

## 금속불순물 제거를 위한 UV/ozone과 HF 세정연구

이 원 준 · 전 형 탁

한양대학교 공과대학 금속공학과

The study on the Removal of Metallic Impurities with using UV/ozone and HF cleaning

Won-Jun Lee and Hyeong-tag Jeon.

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

초 록 반도체 소자가 고집적화 됨에 따라 단위공정의 수가 증가하게 되었고 동시에 실리콘 기판의 오염에 대한 문제가 증가하였다. 실리콘 기판의 주 오염물로는 유기물, 파티클, 금속불순물 등이 있으며 특히, Cu와 Fe과 같은 금속불순물은 이온주입 공정, reactive ion etching, photoresist ashing과 같은 실 공정 중에  $10^{11} \sim 10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup> 정도로 오염이 되고 있다. 그러나 금속불순물 중 Cu와 같은 전기음성도가 실리콘 보다 큰 오염물질은 일반적인 습식세정방법으로는 제거하기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 Cu와 Fe과 같은 금속불순물을 제거할 목적으로 건식과 습식 세정방법을 혼합한 UV/ozone과 HF세정을 제안하여 실시하였다. CuCl<sub>2</sub>와 FeCl<sub>2</sub> 표준용액으로 실리콘 기판을 인위적 오염한 후 split 1 (HF-only), split 2 (UV/ozone+HF), split 3 (UV/ozone+HF 2번 반복), split 4 (UV/ozone-HF 3번 반복)를 실시하였고 TXRF(Total Reflection X-Ray Fluorescence)와 AFM(Atomic Force Microscope)으로 금속불순물 제거량과 표면거칠기를 각각 측정하였다. 또한 contact angle 측정으로 세정에 따른 표면상태도 측정하였다. TXRF 측정결과 split 4가 가장 적은 양의 금속불순물 잔류량을 보였으며 AFM 분석을 통한 표면거칠기도 가장 작은 RMS 값을 나타내었다. Contact angle 측정 결과 UV/ozone 처리는 친수성 표면을 형성하였고 HF처리는 소수성 표면을 형성하였다.

**Abstract** As the semiconductor devices became miniaturized, the possibilities of Si wafer contamination were increased significantly due to the increasing number of the fabrication processes. The common contaminants on Si wafer are organics, particles, and metallic impurities. Especially, metallic impurities such as copper and iron contaminate the Si wafer in the order of  $10^{11}$  to  $10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup> in the processes of ion implantation, reactive ion etching, and photoresist ashing. These metallic impurities are difficult to be removed by conventional wet chemical cleaning. In this study, to remove the metallic impurities such as copper and iron, we used the advanced cleaning method which combines with dry and wet chemical cleaning based on the UV/ozone and HF, respectively. After Si wafer was deliberately contaminated with copper and iron using CuCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>2</sub> standard solutions for 3 minutes, respectively, the cleaning procedures were performed by four different cleaning splits, which were split 1 (HF-only), split 2 (UV/ozone-HF), split 3 (UV/ozone + HF repeated two times), and split 4 (UV/ozone + HF repeated three times). The analyses using TXRF(Total Reflection X-Ray Fluorescence) and AFM(Atomic Force Microscope) were conducted to verify the amounts of metallic impurities and surface roughness, respectively. Also we studied about the characteristics of Si surface after each cleaning method. From the results of TXRF, split 4 showed the small amount of residual metallic impurities. The surface roughness which were examined with AFM showed the very low value of RMS(Root Mean Square) roughness. Hydrophilic and hydrophobic Si surface were exhibited as a results of UV/ozone and HF treatment, respectively.

## 1. 서 론

반도체 소자가 고집적화 됨에 따라 공정의 신뢰도 및 수율향상을 위해 실리콘 기판 세정에 관한 관심이 더욱 높아지게 되었다. 특히 차세대 소자인 giga급 이상의 소자 개발에 있어서는 반도체 소자 생산을 위한 단위 공정수의 증가에 따라 실리콘 기판이 쉽게 공정중이나 다른 불순물에 의해 오염될 가능성이 높아지게 되었다. 따라서 초청정 실리콘 기판을 얻기 위한 세정공정과 실리콘 기판 표면을 보호하기 위한 방법에 관한 연구가 많이 진행되어지고 있다. 실리콘 기판은 공기중이나 공정 중에서 유기물, 파티클 또는 금속불순물 등에 의해 쉽게 오염될 수 있다. 특히 유기물이나 파티클은 청정실 내에서 제어 가능하지만 금속불순물들은 이온 주입 공정이나 reactive ion etching 등과 같은 실제 단위공정중에  $10^{11}$ - $10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup> 정도로 오염이 되고 있다. 또한 실리콘 보다 전기음성도가 높은 Cu 및 같은 전기음성도를 나타내는 Fe와 같은 금속불순물은 Si기판표면위에 오염되어 실리콘 내부로 쉽게 확산해 들어가 Si band gap내에 trap을 형성하여 minority carrier lifetime을 감소시키고 p-n junction leakage current를 증가시키며 oxide breakdown voltage를 감소시키는 경향이 있다<sup>1,2</sup>. 그러므로 반도체 소자의 생산성 및 신뢰성을 향상시키기 위해서는 Cu 및 Fe와 같은 금속불순물들은 반드시 제거되어야만 한다<sup>3-6</sup>.

Si기판표면으로부터 오염물질들을 제거하기 위한 세정방법으로는 크게 습식 세정방법과 건식 세정방법으로 나누어지는데 첫째로 습식 세정방법은 다음과 같다. 유기오염물질(heavy organic)은 Piranha세정( $H_2SO_4+H_2O_2$ )으로 제거되며 파티클 및 유기오염물질(light organic)은 SC-1 세정( $NH_4OH+H_2O_2+H_2O$ )으로 제거된다. 금속불순물을 제거하기 위해서 현재 SC-2세정( $HCl+H_2O_2+H_2O$ )이 사용되고 있으나 최근연구에 따르면 알칼리 금속불순물(Na, K)제거에 효과적이며 Si보다 전기음성도가 큰 Cu와 같은 귀금속들은 제거하기 힘들다고 보고되어지고 있다<sup>7</sup>. 둘째로 건식 세정방법이 있는데 이것은 기상 세정방법, 수소 플라즈마 세정, UV/ozone과 UV/ $Cl_2$  세정들이 있으며

이중 HF를 이용한 기상 세정방법은 contact 공정이나 pre-silicide 세정을 위해 사용되어지고 있으며 수소 플라즈마 세정은 contact 공정, via hole, pre-gate-oxide 세정을 목적으로 연구가 진행 중에 있다. UV/ozone 세정은 유기오염물질, UV/ $Cl_2$  세정은 금속불순물을 제거하기 위해 연구되어지고 있다<sup>8-10</sup>. 건식 세정방법은 습식 세정방법에 비해 화학용액의 소비를 줄이고 폐액 처리비용을 감소시키는 등 환경오염 억제에 큰 장점을 가지고 있어 많은 연구가 진행중이다.

본 연구에서는 실제 단위공정중에 쉽게 오염되고 기존의 습식세정방법으로 제거하기 어려운 Cu 및 Fe와 같은 금속불순물을 제거할 목적으로 Cu 및 Fe 금속불순물들을 각각 인위적으로 오염시킨 후 건식 세정방법인 UV/ozone 세정과 습식세정방법인 HF세정을 혼합하여 세정을 실시하였다<sup>11-13</sup>. UV/ozone 세정이 금속불순물 제거에 미치는 영향을 관찰하기 위해 HF습식세정만 실시해 보았으며 UV/ozone과 HF 세정의 반복처리가 금속불순물과 표면거칠기에 미치는 영향을 고찰해 보았다. UV/ozone 세정은 오존과 산소원자 반응에 의해 생성되는 강한 산화제에 의해 유기물을 산화시키며 동시에 무기물에 대해서도 강한 산화제로 작용하기 때문에 실리콘 표면 및 금속불순물도 산화되어 후공정에서 실시한 HF세정에 의해 실리콘 표면으로 제거될 수가 있다. 위에서 제시한 세정의 효과를 알기 위해 TXRF(Total Reflection X-ray Fluorescence)를 사용해 금속불순물의 제거량을 측정하였고 AFM(Atomic Force Microscope)으로 표면거칠기 및 표면형상을 측정하였으며 세정에 따른 표면특성을 contact angle로 측정하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 반도체용 고순도 화학용액과 DI water가 사용되었고, 비저항이 22~38 ohm-cm이고 boron으로 doping된 p-type, (100)결정방향을 가지는 4 inches 실리콘 기판을 사용하였다. Bare wafer를 제외한 모든 wafer는 piranha+HF 세정으로 전 처리를 하였고 실공정에서 오염되기 쉬운 Cu와 Fe와 같은 금속불순물의 제거정도를 명확히 알기 위해 1000ppm  $CuCl_2$ ,  $FeCl_2$ 표준용액을 1ppm으로

회석시킨 후 담그는 방법(dipping)으로 각각 3분간 오염시켰다. 오염후에는 5분간 rinse를 실시하였고 spin dry방법으로 건조하였다. 인위적으로 오염된 실리콘 기판은 다음과 같이 4가지 세정방법으로 split하여 세정을 실시하였다.

split 1 : HF-only

split 2 : UV/ozone + HF

split 3 : (UV/ozone + HF) 2번 반복

split 4 : (UV/ozone + HF) 3번 반복

Piranha 세정은  $H_2SO_4$ (98%)와  $H_2O_2$ (30%) 용액을 4:1로 혼합하여 120°C에서 10분간 실시하였고 HF세정은 HF(49%)용액과 DI water를 1:100으로 혼합하여 상온에서 1분간 실시하였다. 모든 습식 세정후에는 5분간 rinse하였고 spin dryer로 건조시켰다. 건식 세정방법인 UV/ozone 장치는 모두 stainless steel box로 만들어졌으며 오존과 산소원자를 발생시키기 위해 quartz enveloped Hg lamp를 사용하였고 Hg lamp와 기판사이의 거리는 약 1cm 정도로 유지하였다. UV/ozone세정은 상온에서 1분간 실시하였다<sup>11)</sup>.

각각의 세정에 따른 Cu와 Fe과 같은 금속 불순물의 제거량은 Rigaku사의 TXRF spectroscopy 3726으로 측정하였으며 X-ray의 입사각은 0.1°였고 측정한계 값은  $5 \times 10^9$  atoms/cm<sup>2</sup> 이었다. 또한 각각의 세정 및 반복적인 UV/ozone과 HF처리가 표면 거칠기에 어떠한 영향을 주는 지를 AFM으로 관찰하였고 contact angle analyzer로 각각의 세정에 따른 표면특성을 측정하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### Cu의 인위적 오염

실리콘 보다 큰 전기음성도를 가지는 Cu금속불순물의 인위적 오염량 및 각각의 세정에 따른 금속불순물의 제거량은 TXRF로 측정하였으며 그 결과를 Fig. 1와 Table. 1에 각각 나타내었다. Cu의 인위적 오염량은 약  $2 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>이며 split 1세정후에는 약  $1 \times 10^{11}$  atoms/cm<sup>2</sup> 정도로 감소 하였으며 split 2세정 즉 UV/ozone 과 HF를 혼합하여 실시한 세정후에는 약  $5 \times 10^{10}$ atoms/cm<sup>2</sup>정도로 급격히 감소하였다. UV/ozone세정을 실시한 경우가 더

효과적으로 Cu금속불순물을 제거했으며 계속 반복적인 처리로 Cu불순물의 양은  $1 \times 10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup> 정도로 감소하였다. 따라서 반복처리가 금속불순물 제거에 효과가 큰 것으로 생각된다. 이 결과를 전기화학적으로 고찰해 보면 다음과 같다. 1ppm으로 희석된  $CuCl_2$ 오염 용액은 pH=2.28정도이며, E=0.489V 이므로 Fig. 2에 나타난 Cu-water 푸베도표를 참고해 보면 오염용액내에서 Cu는  $Cu^{2+}$  상태로 존재하며 이 인위적 오염용액내에 Si를 담그면 전기화학전지가 형성되면서 용액내의  $Cu^{2+}$  (cathode)는 환원반응이 일어나고 Si(anode)는 산화반응이 일어난다. 즉 오염용액내의  $Cu^{2+}$ 는 전자를 교환하는 방법으로 Si표면위에 Cu의 cluster

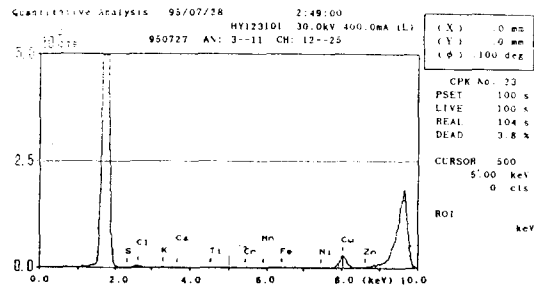


Fig. 1. TXRF data of Cu contaminated wafer

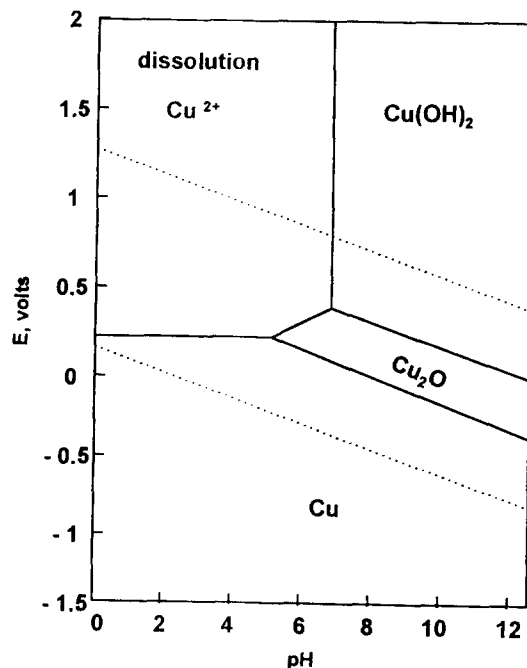


Fig. 2. The Pourbaix diagram for Cu-water, at 25°C

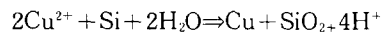
Table 1. The amounts of Cu on wafers after intentional Cu contamination and each split measured by TXRF

| cleaning methods                         | the amounts of Cu residue( $10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> ) |
|--|--|
| Bare                                     | <DL  |
| Cu contaminated                          | $222 \pm 48$   |
| split 1 : (HF-only)                      | $11.9 \pm 2.50$  |
| split 2 : (UV/ozone+HF)                  | $5.33 \pm 2.31$  |
| split 3 : (UV/ozone+HF) repeated 2 times | $1.30 \pm 0.72$  |
| split 4 : (UV/ozone+HF) repeated 3 times | $1.06 \pm 0.68$  |

Table 2. The surface roughness of wafers after Cu contamination and each split measured by AFM

| cleaning method                          | RMS values (Å)  |
|--|-----------------|
| Bare                                     | $0.73 \pm 0.28$ |
| Cu contaminated                          | $1.64 \pm 0.52$ |
| split 1 : (HF-only)                      | $1.64 \pm 0.48$ |
| split 2 : (UV/ozone+HF)                  | $1.11 \pm 0.40$ |
| split 3 : (UV/ozone+HF) repeated 2 times | $1.03 \pm 0.38$ |
| split 4 : (UV/ozone+HF) repeated 3 times | $0.86 \pm 0.39$ |

형태로 화학적 흡착을 한다고 생각되며 또한 식-1과 같은 화학반응이 자발적으로 일어나므로 오염된 Cu와 Si계면사이에는 SiO<sub>2</sub>가 형성된다고 생각된다.



$$E = 1.21\text{V} \quad \boxed{\text{NHE}} \quad (\text{식-1})$$

Split 1세정(HF-only)에 의해 계면에 형성된 SiO<sub>2</sub>가 제거됨으로서 오염된 Cu가 실리콘 표면으로부터 제거된다고 생각된다. 하지만 실제 실험결과에 따르면 split 1세정후 Cu의 금속불순물은 약  $1 \times 10^{10}$ atoms/cm<sup>2</sup> 정도의 잔류량을 나타내었다. 따라서 HF세정은 Cu를 효과적으로 제거하지 못했으며 UV/ozone이 삽입된 split 2 세정후에는 Cu와 같은 금속불순물이 급격히 감소하였는데 이는 UV/ozone처리에 의해 발생된 반응성이 강한 산소원자가 실리콘 표면 위에 있는 Cu와 실리콘과 반응하여 Cu의 표면에 Cu<sub>2</sub>O와 같은 산화막을 형성시키고 또한 실리콘과 반응하여 SiO<sub>2</sub>산화막을 형성한다. 이 결과 Si/SiO<sub>2</sub> 계면이 Si내부로 이동하고 다음 HF세정에서 SiO<sub>2</sub>막이 제거되고 금속산화물도 동시에 제거됨으로서 Si표

면으로부터 Cu가 효과적으로 제거된 것으로 생각된다. Table. 2는 Cu의 인위적 오염량 및 4가지 다른 세정에 따른 표면거칠기를 AFM으로 측정된 결과이다. Cu로 오염된 wafer 표면의 RMS(Root Mean Square)거칠기는 1.64 Å 정도로 bare wafer보다 훨씬 거칠어 졌으며 split 1세정후에는 표면거칠기가 감소하지 않았으며 UV/ozone과 HF세정을 혼합한 split 2 세정후에는 약 1.1 Å 정도로 표면거칠기가 향상되었다. 이 결과는 split 1(HF-only)세정에 의해 Cu와 실리콘 계면에 존재하는 SiO<sub>2</sub>가 제거되므로서 형성된 pit과 잔류하는 Cu불순물로

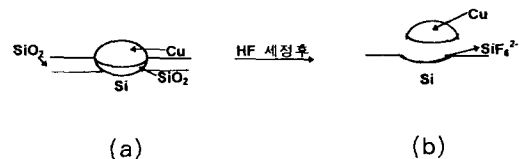


Fig. 3. The mechanism of improvement of surface roughness by using UV/ozone and HF cleaning (a) formation of oxide by UV/ozone treatment (b) etching of oxides by HF cleaning treatment

인해 표면거칠기가 감소하지 않았다고 생각되며 split 2세정의 경우 UV/ozone처리에 의해 금속산화물 및 실리콘 산화막의 형성으로 인하여 Fig. 3와 같이 Si/SiO<sub>2</sub> 계면이 Cu아래에 형성된 SiO<sub>2</sub>의 깊이정도로 이동되고 HF세정으로 이 산화막과 금속산화물이 동시에 제거됨에 따라 표면거칠기가 향상되었다고 생각되며 또한 UV/ozone과 HF를 혼합한 세정을 반복할수록 표면거칠기가 향상되는데 이는 세정 후 잔류하는 금속불순물의 양과 연관성이 있다고 생각된다. Fig. 4은 Cu로 오염된 wafer 및 UV/ozone으로 처리된 wafer의 표면형상을 AFM으로 관찰한 것으로서 UV/ozone처리에 의해 구리산화물의 cluster가 형성되었음을 보여주고 있으며 Cu금속산화물이 HF세정에 의

해 제거되었음을 나타내고 있다.

각각의 세정에 따른 표면특성을 알기 위해 세정후 contact angle을 측정하였으며 Table. 3에 그 결과를 나타내었다. UV/ozone세정은 친수성 표면을 형성하는데 이는 UV/ozone처리에 의해 형성된 실리콘 산화막과 금속산화물 때문이며 HF세정에 의해 전 처리에서 형성된 산화물들을 제거함과 동시에 실리콘 표면을 수소로 종단시키므로 이 결과 소수성 표면특성을 나타내고 있다. Contact angle측정결과 는 UV/ozone처리에 의해 금속산화물과 실리콘산화막이 형성되고 HF세정으로 이 산화물들이 제거되는 과정과 잘 일치하고 있다.

Fe의 인위적 오염

Table. 4는 Fe의 인위적 오염 및 각각의 세정

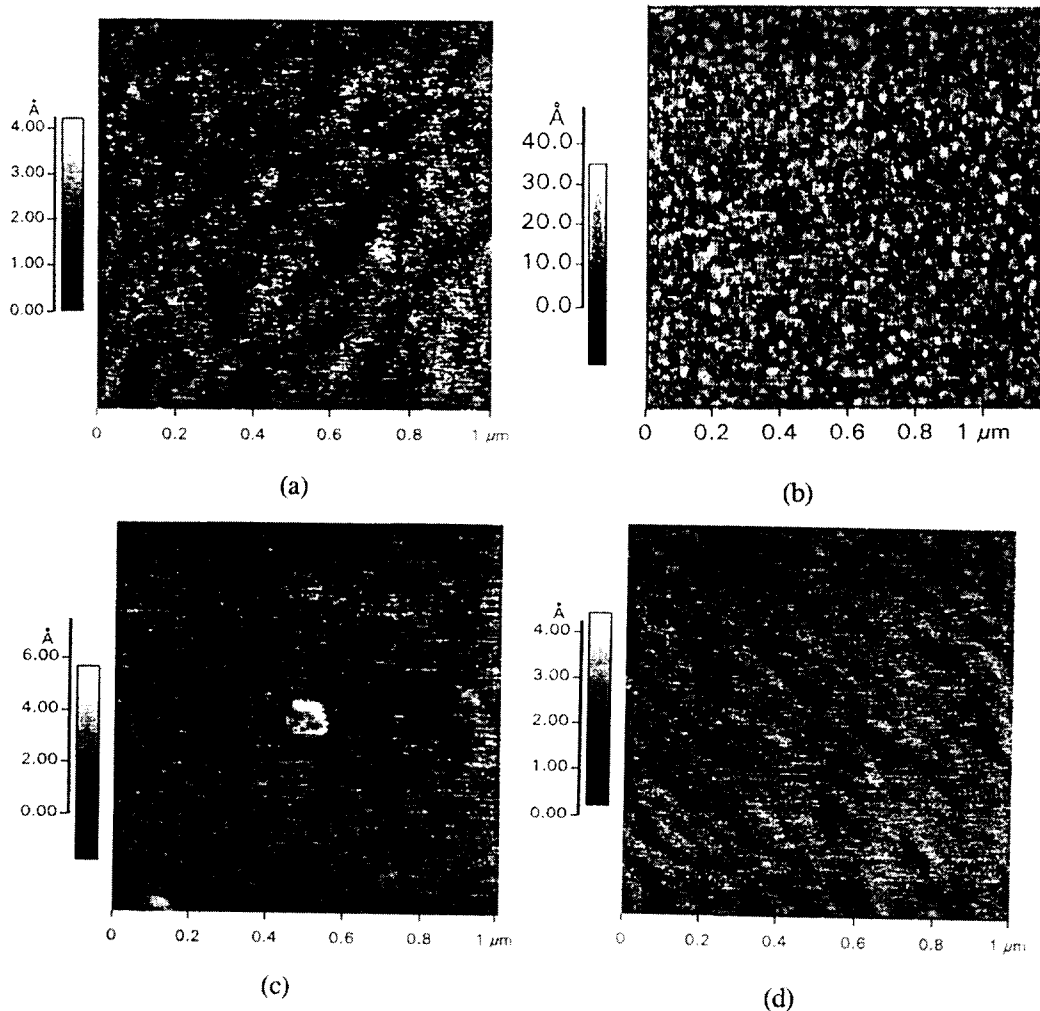


Fig. 4. Surface morphologies of (a) bare, (b) Cu contaminated, (c) UV/ozone, and (d) UV/ozone+HF

Table 3. Contact angle of wafers after each split measured by Contact angle analyzer

| cleaning methods                         | theta( $\theta$ ) |
|--|-------------------|
| bare                                     | $9.20 \pm 1.20$   |
| Cu contaminated                          | $8.10 \pm 1.50$   |
| split 1 : (HF-only)                      | $62.2 \pm 2.1$    |
| : UV/ozone (after Cu contaminated)       | $5.90 \pm 2.70$   |
| split 2 : (UV/ozone+HF)                  | $63.4 \pm 1.4$    |
| : UV/ozone (after split 2)               | $5.70 \pm 1.50$   |
| split 3 : (UV/ozone+HF) repeated 2 times | $64.3 \pm 2.5$    |
| : UV/ozone (after split 3)               | $4.97 \pm 1.30$   |
| split 4 : (UV/ozone+HF) repeated 3 times | $71.3 \pm 2.2$    |

Table 4. The amounts of Fe on wafers after intentional Fe contamination and each split measured by TXRF

| cleaning methods                         | the amounts of Fe residue( $10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> ) |
|--|--|
| Bare                                     | $2.55 \pm 1.50$  |
| Fe contaminated                          | $66.9 \pm 13.0$  |
| split 1 : (HF-only)                      | $10.23 \pm 3.1$  |
| split 2 : (UV/ozone+HF)                  | $3.81 \pm 1.50$  |
| split 3 : (UV/ozone+HF) repeated 2 times | $3.50 \pm 2.10$  |
| split 4 : (UV/ozone+HF) repeated 3 times | $2.29 \pm 0.96$  |

에 따른 금속불순물의 잔류량을 TXRF로 분석한 결과이다. Fe의 인위적오염량은 약  $6 \times 10^{11}$ atoms/cm<sup>2</sup> 정도로 Cu로 오염한 경우보다 낮은 오염량을 나타내고 있다. 이 결과를 전기화학적으로 고찰해보면 다음과 같다. Fe오염용액의 pH는 2.28정도이고  $E = -0.139V$ 이므로 Table. 5의 Fe-water푸베도표에 따르면 오염용액내에는 Fe가 용해되어  $Fe^{2+}$  상태로 안정하게 존재한다. 즉  $Fe^{2+}$ 의 표준수소전극( $-0.440V$ )은 오염용액내에 존재하는  $H^+$ 의 표준수소전극(0V)보다 낮으므로 Fe 오염용액내에 Si를 담그면  $Fe^{2+}$ 의 환원반응이 일어나는 것이 아니라  $H^+$ 의 환원반응이 일어나므로  $Fe^{2+}$ 는 오염용액내에 계속 산화된 상태로 존재한다. 따라서 오염용액내의  $Fe^{2+}$ 는 전자교환에 의한 화학적 흡착방법으로 오염되는 것이 아니라 물리적 흡착에 의해 적은 양의  $Fe^{2+}$ 가 오염되었다고 생각된다. UV/ozone과 HF 세정을 혼합하여 실시한 세정(split 2)은 인위적 오염량을 1/10정도로 감소시켰으며 split 1

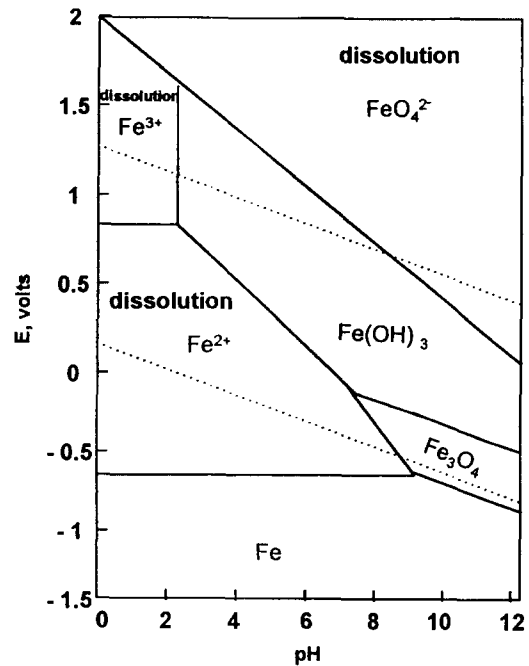


Fig. 5. The Pourbaix diagram for Fe-water, at 25°C

Table 5. The surface roughness of wafers after Fe contamination and each split measured by AFM

| cleaning method                          | RMS values (Å)  |
|--|-----------------|
| Bare                                     | $1.00 \pm 0.21$ |
| Fe contaminated                          | $1.60 \pm 0.32$ |
| split 1 : (HF-only)                      | $1.60 \pm 0.41$ |
| split 2 : (UV/ozone+HF)                  | $1.40 \pm 0.43$ |
| split 3 : (UV/ozone+HF) repeated 2 times | $1.20 \pm 0.22$ |
| split 4 : (UV/ozone+HF) repeated 3 times | $0.90 \pm 0.12$ |

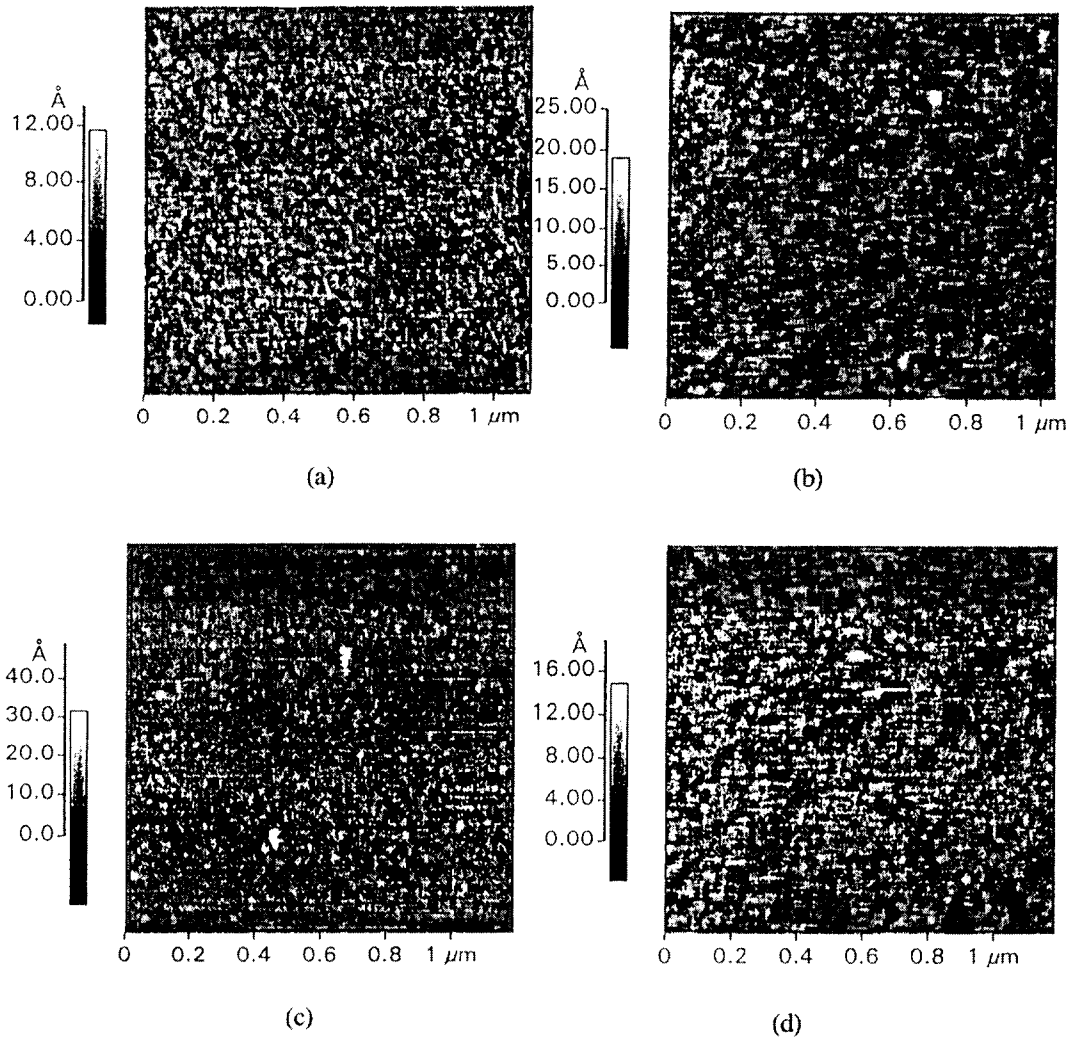


Fig. 6. Surface morphologies of (a) bare, (b) Fe contaminated, (c) UV/ozone, and (d) UV/ozone + HF

(HF-only)세정 보다 더 우수한 Fe제거효과를 나타내었고 계속 반복적인 처리로 Fe의 불순물량을  $2.2 \times 10^{11}$ atoms/cm<sup>2</sup> 정도로 크게 감소하였다. 즉 UV/ozone처리에 의한 산화물

형성과 HF세정으로 산화물들이 제거되는 과정으로 물리적으로 흡착된 Fe불순물도 효과적으로 제거되었다.

Table.5는 Fe의 인위적 오염량 및 각각의 세

Table 6. Contact angle of wafers after each split measured by Contact angle analyzer

| cleaning methods                         | theta( $\theta$ ) |
|--|-------------------|
| bare                                     | $9.20 \pm 1.20$   |
| Fe contaminated                          | $8.20 \pm 1.70$   |
| split 1 : (HF-only)                      | $67.0 \pm 3.0$    |
| : UV/ozone (after Fe contaminated)       | $10.9 \pm 2.3$    |
| split 2 : (UV/ozone+HF)                  | $60.3 \pm 1.2$    |
| : UV/ozone (after split 2)               | $11.3 \pm 1.5$    |
| split 3 : (UV/ozone+HF) repeated 2 times | $63.5 \pm 1.9$    |
| : UV/ozone (after split 3)               | $10.0 \pm 2.2$    |
| split 4 : (UV/ozone+HF) repeated 3 times | $69.1 \pm 1.9$    |

정에 따른 표면거칠기를 AFM으로 측정한 결과이다. Fe로 오염된 실리콘 표면의 거칠기는 1.6Å 정도로 거칠었으며 UV/ozone과 HF를 혼합한 split 2세정은 split 1(HF-only)세정보다 표면거칠기를 개선했으며 반복처리를 할수록 거칠기가 bare wafer 정도로 향상되었다. 이 경향은 세정에 따른 금속불순물의 잔류량과 표면거칠기는 비례한다고 생각된다. Fig. 6에는 세정에 따른 표면형상을 나타내는데 UV/ozone처리후 구형의 금속산화물을 관찰할 수 있었으며 HF처리후 금속산화물이 제거된 표면형상을 나타내고 있다. 따라서 UV/ozone과 HF혼합세정이 금속불순물을 제거하는 과정과 잘 일치하고 있다.

Fe오염후 세정에 따른 표면특성은 Table. 6에 나타내었으며 UV/ozone처리에 의해 형성된 실리콘 산화막과 금속산화물 때문에 UV/ozone 세정후에는 친수성표면특성을 나타내며 HF세정에 의해 산화물들을 제거함과 동시에 실리콘 표면을 수소로 종단시키므로 이 결과 소수성 표면을 형성되었다고 생각된다. 이 결과역시 UV/ozone과 HF혼합세정의 금속불순물 제거과정과 잘 일치하고 있다.

#### 4. 결 론

실 공정에서 오염되기 쉬운 Cu와 Fe와 같은 금속불순물은 표준수소전극의 potential value에 따라 산화환원반응에 의해 흡착량의 정도가 다르며 화학적흡착을 하는 Cu 및 물리적 흡착을 하는 Fe불순물들은 split 2(UV/O<sub>3</sub>+HF)세정에 의해 효과적으로 제거되었으며

이 세정을 반복할수록 금속불순물 제거효과가 더욱 향상되었고 표면거칠기도 거칠어지는 것이 아니라 오히려 더 개선되었다. 즉 반복처리는 잔류 금속불순물을 다시 산화시키고 이들을 HF세정에 의해 제거함으로써 효과적으로 제거되었고 동시에 표면 거칠기도 개선 되었다. 특히 이 세정방법은 건식과 습식세정을 혼합한 방법으로서 사용 chemical의 양을 줄이고 저온(room temperature)공정으로 진행되며 금속불순물 제거능력이 우수하고 기판 표면의 거칠기를 개선하는 결과를 나타내므로 기존의 습식세정방법에 비해 월등히 좋은 세정방법으로 실제 반도체 공정에 적용이 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구조성비(반도체분야, ISRC-95-E-1105)의 도움으로 수행되었기에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Ohmi, T. Imaoka, T. Kezuka, J. Takano, and M. Kogure., J. Electrochem. Soc., 140, 811(1993)
2. Z. Radzinski, IEEE Trans. Electron Dev., ED-29, 1336(1982)
3. W. Kern and D.A. Puotinen, RCA Rev., 31, 187(1970)
4. L. Mouche and F. Taradif, J. Electrochem. Soc., 141, 1684(1994)
5. G. Gould and E.A. Irene, J. Electrochem.



- Soc., 134, 1031(1987)
6. J.S. Montgomery, J.P. Barnak, A. Bayoumi, J.R. Hauser, and R.J. Nemanich, *Electrochem. Soc. Symp. Proc.*, 94-7, 296 (1994)
  7. H. Aomi, F. Derouin, and T. Ohmi., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 315, 333(1993)
  8. J. Ruzyllo, A.M. Hoff, D.C. Frystak, and S. D. Hossain, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1602 (1989)
  9. J. Cho, T.P. Schneider, J. Vanderweide, H. Jeon, and R.J. Nemanich, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 1995(1991)
  10. S. Watanabe, R. Sugino, T. Yamazaki, Y. Nara, and T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28, 2167(1989)
  11. J.R. Vig, *J. Vac. Sci. Technol.*, A3, 1027 (1985)
  12. M. Wang, M.M. Moslehi, and D.W. Reed, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1799(1991)