

고효율 LCD 감광막 제거기술 구현 연구

A Study on the Realization of the High Efficiency LCD Photoresist Removal Technology

손영수^{1,a}, 함상용¹, 김병인¹, 이성휘¹

(Young-Su Son^{1,a}, Sang-Yong Ham¹, Byoung-Inn Kim¹, and Sung-Hwee Lee¹)

Abstract

The realization of the photoresist(PR) removal method with vaporized water and ozone gas mixture has been studied for the LCD TFT array manufacturing. The developed PR stripper uses the water boundary layer control method based on the high concentration ozone production technology. We develop the prototype of PR stripper and experiment to find the optimal process parameter condition like as the ozone gas flow/concentration, process reaction time and thin boundary layer formation. As a results, we realize the LCD PR strip rate over the 0.4 $\mu\text{m}/\text{min}$ and this PR removal rate is more than 5 times higher than the conventional immersion type ozonized water process.

Key Words : LCD TFT array, Photoresist, Ozone, Water vapor, Strip rate

1. 서론

반도체나 TFT LCD 제조에 있어 웨이퍼나 유리 기판의 표면세정공정과 노광 후의 감광막 제거 공정은 산성용액, 과산화수소 및 유기성 용제 등과 같이 고가이며 환경적으로 유해한 화학용액을 사용하고 있다. 1990년대 중반부터 기존의 습식 화학 세정액을 대체하는 새로운 습식용액으로서 강력한 산화제인 오존을 순수에 용해시킨 오존수(Ozone Dissolved De-Ionized Water)를 세정공정과 PR(Photoresist:이하 PR) 제거공정 등에 이용하기 위한 대체 세정공정 연구가 외국에서 활발히 진행되어 왔다[1-3]. 오존수 세정공정 기술은 환경 유해 물질을 전혀 사용하지 않으며 순수의 사용량을 획기적으로 줄이면서 세정 및 PR 제거효과 측면에서 기존 SPM 용액(황산/과산화수소 혼합액) 공정과 대등한 기술로 평가되고 있다[4,5]. 그러나, 오존수 공정은 고농도의 오존기체를 순수에 용해하여

오존 수를 생성하여야 하나 오존의 용해도 한계로 세정능력이 저하되어 반도체나 LCD 디바이스 제조업계의 생산 수율을 만족하지 못하는 큰 기술적 제약을 가지고 있다. 이러한 상황에서 반도체 웨이퍼 또는 LCD 기판 상에 얇은 수 경계 막(water boundary layer)을 형성하고, 반응 층 표면을 고온 분위기로 하여 매우 높은 농도의 오존가스를 주입함으로써 오존의 확산저항을 최소화하여 산화력을 극대화하는 공정기술이 개발되었다[6-8]. 개발된 경계 막 제어에 의한 오존처리기술은 PR 종류 및 공정조건에 따른 차이는 있으나 PR 제거율 300 - 600 nm/분의 고효율 PR 제거가 가능하여 기존 SPM 화학용액에 의한 생산수율과 대등한 것으로 연구결과가 보고되었으며, 본 저자도 기존의 연구[9,10]를 통하여 반도체 웨이퍼를 대상으로 PR 제거공정을 구현함으로써 실용화 적용이 가능한 기술임을 입증한 바 있다.

본 논문에서는 솔벤트와 같은 많은 양의 유기성 화학용액을 이용하고 있는 LCD TFT-array 제조분야의 습식 PR 제거공정을 본 경계 막 제어 방식 오존 처리공정으로 대체하기위한 목적으로 공정설비 시제품을 개발하였으며, 실제로 PR을 도포한 유리 기판으로 PR 제거성능시험을 수행하여 개발한 공정설비가 대체공정설비로의 효용성이 있는지를 검토하였다.

1. 한국기계연구원 지능형생산시스템연구본부
(대전시 유성구 장동 171)

a. Corresponding Author : ysson@kimm.re.kr

접수일자 : 2007. 9. 3

1차 심사 : 2007. 10. 9

심사완료 : 2007. 10. 15

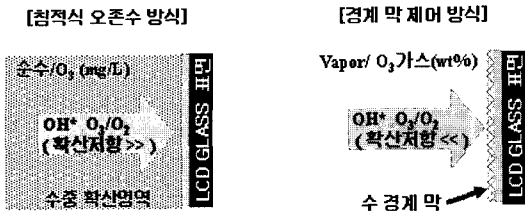


그림 1. 경계 막 제어방식 오존처리공정 개념도.
Fig. 1. The concept diagram of the boundary layer controlled ozone process.

2. PR 제거경정장치 구성

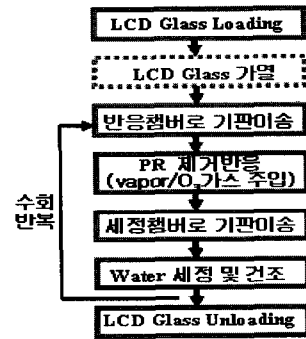
2.1 경계 막 제어방식 오존처리공정

불순물 세정 및 PR 제거를 위한 오존처리공정 연구는 물에 오존가스를 최대한 고농도로 용해하기 위한 방향으로 이루어져 왔다. 그러나 이들 연구 모두 오존의 물에 대한 확산저항이 매우 커서 용해도가 낮은 근본적 제약으로 기존의 습식 화학 용액을 기반으로 한 PR 제거공정과 대등한 정도의 산화력을 제공하지 못하고 있다[6].

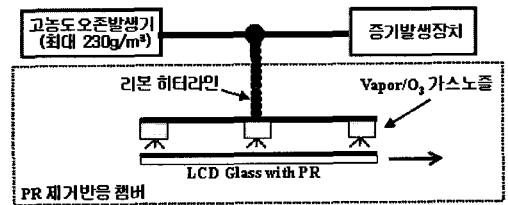
이러한 산화력의 한계를 극복하기 위한 기술로서, 반응대상물 표면에 얇은 수 경계막이 형성되도록 vapor 또는 spray 방식으로 공정 챔버 내의 분위기를 조성하고 고농도 오존가스를 웨이퍼나 LCD 기판위에 주입하여 형성된 수 경계 막을 통하여 확산되도록 함으로써 유기화합물인 PR과 오존이 빠르게 반응하여 유기물을 수용성으로 변화시킨 후 린스공정을 통하여 제거하는 경계 막 제어방식 공정기술이 연구되었다. 이 공정기술은 상온의 오존 수 공정과 달리 고온으로 반응공정 분위기를 유지하여 온도상승에 따라 오존과 PR과의 반응운동이 향상되는 효과와 함께 얇은 수 경계 막 형성을 통해 오존의 확산저항을 최소화함으로써 유기물과 반응하는 오존의 산화력을 극대화하는 것이 핵심이다.

2.2 공정구현을 위한 설비 구성

LCD 기판의 경우 웨이퍼보다 훨씬 대면적이기 때문에 단위공정설비의 규모가 반도체 제조라인보다 크고 대부분의 단위공정이 in-line 방식으로 서로 연계되는 방식으로 이루어지고 있다. 따라서 경계 막 제어방식 공정구현을 위한 공정설비는 반도체와 같은 일괄처리방식과 달리 2세대 LCD 기판(370 mm x 470 mm)을 대상으로 날장 처리방식으로 기판을 이송하면서 반응공정을 수행하도록 하였다.



(a) 공정 Flow



(b) 공정설비 구성

그림 2. 공정 Flow 및 반응 부 구성.

Fig. 2. Process flow and chamber layout.

PR 제거공정을 구현하기 위해 설계한 공정 flow 및 설비 구성은 그림 2와 같다. 공정 flow는 LCD 기판이 챔버 내의 수평 이송장치를 따라 이송하면서 감광막 제거반응 챔버 내에 설치된 3개의 분사노즐 밑을 LCD 기판이 이동하면서 vapor와 오존 혼합가스가 LCD 기판 상에 분사되어 PR 제거반응이 이루어지게 되며, 반응을 통하여 수용성으로 변환된 PR 잔류물은 물 세정공정을 통해 반응된 제거하게 된다. 세정이 끝난 후 기판 상의 수분을 제거하기 위해 건조공정을 수행하며 PR이 완전히 제거 될 때 까지 이들 공정을 수회 반복하게 된다. 이때 반응시간 단축을 위해 기판 예비 가열공정을 삽입할 수 있다.

이러한 공정 flow 구현을 위해서 공정설비는 오존반응공정 챔버와 세정/건조공정 챔버 두 부분으로 구성하였다. LCD 기판과 vapor 오존가스의 반응시간 및 반복회수 등 주요 공정 파라미터 도출을 위해 기판 이송장치의 정/역 이동 및 속도 조절이 가능토록 하였으며 이를 통해 정의한 공정 flow를 반복 수행할 수 있도록 하였다. 경계 막 제어방식의 구현을 위해 LCD 기판 위에 형성하는

수 경계 막은 수증기 발생장치를 통해 발생한 증기유량 및 증기와 LCD 기판사이의 온도 차를 조절함으로써 막 두께를 가변 할 수 있도록 하였다. 증기발생장치와 고농도 오존발생장치로부터 생성된 증기 및 오존가스는 챔버 외부에서 혼합되어 챔버 내의 3개 분사노즐로 이송되며 LCD 기판의 감광막과 반응을 위해 분사된다.

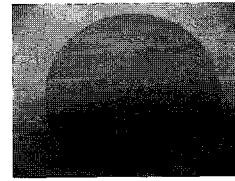


그림 3. 감광막 코팅한 6" LCD 기판 시편.
Fig. 3. LCD substrate coated with PR of 1.2 μm.

3. 감광막 제거 성능시험

개발한 경계 막 제어방식 오존처리공정설비가 LCD 제조공정의 감광막 제거공정으로서 타당성 및 효율성이 있는 지 여부를 검토하기 위해 감광막 제거성능시험을 실시하였다. 개발한 공정설비는 반응시간변화와 반복처리기능 구현을 위한 기판이송속도 조정 및 정/역 기능, 증기 온도 및 유량가변 기능, 슬릿형태 노즐에 의한 vapor/오존가스 분사 기능, 기판 예열기능, 세정 수 온도 및 시간 가변기능, 고농도 오존가스 발생 및 가스 유량 가변기능, 기판 건조기능 등을 보유하고 있다. 따라서 본 오존처리공정을 이용하여 최적의 LCD 기판 감광막 제거 조건 도출이 가능토록 다양한 공정조건 변화를 통하여 반복적으로 감광막 제거공정 수행이 용이하다. 공정 설비를 이용하여 가변할 수 있는 실험조건은 표 1과 같다.

성능시험은 미리 정의한 조건에 의해 LCD 기판을 낱장 씌 챔버 내에 투입하여 반복적인 반응공정을 수행 후 미 반응되어 LCD기판 표면에 잔류된 감광막 및 잔사의 두께를 측정하는 방법을 사용하였다. 감광막 제거율은 특정 감광막을 특정두께로 LCD 기판에 코팅하고 반응공정 후에 기판에 잔류한 감광막 두께를 측정하여 단위 시간 당 감광막 제거율을 산출하는 방법으로 하였으며, 다양한 조건변화를 통한 시험을 수행 이를 통하여 가장 감광막 제거율이 높은 공정조건을 도출하고자 하였다. 본 연구에서 사용한 감광막은 보편적으로

표 1. 공정파라미터.

Table 1. Process parameters.

공정 파라미터	범위
오존가스 농도	120-230 g/Nm ³
오존가스 유량	8-16 LPM
반응 이송속도	0.5-2.0 M/분
Glass 예열온도	50-80 도
혼합가스 온도	70-90 도

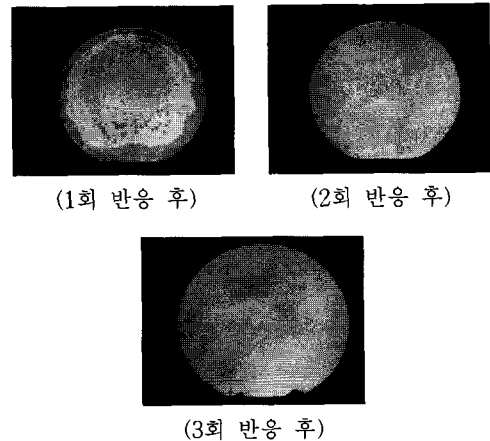


그림 4. 반응시간에 따른 LCD 감광막 제거 상태.
Fig. 4. PR strip status of the LCD substrate according to ozone process time.

가장 많이 사용하는 positive 감광막 중 하나인 I line 계열의 AZ1518을 대상으로 하였다. 성능시험에 투입한 시편은 370 mmx470 mm 크기의 LCD 유리기판(Corning EAGLE²⁰⁰⁰™)을 구입하여 6인치 웨이퍼 형태로 절단하여 사용하였는데, 이는 대면적의 LCD 유리기판에 원하는 두께로 감광막을 코팅할 수 없었기 때문이며, 사각의 LCD 유리기판 위에 제작한 시편을 붙여서 감광막 제거시험을 수행하였다. 6인치 웨이퍼형태로 제작한 시편은 감광막 도포장비를 이용 1.2 (uniformity 2-6 % 이내)로 감광막을 도포한 후 soft baking 하여 사용하였다.

감광막 제거공정 실험은 반응대상인 LCD Glass 시편을 챔버 내 이송장치에 장착한 후 유리기판 예열, 오존증기 혼합가스 분사, 감광막 제거반응, 물 세정 및 건조, 유리기판 unloading 순서로 수행하였다. 본 경계 막 제어방식 오존처리공정에 있어 감광막 제거성능에 영향을 주는 여러 공정 파라미터 중 본 논문에서는 미리 설정한 특정 공정조건

하에서 반응공정시간 변화(공정반복횟수), 오존가스 조건변화(가스유량 및 농도), 증기 유량 변화, 혼합가스온도와 유리기판 온도변화 등 4가지 공정 파라미터 변화에 따른 감광막 제거 시험을 수행하였다. 시험한 시편의 감광막 제거율은 각 시편 끝단에서 15 mm 떨어진 부분의 상, 하, 좌, 우 및 중앙 5곳의 잔류 감광막 두께를 측정하여 평균값을 취하였으며, 측정에 사용한 박막 두께 측정시스템은 표면형상 측정장치인 알파스텝을 이용하였다. 그림 4에 반응공정을 1회 및 2회 수행한 경우 시편 표면의 감광막 제거상태를 보였다.

4. 결과 고찰

4.1 반응공정시간에 따른 감광막 제거율 변화

LCD 기판의 반응시간에 따른 감광막 제거율 변화를 관찰하였다. 본 시험을 위해 감광막 제거성을 결정하는 다양한 공정조건 변수 중, 오존 가스 조건은 최대 산화력을 갖는 조건에서 실험하기 위해 개발한 고농도 오존발생장치의 최고 성능인 산소유량 12 lpm 일 때 오존생성농도 15 wt% 특성 조건으로 설정하였다. 반응시간을 결정하는 기판 이송속도는 1회 반응 시 1분 이내에 LCD 기판이 분사노즐을 완전히 통과하는 속도인 0.5 M/분으로 하였다. 혼합가스 온도는 경계 막 두께를 결정하는 요소로서 혼합가스 온도와 LCD 기판 온도 차에 따라 제거성능이 달라지는 것으로 알려져 있으나 [7] 본 연구에서는 발생한 증기(100도)와 오존가스를 혼합한 노즐 출구 가스온도가 90도를 유지하여 이 조건을 그대로 활용하였다.

시험은 기판 예열, 감광막 제거반응, 물 세정 및 건조 공정을 1~3회 반복수행하여 매회 반응된 시편을 꺼내서 감광막 제거율을 측정하였다. 이때 물 세정은 감광막 제거반응 후 반드시 수반되어야 하는 공정으로서, 이는 오존/증기 혼합가스와 반응한 감광막이 수용성 상태로 바뀌게 되며 분해된 PR을 기판으로부터 제거하기 위함이다.

그림 5에 측정결과를 나타내었다. 약2~3분 사이에서 감광막이 완전히 제거되는 것을 알 수 있으며 평균 감광막 제거율 0.4 $\mu\text{m}/\text{분}$ 이상을 보였다. 특히 2회의 반응공정 후 남아있는 감광막 두께가 61nm로서 대부분의 감광막이 제거되고 일부 유기물 잔사성분이 남는 것으로 보인다.

그림 6은 동일한 조건으로 3장의 시편을 각기 1회씩 반응 후 측정된 결과로서, 감광막 제거설비의 반복 재현성 여부를 조사하였다. 각 시편의 잔류 감광막 두께는 각각 0.359 μm , 0.51 μm 및 0.398 μm 로

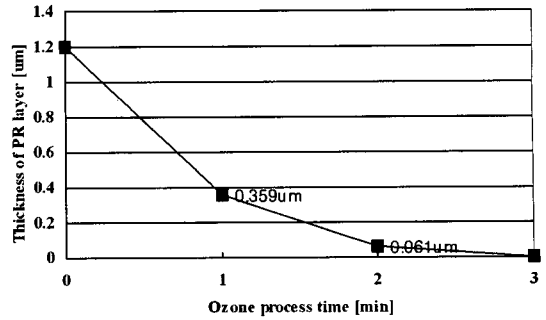


그림 5. 반응시간변화에 따른 감광막 제거율 변화.
Fig. 5. The variation of PR strip rate according to the process time.

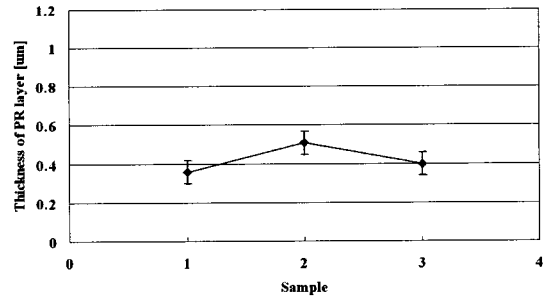


그림 6. 반복 시험 결과.
Fig. 6. The iteration results of each LCD ststrate.

측정되었으며 최초 1분의 반응공정에서 약 0.8 μm 의 감광막 제거율을 보였다. 최초 반응시간동안 오존의 감광막 제거속도가 이후의 반응속도보다 훨씬 빠름을 보이고 있는데 이는 감광막의 주성분인 유기화합물이 오존과의 산화반응에 의해 수용성 물질로 성분이 변화하게 되며[9] 이러한 반응 후 물질을 세정공정을 통해 제거하는 과정에서 세정으로 제거되지 않은 잔류물질이 남아 두 번째 반응공정부터 오존가스와 미 반응된 감광막 유기화합물 사이의 반응속도를 더디게 하는 것으로 판단된다. 따라서 그림 5 와 그림 6의 결과로 볼 때 반응공정 후 수반되는 물 세정 공정에서 충분한 시간 및 압력으로 반응된 물질을 효과적으로 세정할 경우 좀 더 감광막 제거시간을 단축할 수 있을 것이다.

4.2 오존가스 조건변화에 따른 감광막 제거율 변화

오존가스 농도 및 유량이 감광막 제거율에 미치는 영향을 조사하였다. 반응이송속도, 증기유량, 기판 예열온도 등 오존가스 관련 조건이외의 파라미터는

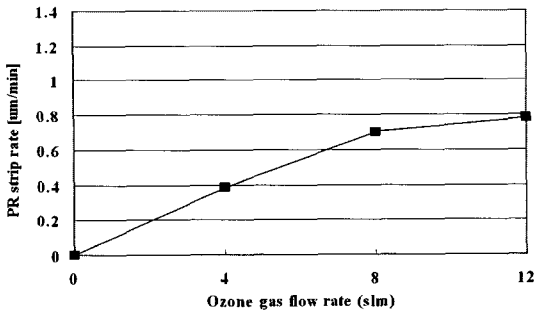


그림 7. 오존가스 유량변화에 따른 감광막 제거율 변화(오존농도 15 wt%).

Fig. 7. The variation of PR strip rate according to the ozone gas flow rate(Ozone concentration: 15 wt%).

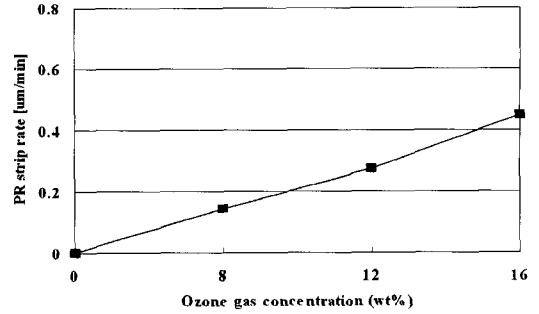


그림 8. 오존가스 농도변화에 따른 감광막 제거율 변화(오존유량 4 slm).

Fig. 8. The variation of PR strip rate according to the ozone concentration(Ozone flow rate : 4 slm).

(1)의 시험과 동일하게 설정하였다. 그림 7은 오존가스농도는 15 wt%로 고정하고 가스유량을 4-12 slm 범위에서 4 slm씩 변화하면서 반응 챔버 내에서 1회 반응한 후의 오존가스 유량 변화에 대한 제거율을 측정된 결과이다. 측정결과 오존가스농도 8 slm 까지는 가스유량과 비례하여 감광막 제거율이 증가하다가 12 slm에서는 증가율이 둔화되는 것으로 나타났다. 이는 본 실험에서 LCD 기판 표면과 분사노즐 사이의 반응공간에서 8 lpm의 오존가스 유량에서 제공되는 산화력이 제거반응 수행에 충분한 유량임을 나타내는 것으로 그 이상의 유량이 공급될 경우 반응에 관여하지 않는 오존분자 수가 증가하여 결국 과잉 오존가스 공급을 초래하게 된다. 따라서 감광막과의 반응을 위한 고농도 산화력을 제공하기 위해서는 LCD 기판 크기와 그에 따른 반응공간을 고려한 적절한 유량 및 고농도의 오존생성 및 공급이 높은 감광막 제거율을 얻기 위한 중요한 공정요소임을 알 수 있다.

그림 8은 오존가스 농도변화에 따른 감광막 제거율 변화를 시험한 것으로 오존가스 유량을 4 slm으로 제한하고 오존가스 농도를 8-16 wt% 범위에서 4 wt%씩 변화하면서 측정된 결과이다. 결과에서 감광막 제거율이 주어진 오존가스 유량에서 농도가 증가함에 따라 직선적으로 제거율이 증가함을 알 수 있다. 이는 오존가스 농도가 오존공정을 이용한 감광막 제거공정에 있어 고농도 산화력이 핵심 공정 파라미터임을 보여주고 있다. 특히, 구현하고자 하는 공정이 80 °C 이상의 고온 공정으로서 온도상승에 따라 오존농도가 저하되는 오존특성에 비추어 볼 때, 오존을 이용하는 다른 공정보다 훨씬 고농도의 오존생성기술이 필요하다.

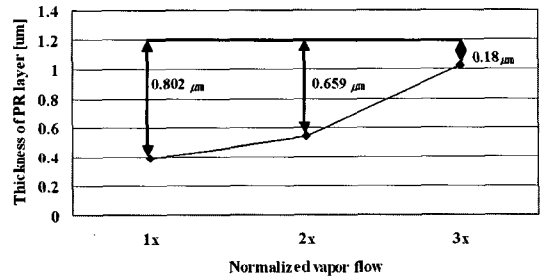


그림 9. 증기유량변화에 따른 감광막 제거율변화.

Fig. 9. The variation of PR strip rate according to the vapor flow.

4.3 증기유량변화에 따른 감광막 제거율 변화

오존/증기 혼합가스에서 증기유량으로 인한 LCD 기판의 수 경계막(응축 막) 두께가 감광막 제거율에 미치는 영향을 조사하였다. 수 경계 막은 수증기의 분사 유량, 혼합가스와 LCD 기판의 온도 차등에 의해 형성되는 수 경계 막의 두께가 결정되며, 이 경계 막의 두께를 얇게 조절함으로써 오존가스가 경계 막을 빠르게 통과하여 감광막과 효과적으로 반응하게 된다. 실험은 증기발생장치에 부착된 미세 유량조절기의 눈금을 1-3배로 조절하여 공정에 분사노즐에 공급되는 유량을 변화하였으며 이때 유리기판의 예열온도는 80 °C, 오존/증기 혼합가스온도 90 °C, 오존가스유량 12 slm, 가스농도 15 wt%로 설정하였다. 측정결과 증기 유량이 증가할수록 감광막 제거율이 낮아짐을 보이고 있다. 이는 LCD 기판 상의 수 경계 막이 두꺼워져서 오존의 확산저항이 커져 감광막과의 반응을 저하시

키기 때문에 판단되며, 따라서 공정조건에 있어 수 경계막이 얇게 형성되도록 증기유량을 조절해야 한다.

LCD 기판의 수 경계막(응축 막)을 형성하는 조건으로서 증기공급유량과 함께 오존/증기 혼합가스와 기판사이의 온도 차도 유리기판 위의 경계막 두께를 결정하는 중요한 요소이다. 따라서 LCD 기판을 특정온도로 미리 가열하여 기판 온도를 일정하게 유지하면서 노즐을 통해 분사하는 오존/증기 혼합가스의 온도를 변화시켜 두 온도 차에 따른 수 경계 막 형성조건을 관찰함으로써 최적의 온도차를 결정할 필요가 있다. 마지막으로 LCD 대면적 기판인 경우의 감광막 제거효과를 관찰하기 위해 6"형태로 제작한 LCD 기판 4장을 370 x 470 mm 사각 LCD 기판 위에 붙여, 동시에 3회 반응시킨 후 각 기판의 잔류 감광막을 측정하였다. 측정결과 4장의 시편모두 3분 반응 후 완전히 감광막이 제거되었으며, 구현한 감광막 제거설비가 대면적 LCD 감광막제거공정에 효과적으로 적용할 수 있음을 확인하였다.

5. 결론

초 고농도 오존생성기술을 기반으로 한 경계 막 제어방식 오존처리공정을 이용하여 TFT LCD 감광막 제거공정에 적용하기 위한 설비 구현연구를 수행하였다. 개발한 공정 시제품은 2세대 LCD기판을 대상으로 하였으며 실제 in-line 방식 LCD 제조공정에 대응하도록 설계하였다.

시제품 설비를 이용하여 오존가스 농도/유량, 오존/증기 혼합가스 온도, LCD 기판 온도 등이 LCD 기판에 최적의 수 경계 막을 형성하여 최대의 감광막 제거율을 얻기 위한 중요한 공정 요소임을 알았으며 최적 공정조건을 도출하였다. 6" 웨이퍼 형태로 가공한 LCD 유리 기판으로 수행한 감광막 제거성능시험 결과, 평균 약 0.4 μm /분 대의 높은 감광막 제거율을 얻었으며 3분의 반응시간 내에 완전히 제거됨을 확인하였다. 이는 기존의 침적식 오존 수에 의한 제거공정에 비해 약 5배 이상의 높은 제거효율이다.

본 연구를 통해 개발한 본 감광막 제거 공정설비의 성능에 영향을 주는 여러 공정 파라미터를 최적화하기 위한 연구를 지속함으로써 실제 LCD 제조공정 적용을 위한 실용화 공정설비 개발이 가능하며, 유기성 솔벤트와 같은 습식 화학용액에 의해 수행되어 온 LCD TFT-array 제조분야의 포도

레지스트 제거공정이 가지고 있는 고비용, 고 에너지 소비 및 비 환경친화적 문제를 해결하기 위한 대체공정설비 효과적으로 사용할 수 있기를 기대한다.

참고 문헌

- [1] Bruno Langlais David A., "Ozone in Water Treatment; Application and Engineering", American Water Works Association Research Foundation, 1991.
- [2] J. K. Tong, "Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing", J. Ruzylo and R. E. Novak, Editors, PV 92-12, p. 18, The Electrochemical Society Proceedings series, Pennington, NJ, 1992.
- [3] S. Nelson, "Ozonated Water for Wafer Cleaning and Photoresist Removal", Solid State Technology, p. 107, 1999.
- [4] J. Cheng and D. Nemeth, "The Study of Temperature Effect in Photoresist Stripping with DIO3 Process", Technical Report, Akrion, Allentown, PA, 1999.
- [5] M. B. Chang, "Experimental study on ozone synthesis via dielectric barrier discharge", Ozone Science and Engineering, Vol. 19, p. 241, 1997.
- [6] S. De Gendt, J. Wauters, and M. Heyns, "A Novel Resist and Post-etch Residue Removal process using Ozonated Chemistry", Solid State Technology, p. 57, 1998.
- [7] T. Abe and S. Ojima, "Photoresist stripping using alkaline accelerator containing wet-vapor", Solid State Phenomena, Vols. 76-77, p. 231, 2001.
- [8] H. Abe and H. Iwamoto, "Novel photoresist stripping technology using ozone/vapor water mixture", IEEE Trans. on semiconductor Manufacturing, Vol. 16, No. 3, p. 401, 2003.
- [9] 손영수, 함상용, "오존/증기 혼합물을 이용한 고효율 반도체 감광막 제거기술", 한국전기전자재료학회 2006추계학술대회논문집, 19권, p. 22, 2006.
- [10] 손영수, "오존공정을 이용한 고효율 PR 제거 기술 연구", 대한전자공학회논문지, 44권, SD 편, 1호, p. 22, 2007.