

환경친화적인 실리콘 웨이퍼 세정 연구

윤효섭 · 류근걸

순천향대학교 신소재공학과

A Study on environmental-friendly Cleaning for Si-wafers

Hyoseob Yoon and Kunkul Ryoo

Dept. of Advanced Materials Eng., Soonchunhyang University, 336-745 Asan, chungnam

요 약

반도체 세정공정에서 사용되는 화학약품의 소모량을 줄이기 위하여 소량의 전해질 혹은 초순수만을 전기분해 시켜 생성되는 전리수를 이용하여 금속 불순물들이 오염된 실리콘 웨이퍼를 습식세정을 하였다. 전리수는 다양한 범위의 pH 및 산화환원전위(oxidation-reduction potential, ORP)를 형성 할 수 있으며, 전리수의 양극수는 pH 및 산화환원전위를 각각 4.7 및 +1000mV의 산화성 수용액을, 전리수의 음극수는 pH 및 산화환원전위가 각각 6.3 및 -550mV를 40분 이상 유지하고 있었다. 실리콘 웨이퍼 세정 전과 후의 금속 불순물 측정은 ICP-MS(Inductively coupled plasma spectroscopy)를 사용하였다. 전리수 가운데 양극수는 구리 불순물 제거에, 음극수는 철 불순물 제거에 효과적임을 확인하였다.

Abstract : In this study, to reduce the consumption of chemicals in cleaning processes, Si-wafers contaminated with metallic impurities were cleaned with electrolyzed water(EW), which was generated by the electrolysis of a diluted electrolyte solution or ultra pure water(UPW). Electrolyzed water could be controlled for obtaining wide ranges of pH and ORP(oxidation-reduction potential). The pH and oxidation-reduction potential of anode water and cathode water were measured to be 4.7 and +1000mV, and 6.3 and -550mV, respectively. To analyze the amount of metallic impurities on Si-wafer surfaces, ICP-MS was introduced. Anode water was effective for Cu removal, while cathode water was more effective for Fe removal.

Key word : electrolyzed water(EW), anode water, cathode water, oxidation-reduction potential(ORP)

1. 서 론

반도체 소자의 고집적화 및 실리콘 웨이퍼의 대구경화에 따른 단위 세정공정수가 증가하고 있다. 현재의 세정방식은 RCA 세정을 기본으로 하는 고농도의 화학약품을 다량 소모하는 습식 세정법이 사용되고 있다. 표 1에 RCA 세정공정을 나타내었다⁽¹⁾. 이러한 습식 세정은 결과 재현성이 매우 높고, 화학

약품 수용액에서 선택적 반응성이 우수하며, 또한 건조 및 세정 후 잔류 불순물이 거의 남지 않는 등의 장점을 지니고 있으나, 다량의 화학약품 및 초순수의 사용, 고온공정으로 인한 화학약품 fume의 위험성 노출, 많은 세정공정 수, 및 APM(ammonium/peroxide mix) 공정시 실리콘 웨이퍼 표면을 식각하는 단점 등이 있다⁽²⁻³⁾. 현재 환경규제가 중요한 문제로 대두되면서 이러한 RCA를 근간으로 하는 습식

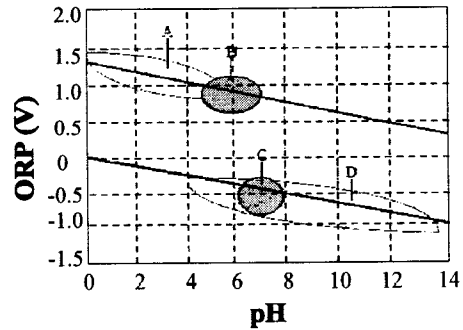
세정 공정의 부산물인 화학폐기물의 문제가 중요한 쟁점으로 야기되고 있다. 따라서 화학약품의 절대사용량을 줄이면서 고온 공정이 아닌 저온공정으로의 전환이 인식되어지면서 현재에는 오존(O₃)을 이용한 상온 세정연구⁽⁴⁻⁵⁾, 수소가스를 용존시킨 초순수를 이용한 세정연구⁽⁶⁾ 및 습식세정을 보완할 새로운 세정공정인 플라즈마를 이용한 건식세정법⁽⁷⁾ 등의 환경친화적인 세정연구가 활발히 진행되어지고 있다.

본 연구에서는 극미량의 전해질 혹은 초순수만을 전기분해 시켜 형성된 전리수를 이용하여 금속 불순물들이 오염된 실리콘 웨이퍼를 세정하였다. 3조식으로 구성된 전리수 생성장치는 다양한 전해조건에 의해 광범위한 pH 및 산화환원전위 값을 형성하여 산화성의 양극수와 환원성의 음극수 등을 각각 제조하게 된다. 그림 1은 전리수로부터 생성될 수 있는 전리수의 물성을 pH/oxidation-reduction potential (ORP) 도표로 나타내었다⁽⁸⁾.

금속 불순물들은 반도체 공정에서 쉽게 오염되며 이러한 불순물들은 Si 벌크 내로 확산해 들어가 금지대내에 새로운 에너지 준위를 형성하고, 이것이 트랩으로 작용하여 소수 캐리어의 수명을 감소시키며, 반도체 표면전위의 불안정을 유발하게 된다. 또한 과도한 누설전류를 증가시키는 등 소자의 성능과 신뢰성, 제품 수율 등에 나쁜 영향을 주게되므로 반드시 제거되어야 한다⁽⁹⁾.

Table 1. RCA wet process

| | |
|-------|--|
| SPM | H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ =4:1, 120-150°C |
| Rinse | |
| DHF | HF=0.5%, RT |
| Rinse | |
| APM | NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=0.05:1:5, 80-90°C |
| Rinse | |
| DHF | HF=0.5%, RT |
| Rinse | |
| HPM | HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:6, 80-90°C |
| Rinse | |
| DHF | HF=0.5%, RT |
| Rinse | |

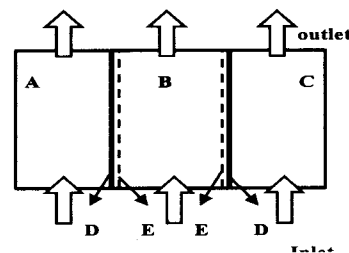


- A: Anode water with electrolyte
- B: Anode water by UPW electrolysis
- C: Cathode water by UPW electrolysis
- D: Cathode water with electrolyte

Figure 1. The properties of electrolyzed water obtained from the electrolyzed water cell.

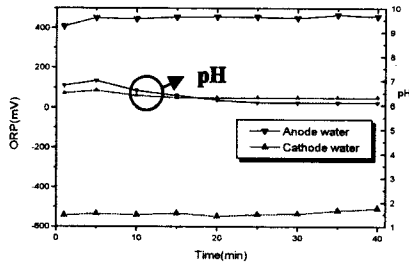
2. 실험방법

3조식으로 구성된 전리수 생성장치의 개요도를 그림 2에 나타내었다. 각각의 챔버에는 초순수가 공급되며, 중간 챔버에 미량의 전해질을 첨가시킨다. 우선 전해질 없이 초순수만을 전기분해 시켜 생성된 전리수의 pH, ORP 및 lifetime등을 측정하였다. 소량의 전해질을 중간 챔버에 첨가하였다. 전해질로는 반도체 급 HCl(35~37%)을 400ml/1.5 l 첨가하였다. 마찬가지로 전리수의 양극수 및 음극수에 대해 pH, ORP 및 lifetime을 측정하였다. 전기분해는 9.0A로 하였다.

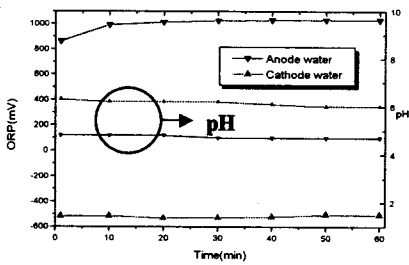


- A: cathode chamber, B: middle chamber,
- C: anode chamber, D: electrode, E: membrane

Figure 2. Configuration of electrolyzed water cell composed of three chambers.



(a)



(b)

Figure 3. pH and ORP of Electrolyzed water.

생성된 전리수를 이용하여 실리콘 웨이퍼를 세정하였다. 초크랄스키 법으로 성장시킨 200mm, 비저항 5~20 Ω-cm이며, boron(B)이 첨가된 p-형, (100) 결정방향 특성을 지닌 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 먼저 실리콘 웨이퍼를 HF(2%)/H₂O₂(5%)용액에 5분간 전처리 한 후 반도체 소자에 건전치 못한 영향을 주는 불순물로 알려진 전이금속(Fe 및 Cu) 불순물들을 인위적으로 오염시킨 NH₄OH(1%)/H₂O₂(0.5%)용액에 10분간 침적하여 실리콘 웨이퍼 표면에 금속 불순물을 오염시켰다. 이렇게 준비된 웨이퍼를 이용하여 다음이 세 가지 실험을 행하였다. 먼저 RCA 세정을 하였다. APM(ammonium/peroxide mix, NH₄OH/H₂O₂/H₂O=1:2: 20) 공정을 5분간 행한 후 rinse를 5회 반복하였으며, 다음으로 HPM(hydrochloric/peroxide mix, HCl/H₂O₂/H₂O=1:1:6) 공정을 5분간 행한 후 rinse를 5회 반복한 후 laminar flow가 흐르는 후드에서 자연 건조시켰다. 두 번째 실험으로는 전리수를 이용하여 양극수만을 이용한 세정을 5분, rinse를 5회 반복하였다. 마지막 세 번째 실험은 음극수만을 이용한 세정을 5분, rinse를 5회 반복하였으며, 건조 또한 laminar flow가 흐르는 후드 내에서 자연 건조시켰다. RCA 세정은 65°C에

서, 전리수 세정은 상온에서, 그리고 모든 세정 공정은 25 l wet bench에서 행하였다. 세정 전·후의 금속 불순물은 Perkin elmer사의 ICP-MS를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

전해질 없이 초순수만을 전기분해시켜 생성된 전리수의 물성을 그림 3(a)에 나타내었다. 전리수의 양극수 및 음극수의 pH는 모두 6.2~6.3 정도로 중성으로 측정되었으며, 산화환원전위는 각각 +450mV, -550 mV를 40분 이상 유지하고 있었다. HCl을 전해질로 첨가한 전리수의 성질은 그림 3(b)에 나타내었다. 이 경우 음극수는 초순수만을 전기분해시킨 전리수의 음극수와 거의 동일한 pH 및 산화환원전위를 나타내고 있었다. 반면에 양극수의 경우 pH 4.7에 ORP는 +1000mV를 나타내는 산화성 수용액의 성질을 나타내고 있음을 확인하였다.

초순수만을 전기분해 시켰을 경우 양극과 음극의 반응을 고찰하여 보았다. 약 전해질인 물은 H⁺와 OH⁻로 해리가 되면서 '+'전극으로는 OH⁻기가, '-'전극 방향으로서는 H⁺기가 이동하게 되면서 이러한 이온들은 membrane을 통과하여 각각 양극챔버와 음극챔버로 이동하게 된다. 양극챔버와 음극챔버에서 일어나는 화학반응을 표 2에 정리하여 보았다. 어떠한 전해질도 없는 경우이기에 pH가 중성으로 측정되었으리라 사료된다. 그러나 HCl 전해질을 사용한 경우, 음극반응의 경우 초순수만을 전기분해 시킨 경우와 동일한 반응을 보임으로써 유사한 물성을 나타내고 있었으리라 사료되어지나, 양극수의 경우 Cl⁻이온에 의한 반응으로 ClO⁻, ClO₃⁻ 등과 같은 산화제가 형성⁽¹⁰⁾되었으리라 예상된다.

HCl을 전해질로 사용한 전리수를 이용하여 금속 불순물들이 오염된 실리콘 웨이퍼를 세정하였다. 그림 4의 (a) 및 (b)는 각각 구리 및 철 금속불순물의 세정 전·후의 실리콘 웨이퍼 표면의 금속불순물 제거율을 보여주고 있다. RCA 세정과 전리수 세정을 비교하여 보았을 경우 RCA 세정 효과가 우수하다고 하였으나, 전리수의 양극수에 의한 세정 또한 RCA 수준의 세정력을 나타내었다. Cu의 경우 전리수의 양극수 세정과 음극수 세정을 비교하였을 경우, 양극수에 의한 세정효과가 우수함을 알 수 있으나, Fe의 경우 양극수가 아닌 음극수에 의한 세정으로 더욱 우수한 세정효과를 나타내었다. 양극수에는 전

기분해 시 형성된 다량의 ClO_x^- (oxoacid) 및 오존 등이 포함되어 있어 여러 금속 불순물에 대해 우수한 세정효과를 나타내었으리라 예상된다. 특히 ClO^- 는 구리제거에 탁월한 효과가 있다고 보고되어

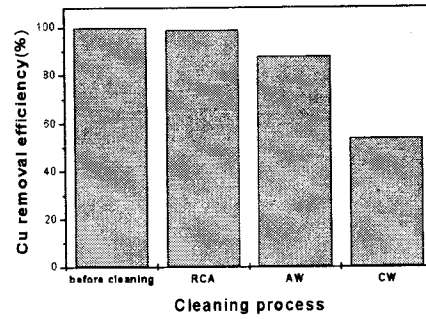
Table 2. Proposed electrolysis of water in anode and cathode chambers(without electrolyte)

| Electrolyte | UPW |
|------------------|---|
| Anode reaction | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ |
| | $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ |
| | $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ |
| Cathode reaction | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ |
| | $2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ |
| | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$ |

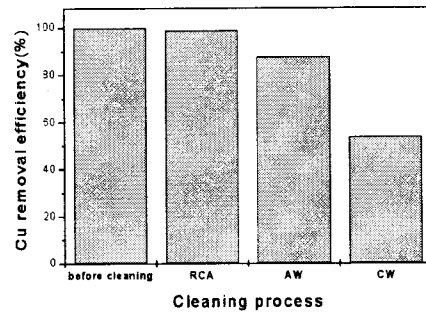
Table 3. Proposed electrolysis of water in anode and cathode chambers(with HCl electrolyte)

| Electrolyte | UPW |
|------------------|---|
| Anode reaction | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ |
| | $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ |
| | $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ |
| | $3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_{3(\text{g})} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ |
| | $\text{Cl}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}^- + \text{O}_{2(\text{g})}, \text{Cl}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO}_3^-$ |
| Cathode reaction | $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ |
| | $2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ |
| | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{OH}^-$ |

지고 있다⁽¹⁰⁾. 이러한 제거 기구를 그림 5에서와 같이 Cu와 Fe의 전기 화학적인 푸베도표⁽¹¹⁾를 이용하여 고려하여 보았다. 푸베도표는 전기화학 반응으로부터 유도된 열역학적인 안정상이 존재영역을 나타내는 도표로서 각 경계선은 Nernst 식으로부터 유도된 여러 상 사이의 전기화학적 평형을 의미한다. 수용액 속에서 금속 불순물들이 이온상태(M^{++})로 존재할 경우, 웨이퍼 표면으로부터 제거되어 진다. 여기서 표시된 AW(anode water) 및 CW(cathode water)는 각각 전기분해 된 양극수 및 음극수의 물성값을 나타낸 것이다. 또한 굵은 실선은 ppm단위의 범위를 나타낸 것이며, 점선은 이러한 수용액에서의 이온농도를 ppb 단위까지 확장시킨 경계선이다. M^{++} 영역에서 실리콘 웨이퍼 표면의 금속 불순물들은 이온화되고 동시에 complex를 형성하여 금속의 electroplating을 억제하게 된다⁽¹²⁾.



(a) Cu



(b) Fe

Figure 4. Relative metallic contamination on Si wafer before and after cleaning.

그림 5의 (a)는 수용액 내에서 구리의 안정상들을 나타내고 있다. 푸베도표 상의 굵은 선보다 위에 있으면서 좌측에 놓인 영역에 해당하는 수용액 내에서 구리는 주로 Cu^{++} 이온 상태로 존재하게 된다. 구리가 이온상태로 존재할 수 있게 하는 전리수는 양극수임을 그림 5를 통해 알 수가 있다. 따라서 구리 불순물은 양극수에 의한 세정이 효과적이라 할 수 있다. 일반적으로 고농도화학약품을 세정액으로 사용하는 RCA 세정에서 HPM(hydrochloric-peroxide mix)용액의 물성은 산화환원전위 및 pH는 각각 600mV, 1 이하의 강산성을 나타낸다⁽¹³⁾. 따라서 이러한 RCA 세정은 동일한 세정효과를 보이면서 필요이상의 화학약품을 소모하는 공정이라 할 수 있다. 반면에 Fe 불순물의 제거에 대해 고찰하여 보면, Fe이 이온상태로 존재하는 전리수의 양극수가 아닌 음극수임을 알 수 있다. 따라서 실리콘 웨이퍼 표면으로부터 Fe 불순물이 음극수에 의해 보다 더 우수한 세정효과를 보임을 알 수 있었다. 푸베도표는 평형에 도달하였을

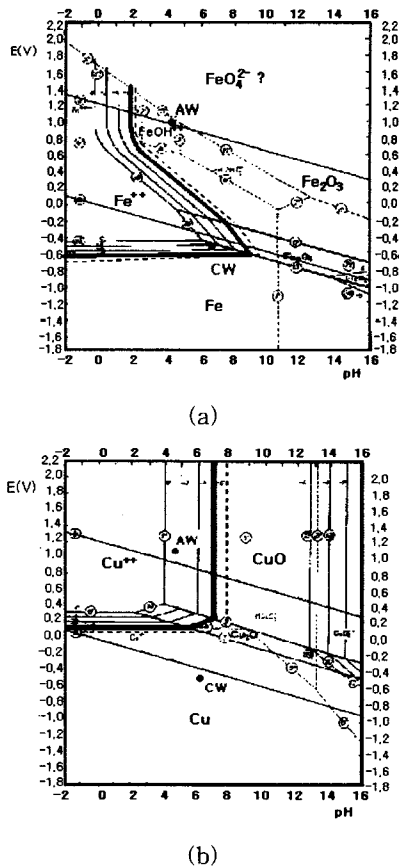


Figure 5. Pourbaix diagram of (a) Cu, and (b) Fe.

때 존재하는 반응과 반응생성물을 보여 주지만, 반응 속도에 대해서는 아무런 예측을 할 수 없는 단점이 있다. 따라서 음극수에 의한 Fe 제거 효과는 기대할 수 있으나 세정시간을 얼마나 설정하여야 하는 것은 보다 더 연구가 필요하다 하겠다.

4. 결론

환경친화적인 세정방법으로 전리수를 사용하여 웨이퍼 표면의 금속 불순물들을 제거 실험을 하였다. 전리수의 양극수 및 음극수의 산화환원전위 및 pH는 각각 초순수만을 사용하였을 경우 +450mV, 6.3 및 -550mV, 6.3의 중성인 물성을 나타냈으며, 염산을 전해질로 사용하였을 경우 +1000mV, 4.7 및 -550mV, 6.3의 물성을 40분 이상 유지하고 있었다. 특히 염산을 전해질로 한 경우, 양극수는 구리를 수용액 속에 이온화시키기 위한 충분한 산화환원전위 및 pH를 나타내고 있었으며, 철의 경우 그와는 반대로 음극수에서 이온화가 쉬워 제거하기에 용이하였

다. 기존의 RCA 세정방법인 APM(ammonium/ peroxide mix) 공정 및 HPM(hydrochloric/peroxide mix) 공정은 고온 공정(65℃)으로써 사용된 화학약품의 총 사용량은 9l가 소모된 반면, 전리수에 의한 세정방법은 상온 공정으로 사용된 화학약품의 총량은 겨우 400ml만이 소모되는 매우 환경친화적 세정 기술 이었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 한국과학재단의 특정기초연구비(1999-2-301-004-3) 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) S. Ojima, K. Kubo, M. Kato, M. Toda, and T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, 1482 (1997)
- 2) H. Jeon, Ceramic Processing Workshop Proceedings, Vol. 2, 19(1999)
- 3) D. Graf, M. Suhren, U. Lambert, R. Schmolke, A. Ehlert, W. von Ammon, and P. Wagner, J. Electrochem. Soc. Vol. 145, 275, (1998)
- 4) H. Morita, J. Ida, T. Ii, and T. Ohmi, Proceeding of the IEEE Internationa Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference. 453, (1999)
- 5) T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., Vol. 143 2957 (1996)
- 6) H. Morita, J. Ida, T. Mizuniwa, and T. Ohmi, Solid State Phenomena Vols. 65-66, 7 (1999)
- 7) 박명구, 안태항, 이종무, 전형탁, 류근걸, 한국재료학회지. Vol. 6. 661 (1996)
- 8) H. Aoki, S. Yamasaki, M. Nakamori, N. Aoto, K. Yamanaka, T. Imaoka, and T. Futatsuki, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 477, 501 (1997)
- 9) 이종무, 박용, 전형탁, 안태항, 백종태, 신광수, 이동형, 한국재료학회지, Vol. 8. 751 (1998)
- 10) K. Yamanaka, T. Imaoka, T. Futatsuki, Y. Yamashita, K. Mitsumori, Y. Kasama, H. Aoki, S. Yamasaki and N. Aoto, Langmuir, 15,

-
- 4165 (1999)
- 11) Marcel Pourbaix, 'Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions', NACE International Cebelcor, 307 (1974)
 - 12) W. Kern, "Handbook of semiconductor wafer cleaning technology", Noyes publications, 111 (1993)
 - 13) Y. Shiramizu, K. Watanabe, M. Tanaka, H. Aoki, and H. Kitajima, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 5, 1632 (1996)