

The effect of surfactants in NH<sub>4</sub>OH on silicon surfaces and particle removal

한양대학교 금속재료공학과 박진우, 한정훈, 박진구

LG 반도체 기반 기술 연구소 정상철, 김재정

1. 서론

최근 세정에 관한 연구가 활발히 진행됨에 따라 기존의 RCA 세정 방법을 대체할 수 있는 새로운 세정 방식의 도입을 위한 연구가 행해지고 있다. 그 중 한 방법으로 세정액에 계면 활성제를 첨가해서 실리콘 웨이퍼 세정 및 에칭을 함으로써 기존의 RCA 화학액을 대체할 수 있는 새로운 세정액을 개발하고자 하는 연구가 시도되고 있다.

이에 본 연구에서는 암모니아수에서의 계면 활성제 첨가에 따른 실리콘 웨이퍼와의 반응 및 그에 따른 세정 효과에 대해 분석하였고 이를 기존의 암모니아수를 사용한 세정액과 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 NH<sub>4</sub>OH와 SC1 용액 그리고 계면 활성제를 첨가한 NH<sub>4</sub>OH의 특성 변화를 pH, Eh 및 표면 장력 등으로 관찰하였다.

Piranha solution (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 4 : 1)으로 세정을 하고 초순수로 Rinsing 한 다음 0.5% HF로 처리한 P(100) 실리콘 웨이퍼를 SC1의 NH<sub>4</sub>OH에 계면 활성제를 첨가한 것과 하지 않은 것에 30분간 에칭시킨 후 시약에 용해되어 있는 Si의 양을 ICP로 분석하여 etch rate을 측정하고 실리콘 웨이퍼 표면의 조도를 알아보기 위하여 AFM으로 분석해 보았다.

한편 세정 효과를 보기 위해 고이로 파티클로 웨이퍼를 오염시킨 후 0.1 : 1 : 5의 SC1과 0.1 : 5 (NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O)의 계면 활성제가 들어간 암모니아수를 준비해서 파티클 제거 효과 실험을 행하였다.

3. 실험 결과

암모니아수에 과산화수소의 첨가했을 때와 암모니아수를 비교했을 때 2 이상의 pH 감소와 Eh의 증가를 초래하며 표면 장력에는 큰 변화를 나타내지 못한다. 기존의 SC1 용액에서 NH<sub>4</sub>OH의 농도(vol %)가 높아짐에 따라 pH가 증가함을 알 수 있었고 이에 반해 Eh는 감소함을 알 수

있다. 표면 장력은 농도가 높아짐에 따라 약간 감소함을 보이고 계면 활성제 첨가에 따른 pH, Eh 변화는 없었으며 표면 장력이 72 ~ 38 dynes/cm 까지 감소하였다.

그리고 서로 비슷한 pH 값을 갖는 SC1(1 : 1 : 5)와 계면 활성제를 첨가한 NH<sub>4</sub>OH : H<sub>2</sub>O(0.01 : 5) 용액의 안정성을 측정하기 위해서 시간이 경과함에 따라 pH를 측정한 결과 시간에 따라 거의 변화가 없이 일정함을 알 수 있었다.

Etch rate을 측정하여 계면 활성제 첨가로 인한 실리콘 표면의 변화를 알아 본 결과 계면 활성제를 첨가하지 않은 NH<sub>4</sub>OH 용액은 1 : 5 용액에서 첨가한 용액에 비해 60 배 이상의 높은 etch rate을 측정할 수 있었으며 (Fig. 1) 계면 활성제 양에 따라 etch rate을 측정하였을 때 CMC 이상의 계면 활성제 첨가는 실리콘의 etch rate에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

실리콘 표면과 세정액과의 반응을 보기 위해 AFM을 이용하여 microroughness를 측정하였다.

1 : 5의 NH<sub>4</sub>OH 용액에서 계면 활성제를 첨가하지 않을 때에는 ~ 370 Å의 rms 값이 측정되었지만 계면 활성제 첨가시에는 10 Å미만으로 떨어져 smooth한 표면을 관찰할 수 있었다.

파티클 제거 실험을 한 결과 SC1에서는 물론 계면 활성제가 첨가된 암모니아수에서도 파티클이 제거됨을 알 수 있었다.

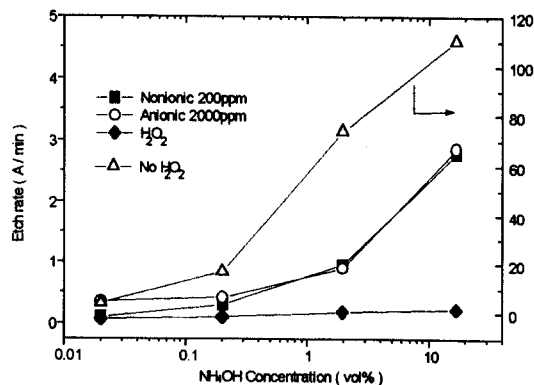


Fig. 1 The etch rate of silicon in NH<sub>4</sub>OH solutions as a function of NH<sub>4</sub>OH concentrations