

실리콘 표면처리에 있어서 이온교환 막에 의한 금속불순물의 제거공정

연영흠 · 최성옥 · 정환경* · 남기대†

충북대학교 공과대학 공업화학과

*일본 구주대학 응용물질화학과

Removal Process of Metallic Impurity for Silicon Surface Detergent by Ion Exchange

Young-Heum Yeon, Seung-Ok Chio, Hwan-Kyung Jeong* and Ki-Dea Nam†

Dept. of Ind. and Eng. Chem., college of Eng., Chungbuk Nat'l. Univ., 361-763, Korea

*Dept. of Mater. Phys. & Chem., Kyushu Univ., Fukuoka. 812-81, Japan

Abstract : HF purification performance of an ion exchange membrane(IEM) was evaluated with 0.5% HF spiked with 10ppb of Fe, Ni and Cu nitrates. The results show that after less than five turnovers through an IEM, the metallic impurity concentration drops below 1ppb. The decrease rate can be fitted to a model assuming the experimental tanks to be continuously stirred tank reaction and that the metallic impurity concentration after the IEM is a function of the single-pass purification efficiency of the membrane, the concentration before purification, and the metals desorbed from the IEM. The Concentration after purification was investigated up to a cumulative Fe loading of 300ppb in the 23 liter recirculated loop. It increases linearly vs. cumulative loading and can be explained by the Langmuir theory resulting in a purification efficiency at the equilibrium of close to 99.5% in this loading regime.

1. 서 론

반도체 산업에서 기판조성은 점점 더 집약되고 복잡해짐에 따라 그들의 신뢰성과 수행능력을 향상시키기 위하여 실리콘 기판 및 이에 관련된 제품에 대하여 매우 높은 청결성이 요구되고 있다.

특히 실리콘 글라스 제품은 실리콘 기판제조 공정에서 없어서는 안되는 꼭 필요한 보조물질로써 이용되며 또한 이들이 적절하게 가공되어 반도체 산업에서 중요한 부품으로서 이용되고 있다. 이는 액/기판 또는 액/액간 계면의 완벽한 조절로 보다 향상된 세척 공정기술을 확립시키

는 것이 무엇보다 필요하며 현재 이 공정에서는 실리콘 기판에 손상을 입히지 않고 저온에서 행할 수 있는 습식공정이 여전히 뛰어난 특성 때문에 실리콘 기판을 세척하는데 이용되고 있다. 고기능성과 신뢰성을 가진 실리콘 글라스 제품 및 실리콘 기판 제조산업에서 실리콘 표면은 금속 불순물, 유기오염물 및 미세표면의 거칠 등이 완전히 배제되어야 한다. 일반적으로 세정공정에 사용되는 HF세척공정에서 금속 불순물 중 구리는 표면에 부착되는 성질이 매우 크고 이로써 표면을 거칠게 하고 철은 그 반대로 표면에 부착되지 않으려는 경향이 있지만 표면을 거칠게 하는 것은 구리와 마찬가지로, 그리고 금

속 불순물은 p/n 접착부 누전을 증가시킬 뿐만 아니라 절연 전압과 운반체간 수명의 감소를 야기시키므로 실리콘 기판 표면의 금속 오염을 최대한으로 낮추어야 한다[1~4].

HF 세정에서 금속 불순물 오염을 낮추는 방법은 고순도 시약을 ppb이하로 낮추는 것이고 세정액의 공정탱크는 여러 개의 제품을 여러 번 세척하므로 ppb이하의 수준이어야 한다. 현재 세정공정은 불순물을 함유한 상태에서 진행되는 공정으로 명확성이 없는 것으로 세정처리 공정에 위험을 지닌 채 일정 시간 동안 공정 탱크의 사용 회수를 정하여 놓고 사용하는 실정이다. 그리고 최소한의 세척에서 금속 불순물의 오염을 줄이기 위하여 HF 저장탱크를 보충하여 사용하는 정도이다. 그리하여 이들 세정액 속에 들어 있는 금속 불순물을 제거하고 폐액을 정화시켜 다시 사용할 수 있는 공정개선 방법이 요구된다.

따라서 세정 처리공정에서 HF세정은 금속 불순물 오염을 효과적으로 제거하는 것과 낮은 압력 흐름물에 크게 의존하면서도 입자 제거에 있어서 입자가 분산되지 아니하면서 세척탱크에서 신속하게 금속 불순물을 제거할 수 있는 방법이 강구되어야 한다. 그리고 정제장치를 통하여 나온 용액은 다시 세정탱크로 유입될 때 낮은 수준의 오염도를 지니고 있어 실리콘 기판이나 글

라스에 오염을 방지하여야 한다. 정제장치는 적절한 정화주기를 가지면서 세정공정에 차질이 생기지 않도록 보다 향상된 정화 성능을 가져야 한다. 현재 실리콘 표면 처리공정에 사용하고 있는 정화기술은 이온교환법[5], 역삼투압법[6] 및 금속치환법[7]이 있다.

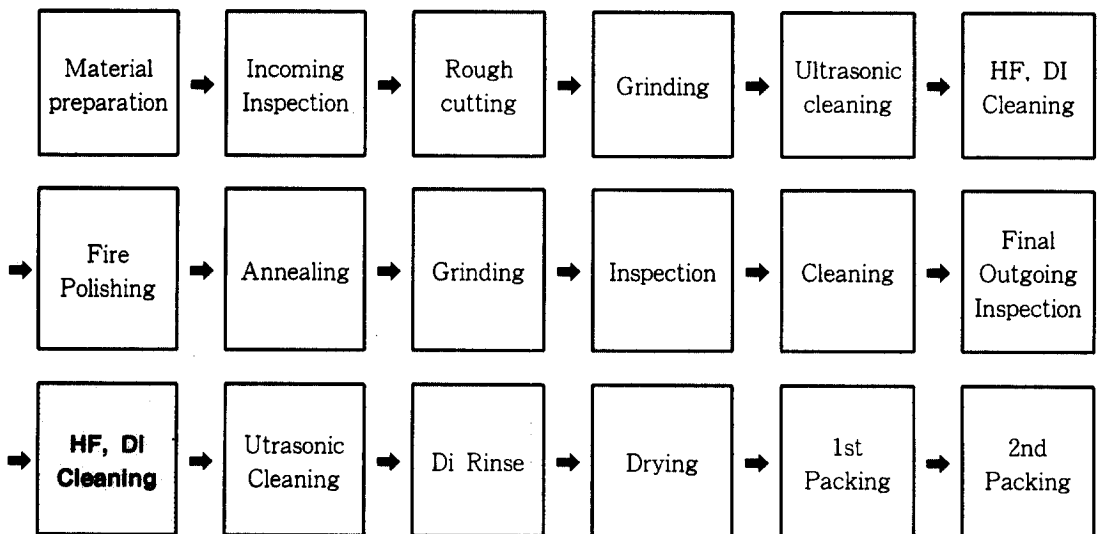
본 연구에서는 실리콘류 세정에 있어 이온교환막을 사용한 정화 처리장치를 개설하여 세정액 속에 있는 금속 불순물을 정화 공정을 통하여 효과적으로 제거시킨 후 세정액의 사용농도를 측정하여 이를 제어하기 위한 식을 실험을 통해 유도하여 금속 불순물 제거 효과와 적절한 공정에 운용되는 주기를 결정 할 수 있다.

2. 실험방법

2-1. 원료 및 실험장치

실험에 사용한 시약 및 원료는 Hydrofluoric Acid(동양화학공업(주) 전자공업용), Ultrapure Water(18.2MΩ, Millipore), Copper nitrate, Iron nitrate, Nickel nitrate, Silicon glass(영신쿼츠) 등을 사용하였다.

본 실험은 Scheme 1과 같은 방법으로 금속 불순물을 오염시키고 HF 세정액을 가지고 실리콘 표면의 금속 불순물 제거실험을 진행한 후 금속 불순물의 오염을 측정하였다. 세척액의 재



Scheme 1. General production flow chart.

사용을 위한 정화장치는 Fig. 1과 같이 꾸렸고, 탱크 1은 세척을 하기 위한 수조로서 16리터이고 이 탱크위로 넘쳐흐르는 HF용액은 탱크 2로 흘러가게 된다. 탱크 2는 펌프해서 얻은 용액에 공기방울이 발생하는 것을 예방하기 위한 완충 탱크이며 용량은 7리터이다. 이온교환 막 정화 장치에 사용되는 이온교환 막은 Millipore Chempure사 제품을 사용하였다.

2-2. 금속 불순물 분석의 정량분석

본 연구에서 액 속에 있는 금속 불순물 측정을 위한 분석기기로 ICP(Jobin Yvon JY-38 Plus)를 사용하였고 검출한계는 ppb단위이다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에서와 같은 장치를 꾸며 사용한 HF용액을 다시 사용할 수 있는 방법을 연구하였다. 실험은 각 탱크에서 용액 5ml를 취하여 ICP로 금속의 농도를 측정하였다. 2개의 이온 교환 막이 장치된 정화장치는 이소프로필 알코올로 내부를 적시고 초순수를 흘려보내 10회 세척하고 불순물 농도가 ppb이하인 49% HF로 0.5% HF를 만들어 1기압으로 분당 40리터씩 10회 운행을 한 다음 탱크내의 일정 용액을 취하여 금속 불순물의 농도를 측정하였다. 이때의 금속 불순물 농도를 Table 1에 나타내었다.

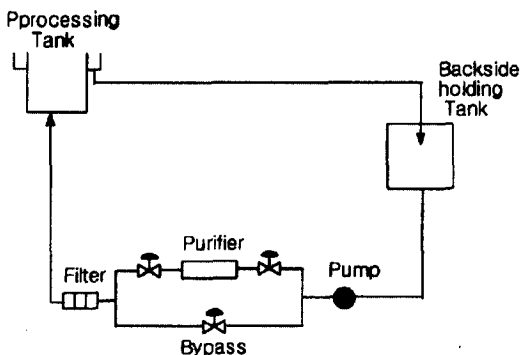


Fig. 1. Schematic drawing of the setup in which the purifier was tested.

Fig. 2은 위의 과정을 거친 다음 세척공정 투입전의 용액의 농도를 표준농도로 하고 구리와 철, 니켈을 각각 10ppb로 오염을 시킨다. 오염을 시킨 후 이들이 풀고루 혼합될 수 있도록 10

Table 1. The Concentration of Extractable Solution from the Purifier

	Cu concentration (ppb)	Fe concentration (ppb)	Ni concentration (ppb)
Purifier1			
HF through bypass	<DL	0.71	<DL
HF through purifier (5 turnovers)	<DL	0.68	<DL
HF through purifier (10 turnovers)	<DL	0.53	<DL
Purifier2			
HF through bypass	<DL	0.28	<DL
HF through purifier (5 turnovers)	<DL	0.34	<DL
HF through purifier (10 turnovers)	<DL	0.58	<DL

DL: Under dection limit

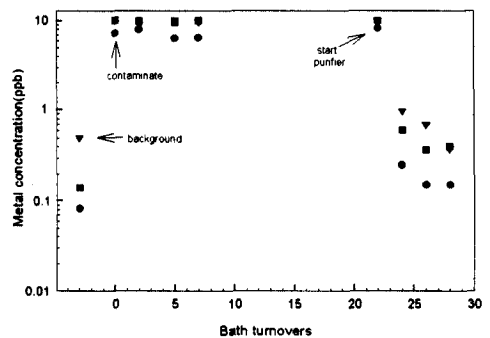


Fig. 2. This present metal concentration of the system to bath turnovers. At t=0, the system is contaminated. At t=60, the purifier is activated. ●: Cu, ▼: Fe, ■: Ni

회 반복세정을 하고 탱크의 불순물 농도를 측정한다. 오염물 교반이 시작되어 60분이 지나면 정화 장치를 가동하여 매회 마다 탱크의 불순물 농도를 측정한다. 정화 장치를 가동하였을 경우 불순물의 제거 효과가 매우 뛰어난 것을 알 수 있다. Fig. 3는 불순물을 오염시킨 뒤 바로 정화 장치를 가동시켰을 경우의 결과를 나타낸 것이다. 정화처리 장치를 이용하여 금속 불순물의 농도를 예측할 수 있도록 이들을 표현 가능한 수식으로 유도하였다.

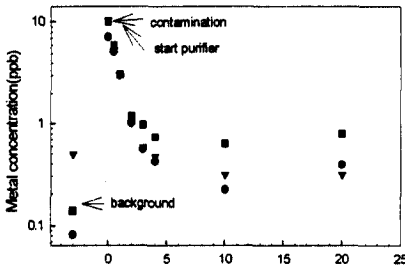


Fig. 3. Measured weight concentration of Cu, Fe, and Ni vs. turnover numbers.
 ● : Cu, ▼ : Fe, ■ : Ni

Fig. 4는 시험 데이터를 수식으로 유도하기 위하여 정제 공정을 간단하게 나타낸 것이다.

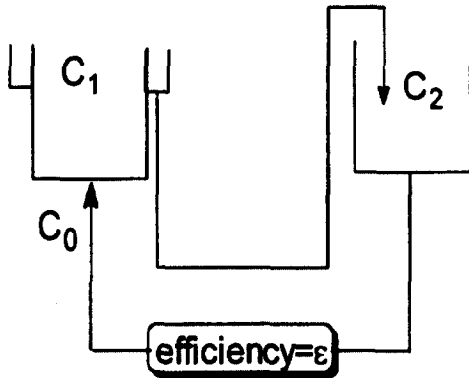


Fig. 4. Schematic drawing of the model used to characterize the system. V_1 and V_2 are the volume of tank 1 and 2 respectively.

이에 대한 관계식을 다음과 같이 표시한다 [8.]

$$V_1(dC_1/dt) = q(C_0 - C_1) \quad (1)$$

$$V_2(dC_2/dt) = q(C_1 - C_2) \quad (2)$$

$$C_0 = C_2(1 - \epsilon) \quad (3)$$

액이 두 개의 이온교환 막으로 된 정화 처리 장치를 한번 통과 할 때 금속 불순물의 제거효과를 분율로 나타낸 ϵ 는 "단일 통과 제거효율"라고 부른다.

이 계에서 V_1, V_2 는 tank 1, 2의 부피[L]이고, $C(t)$ 는 Fig. 4의 각 점에서의 농도[atoms/cm³], 그리고 계 전체를 통하여 흐르는 펌프된 양을 q [L/sec]로 할 때 정화장치가 이상적인 작동을 한다면 단일 통과 제거효율은 $\epsilon = 100\%$ (모든 금속은 정화장치에서 제거가 되기 때문에), 그리고 $C_2 = 0$ 이 된다.

$$C_1 = C_{init} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_1}} \quad (4)$$

여기서 C_{init} 는 초기 오염 수준이고, τ_1 는 하나의 탱크에서 평균 체류 시간이다.

$$\tau_1 = V_1/q \quad (5)$$

이 식은 적합한 변수를 포함하지 않고 있지만, 계산된 제거율은 실제 측정된 것보다 약 10% 더 빨랐으며, 이것은 실제로 ϵ 가 100%보다 작은 값을 갖는다는 것을 나타낸다. 그러므로 100%와 차이가 있는 단일 통과 제거효율을 사용하는 비이상적인 정화장치에 적용할 수 있는 식을 구성하여, (1), (2), (3) 식이 동시에 해석될 수 있게 하였다.

$$C_1(t) = C_{init} \cdot \left[\frac{\lambda_2 - \frac{1-\epsilon}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_1}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (6)$$

$$e^{\lambda_1 t} + C_{init} \cdot \left[\frac{\frac{1-\epsilon}{\tau_1} - \lambda_1 + \frac{1}{\tau_1}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \cdot e^{\lambda_2 t}$$

τ_1, τ_2 는 탱크1, 2에서의 체류시간이고, λ_1, λ_2 는 다른 식을 묘사하는 조합의 고유치이며 아래와 같이 계산된다.

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} \left[- \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) - \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right)^2 - \frac{4 \cdot \epsilon}{\tau_1 \cdot \tau_2}} \right] \quad (7)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left[- \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) + \sqrt{\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right)^2 - \frac{4 \cdot \epsilon}{\tau_1 \cdot \tau_2}} \right] \quad (8)$$

실험 데이터로부터 ϵ 는 모델에 적절한 매개변수로서 사용될 수 있고, 양호한 상태일 때 첫 번째 탱크의 ϵ 는 90%이다. 모든 금속 불순물이 제거된다고 가정하면 표준용액의 불순물이 정화 장치에 흡착되기 때문에 계에 존재하지 않는다. 그러므로 이론적인 값은 0에 수렴한다. 그러나 이것은 정화장치의 이온교환 막에 흡착된 금속과 용액에 있는 금속들 사이에 평형을 이루고 있는 실험 값과 일치하지 않는다. 그러므로 실제 계에서 표준용액 속에는 금속 불순물이 미량 있으므로 정화장치와 표준용액사이의 평형상태에 대한 보정 항이 있어야 한다. 이러한 보정은 이온교환 막으로부터 세척조 내로 옮겨지는 금속들의 일정한 양의 농도로서 계산 될 수 있다. 이 값은 정화장치의 이온교환 막의 실험에 의해 알 수 있고, 이것을 수학적으로 표현하면

$$C_{bg}(t) = C_{eq} \cdot \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right] \quad (9)$$

이다. C_{eq} 는 한정된 반복회수에서 일정한 농도(정화장치와 표준액 사이에 평형농도)을 나타낸다. 따라서 마지막으로 식은 아래와 같이 나타낼 수 있는데,

$$C_1 = C_{eq} \cdot \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right] + C_{init}$$

$$\left[\frac{\lambda_2 - \frac{1-\epsilon}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_1}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \cdot e^{\lambda_1 \cdot t} \quad (10)$$

$$+ C_{init} \cdot \left[\frac{\frac{1-\epsilon}{\tau_1} - \lambda_1 - \frac{1}{\tau_1}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \cdot e^{\lambda_2 \cdot t}$$

으로 표현된다. 철에 대하여 단일통과 제거효율 $\epsilon = 95\%$ 와 $C_{eq} = 0.32\text{ppb}$ 로 하였을 때 식으로

부터 구해진 값과 실험적인 값의 비교를 Fig. 5에 나타내었다. 정제 전 표준액에 있는 금속 불순물 농도와 정제 후 농도와와의 관계에서 금속 불순물의 농도는 세척조에 있는 불순물의 누적된 양의 함수라는 예상할 수 있으며, 실험에서도 세척조에 부은 철의 누적된 양과 정화 후에 철의 농도에서 확실히 알 수 있다. Fig. 6은 이러한 결과를 나타낸 것으로서 처음 30ppb는 구리, 철, 니켈을 오염시켰을 때이고, 세척조에 철

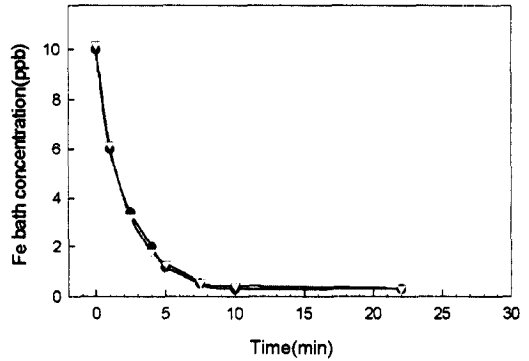


Fig. 5. Comparison between experimental values of Fe concentration decrease and theoretical curve fit for Fe.
● : experimental, ▽ : theoretical (95% efficiency+background)

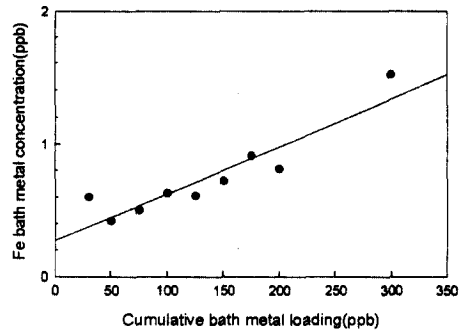


Fig. 6. Fe concentration at the equilibrium after purification vs. cumulative Fe loading. (First 30ppb of contamination was using 10 ppb of Cu, Fe, and Ni)

을 300ppb까지 계속 오염 양을 누적하여 정화시킨 후 철의 농도는 직선적인 증가를 보이고 있다. 이것은 이온교환 현상을 고체에 대한 흡착의 모델로서 가정할 수 있고, 흡착과 탈착이 동시에 일어나고 일차반응일 때 고체표면 위에

흡착자리에 기초를 둔 랭뮤어 이론을 적용하면 평형에 도달한 랭뮤어 식을 얻는다.

$$C_{surf} = a[(b C_{eq}) / (1 + b C_{eq})] \quad (11)$$

단위 면적 당 차지한 금속 불순물의 수 ($1/\text{cm}^2$)를 C_{surf} 로 나타내고, a 는 단위 면적 당 흡착될 수 있는 자리수 ($1/\text{cm}^2$), b 는 흡착상수 K_a (cm^3/atoms)를 탈착상수 K_d 로 나눈 값이고 C_{eq} 는 평형상태에 있는 용액의 금속 불순물 농도 (atoms/cm^3)이다. 여기에서 흡착된 몇 가지 금속들은 용액이 잃어버린 금속들과 같으므로,

$$C_{surf} = (C_{init} - C_{eq})V/S \quad (12)$$

이다. C_{init} 는 정화처리전의 용액의 초기농도 (atoms/cm^3)이고, S 는 막의 면적 (cm^2), 그리고 V 는 용액의 부피 (cm^3)이다. Fig. 6에서 $C_{init} \gg C_{eq}$ 이고, 식(11)과 (12)를 조합하면 부하영역에서의 식은

$$C_{eq} \cong [C_{init}/b((Sa/V) - C_{init})] \quad (13)$$

이다. 실험결과에서 C_{eq} 와 C_{init} 은 직선 관계이다. 막의 흡착자리가 수조 안에 첨가한 금속 불순물의 총량과 비교하여 매우 크기 때문에 $Sa \gg VC_{init}$ 이다. 그러므로,

$$C_{eq} \cong VC_{init}/bSa \equiv (1 - \eta) \cdot C_{init} \quad (14)$$

기율기 (V/bSa)는 $(1 - \eta)$ 에 대하여 부하영역에서 일치되고, 여기 η 은 평균 정화효율이다. 철에 대하여 $\eta = 0.995 \pm 0.002$ (Fig. 6). 따라서 식(14)은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$C_{eq} \cong n_{init}/bSa \quad (15)$$

n_{init} 는 세척조 안에 첨가한 불순물의 총량이다. 이 식은 정화처리 후에 용액에 있는 불순물 농도를 나타낼 수 있어 효과적이다. 그리고 여기에 사용된 가정은 $C_{eq} \ll C_{init}$; 오염시킨 최초의 용액농도는 정화처리 후 마지막 농도보다 크다. $C_{init} \ll Sa/V$; 오염시킨 양은 막에서 제거할 수 있는 양보다 매우 작다.

본 실험에서 모델의 실제적인 의미는 두 가지로 요약 될 수 있다. 하나는 단지, 두 개의 매개변수에 의하여 계의 거동을 나타낼 수 있고, 단일 통과 제거효율 ε 는 정화 장치가 계의 금속 제거율과 일치함을 보였다. 따라서 단일 통과 제거효율 ε 가 높은 값을 의미하는 것은 계의 초기 오염되기 전의 농도와 가깝기 때문에 수조의

농도를 감소시키기 위하여 정화 장치가동이 필요 없음을 나타낸다. 다른 하나는 계로부터 제거한 금속과 똑같은 값을 의미하는 평균 정화효율 (η)이다. 높은 값이 의미하는 것은 정화 장치를 통하여 충분히 회수한 후 초기에 오염시킨 높은 농도가 정화장치에 의해 제거된 것을 뜻한다. η 은 초기 오염수준과 충분히 회수 후에 회수한 용액의 농도를 측정하여 결정할 수 있다.

정화 처리장치를 이용하여 금속 불순물을 제거한 결과 금속오염전의 수조 안에 있는 금속 불순물은 구리와 니켈에 대하여 매우 낮고 철에 대하여 1ppb이다. 오염 후 금속농도는 10ppb로 증가하고 정화 후에는 1ppb이하이다. 결과는 몇 번의 회수 공정으로 오염된 금속들을 제거하는 정화장치의 효과를 확인시켜 준다. 10ppb로 오염시킨 후 정화를 하여 초기 오염 전 수준까지 도달하기 위해서는 처음실험의 두 배의 시간인 10회의 회수가 필요하다. 이온교환 막 정화장치는 HF로 실리콘 처리공정에 사용될 수 있다. 유기오염물이나 첨가된 미립자들이 없다면 0.5% HF 용액에 있는 금속 불순물은 5회의 정화처리보다 적은 횟수로 ppb이하로 제거될 것이다. 이것은 구리는 수조 농도에 대하여 HF 용액 속에서 존재하려고 하기 때문에 크게 구리를 감소시킬 수 있다.

IV. 결론

실리콘 글라스 세정공정에 사용되는 기존의 세정액의 폐액을 다시 사용하고자 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

실리콘 표면에서 금속 불순물을 제거한 HF 용액은 금속 불순물의 농도가 높기 때문에 현재 이들은 몇 번 사용 후 폐기 처분하지만, 이 폐액을 다시 사용할 수 있는 공정을 본 연구에서 제시하였으며, 이온교환 막을 사용한 정화 처리 장치를 통하여 나온 회수액은 공정에 사용되기 전의 액과 비슷한 금속 불순물 오염수준으로서 제거효과가 매우 뛰어나 알 수 있었다.

정화 처리장치의 정화성능 및 효과를 수식화하여 비교할 수 있도록 하였으며 처리장치의 이온교환 막 주기 및 사용횟수를 결정할 수 있도록 제시하였다. 정화 처리장치의 금속 불순물 제거 효과가 매우 높아 공정의 수행능력을 향상시킬 수 있고 폐액을 다시 사용할 수 있다.

List of Symbol

- a : number of adsorption sites per cm^2 on the purifier [cm^{-2}]
 b : ratio of the adsorption and desorption constant [cm^3/atom]
 C_0 : concentration of feed of the first tank [atom/cm^3]
 C_1 : concentration in the first tank [atom/cm^3]
 C_2 : concentration in the second tank [atom/cm^3]
 C_{bg} : term to account for the background concentration [atom/cm^3]
 C_{eq} : equilibrium concentration between purifier and liquid [atom/cm^3]
 C_{init} : initial spiking level in the system [atom/cm^3]
 C_{surf} : surface concentration on the purifier [atom/cm^2]
 ϵ : single pass efficiency of purifier
 λ_1 : eigenvalue of the system of differential equations
 λ_2 : eigenvalue of the system of differential equations
 η : equilibrium purification efficiency
 q : flow rate through the pump [liter/s]
 S : area of the purifier [cm^2]
 t_1 : turn over time of tank 1 [sec]
 t_2 : turn over time of tank 2 [sec]
 V : volume of solution [cm^3]
 V_1 : volume of the first tank [cm^3]
 V_2 : volume of the second tank [cm^3]

참고문헌

1. M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka, I. Kawanabe, and T. Ohmi, *Abstract*, **463**, p. 709, The Electrochemical Society Extended Abstracts, vol. 91-1, Washington, DC, May 5-10, 1991
2. M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka, I. Kawanabe, and T. Ohmi, in *Proceedings of 1991 Symposium on VLSI Technology*, p. 45, Oiso(1991)
3. T. Ohmi, M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka, and I. Kawanabe, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-39**, 537(1992)
4. M. Miyashita, T. Tsuga, K. Makihara and T. Ohmi, *IEEE Trans. Electron Devices*, **139**, 2137(1992)
5. J. Davison, L. Hall, and V. Doshi, *Abstract*, 410, p 606, The Electrochemical society Meeting Abstract, vol.92-2, Tronto, Ontario, Canada, Oct. 11-16, 1992
6. A. Kulkarni, D. Mukkherjee, and W. N. Gill, *Semiconductor International*, **18**, 207 (1995)
7. K. Yamamoto, T. Shimono, T. Okada, Y. Kawazawa, and T. Tatsuno, *Abstract*, **343**, p 520, The Electrochemical society Meeting Abstracts, Vol. 95-1, Reno, NV, May 21-26, 1995
8. W. Fyen, L. Mouche, M. Meuris and M.M. Heyns, *J. Electrochem. Soc.*, **144(6)**, 2189 (1997)