

HF-last Cleaning에서 SC-1 step과 UV/O₃ step이 gate 산화막에 미치는 영향

최형복 · 류근걸* · 정상돈** · 전형탁

한양대학교 공과대학 금속공학과

*산업과학기술연구소

**한국전자통신연구소

Effects of UV/O₃ and SC-1 Step in the HF Last Silicon Wafer Cleaning on the Properties of Gate Oxide

Hyungbok Choi, K.K. Ryoo*, S.D. Jung** and Hyeongtag Jeon.

Department of Metallurgical Engineering, Hanyang Univ. Seoul Korea 133-791

*Research Institute of Industrial Science and Technology, Pohang, Korea

**Electronics and Telecommunication Reserch Institute, Teajon, Korea

초 록 반도체 소자가 점점 고집적화되고 고성능화되면서 Si 기판 세정 방법은 그 중요성이 더욱 더 커지고 있다. 특히 ULSI 급 소자에서는 세정 방법이 소자 생산수율 및 신뢰성에 큰 영향을 끼치고 있다. 본 연구에서는 HF-last 세정에 UV/O₃과 SC-1 세정을 삽입하여 그 영향을 관찰하였다. 세정 방법은 HF-last 세정을 기본으로 split 1(piranha + HF), split 2(piranha + UV/O₃ + HF), split 3(piranha + SC-1 + HF), split 4(piranha + (UV/O₃ + HF) × 3회 반복)의 4가지 세정 방법으로 나누어 실험하였다. 세정을 마친 Si 기판은 Total X-Ray Fluorescence Spectroscopy (TXRF)를 이용해 금속불순물 잔류량을 측정하고, Atomic Force Microscopy (AFM)을 사용하여 표면거칠기를 측정하였다. 또한 세정 후 250 Å의 gate 산화막을 성장시켜 전기적 특성을 측정하였다. UV/O₃을 삽입한 split 2와 split 4 세정 방법이 물리적, 전기적 특성에서 우수한 특성을 나타냈고, SC-1을 삽입한 split 3 세정 방법이 표준세정인 split 1 세정 방법보다 우수하지 못한 결과를 나타냈다.

Abstract As the size of integrated circuit is scaled down, the impotance of Si wafer cleaning has been emphasized. Especially, in the Ultra Large Scale Integration (ULSI) level device, the cleaning method has a great inference on the device yields and reliabilities. In this study we investigated the effects of UV/O₃ and SC-1 steps in the HF-last cleaning methods on the Si wafer. We have applied the UV/O₃ and SC-1 steps in the middle of the HF-last cleaning steps and analyzed Si substrates. The cleaning splits we applied consist of 4 different types, split 1(piranha + HF), split 2(piranha + UV/O₃ + HF), split 3(piranha + SC-1 + HF), split 4(piranha + UV/O₃ + HF repeated 3 times). The contents of metallic impurities were measured with using Total X-Ray Fluorescence Spectroscopy (TXRF). And the surface morphologies after each cleaning were examined with Atomic Force Microscopy (AFM). The characteristics of electrical properties of each cleaning step were measured after growing on oxide thickness of 250 Å. The splits of 2 and 4 which were combined with the UV/O₃ and HF steps showed good results in physical and electrical properties, and the split 3 which was introduced with SC-1 step revealed a relatively interior results to the reference of the split 1.

1. 서 론

반도체 소자의 직접도가 증가하고 미세화함에 따라서 Si 기판의 세정 기술의 중요성은 점점 증가하고 있다¹⁻⁴⁾. Pre-gate oxide 세정에 중요성은 gate oxide의 두께가 더욱 얇아지면서 더욱 강조되어 왔다⁵⁾. 또한 반도체 공정 중 세정 기술은 반도체 소자의 생산수율 및 신뢰성에 크게 영향을 주는 요인이라는 관점에서 세정 기술의 요구조건은 더욱 엄격해지고 있다. Si 기판을 오염시키는 요인으로는 크게 유기 오염물질, 파티클, 자연산화막 그리고 금속불순물 등으로 나눌 수 있다. 유기 오염물질은 piranha ($H_2SO_4 + H_2O_2$)와 SC-1 ($NH_4OH + H_2O_2 + DI$ water) 용액으로 제거되며 파티클은 SC-1 용액으로 제거된다^{1,2)}. 현재 금속불순물을 제거하기 위해서 SC-2 ($HCl + H_2O_2 + DI$ water) 용액이 사용되고 있으나 Si 보다 전기음성도 (electronegativity)가 큰 귀금속 (Cu, Ag 등) 등은 습식 세정 (wet chemical cleaning)에 의해서 효과적으로 제거되지 않는다. 현재 Si 기판 세정은 크게 습식 세정 방법과 건식 세정 (dry cleaning) 방법의 두가지로 나누어진다. 습식 세정은 1970년대 미국의 W. Kern이 제시한 RCA 세정 방법¹⁾에 기초를 둔 세정 방법으로서 현재까지도 실제 공정에 널리 사용되어지고 있다. 근래에 들어 연구되기 시작한 세정 방법인 건식 세정 방법은 현재 실제 공정에 적용하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 대표적인 건식 세정 방법은 HF 기상 세정 (vapor phase cleaning)⁶⁾, 수소 플라즈마 세정 (H -plasma cleaning)⁷⁾, 그리고 광여기 세정 방법인 UV/O_3 과 UV/Cl_2 세정^{8,9)}이 있다. HF 기상 세정 방법은 pre-gate oxide 세정에는 아직 적용하지 못하지만 contact 공정이나 pre-silicide 세정에는 이미 적용되고 있다. Remote H -plasma, ECR H -plasma 등의 플라즈마 세정 방법은 contact 공정, via hole 뿐만 아니라 pre-gate oxide 세정에도 적용을 목표로 현재 연구가 진행 중에 있다. 광여기 세정 방법인 UV/O_3 과 UV/Cl_2 세정은 각각 유기 오염물질과 금속불순물 제거를 목적으로 연구가 진행되고 있다. 이러한 건식 세정 방법은 습식 세정 방법에 사용되는 화학용액의 소비를 현저히 줄이고 Si 표면을 오염물로부터 보

호하는 장점을 지니고 있으나 실제 반도체 공정에서는 아직도 습식 세정 방식이 많이 사용되고 있다.

본 실험의 주된 개념은 금속불순물을 제거하는 방법으로 습식 세정 방법과 건식 세정 방법을 혼합하여 세정 효율을 향상시키는데 있다. 금속불순물은 HF-last 세정이나 HF-only 세정으로 제거하기 어렵다¹⁰⁾. 또한 금속불순물은 Si bulk 내로 쉽게 확산해 들어가 전자와 정공^{11,12)}의 재결합 장소로 작용하여 minority carrier lifetime을 감소시키고, junction leakage current를 증가시키는 등 소자 특성에 악영향을 미치므로 각각 금속원소마다 10^{10} atoms/cm² 수준 이하로 제거되어야 한다. 따라서 본 실험에서는 이러한 금속불순물을 제거하기 위한 새로운 세정 기술로서 습식 세정 방법인 HF 용액 세정과 건식 세정 방법인 UV/O_3 세정을 조합한 세정 방법을 사용하였다. UV/O_3 은 유기 오염물질과 오존과 산소원자의 반응에 의해서 유기물을 제거한다. 그러나 UV/O_3 의 오존과 산소원자는 Si 표면과 Si 표면의 금속불순물을 유기물제거와 동시에 산화시키고^{8,13)}, 형성된 금속산화물은 다음 과정인 HF 용액 세정으로 제거하는 방법으로서 금속불순물의 산화 제거과정을 이용한 실험 방법이다. HF 세정을 마지막 단계로 하는 것을 기초로 하고, 각 세정 단계 사이에 건식 세정 방법인 UV/O_3 세정과 SC-1 용액세정을 삽입해서 실험하였다. 본 실험은 4가지의 방법으로 조합하여 실험을 하여 4가지의 각기 다른 pre-gate oxide 세정의 효과를 TXRF를 사용해 측정된 잔류 금속불순물량과 AFM를 사용해 측정된 표면 거칠기, 그리고 I-V 측정으로 얻은 산화막의 전기적 특성을 통하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 MEMC사의 비저항 15~25 ohm-cm, p-type, (100) 결정방향의 4" wafer를 4가지 다른 방법으로 조합하여 Si 기판을 세정하였다. Pre-gate oxide 세정은 split 1 (piranha + HF), split 2 (piranha + UV/O_3 + HF), split 3 (piranha + SC-1 + HF), split 4 (split 2의 3회 반복)의 4가지의 세정 방법으로 나누어 실시하였다. Piranha 용액세정은 H_2SO_4 (98%)와

H₂O₂(30%)를 4:1로 혼합하여 120°C에서 10분간 세정하였고, HF 용액세정은 DI water와 HF(49%)를 10:1로 혼합하여 10초간 세정하였으며, SC-1 용액세정은 NH₄OH(29 w/w% as the NH₃)와 H₂O₂와 DI water를 1:1:5로 혼합하여 85°C에서 10분간 세정하였다. UV/O₃ 세정은 UV 램프와 Si 기판의 거리가 1cm 이하가 되도록 만들어진 스테인리스 스틸 상자 안에서 1분간 세정하였다. 각각의 습식 세정 후에는 5~10분간 rinse하였다. 세정을 마친 Si 웨이퍼들의 일부는 다른 처리를 거치지 않고 잔류 금속불순물 측정과 표면 거칠기 측정을 위해 사용되었다. 나머지 Si 웨이퍼들은 산화막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 900°C에서 45분간 산화공정을 거쳐 250Å의 산화막을 형성시킨 후 7.85×10⁻³cm²의 Al 전극을 1μm두께로 증착시켜 MOS 구조를 형성하여 산화막의 누설 전류 밀도(leakage current)와 절연 파괴 전장(dielectric breakdown voltage)을 측정하였다. 이러한 과정으로 각각의 4가지 세정을 거친 후에 Si 기판에서 금속불순물 제거 능력 및 표면 거칠기를 측정하였으며 산화막의 전기적 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

서로 다른 4가지의 세정 방법에 따른 Si 기판 위의 금속불순물 잔류량을 측정하기 위해서 TXRF 측정을 하였다. TXRF 측정은 Rigaku사의 TRXRF spectrometer 3726에 의해서 이루어 졌다. TXRF의 측정 조건은 텅스텐(W)을 X-ray source로 사용하고 진공도 0.01~0.1 torr에서 전압 30kV, 전류 400mA로 한 point 당 500초간 측정하였다. 이때 X-ray의 입사각은 0.1°로 하였고 Ni 5×10¹⁰ atoms/cm²의 표준치로 정량화된 data로 측정하였다. 이 결과는 Table 1에 각각의 세정에 따른 금속불순물의 잔류량이 나타나 있다. TXRF측

정 결과에 의하면 reference인 bare wafer에 Zn, Fe, K, Cu 등이 오염되어 있었다. 실험결과에 따르면 전반적으로 split 2와 split 4 세정 방법의 금속불순물 제거정도가 좋은 것으로 나타났다.

UV/O₃이 삽입된 split 2와 split 4 세정 방법의 금속불순물 제거능력이 split 1 세정 방법보다 우수하다. 본 실험에서는 HF-only(piranha+HF;split 1)세정 방법을 각각의 세정 방법과 비교하기 위한 표준 세정 방법으로 실시하였다. split 2와 split 4 세정 방법은 UV/O₃과 HF 용액 세정이 혼합된 세정 방법이다. 세정은 UV광을 Si 기판 위에 조사한 후 HF 용액 세정을 하고(split 2) 반복하는(split 4) 과정으로 실시되었다. UV/O₃은 오존과 산소원자를 형성하여 유기물을 분해, 증발시켜 유기 오염물질을 제거하는 세정 방법으로 잘 알려져있다. UV/O₃은 Si 기판 위의 유기 오염물질을 휘발성이 있는 CO₂와 H₂O로 분해한다⁸⁾. Si 기판 위의 유기물을 분해하는 과정 중에 오존에서 생성된 산소원자가 Si 기판 및 Si 기판 위의 금속불순물과 반응하여 Si 산화막과 금속산화물을 형성하고, 이 금속산화물을 다음 세정 과정인 HF 용액이 제거하는 방법으로 금속불순물을 효과적으로 제거된 것으로 생각된다.

차세대 고신뢰성 소자를 제조하기 위해서는 소자의 동작 성능을 저하시키는 Cu, Ni, Fe 등의 금속불순물은 Si 기판 상에서 반드시 제거되어야 한다. 그러나 Si 보다 더 큰 전기음성도(electronegativity)를 가지는 Cu 등은 기존의 HF 용액 세정으로 제거하기 어렵다. 큰 전기음성도(electronegativity)를 가지는 금속들의 제거 능력을 향상시키기 위해서 HF 용액에 2~3%의 H₂O₂를 첨가하여 세정을 실시하는 경우도 있다^{14, 15)}. 이러한 세정의 경우는 H₂O₂ 용액이 금속불순물 및 Si 표면을 산화시키

Table 1. Impurities on Si substrate after cleaned with 4 different splits. (×10¹⁰ atoms/cm²)

	Bare	split 1	split 2	split 3	split 4
Fe	2.5±0.9	3.1±1.1	2.3±0.9	5.1±1.3	2.5±0.7
Cu	1.0±0.3	0.6±0.3	0.5±0.2	36.4±9.8	<DL
Zn	1534.4±60	7.9±2.2	1.4±0.5	102.7±15.5	<DL
K	4.4±1.2	5.6±2.1	20.5±5.2	13.4±2.4	1.0±0.3

Table 2. RMS roughness values after 4 different cleanings.

	Split 1	split 2	split 3	split 4
RMS Values(Å)	1.9	2.0	2.7	1.8

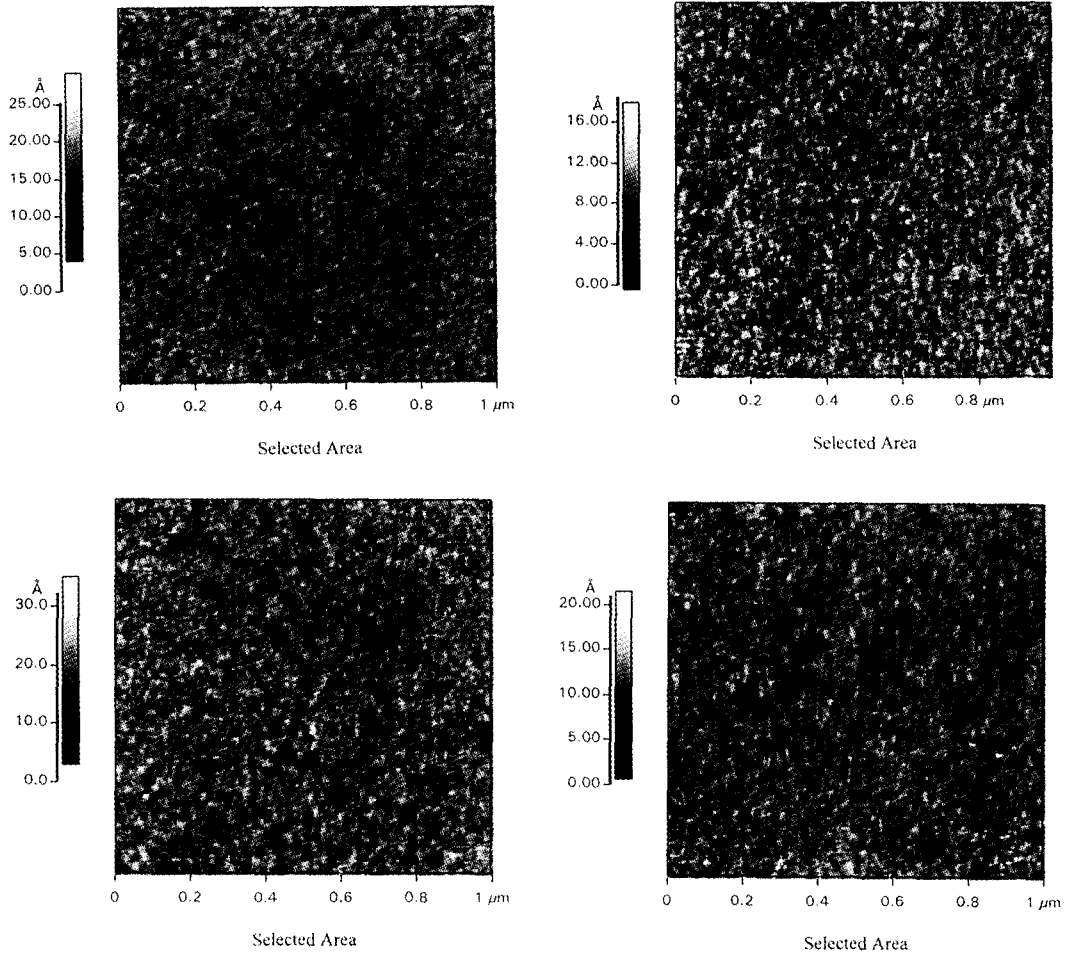


Fig. 1. Surface morphologies after 4 different cleanings with using AFM

고 HF 용액에서 금속산화물과 Si 산화막을 제거하는 과정으로 이루어진다. 그러나 이 공정을 실제 공정에 적용하려면 세정 시간 및 세정 화학물질의 농도 비율 등의 새로운 공정 조건을 설정하여 세정에 사용하여야 한다. 반면에, UV/O₃ 램프를 사용하는 경우는 UV/O₃ 램프를 Si 표면에 조사하는 것에 의해 금속불순물은 산화 할 수 있으므로 공정자체가 간단해지고 우수한 금속불순물 제거효과를 얻을 수 있다. 즉 금속불순물의 제거 효과는 HF용액과 UV/O₃의 결합에 의해서 좋은 결과를 얻을 수 있다(split 2, split 4). 특히 Cu 등과 같

은 귀금속의 제거에 매우 효과적이며 실제공정에 적용하기에 간단하다.

서로 다른 4가지의 각각 세정을 마친 후 측정된 Si 표면의 표면 거칠기가 Table 2에 나타나 있다. 표면 거칠기 측정은 PSI사의 AFM 장비를 사용하였다. 표면 거칠기 측정 면적은 1 μ m \times 1 μ m이었다. 표면 거칠기 측정 결과를 HF-only 표준세정(split 1)과 비교하였다. SC-1 세정과 HF 세정을 혼합한 split 3 세정 방법은 다른 세정 방법들보다 거친 표면을 나타냈다. Split 1, 2, 4 세정 방법은 1.8~2.0Å 정도의 표면 거칠기 RMS(root mean square)

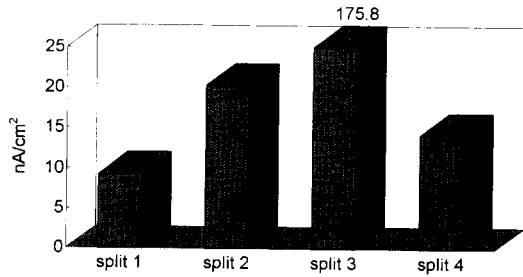


Fig. 2. Average leakage currents after 4 different cleanings.

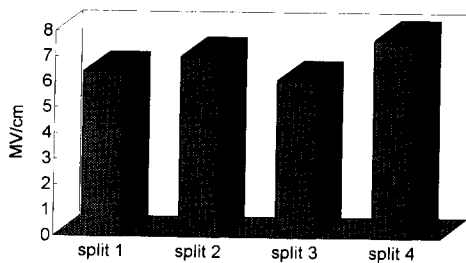


Fig. 3. Average breakdown voltages after 4 different cleanings.

값을 나타냈다. UV/O₃과 HF 세정이 3회 반복된 split 4 세정 방법이 가장 작은 표면 거칠기 RMS값을 보였다. 이 결과에서 UV/O₃과 HF 세정의 반복은 Si 기판을 식각하여 Si 표면을 거칠게 만들지 않음을 알 수 있다. 또한 UV/O₃과 HF 세정을 반복할수록 표면 거칠기가 오히려 개선되는 경향을 나타냈다.

전기적 측정을 위한 gate 산화막 성장은 세정 후 1시간 내에 이루어져 자연산화막 생성에 따른 부수효과를 줄였다. MOS 구조 축전기의 substrate를 접지 시키고 gate 전압을 증가시키면서 산화막에 흐르는 gate 전류를 측정하였다. 산화막의 전기적 특성 분석은 HP 4145B 반도체 파라미터 분석기를 사용하여 분석하였다. 서로 다른 4가지의 세정에 따른 gate 산화막의 특성을 분석하기 위하여 I-V 측정법을 통하여 파괴 전장과 누설 전류 밀도를 측정하였다. 누설 전류 밀도는 1 MV/cm의 gate 전장에서 측정된 전류 밀도로 정의하였고 파괴 전장은 1×10^{-6} A/cm²의 gate 전류밀도에 이르게 하는 전장으로 정의하였다. 본 실험에 사용된 MOS 축전지의 면적은 7.85×10^{-3} cm²이며 Al 전극의 두께는 1μm이다. Fig. 2와

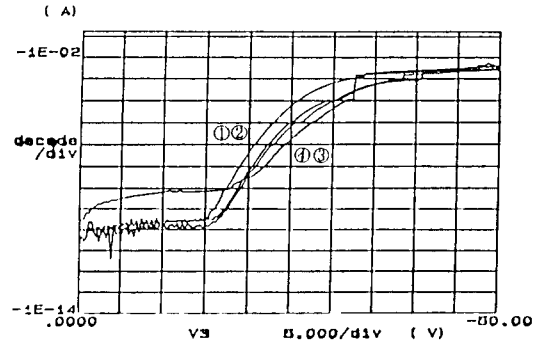


Fig. 4. Typical I-V characteristic curves of ① split 1, ② split 2, ③split 3, ④ split 4

Fig. 3에 누설 전류 밀도와 파괴 전장을 나타냈다. Fig. 4은 각 세정에 따른 전형적인 MOS 축전지의 I-V curve이다. Gate 전압이 약 15V 정도의 전압까지는 작은 양의 전류가 흐르다가 그 이상의 전압에서는 갑자기 증가했다. 15V 이하의 전압에서는 displacement current와 direct tunneling에 의한 전류로서 $10^{-10} \sim 10^{-9}$ A 정도의 작은 양의 전류만 흐른다. Gate 산화막의 두께가 얇을 경우에는 전자가 직접 산화막을 tunneling하는 direct tunneling도 가능하다. 15V를 넘어서면서 전류가 급격히 증가하는데 이 현상은 tunneling에 의한 Fowler-Nordheim current에 의한 것이다.

SC-1 용액 세정이 삽입된 split 3 세정 방법은 높은 누설 전류 밀도와 낮은 파괴 전장을 보였다. Split 3 세정방법은 세정 후 많은 금속 불순물 잔류량을 남겼기 때문에 이러한 결과를 나타낸 것으로 생각된다. Split 4 세정 방법은 다른 세정 방법에 비해서 높은 전장이 인가된 후에 절연 파괴되었다. UV/O₃과 HF 세정이 혼합된 split 2와 split 4 세정 방법이 split 1이나 split 3 세정 방법보다 물리적, 전기적 특성에서 좋은 결과를 나타냈다. Split 2, split 4 세정 후의 결과에서 볼 수 있듯이 HF-last 세정에 UV/O₃을 삽입하여 우수한 금속불순물 제거효과와 균일한 표면, 그리고 gate 산화막의 전기적 특성 향상을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

HF 용액 세정을 마지막으로 하는 것을 기초로 하여 4가지의 세정 방법으로 나누어 세정하고 그 효과를 비교하였다. 기존의 습식

세정 방법에 건식 세정 방법인 UV/O₃을 삽입하여 그 효과를 관찰하였고, UV/O₃과 같은 유기 오염물질을 제거하는 용도로 사용되는 SC-1 용액 세정을 삽입하여 두 가지 세정 방법을 비교하였다. 각각의 세정 후 Si 표면의 금속불순물 제거 능력은 split 2(prianha+UV/O₃+HF)와 split 4(split 2에서 UV/O₃+HF를 3회 반복) 세정 방법이 좋은 결과를 나타냈으며, 높은 파괴 전장과 낮은 누설 전류 밀도를 보였다. Si 기판의 금속불순물을 제거할 목적으로 기존의 방법과는 달리 습식 세정 방법과 건식 세정 방법을 조합하여 HF last 세정에 유기 오염물질 제거 세정인 UV/O₃ 세정을 삽입함으로써 효과적인 금속불순물 제거효과를 얻었다. 표면 거칠기는 split 3 세정 방법이 가장 거친 표면을 나타낸 반면 split 2나 split 4와 같이 UV/O₃과 HF 용액을 반복 처리하더라도 Si 표면은 거칠어지지 않았다. 본 실험에서 유기 오염물질 제거 능력을 가진 UV/O₃과 SC-1 용액을 HF-last 세정 전에 삽입하여 비교하였으며, 각각의 세정에 따른 산화막의 물리적 측면과 전기적 측면에서 UV/O₃에 삽입에서 SC-1 용액의 삽입보다 더욱 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 학술연구조성비(반도체분야, ISRC-94-E-1105)의 도움으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Kern and D.A. Puotinen, RCA Rev., 31, 187 (1970)
2. L. Mouche and F. Taradif, J. Electrochem. Soc., 141, 1684 (1994)
3. G.Gould and E.A. Irene, J. Electrochem. Soc., 134, 1031 (1987)
4. J.S. Montgomery, J.P. Barnak, A. Bayoumi, J.R. Hauser, and R.J. Nemanich, Electrochem. Soc. Symp. Proc., 94-7 296 (1994)
5. H. Kikuyama, N. Miki, K. Saka, J. Takano, I. Kawanabe, M. Miyashita, and T. Ohmi, IEEE Trans. Semicond. Manufact. 4, 26 (1991)
6. J. Ruzyllo, A.M. Hoff, D.C. Frystack, and S.D. Hossain, J. Electrochem. Soc., 136, 1602 (1989)
7. J. Cho, T.P. Schneider, J. Vanderweide, H. Jeon, and R.J. Nemanich, Appl. Phys. Lett. 59, 1995 (1991)
8. J.R. Vig, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1027 (1985)
9. S. Watanabe, R. Sugino, T. Yamazaki, Y. Nara, and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 2167 (1989)
10. Hyeongtag Jeon, Y.L. Kang, Y.S. Cho, Korean Journal of Materials Research, 4 (8), 921 (1994)
11. G. Zoth, and W. Bergholz, J. Appl. Phys., 67, 6764 (1990)
12. F. Shimura, T. Okui, and T. Kusama, J. Appl. Phys 67, 7168 (1990)
13. L.A. Zazzera and J.F. Moulder, J. Electrochem. Soc. 136, 484 (1989)
14. C.R. Helms and H. Park, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 315, 287 (1993)
15. T. Ohmi, Imoka, I. Sugiyama, and T. Kezuka, J. Electrochem. So., 139, 3317 (1992)