

희석된 불산 내의 오존의 거동과 세정 효과

The behavior of ozone in dilute HF and its cleaning efficiency

한양대학교 금속재료공학과 엄대홍, 박진우, 박진구

1. 서론

최근의 반도체 세정 공정에서 금속 불순물과 자연 산화막을 제거하기 위해 희석된 불산 (0.5 vol%HF)에 과산화수소를 첨가하여 사용하고 있다. 이 세정 용액은 불산에 의한 산화막 에칭과 과산화수소에 의한 산화막 형성에 의해 오염물을 제거한다고 보고되어 지고 있다. 세정 용액 내에 포함되어 있는 과산화수소는 산화제로써의 역할을 하고 있고 특정 불순물을 제거하는데 탁월한 효과를 보이고 있다. 하지만, 과산화수소에 의해 여러 가지 문제점이 야기되고 있다. 그 예로써 폐수 처리, 세정 공정 비용의 증가와 환경적 측면에서 문제점 등이 야기되고 있다. 이러한 과산화수소를 대체하기 위해 오존에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 오존은 과산화수소보다 강력한 산화제로써 기본적으로 세정액 내에서 과산화수소와 동일한 역할을 하고 폐수 처리가 용이하고 화학액의 재활용이 가능하게 되어 환경적 측면이나 경제적 측면에서 많은 장점을 가지고 있다. 이에 본 연구에서는 기존에 사용되고 있는 불산과 과산화수소의 혼합 세정액을 대체하기 위한 새로운 세정 공정으로써 희석시킨 불산에 오존을 주입하여 용해도와 용액 내에서 오존의 안정성과 웨이퍼와의 반응성 그리고 세정 효과를 비교 평가하였다.

2. 실험 방법

희석된 불산(0.5, 1 vol% HF)에 오존 발생기의 오존의 주입 속도를 달리하였을 때 오존의 용해도를 오존 분석기를 통하여 측정하였고 용액 내에 오존이 포화되었을 때 오존의 공급을 중단하고 시간의 변화에 따른 용액 내 오존의 half life-time을 측정하였다. 그리고 용해된 오존의 농도와 불산의 농도에 따른 Si 웨이퍼와의 반응성을 알아보기 위해서 HF로 처리된 bare Si 웨이퍼를 10초에서 10분까지 담근 후 표면의 변화를 알아보기 위해 정적측각 측정 방법을 통해 웨이퍼와의 반응성을 측정하였다. 그리고 이 용액의 Etch rate를 측정하기 위해 SiO₂ 웨이퍼를 10분간 처리한 후 Spectroscopy Ellipsometry를 이용하여 산화막의 두께를 측정하여 각각 용액의 etch rate를 측정하였다. 또한 이 세정액의 세정 효과를 알아보기 위해 인위적으로 웨이퍼에 particle을 오염시킨 후 용액에서 10분간 처리한 후 현미경을 통해 particle의 제거 효율성을 관찰하였다. 또한 particle 제거 시 웨이퍼 표면의 roughness를 알아보기 위해 AFM을 이용하여 표면을 관찰하였다.

3. 실험 결과

불산의 농도가 더 클수록 좀 더 높은 오존의 용해도가 관찰되었는데, 이는 용액 내의 오존의 용해도는 용액의 pH값에 의존하기 때문이다. 또한, 용액 내 오존의 주입 속도가 50l/h일 때 가장 높은 오존의 용해도를 나타내었다. 용액 내 오존의 안정성을 알아보기 위한 half life time을 통해 불산 내에서 오존이 매우 안정됨을 알 수 있었다. 또한, bare Si 웨이퍼를 용액 내에 담근 경우 완전한 친수성의 표면을 얻지 못했는데 이는 불산에 의한 산화막 에칭과 오존에 의한 산화막 형성이 동시에 일어나 표면이 매우 불안정하기 때문인 것으로 추정된다. 오존의 농도가 증가하고 불산의 농도가 낮은 경우 더 큰 접촉각을 관찰할 수 있었고, 불산의 농도가 증가할수록 더 큰 접촉각이 관찰되었다.