pH 변화에 따른 전리수 분석에 관한 연구

김백마, 김민정, 김우혁, 김봉석, 류근걸

충남 아산시 신창면 읍내리 646, 순천향대학교 신소재공학부

(접수일자 : 2004. 2. 28 / 채택일자 : 2004. 3. 27)

A Study on Analysis of electrolyzed water properties with pH changes

Baekma Kim, Minjung Kim, Woohyuk Kim, Bongsuk Kim, Kunkul Ryoo

Novel Material School, Soonchunhyang University, Asan, Chungnam, Korea

요 약

현재 반도체 공정에서 사용되는 세정기술은 대부분이 1970년대 개발된 RCA 세정법인 과산화수소를 근간으로 하는 습식 세정으로, 표면의 입자를 제거하기 위한 SC-1 세정액은 강력한 산화제인 과산화수소에 의한 표면과 입자의 산화와 암모니아에 의한 표면의 에칭이 동시에 일어나 입자를 표면으로부터 분리시킨다. 금속 불순물을 제거하기 위한 SC-2 세정액은 염산과 과산화수소 혼합액을 사용하며 금속 불순물을 용해시켜 알칼리나 금속 이온을 형성하거나 용해 가능한 화합물을 형성시켜 제거한다. 또한 황산과 과산화수소를 혼합한 Piranha 세정액은 효과적인 유기물 제거제로서 웨이퍼에 오염된 유기물을 용해 가능한 화합물로 만들거나 과산화수소에 의해 형성되는 산화막내에 오염물을 포함시켜 불산 용액으로 산화막을 제거할 때 함께 제거된다. 최근 금속과 산화막을 동시에 제거하기 위해 희석시킨 불산에 과산화수소를 첨가한 세정공정이 사용되고 있으며 불산에 의해 표면의 산화막이 제거될 때 산화막내에 포함된 금속 불순물을 동시에 제거시킬 수 있다. 그러나 이와 같이 습식세정액 내에 공통적으로 포함되어 있는 과산화수소의 분해는 그만큼 가속화되어 사용되는 화학 약품의 양이 그만큼 증가하게 되고 조작하기 어려운 단점도 있다. 이를 해결하기 위해 환경친화적인 관점으로 화학약품의 사용을 최소화하는 등 RCA세정을 보완하는 연구가 계속 진행되고 있다. 본 연구에서는 RCA세정법을 환경적으로 대체할 수 있는 세정에 사용되는 전리수의 pH변화에 따른 전리수 분석을 하였다. 전리수의 제조를 위하여 전해질로는 NH4Cl (HCl:H2O:NH4OH=1:1:1)를 사용하였다. pH 11 이상, ORP -700mV∼-850mV인 환원수와 pH 3 이하, ORP 1000mV∼1200mV인 산화수를 제조하였으며, 초순수를 첨가하여 pH 7.2와 ORP 351.1mV상태까지 조절하였다. 이렇게 만들어진 산화수와 환원수를 시간 변화와 pH 변화에 따라 Clean Room 안에서 FT-IR과 접촉각 측정기로 실험하였다. FT-IR분석에서 산화수는 pH가 높아질수록, 환원수는 낮아질수록 흡수율이 낮아졌다. 접촉각 실험에서는 산화수의 pH가 높아질수록 환원수의 pH가 낮아질수록 접촉각이 커짐을 확인하였다. 결론적으로 전리수를 이용하여 세정을 하면, 접촉성을 조절할 수 있어 반도체 세정을 가능하게 할 수 있으며, 환경친화적인 결과를 도출할 것으로 전망된다.

Keyword : Electrolyzed, Cathode water, Anode water, FT-IR, Contact angle

1. Introduction

모든 반도체 공정에서의 오염물에 의한 오염은 소자의 성능과 수율에 직접적인 영향을 미치게 된다. 각 공정 후 Si wafer 표면의 오염물은 기하급수적으로 늘어나게 되고 이 오염물에 의해 반도체 소자의 수율은 급격히 감소하게 된다. 실제로 wafer 세정 공정은 모든 공정 전후에 반드시 행해져야 한다. 반도체 소자 공정 중 wafer 표면 위에 오염되는 불순물의 종류는 크게 입자, 유기 오염물, 금속 오염물 그리고 자연 산화막으로 나눌 수 있다. 이런 다양한 오염물들을 제거하기 위해서 wafer는 각각의 오염물들을 효과적으로 제거하기 위한 여러 가지 세정 용액을 혼합하여 일괄 처리 공정으로 세정된다. 우리가 현재 많이 사용하고 있는 반도체를 제조하는 공정 중에는 대단위의 공정들이 사용되고 있다. 반도체 소자가 발명된 후, 현재까지 사용되고 있는 대표적인 세정 공정법은 RCA(미국의 RCA사에서 개발한 세정법) 세정이라는 방법이 현재까지 사용되고 있다. RCA세정은 습식 세정법으로 크게 알칼리성용액인 SC-1과 산성용액인 SC-2의 공정으로 구성되어 있으며, SC-1은 금속불순물 제거에 SC-2는 유기물이나 입자제거에 탁월한 효과가 있다[(1)(2)(3)(4)(5)]. 하지만 RCA 세정의 문제점은 소자의 고집적화에 의한 패턴의 미세화로 세정액의 초고순도가 요구되고 있으며, wafer 크기가 대구경화됨에 따른 세정액의 사용량 증가 등의 환경적인 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점들의 개선 방법으로 환경성을 고려한 새로운 환경 친화적인 반도체 제조 공정법 및 세정법의 개발이 요구되어 왔다[(6)(7)].

따라서 본 연구에서 소개하는 주된 내용은 환경 친화적인 세정액으로써 초순수(De-Ionized Water, DIW)를 이용하여 제조된 전리수에 의한 새로운 세정 공정법과 연관되어 있다. 전리수는 초순수를 극미량의 화학약품만을 사용하여 전기분해한 물로써, 우리가 알고 있는 일반적인 물의 물성인 pH 7의 중성인 성질을 산성이나 알칼리성으로 바꿔주어 wafer 세정에 사용되고 있는 화학약품의 성질을 대체할 수 있으며, 별다른 폐수처리 과정이 불필요하고, 작업자의 안정성 등도 보장받을 수 있어 매우 환경 친화적인 세정을 할 수 있다. 전리수를 이용한 Si wafer 세정연구에 pH, ORP(Oxide Restoration Potential) 및 접촉각 등의 여러 가지 변수가 작용한다[(8)(9)(10)]. 본 연구에서는 pH를 변화시켜 FT-IR(Fourier Transformation InfraRed)과 접촉각을 이용하여 전리수의 물성변화에 대한 분석하고자 한다.

전리수 제조장치를 사용하여 안정된 전리수의 생성 조건을 찾고 또한 생성되는 전리수의 재현성 여부를 확인하였다. 본 연구에서 전리수 제조장치에 사용된 전해질은 지난 연구결과로 제일 안정적인 전해질로 평가받는 NH_4Cl (NH_4OH: HCl:DIW=1:1:1) 전해질은 사용하여, 실험에 사용된 모든 전리수를 제조하였다. NH_4Cl은 안정된 양극수와 음극수를 동시에 제조할 수 있으므로 세정수 절감 효과도 얻을 수 있고 유용한 전해질이라 할 수 있다. 또한 화학약품의 양이 많이 줄어들어 환경 친화적이라는 장점이 있다.

전리수는 자연적으로 제조된 물이 아닌 임의적으로 제조된 세정수이기 때문에 산화/환원 특성이 쉽게 변한다. 따라서 이의 원인을 규명하고자 하여 FT-IR을 이용한 전리수의 연구를 진행하였다.

2. Experiments

실험에 사용된 전리수 제조장치는 마이크로뱅크사의 Redox-water 생성기를 사용하였으며, 전리수 제조에 사용된 물은 증류, 역삼투압을 거쳐 최종 3차수에 이르는 초순수를 사용하였다. 생성된 전리수의 pH, ORP를 측정하기 위해 pH/ORP meter기를 사용하였으며, 전리수의 pH와 시간 변화에 따른 세정도를 분석하기 위해 접촉각 측정기와 FT-IR 장비를 사용하였다.

시간 변화에 따른 전리수의 세정능력 변화를 측정하기 위해 접촉각 측정기를 사용하였다.

실험에 사용된 산화수, 환원수는 그림 1의 원리에 의해 전리수 제조장치로 만들었으며, 전해조에 첨가한 화학약품은 HCl과 NH_4OH, 그리고 DIW를 각각 500㎖씩 1:1:1의 비로 혼합한 1.5ℓ의 NH_4Cl를 이용하여 제조하였다. 생성된 전리수는 제조된 순간부터 각각 pH의 변화와 시간에 따른 변화를 접촉각 측정

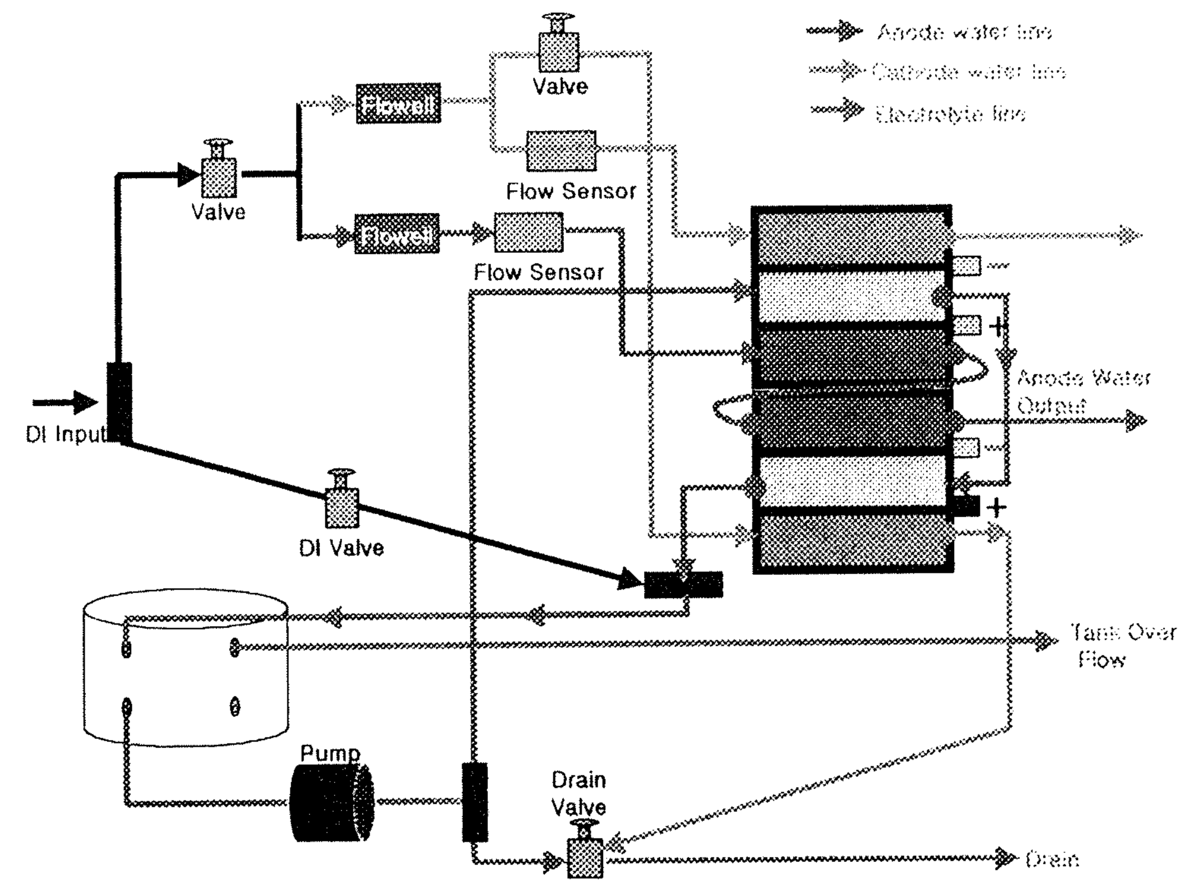

Figure 1. Electrolyzed Water Generation Construction

기와 FT-IR로 실험하였다. 접촉각 측정기는 wafer의 표면을 분석하기 위한 것으로 전리수에 pH와 시간의 변수를 주어 산화수, 환원수가 변함에 따라 wafer의 표면에 어떠한 영향을 줄 것인지를 실험하였다. 대기 중 오염과 빛이 산화수, 환원수에 영향을 미칠 것을 고려하여 청정실에서 실험하였으며, 은박지로 전리수를 담은 비커를 덮어 씌웠다.

3. Results and Discussion

그림 2는 산화수에 DIW를 첨가하여 pH를 pH 3.0~4.5로 조절하여 약 30초간 Wafer를 세정한 후 접촉각을 측정한 것이다. 그림 3에서 보듯이 산화수의 pH를 높이기 위해 DIW를 첨가할수록 즉 pH가 중성화 될 수록 접촉각이 커짐을 볼 수 있고, 환원수는 역시 pH 9.0~7.0으로 조절하여 wafer를 30초간 세정한 후 접촉각을 측정한 것으로 DIW를 많이 첨가하여 중성화 될수록 환원수 역시 접촉각이 크게 나왔다. 이는 환원수 본 성질만으로 세정을 했을 때가 세정이 잘 되는 것이고 DIW를 첨가하여 환원수의 성질을 변화시킬수록 세정이 안 되는 것을 나타낸다.

FT-IR로 산화수와 환원수를 측정하여 나온 결과에서 2360cm^{-1}과 2358 cm^{-1} 부분에서의 흡수율을 비교 분석하였다. 그림 8을 환원수의 pH를 9.0에서 7.0까지 낮춘 것을 FT-IR로 측정한 것이다. 그림 4와 그림 5에서 보는 것과 같이 pH를 낮춰 중성화 될수록 흡수율이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그림

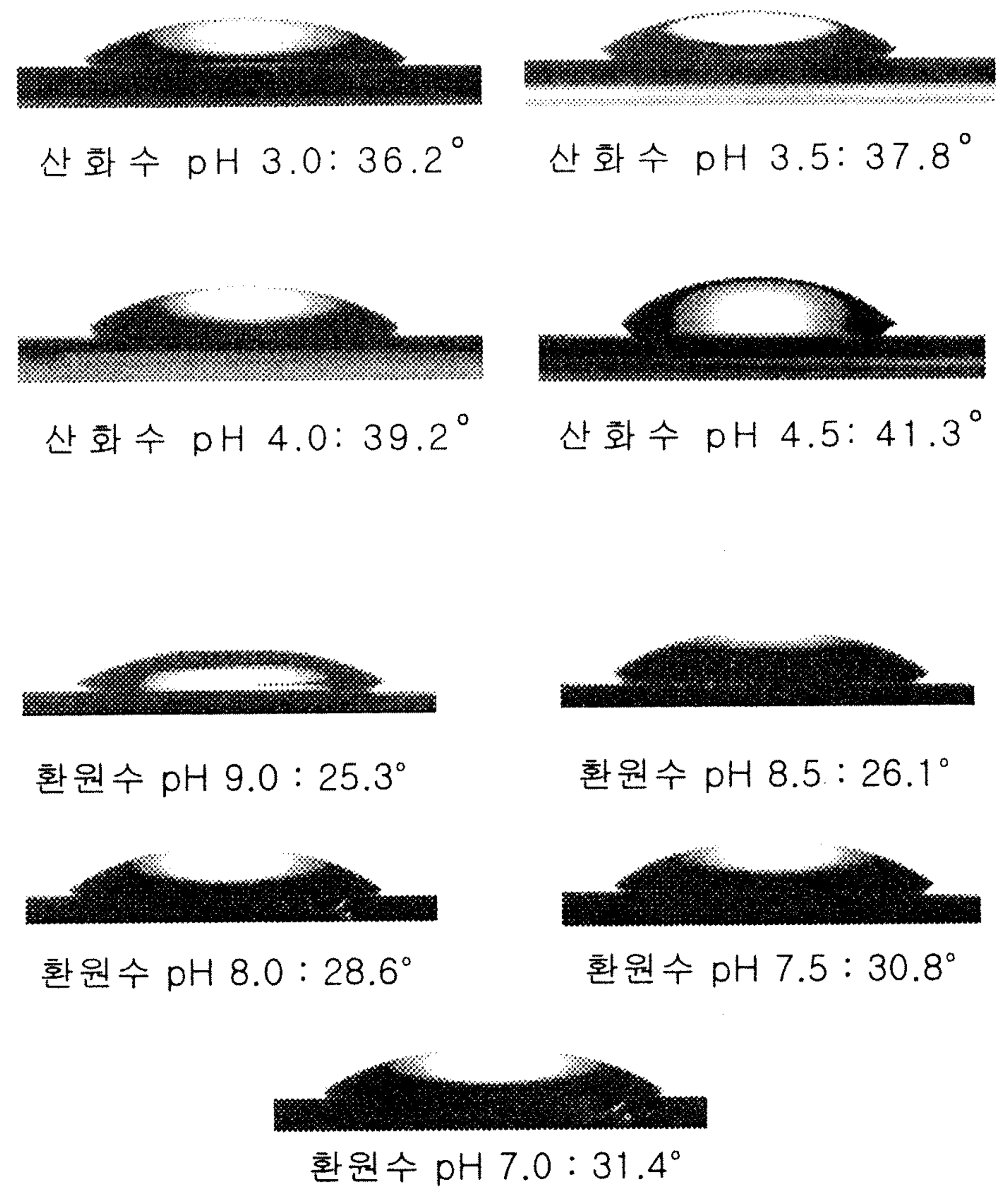

Figure 2. Wetability of Anodic and Cathode Waters with pH Changes

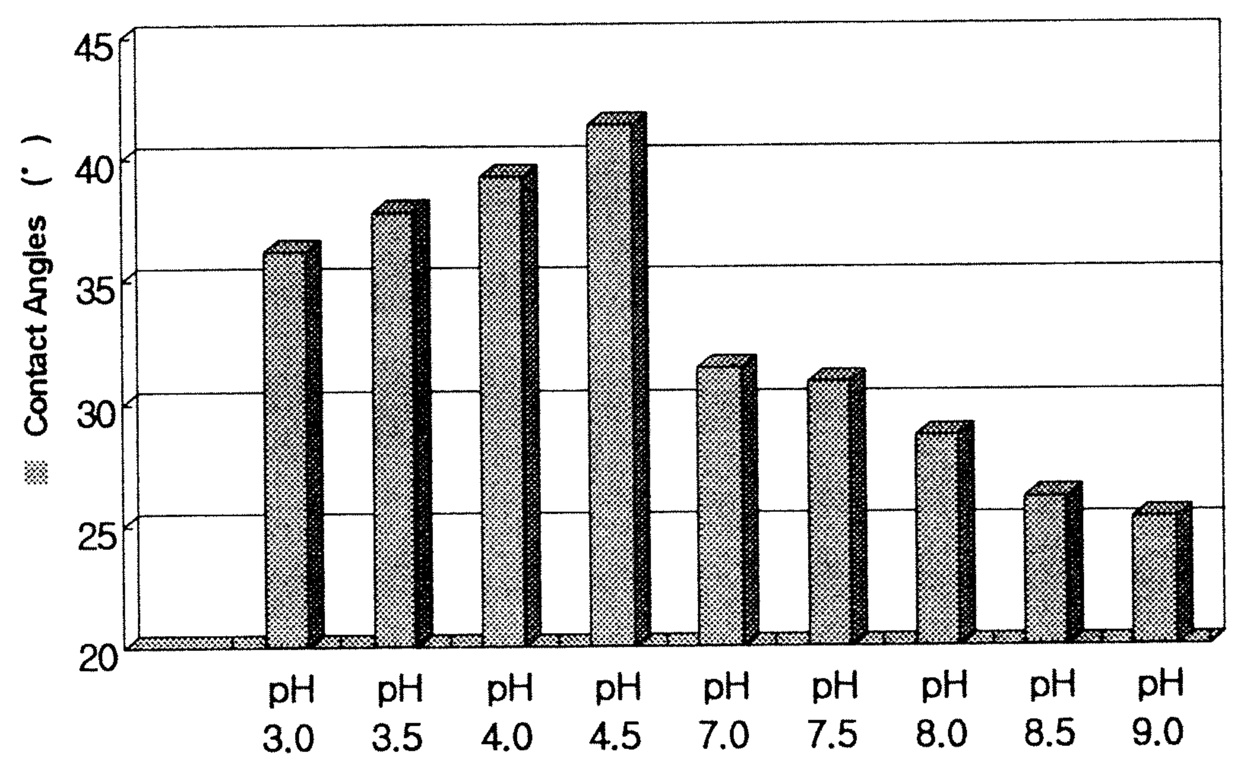

Figure 3. Contact Angles of Anodic and Cathode Waters with pH Changes

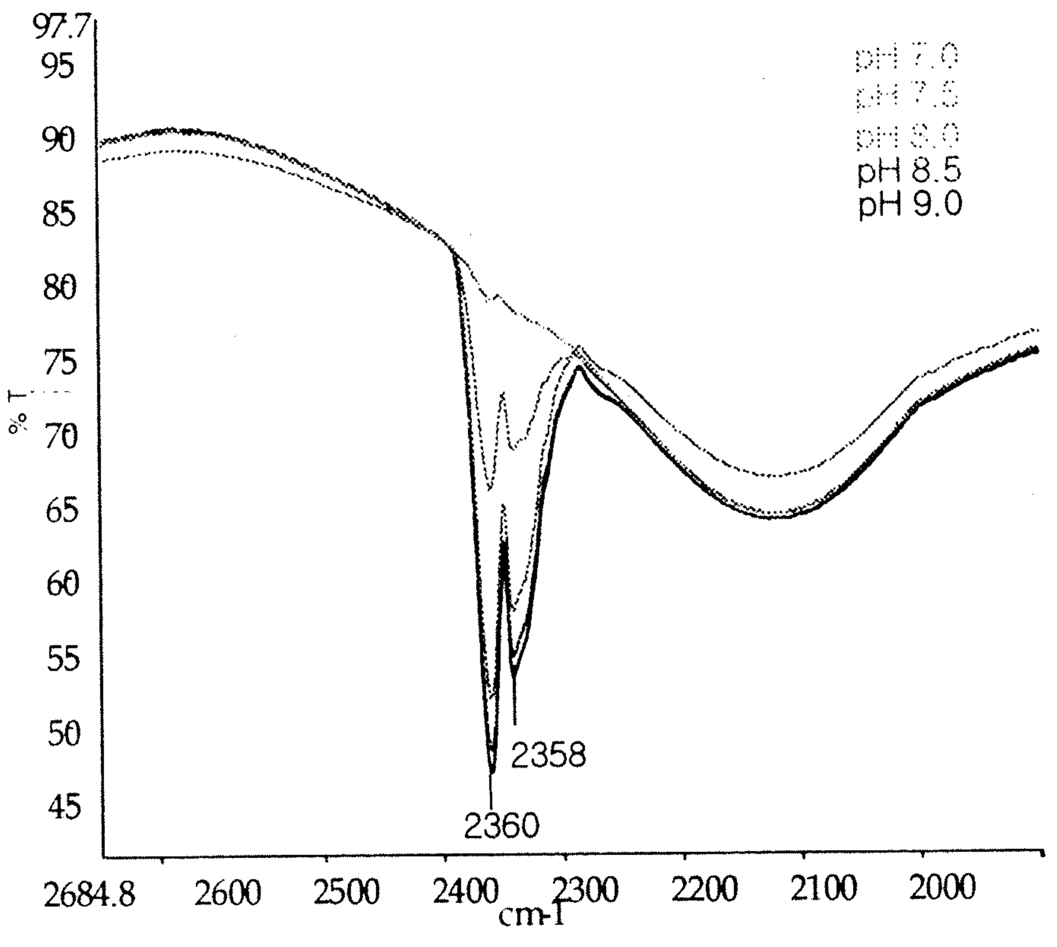

Figure 4. FT-IR Measurement Spectrum of Cathode Water with pH Changes

6은 산화수의 pH를 pH 2.5~4.0으로 변화 시켜 FT-IR로 측정한 것이다. 그림 5에서 보듯이 산화수의 pH를 높여 중성화가 될수록 흡수율이 점점 감소하는 것을 볼 수 있다.

다음 그림 8과 그림 10은 산화수와 환원수를 제조한 뒤 6일간 매일 FT-IR로 측정한 것으로 산화수와 환원수의 흡수율을 비교해 보면 산화수, 환원수 모두 하루가 지나면 급격히 흡수율이 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그림 11의 초순수(DIW)의 FT-IR 데이터와 같이 산화수와 환원수가 시간이 지남에 따라 DIW화되어 가는 것을 볼 수 있다. 또한 산화수의 경우 흡수율이 하루 이후 조금씩 줄어드는 반면 환원수는 하루 이후 흡수율이 상대적으로 급격히 감소하여 DIW와 비슷한 흡수율을 나타내었다.

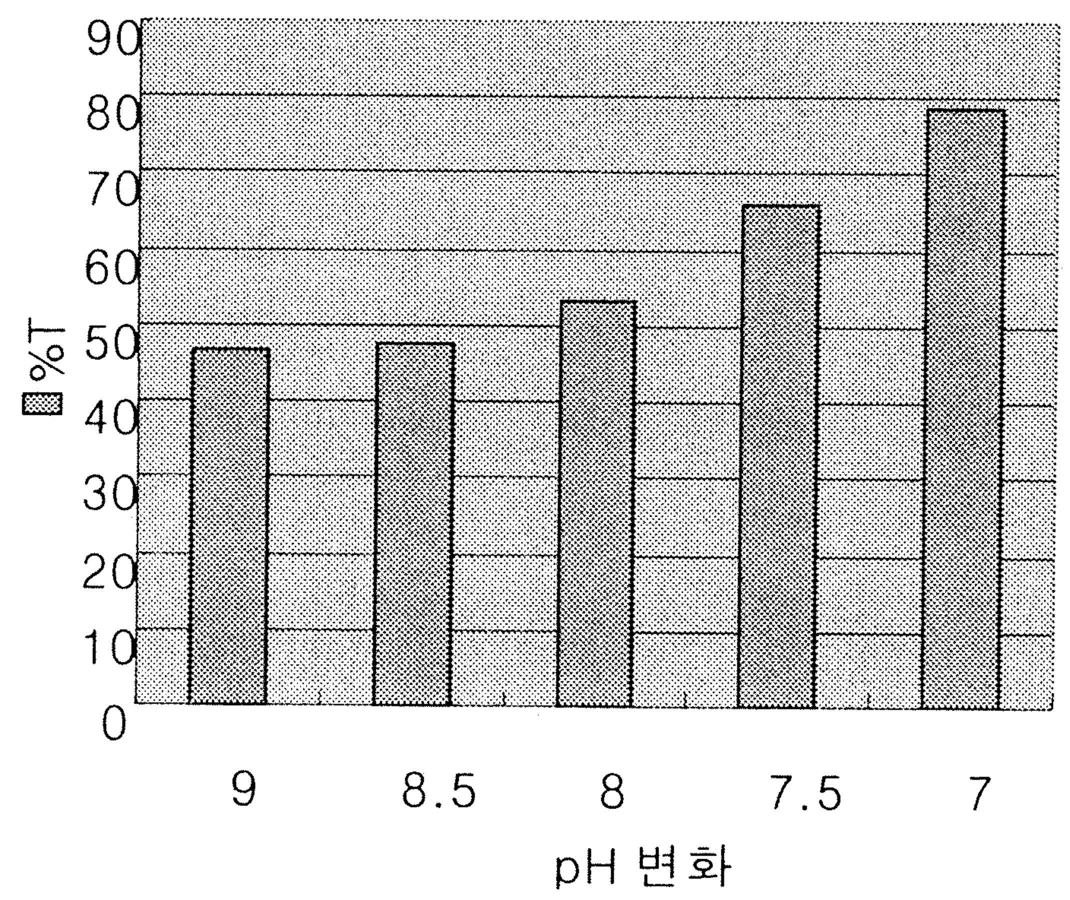

Figure 5. FT-IR Absorbances of Cathode Water with pH Changes

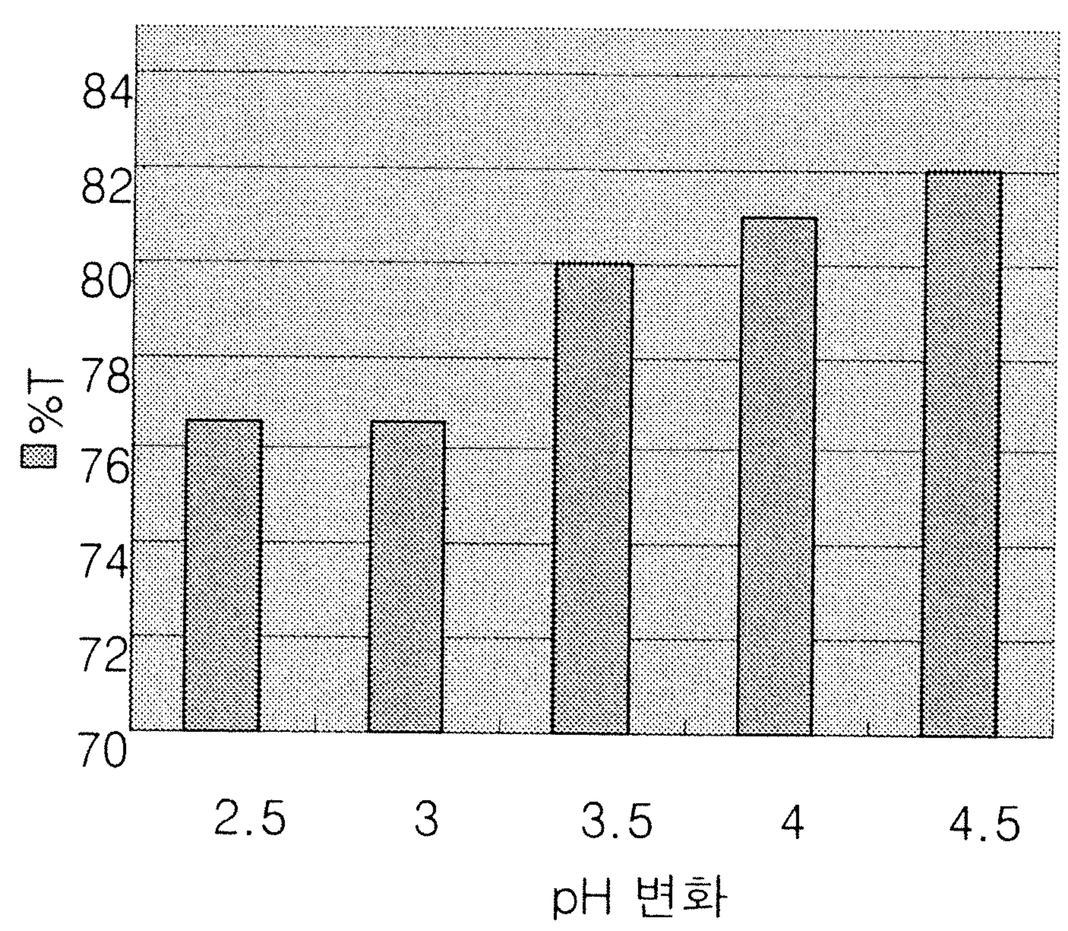

Figure 6. FT-IR Absorbances of Anodic Water with pH Changes

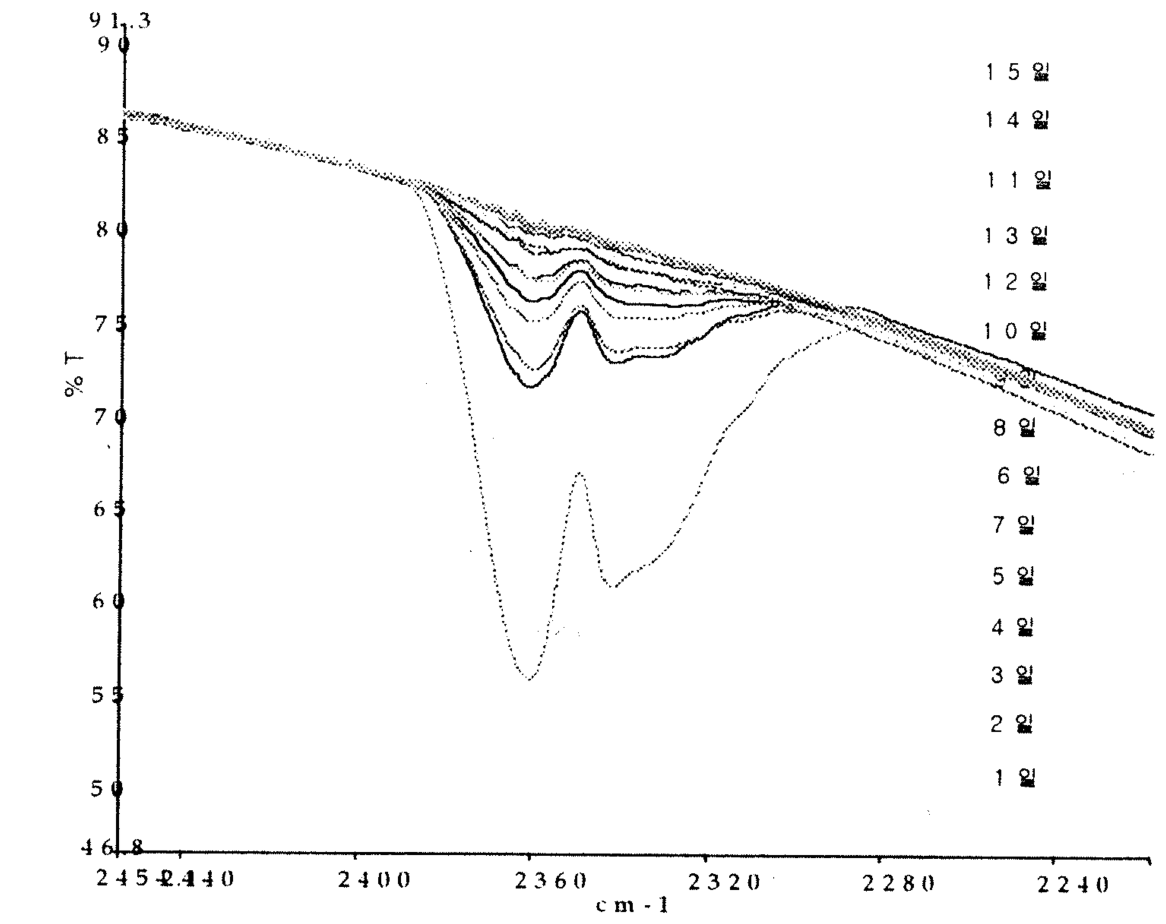

Figure 7. FT-IR Measurement of Anodic Water Properties for 15 days

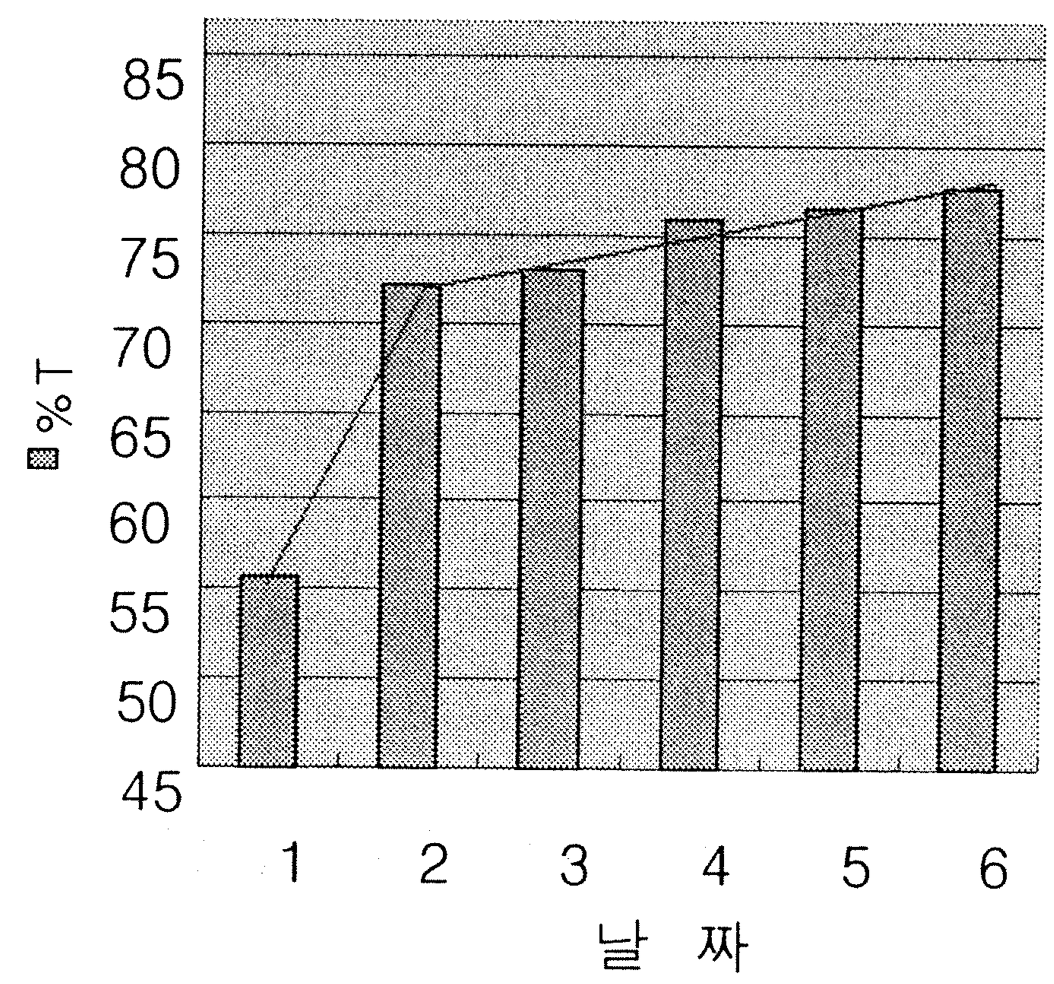

Figure 8. FT-IR Absorbance Changes of Anodic Water from 1 to 6 days

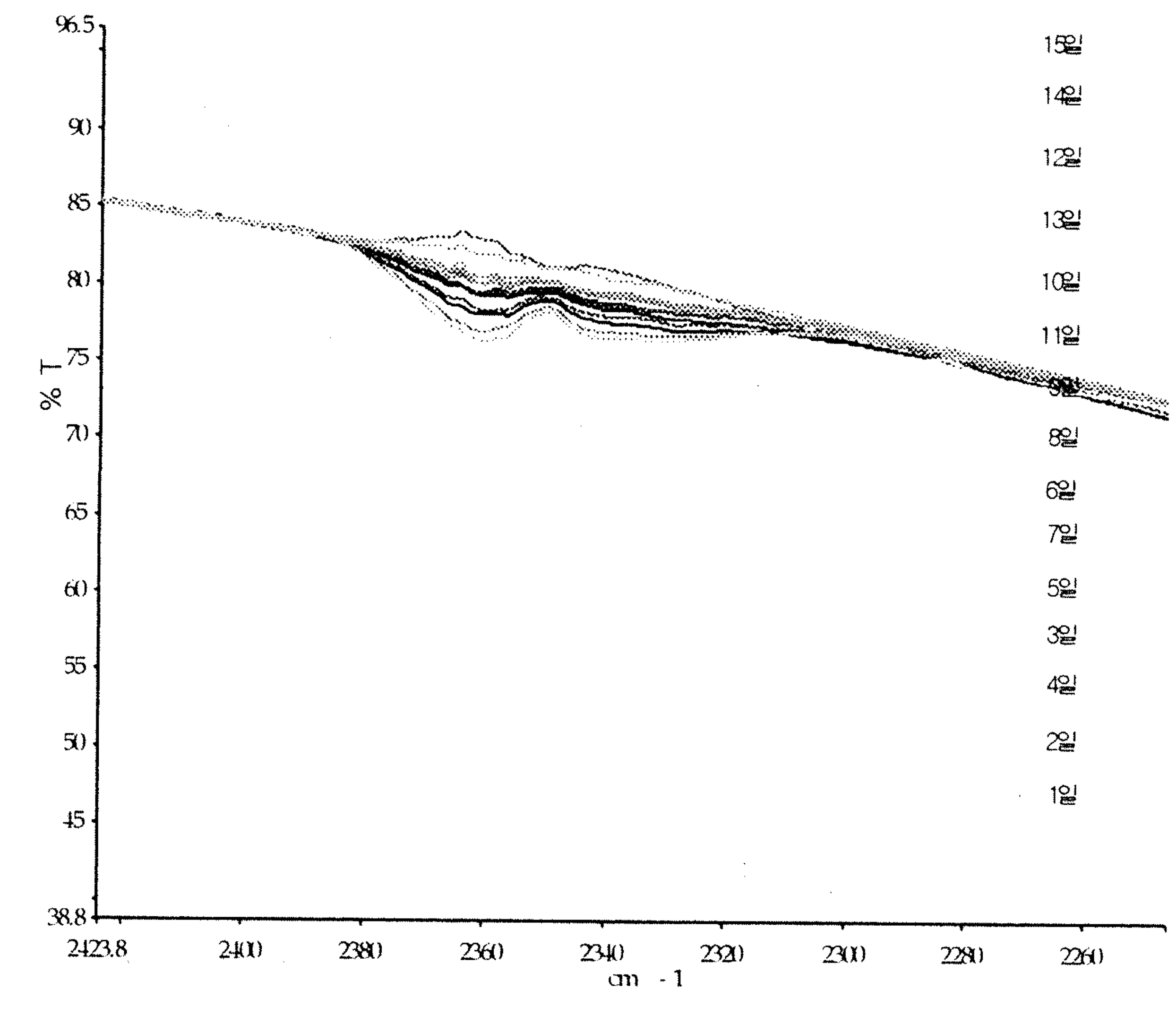

Figure 9. FT-IR Measurement of Cathode Water Properties for 15 days

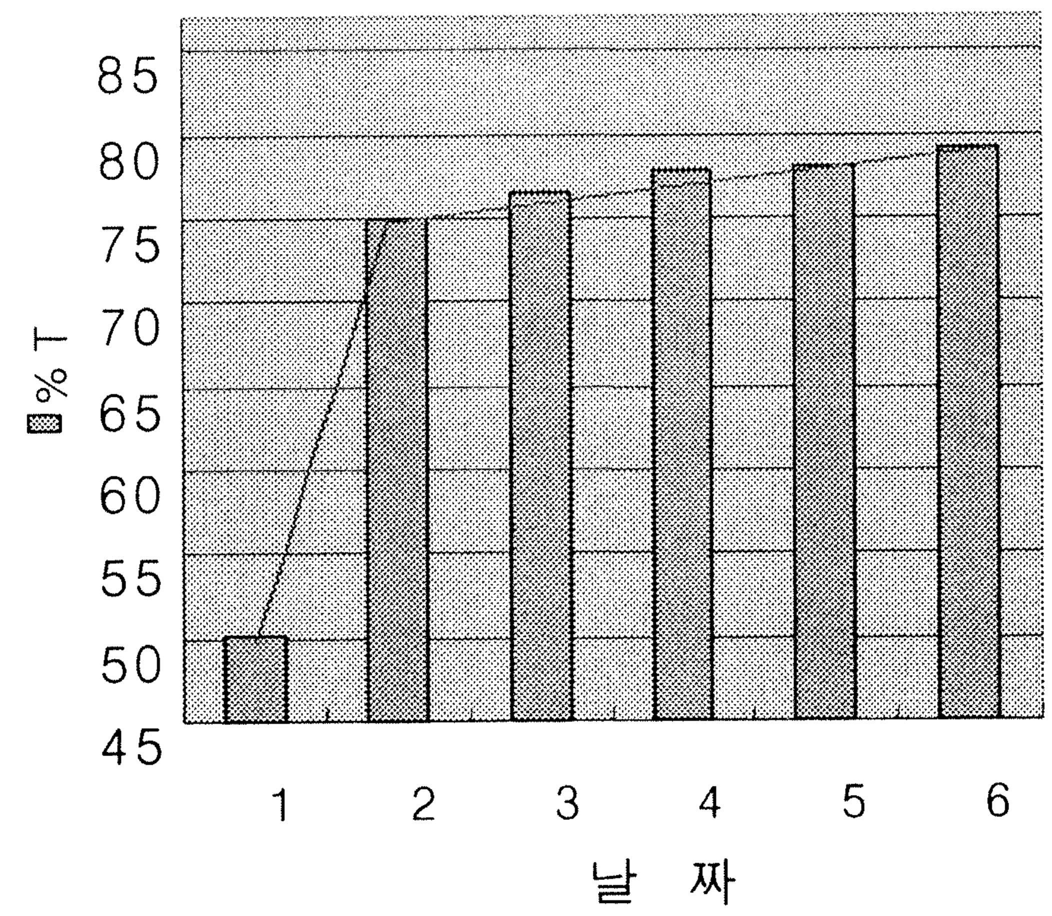

Figure 10. FT-IR Absorbance Changes Water from 1 to 6 days

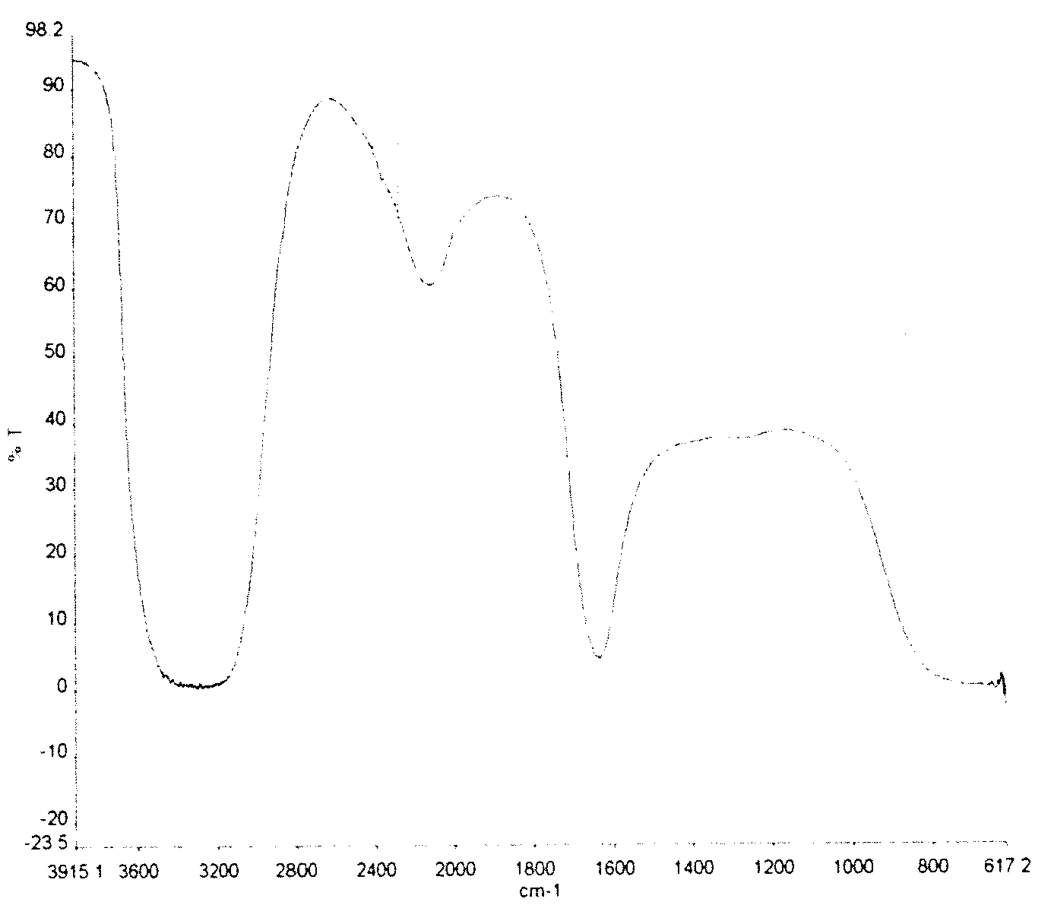

Figure 11. FT-IR Measurement Spectrum of DIW

이는 환원수의 물성이 오래가지 못함을 나타내는 것이다. 또한 실험 결과에서 산화수, 환원수 모두 $2360cm^{-1}$과 $2358\ cm^{-1}$에서 고유의 흡수율을 보였으며 산화수 보다 환원수가 흡수율이 큰 것을 볼 수 있다.

4. Conclusions

FT-IR과 접촉각 측정기로 전리수의 물성 변화를 관찰하였다. pH 및 시간의 변화를 준 산화수와 환원수는 실리콘웨이퍼 위에서 wafer 접촉각이 변화하는 것을 관찰 할 수 있었고, 변화를 준 산화수, 환원수와 비례하여 FT-IR장비로 흡수율에 변화가 있음을 확인하였다. FT-IR 실험에서 산화수의 경우 pH가 2.5~4.5로 증가할수록, 환원수 의 경우 pH가 9.0~7.0으로 감소할수록 즉 중성화 될 수록 $2360cm^{-1}$과 $2358\ cm^{-1}$에서 흡수 강도가 감소하는 경향을 보인다. 환원수의 물성이 오래 가지 못하는데 FT-IR 실험에서 파장 $2360cm^{-1}$과 $2358\ cm^{-1}$ 에서 흡수율이 산화수 보다 환원수가 빨리 변하기 때문에 환원수의 물성이 오래가지 못함을 확인하였다.

5. Acknowledgments

본 연구과제는 2003년도 국가지정연구사업 "환경 친화적 나노세정 기술 및 응용기술 개발(과제번호 : M10302000029-03J000001710)"의 일환으로 진행되었습니다.

6. Reference

[1] 윤효섭, 전리수를 이용한 반도체 세정 연구, 2000년 석사학위논문, 순천향대학교, 1 (2000)

[2] W. Kern and D. A. Puotiner, RCA Review, Vol. 31, 187 (1970)

[3] S. Lim, Semiconductor Manufacturing Equipment, Sung-An Dang, 90 (2000)

[4] W. Kern, Jounal of Electrochemical Society, 137, 1887 (1990)

[5] D. C. Bulkman, et al., Aqueous Cleaning Process, Noyes Publications (1993)

[6] W. Kern, Jounal of Electrochemical Society, 137, 1887 (1990)

[7] D. C. Bulkman, et al., Aqueous Cleaning Process, Noyes Publications (1993)

[8] Y. Shiramizu, K. Watanabe, M. Tanaka, H. Aoki, and H. Kitajima, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 5, 1632 (1996)

[9] H. Aoki, S. Yamasaki, M. Nakamori, N. Aoto, K. Yamanaka, T. Imaoka and T. Futatsuki, Mat. Res. Soc., Symp. Proc. Vol. 477, 501 (1997)

[10] 일반화학교재편찬위 著, 도서출판 동화기술, 325 (1989)