

차세대 GIGA급 클린룸의 분자오염 제어 기술

이 글에서는 분자급 오염원의 실태와 제어기술의 간단한 사례를 중심으로 서술한다. **김광영**

머리말

메모리의 집적화와 회로 패턴의 미세화에 따라 클린룸 공기 중에 존재하는 분자상 오염물질(AMCs : Airborne Molecular Contaminants)이 제조공정에 미치는 영향은 매우 중요하게 대두되고 있다. 클린룸 공기 중의 미량의 분자상오염물질조차

도 디바이스 제조공정에서 실리콘 웨이퍼 표면에 부착하여 게이트 산화막 절연 파괴, 패턴의 불량 등과 같은 장애를 일으킨다. 입자상 오염물질은 10~0.05 μm 크기로 광학 현미경이나 SEM을 이용하여 관찰할 수 있고, 주로 패턴의 이상과 절연막의 핀홀(Pinhole)에 기인한 배선의 단선, 배선 간의 단락 등으로 오염

종류의 특이성은 적다. 이에 반하여 화학적 오염은 크기가 0.001~0.0001 μm로 매우 작아 외관상 관찰이 어려우며, 화학 흡착, 이온반응, 산화, 환원반응을 통해 웨이퍼에 부착된다. 부착된 오염물질은 오염불량, 전기 리크, 접착 불량 등을 일으키며, 오염 종류와 형태가 원소의 종류에 따라 매우 다양하게 나타난다. 그림 1은 클

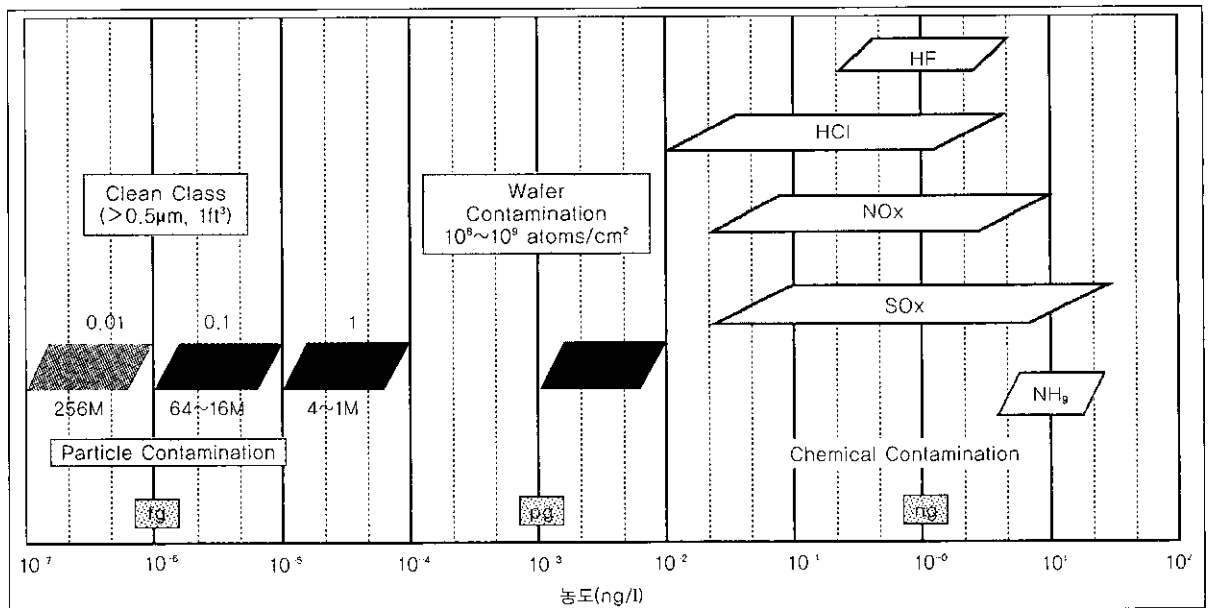


그림 1 클린룸 공기 중의 입자상 오염물질과 화학오염물질의 농도

• 김광영 / (주)에이스 랩, 대표이사/ e-mail : Kykim@acelab.co.kr

클린룸 공기 중의 오염물질 농도를 보여준다. 일반적으로 클린룸의 공기 중에 분자상오염물질의 농도는 입자(Particle)에 비하여 매우 높음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 반도체 제조환경에서 분자상오염물질의 오염 문제는 1990년경부터 검사되기 시작했

으며, 아직도 연구가 미진한 상태에 있다. 이 글에서는 분자급 오염원의 실태와 제어기술의 간단한 사례를 중심으로 서술하였다. 제어기술로는 일반적으로 HEPA, ULPA 필터와 특정 화학오염원에 대한 제거용 필터가 주로 사용되고 있으며, 최근 자외선

광촉매 방식에 의한 제어 기술과 전기수력학적 분사(Electrospray)법을 이용하는 최신 기술에 대한 검토가 신중히 고려되고 있어 소개한다.

화학적 오염원의 발생 및 영향

클린룸 내 분자상오염물질은 산성, 염기성, 응축성 유기물질 및 도판트(Dopants) 네 가지로 크게 구분되며, 이들과 각각은 0.01 ~ 10, 1 ~ 100, 10 ~ 1000, ~1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)의 농도를 가진다.

산성 물질

클린룸 내 산성 물질 성분으로는 불화수소(HF), 염화수소(HCl), 질소산화물(NO_x), 황산화물(SO_x), 인산(H_3PO_4)이 대부분 차지하고 있다. 일반적으로 염화수소, 질소화합물, 황화합물은 클린룸보다 외기에서 많이 검출되며, 불화수소는 내기, 외기 모두 비교적 낮은 농도로 검출된다. 염소(Cl)는 알루미늄 배선을 건식 식각(Dry Etching)에 의하여 가공할 때 사용되는 염소계 화합물 사염화 보론(BCl_3), 염소가스(Cl_2) 등이 분해하여 잔류된 것이다. 불소(F)는 습식 세정시 발생하는 불산(HF)이 주요 원인이며, 이들이 웨이퍼 면에 다량으로 잔류하면 알루미늄 배선이 부식되고, 염소의 경우에는 이물이 형성되고, 불소의 경우에는 배선이 없어지는 현상이 발생한다. 질소산화물의 경우에는 웨이퍼 상에서 나타나는 물반점에 의한 세정불량과 포토 공정시 수율을 저하시키는 문제와 포토 장비인 스텝퍼(Stepper)의 렌즈 표면에 암모늄염을 증착시켜 인텐시티 드롭(Intensity Drop)으로 인한 조도 저하 등의 문제를 야기시킨다. 이산화황(SO_2)은 외기로부터 클린룸 내로 유입되는 것과 클린룸 내에서 암모니아 과산화수소 혼합수용액이 누설되어 전자재의 고분자 수지와 반응에 의하여 발생하며, 게이트 산화막의 절연 파괴를 일으킨다. 인산의 경우는 웨이퍼 상의 패드의 변색(Corrosion)으로 인한 접촉불량을 일으키며,

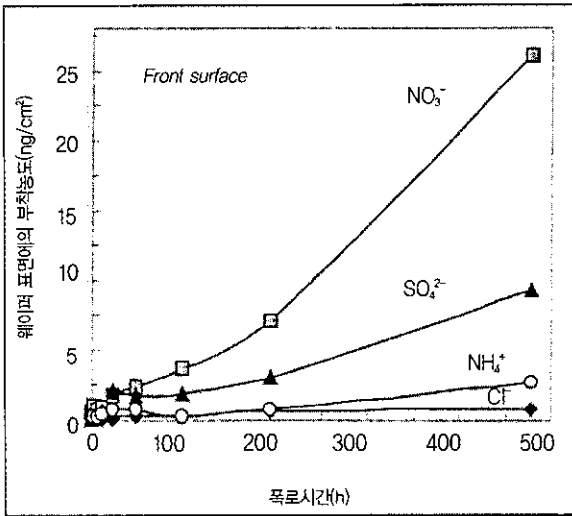


그림 2 웨이퍼 표면의 부착농도와 폭로시간의 관계

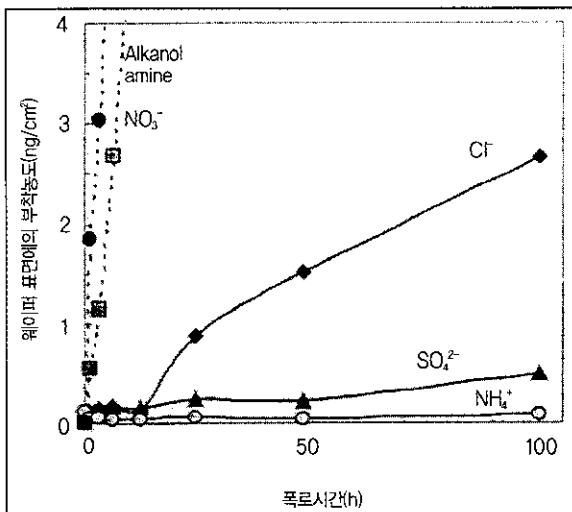


그림 3 알카놀 아민이 존재하는 공기에서 웨이퍼 표면의 부착 농도와 폭로시간의 관계

전체적인 수율을 저하시키는 원인으로 작용한다.

염기성 물질

염기성 물질로는 암모니아(NH₃), 아민 등이 있으며, 일반적으로 클린룸 내의 농도가 외기의 농도에 비하여 높다. 암모니아는 암모니아 과산화수소 혼합수용액(AMP)를 이용하는 세정장치, 레지스트 도포 현상장치, 포토 공정, 내장제, 콘크리트, 외기 및 인체로부터 공기 중으로 방출

되는 주로 사람으로부터 발생하며, 화학적 저항을 교란시키기도 한다. 이와 같은 염기성 가스는 산성가스와 중화반응이 일어나며, 이렇게 생성된 초미세 중성염은 웨이퍼 표면에 침착되어 패턴 불량, 접촉저항 증대, 전기적 특성 변화 등의 영향을 미친다. 실리콘 웨이퍼를 클린룸에 500 시간 노출시킨 후 웨이퍼 표면에 흡착된 이온들을 시간에 따라 분석한 결과 폭로 시간이 증가할수록 흡착량이 증가함을 보였다(그

크게 증가하였고, 황산이온은 소폭으로 증가하였으며, 암모늄 이온은 감소함을 보였다. 그림 2, 3의 결과에서 클린룸 공기에 존재하는 화학종에 따라서 이온들의 웨이퍼 부착정도나 특성이 매우 달라지고 웨이퍼의 부착확률(Sticking probability)이 변함을 표 1에서 보여 주고 있다.

유기 오염물질

클린룸 공기 중의 유기물은 다른 가스상 오염물질에 비해 고농

이온 종	부착률	
	아민이 존재하지 않을 때	아민이 존재할 때
염소 이온	6×10^{-6}	3×10^{-5}
질산 이온	6×10^{-6}	4×10^{-4}
황산 이온	3×10^{-5}	$< 10^{-7}$
암모늄 이온	3×10^{-5}	부착되지 않음
알카놀 아민	공기 중에 존재하지 않음	5×10^{-3}

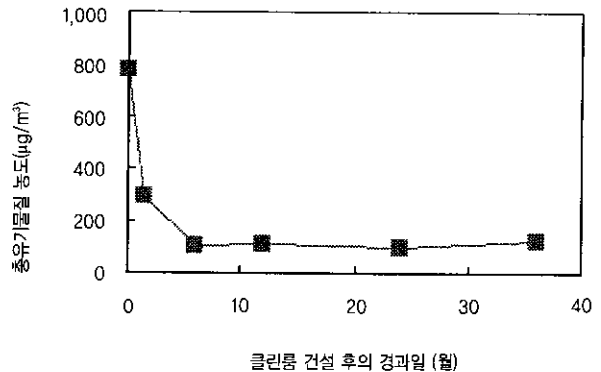


그림 4 클린룸 건설 후 경과일에 따른 총 유기물의 농도 변화

되며, 건설 초기에는 콘크리트와 에폭시계의 도료로부터 방출되는 영향이 크다.

포토 공정에서 사용되는 엑시머 레이저(Excimer Laser) 광원용 레지스트는 광 조사에 의해 생성되는 수소 이온을 이용하여 해상도를 높이기 때문에 클린룸 환경 중에 암모니아 오염이 존재하면 중화 반응에 의하여 수소 이온이 소실되어 패턴 불량이 발생된다. 아

림 2 참조). 염소 이온은 200 시간 이후에 일정한 값을 유지하였으며, 질산이온(NO₃⁻), 황산이온(SO₄²⁻), 암모늄 이온(NH₄⁺)은 480 시간 이후에도 계속적으로 증가함을 보였다. 그림 3은 알카놀 아민(Alkanol amine)이 존재하는 분위기에서 웨이퍼 폭로시 웨이퍼 표면에 흡착된 이온들의 농도를 나타낸 그래프이다. 염소 이온, 질산이온은 시간에 따라서

도로 존재하나 충분한 현상과악과 대책이 강구되지 않고 있으며, 실리콘 웨이퍼 표면에 있어 유기물 오염현황과 화학적 성질이 다름에도 불구하고 부착 특성에 대한 연구가 매우 미흡한 상태이다. 유기 오염물의 오염원은 벽체, 공정시 발생하는 가스, 외기 등의 시설물 오염원과 제조 공정에 사용되는 화학약품, 작업원으로부터 주로 발생된다. 클린룸 공기

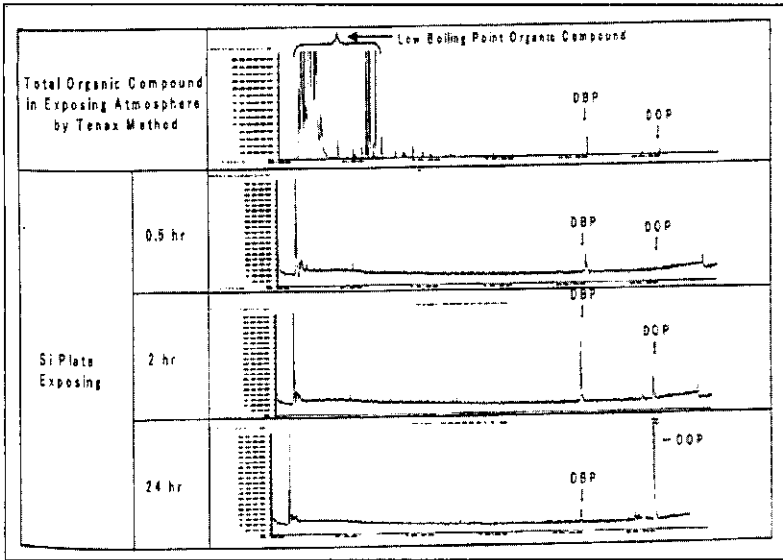


그림 5 노출 시간에 따른 웨이퍼 상에 흡착된 유기물질 농도 변화

오염물질 배출원	유기 화합물	영향
HEPA/ULPA 필터	Organo-phosphates	Counter doping, Voltage shifts
타일, 페인트	Diocetylphthalate	
장갑, 오링, 가스켓, 플라스틱제 패킹 필름	Phthalates	Gate Oxide degradation
마감재, 접착제	Silicones	Particle formation
포토 레지스트 케미컬	Cresol	Corrosion, hydrophobic wafer surface
포토레지스트 스트리퍼	N-methylpyrrolidone (NMP)	T-topping, photolithography defects
고무 튜브, 플라스틱제	Hydrocarbons wafer surface	Hydrophobic

중의 유기오염 물질 농도는 건설 직후부터 약 3 년간 조사한 결과 건설 직후 약 $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 가 6 개월까지 감소하고 그후 3 년 경과 후에도 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도가 일정하게 유지되어 건축자재로부터 발생하는 유기물을 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 이하로 떨어뜨리는 것은 기대하기 어렵다(그림 4 참조). 그림 5는

클린룸 공기중의 유기물 성분과 클린룸 공기 중에 노출시킨 웨이퍼에 부착된 성분을 가스 크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)를 이용하여 분석한 크로마토그램이다. 아래에서 볼 수 있듯이 클린룸 공기 중의 유기물은 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 에스테르 류가 주성분이나 웨이

퍼에 부착되고 있는 유기화합물은 클린룸의 주성분 오염원은 거의 없고, 생산공정에서도 사용되지 않는 것들이 대부분을 이루었다. 주로 프탈산 에스테르, 인산 에스테르, 및 실록산 등이 주성분으로 검출되는 선택적 흡착현상이 일어난다. 이들은 전자재, 실링 재료, 페인트, 기타 플라스틱 재료로부터 방출되며, 프탈산디부틸(DBP), 프탈산디옥틸(DOP), 아디핀산디옥틸(DOA) 등의 가소제, 디부틸히드록시톨루엔(BHI) 등의 산화 방지제, 인산트리부틸(IEP), 인산트리클로로에틸(ICEP) 등의 난연제 등의 고비점, 고분자의 유기 화합물이다(표 2 참조). 실리콘 웨이퍼를 공기 중에 노출시킨 후 표면에 부착된 프탈산디옥틸과 프탈산디부틸의 농도를 시간에 따라 고찰한 결과 프탈산디옥틸은 24 시간 동안 시간에 따라 증가하고 있으며, 프탈산디부틸은 폭로시간 2 시간에서 최대치를 나타내었다.(그림 5 참조)

도펀트

도펀트(Dopants)는 반도체 물질의 전기적 특성을 변화시키는 화학 원소를 가르킨다. 도펀트 원소로는 보론(B), 안티모니(Sb) (P-type), 인(P) (N-type)가 주로 사용된다. ULSI (Ultra-Large Scale Integration) 제조에 있어서 이들 원소를 함유하는 기체로서 B_2H_6 , PH_3 가 있으며, MOS(Metal Oxide Semicon-

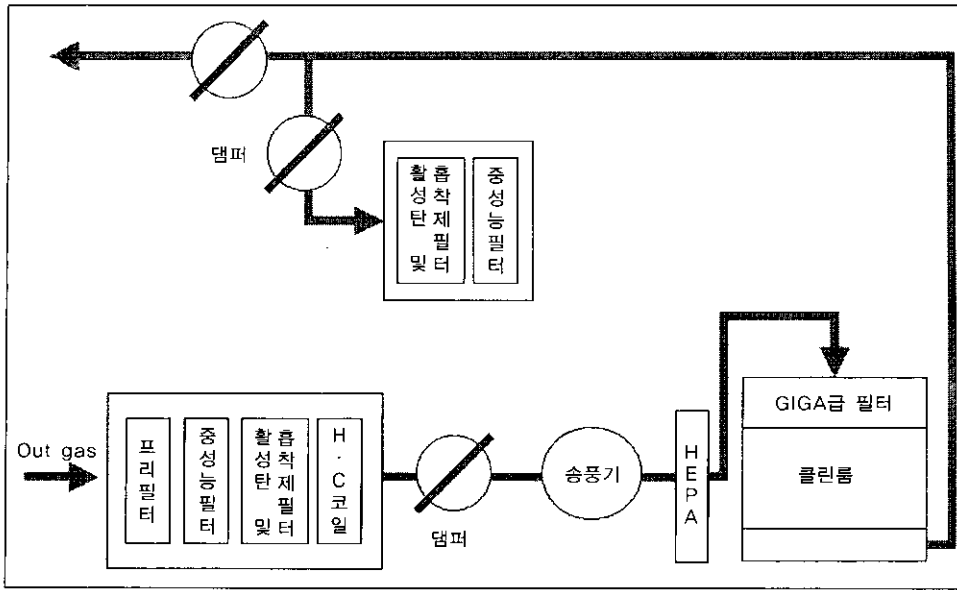


그림 6 활성탄 및 화학흡착제 필터를 사용한 시스템 구성도

ductor) 트랜지스터의 채널 영역이 오염되면 문턱 전압(Threshold Voltage)이 변동하여 불량 발생된다. 도펀트의 발생원이 되는 클린룸 구조물로서는 HEPA 필터와 각종 건자재, 외기에서 생성되는 수증기들이 있다. HEPA 필터의 주성분인 유리 섬유는 웨이퍼 세정에 이용되는 불산 수용액으로부터 배출되는 불산(HF)에 의해 식각되기 때문에 보론(B)의 농도를 증가시킨다. 인(P)은 공기 중에 주로 유기인으로서 존재하며, 난연제 등에서 인계 유기화합물이 다량 사용되고 있다. 인(P) 성분이 방출되면 IC 디바이스의 전기적 특성을 저하시키고 반도체 웨이퍼에 얼룩이 생겨 결함을 발생시킨다. 이외의 도펀트 물질로는 비소(As)와 알루미늄(Al)이 있지만 생산에서 큰 문제가 없다고 판단된다. 그러나 보론은 이산화 규소(SiO₂)막 중에서 확산 계수가 크

고, 특히 열처리 시에 수소 또는 불소 원소가 존재하면 확산이 증가되기 때문에 Si 기판 표면이 산화막으로 피복되어 있어도 관리치를 벗어나는 일이 없도록 매우 주의해야 할 오염원으로 판단된다.

지금까지 설명한 산, 염기, 유기물, 도펀트 이외에도 철(Fe), 니켈(Ni), 구리(Cu) 등의 중금속이 Si기판에 확산되면 캐리어 수명 저하, 집합 리크, 전류증가를 일으키며, 원소에 따라 차이가 있지만 약 10¹¹ atoms/cm² 이상의 오염량이 되면 열화가 일어난다. 이외에도

오존의 경우는 HSG 공정에서 엠보싱 커패시터(Capacitor)의 성장에 장애를 일으키며, 반응성 가스 내 포함되어 있는 산소와 수증기 역시 부작용을 일으킨다. 이러한 영향은 주요부의 크기(Feature Size)가 작아질 때 더 커진다. 이

러한 생산조건을 만족시키기 위해서는 클린룸의 청정도를 높일 수밖에 없으며, 가스상 물질과 나노 크기 초미세 입자를 경제적으로, 효율적으로 제어할 기술이 필요하다.

분자급 오염의 제어 기술

현재까지 클린룸의 오염관리를

	보론(B)의 농도 (ng/m ³)			
	필터 전단	필터 종류	필터 후단	비고
외기 (고체상 불산 감소)	32	HEPA filter	1	
	35	HEPA filter	5	
	136	HEPA filter	5	
	155	Washer+HEPA filter	1	
클린룸 공기 (가스상 보론 증가)	5	HEPA filter	30	불산과 반응 불산과 반응 알콜과 반응 알콜과 반응 상대 습도 20% 상대 습도 60% 플러프롤링 HEPA 필터
	5	HEPA filter	11	
	10	HEPA filter	91	
	3	HEPA filter	15	
	5	HEPA filter	12	
	110	HEPA filter	210	
클린룸 공기 (가스상 보론 감소)	3	PP HEPA filter	3	
	5	Chemical filter	1	
	11	Chemical filter	<1	
	32	Chemical filter	<1	

공기 유량 (l/min)	질소산화물 농도 (ppm)		제거 효율 (%)
	Before Light On	After Light On	
4	3.67	0.01	99.8
10	3.60	0.23	93.5
15	3.50	0.46	86.7
10	25.5	11.0	57.0
10	49.3	36.0	26.9
10	103.3	89.5	13.4

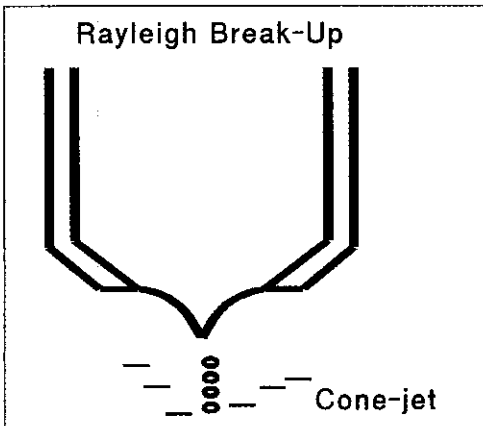


그림 7 전기수력학적분사법의 원리

위한 가장 대표적 제어 방법은 입자제어나 특정가스 제어를 위하여 사용한 필터이다. 먼저 입자상의 경우에도 GIGA급 클린룸에서는 웨이퍼 가공 선폭이 최소 0.18 μm 이므로 이에 1/10인 0.018 μm 이하의 입자에 대한 제어가 가능해야 한다. 최근 이에 대한 대책으로 클린화 기술 동향은 나노 사이즈 입자의 포집이 가능한 고성능 필터의 개발과 국소 청정화로 이어지고 있다. 나노 사이즈 미세 입자의 경우 그것의 존재 형태나, 종류 및 특성 등에 대한 정확한 정보 파악이 우선되어야 하나 이에 대한 연구가 아직까지 매우 미흡한 상태이며, 분명한

제어 기술 적용을 위해서는 많은 노력이 필요한 부분으로 생각된다. 우선 고성능 필터의 개발에 있어서 중요한 것은 단순히 미세 입자의 제거 효율 향상만이 중요한 문제가 아니라 필터 재질로부터 발생할 수 있는 오염의 최소화를 위한 필터 재질 자체의 개발이 매우 중요하며, 또한 미세화에 따

른 압력손실과 사용 수명 등에 대한 분명한 결과가 중요하다. 화학적 오염원의 제어를 위해서도 현재는 주로 암모니아 제거용 필터 설치 및 오존 필터의 설치 등으로 대책을 강구하고 있다. 그러나 차세대 클린룸의 환경제어를 위해서는 필터 설치에 의한 단순 제어로는 오염제어에 한계가 있다. 보론 가스의 경우 10 ng/m^3 이하, 유기물 농도 7.4 ng/m^3 에서 GIGA급 반도체 생산이 가능하다. 이를 위해 외기에서 유입되는 유기물은 활성탄 및 화학흡착제 필터를 이용하는 제거기술, 자외선-광촉매를 이용한 유해가스 및 미립자 제어기술과 복합적으로

사용할 수 있는 많은 연구들이 활발히 진행되고 있는 상황이다.

유해가스 및 유기물을 제어하기 위해 활성탄 및 화학흡착제 필터를 사용하는 시스템을 간단히 도식화하면 그림 6과 같다.

현재 클린룸에 입자상 물질을 제거하기 위하여 사용되는 HEPA 필터와 유해가스 및 유기물을 제거하기 위한 활성탄 흡착 필터를 이용하여 보론을 제거한 결과를 표 3에 나타내었다. 외기에서 보론의 농도는 20~200 ng/m^3 정도이며, HEPA 필터를 통과한 공기에서는 입자상 보론이 현저히 감소되었으나, 불산이 존재할 경우 불산과 HEPA 필터의 유리성분이 반응하여 많은 양의 보론을 발생시켜 필터가 보론의 오염원 역할을 하였다. 보론을 포함하지 않은 폴리프로필렌 (Polypropylene) HEPA 필터 사용시 필터 통과 전과 필터 통과 후의 농도가 동일하였으며, 가스상 보론은 증가하지 않았다. 또한 활성탄 케미컬 필터를 통과한 가스상 보론은 99% 이상 제거되어 <1 ng/m^3 의 농도를 나타내었으며, 이러한 실험 결과는 표 3에 나타내었다.

자외선 광촉매를 이용한 유해가스 제어 기술은 광전효과에 의해 방출된 광전자가 유해가스나 미립자를 하전시키고 집진전극으로 이동하여 포집되게 된다. 대표적 광촉매인 산화 티탄(TiO_2)을 이용한 최근 기술의 내용에 따르면 TiO_2/HAP (Hydroxyapatite)

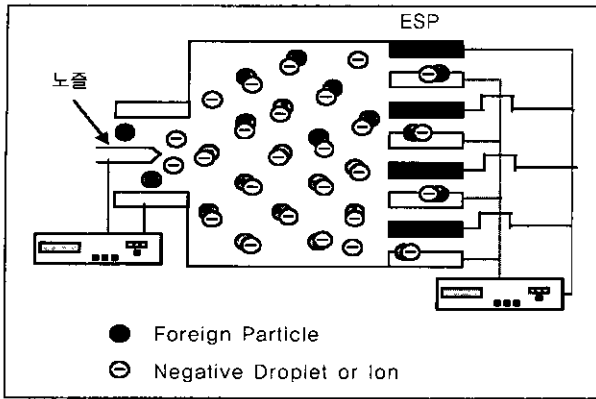


그림 8 전기수력학적분사법의 집진 원리

를 함께 사용함으로써 저농도 질소산화물의 경우 공기 유량이 10 LPM 정도에서도 93% 이상의 제거 효율을 나타내는 매우 좋은 결과를 보여주고 있다. 그러나 이 기술 역시 현재로는 몇 가지 한계점을 가지고 있으나, 지속적인 노력을 통한 성능 향상과 실공정에 사용될 수 있는 시스템 개발 등이 해결되면, 기존 필터의 사용과 함께 많은 시너지 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다(표 4 참조).

최근 당사의 연구팀은 전기수

력학적분사법은 정전기력에 의해 액체를 미세한 하전된 작은 방울(droplet) 또는 이온으로 분해하는 기술이다. 기본적인 원리는 액체가 공급된 노즐 끝과 집지 사이의 전기적 포텐셜 차이에 의해 물의 표면 장력과 정수 압력의 붕괴로 발생되며(Rayleigh break-up), 이러한 과정에 의해 발생한 작은 방울(droplet) 또는 이온들은 매우 높게 하전되어 있으며, 쿨롱 반발력에 의해 자기 분해(self-disperse)작용을 하고 이러한 droplet들은 동일한 극성을 가져

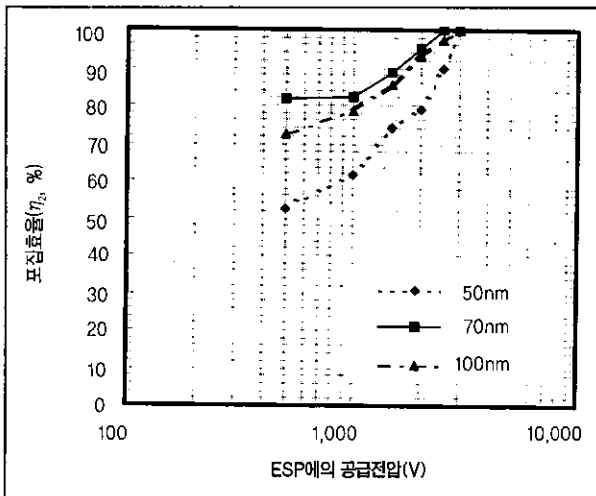


그림 9 포집 효율 그래프, U=2.0 m/s

력학적분사법 방식에 의한 신기술을 최근 미세입자와 고분자성의 제어에 위한 기술로 제안하고 있다.

전기수력학

적분사법은 정전기력에 의해 액체를 미세한 하전된 작은 방울(droplet) 또는 이온으로 분해하는 기술이다. 기본적인 원리는 액체가 공급된 노즐 끝과 집지 사이의 전기적 포텐셜 차이에 의해 물의 표면 장력과 정수 압력의 붕괴로 발생되며(Rayleigh break-up), 이러한 과정에 의해 발생한 작은 방울(droplet) 또는 이온들은 매우 높게 하전되어 있으며, 쿨롱 반발력에 의해 자기 분해(self-disperse)작용을 하고 이러한 droplet들은 동일한 극성을 가져 서로간의 응집이 발생하지 않는 특징을 가지고 있다. 전기수력학적분사법의 원리를 그림 7에 간단히 나타내었다.

이러한 전기수력학적분사법의 원리를 이용하

여 정전 집진 기술에 응용하였다. 그림 8은 집진원리를 나타낸 그림이다. 본 원리를 이용하여 실험한 결과 면풍속 2.0 m/s에서 50 nm의 입경에 대해 99.9% 이상의 집진 효율을 보여준다. 이에 대한 결과를 그림 9에 나타내었다.

최근 이 기술은 모듈 시스템 개발을 통한 적용이 계속되고 있으며, 차세대 클린룸 환경제어 즉 국소 제어 시스템으로 발전해 나아가갈 경우 각 부문별 제조 환경에 설치가 가능하여 차세대 클린룸 환경제어에 핵심기술로 기여할 것으로 생각된다.

맺음말

차세대 반도체 기술의 성공적 적용을 위해서는 주변환경의 인프라 구축이 절대적으로 필요하다. 그 중에서도 초미세 패터닝이 될 디바이스의 경우 생산 제조 환경에 대한 오염은 절대적으로 제어되어야 할 대상이다. 앞서 언급한 바와 같이 오염원의 발생 소스와 특성 파악이 우선 선행되어야 할 것이며, 이를 위한 기초 연구가 매우 중요하다. 또한 오염제어에 대한 기술개발과 적용 시험 또한 빠른 시간 내 이루어져 초정정 환경 유지를 위한 기술적용이 되지 않는다면, 반도체 선도국으로서의 우리 지위가 위협받을 수 있으므로 제조환경 인프라에 대한 중요성 인식을 강조하고자 한다.