

리모트 수소 플라즈마를 이용한 Si 표면의 금속오염 제거

박명구 · 안태항* · 이종무 · 전형탁* · 류근걸**

인하대학교 금속공학과

*한양대학교 금속공학과

**산업과학기술연구소

A Study on the Removal of Metallic Impurities on Silicon Surface and Mechanism using Remote Hydrogen Plasma

M. G. Park, T. H. Ahn*, Chongmu Lee, Hyeongtag Jeon* and KunKui Ryoo**

Dept. of Metallurgical Eng. of Inha Univ., Incheon, Korea, 402-751

*Dept. of Metallurgical Eng. of Hanyang Univ., Seoul, Korea, 133-791

**Research Institute of Science and Technology, Pohang, Korea, 790-784

초 록 리모트 수소 플라즈마를 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면 위에 있는 금속불순물의 제거 및 제거기구에 관하여 조사하였다. 실리콘의 표면과 내부분석을 위하여 TXRF(total reflection x-ray fluorescence)와 SPV(surface photovoltage), AFM(atomic force microscope)을 사용하였다. TXRF 분석결과 리모트 수소 플라즈마가 금속오염물질 제거에 상당한 효과가 있는 것으로 나타났다. 리모트 수소 플라즈마 처리 후 금속오염은 금속원소의 종류에 따라 10^{10} atoms/cm²~ 10^{11} atoms/cm²수준이었다. SPV 분석결과를 보면 수소 플라즈마 처리에 의해 minority carrier 수명이 전반적으로 증가하였다. AFM 분석을 통하여 수소 플라즈마 처리가 표면 손상을 일으키지 않으며 표면의 거칠기에 나쁜 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 또한 본 실험에서 나타난 결과들을 종합해 볼 때 금속오염물의 제거기구는 자연산화막 혹은 수소로 passivate된 실리콘 웨이퍼 표면을 수소 플라즈마에서 발생된 수소 원자가 실리콘표면을 약하게 에칭할 때 함께 떨어져 나가는 'lift-off'가 유력한 것으로 판단된다.

Abstract In this study the removal of metallic impurities on Si wafer and its mechanism have been investigated. TXRF(total reflection x-ray fluorescence), SPV(surface photovoltage) and AFM(atomic force microscope) analysis techniques were used for the characterization of silicon surface. TXRF data verified that the remote hydrogen plasma removed metallic impurities effectively. The contamination level obtained after the cleaning was in the range of 10^{10} atoms/cm² ~ 10^{11} atoms/cm². From SPV analysis results, we found that remote H-plasma treatment increased the minority carrier lifetime. AFM analysis showed that the remote H-plasma treatment did not induce any surface damages and a significantly negative effect on surface morphology. It is believed that metallic contaminants on either native oxide or hydrogen terminated surface of silicon wafer after HF etching are removed by a 'lift-off' mechanism through soft etching of Si surface by the remote H-plasma.

1. 서 론

트랜지스터의 동작에 해로운 영향을 주는 금속오염물질을 비롯한 각종 불순물의 존재는 일찍이 게르마늄 디바이스 시대로부터 알려져 왔으며, 1950년대 말에 실리콘 트랜지스터 시대의 도래와 더불어 더욱 분명해지기 시작했

다. 이에 따라 웨이퍼 세정은 반도체 소자의 생산에 필수 불가결한 공정으로 자리잡게 되었으며, 웨이퍼 세정을 위한 공정 자체도 발전을 거듭하게 되었다^{1, 2)}.

초기의 세정 기술은 기계적, 화학적 처리에 의존하였다. 초음파 세정법이나 브러시 세정 (brush scrubbing)법이 기계적 세정의 대표적

인 예이다. 화학적 세정법의 경우에는 왕수(aqua regia)나 진한 불화수소산(hydrofluoric acid), 끓는 질산 (boiling nitric acid), 혼합산(acid) 등에 웨이퍼를 침잠 시키는 방법이 주로 사용되었다.

1970년대에 W. Kern²⁾이 화학 용액을 사용하는 습식세정법의 최적화를 위해 RCA 방법(여기에는 SC-1법과 SC-2법이 있음)을 제안하였다. 현재까지의 웨이퍼 세정 공정은 주로 RCA법을 기초로 한 습식세정법이 사용되어 왔고, 이 방법은 반도체 세정에 있어서 주요한 방법으로 계속 사용될 것으로 전망된다. 그러나 반도체 회로의 집적도가 증가할수록 습식세정의 한계성이 드러나고 습식세정 단독으로는 충분한 수준의 오염물질의 제거가 어렵게 되었다. 이러한 이유를 배경으로 1989년 이후부터는 습식세정을 보완할 새로운 세정공정이 연구되기 시작하였는데, 그것이 이른바 건식세정이다. 건식세정의 대표적인 방법으로는 열적(thermally enhanced)세정법, 기상(gas phase)세정법, 광화학적(photochemically enhanced)세정법, 플라즈마(plasma)세정법 등이 있다.

열적 세정법³⁾은 에피성장이나 게이트 산화 직전의 in situ세정 방법으로 이용할 수 있을 것으로 전망되며, NO, HCl, N₂의 혼합 기체 또는 HCl분위기 속에서 실리콘 기판을 가열하여 유기오염물과 금속오염물들을 휘발성이 매우 강한 nitrosyl화합물로 생성시켜 실리콘 표면에서 동시에 제거하는 방법이다. 또한 이 기술은 열산화와 같은 종래의 상압 batch furnace공정과 함께 사용할 수 있다는 장점이 있다. 최근에는 온도를 낮추고자 하는 연구가 활발히 진행되어 1, 1, 1, 5, 5, 5-hexafluoro-2, 4-pentanedione과 같은 금속을 휘발시키는 유기물질을 사용하여 비교적 낮은 온도인 300°C 이하에서 Si웨이퍼 표면으로부터 미량의 Fe와 Cu를 휘발성이 강한 금속 유기물로 만들어 효과적으로 제거하였다는 보고⁴⁾가 있다.

기상세정법⁵⁾은 반응성이 강한 기상(gas phase)의 매개체를 이용하여 실리콘 표면의 불순물을 제거하는 세정법을 말한다. HCl, HF, H₂O의 혼합 기체 분위기 속에서 실리콘 기판을 가열하는 방법으로 습식세정에서 사용하던 액

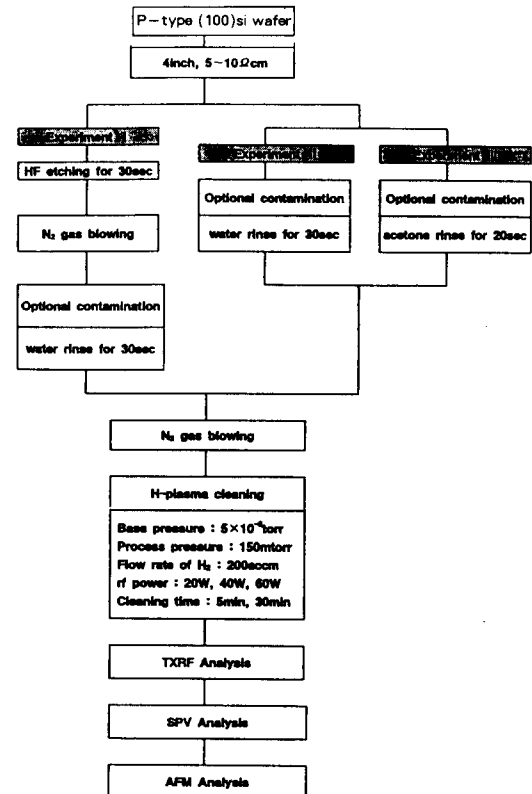


Fig. 1. Experimental Procedure

상의 세정액과 화학적으로 유사한 기상의 세정 물질을 사용하여 상온에서 세정하는 기술이다.

광화학적인 방법⁶⁾에는 UV/Cl₂와 UV/O₃세정이 있으며, 현재 radiation소스로서 저압의 수은 기상 UV(ultra violet)램프를 사용하고 있다. UV/Cl₂세정법은 염소 분위기 내에서 Si 웨이퍼를 UV에 노출시키면 금속오염물이 복합체화 되고, 그 결과 생성되는 염화물이 휘발됨으로써 Si표면으로부터 금속오염물을 제거하는 방법이다. 그러나 UV/Cl₂에 노출시키는 방법만으로 Ca, Na 등과 같은 알칼리 금속들을 완전히 제거할 수 없다는 단점이 있다. UV/O₃세정은 유기물(organic)의 제거에 훌륭하다는 평가를 받고 있다. UV/O₃세정법은 UV 광을 이용하여 ploymer를 depolymerization시켜 CO₂, H₂O, N₂ 등의 휘발성분자로 증발, 제거하는 방법이다.

플라즈마 세정법⁷⁾에는 다이렉트 플라즈마(direct-plasma)세정법과 리모트 플라즈마(remote-plasma)세정법이 있다. 다이렉트 플라

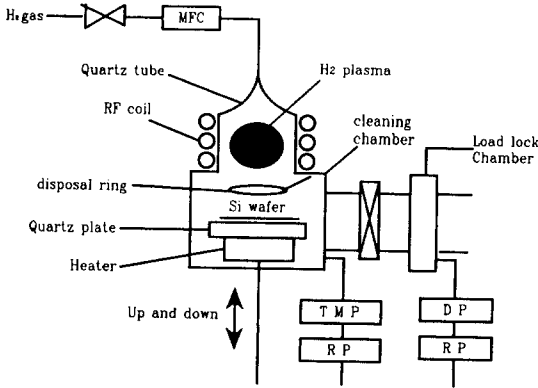


Fig. 2. Schematic diagram of RPECVD(remote plasma enhanced CVD) system.

즈마 세정법은 플라즈마 소스에서 발생된 이온이 웨이퍼 표면과 충돌할 때, 금속오염물이나 알칼리 이온들이 Si기판이나 산화막 내로 들어감으로써 웨이퍼를 재오염 시키거나 표면에 손상을 줄 수 있으며, Radiation-induced oxide defect도 유발할 수 있다. 따라서 이러한 문제를 줄이기 위하여 리모트 플라즈마 방식이 웨이퍼 세정에 채택되고 있다. 또한 플라즈마를 여기시키는 방법에 있어서도 RF 플라즈마 방식, 마이크로 웨이브 플라즈마 방식, ECR 플라즈마 방식 등이 다양하게 시도되고

있다. 최근 리모트 플라즈마를 사용한 가장 진보된 세정 기술은 사진식각 공정 후, 게이트 산화 직전에 모든 종류의 오염 물질을 한꺼번에 제거할 수 있도록 고안된 것이다. 이 기술에 의하여 세정한 Si표면위에 성장시킨 게이트 산화막은 종래의 습식세정에 의해 세정한 후에 성장시킨 게이트 산화막에 비해 breakdown특성이 더 우수한 것으로 보고된 바 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 금속오염의 건식세정 방법으로는 열적 세정법, 광화학적 세정법, 기상세정법, 플라즈마 세정법 등이 유력한데, 본 논문에서는 그 중 Si표면의 손상이 적은 리모트 수소 플라즈마를 이용하여 금속불순물을 제거한 연구의 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

실험방법은 Fig. 1에 보인바와 같다. 실험 전반에 걸쳐 p-type(100), 직경 4inch, 저항 5~10 Ωcm인 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. Fig. 2은 실험에 사용된 장비의 개략도이다. RPECVD (remote plasma enhanced chemical vapor deposition)장비로 Turbomolecular pump가 장착되어있고 load lock chamber가 설치되어 있다.

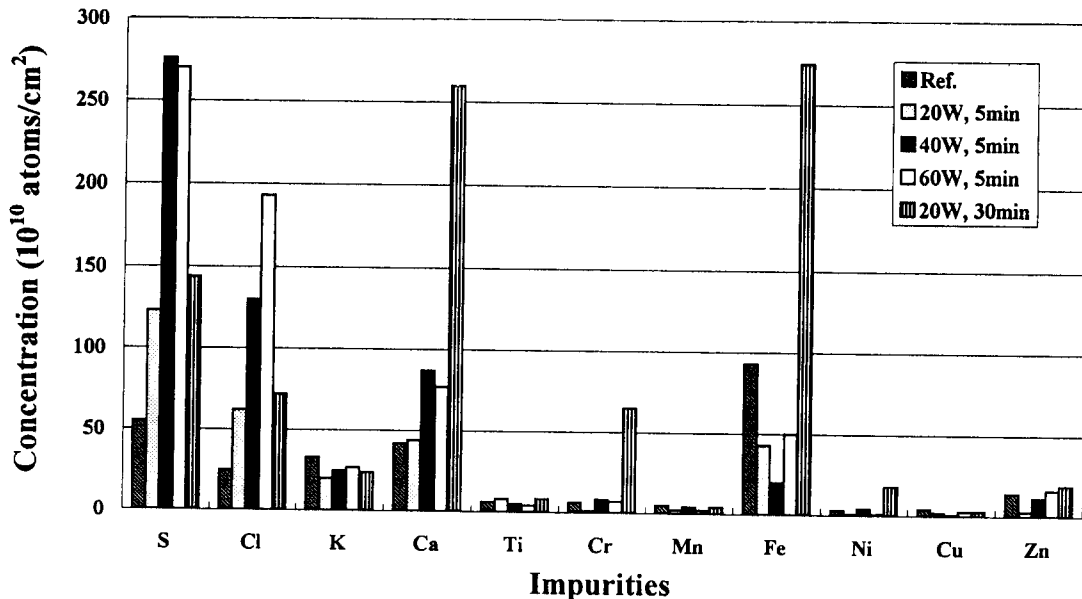


Fig. 3. TXRF analysis results on the Experiment 1 (HF etching + water rinse + H-plasma cleaning)

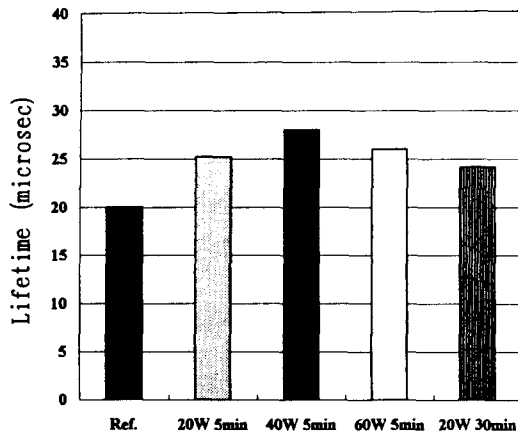


Fig. 4. SPV analysis results on the Experiment I (HF etching + water rinse + H-plasma cleaning)

먼저 실험 I에서는 증류수와 HF(49%)를 10:1로 혼합한 용액에 실리콘 웨이퍼를 30초간 dipping하여 실리콘 표면의 자연산화막을 에칭한 후 N₂ blowing을 실시하였다. 이 시편을 RPECVD장비의 챔버에 넣고, 수소 플라즈마의 중심에서 20cm아래에 위치시킨 후, 리모트 수소 플라즈마 세정을 실시하였다. 실험 I에서는 TXRF(total reflection x-ray fluorescence)와 SPV(surface photovoltage)를 사용

하여 실리콘 표면 및 내부의 금속오염을 분석하였으며, 실리콘 표면의 자연산화막이 제거된 경우에 수소 플라즈마의 세정효과와 그 메커니즘을 알아보려고 하였다.

그 다음 실험 II에서는 실리콘 웨이퍼를 공업용수에 30초간 rinse하여 실리콘 표면에 오염을 가한 후 N₂ blowing을 실시하였고, 실험 III에서는 실리콘 웨이퍼를 아세톤에 20초 동안 rinse하여 실리콘 표면에 오염을 가한 후 역시 N₂ blowing을 실시하였다. 이렇게 오염된 실리콘 웨이퍼에 대해 리모트 수소 플라즈마 처리를 실시하였다. 실험 II에서는 TXRF와 SPV로 실리콘 표면과 내부에 있는 금속오염을 분석하였으며, 실험 III에서는 TXRF분석 후에 AFM(atomic force microscope)을 사용하여 리모트 수소 플라즈마 세정이 실리콘 표면의 거칠기(roughness)에 미치는 영향을 조사하였다. 실험 II, III은 자연 산화막(SiO₂)이 존재하는 경우에 리모트 수소 플라즈마의 세정효과와 메커니즘을 알아보는 것이 그 목적이었다.

실험 I, II, III의 경우 모두 수소 플라즈마 세정시 최적공정조건을 찾기 위해 rf power를 20W, 40W, 60W로, 세정시간을 5분, 30분으로 변화시켰다. 기본진공도는 5×10^{-6} Torr, 세정

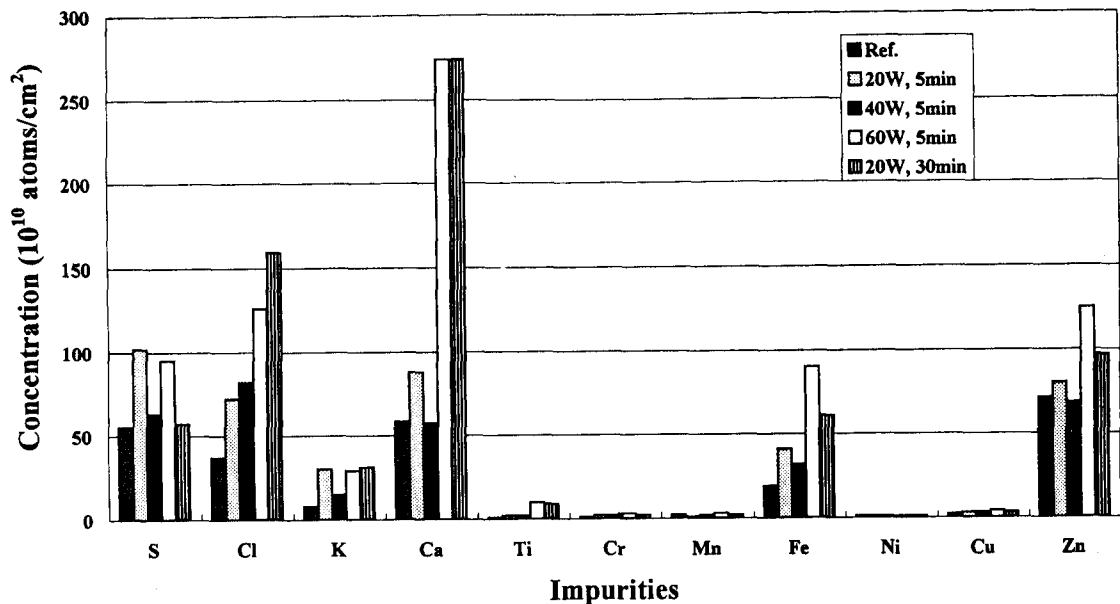


Fig. 5. TXRF analysis results on the Experiment II (water rinse+H-plasma cleaning)

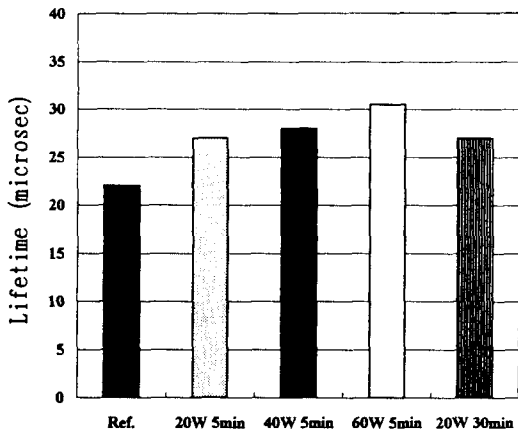


Fig. 6. SPV analysis results on the Experiment II (water rinse+H-plasma cleaning)

공정 중 챔버내의 압력은 150mTorr으로 유지하였다. 분석장비로는 TXRF(Rigaku Inc., Model No. : 3726), SPV(SDI Inc., Model No. : SDI3A), AFM(Park scientific instruments Inc., Model No. : Autoprobe cp)을 사용하였다. TXRF는 주로 Si웨이퍼 표면에 잔류하는 금속 불순물의 농도를 정량적으로 측정하는 데에 사용되었고, SPV는 세정 전후의 minority carrier 수명을 측정하는데 사용되었다. 또한 리모트 수소 플라즈마 처리 후 표면의 거칠기 변화를 관찰하기 위해 AFM분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

실험 I (HF etching+water rinse+H-plasma cleaning)

Fig. 3은 실리콘 웨이퍼를 HF에칭하여 자연 산화막을 제거하고 공업용수에 30초간 린스하여 인위적으로 오염시킨 실리콘 웨이퍼에 대해 리모트 수소 플라즈마 세정을 실시한 후 얻은 TXRF분석결과이다. 'ref.'는 HF에칭을 한 후 공업용수로 린스한 실리콘 웨이퍼를 의미하며, 이 경우에 잔류하는 금속오염의 양과 리모트 수소 플라즈마 세정을 하였을 때 잔류하는 금속오염의 양을 비교하는 기준으로 삼았다. 각각의 금속오염물질에 따라 수소 플라즈마 세정에 의한 제거 효과에 있어서 약간의 차이를 보였다.

반도체 회로의 제조에 가장 나쁜 영향을 주는 불순물로 알려진 전이금속(Fe, Cu, Ni, Zn,

Cr 등)의 농도가 'ref.'와 비교해볼 때 모두 감소하였으며 그 범위는 10^{10} atoms/cm²~ 10^{11} atoms/cm²이었다. 이는 리모트 플라즈마 세정이 HF로 에칭을 실시한 실리콘 표면의 금속오염의 제거에 효과가 있음을 입증하여 주는 것이다. 금속오염물질 중에서도 전이금속(Fe, Cu, Cr, Ni 등)은 실리콘 내에서 확산이 매우 빠른 원소들이며 반도체 소자의 제조공정의 여러 단계에서 오염원으로 작용하고 있다⁸⁾. 이들 네가지 금속오염을 주목하여 볼 때 40W, 5min의 공정조건에서 Fe는 농도가 9×10^{11} atoms/cm²에서 2.5×10^{11} atoms/cm²으로 Cu는 5×10^{10} atoms/cm²에서 검출한계 이하로 낮아졌으며, 20W, 5min의 공정조건에서 Cr은 1×10^{10} atoms/cm²에서 검출한계 이하로, Ni는 5×10^{10} atoms/cm²에서 detect limit이하로 감소하여 우수한 세정효과를 나타내었다.

Fig. 4는 TXRF측정이 끝난 시편을 곧바로 SPV장비로 옮겨서 minority carrier lifetime을 측정한 결과이다. 리모트 수소 플라즈마 세정을 실시한 시편들의 minority carrier수명이 모두 증가하였으며, 23~27(microsec)의 범위에 위치하였다. SPV는 주로 실리콘 웨이퍼 내부의 결함에 의한 전기적 성질, 특히 소수전하의 확산거리 혹은 수명의 감소를 측정하는데, 그 중에서도 Fe 및 Cr을 검출하는 데에 매우 효율적으로 사용된다⁹⁾. TXRF분석결과 Fe 및 Cr의 금속오염이 감소하였고 SPV분석결과 각각의 공정조건에서 소수전하의 수명이 증가하여 TXRF분석결과와 SPV분석결과가 잘 일치하고 있다.

실험 II (water rinse + remote H-plasma cleaning)

Fig. 5에 나타난 것과 같이 공업용수에 rinse만하여 오염시킨 'ref.'와 비교해 볼 때 대부분의 금속오염들이 리모트 수소 플라즈마 처리 후에 증가하였고, 특히 Fe와 Zn이 2.5×10^{11} atoms/cm²에서 6×10^{11} atoms/cm²로 다른 금속오염보다 비교적 많은 증가를 나타내었다. 이러한 금속 불순물의 증가는 스테인레스 스틸로 된 챔버 벽이나 수소 플라즈마가 down stream되는 곳에 위치한 스테인레스 스틸로 된 disposal ring의 스퍼터링(sputtering)에 의하여 증가된 것으로 보이며¹⁰⁾, rf power가 커질수록, 세정공정 시간이 길어질수록, 오염

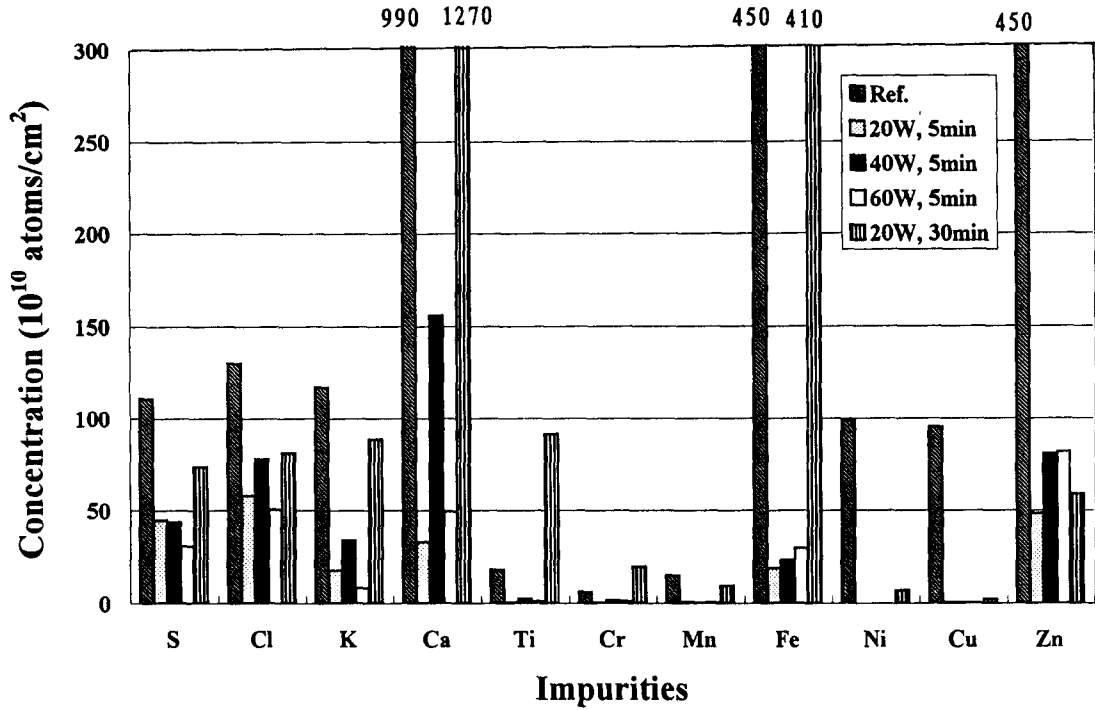


Fig. 7. TXRF analysis results on the Experiment III (acetone rinse+H-plasma cleaning)

Table 1. AFM analysis results on the Experiment III (acetone rinse+h-plasma cleaning)

Specimen	Contamination or Cleaning Action	RMS roughness(Å)
(a)	Wafer without any treatment	2.2
(b)	Wafer contaminated deliberately by acetone (acetone dip → N ₂ gas blow)	4.1
(c)	wafer contaminated deliberately by acetone and then remote H-plasma cleaning(power : 20W, time : 5min, H ₂ flow : 200seem, process pressure : 150mTorr, base vacuum : 5 × 10 ⁻⁶ Torr)	3.2
(d)	Wafer contaminated deliberately by acetone then remote H-plasma cleaning(power : 40W, time : 5min, H ₂ flow : 200sccm, process pressure : 15mTorr, base vacuum : 5 × 10 ⁻⁶ Torr)	2.0

이 증가되었는데, 이는 장비의 구조 및 형태와도 관계가 있는 것으로 사려된다. 그러나 실험 I 과 실험III에서는 이러한 현상이 나타나지 않았으며 이에 대한 계속적인 연구가 요구된다.

Fig. 6에 나타난 실험III의 SPV결과를 보면 water 린스만을 실시한 'ref.'과 cleaning처리를 한 시편들에서 minority carrier수명이 모두 표준편차내에 위치하여 minority carrier수명에 별다른 영향을 없음을 알 수 있다. 또한

TXRF결과와 연관성이 없었는데 이와 같은 결과는 SPV가 Si웨이퍼의 표면에서 11~145 μm정도의 실리콘 웨이퍼의 벌크를 측정하는 것에서 기인한 것으로 사려된다.

실험III(acetone rinse+remote H-plasma cleaning)

Fig. 7은 실리콘을 아세톤으로 20초간 린스하여 인위적으로 오염을 시킨 후에 리모트 수소 플라즈마 세정을 실시하였을 때의 TXRF 결과이다. Fig. 7에서 'ref.'는 아세톤 린스만

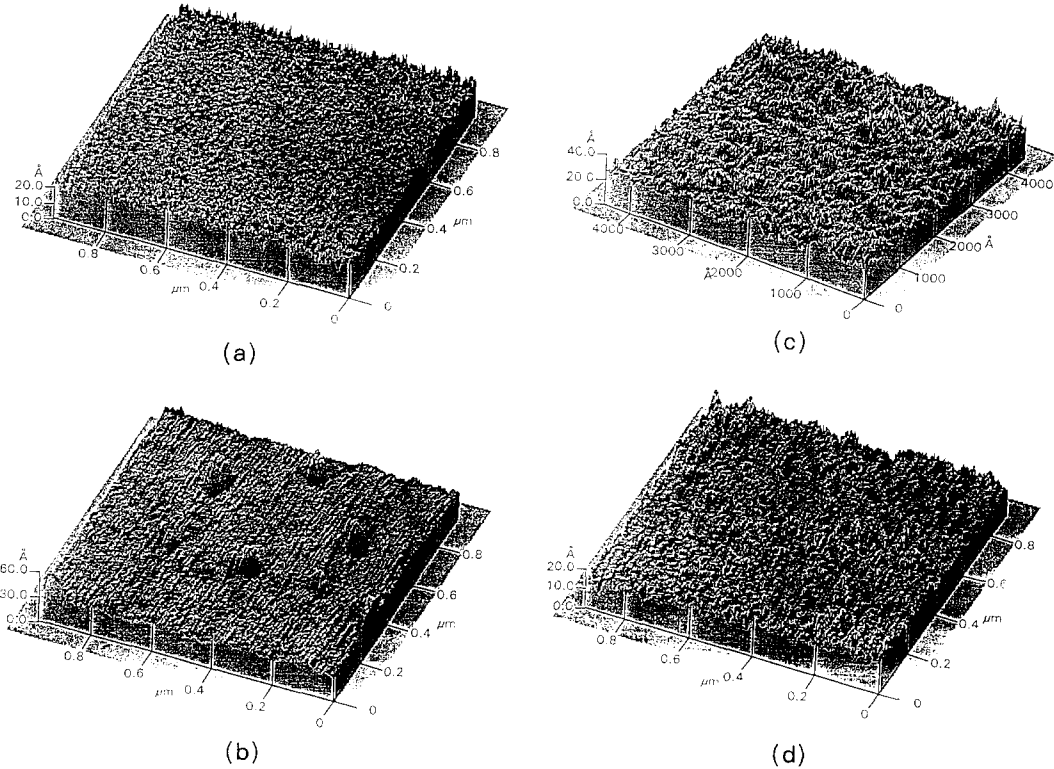


Fig. 8. Three-dimensional AFM images of Si wafer surface(Experiment III) (a) bare wafer(no treatment) (b) wafer contaminated by acetone (c) remote H-plasma treatment(20W, 5min) (d) remote H-plasma treatment(40W, 5min)

실시하여 리모트 수소 플라즈마 세정을 실시한 다른 시편들과 금속오염 농도를 비교하는 기준으로 삼았다. TXRF분석결과 수소 플라즈마에 의한 금속오염의 제거 효과가 확실히 나타났는데, Fe는 4.5×10^{12} atoms/cm²에서 2.0×10^{11} atoms/cm²로 감소되었고, Cu, Cr, Ni 등은 TXRF의 검출한계 이하로 감소하였으며, Ti, Zn, K, Ca 등의 불순물도 'ref.'에 비하여 크게 감소하였다. 이때의 공정조건은 rf power가 20W, 세정시간이 5분이었다. 이는 자연산화막이 존재하는 경우에 수소 리모트 플라즈마 처리가 금속오염의 제거에 매우 효과적임을 보여주는 결과이다. 그러나 공업용수를 오염원으로 삼았던 실험II의 결과와 비교해볼 때, 실험결과와 재현성을 얻지 못하였다.

Fig. 7을 보면, 세정시간을 30분간 처리한 경우에는 오히려 세정효과가 떨어졌다. 실험 I 과 실험II의 경우와 마찬가지로 세정시간이 길 때 오히려 금속오염이 증가하므로, 세정시간이 증가할수록 금속오염의 제거 효율도 같

이 증가하는 것이 아니라 최적의 공정조건이 있음을 알 수 있다. 실험 I, III의 실험을 종합해 볼 때 rf power가 20W 또는 40W, 세정시간은 5분일 때가 효율이 가장 좋았다.

Table. 1은 실험 III에 대한 AFM 분석결과이다. Table. 1에 실리콘 웨이퍼의 처리조건에 따른 RMS(root mean square) roughness값의 변화를 나타내었는데 RMS roughness(root-mean-squared roughness)는 data의 표준편차로 주어지며, 다음과 같은 표준식에 의해 결정된다.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (Z_n - Z)^2}{N-1}} \quad (Z = \text{평균높이})$$

RMS roughness는 표면의 거칠기를 나타내는 값으로, 절대값이 작을수록 시편의 표면이 평탄함을 의미한다. Table. 1을 보면 RMS roughness값이 아세톤에 오염된 (b)의 경우 4.1 Å 이었고 remote H-plasma 처리를 한 시편

들은 각각 (c)3.2Å, (d)2.0Å의 값을 나타내어 리프트 수소 플라즈마 세정에 의한 Si웨이퍼 표면의 손상이 거의 없음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 실험Ⅲ에 대한 AFM 3차원 이미지 분석을 나타낸다. (a)에서 bare웨이퍼 상에는 오염물질이 보이지 않지만, (b)에서는 인위적으로 오염을 시킨 웨이퍼 위에는 오염된 물질이 있음을 알 수 있다. (c)와 (d)는 오염된 실리콘 웨이퍼를 수소 플라즈마로 세정한 Si 표면의 오염물질이 제거되었음을 나타내주고 있다. 기존의 Ar이나 ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마를 이용한 세정의 문제점은 이온의 충돌이나 챔버 벽의 스퍼터(sputter), 또는 플라즈마 방사에 의한 표면손상(surface damage)이었다¹¹⁾. 그런데 AFM분석 결과로부터 수소 플라즈마를 이용하면, 이러한 표면손상이 거의 없음을 알 수 있다.

실리콘 웨이퍼상의 금속오염물질의 제거 메커니즘

플라즈마¹²⁾세정이나 에칭에 사용되는 화학적으로 반응성이 강한 입자들은 글로우 방전(glow discharge)에 의해서 발생되며, 글로우 방전은 자력에 의하여 지지되는(self-sustaining) 플라즈마의 일종이다. 본 실험에서 금속 불순물 세정 매개체의 근원으로 사용되는 수소 이온이나 전자 그 밖의 화학적으로 반응성이 있는 라디칼들은 수소 플라즈마로부터 발생된다. 비교적 불활성에 가까운 기체의 플라즈마로부터 화학적으로 반응성이 있는 입자들(이온, 전자, 라디칼)이 생성되고, 이러한 입자들의 흐름이 시편표면과 화학적인 반응을 일으켜 휘발성이 강한 기체가 되어 탈착됨으로써 에칭효과가 나타나게 된다. 한편, 실리콘 표면 위에 존재하는 자연산화막의 두께는 일반적으로 1.0~1.5nm정도이며, HF에칭을 실시할 경우에 자연산화막이 제거되어 실리콘 웨이퍼 표면은 수소 원자들로 덮이게 되고, 그 결과 표면이 친수성으로부터 소수성으로 바뀌게 된다²⁾. 따라서 HF에칭을 실시할 경우와 실시하지 않을 경우간에는 금속오염의 제거 기구에 약간의 차이가 있다. 수소 플라즈마에서 생성된 반응성을 가진 수소원자는 비교적 작은 질량과 낮은 에너지를 갖기 때문에 리프트 수소 플라즈마를 이용한 금속오염의 세정기구는 스퍼터링(sputtering)에 기인하기

보다는 화학적인 반응(chemical reaction)에 의하여 이루어진다.

M. Delfino¹³⁾등은 수소이온 충돌에 의한 산화막의 에칭효과를 알아보기위해 마이크로웨이브 수소 플라즈마를 사용하여 조사한 결과를 발표했는데, 실리콘 기판에 bias를 변화시킴으로써 이온충돌(ion bombardment) 효과를 높였지만, 수소 이온 충돌, 즉 물리적인 스퍼터링(sputtering)은 SiO₂의 제거효율에 거의 영향을 주지 않았다고 한다. 그러므로 수소 플라즈마를 이용한 세정기구를 규명하기 위해서는 H원자, 자연산화막, 실리콘 웨이퍼 표면, 그리고 실리콘 표면 위의 오염물질 사이의 화학반응을 고려해야한다. 특히 수소원자에 의한 SiO₂와 Si웨이퍼 표면의 에칭기구를 잘 이해하는 것은 자연산화막과 Si위에 있는 금속불순물제거 기구를 이해하는 데에 도움이 된다.

W. Tsai¹⁴⁾등은 ECR 수소 플라즈마를 이용하여 실리콘 표면의 자연산화막이 에칭될 때 실리콘 표면과 수소 플라즈마사이의 화학반응에 대한 연구결과를 보고했는데, 챔버내의 수소 압력이 증가할수록 에칭효과도 함께 증가하는 것이 아니라 에칭이 가장 잘 이루어지는 최적의 수소 압력이 존재한다고 한다. 이를 보다 구체적으로 설명하면, 다음과 같다. 수소 압력이 일정한 값 이상이 되면, 전자와 수소 원자와의 충돌률이 높아져서 플라즈마 밀도가 떨어지므로, 자연산화막의 에칭에 필요한 수소 원자와 이온들이 줄어들고, 이로 인하여 에칭효과도 감소하게 되는 것이다. 또한, SiH의 생성에 의한 실리콘 표면의 에칭은 SiO의 에칭과는 독립적으로 이루어진다고 한다. 리프트 수소 플라즈마 세정 기술에서는 Si표면이 초당 수백 monolayer의 수소 원자에 노출된다. 온도가 증가할수록 수소 원자가 실리콘 벌크내로 확산되거나 표면의 수소 원자간의 결합으로 수소 가스를 생성하여 탈착되므로, 표면의 수소 원자 농도가 감소하여 Si의 에칭속도는 감소된다. 반면, 낮은 온도에서는 수소 원자가 낮은 확산계수를 가지므로, 표면의 수소 원자농도가 증가하여 SiH₄의 생성에 의한 에칭속도는 증가하게 된다¹⁵⁾.

우선, 수소 플라즈마 내에서 수소라디칼(H^{*})들은 전자와 이온의 충돌과정에 의해서 생성

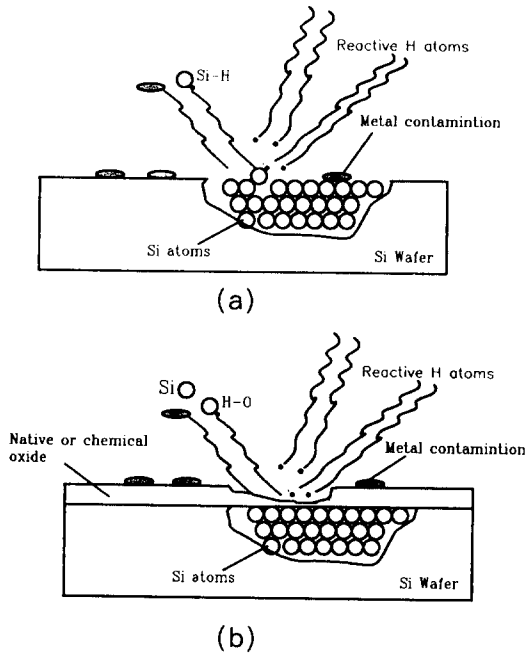
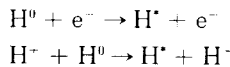
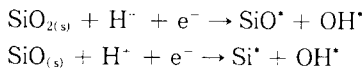


Fig. 9. Mechanism of metallic impurities removal through 'lift-off' process (a) without(Experiment I) and (b) with SiO₂(Experiment II and III)

될 것이다.



이러한 반응에서 H⁻, H₂⁺, H₃⁻ 등의 수소 이온들이 발생하게 된다. 수소 이온에 의한 자연산화막의 에칭 반응이 다음과 같이 일어날 것이다.



Reif¹⁶⁾ 등은 수소와 암모니아 마이크로 웨이브 플라즈마를 이용하여 수소 원자가 자연산화막과 반응하여 O₂SiH_x(x, y=1, 2)층을 형성한다는 것을 ATR-FTIR(attenuated total reflectance fourier transform infrared) spectroscopy 기술을 사용하여 입증하였다. 2260cm⁻¹ 부근에 나타나는 특성흡수선을 일반적으로 H-SiO라고 부른다. 또한 상온에서 이러한 준안정상(H-SiO)의 실리콘-산소(Si-O) 결합(bond)이 끊어지고 에칭반응이 성립되려면 반응성이 있는 수소원자 외에 많은 양은 아니지만, 약간의 이온충돌(ion bombardment)을 통한 추

가의 에너지 전달이 필요한 것으로 보고하였다. 실리콘 웨이퍼 표면의 자연산화막이 에칭 반응에 의해서 제거되면, 연속적으로 실리콘 기판이 수소 원자에 의해 에칭되고, 휘발성이 강한 SiH₄가스가 다음과 같은 반응에 의해 생성되어 탈착된다¹⁶⁾.

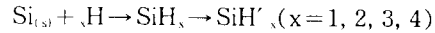


Fig. 9(a)는 자연산화막이 존재하지 않을 경우, 즉 실험 I의 경우에, remote H-plasma에 의한 금속오염물의 제거 메커니즘을 보여주고 있다. 자연산화막이 불산처리(HF etching)에 의해서 제거된 경우 실리콘 표면에 흡착되어 있던 금속오염물이 바로 아래층의 실리콘 원자가 휘발성이 강한 SiH₄의 기체가 되어 에칭될 때 함께 제거되는 것으로 생각된다. Fig. 9(b)는 자연산화막이 존재할 경우 에리트-오프(lift-off) 과정을 통해 금속불순물이 제거됨을 도식적으로 나타낸 것이다. 이것은 실험 II, 실험 III에서의 금속오염의 제거 메커니즘에 해당된다. Fig. 9에서와 같이 자연산화막이 실리콘 웨이퍼 표면에 존재하는 경우, 웨이퍼 표면의 자연산화막이 수소 이온과의 화학적인 반응에 의해 에칭되어 제거될 때 함께 떨어져 나가는 것으로 판단된다.

4. 결 론

리모트 수소 플라즈마(remote hydrogen plasma)세정법의 금속오염 제거효과에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 실험 I에서 Si 웨이퍼를 HF 용액으로 에칭하여 실리콘 표면의 산화막을 제거한 시편을 공업용수에 오염시켜 remote H-plasma 세정을 실시하였을 때, Fe, Ni, Cr, Cu 등의 전이금속의 농도가 'ref.'에 비하여 현저한 감소를 보였고, 그 범위는 10¹⁰atoms/cm²~10¹¹atoms/cm² 혹은 검출한계 이하로 얻어졌다. Zn, Mn, Ti, K 등의 불순물 농도도 같은 공정조건하에서 감소하였다.

2) 실험 III에서 자연산화막이 존재하는 시편을 공업용수에 rinse하여 오염시킨 후 remote H-plasma 세정을 실시하였을 때, Fe를 제외한 Cu, Cr, Ni 등 전이금속과 Ti, Mn 등의 금속오염농도가 TXRF의 검출한계 이하로 감소하는 우수한 금속오염제거 효과를 나타내었다.

3) Si 표면에 자연산화막이 존재하는 경우나 존재하지 않는 경우 모두 리모트 수소 플라즈마 세정이 최적의 공정조건하에서 이루어진다면, 금속오염의 제거에 우수한 효과가 있음을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 remote H-plasma cleaning system으로 얻은 최적의 공정 조건은 rf power가 20W 또는 40W, 세정시간은 5분이었다.

4) 리모트 수소 플라즈마법에 의한 Si 웨이퍼 표면의 금속 오염의 제거 메커니즘은 실리콘 표면에 자연산화막이 존재하는 경우나 존재하지 않는 경우 모두 수소 이온에 의하여 실리콘 표면위의 산화막이나 실리콘 표면이 수소 이온에 의하여 에칭될 때 함께 떨어져 나가는 'lift-off' 메커니즘으로 사려된다.

5) AFM 분석 결과 리모트 수소 플라즈마법은 실리콘 웨이퍼 표면에 거의 손상을 주지 않으며, 리모트 수소 플라즈마 세정법을 에피성장이나 게이트 산화 직전에 in situ로 사용하여 자연산화막과 금속오염을 동시에 제거할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국전자통신연구소(ETRI)의 연구비 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다. 또한 TXRF와 SPV의 측정에 도움을 주신 RIST의 서광, 김홍락, 강성건, 김동수씨에게 감사드립니다.

참고 문헌

1. W.R. Runyan and K.E. Bean, **Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology**, pp. 12~19, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1990)
2. W. Kern, **Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology**, pp. 3~9, NOYES Publishing company, New Jersey, USA, (1993)
3. R.M. Gluck, U.S. Patent 4, 159 (1979). : also R.M. Gluck, **Proc. Second Inter. Symp. on Cleaning Technol. in Semicond. Dev. Macufacturing**, (J. Ruzyllo and R. Novak, eds.) pp. 98~104, The Electrochem. Soc., Pennington, N.J., (1992)
4. J.C. Ivankovits, D.A. Bohling, A. Lane, and D.A. Roverts, **Proc. Second Inter. Symp. on Cleaning Technol. in Semicond. Dev. Macufacturing**, (J. Ruzyllo and R. Novak, eds.) pp. 105~111, The Electrochem. Soc., Pennington, N.J., (1992)
5. B. Witowski, J. Chacon, and B. Menon, **Proc. Second Inter. Symp. on Cleaning Technol. in Semicond. Dev. Macufacturing**, (J. Ruzyllo and R. Novak, eds.) pp. 372~397, The Electrochem. Soc., Pennington, N. J., (1992)
6. T. Ito, T. Sugino, S. Watanabe, Y. Nara, and Y. Sato, **Proc. First Inter. Symp. on Cleaning Technol. in Semicond. Dev. Macufacturing**, (J. Ruzyllo and R. Novak, eds.) pp. 114~120, The Electrochem. Soc., Pennington, N.J., (1992)
7. S. Bat, J. Delarios, B. Doris, M. Gordon, W. Krusell, D. McKean, and G. Smolinsky, to be published in **Microcontamination**
8. K. Graff, **Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication**, pp. 5~24, Springer, Germany, (1995)
9. J. Lagowski, **Surface Science the first thirty years 299/300**, (C. B. Duke, eds), 100(1994)
10. J.A. Sees and L.H. Hall, **J. Electrochem. Soc.**, **142**(4), 1241(1995)
11. C.W. Nam and S. Ashok, **J. Vac. Sci. Technol.** **B12**(5), 3010(1994)
12. B. Chapman, **Glow Discharge Process**, pp. 21 ~45, John Wiley & Sons, Inc., USA, (1980)
13. M. Delfino, S. Salimian, D. Hodul, A. Ellingboe and W. Tsai, **J. Appl. Phys.**, **71**(2), 1006(1992)
14. W. Tsai, M. Delfino, M.E. Day, T. Sheng, B.C. Chung and S. Salimian, **J. Vac. Sci. Technol.** **A11**(5), 2526(1993)
15. M. Lshii, K. Nakashima, T. Hayakawa, I. Tajima, **J. Vac. Sci. Technol.** **B12**(4), 345 (1994)
16. Z.H. Zhou, E.S. Aydil, R.A. Gottscho, Y.J. Chabal and R. Rief, **J. Electrochem. Soc.**, **140**(11), 3317(1993)