

UV-excited F₂/H₂를 이용한 실리콘 자연산화막 제거에 관한 연구

최성호¹, 최진식², 김성일³, 구경완⁴, 천희곤⁵
울산대학교¹, 아남산업(주)², 영동공과대학교³

A Study on the Removal of Native Oxide on a Silicon Surface Using UV-Excited F₂/H₂

S. H. Choi¹, J.S. Choi², S. I. Kim³, K. W. Koo⁴, H. G. Chun⁵
Univ. of Ulsan¹, Anam Industrial Co.², Young-dong. Institute of Tech.³

Abstract - As device size shrinks, contamination will increasingly affect the reliability and yield of device. Therefore, contaminants must be removed from the surfaces of Si wafers prior to each process. But it becomes out increasingly difficult to clean silicon surfaces with finer patterns by the conventional wet treatment because of the viscosity and surface tension of solutions. Hence, a damageless dry cleaning process is needed for the silicon surfaces. For the removal of Si native oxide by UV-enhanced dry cleaning, F₂ gas and F₂/H₂ mixed gas were applied. As a result of analysis, UV-enhanced F₂/H₂ treatment is more suitable than UV-enhanced F₂ treatment for removal of native oxide on the surfaces of Si wafers.

너지원으로는 플라즈마, 포톤, 열에너지 등을 들 수 있으며, 이들중 포톤을 이용하는 방법은 고속이온 발생이 없고, 저온에서의 공정이 가능하므로 공정 적용에 장점이 있다.

이에, 본 연구에서는 기판에 손상을 주지 않는 UV의 광에너지원과 광화학 반응에 의한 HF를 형성 시키고자 F₂와 H₂를 반응기체로 사용하였다.

먼저 산소가 존재하는 분위기에 노출된 실리콘 표면의 자연산화막과 특정 공정(UV/O₃건식세정)에서 형성되는 자연산화막 제거를 위한 에너지원으로 UV(185nm ~ 579nm)를 사용하였으며, 반응성이 매우 강한 F₂에 의한 표면 거칠기 증가 및 F의 잔류에 따른 문제점을 해결하기 위한 반응가스로 F₂와 H₂를 사용하여 UV-excited F₂/H₂ 건식 세정을 적용 시켰으며, 공정후 표면의 화학적 상태와 표면형상의 변화를 XPS와 AFM을 사용하여 분석하였고, 자연산화막 제거에 의한 I-V특성 평가를 통해 금속-반도체 계면상태 및 접촉저항을 측정하기 위하여 건식세정이 끝난 실리콘 웨이퍼 표면에 sputtering으로 Au dot를 형성시켰다.

1. 서 론

차세대 ULSI 소자 제조에 있어서 소자의 미세화와 더불어 웨이퍼 상에 형성되는 자연산화막은 게이트 산화막의 신뢰성이나 contact에서의 접촉저항을 증가시키는 문제가 있는 것으로 알려져 있고 이러한 웨이퍼 표면상의 오염을 제거하기 위하여 대표적인 RCA세정을 비롯한 여러 습식세정이 적용되어오고 있으나, 세정액의 표면장력과 점도로 인해 높은 단차를 갖는 contact hole 내부와 극미세 패턴을 완벽하게 세정하는데 어려움이 있을 것으로 예상된다.

따라서, 이러한 습식세정의 단점을 극복할 수 있는 여러 건식세정 방법들이 제안되고 있는데 현재 활발히 연구 되어지고 있는 건식세정 방법의 예

2. 본 론

2.1 자연산화막 제거의 AFM 분석

공정을 거치지 않은 실리콘 웨이퍼(100) 표면에 대한 형상 및 표면 거칠기에 대한 AFM정보를 그림 2에 나타내었으며, rms roughness는 0.26nm였다.

또한, 그림 4에 나타난 UV-excited F₂/H₂공정에 따른 실리콘 웨이퍼의 rms roughness가 0.21nm로 감소함을 알 수 있었으며, 그림 3에 나타난 HF처리 후 초순수 린스를 행한 시료의 rms roughness가 0.24nm임을 감안할 때, 이는 광화학 반응으로 형성된 HF에 의한 표면 자연산화막 에칭에 기인한 것으로 기판인 실리콘에 대한 에칭속도가 상대적으로 큰 차이에 의해 실리콘 표면의 자연산화막만이 선택적으로 제거되는 것으로 사료된다.

그러나, 그림 5에 나타난 바와 같이 UV/F₂는 반응성이 강한 F^{*} 라디칼에 의한 에칭으로 실리콘표면의 자연산화막 뿐만 아니라, F^{*} 라디칼이 기관인 실리콘상의 weak point를 지속적으로 에칭함에 따라 표면의 미세 피치를 형성함에 의해 rms roughness가 0.4nm로 증가됨을 확인하였다.

2.2. 자연산화막 제거의 XPS 분석

그림 6의 (a)와 (b)는 UV를 이용한 각각의 세정 공정후 XPS를 이용하여 표면분석을 행한 것으로, 시료제작 후 대기에 노출된 시료와 시료의 외부 노출에 따른 표면의 탄소성분의 제거를 위하여 2분간 스퍼터링을 행한 시료의 분석 결과이다.

UV/F₂ 처리후 스퍼터링을 행하지 않은 경우, 표면 산화층에 의해 분석시 charging현상으로 스펙트럼이 약 1.74eV 이동하였으며, 2분간 스퍼터링을 수행한 시료의 분석 결과 charging효과는 관찰되지 않으나 표면에 다량의 O가 잔류하는 것을 확인하였다. 이는 AFM에서 언급한 UV/F₂공정의 F^{*} radical에 의한 미세 피치 및 실리콘 표면에서 F로 종단된 표면을 형성함으로 하여 대기 노출시 우선적으로 O₂의 공격을 받아 산화됨에 따른 것으로 표면의 스퍼터링후에도 피치에 잔류한 산소에 의한 것으로 사료된다.

UV-excited F₂/H₂ 처리한 시료의 경우, 예상된 H-Termination에 의한 표면 passivation은 확인할 수 없었으며, 표면에 F가 잔류함을 확인하였다. 대기노출에 의해 시료표면의 산화가 발생한 것으로 사료되며 또한, 외부노출에 덜 민감한 F의 경우, 에칭 반응물인 HF와 반응생성물의 잔류에 기인한 것으로 판단된다.

UV/O₃ 처리를 행한 후 UV-excited H₂/F₂처리를 행한 시료와 UV-excited F₂/H₂처리만을 행한 시료의 표면은 거의 동일 한 화학적 상태로, 이는 UV/O₃에 의해 생성되는 표면의 자연산화막은 제거가 되어 UV-excited F₂/H₂처리에 의한 표면상태가 됨을 의미하는 것으로 판단된다.

따라서, 자연산화막의 제거를 위한 건식세정공정은 표면의 결함을 최소화 할 수 있으며, 표면거칠기를 감소시킬 수 있는 UV-excited F₂/H₂를 이용하는 것이 양호할 것으로 판단이 된다.

2.2.3 자연산화막 제거에 의한 전기적 특성 변화

자연산화막 제거에 따른 전기적 특성 평가를 위해 세정후 스퍼터링을 이용하여 표면에 Au 전극을 형성한 후, I-V를 측정하였으며, 이에 따른 결과를 그림 7에 나타내었다.

UV-excited F₂/H₂처리한 시료는 UV/O₃처리한 시료보다 높은 접촉저항값을 나타내고 있으며, 이는 UV-excited F₂/H₂처리 후 대기 노출에 의한 표면에 산화막이 형성되어 있는 것으로 사료되고, UV-excited F₂/H₂처리에 의한 표면 거칠기의 감소

로 표면결합의 감소에 따라 누설전류가 줄어든 것으로 사료된다.

3. 결 론

표면분석을 통하여 얻은 결과로, UV-excited F₂/H₂ 건식세정 공정이 HF형성에 의한 자연산화막 제거 메커니즘에 따름을 알 수 있었으며 자연산화막의 제거에 있어 UV-excited F₂의 경우 표면 거칠기를 증가시키며 또한 미세 피치 등을 형성함에 따라 실리콘 자연산화막 제거를 위하여 UV-excited F₂/H₂를 선택하였다. UV-excited F₂/H₂ 처리는 UV/F₂에 비하여 실리콘 표면의 자연산화막 제거에 있어 표면손상은 적으나, 수소종단 표면은 확인할 수 없었다.

실리콘 표면의 대기중 노출은 표면 산화를 급속히 발생시키며, 따라서 급속과 반도체 사이에 절연층이 존재하여 저항값이 증가하는 것으로 추정되나 표면의 거칠기 감소 등에 의한 표면결합의 감소에 의해 누설전류가 줄어듦을 확인하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] T. Ito, R. Sugino, S. Watanabe, Y. Nara and Y. Sato, "UV-enhanced dry cleaning of Silicon Wafer", Procee. of the 1st Int. Symposium on Cleaning Tech. Device Manufacturing, 114-120, 1989
- [2] J. Kikuchi, M. Nagasaka, S. Fusimura, H. Yano and Y. Horiike, "Cleaning of Silicon Surfaces by NF₃-Added Hydrogen and Water-Vapor plasma Downstream Treatment", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 35, 1022-1026, 1996
- [3] T. Aoyama, T. Yamazaki and T. Ito, "Silicon Surface Cleaning Using Photoexcited Fluorine Gas Diluted with Hydrogen", J. Electrochem., Vol. 140, No. 6, 1704-1708, 1993
- [4] N. Miki, H. Kikuyama, I. Kawamabe and M. Miyashita, "Gas-Phase Selective Etching of Native Oxide", IEEE TRANS. on Electronm Devices, Vol. 37, No. 1, 107-115, 1990
- [5] C. R. Helms and B. E. Deal, "Mechanisms of the HF/H₂O Vapor Phase Etching of SiO₂", Porcee. of the 2nd Int. Symposium on Cleaning Tech. Device Manufacturing, 267-276, 1992

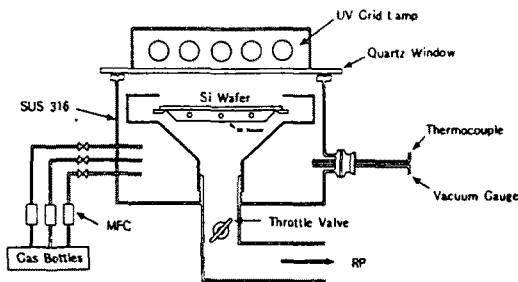


Fig.1 Schematic diagram of the reactor for UV-enhanced dry cleaning

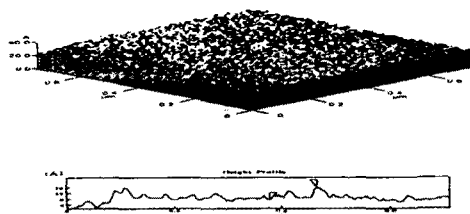


Fig.2 AFM image and height profile as-received Si(100) surface

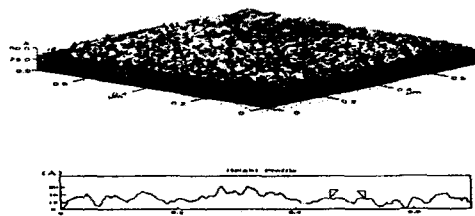


Fig.3 AFM images and height profile of Si(100) surface after HF treatment and D.I rinse

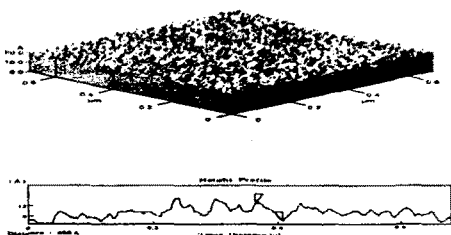


Fig.4 AFM image and height profile of Si(100) surface after UV-enhanced F₂ / H₂ treatment

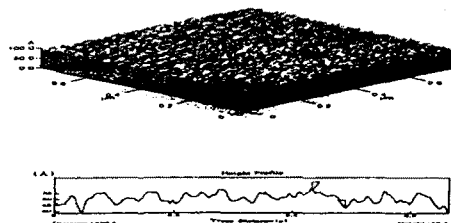


Fig.5 AFM image and height profile of Si(100) surface after UV-enhanced F₂ treatment

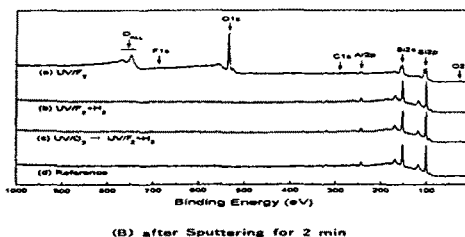
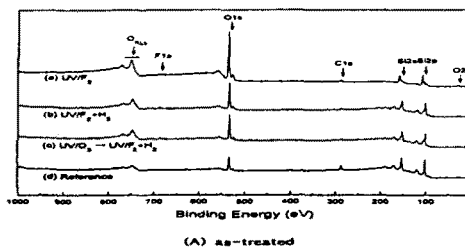


Fig.6 XPS wide scan spectra of Si surface as a function of UV-enhanced treatments

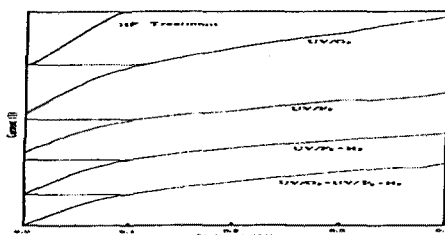


Fig.7 Variation of contact resistance with cleaning methods

감사의 글

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소가 주관하는 반도체분야 학술연구조성비지원과제 (과제번호: ISRC-96-E-1045)의 연구결과로 교육부 학술연구조성비의 지원을 받아 수행되었습니다.