

Si 기판에서 구리와 철 금속불순물의 제거에 대한 연구

최 백 일 · 전 형 탁

한양대학교 금속공학과

A Study on the Removal of Cu and Fe Impurities on Si Substrate

Baikil Choi and Hyeongtag Jeon

Dept. of Metallurgical Eng. Hanyang Univ. Seoul 133-791

(1998년 2월 5일 받음, 1998년 7월 16일 최종수정본 받음)

초 특 ULSI급 소자의 집적도가 높아짐에 따라 공정의 신뢰도 및 수율 향상을 위한 세정 방법에 대한 관심이 더욱 높아지고 있다. 그중 가장 관심을 집중시키는 분야는 구리나 철과 같은 금속불순물의 제거에 관한 것이다. 본 연구에서는 금속 불순물 중 실제 공정에서 잘 오염되는 것으로 알려진 구리와 철 불순물을 인위적으로 오염시킨 후 H_2O_2 와 HF의 혼합용액과 UV/ O_3 과 HF처리의 조합을 이용한 세정 방법을 이용하여 금속불순물을 제거하였다. 세정후 세정 효과는 TXRF를 이용하여 측정하였고 Si 기판의 표면 거칠기를 AFM을 이용하여 측정하였다. 또한 금속 불순물의 흡착형태와 흡착기구 등을 SEM을 이용해 관찰하였고 AES를 이용하여 화학적 성분 분석을 실시하였다. 실험 결과 인위적 오염후 구리의 오염도는 10^{14} atoms/cm² 이었으며 각각의 세정을 통하여 10^{10} atoms/cm² 으로 감소되었으며 반복된 세정으로 더욱 우수한 세정효과와 표면 거칠기의 개선 효과를 얻을 수 있었다. 구리는 박막의 형태가 아닌 구형의 입자 형태로 화학적 흡착에 의해 오염되는 것으로 관찰되었다. 철의 경우는 오염도가 10^{13} atoms/cm²이며 세정효과는 구리의 경우와 유사한 결과를 보여주었다. 철 불순물은 물리적 흡착에 의해 Si 표면에 오염되는 것으로 보이며 역시 구형의 입자형태로 표면에 흡착하는 것으로 관찰되었다.

Abstract As the size of the integrated circuit is scaled down the importance of Si cleaning has been emphasized. One of the major concerns is about the removal of metallic impurities such as Cu and Fe on Si surface. In this study, we intentionally contaminated Cu and Fe on the Si wafers and cleaned the wafer by cleaning splits of the chemical mixture of H_2O_2 and HF and the combination of HF treatment with UV/ O_3 treatment. The contamination level was monitored by TXRF. Surface microroughness of the Si wafers was measured by AFM. The Si wafer surface was examined by SEM. AES analysis was carried out to analyze the chemical composition of Cu impurities. The amount of Cu impurities after intentional contamination was about the level of 10^{14} atoms/cm². The amount of Cu was decreased down to the level of 10^{10} atoms/cm² by cleaning splits. The repeated treatment exhibited better Cu removal efficiency. The surface roughness caused by contamination and removal of Cu was improved by repeated treatment of the cleaning splits. Cu were adsorbed on Si surface not in a thin film type but in a particle type and its diameter was about 100-400Å and its height was 30-100Å. Cu was contaminated on Si surface by chemical adsorption. In the case of Fe the contamination level was 10^{13} atoms/cm² and showed similar results of above Cu cleaning. Fe was contaminated on Si surface by physical adsorption and as a particle type.

1. 서 론

현재 반도체 소자의 고집적화는 선 폭의 미세화뿐만 아니라, 게이트 절연막이나 축적 캐패시터 막으로 대표되는 소자를 구성하는 여러 박막의 극미세박막화로 발전되어 왔다. MOS (Metal Oxide Semiconductor) 트랜지스터 게이트의 경우 현재 10nm 이하로 박막화 되고 있다. 이와 같은 고품질의 극미세박막을 안정하게 형성하고 고선택성의 ULSI (ultra large-scale integration) 제조기술을 확보하기 위해서는 초청정 기술에 기초를 둔 Si 기판 세정이 매우 중요하게 되었다.

현재 초청정 기판 세정을 위해서는 다음과 같은 사항을 공정 중에 고려해야 하는데 그것은 無-파티클 (particle free), 無-유기물 오염 (organic contamination free), 無-금속오염 (metallic contamination free), 無-자연 산

화막 (native oxide free), 완전 수소 종단 (completely hydrogen terminated), 無-표면 미세 거칠기 (surface microroughness free) 이다. 첫 번째로 파티클은 리소그라피 공정에서 패턴 결함, 박막 형성 공정에서 미립자의 분산에 의한 결함, 그리고 이온 주입 공정에서 마스크에 의한 결함 등을 초래해, 디바이스 특성 불량에의 원인이 된다. 또 ULSI의 수율은 미립자 밀도와 칩사이즈 및 공정수의 증가에 따라 지수적으로 감소하므로 각 공정에서 부착 미립자를 제거해야 한다. 두 번째로 유기물 오염을 억제해야 하는데 유기물은 합성 왁스, 수지 기름, 유기 솔벤트, 윤활제 등에 의해 쉽게 오염이 된다.^{1,2)} 세 번째로 금속오염물은 실제 공정 중에서 자주 발생하는 오염원으로서 감광제, 건식식각, 이온 주입, 활성화 이온 식각 등의 공정에 의해 $10^{11} \sim 10^{13}$ atoms/cm² 정도로 발생한다.^{3,4)} Si 기판 표면의 금속 오염은 계속되는 산화 등의 열 공정시에

산화막 또는 기판 속에 확산되어 산화막의 절연과괴전압 (breakdown voltage) 저하와, PN 접합 파괴, 소수캐리어 수명(minority carrier lifetime) 감소, 접합누설전류(junction leakage current) 증가 등의 소자 특성의 저하를 초래한다.^{5~7)} 소자의 미세화와 함께 금속 오염에 따른 영향도 현저해져서 극미세소자에서는 10^9 atoms/cm² 이하의 레벨이 요구되어 진다. 네 번째로 자연 산화막을 제거해야 하는데 자연 산화막은 습식 세정시 공기 중에 방치할 때 약 10Å 내외로 형성되며 산화막의 특성을 저하시키고 실리사이드(silicide)나 금속 증착시 접착성을 나쁘게 하므로 다음 공정을 위해 반드시 제거되어야 한다.⁸⁾ 다섯 번째는 Si 표면을 수소로 종단(terminate)시키는 것으로서 세정 후 자연 산화막의 성장이나 오염 물질의 재오염 등을 방지하는 것이다.^{9,10)} 여섯 번째로 표면의 거칠기를 억제해야 하는데 습식세정시 사용되는 SC1용액 등에 의한 Si 기판 표면의 식각이나 금속 불순물 제거시 발생하는 홈(MIP: metal induced pit) 등에 의해 Si의 표면이 거칠어지게 되며 이는 기판위에 형성되는 절연막의 전기적 특성을 초래하게 되므로 이를 억제해야 한다.^{11,12)} 지금까지 설명한 것처럼 극미세시대의 소자의 성능 및 신뢰도 향상에는 Si 기판의 초청정 제어가 매우 중요하며 세정기술에 대한 요구도 매우 다양하다. 따라서 Si 기판의 표면으로부터 일체의 오염물을 제거하고, 원자 레벨로 평탄화시킨 수소 원자로 Si 표면을 종단시키는 초청정 세정 기술 개발이 활발히 진행되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 ULSI 공정중에서 초청정 Si 기판을 얻기 위하여 고려하여야 할 사항들 중에서 금속불순물의 제거와 표면 미세 거칠기의 개선 그리고 금속 불순물의 흡착기구에 대한 연구를 하였다. 여러 가지 금속 불순물중 실제 공정에서 쉽게 오염되는 것으로 알려진 Cu와 Fe를 인위적으로 오염시킨 후 UV/O₃과 HF 용액을 이용한 세정방법과 HF와 H₂O₂를 이용한 세정 등 두 가지 다른 세정을 실시한 후 잔류 금속 불순물의 양, Si 표면의 미세거칠기, 금속불순물의 흡착형태 등을 TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence), AFM (Atomic Force Microscope), SEM (Scanning Electron Microscope), AES (Auger Electron Spectroscopy) 등을 이용하여 분석하였다.

2. 실험방법

모든 세정실험은 청정실 내에서 실시되었으며 반도체용 고순도 화학용액을 사용하여 습식세정을 실시하였다. 실리콘 기판은 비저항이 10~23 Ω·cm이고 B(붕소)로 도핑된 P-type, (100) 결정방향을 가지는 4인치 기판을 사용하였다. Si 기판에 Piranha 처리만 한 빈(bare) Si 기판을 제외한 모든 기판은 piranha와 HF로 전처리를 한 후 1 ppm의 Cu 표준 용액을 함유한 용액 또는 10 ppm의 Fe 표준 용액을 함유한 용액에 담가서 인위적으로 오염시켜서 초기(initial) 기판을 만들어 다음의 6가지 방법으로 각각 세정을 실시하였다.

- ① split 1 : (HF + H₂O₂)
- ② split 2 : (HF + H₂O₂)를 2번 반복
- ③ split 3 : (HF + H₂O₂)를 3번 반복
- ④ split 4 : (UV/O₃, HF)
- ⑤ split 5 : (UV/O₃, HF)를 2번 반복
- ⑥ split 6 : (UV/O₃, HF)를 3번 반복

인위적 오염은 Cu의 경우 초순수에 희석시킨 1ppm의 Cu 표준 용액에 Si 기판을 3분간 담가서 오염시켰다. Split 1, 2, 3에서는 HF:H₂O₂:H₂O = 1:10:100인 용액에 1분간 담가서 세정을 하였고 split 4, 5, 6에서는 스테인레스 상자 안에 설치된 UV/O₃ 램프를 1분간 조사한 후 HF:H₂O = 1:100인 용액에 1분간 담가서 세정을 실시하였다. 각각의 세정후 5분간 초순수 세척을 실시하였고 스펀 건조기를 이용하여 건조하였다. Fe의 경우 초순수에 희석시킨 10 ppm의 Fe 표준 용액에 5분간 담가서 오염시킨 Cu와 동일한 세정 splits을 거쳤다.

금속불순물의 잔류량을 측정하기 위해서 세정후 TXRF 분석을 실시하였고 각각 다른 6가지 split의 세정이 Si 기판의 표면 거칠기에 미치는 영향을 관찰하기 위해 세정 직후 AFM으로 표면 거칠기를 측정하였다. 금속 불순물이 Si 표면에 흡착하는 형태와 그 흡착 기구를 연구하기 위해 SEM, AES 등의 장비를 사용하여 Si 표면에 흡착된 금속 불순물의 형태, 불순물과 계면의 화학적 성분 등을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

1. Cu의 인위적 오염 및 세정결과 측정

여러 가지 금속 오염물중 Cu는 Si보다 전기 음성도가 크기 때문에 Si 표면에 화학적 흡착을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 금속불순물의 제거에 주로 사용되어온 SC₂(HCl + H₂O₂ + H₂O) 세정으로는 Cu와 같은 전기음성도가 큰 귀금속의 제거가 힘들다. 따라서 본 실험에서는 H₂O₂와 HF를 혼합한 용액과 UV/O₃과 HF 처리를 조합한 세정방법을 사용하여 그 결과를 비교 고찰하였다.

그림 1은 Cu 오염후의 TXRF 측정 결과이며 표 1은 오염 후와 각각의 세정후의 Cu의 양을 TXRF로 측정한 결과들이다. 인위적 오염 후 Cu의 오염량은 10¹⁴ atoms/

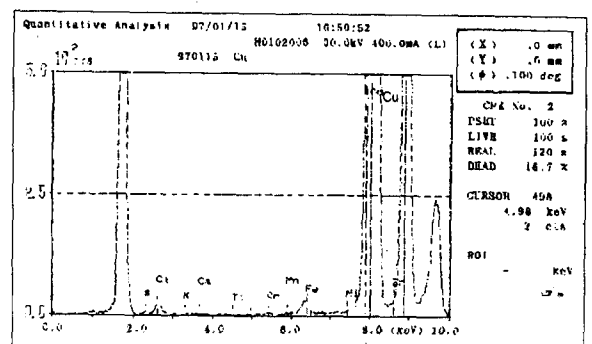


Fig. 1. TXRF data of initial wafer which was contaminated by Cu standard solution

Table 1. TXRF measurements of Cu impurities after each cleaning split

Split	residual amount(atoms/cm ²)
Bare	<DL
initial	$3.20 \times 10^{14} \pm 2.12$
H ₂ O ₂ +HF	$3.38 \times 10^{10} \pm 2.85$
×2	$5.52 \times 10^9 \pm 0.63$
×3	$1.75 \times 10^9 \pm 1.06$
UV/O ₃ +HF	$4.96 \times 10^{10} \pm 0.49$
×2	$2.43 \times 10^{10} \pm 1.59$
×3	$1.90 \times 10^{10} \pm 1.14$

Table 2. surface roughness measurements by AFM after each split

Split	RMS(Å)
Bare	1.5 ± 0.1
initial	2.95 ± 0.65
H ₂ O ₂ +HF	1.85 ± 0.05
×2	1.75 ± 0.05
×3	1.6 ± 0.1
UV/O ₃ +HF	2.6 ± 0.6
×2	2.3 ± 0.4
×3	1.8 ± 0.5

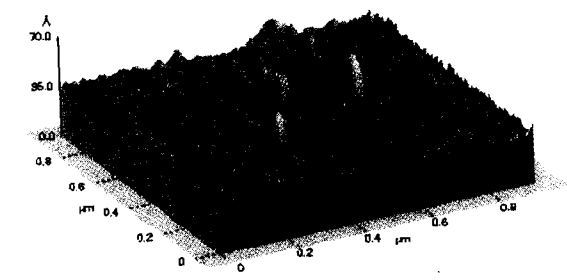
Table 3. TXRF measurements of Fe impurities after each split

Split	residual amount(atoms/cm ²)
Bare	$2.55 \times 10^{10} \pm 1.50$
initial	$3.64 \times 10^{13} \pm 0.35$
H ₂ O ₂ +HF	$4.37 \times 10^{10} \pm 1.10$
×2	$3.17 \times 10^{10} \pm 0.57$
×3	$1.70 \times 10^{10} \pm 0.28$
UV/O ₃ +HF	$3.81 \times 10^{10} \pm 1.50$
×2	$3.52 \times 10^{10} \pm 0.96$
×3	$2.31 \times 10^{10} \pm 2.30$

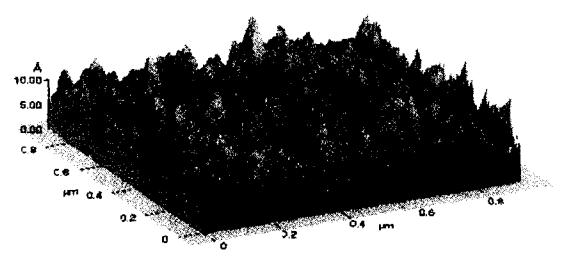
cm² 수준이었으며 본 논문에는 결과가 나와 있지 않으나 3 분 이상 오염시켜도 오염량은 더 이상 증가하지 않았다. Cu의 오염량은 H₂O₂+HF 혼합용액을 사용한 세정에 의해서 10¹⁰ atoms/cm² 수준으로 감소되었다. 이는 H₂O₂에 의해서 Cu 불순물이 산화되고 이 산화물이 HF의 강력한 산화물 식각 작용에 의해서 제거되었던 것으로 생각되어진다. H₂O₂+HF 세정을 반복 처리할 경우 세정효과가 더욱 증가되어 2회, 3회 반복 처리 후에는 오염량이 10⁹ atoms/cm² 수준까지 감소되었다. UV/O₃를 표면에 조사한 후 다시 HF 용액에 담그는 방법에 의한 세정 역시 우수한 금속 불순물 제거효과를 보였다. 오염 후 첫 번째 세정에 의해 10¹⁰ atoms/cm² 수준으로 감소되었던 Cu의 양은 반복된 세정을 통해서 개선되는 효과를 보였고 세정효과가 점점 증가됨을 알 수 있었다. 본 실험에 사용된 두 가지 세정방법 모두 매우 우수한 세정 효과를 나타내었으며 반복된 세정의 효과는 HF+H₂O₂ 세정이 UV/O₃+HF 세정보다 약간 더 우수한 세정 효과를 나타내었다.

각각의 세정에 의한 Si 표면의 미세거칠기의 변화를 AFM으로 측정하여 표 3에 나타내었다. 인위적 오염 후의 RMS 값은 2.95 Å 정도이며 이는 빈(bare) 기판에 비해 크게 증가된 것이다. 이는 Si 기판에 대한 Cu의 흡착에 의해 표면 거칠기가 증가한 것으로 보인다. 따라서 각각의 세정에 의해서 Cu가 제거된 후에는 다시 RMS 값이 낮아진 것을 알 수 있다. 그러나 빈(bare) 기판에 비해서는 약간 높은 표면 거칠기를 나타내는데 이는 Cu의 흡착과 제거에 의해 생성된 금속에 의해 야기된 흠(MIP)에 의한 것으로 보인다. 또한 2회, 3회의 반복된 세정에 의해서 Si 표면의 미세거칠기가 더욱 개선되었던 것을 알 수 있는데 이는 반복된 세정에 의한 Cu 불순물의 제거에 의한 것뿐만 아니라 반복된 산화와 식각의 과정을 거치는 동안 Si 표면의 MIP 및 거친 부분들이 평탄화 되어졌기 때문으로 생각되어졌다. 표면 거칠기의 개선 효과는 H₂O₂+HF와 UV/O₃+HF 모두 비슷한 결과를 보여 주었다.

세정에 의한 금속 불순물의 세정효과 측정에 이어 Cu의 흡착 형태와 흡착기구(mechanism)에 대한 분석이 AFM, SEM 등을 통해 행해졌다. 그림 2의 3차원적 AFM 사진에서는 세정에 의한 Si 표면의 미세거칠기의 변화와 Cu 불순물의 흡착과 제거를 더욱 확실하게 보여준다. 또한 인위적 오염후 Si 표면에 흡착된 Cu의 형태를 좀더 정확하게 관찰하기 위해서 SEM 분석을 실시하였다. 그림 3의 인위적 오염후의 SEM 사진의 관찰 결과 Cu 불순물들은



a) after Cu contamination (RMS=3.6Å)



b) after (HF+H₂O₂) cleaning (RMS=1.9Å)

Fig. 2. Three dimensional images of Si surface measured by AFM after Cu contamination(a) and after (HF+H₂O₂) cleaning (b)

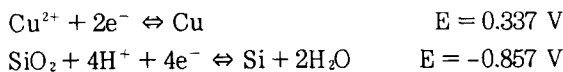


Fig. 3. SEM image of Cu particles on the initial Si substrate

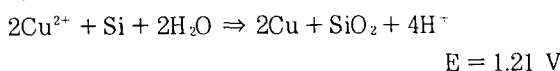
지름이 대략 100~400 Å 정도인 구형의 입자 형태로 흡착되어있는 것을 알 수 있었다.

Cu의 Si 표면 흡착은 Cu와 Si 간의 전자의 교환에 의한 화학적 흡착에 의한 것으로 알려져 있다. 이러한 Cu 불순물과 Si 표면간의 화학적 흡착에 의한 화학 조성 변화를 관찰하기 위해 AES 분석을 실시하였다. Cu 불순물을 중심으로 선분석과 깊이에 따른 원소 분석을 실시한 결과가 각각 그림 4와 그림 5에 나와 있다. 그림 4의 선분석을 통하여 구형의 Si 기판위의 구형의 불순물이 Cu 임을 확인할 수 있었고 그림 5을 통해서 표면에서 다량 검출된 Cu peak이 약 180 Å 정도 깊이까지 관찰되다가 180 Å 이하에서는 거의 관찰되지 않음을 알 수 있다. 또한 180 Å 되는 지점에서 오차범위 내 이긴 하지만 산화물의 peak이 약간 증가한 것을 알 수 있다.

지금까지의 실험 결과를 종합하여 이번 연구의 목적인 Cu 불순물의 흡착 및 제거 기구와 표면 거칠기의 개선에 대해 고찰하면 다음과 같다. 1 ppm으로 희석된 CuCl₂ 오염용액의 pH는 2.28정도이며 E(volts)는 0.489 V 이므로 그림 6에 나타난 Cu-water 푸베도표를 참고해 보면 오염용액 내에는 Cu가 용해된 Cu²⁺ 상태로 존재한다. 이 인위적 오염용액에 Si 기판을 담그면 표준수소전극차이에 의해 오염용액내의 Cu²⁺ (cathode)는 환원반응이 일어나고 Si (anode)는 산화반응이 자발적으로 일어난다.



따라서 오염용액 내에 존재하는 Cu²⁺는 전자를 교환하는 방법으로 Si 표면 위에 화학적 흡착을 한다고 생각되며 아래의 식과 같은 화학반응이 자발적으로 일어나므로 흡착된 Cu와 Si의 계면 사이에는 SiO₂가 형성된다고 생각된다.



위 식에 의해 오염된 Si 기판을 H₂O₂나 UV/O₃로 처리하게 되면 강력한 산화작용에 의해 Si과 Cu가 산화되게 되고 생성된 CuO_x와 SiO_x는 HF의 강력한 산화 작용에 의해 제거된다. 이때 Si wafer 표면에는 Cu의 흡착에 의해 생성되었다가 HF에 의해 식각되어진 SiO_x의 흔적이 금속으로 야기된 홈(MIP)으로 남게 되어 표면 거칠기 증가의 한 원인이 되는 것이다.

이러한 Si의 표면 거칠기는 2회, 3회의 반복된 세정에

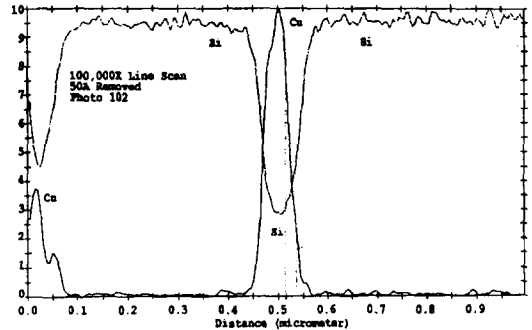


Fig. 4. AES line scan result of Cu impurity

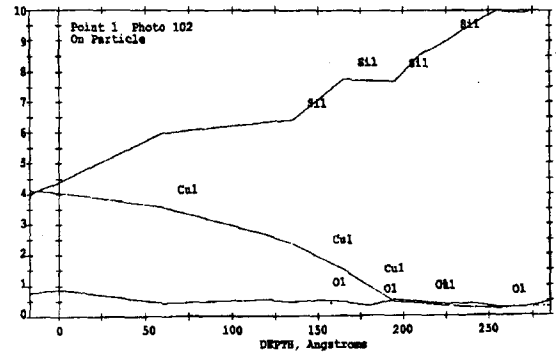


Fig. 5. AES depth profile of Cu impurity

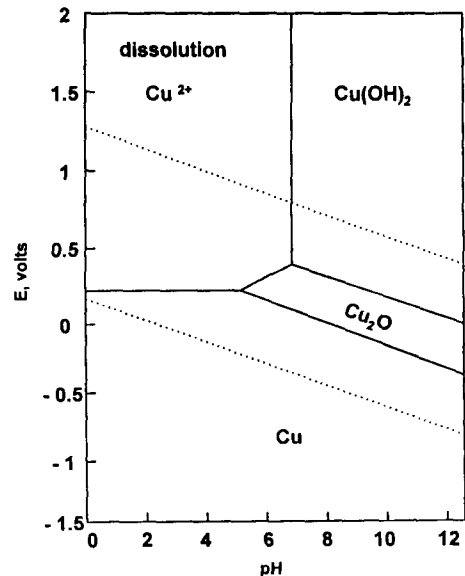


Fig. 6. Cu - water Pourbaix diagram (25°C)

의해 개선 되어질 수 있는데 오염물의 흡착 및 식각에 의하여 거칠어진 Si 기판 표면을 H₂O₂나 UV/O₃로 처리할 경우 SiO_x가 형성되고 이를 HF로 식각 처리하게 되면 Si의 거친 부분들이 보다 평탄해 지게 된다. 따라서 이러한 세정을 반복할수록 Si 표면의 미세거칠기가 개선되는 것이다.

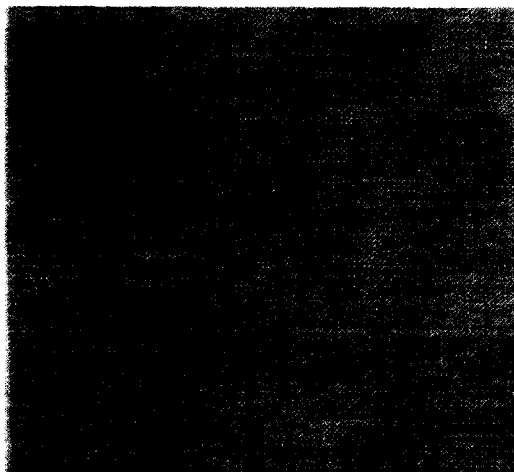
이번 연구에서 우리는 HF + H₂O₂와 UV/O₃ + HF를 이용한 세정방법을 제안하여 Cu 불순물의 제거 효과와 그 흡착 및 제거 기구를 고찰하였다. 고찰의 결과 두 가지 세정 모두 우수한 세정 결과를 나타내었으며 반복된 세정을 통하여 세정 효과가 더욱 증가됨을 알 수 있었다. 또한 금속 불순물의 흡착과 제거에 의해 발생한 Si 표면의 미세 거칠기는 HF + H₂O₂와 UV/O₃ + HF 세정의 반복을 통하여 개선됨을 알 수 있었다. 또한 SEM, AES 등을 이용한 분석 결과 Cu는 Si의 표면에 구형의 입자 형태로 흡착하는 것으로 관찰되었으며 이는 Si과 Cu 사이의 전자의

교환에 의한 화학적 흡착에 의한 것으로 보인다.

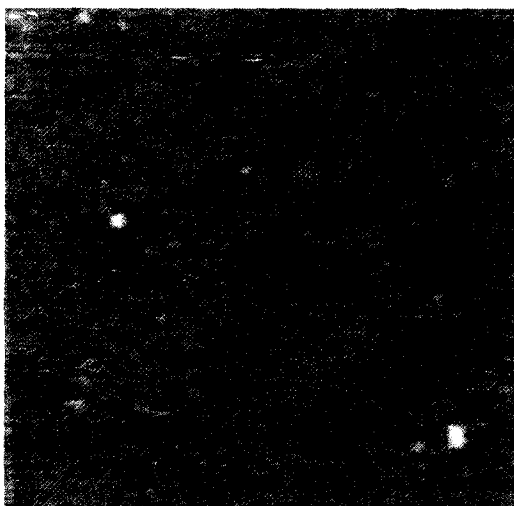
2. Fe의 인위적 오염 및 세정 결과 측정

Fe 역시 Cu의 경우와 마찬가지로 HF + H₂O₂와 UV/O₃를 이용한 세정을 실시하여 그 결과를 비교하였다. 표 3의 TXRF 결과를 보면 Fe가 10¹³ atoms/cm² 수준으로 오염되었음을 알 수 있으며 본 논문에는 실험 결과가 나와있지 않으나 오염시간을 더 늘려도 오염량은 더 이상 증가하지 않았다. 오염된 Fe는 HF + H₂O₂ 세정에 의해 10¹⁰ atoms/cm² 수준으로 제거되었음을 알 수 있다. 또한 2번, 3번의 세정을 반복할 수록 제거량이 더욱 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 Cu의 제거 실험에서와 동일한 결과를 보여주는 것이다. UV/O₃ + HF를 이용한 세정결과 역시 유사한 경향을 나타내었다. 첫 번째 세정에 의해 10¹⁶atoms/cm²으로 Fe가 제거되었고 두 번, 세 번의 반복세정을 통해서 제거효과가 더욱 증대되었다. Fe 제거 실험에서도 역시 HF + H₂O₂ 세정이 UV/O₃ + HF 세정보다 약간 더 우수한 세정 결과를 나타내었는데 이는 역시 H₂O₂와 UV/O₃의 산화력의 차이인 것으로 생각되어진다. Fe의 경우 전자 친화도가 Si와 비슷하므로 화학적 흡착을 하는 Cu와는 달리 전자의 교환이 없는 단순한 물리적 흡착에 의하여 Si 표면에 오염되게 된다. 그러나 Fe 불순물의 제거기구는 Cu와 마찬가지로 H₂O₂와 UV/O₃에 의한 산화작용과 HF에 의한 식각작용에 의한 것으로 생각되어졌다. 그림 7의 AFM 상을 관찰해보면 Cu의 경우와 마찬가지로 빈(bare) 웨이퍼에서 관찰되지 않던 구형의 Fe 입자가 인위적 오염 후 관찰되는 것을 알 수 있다.

지금까지의 실험 결과를 종합해서 고찰해 보면 Fe의 경우는 Cu와는 달리 물리적 흡착에 의해 Si 기판에 오염되는 것으로 생각된다. Fe 오염용액의 pH는 2.85정도이고 E = -0.139 V이므로 그림 8의 Fe-water 푸베도표에 따르면 오염용액 내에는 Fe가 용해되어 Fe²⁺ 상태로 안정



a) before Fe contamination (RMS=1.2 Å)



b) after Fe contamination (RMS=3.2 Å)

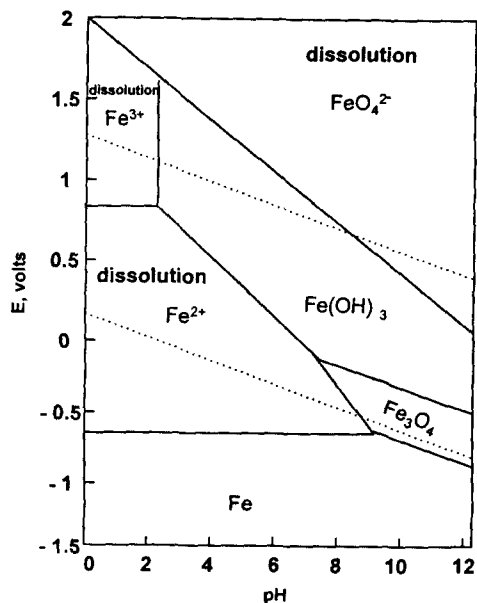


Fig. 8. Fe-water Pourbaix diagram (25°C)

Fig. 7. Image of Si substrate measured by AFM before Fe contamination(a) and after Fe contamination(b)

하게 존재한다. 즉 Fe^{2+} 의 표준수소전극(-0.440 V)은 오염용액 내에 존재하는 H^+ 의 표준수소전극(0 V)보다 낮으므로 Fe 오염용액 내에 Si를 담그면 Fe^{2+} 의 환원반응이 일어나는 것이 아니라 H^+ 의 환원반응이 일어나므로 Fe^{2+} 는 오염용액 내에 계속 산화된 상태로 존재한다. 따라서 오염용액 내의 Fe^{2+} 는 전자교환에 의한 화학적 흡착방법으로 오염되는 Cu와는 달리 Si 기판과의 전자의 교환이 없는 단순한 물리적 흡착에 의해 오염되는 것이다. 물리적 흡착은 전자의 교환에 의한 화학적 변화를 동반하는 화학적 흡착과는 달리 Van der Waals 힘에 의한 흡착이므로 흡착량도 Cu 보다는 Fe가 적은 것으로 생각된다. 이번 연구에서 Fe는 흡착 기구는 Cu와 달리 전자의 교환이 없는 물리적 흡착으로 생각되어 지지만 그 제거 기구는 Cu의 경우와 유사하여 역시 H_2O_2 와 UV/ O_3 의 강력한 산화작용에 의해 산화된 Fe 불순물을 HF에 의해 식각 하여 제거하는 것으로써 HF + H_2O_2 와 UV/ O_3 + HF를 이용하여 Fe가 잘 제거됨을 알 수 있었고 이러한 세정들을 반복함으로써 Fe를 더욱 효과적으로 제거할 수 있었다.

4. 결 론

본 실험을 통해서 얻어진 결론은 다음과 같다. 제안된 HF + H_2O_2 와 UV/ O_3 + HF 세정을 통하여 Cu 불순물들이 Si 표면에서 효과적으로 제거되었다. 제안된 세정을 2회, 3회로 반복할 수록 금속 불순물의 제거 효과는 더욱 증가되었고 Cu 불순물의 흡착과 제거에 의해 증가된 Si 표면의 미세 거칠기 또한 개선되었다. Cu 불순물은 Si 표면 위에 균일한 박막의 형태가 아닌 구형의 particle로 흡착하며 이는 Si와의 전자의 교환에 의한 화학적 흡착에 의한 것으로 생각된다. Fe의 경우도 우수한 세정 결과를 보여주었으며 흡착 형태 역시 Cu의 경우와 같이 구형의 입자 형태로 흡착되었다. 그러나 Cu는 Si 기판과의 전자의 교환에 의하여 화학적 흡착을 한 것으로 생각 되거나 Fe의 경우에는 화학적 흡착이 아닌 전자의 교환이 없는 물리적 흡착에 의해 Si의 표면에 오염되며 따라서 오염량도 Cu 보다는 적은 것으로 생각되어진다. 또한 Cu가

Fe 보다 약간 더 우수한 세정효과를 보인 것은 Cu의 화학적 흡착에 의해 Cu와 Si의 흡착면에 생성된 산화물이 세정에 사용된 HF에 의해 쉽게 제거되어졌기 때문으로 생각되어진다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술 연구 조성비(반도체 분야, ISRC-96-E-1047)의 도움으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Grunder, and H. Jacob, J. Appl. Phys., A39, 73(1986)
2. K. Saga, and T. Hattori, J. Electrochem. Soc., 143, 3279(1996)
3. H. Morinaga, M. Suyama, and T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., 141, 2834(1994)
4. H. Aomi, F. Derouin, and T. Ohmi, Mat. Res. Soc. Proc., 315, 333(1993)
5. T. Ohmi, T. Imaoka, I. Sugiyama, and T. Kezuka, J. Electrochem. Soc., 139, 3317(1992)
6. J. Alay, S. Verhaverbeke, W. Vandervorst, and M. Heyns, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 358(1993)
7. J. Yoshinobu, S. Tanaka, and M. Nishijima, Jpn. J. Appl. Phys., 32, 1191(1993)
8. H. Jeon, H. Choi, and T. Ahn, J. Korea. Phys. Soc., 29, 781(1996)
9. W. Lee, and H. Jeon, J. Korea. Phys. Soc., 30, 307(1997)
10. C. Lee, M. Park, H. Jeon, and T. Ahn, J. Korea. Phys. Soc., 30, 292(1997)
11. W. Kern, and D. A. Puotinen, RCA., Rev 31, 187(1970)
12. H. Morinaga, M. Suyama, and T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., 141(10), 2834(1994)