

5. 반도체 세정공정에서의 초순수

(송재인, 삼성전자 반도체연구소)

반도체 세정 공정에서의 초순수

Application of ultra pure water in semiconductor wet cleaning process

송 제 인, 박 용 수, 고 영 범, 이 문 용

Jae-Iuh Song, H.-S. Park, Y.B. Koh, M.Y. Lee

경기도 용인시 기흥읍 농서리 산 24번지 삼성전자 주식회사 반도체 연구소

Semiconductor R&D centre, Samsung Electronics Co., LTD.,

San #24, Nongseo-Ri, Kiheung-Eup, Yongin-City, Kyoungki-Do, Korea #448-900

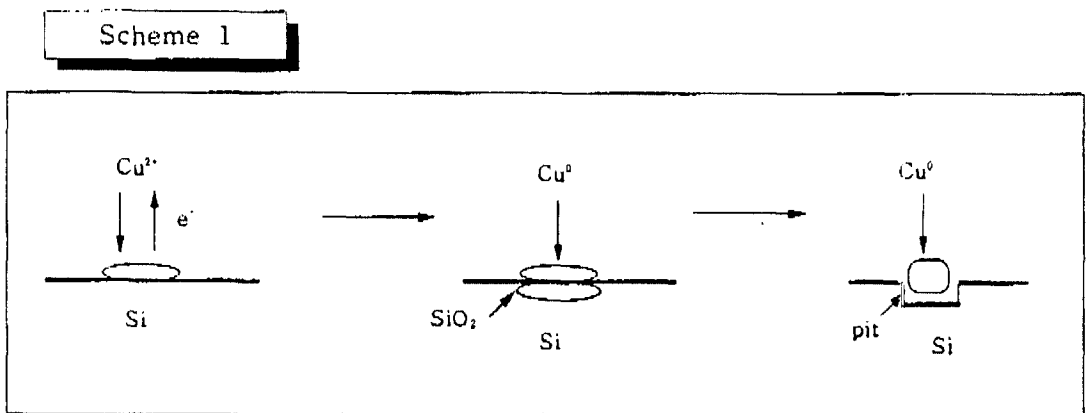
요 약

반도체 소자 제조 공정이 고 집적화 됨에 따라 습식 세정방법에 의한 세정공정의 중요성이 더욱 증가 되어지고 있으며, 특히 그 중에서 전체 세정공정의 약 절반을 차지하고 있는 Deionised water에 의한 rinsing 공정의 경우 ultrapure water의 quality가 최근 지속적으로 향상이 되어짐에 따라 많은 발전을 가져 왔다. 일반적으로 Deionised water에 함유하고 있는 TOC (total oxidisable components), bacteria, metallic impurity, dissolved oxygen concentration, colloidal material impurity (예를 들면 Silica, organic substrate) 등은 ultra pure water의 quality를 결정하는데 매우 중요한 factor로 작용하고 있으며, 이러한 불순물들이 반도체 제조공정중 wafer surface에 흡착되어 있을때 여러형태의 defect들을 유발한다고 알려져 왔다. 그러나 pseudomonas, flavobacterium, alcaligene 등의 기 알려진 bacteria들의 경우 Deionised water를 supply해주는 배관의 inner surface에 잘 흡착 되지만 고온의 water 혹은 과산화 수소수 (H_2O_2)를 이용하여 주기적으로 처리 해줌으로 인하여 이에 대한 문제점을 어느정도 최소화 시킬수 있다. 위의 두가지 방법중 전자의 경우 chemical을 사용하지 않고, 유지 및 관리가 간편하며, 용존산소량을 줄일수 있다는 점에서 장점이 있으나, 전 ultra pure water의 system이 열적으로 안정해야 하고 경제적인 문제가 수반하는 단점을 가지고 있다. 후자의 경우, 미량의 과산화 수소수 (1 ~ 10,000 ppm)를 이용해 처리 해주는 방법의 경우 경제적으로 큰 장점이 있고, 처리가 단순하다는 장점이 있으나 과산화 수소수 자체에 포함하고 있는 높은 impurity level, 그리고 처리후 장시간의 flushing time을 가져야 한다는 단점들이 존재 하고 있다.

Deionised water에 함유하고 있는 금속 성분의 제거를 위해서는 일반적으로 electrochemical buffing technique을 사용하거나 ion exchange resin을 통과 시켜 제거하는 방법을 이용하고 있다. 그러나 위에서 언급되어진 방법 모두 완벽한 metallic impurities의 제거가 어려우며 따라서 이러한 impurities들의 함유량을 최소화 하는선에서 만족하고 있다. 그러나 최소화 되어진 deionised water의 경우에도 piping material 교체하지 않고 장기간 사용하게 됨에 따라 inner tube의 금속 오염 누적을 초래하게 되며, 특히 wet station 부위의 piping material로 사용되는 PFA재질의 경우 Fe 혹은 Cu 등 metallic ion의 adhesion이 용이하여 반도체 세정 공정중 금속 오염의 원인자가 되기도 한다.

현재까지 반도체 소자 제조 공정에서 금속 오염의 영향과 그에 대한 관리 방안에 대하여 많은 연구가 진행되어져 왔다. 이러한 금속 오염들은 반도체 소자에서 reverse bias junction leakage를 증가 시키거나 oxide breakdown strength와 capacitance leakage등의 전기적 특성에 악영향을 끼쳐 왔으며, 또한 오염되어진 금속들의 Si/Si oxide와의 반응으로 silicide 또는 silicate를 형성하여 gate 산화막의 열화를 가져 온다는 사실들은 기존 연구 결과를 통해 나타난 바 있다. 특히 여러 금속 오염들중 가장 흔히 나타나는 Fe, Cu, Ni등의 전위 금속들은 경우에 따라 Flat band Voltage (VFB) shift, minor carrier lifetime 저하, dit의 변화등 반도체 소자의 전기적 특성에 큰 영향을 준다는 점에서 주요 관심 대상이 되어왔다.

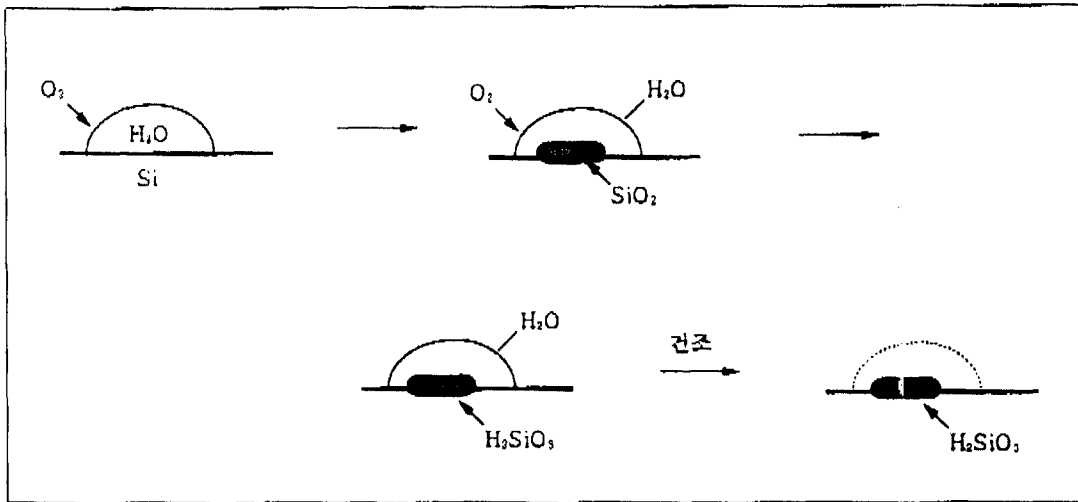
일반적으로 반도체 세정 공정에서는 native oxide 제거 및 pre- and post-sequential wafer surface cleaning을 위하여 hydrofluoric acid와 Deionised water를 혼합한 Diluted HF solution이 보편화 되어지고 있는데, 이때 혼합 되어지는 deionised water내 금속 impurity가 존재하는 경우 산발적으로 연계공정에서 defect를 유발하곤 한다. 예로 들어 설명하면 Cu의 경우 diluted HF상에서 화학반응에 의해 CuF_2 라는 불안정한 착화합물을 형성하게 되고 이 불안정한 착 화합물은 수용액 상에서 존재하는 HF_2^- 에 의해 재 환원 현상을 일으켜 아래 scheme에서 나타나 있는바와 같이 wafer 표면에 pitting 현상을 유발한다.



용존산소의 함유량이 높거나 silica 함유량이 많은 deionised water를 이용하여 세정 공정을 진행할 경우 단차가 존재하는 patterned wafer상에서 불반점등의 defect를 유발시킨다. 이러한 불반점의 경우 일반적으로 pattern이 그려진 wafer 상에서 단차가 크고 poly silicon layer와 oxide layer등의 소수성 layer와 친수성 layer가 공존할 경우 높은 발생 빈도를 보이는데, 특히 diluted HF에 의해 poly-silicon surface에 존재하는 native oxide layer를 제거하는 공정후 특히 자주 발생한다. 생성 원인으로는 poly-silicon surface에 규산 유도체가 생성됨으로써 불반점이 발생하는데 mechanism을 살펴보면 이리와 같다.

Si surface에 잔존하는 deionised water에 산소가 과량 용존될 경우 Si가 SiO_2 로 산화되고, 다시 H^+ 와 OH^- 로 해리 되어진 H_2O 와 반응하여 물에 낮은 용해력을 가지며 화학적으로 안정한 H_2SiO_3 (규산) 침 형성한다. 일단 생성된 규산은 wafer가 완전히 건조된 후에도 wafer surface에 남게 되어 Mark를 형성하게 된다.

Scheme 2



따라서 본 seminar에서는 위에서 언급되어진 반도체 공정에 사용되어지는 초순수에서 unwanted material이 존재할때의 문제점 및 그에 대한 개선방안에 대해 논의하고자 한다.