

반도체 세정 공정에서의 청정 기술 동향

조영성, 이종협

서울대학교 응용화학부

(1999년 6월 4일 접수, 1999년 6월 30일 채택)

Cleaner Technologies for Semiconductor Cleaning Processes

Young-Sung Cho and Jongheop Yi

School of Chemical Engineering, Seoul National University

요 약

전자 및 컴퓨터 산업의 발전으로 반도체 산업은 비약적으로 발전하고 있다. 그러나 반도체 제조 공정에서 필수적으로 사용되는 각종 환경 오염 물질에 대한 규제가 세계적으로 강화되고 있어 반도체 업계의 적극적인 환경 대응책이 없이는 반도체 수출에 대한 선진국의 제재를 피하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 청정 기술 측면에서, 반도체 산업의 환경영향 개선을 위한 세정 공정의 기술적 대체 방안에 대하여 조사하였다. 세정 공정의 대안으로서 기상 세정 공정, UV 사용 공정, 플라즈마 사용 공정을 조사하였으며, 각 공정의 장단점을 비교하였다.

ABSTRACT : Semiconductor industry has rapidly grown because of the need from electronic and computer industries. However the global environmental regulations for various hazardous chemical compounds, which are indispensably used in semiconductor manufacturing process, are getting stronger.

The semiconductor industries should develop the cleaner technologies in order to both lead the future world market and avoid the regulations form environmentally developed countries. In this paper, cleaner technologies for semiconductor cleaning processes are surveyed, such as gas phase process, UV process, and plasma process. Advantages and disadvantages of these processes are discussed.

1. 서 론

1990년대에 들어 인터넷을 비롯한 정보의 양과 질의 증가에 의한, 다양한 전자 및 컴퓨터 장치의 발전으로 반도체 산업은 경기변동에도 불구하고 비약적으로 발전하고 있다. WSTS (World Semiconductor Trade Statistics)는 세계 반도체 시장의 규모가 '98년의 경우

1,222억불이며, '99년 6.6%, 2000년 13.6%, 2001년 16.2%의 성장률을 기록할 것이라는 전망을 발표하였으며[1], 산업은행은 지난해 국내 반도체 생산이 1백77억 달러이며 올해는 1백91억 달러를 기록, 전년보다 7.9% 증가할 것이며 반도체 수출 또한 올해 1백76억 달러를 기록해 전년대비 5.2%의 증가율을 보일 것으로 추산하였다. 이에 따라 국내 반도체 업체들은 시장 확보를 위해 적극적인

투자 자세를 견지하고 있으며, 삼성전자의 경우, '98년 말 미국 오스틴 반도체 공장의 64MD램 생산설비 증설 및 초정밀 라인 보강을 위해 총 2억5천만달러를 투자하였으며 기흥 반도체 공장의 반도체 라인 증설도 검토하고 있다[2].

그러나, 반도체 제조공정에서 필수적으로 사용되는 각종 유독 가스 및 화합물에 대한 세계적인 환경 규제가 강화되고 있어 국내 반도체업체의 적극적인 환경 대응책 마련 없이는 반도체 수출에 대한 선진국들의 환경 제재를 피하기 어려울 것으로 예상된다.

지난 95년 세계무역기구(WTO) 출범과 함께 무역 환경위원회가 설치돼 환경문제가 새로운 무역장벽으로 대두되고 있는 가운데 향후 열릴 기후변화협약에서는 경제협력개발기구(OECD) 가입국인 한국에 대해서도 반도체 관련 유해물질의 감축 목표 설정 및 규제 참여 요구가 본격화될 것으로 전망된다. 특히 반도체 제조 과정 가운데 에칭과 화학적 증착(CVD) 공정에 주로 사용되는 과불화화합물(PFC)은 대기중에 잔존하는 시간이 매우 길고 적외선 흡수력이 강력하기 때문에 지구 온난화의 주범으로 지목되면서 최근 이 문제가 국제반도체환경안전회의의 주요 의제로 상정되는 등 이에 대한 규제 강화의 목소리가 점차 높아지고 있다[3].

또한 웨이퍼 세척에 사용되는 황산, 염산, 질산 등 독성 화학물질과 아세톤, 톨루엔 등 산성계 화합물은 물론 반도체 노광 공정의 용매 등에서 발생하는 휘발성 유기화합물(VOC)도 환경 안전적인 측면에서 제재의 수준이 높아질 전망이다.

더욱이 한국반도체산업협회가 최근 발표한 조사자료에 따르면 반도체 제조 과정에서 환경문제와 관련된 각종 처리 비용은 전체 반도체 제조 단가의 10.7%로 매우 높은 비중을 차지하고 있으며 향후 환경 문제가 표면화될 경우 5% 가량의 생산 단가 상승으로 세계 반도체 산업의 전체 경쟁력에도 지대한 영향을 미치게 될 것으로 전망됐다[2].

이에 따라 세계 주요 반도체 업체들은 이미 정부와 관련단체의 협조아래 반도체 장비 및 재료 업체들과 공동으로 대체물질 및 사용량 저감 기술의 개발은 물론 재활용 및 사후처리 방안에 대한 본격적인 연구 작업에 나섰다. 특히 미국, 일본 등 반도체 분야의 선진국은 환경 관련 기술개발이 향후 반도체업종의 경쟁력과 직결된

다는 판단 아래 환경기술 개발에만 매년 1천 억 달러 이상의 막대한 자금을 사용하고 있으며 후발 경쟁국인 대만도 국가 연구 기관인 CISH(Center for Industrial Safety and Health Technology)와 ITRI(Industrial Technology Research Institute) 등을 동원, PFC 및 반도체 환경관련 대응 기술 개발을 추진중이다.

그러나, 국내의 경우 그 동안 반도체 설비의 지속적인 증설로 PFC 사용량이 매년 100% 이상 증가하고 있고 반도체 분야의 VOC 물질 규제에 대한 법적 장치가 전무한 상황에서 이에 대한 대응책은 국내의 현황 파악 및 관련 외국자료의 검토 수준에 그치고 있는 것으로 파악되고 있다. 본 논문에서는 반도체 산업의 환경적 측면을 검토하며, 특히 반도체 환경 분야의 중기 개발 프로젝트로서 적합한 반도체 세정 기술의 여러 대안을 검토하고 소개하고자 한다.

2. 반도체 생산 공정과 환경 위해성

2.1 반도체 생산 공정

반도체 생산 공정은 규사에서 반도체용 실리콘 웨이퍼를 제작하는 공정과 연속적인 화학공정을 통해 웨이퍼 표면에 복잡한 전기 회로를 구현하는 공정으로 구분할 수 있다[4].

실리콘 웨이퍼 제조 공정은 Fig.1과 같이 금속 Si 제조 공정, 다결정 Si 제조 공정, 단결정 Si 제조 공정, 슬라이스 공정으로 나누어질 수 있다. 금속 Si 제조 공정은 원료인 규사를 코크스와 혼합하여 전기로 내에서 아크 방전을 함으로써 환원 반응을 통해 금속 Si를 제조한다. 금속 Si를 1톤 생산하는데 대략 15,000 kWh의 전력을 필요로 하기 때문에, 국내에서 금속 Si를 제조하는 것은 곤란하여 현재는 전량 수입을 하고 있다. 한편 다결정 Si 제조 공정은 Si의 순도를 반도체에 적합한 순도로 높이는 공정으로 실리콘 화합물을 만들어 화학적으로 정제한 후에 환원 또는 열분해 과정을 거쳐 고순도 다결정을 얻어내는 방법이다. 대표적인 방법으로 삼염화실란법과 모노실란법이 있으며, 비정질막의 원료인 경우를 제외하고는 삼염화실란법이 사용되고 있다. 그러나, 이 방법의 경우에는 염소가스가 사용됨으로 환경적으로 주의가 요구된다[5]. 단결정 Si 제조 공정은 전자 운동의

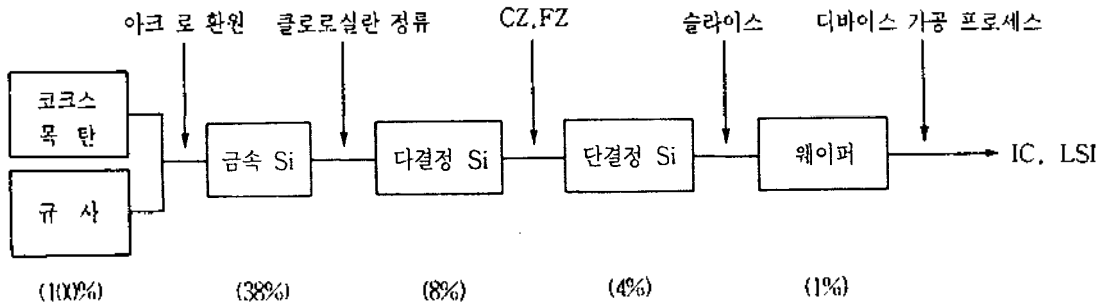


Fig. 1. Silicon wafer manufacturing process (Remainder fragment %).

방해나 재결정의 원인이 되는 결정 입계를 포함하지 않는 단결정 Si로 만드는 공정으로, Czochralski법과 Floating Zone법이 사용되어진다. 두 방법 모두, 다결정을 용해한 후에 단결정의 종자(Seed)를 담금으로써 종자 결정과 동일한 결정 방위를 가지는 봉 모양의 단결정을 얻는 방법이다. 한편, 슬라이싱은 이와 같이 제조된 Si 봉을 용도에 맞게 잘라내는 과정으로 대략 1인치의 길이로 28개의 웨이퍼를 만들어 낼 수 있다.

웨이퍼로부터 반도체를 생산해 내는 공정은, 제품마다 차이가 있을 수 있으나, 기본 공정으로서 플레너 공정은 Fig.2와 같다[4]. 플레너 공정은 에피택셜 성장, 산화, 불순물 확산, 사진식각, 금속전극 부착 등의 기본 공정에 의해 다중 접합 트랜지스터(multi junction transfer)나 복잡한 집적 회로를 제조하는 것이다. 에피택시(epitaxy)공정은 단결정 웨이퍼의 표면에 방향성을 가지는 결정층을 성장시키는 것이며 화학 증착(CVD)이 가

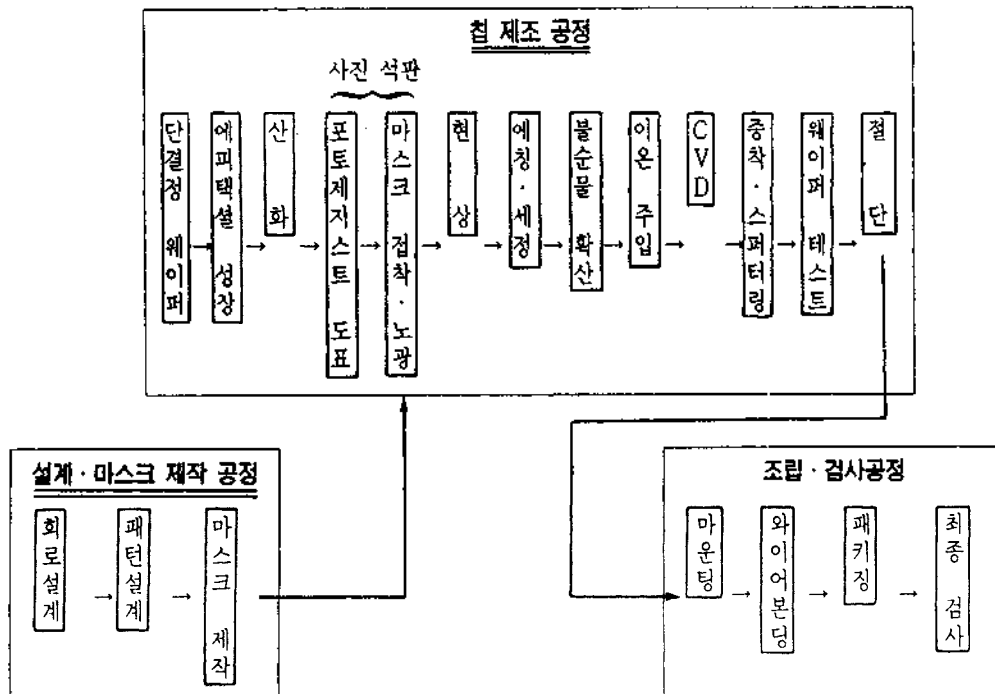


Fig. 2 Semiconductor manufacturing process.

장 많이 사용된다. 산화 공정은 사진 석판과 부분확산에 필요한 공정이며, 열적인 방법을 이용하여 웨이퍼 표면에 전기 절연막이나 반도체 표면 안정화막으로서 사용되는 산화막을 생성시키는 방법이다. 사진 석판 공정은 웨이퍼 위에 포토레지스트를 도포한 뒤, 설계된 마스크를 이용하여 원하는 회로를 구현하는 것이며, 불순물 확산 공정은 Si층 내부로 불순물을 확산시켜 P형 또는 N형의 반도체로 만들어 내는 것이다. 이와 같은 기본 공정들 외에 제작된 반도체를 포장 및 제품화하는 조립 검사 공정과, 공정 사이에 웨이퍼 표면을 세정하는 세정 공정이 필요하다. 반도체 산업에서 배출되는 주요 환경 오염 물질 중, 과불화화합물(PFCs : Per-Fluorinated Compounds)은 식각공정(Etching)에서, 각종 산 및 DIW(Deionized Water)는 세정 공정에서 많이 사용된다. 따라서 이들 두 공정에 대한 청정 기술적인 접근이 필요하다.

2.2. 반도체 공정의 환경 위해성

반도체 공정을 결정화 공정(Crystal Preparation), 웨이퍼 구조 공정(Wafer Fabrication), 다층 및 세정 공정(Final Layering and Cleaning), 조립 공정(Assembly)으로 구분할 경우, 각 단계별 배출 물질은 Table 1.과 같

다[6]. Table 1에서 보이는 것처럼, 액상의 배출물이 가장 많은 종류가 배출되고 있으며, 비교적 간단히 처리할 수 있는 기상 배출물과 다르게 처리 방법이 쉽지가 않다. 또한, 미국 환경청(U.S. E.P.A.)에 따르면 1996년의 경우, Fig.3과 같이 기상 배출물은 다소 감소하는 경향을 보이나, 액상 배출물은 오히려 증가하는 경향을 보임을 알 수 있다[7]. 따라서 액상 배출물 감소 방안이 다양하게 검토되어야 할 것이다. 또한 Table 2에서 볼 수 있듯이 반도체 산업의 폐기물 배출 총량은 전체 전자 산업 내에서 인쇄 기판 산업과 전기 램프 산업에 이어 3위에 해당하며, 액상 폐기물(surface wayer discharges)의 배출량이 다른 전자 산업에 비하여 2배에서 수백배 이상 배출되는 것을 알 수 있다[7]. 이와 같은 반도체 산업의 환경 위해성으로 인해, 미국의 경우, Table 2와 같은 다양한 발생원 감소 활동이 시행되고 있다. 미국 환경청(U.S. E.P.A.)에 따르면, 1996년의 경우 반도체 산업은 전체 전자 산업에 있어서 인쇄 기판 산업 다음의 발생원 감소 활동을 보이고 있다[7]. 그러나, 이들 활동의 대부분이 운영 방법 개선(Good Operation Practice)과 공정 변경(Process Modification)에 집중되어 있어 근본적인 환경 개선 활동이라고는 볼 수 없다. 따라서 반도체 산업의 전체 공정 개선을 통한 청정 기술의 개발이 필요로 하며, 액상 폐기물의 처리에 관한 연구가 필요하다.

Table 1. Wastes from Semiconductor Process, U.S.E.P.A. [6]

Process	Air Emission	Process Wastes (Liquids/Waste Waters)	Other Wastes (Solids/RCRA)
Crystal Preparation	Acid Fumes, VOCs, dopant gases	Spent deionized water, spent solvents, spent alkaline cleaning solutions, spent acids, spent resist material	Silicon
Wafer Fabrication	VOCs and dopant gases	Spent solvents, spent acids, aqueous metals, spent etchant solution, and spent aqueous developing solutions	F003
Final Layering and Cleaning	Acid fumes and VOCs	Spent deionized water, spent solvents, spent acids, spent etchants, spent aqueous developing solutions, spent cleaning solutions, aqueous metals, and D007(chromium)	Spent solvents
Assembly	VOCs	Spent cleaning solutions, spent solvents, aqueous developing solutions, and P&U wastes	Spent epoxy material and spent solvents

Table 2. TRI On-site and Off-site Releases, 1996: Electrical Equipment, SIC Code 36, U.S.E.P.A. [7]

SIC Code	Industry	Total Air Emissions (pounds)	Surface Water Discharges (pounds)	Total On-site Releases (pounds)	Transfers Off-site to Disposal (pounds)	Total On and Off-site Release (pounds)
3672	Printed Circuit Boards	1125321	67982	1197800	7347373	8545173
3641	Electric Lamp	2373158	2	2373160	728039	3101199
3674	Semiconductors & Related Devices	1163923	1035005	2227646	741476	2969122
3632	Household Refrigerators & Freezers	2751418	0	2751418	47550	2798968
3621	Motors & Generators	2484120	113	487700	99028	2586728
3692	Primary Batteries	367770	224	367994	2210035	2578029
3633	Household Laundry Equipment	1626148	411	1745257	161947	1907204
3679	Electronic Components	1518106	275	1536616	332553	1869169
3691	Storage Batteries	172066	3441	242993	1480262	1723255
3675	Electronic Capacitors	876970	1270	917038	641297	1558335
3652	Prerecorded Records & Tapes	5479	0	5489	5081	10570
	Total for SIC Code 36	23753157	1462615	25652119	16113258	41765377

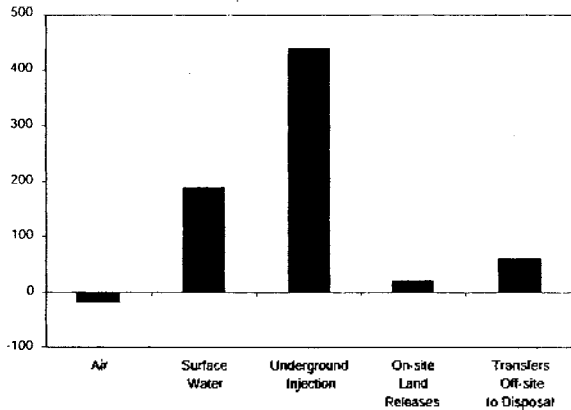


Fig. 3. Percentage change in on-site and off-site releases, 1995-1996 : electrical equipment(SIC code 36), U.S.E.P.A.[7].

3. 세정(cleaning)공정의 과정 및 목적

반도체가 ULSI 시대에 들어서게 됨에 따라, 당초에 10m를 넘었던 최소 선폭(minimum feature size)이 1m의 장벽을 돌파하여 submicon 영역에 도달하여 반도체 산업은 미세화기술(nano-technology)의 시대로 접어들고 있다. 이와 같이 회로 패턴(pattern)의 미세화가 진행되어 실리콘 회로가 고밀도, 고집적, 고성능화 함에 따라 미세 오염물(Micro Constants)이 제품의 수율 및 품질 신뢰성에 점점 큰 영향을 준다. 이와 같이 반도체가 초청정(ultraclean)표면을 요구함에 따라 세정 공정은 단순히 반도체 소자 제조 과정 중 약 20% 정도를 차지하는 단순한 단계적 의미 이상의 반도체 소자 제조의 핵심적인 공정으로 대두되었다. 또한, 반도체 산업의 환경 오염 개선에 대한 요구가 커짐에 따라 각종 산 및 DIW(Deionized Water)등의 액상 폐기물의 대부분을 배출하는 세정 공정의 청정 기술(Clean Technology)로의 개선이 필요하다.

기본적인 세정 공정의 목적은 실리콘 기판 표면에 손상(damage)을 주지 않거나 표면을 심하게 변화시키지 않고, 표면으로부터 미세입자(particle)나 화학적 불순물(chemical impurity) 등의 오염 물질을 제거하는 것이다[8]. [Table 3.]

실리콘 회로가 고밀도화 됨에 따라 웨이퍼 오염 물질의 종류와 범위는 더욱 넓어지고 있다. 이에 따라 웨이퍼 오염물질 배출원의 범위는 더워 넓어지고 있으며, Table 4.에서 나타난 바와 같이 인간과 공정자체가 반도체

체 제조 공정 상의 웨이퍼 오염원으로 간주될 정도로 웨이퍼 오염물질에 대한 엄격한 정의가 내려지고 있다.

웨이퍼 오염물질을 형태적 특성에 따라 구분하면 Table 5.와 같으며 제거 방법에 따라 크게 자연 산화물(native oxide), 부유입자(particle, organics), 금속(metallic)으로 나눌 수 있다. 이와 같은 오염 물질은 입자의 정전하(static charge)에 의한 힘, van der Waals 힘, 전기적 층(layer)의 형성에 의한 힘, 모세관 작용에 의한 힘, 그리고 입자와 표면 사이의 화학 결합에 의한 힘으로 웨이퍼 표면에 부착된다고 여겨지고 있다.

이와 같은 오염 물질들은 반도체 소자에 악영향을 끼치게 되며, 반도체 소자의 성능을 저하시키게 된다. 분자성(molecular) 오염 물질은 웨이퍼 위에 필름을 증착할 때 필름의 접착성을 악화시키고 소자에 치명적인 분해물을 생성하기도 한다. 예를 들어, 유기잔류물(organic residue)을 고온으로 가열하면 silicon carbide가 형성되어 웨이퍼의 표면에 epitaxial layer를 만들 때 nucleation이 되어 단결정막의 형성을 방해한다. 이온성(ionic) 오염물질 또한 소자에 많은 문제를 야기한다. 고온 공정이나 전기장을 걸어주게 되면, 이온성 오염물질은 반도체의 bulk 속으로 확산하거나 표면 위에서 널리 퍼지게 되어 전기적인 결합부분을 생성하거나 수율의 감소를 초래한다.

예를 들어 산화막 속에 있는 이동성이 매우 좋은 alkali ion은 유동 전류(drift current)와 불안정한 표면 전위(surface potential)를 야기하고, 문턱 전압(threshold voltage) 과 플랫폼 전압(flat-band voltage)을 변화시키며, SiO₂필름에서 산화막(oxide)의 파괴장(breakdown field)을 낮춘다. 또한, epitaxial layer를 증착시킬 때, 이러한 ion이 많으면 dislocation, stacking fault 등의 결정 결함(crystal defects)을 유발한다. 특히 몇몇 금속(metallic) 오염 물질은 소자의 작용 능력에 치명적인 영향을 준다. 금속 불순물들이 제거되지 않으면 후속 공정에서 온도가 올라갈 때 불순물이 실리콘 기판 속으로 확산한다. 그 결과 소수캐리어의 유효수명(minority carrier lifetime), 충전층(accumulation layer) 누설전류(leakage current) 등에 심각한 악영향을 끼친다. 입자는 사진 식각(photolithography), 에칭(etching), 증착(deposition) 등의 공정에서 blocking이나 masking을 초래한다. 이 입자들은 electrostatic adsorption에 의해 표면에 붙어 있거나

Table 3. Number of Forms Reporting Source Reduction Activity, 1996: Electrical Equipment, SIC Code 36, U.S.E.P.A.[7]

SIC Code	Industry	Total Forms	Good Operation Practices	Spill and Leak Prevention	Process Modification	Cleaning and Degreasing	Product Modification
3671	Electron Tubes	70	8	1	3	3	2
3672	Printed Circuit Boards	582	56	14	63	14	9
3674	Semiconductor & Related Devices	499	60	14	47	3	1
3675	Electronic Capacitors	63	5	1	12	2	2
3676	Electronic Resistors	12	4	0	4	2	0
3677	Electronic Coils & Transformers	23	2	0	0	0	0
3678	Electronic Connectors	60	5	0	3	1	0
3679	Electronic Components	194	27	2	20	11	3
3691	Storage Batteries	181	49	20	17	1	5
3692	Primary Batteries	55	12	5	14	1	0
3694	Engine Electrical Equipment	42	4	0	1	1	0
3695	Magnetic & Optical Recording Media	39	9	1	6	0	0
3699	Electrical Equipment & supplies	61	2	0	1	0	0
	Multiple within SIC 36	212	16	3	14	2	8
	Invalid SIC code within SIC 36	10	1	0	1	0	0
	Total For SIC Code 36	3121	335	79	244	60	48

Table 4. Source of Contaminants, Kern [8]

Equipment	Mechanical, gas piping deposition systems, metal tweezers, ion implanters, liquid containers
Human	Factory operators, process engineers
Materials	Liquid chemicals, photoresists, etchants, air, deionized water, gases
Processes	Combination of all above sources

Table 5. Forms and Types of Contaminants, Kern[8]

Forms	Films, Particles	
Types	Molecular	Condensed organic vapors from lubricants, greases, photoresists, solvent residues Organic components from DI water or plastic storage containers Metaloxides or hydrides
	Ionic	Physisorbed and chemisorbed cations and anions from inorganics:
	Atomic	Elemental metal films and particles Electrochemically plated Au, Ag, Cu films Particles of Fe, Ni
	Gaseous	Absorbed gases and vapors

박막 제조시 웨이퍼 사이에 끼워질 수도 있는데 이러한 입자는 pinhole, microvoid, microcrack 등을 유발한다. 보통 입자의 크기가 집적화로 선폭(minimum feature size)의 10분의 1보다 크면 소자에 치명적인 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 흡착기체(absorbed gas)나 습기(moisture)는 그 심각성이 다른 것들 보다 조금 덜하지만 진공 시스템에서 outgassing의 문제를 일으킬 수도 있고 증착시킨 박막의 질에 영향을 줄 수도 있다[8].

웨이퍼 표면에서 오염 물질을 제거하는 방법은 크게 물리적 방법과 화학적 방법으로 구분할 수 있다. 물리적 방법은 운동량 전달을 통해서 표면 오염 물질을 표면에서 탈착시키는 방법이며 화학적 방법은 표면 반응을 통해 분자간 결합을 끊어 내거나 휘발성 물질을 만들어 내어 표면에서 탈착시키는 방법이다[8].

4. 전통적 세정 공정 (액상 세정)

일반적인 습식 세정 방법은 웨이퍼를 세정 시약

(cleaning chemicals)액에 일정 시간 담근 후, DIW (Deionized Water)로 씻어내고 웨이퍼 표면에 잔류해 있는 수용액층(water layer)을 건조시키는 일련의 방법으로 구성되어 있다[8].

현재까지 가장 일반적으로 사용되는 세정 방법은 1970년에 미국 RCA사가 개발한 RCA Cleaning이 현재 까지 주류를 이루고 있다. RCA Cleaning은 일반적으로 세번의 세정 단계를 거치게 되는데, SC1 cleaning은 유기물 제거와 금속 오염 제거 및 입자 제거를 목적으로 하며, HF cleaning은 금속 오염 및 자연 산화막 제거를 위해, 그리고 SC2 cleaning은 금속 오염 제거 이외에 자연산화막을 재생시킴으로서 실리콘 표면을 친수성으로 만들어 입자에 대해 안정한 상태가 되게 한다.

RCA Cleanig을 비롯한 액상세정에서는 Table 6에 서와 같이 세정액에 의한 세척과 DIW에 의한 rinsing이 반복적으로 이루어 지게 되며, 이에 따라, 많은 액상 폐기물이 발생하게 된다.

Table 6. RCA Cleaning, Kern [8]

Process	Purpose
SC-1(Standard Cleaning-1) NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:5 (80°C)	Oxidize surface organic films Remove some metal ion Remove particle
DI water rinse	
DHF(dilute HF) HF:H ₂ O = 1:10 (25)	Remove native oxide
DI water rinse	
SC-2(Standard Cleaning-2) HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:1:5 (80)	Remove alkali cations and other cations like Al ³⁺ , Fe ²⁺ and Mg ²⁺ Stabilize the surface
DI water rinse	
Drying	

액상 세정은 동일 설비 하에서 Table 6.과 같이 다양한 사용 목적에 따른 세정액을 사용함으로써 목적에 적합한 세정을 실시할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 이와 같은 방법에 의한 높은 세정 효율에도 불구하고, 대부분 강산을 사용하고 DIW를 사용하지 됨으로 환경 개선적인 측면에서는 바람직한 방법은 아니다.

5. 대체 세정 공정

반도체 기술이 ULSI로 발전함에 따라 기존의 세정 공정으로는 대처하기 어려운 문제점들이 발생하였다. 반도체 고집적화에 의한 반도체 물리적인 구조의 복잡화와 반도체 표면의 요철도의 증가에 따라, 액상 세정 방법으로는 세정 용액의 복잡한 구조(trench)에 대한 침투 또는 탈출이 어려워지고 있다. 또한 용액 내 부유 물질에 의해 재오염의 가능성이 상존하고 있으므로 초세정(ultraclean) 수준에서의 세정 신뢰도에 문제점이 제기되고 있다[9]. 기존의 세정 공정은 화학 약품의 사용량이 많기 때문에 바람직하지 못하다. 또한 반도체 생산 방법의 혁신을 가져올 공정 통합(process integration)에 적용이 어렵다.

5.1. 액상 세정공정 개선

액상 세정 공정을 개선하기 위해서 초음파 세척(ultrasonic cleaning), 회전 세정(spinning cleaning), 분무 세정(spray cleaning)과 같은 방안이 유력히 제기되고 있다[8].

초음파 세정은 기존의 용액조(bath)와 세정 용액

을 사용하는 것은 동일하나 초음파 진동을 용액에 도입하여 물리적인 세정을 동시에 실행함으로써, 세정의 효율을 높이는 방안이다. 따라서 세정 효율을 향상도 도모할 수 있고 사용 용액의 양을 감소시킬 수 있다. 그러나 복잡한 구조에서 사용 용액을 완전히 제거하기가 어렵고 공정 통합에 어려움이 있으며 재오염 가능성의 문제점이 있다.

회전 세정은 웨이퍼의 중앙에 소량의 용액을 주사한 뒤 빠른 속력으로 회전시켜줌으로서 용액에 용해된 오염물질을 원심력에 의해 제거하는 방법이다. 따라서 용액 사용량의 획기적인 감소를 가져올 수 있으며, 세정 시간을 짧게 할 수 있다. 그러나, 세정 효율 및 신뢰도의 문제가 상존하고 있다. 분무 세정은 Fig.4와 같이 강력한 용액 분사를 통해 세정을 하는 방법이다. 이에 따라 용액조 방식보다 높은 효율을 기대할 수 있으나, 표면 손상 및 잔류 세정액 등의 단점이 있다.

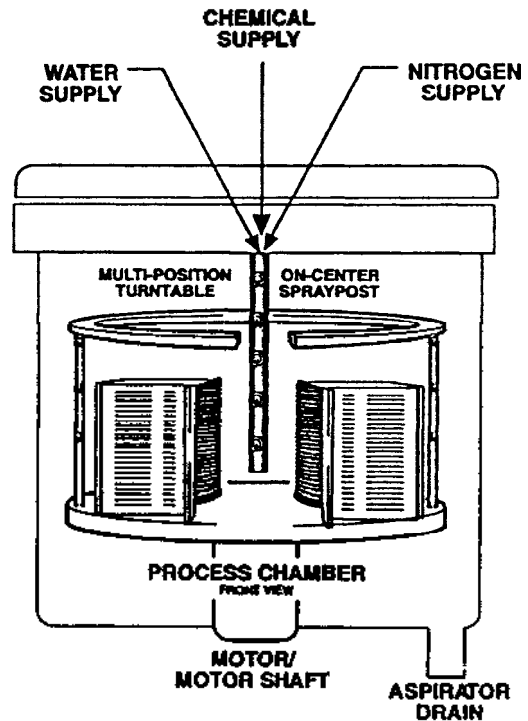


Fig. 4 Spray cleaning, Kern[8]

5.2. 기상 불산 사용 세정공정 개선(HF/H₂O, HF/Alcohol Cleaning)

이 방법은 기상의 불산을 사용하여 자연 산화막

(native oxide)을 제거하는 방법이다. 자연 산화막은 불산과 반응하여 다음과 같은 반응을 하게 된다[10].

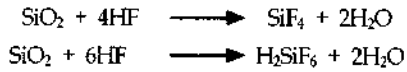


Fig.5에 나타난 바와 같이 이 반응은 불산 및 물이 표면에 응축되어 반응이 시작하게 되며, 수용액 중의 불산이 HF₂의 이온으로 작용하여 산화막을 제거하게 된다. 불산 세정법에 있어서 액상을 사용하는 대신 기상을 사용할 경우 Fig.6에서와 같이 열 산화막(thermal oxide) 제거보다 자연 산화막(native oxide)이 선택적으로 제거된다[8]. 이는 자연 산화막 표면이 열산화막 표

면에 비하여 덜 건조하므로, 자연 산화막 표면의 수분과 불산이 반응하여 열 산화막에 비하여 더 빠른 반응을 보이게 되는 것이다. 따라서 액상 대신 기상 세정을 시행할 경우, 더 높은 효율 및 표면 보호 효과와 함께, 지구 온난화 물질인 불산의 사용량을 백분의 일 정도로 감소시킬 수 있다고 보고되고 있다[10].

그러나, 기상 불산 사용 세정공정의 경우, Fig.7에 도시한 바와 같이 H₂SiF₆ 및 SiF₄가 반응 함에 따라 산화막의 재생 및 fluorosilicic acid가 발생하는 등의 문제가 발생한다[11]. 따라서 이를 개선하기 위해 물 대신, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알코올류를 사용하는

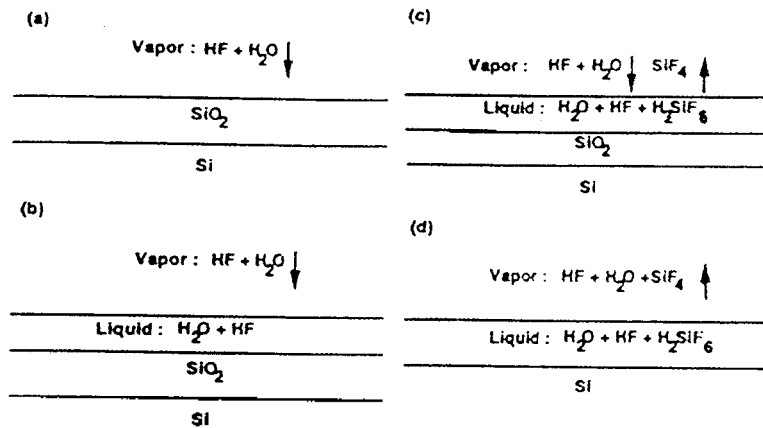


Fig. 5 Vapor HF cleaning process, Helms [10].

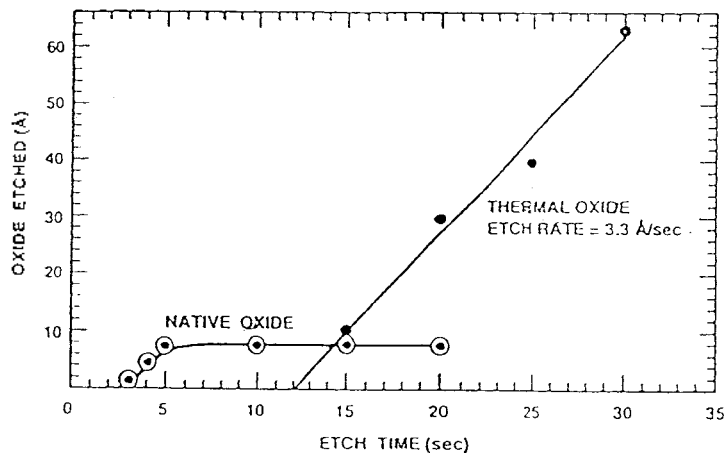


Fig. 6 Selective etching of native oxides in presence of thermal oxides using vapor phase HF process, Kern [8]

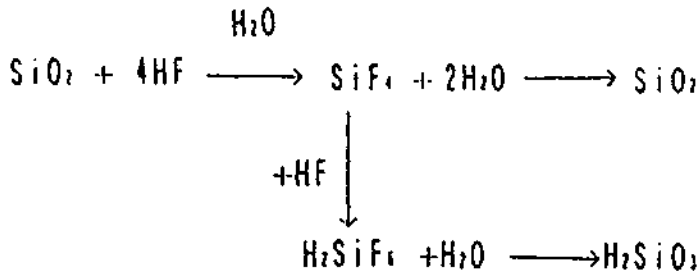


Fig. 7 Residue formation network in vapor phase HF Process, Deal[11].

방안들이 제기되었으며 메탄올을 사용할 경우, 다음과 같은 반응 식을 통해 HF/H₂O와 같이 HF₂⁻ 이온을 생성할 수 있다[12].



이와 같은 방법을 통하여, 입자 재발생을 최소화할 수 있으며 HF/H₂O대신 HF/Alcohol을 사용할 경우의 개선된 결과가 Fig.8에 도시되어 있다. 이와 같은 불산 세정법은 다른 기상 세정 방법에 비해 연구 결과가 많으며, FSI등에 의해 상용화되어 있다[11].

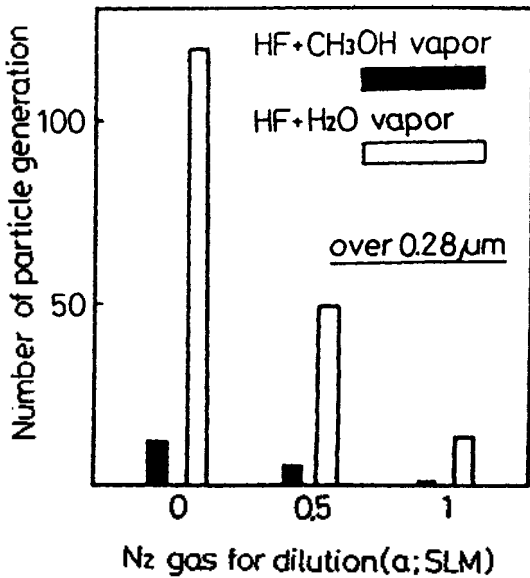


Fig. 8. Particle counts after etching thermal oxide film, Izumi[12].

5.3. 기상 질소산화물 사용 세정공정 개선(NO/HCl Cleaning)

일반적으로 금속의 경우, 염소 라디칼 반응을 통해 염화물을 생성시킴으로서 웨이퍼 표면에서 제거된다. 그러나, 염산 이외에 질소 산화물(NO)을 사용하면, 염소만을 사용했을 때보다 20% 이상 높은 효율을 얻을 수 있다[13].

NO의 경우 다른 분자에 대해 공유 결합 및 전자 교환을 통해 이온 결합을 이룰 수 있으므로 Fig.9와 같은 다양한 결합 형태를 보일 수 있으며, NO 및 Cl이 함께 작용할 경우, Fig.10과 같이 다양한 화합물을 생성할 수 있다.

이와 같은 방법으로 세정을 할 경우, 생성 화합물의 열적 안정성이 중요한 고려 요소가 된다. Metal Nitrosyl 화합물 중 가장 안정적인 KNO의 경우, 약 300°C에서 분해됨으로 이와 같은 요소를 고려하여 세정 공정이 설계되어야 한다. 한편, Fig.10과 같은 반응 기구에 의해, 800°C 이상의 온도에서 SiO_xN_yCl_z층을 형성하는 문제점이 있다. 따라서 반응 온도를 낮추기 위하여 열적 방법 외에 자외선 여기(UV Excitation) 및 플라즈마(Plasma) 방법을 사용하여 반응 온도를 낮추는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

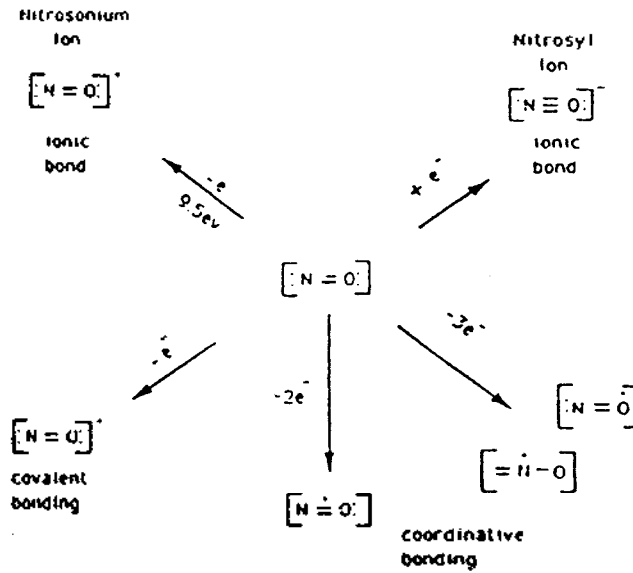


Fig. 9 NO Bonding types, Gluck[13].

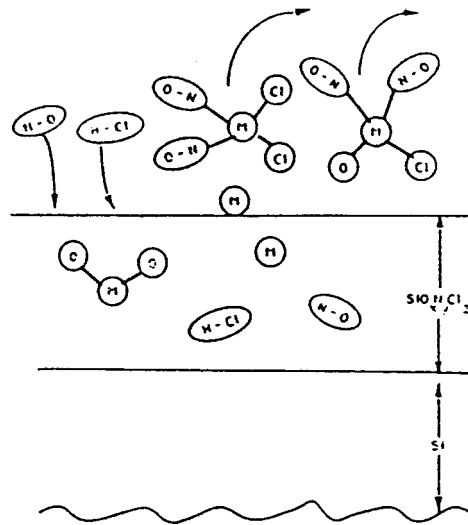


Fig. 10 Vapor phase cleaning process, Gluck [13].

5.4. 자외선 사용 세정공정 개선(UV/O3, UV/Cl2, UV/F2 Cleaning)

자외선 세정법은 최초로 오존 발생을 통해 입자상 물질을 제거하기 위하여 시작되었다. 자외선은 산소와 반응하여 오존을 발생시키며 또한, 오염 물질을 여기시켜 반응이 쉽게 일어나게 한다[14].

오존 발생 및 세정 메커니즘에 대한 연구는 현재 상당히 진행되어 있으며, Fig.11과 같이 오존에 의한 유기물 입자 제거의 전체 반응 네트워크도 제안되어 있다[14].

이와 같은 오존 세정방법을 공정 통합적으로 발전시키고자 하는 노력으로, 염소 및 불소를 사용하는 방법

이 제안되고 있다. Fig.12에 나타난 바와 같이, 공정 통합을 이루어 웨이퍼 이동 및 추가 운전 단계(operation step)가 줄어들게 되므로 반도체 생산 상의 이점을 기대

할 수 있다[15].

자외선 사용 세정공정의 경우 Fig.13과 같은 반응 기구에 의해서 반응이 일어나며, 금속은 염소와 반응하

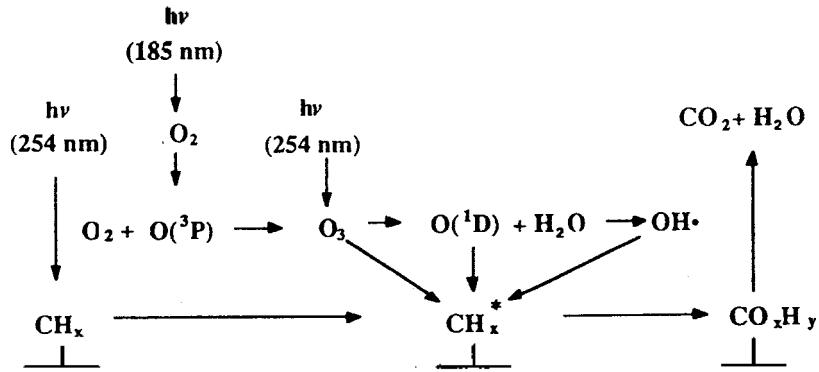


Fig. 11 UV/Ozone Cleaning Network, Bedge [14].

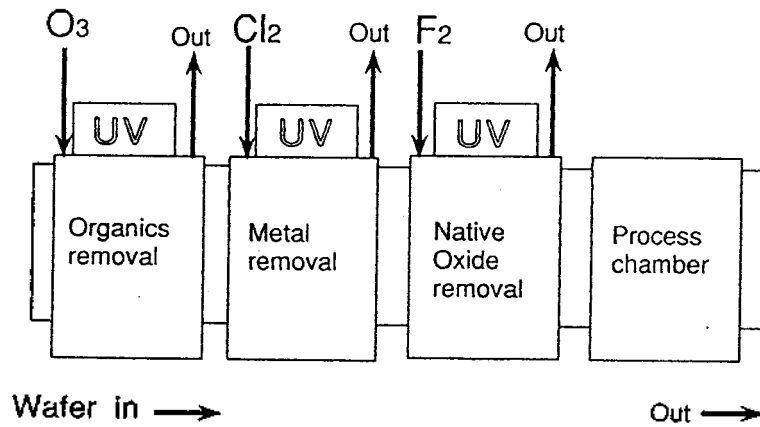


Fig. 12 UV Integrated Cleaning, Ito [15].

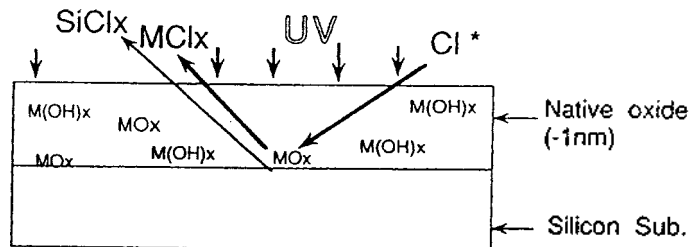


Fig. 13 Trace metal removal by UV/Cl₂ Cleaning, Ito[15].

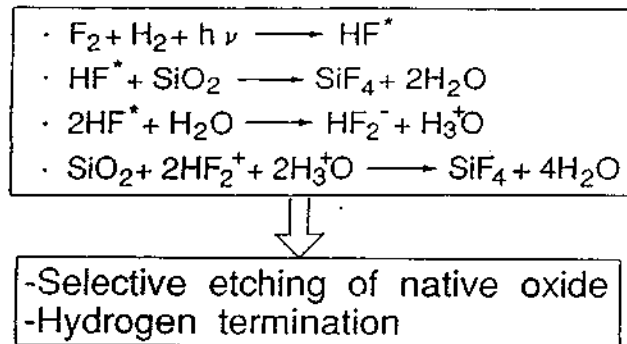


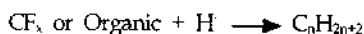
Fig. 14 Processes of native oxide removal by UV/Cl₂ Cleaning, Ito[15].

여 금속염화물(Metal Chloride)을 형성하게 되며, 불소(F₂)는 물에 용해하여 HF₂⁻ 이온을 생성시켜 산화층을 제거한다. 이의 전체 반응식은 Fig.14와 같다.

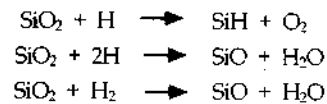
5.5. 플라즈마 사용 세정공정 개선(H₂ Plasma Cleaning)

수소 플라즈마는 질량이 작은 수소를 이용하여 플라즈마를 발생시키므로 이온 충격에 의한 기판 손상을 최소화할 수 있으며, 측면 식각을 억제하면서도 접촉 구멍의 효과적인 세정이 가능하다[16]. 반응성이 큰 수소 라디칼과 이온에 의한 화학 반응을 통해 세정화가 이루어지므로 탄소화합물, 자연산화막 등의 오염 물질을 쉽게 제거할 수 있으며 최근에는 금속 오염 물질의 제거 가능성도 보고되고 있다. 세정 후 실리콘 표면에 수소 마감 (hydrogen termination)이 이루어지므로 후속 공정 중에 표면이 재오염되는 것을 억제할 수 있다. 또한 수소는 세정시 발생하는 반응물들을 접촉 구멍 밖으로 이동시키는 운반 가스 역할도 가능하다.

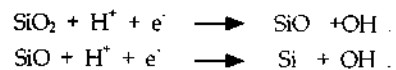
기판 표면에 다양한 형태로 물리 흡착되어 있는 탄소화합물들은 수소 플라즈마 처리를 통해 수소 원자를 공급하면 수소가 결합된 불포화 C-H 결합들이 포화됨으로써 포화탄소화합물 형태로 전이된다. 이렇게 포화된 탄소화합물 (C_nH_{2n+2}, n ≤ 3)들은 실리콘 표면에서 매우 작은 흡착 계수 (sticking coefficient)를 가지므로 쉽게 탈착되어 제거가 가능하다. 수소 플라즈마에 의한 탄소화합물의 제거 화학식은 다음과 같다.



자연 산화막의 경우에는 수소 플라즈마를 이용한 제거가 용이하지 않다. 따라서, 수소 플라즈마에 의한 자연 산화막의 제거는 수소 이온의 충돌에 의해 자연산화막의 환원 반응이 촉진되는 경우에 가능하다고 추정되고 있으며 현재에는 다음과 같은 반응 메커니즘이 가장 일반적으로 받아들여지고 있다.



이중 자연 산화막 제거 식은 산화막과 수소 원자가 결합하여 산소와 SiH를 생성하는 반응이 Gibbs 자유 에너지 면에서 주반응으로 여겨졌으나 최근에는 다음과 같은 이온 도움 반응(ion assisted reaction) 메커니즘이 더 타당하다고 제기되고 있다[17].



수소 플라즈마를 발생시키는 에너지원으로 RF (Radio Frequency)나 전자 공명 (Electron Cyclotron Resonance, ECR) 장치가 주로 이용되고 있다. RF 플라즈마의 경우 수소 이온 에너지의 과량 입사에 의한 격자 결합 생성을 억제하기 위해 원격리(remote) 플라즈마 장치가 주로 사용되어진다[18].

수소 플라즈마 세정의 경우, 환경 유해 물질의 발생 가능성이 가장 낮고, 반도체 표면 제어에 유리하다는 장점이 있으나, 실리콘 내로 주입된 수소 원자에 의한 도판트(dopant) 비활성화와 표면의 거칠기(roughness)을 생

각할 수 있다. 수소 원자에 의한 도판트 비활성화의 경우 n-type 도판트와 p-type 도판트 모두에 비활성화가 일어나는 것으로 보고되었다[19]. 또한, 파괴비용, 작동 비용, 부생산물 방출, 지속성 등에서 아직 충분한 연구가 되어 있지 않다[20].

6. 결론 및 제안

본 논문에서는 반도체 산업의 환경 위해성과 이의 개선을 위한 세정 공정의 청정 기술 측면에서 기술적 대체 방안에 대하여 조사하였다. 이상에서 살펴본 바와 같이 반도체 산업의 환경 폐기물 생산량은 다른 전자 산업과 비교하였을 때, 우려할 만한 수준이며, 특히 액상 폐기물의 경우, 유사 산업에 비해 많게는 백배 이상 배출됨을 알 수 있었다. 반도체 생산에 있어서 환경 관련 처리 비용은 전체 반도체 원가의 10.7%를 차지하고 있으며, 환경 규제의 심화가 예상됨에 따라 5% 가량의 생산 단가 상승이 불가피할 것으로 보인다. 이에 따라 반도체 산업의 환경 기반 기술 개발이 시급히 요구되는 과제임을 알 수 있었으며, 이에 관련하여 본 논문에서는 중단기 과제로서 반도체 세정 공정의 새로운 방향에 대하여 소개하였다.

세정 공정의 경우 현재 사용되는 액상 세정 방법은 복잡한 구조의 웨이퍼 표면에서의 세정 효율과 용액 내 부유 물질에 의해 재오염의 가능성 및 공정 통합 생산 측면에서 앞으로의 ULSI 시대에 적합한 수행을 보이기 힘들 것으로 보이며, 무엇보다, 다량의 액상 화학 약품을 사용하므로 과다한 폐수를 발생시키고 있는 문제점이 있다. 따라서 이의 대안으로, 액상 세정 공정의 개선안 외에도 기상 세정 공정, UV 사용 공정, 플라즈마 사용 공정이 시도되고 있다. 이들 중 현재 기상 세정 공정의 경우 FSI사 등에서 상용화가 되어 있는 상태이며, UV 사용 공정 또한 보조적으로 적용되고 있다. 그러나, 기능면과 환경면에서 가장 기대가 되는 기술은 플라즈마 사용 공정이다. 플라즈마 사용 공정의 경우, 세정 물질 및 배출물에 환경 유해 물질이 포함되지 않으며, 또한 높은 세정 성능을 기대할 수 있고, 세정 단계를 최소화할 수 있다.

반도체 세정 공정을 이와 같은 청정 기술적 측면으로 개선 함으로서 국내 반도체 산업의 경쟁력과 환경

개선을 기대할 수 있으며, 또한 반도체 설비 시장 중 세분(niche)시장으로서 세정 장비 분야에 대한 기술 우위를 확보함으로써, 기술 도입 대체 및 해외 수출이 가능하다.

감사의 글

한국과학재단(KOSEF 961-0100-001-2)의 일부 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] World Semiconductor Trade Statistics, "WSTS Semiconductor Market Forecast Release (10/26/1998)", <http://www.wsts.org/html/pressrelease.htm>
- [2] 한국반도체산업협회, "한국 반도체 산업의 현황 및 전망", <http://www.ksia.or.kr>
- [3] L. Beu, P. T. Brown, J. Latt, J. U. Rapp, T. Gilliland, T. Tamayo, J. Harrison, J. Davison, A. Cheng, J. Jewett, W. Worth, Current State of Technology: Perfluorocompound(PFC) Emission Reduction, Technology Transfer #98053508A-TR, International Sematech, <http://www.semtech.org>
- [4] 강기성, 박택진, 윤길중, "반도체 공학", 한울출판사, pp.55-76, 1997
- [5] 박광순, 여진경, "반도체 공학", 학문사, pp.47, 83-85, 1997
- [6] U.S.E.P.A., "Profile of the Electronics and Computer Industry", U.S.E.P.A., <http://es.epa.gov/occa/sector/#electron>
- [7] U.S.E.P.A., 1996 Toxics Release Inventory Public Data Release Report, U.S.E.P.A., <http://www.epa.gov/opptintr/tri/pdr96/drhome.htm>
- [8] W. Kern, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Noyes Publications, pp.3-28, 295, 298, 325, 1993
- [9] M.Liehr, Science Issues Related to Wafer Cleaning in Silicon Technology, Mat. Res. Soc. Proc.259, Material Research Society, pp.3-18, 1992

- [10] C.R.Helms, B.E.Deal, Mechanisms of the HF/H₂O Vapor Phase Etching of SiO₂, Electrochemical Society Proceeding 92-12, Electrochemical Society, pp267-276, 1992
- [11] B.E. Deal, C.R.Helms, Vapor Phase Cleaning of Silicon Wafers, Mat. Res. Soc. Proc. 259, Material Research Society, pp361-373, 1992
- [12] A. Izumi, T.Motsuka, T. Takeuchi, A. Yamano, A New Cleaning Method by Using Anhydrous HF/CH₃OH Vapor System, Electrochemical Society Proceeding 92-12, Electrochemical Society, pp.260-266, 1992
- [13] R.M.Gluck, Vapor Phase Cleaning of Metallic Impurities on silicon Using Nitric Oxide Based Reaction, Electrochemical Society Proceeding 92-12, Electrochemical Society, pp.48-57, 1992
- [14] S.Bedge, J.McFadyen, H.H.Lamb, Kinetics of UV/O₂ Cleaning and Surface Passivation: Experiments and Modeling, Mat. Res. Soc. Proc. 259, Material Research Society, pp.207-212, 1992
- [15] T. Ito, R. Sugino, Y. Sato, M. Okuno, A. Osawa, T. Aoyama, T. Yamazaki, Photo-Excited Cleaning of Silicon with Chlorine and Fluorine, Mat. Res. Soc. Proc.259, Material Research Society, pp.195-205, 1992
- [16] H.Ying, J.P. Barnak, Y.L. Chen, and R.J. Nemanich, RIE Passivation Layer Removal by Remote H-Plasma and H₂/SiH₄ Plasma Processing, Mat. Res. Soc. Proc. 386, Material Research Society, pp.285-290, 1995
- [17] H. Yamada, "Low-temperature surface cleaning method using low-energy reactive ionized species", J Appl. phys. 65, p.775, 1989
- [18] W. Tasi, M. Delfino, M. E. Day, T. Sheng, B. C. Chung, and S. Salimian, "Correlation of plasma and surface chemistry during electron cyclotron resonance hydrogen etching of native silicon oxide", J. Vac. Sci. Technol. A 11, p.25. 1993
- [19] J. I. Pankove, R. O. Wance, and J. E. Berkeyheiser, "Neutralization of acceptors in silicon by atomic hydrogen", Appl. Phys. Lett., 45, p.1100, 1984
- [20] 이현주, 이종협, "반도체 제조 공정에서의 환경 유해성 배출물 절감 기술 동향", Clean Technology, Vol.4, No.1, p.16, 1998