있다. 웨이퍼 및 LCD 평면의 일부에 PR을 1um 정도의 두께로 도포하고, 하드 베이킹(hard baking)을 마친 웨이퍼를 EC용액에 담근 후 변화를 관찰하였다. 그림에서와 같이 약 5초 만에 PR이 거의 제거되었으며, 10초 후에는 완전히 제거되는 것이 관찰할 수 있었다. 일반적으로 황산과 과산화수소

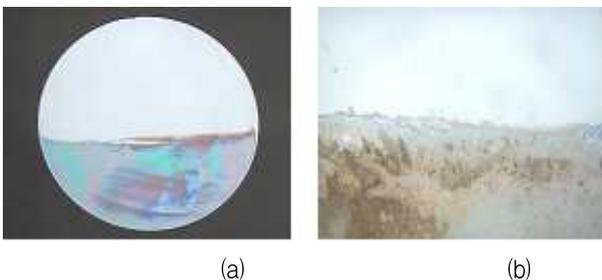


그림 3. EC용액의 PR 제거과정(5초 담근 후)
(a) 웨이퍼, (b) LCD
Fig. 3. PR stripping process using EC(5sec dipping).
(a) wafer, (b) LCD

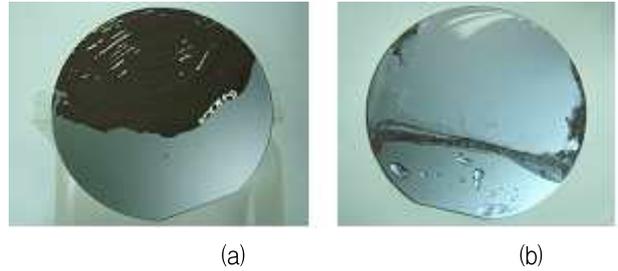


그림 4. EC용액의 슬러리 제거실험
(a) 공정 전, (b) 5초 담근 후
Fig. 4. Slurry removing process using EC.
(a) before process, (b) after 5sec dipping

수를 사용한 PR 제거공정의 사양이 10분이므로 EC의 PR 제거 특성은 아주 우수하다고 볼 수 있다.

EC에 대한 세정 성능도 알아보기 위하여 웨이퍼 제조 과정에서 발생하는 탄소화합물인 슬러리(slurry)에 대한 제거 실험도 수행하였다. 그림 4는 EC용액의 웨이퍼 상에 도포된 슬러리의 제거 과정을 보여주고 있다. 슬러리 역시 PR과 마찬가지로 약 5초 만에 거의 제거되었으며, 10초 후에는 완전히 제거되어 아주 우수한 세정 특성을 관찰할 수 있었다.

EC를 재생시키는 실험을 위한 시스템의 구성은 앞에 제시된 그림 1 및 2와 같다. 이 시스템에서는 압축 산소를 원료 가스로 사용하여 오존을 발생시키며, 인버터 회로와 트랜스포머로 구성된 전원 장치를 통하여 오존방전관에 고주파-고전압을 연결하여 방전에 필요한 에너지를 공급하여 오존 발생을 유도한다. 여기에 방전열을 해소하기 위한 냉각수를 워터 자켓에 공급하여 오존의 생성을 촉진한다. 발생된 오존은 EC가 담겨있는 오존 산화 반응장치 내에서 EC 중에 존재하는 PR 요소를 선택적으로 산화시켜 PR을 제거한다. 미반응 오존 가스는 배오존 분해기를 거쳐 산소로 무해화되어 배출된다.

그림 5는 박리 공정에 사용된 PR을 포함한 EC용액의 오존처리 결과를 보여주고 있다. 그림에서와 같이 1000ml 당 50g 정도의 PR을 포함한 사용된 EC용액에 오존을 주입하면서 2분 간격으로 PR의 변화를 관찰하였을 때 약 6분 만에 PR이 제거되는 것이 관찰되었다.

오존은 강력한 산화력에 의해 대부분의 유기물을 분해할 수 있다. PR 역시 유기물이므로 오존에 의하여 산화되면서 분해된다. 유기물은 이론적으로 완전 분해되면 CO₂, O₂, H₂O로 변화되어야 한다. 그러나 실제 상황에서는 완전반응은 일어나지 않는다. 일부 완전반응하지 못한 물질은 카르복실기 또는 에스테르류와 같은 과산화물

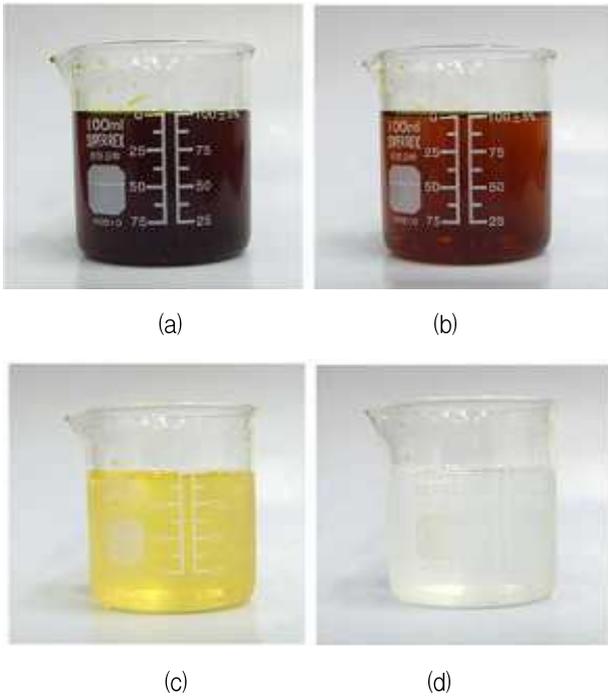


그림 5. PR을 포함하는 EC용액의 오존처리 결과 (좌측부터 2분 간격/총 6분소요)
 Fig. 5. Ozone treat result of EC after PR process. (2min. interval from left/total 6min.)

의 형태로 반응을 종료 하고 EC 용액 내에 잔류 하게 됨으로써 EC의 PR 박리 작용을 방해 하거나 금속 패턴에 손상을 입힌다. 따라서 ORP 측정법을 사용하여 EC 내의 과산화물 또는 산성을 띠는 성분의 양을 파악함으로써 EC의 반복 재생사용 종료 시점을 결정할 필요가 있다. 본 실험에서는 오존 반응 후 PR 용해 물질이 제거된 EC 용액에 대하여 ORP 측정기를 사용하여 과산화물 및 옥시던트의 총량을 측정함으로써 재이용 한계를 검증하는 실험도 수행하였다. EC 용액 1000ml에 PR을 50ml 씩 첨가한 후 오존을 사용하여 PR을 제거 하는 방법을 10회 반복하면서 매번 ORP의 증감을 측정하였다. 그림 6은 오존반응에 횟수에 의한 ORP의 수치 변화를 보여주는 그래프로써 반응횟수에 따라 ORP 수치는 거의 선형적으로 증가하고 있다. 실험에서 10회 반응 이후에도 PR의 제거 능력에는 뚜렷한 변화 없이 PR의 제거는 잘 이루어졌다. 그러나 ORP 수치의 증가는 금속 패턴 및 세정 작용에 부작용을 일으킬 수 있으므로 주의할 필요가 있다. 측정온도에 따라 ORP의 수치는 변화될 수 있지만, 일반적으로 사용된 용액의 재이용 한계는 ORP가 순수 초순수의 경우는 약 150 ~ 200mV 정도, 오존이 20ppm 용해된 초순수의 경우는 약 1000 ~ 1200mV 정도인 것으로 알려져

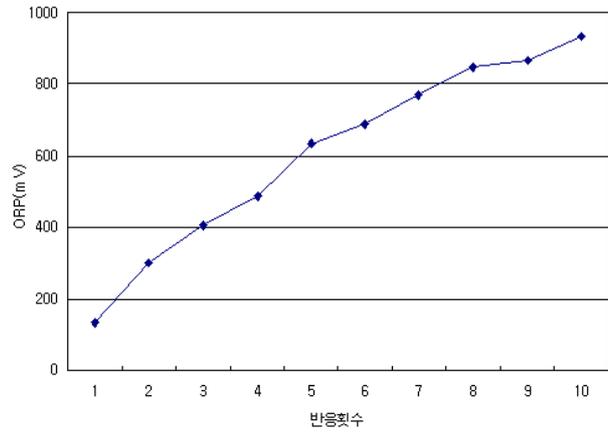


그림 6. 오존반응에 의한 ORP 변화
 Fig. 6. OPR change by ozone process.

있다.^[6] 그런데 ORP는 용액에 녹아있는 과산화물의 양에 따라 결정되므로 PR 박리공정 후 오존처리를 한 EC의 경우는 오존이 20ppm 용해된 초순수 경우와 ORP 값이 거의 같다고 볼 수 있다. 따라서 ORP 기준을 오존이 용해된 초순수 또는 EC의 경우를 적용한다면 EC 재이용의 한계는 절연체, 유전체 막과 같은 손상 가능성이 없는 일반 패턴인 경우는 ORP 값이 1000mV 이상 되더라도 재사용 가능하므로 10회 이상 EC를 재사용할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 Cu를 사용한 금속 패턴일 경우는 Cu의 손상을 고려하여 ORP가 500mV 이하일 때까지 4 ~ 5회 재사용이 하는 것이 좋다고 판단된다. 이 기술을 적용하게 되면 반도체/LCD 제조 공정에서 고비용의 화학약품 및 초순수를 획기적으로 줄임으로써 공정에 소요되는 비용을 크게 줄일 수 있을 뿐만 아니라, 폐 화학약품에 의한 환경오염을 줄이는 데도 크게 이바지할 수 있을 것으로 기대된다.

V. 결 론

PR 제거 공정에 사용된 EC 박리 세정제를 오존을 이용하여 재생하는 기술은 기존의 공정에 비해 다음과 같은 면에서 장점이 있다는 것을 확인할 수 있었다. 기존 공정이 10분인데 비해 EC를 이용하면 10초 이내 PR이나 슬러지가 모두 제거되므로 PR 박리 및 세정 능력이 기존 공정에 비해 매우 크다. 또한 PR 박리 및 세정 공정에 EC를 적용할 경우 일반 패턴은 10회 이상, 금속 패턴은 4 ~ 5회 EC를 재생하여 재이용할 수 있다. 따라서 이를 현장에 적용한다면 경쟁력과 경제성 있는 공정 개발이 가능할 뿐만 아니라 장비의 성능향

상 및 비용 절감을 꾀할 수 있다. 그리고 폐 화학약품을 획기적으로 줄일 수 있는 친환경 공정이다.

본 연구를 통하여 개발된 오존을 이용한 에틸렌 카보네이트계 박리 세정제 재생 기술은 고성능-저가격의 반도체/LCD PR 박리 및 세정 공정에 응용될 수 있다. 이 기술을 적용하면 PR 박리 세정 공정을 보다 빠르고 저렴한 비용으로 수행할 수 있으므로 앞으로 반도체 및 LCD 제조 공정의 생산성 향상을 기할 수 있으며, 미래의 친환경 공정개발 추세에 부응할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] 이호열, 한지원, 이명진, 박병덕, 한상원, 이승기, 박선우, 황인국, 배재흠, “마이크로 에멀전형 준수계세정제의 배합조건 변화에 따른 물리적 특성 및 세정성능영향” 한국공업화학회지, 14(2), pp. 142-151, 2003.
- [2] 박지희, 차안정, 김홍근, 배재흠 “2,2,2-tri-fluoro ethanol (TFEA)의 대체 세정제 적용연구”, 한국공업화학회지, 15(7), pp.773-778, 2004.
- [3] 김한성, 차안정, 배재흠, 이호열, 이명진, 박병덕, “수계/준수계 세정제의 개발 및 전자부품세정공정 적용연구”, Clean Technolgy, 10(2), pp. 61-72, 2004.
- [4] 손영수, 채상훈, “PR 제거공정 적용을 위한 오존수 생성기술 연구”, 대한전자공학회 논문지 제41권 SD편 제12호, pp. 1107-1114, 2004년 12월.
- [5] 飯沼 知久, 平川 查, “高純度 エチレンカーボ>ネ>ト 新規 レジスト 剝離劑”, 東亞合成研究年報 第7号, pp. 44-45, 2004年.
- [6] 門西, “S E T의 F P D用 레지스트 剝離 · 洗淨裝置”, Electronic Journal, 3月号, 2003年.

저 자 소 개



문 세 호(학생회원)
 1992년 호서대학교 컴퓨터공학과 학사 졸업
 2003년 호서대학교 컴퓨터공학과 석사 졸업
 2007년~호서대학교 전자공학과 박사과정

1993년 12월~1999년 2월 케이씨텍(주) 연구소
 1999년 3월~현재 오존웍스(주) 대표이사
 2007년~현재 사단법인 오존협회 부회장
 <주관심분야 : 반도체 공정장비, 오존시스템 설계, 의료용 전자기기>



채 상 훈(평생회원)-교신저자
 1981년 경북대학교 전자공학과 학사 졸업
 1983년 부산대학교 전자공학과 석사 졸업
 1992년 부산대학교 전자공학과 박사 졸업

1983년~1997년 한국전자통신연구원 반도체연구단
 2004년~2006년 University of Florida 연구교수
 1997년 9월~현재 호서대학교 전자공학과 교수
 <주관심 분야 : RF 아날로그/혼합형 ASIC 설계, 전력소자 및 태양전지, 반도체 신공정>