

**리모트 수소 플라즈마를 이용한 실리콘 표면의 금속오염 제거 및 제거기구**  
(Removal of metallic impurities on silicon surface and mechanism using remote hydrogen plasma)

인하대학교    박명구, 이종무  
한양대학교    안태항, 전형탁

### 1. 서론

반도체 산업에서 금속오염은 소자성능의 저하를 야기하는 주요한 원인 중의 하나이며 특히 Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Au, Hg, Ag 등의 중금속(heavy metal)은 실리콘 소자에 가장 유해한 불순물로 알려져 있다. 만일 이러한 금속불순물이 제거되지 않는다면, 고온 공정을 거치는 중에 실리콘 벌크내로 확산해 들어가서 금지대 내에 새로운 에너지 준위를 형성하고 이것은 트랩(trap) 즉 generation/recombination center로 작용하여 minority carrier의 수명을 감소시키고 반도체 표면전위의 불안정을 유발한다. 또한 과도한 누설전류를 발생시키고 PN 접합의 누설전류를 증가시키는 등 소자의 성능과 신뢰성, 제품수율 등에 나쁜 영향을 주고 있다. 그 외에도 에피성장시에 핀홀(pin hole), void등과 같은 결함의 seed로 작용하고, 게이트 산화막의 breakdown voltage의 감소, 사진 식각, 에칭, 증착과 린싱(rinsing) 등의 공정을 방해하는 작용을 하는 것으로 알려지고 있다.

이처럼 박막의 증착이나 에피성장 등과 같은 주요 집적회로 제조공정 전에 실시되는 실리콘 표면의 세정은 제조된 소자의 성능을 좌우하는 중요한 요소가 되고 있다. 특히 건식세정(dry cleaning)기술은 더욱 작은 design rule이 요구되는 ULSI(ultra large scale integration) 소자의 경우에 습식세정의 한계성과 진공을 유지하는 cluster-tool방식의 제조환경의 대두로 인해 중요성을 더해 가고 있는 실정이다.

현재 건식세정기술은 열적 세정법, 광화학적 세정법, 기상 세정법, 플라즈마 세정법 등이 연구되고 있으며, 습식세정과 건식세정의 합성 또는 건식세정 간의 합성방법도 활발히 연구되고 있는 있다. 본 논문에서는 실리콘 표면에 손상이 적은 리모트 수소 플라즈마를 이용하여 금속불순물의 제거 특히 구리오염의 제거를 중심으로 연구결과를 보고하고자 한다.

### 2. 실험방법

실험 전반에 걸쳐서 p-type(100), 직경 4inch, 저항 5-10 $\Omega$ cm인 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 예비실험에서는 RPECVD(remote plasma enhanced chemical vapor deposition) 장비를 임차하여 사용하였으며 본실험에서는 자체 제작한 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition) 장비를 사용하였다. 예비실험과 본실험의 실험방법은 Fig. 1과 Fig. 2에 보인바와 같다.

### 3. 실험결과

실리콘 표면의 금속불순물의 제거, 제거 기구 및 내부분석을 위하여 TXRF(total reflection x-ray fluorescence)와 SPV(surface photovoltage), AFM(atomic force microscope), XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하여 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

I. 예비실험결과 : 실리콘 표면을 HF 용액으로 에칭하여 산화막을 제거한 시편을 공업용수에 오염시켜 remote H-plasma세정을 실시하였을 때 Fe, Ni, Cr, Cu 등의 농도가 현저한 감소를 보

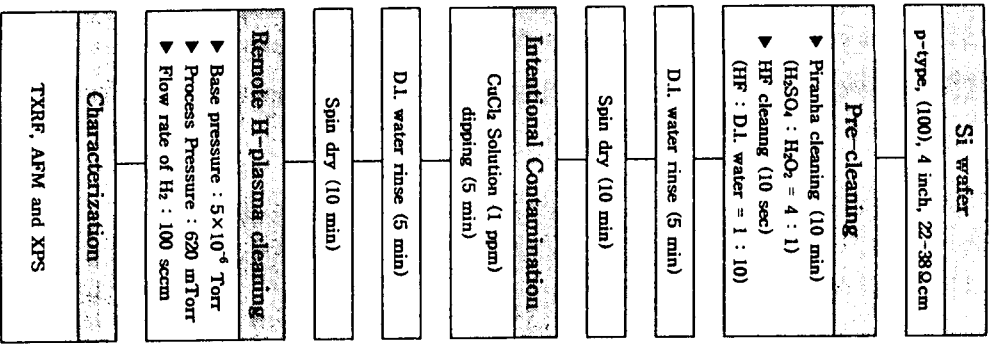


Fig. 2 Experimental procedure (본실험)

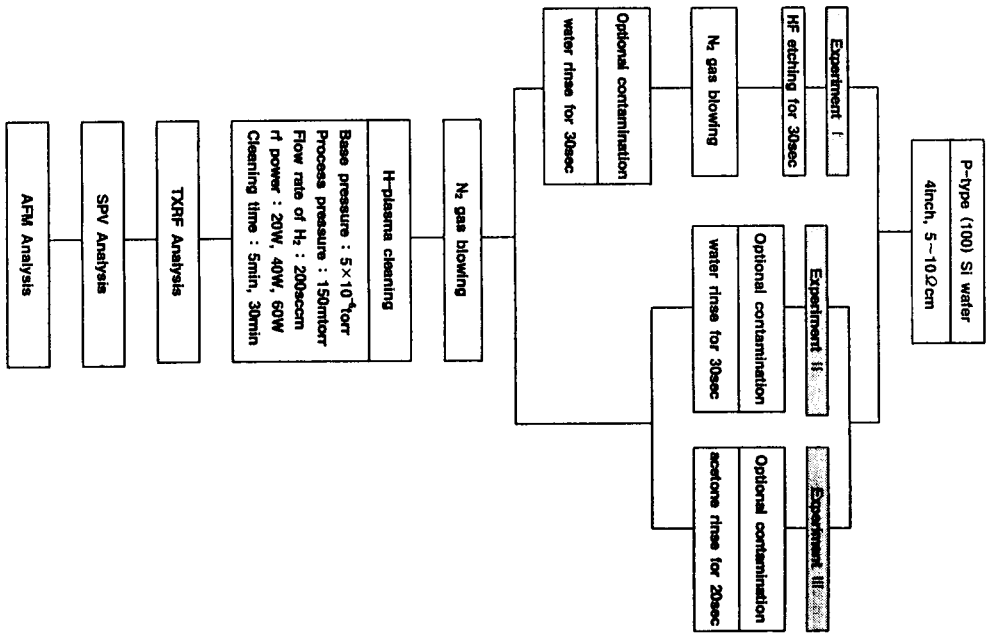


Fig. 1 Experimental procedure (예비실험)

었다. 그 범위는  $10^{10}$ atoms/cm<sup>2</sup>~ $10^{11}$ atoms/cm<sup>2</sup> 혹은 검출한계 이하로 얻어졌다. Zn, Mn, Ti, K 등의 불순물 농도도 같은 실험조건 하에서 감소하였다. 자연산화막이 존재하는 경우에도 Fe를 제외한 Cu, Cr, Ni, Ti, Mn 등의 금속오염의 농도가 TXRF의 검출한계 이하로 감소하는 우수한 효과를 나타내었다. AFM분석결과 리모트 수소 플라즈마에 의한 세정법은 실리콘 표면에 거의 손상을 주지 않는다.

II. 본실험 결과 : 실리콘 표면을 1ppm CuCl<sub>2</sub> 표준용액에 오염시켜 리모트 수소플라즈마 세정을 실시하였을 때 Cu 불순물의 농도가 세정처리 전에 비하여 현저한 감소를 보였고, 그 범위는 TXRF결과  $10^{10}$ atom/cm<sup>2</sup>~ $10^{11}$ atoms/cm<sup>2</sup> 수준이었다. 이 결과로부터 리모트 수소 플라즈마 세정이 적정 공정조건에서 실시된다면 Cu 불순물의 제거에 우수한 효과가 있음을 알 수 있다.(Fig.3)

III. 적정공정 : 예비실험과 본실험을 종합하여 얻은 적정공정 조건은 rf power가 20W, 세정시간이 5분, 수소 플라즈마와 실리콘 표면까지의 거리 20cm이었다.

IV. 금속불순물 제거 메커니즘 : 리모트 수소 플라즈마를 이용한 실리콘 표면의 금속불순물의 제거 메커니즘은 XPS 분석결과를 토대로 다음과 같이 설명될 수 있다. 먼저 금속이온이 Si 표면에 흡착된다. 이때 자연산화막이 존재하거나 실리콘 표면에 직접 흡착된다. 그러면 반응성이 강한 수소 이온이 산화막을 에칭하거나 실리콘 표면을 직접 에칭한다. 그러면 이때 존재하던 금속 불순물도 함께 'lift-off' 되어 제거된다.

#### 4. 참고문헌

1. J. A. Sees and L. H. Hall, J. Electrochem. Soc., 142(4), 1238(1995)
2. T. H. Ahn, M. G. Park, K. Ryoo, C. Lee and H. Jeon, Proc. the Third IUMRS International Conference in Asia, 2, p. 746, S. W. Kim and S. J. Park, Eds., The MRS-K, Seoul, Korea (1995)

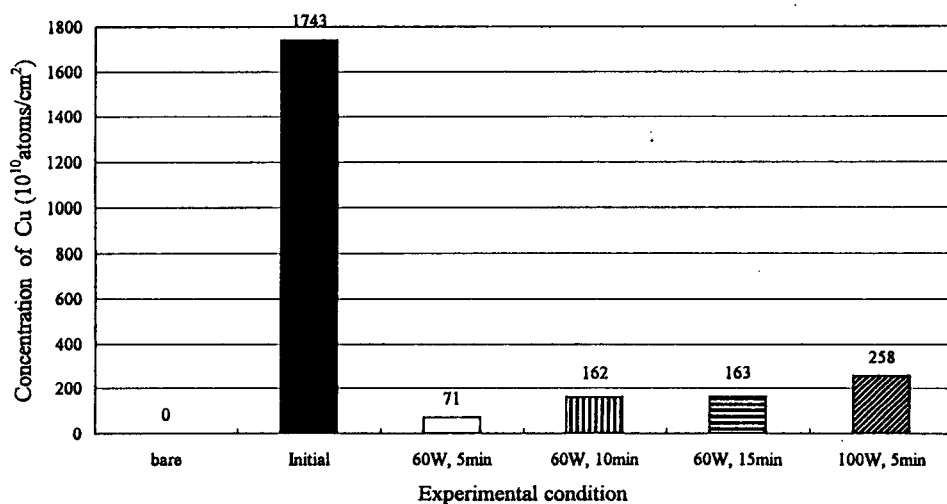


Fig.3 TXRF results (본실험)