

실리콘 웨이퍼 세정을 위한 오존의 거동에 관한 연구

이건호[†] · 김인정 · 배소익

[†]실트론(주) 기술연구소

Solubility Behavior of Ozone for Silicon Wafer Cleaning

Gun Ho Lee[†], In Jung Kim and So Ik Bae

[†]Research and Development Division, Siltron Co.,Ltd.

ABSTRACT

The behavior of ozone in NH_4OH was investigated to evaluate the solution as a cleaning chemical of the silicon wafer. The solubility of ozone in DI(Deionized) water increased as the oxygen flow-rate decreased and ozone generator power increased. Ozone in DI water showed solubility of 100 ppm or higher at room temperature. Ozone concentration was stabilized at the range of ± 2 ppm by controlling oxygen flow rate and ozone generator power. On the contrary, the solubility of ozone in NH_4OH was very low and strongly depended on the concentration of NH_4OH and pH. The redox potential of ozone was saturated within 10 minutes in DI water and decreased rapidly with the addition of NH_4OH . The behavior of ozone in NH_4OH is well explained by redox potential calculation.

Key Words: Ozone, NH_4OH , Wafer Cleaning, Ozone concentration, Redox potential, pH

1. 서 론

최근 반도체 웨이퍼 크기의 대구경화 및 패턴이 미세화 되어짐에 따라 단위 세정공정 수가 증가하고 다량의 화학액이 사용되고 있다. 이에 따른 각종 반도체 웨이퍼 세정액 개발 및 새로운 세정 방법이 소개되고 있다[1-5]. 오늘날까지 사용되고 있는 RCA 세정은 고온공정으로써 고농도의 강산 및 강염기의 화학약품을 사용하는 습식 세정이다[6]. 특히, SC-1 세정액은 50°C 이상의 높은 온도에서 과산화수소(H_2O_2) 및 암모니아수(NH_4OH)를 초순수(DIW)에 일정 비율로 희석하여 반도체 웨이퍼 세정에 사용한다. SC-1 세정은 과산화수소에 의한 웨이퍼 표면의 산화와 암모니아수에 의한 미세 식각이 동시에 반복적으로 이루어지므로 오염입자가 제거된다. 하지만 고온에서 과산화수소는 점진적으로 분해가 되어 그 세정 효과를 잃어버리기 때문에 세정액으로서의 수명이 단축된다. 또한 함께 사용하는 암모니아수 역시 고온에서 휘발되는 속도가 증가하여 웨

이퍼 표면의 오염입자를 제거할 수 있는 능력이 감소한다. 이로 인해 세정액 교환주기가 빨라지고 다량의 과산화수소와 암모니아수가 요구되므로 화학액의 비용 상승이 뒤따른다. 뿐만 아니라 다량의 화학액 사용으로 인한 폐수처리 비용이 증가하고, 결코 환경에도 친화적이지 못하다. 따라서 화학약품의 사용량을 줄이고 환경 친화적인 기술에 많은 연구가 진행되고 있는 상황이다[7-9].

오존을 이용한 반도체 웨이퍼 세정은 초순수에 오존을 용해시켜 유기물을 제거할 뿐만 아니라 Chemical 및 계면활성제의 혼합으로 자연 산화막, 파티클, 금속의 제거에 효과적이다[10-13]. 오존수와 암모니아 혼합액의 파티클 제거는 SC-1 용액과 같은 제거 메커니즘을 가지고 있고, 웨이퍼 표면의 Etch rate가 상당히 낮아 웨이퍼 표면의 거칠기에는 영향을 없다고 알려져 있다[14]. 본 연구에서는 SC-1에서의 과산화수소를 오존으로 대체하여 오염입자를 효과적으로 제거하기 위해 세정액내에서 오존의 용해도 거동에 관한 연구를 수행하였다.

[†]E-mail : thisisho@lgsiltron.co.kr

2. 이 론

오존은 대기 또는 수중에서 자기분해반응을 일으키며 그 속도는 온도, 오존농도, 압력 및 pH등에 의존한다. 수중에서의 오존과 대상물질과의 반응은 수중에 존재하는 용존 오존에 의한 반응경로와 오존이 자기 분해하여 발생하는 OH radical에 의한 반응경로의 두 가지가 있다. 전자는 직접반응, 후자는 간접반응이라고 부르기도 한다. OH radical의 생성은 여러 가지 radical이 관여하는 복잡한 연쇄반응을 경유하는 것으로 알려져 있다[15-17]. 오존분자에 의한 직접반응의 경우 유기물은 오존분자와 반응하여 일차중간생성물을 형성시키고, 이것들이 다시 오존과 느리게 반응하여 다른 산화생성물 또는 최종생성물로 전환되기 때문에 대부분의 경우 간단한 속도 반응식으로 표현될 수 있으며, 이 반응은 오존의 자기분해가 잘 일어나지 않는 산성영역에서 주로 일어난다. 간접반응의 경우는 오존의 자기분해에 의해 생성된 Radical이 중요한 산화제로서 작용하기 때문에 간접반응은 Radical의 존재유무에 크게 좌우되며 한계 pH이하에서는 pH가 증가할수록 반응속도가 증가하게 된다.

3. 실험방법

본 실험에 사용된 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 고순도의 산소(99.995%)와 질소를 오존 발생장치(SWO-80LS)에 공급하고 오존발생장치의 공급전류(Generator Power)와 공급되는 산소의 유량을 조절하여 오존을 발생시켰다[18]. 본 실험에서는 고 농도의 오존을 생성하기 위해 산소 공급유량을 4 LPM으로 고정하였으며, 오존발생장치의 공급전류만을 조절하여 오존 발생량을 변화시켰다. 오존발생장치에서 발생한

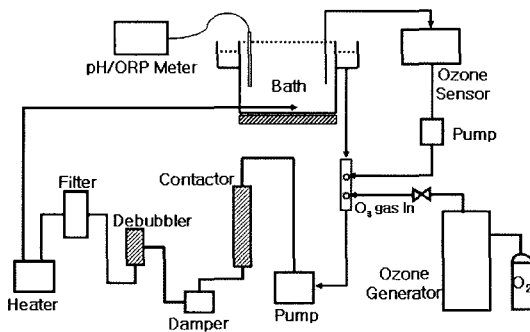


Fig. 1. Schematic diagram of cleaning bath used for the experiment.

오존가스는 펌프에 의해 순환되는 세정액에 주입되고, 접촉기(Contactor)에서 오존과 세정액과의 충분한 기-액 접촉을 시켜 오존을 세정액에 용해시켰다. 여기서 용해되지 않은 오존 가스와 배관내의 잔존 가스는 버블제거기(Debubbler)를 통해 모두 제거하였다.

용해된 오존의 농도를 측정하기 위해 오존농도계측기(Okitrotec, 0~100 ppm)를 사용하였다. 오존농도계측기는 UV 측정방식으로 0.1 ppm의 오차범위를 갖고, 측정은 순환하는 배관내의 어디에서든 가능하지만, 실험에서는 세정조 내의 오존 농도를 측정하여 오존의 용해도 거동을 알아보았다. 또한 암모니아수에서의 오존 용해도는 상당히 낮기 때문에 ORP Meter(YK-23RP)를 이용하여 오존의 농도를 간접적으로 알아보았다. 암모니아의 농도는 pH를 통하여 알 수 있었으며, 측정 장비는 pH Meter(SCHOTT, LF-12)를 사용하였다.

4. 실험결과

오존발생장치의 공급전류(Generator Power)와 공급되는 산소의 유량에 따른 오존발생량[wt%]을 측정하였다. Fig. 2에 발생하는 오존의 농도[wt%]는 공급되는 산소의 유량이 낮을수록, 오존발생장치의 공급전류가 높을수록 증가하였다. 이것은 공급되는 산소의 유량이 빠르면 오존발생장치내의 방전관에서 산소가 충분히 방전되지 않고 지나가기 때문에 발생하는 오존 농도[wt%]가 적어지는 것으로 생각된다.

초순수에서의 오존 용해도는 오존발생장치에서의 오존발생량[wt%]과 비례하여 증가하였다. 즉, 오존발생장치의 공급전류(Generator Power)가 높을수록 증가하였고, 공급되는 산소의 유량이 적을수록 증가하였다 (Fig. 3). 산소공급유량 4LPM 이내에서 공급전류(Generator Power)가 높을수록 증가하였다.

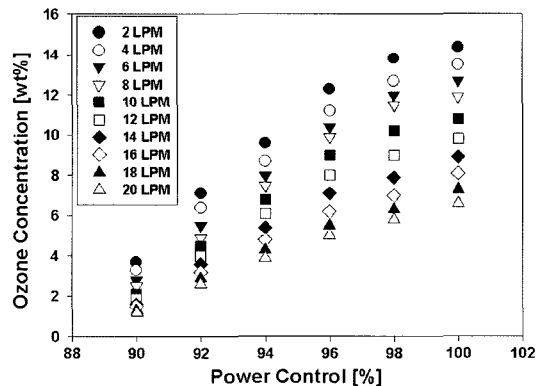


Fig. 2. Ozone concentration with generator power and oxygen flow-rate

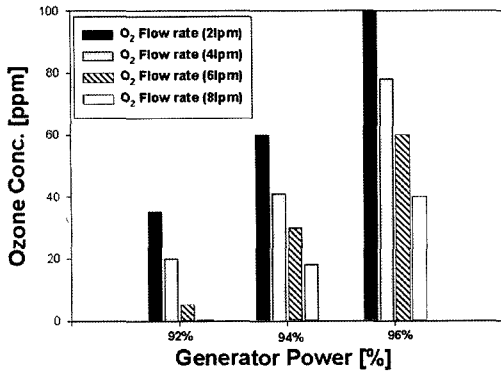


Fig. 3. Solubility of ozone in DI water.

erator Power)를 97% 이상 하였을 때에는 모두 초순수에 100ppm 이상 오존이 용해되었고, 이것은 계속기의 측정한계(Okitrotec, 0~100 ppm)를 초과하는 수치였다.

하지만 오존발생장치의 공급전류(Generator Power) 90% 이내에서는 공급되는 산소유량에 관계없이 초순수에 오존이 거의 용해되지 않았다. 또한 공급되는 산소유량을 10LPM 이상 하였을 때에도 오존의 용해도는 현저히 낮았다. 따라서 원하는 농도의 오존을 제조하기 위해 오존발생장치의 공급전류(Generator Power)와 공급되는 산소의 유량을 조절하는 것이 중요하다. Fig. 4는 상온에서 오존의 용해도를 시간의 함수로 측정하였다. 주입시킨 산소유량은 4LPM으로 고정하였고, 공급전류(Generator Power)를 조절하여 시간에 대해 오존의 용해도를 측정하였다. 시간이 지남에 따라 오존의 농도는 초기에는 급격히 증가하였지만 약 15분 후에는 오존이 초순수내에서 ±2 ppm이내로 평형을 이루었다. 이것은 초순수에 오존이 용해되는 속도와 오존이 반감되는 속도가 서로 평형을 이루기 때문이다.

초순수에서 오존의 용해도 거동과 달리 암모니아수에서의 오존 용해도는 상당히 낮았다. 저 농도의 오존을 간접적으로 측정하기 위해 ORP Meter를 사용하여 산화환원전위(Redox Potential)를 측정하였다. Fig. 5는 암모니아의 농도에 따른 산화환원전위 및 pH의 거동을 나타내었다. 초기조건은 상온에서 산소공급 유량을 4LPM, 오존발생장치의 공급전류(Generator Power)를 96%로 하여 오존을 초순수에 용해시켰다. 오존이 용해된 초순수의 산화환원전위(Redox Potential)는 초기에는 급격하게 증가하다가 10분 이후에는 평형을 이루었다. 이때 암모니아수를 첨가하면서 산화환원전위(Redox Potential)와 pH를 알아보았다. 산화환원전위(Redox Potential)는 암모니아를 첨가하는 양에 따라 급

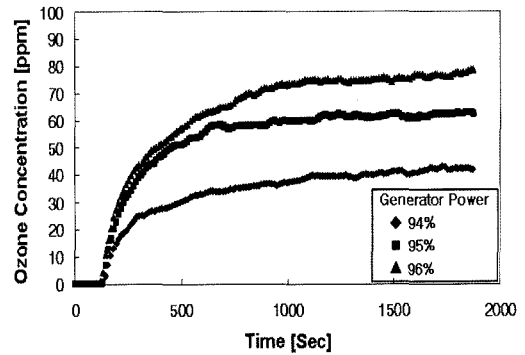


Fig. 4. Change of ozone solubility in DI water.

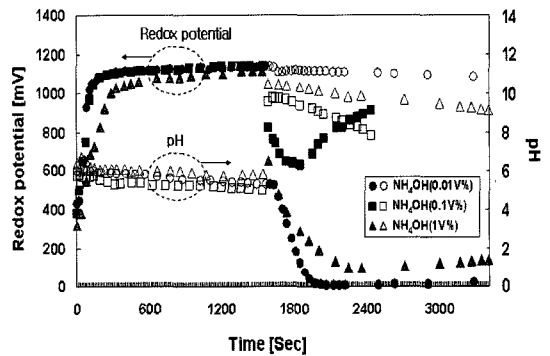
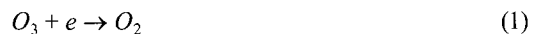


Fig. 5. Behavior of Redox-Potential and pH in NH₄OH solutions.

격히 감소하였고, 반대로 pH는 급격히 증가하였다. 암모니아수를 0.01vol% 첨가하였을 때 산화환원전위가 급격히 감소하였지만 지속적인 오존의 주입으로 산화환원전위는 다시 바로 증가하였다. 하지만, 1vol%의 암모니아수를 첨가한 오존수의 산화환원전위는 1시간이 지난 뒤에도 변화가 없었다.

초순수에 오존을 주입할 경우 화학 반응식과 산화환원전위(Redox Potential)는 다음 식으로 나타낼 수 있다. 이때 전위는 다른 용질이 없으므로 O₃과 O₂의 농도에 의존한다.



$$E_{O_2/O_3}^0 = 1.24V \text{ (중성 또는 알칼리성 조건)}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_3]}{[Red]} - \frac{RT}{nF} pH = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_3]}{[O_2]} - \frac{RT}{nF} pH \quad (2)$$

$$E = E_{O_2/O_3}^0 + 0.059 \log \frac{[O_3]}{[O_2]} - 0.059 pH \text{ at } 25^\circ C \quad (3)$$

$$ORP(V) = 1.24 + 0.059 \log \frac{[O_3]}{[O_2]} - 0.059pH \quad (4)$$

산화환원전위(Redox Potential)와 pH를 측정하여 암모니아수에서의 오존 농도를 식(5)를 이용하여 계산하였다. Fig. 6에 계산된 오존 값은 산화환원전위와 비슷한 거동을 보이고, 암모니아수에서 오존이 미량 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 오존과 암모니아수 주입의 최적화를 통해 이들을 반도체 웨이퍼 세정액으로 하는 혼합액의 조성을 일정시간 동안 유지할 수 있었다.

Fig. 7에 나타낸 것처럼 오존 주입에 따른 ORP경향은 초기 오존 소모영역(R1), ORP 급상승영역(R2), 동적 평형상태영역(R3)으로 구분되며, 암모니아수에 오존을 주입 시 ORP 곡선을 잘 활용한다면 오존 및 암모니아수 농도의 제어가 가능할 것으로 판단된다. ORP 급상승영역 시작점(Point1, 이하 P1)에서 오존이 용해되기 시작하여 급상승영역에서 피산화물인 암모니아와 반응이 일어나는 공존영역과, 동적평형 지점(Point2, 이하 P2)에서는 실제 오존만이 존재하는 영역

으로 구분된다.

오존과 암모니아수의 농도를 제어하는 지점은 결국 기올기가 급격하게 변하는 급상승영역이다. 이론적으로 이는 식에 나타낸 바와 같이 산화제와 피산화물(암모니아)을 반응시킬 때를 가정하여 보면, R1 영역은 오존이 직접반응을 하는 경우 주입된 오존이 암모니아수와 빠르게 반응하여 잔류한 오존이 없고, 그 후 계속적인 오존의 공급에 의해 ORP는 급상승하다가 피산화물의 용해로 $[H^+]$ 를 포함하는 동적 평형에 이르게 되는 것으로 볼 수 있다. 반응식과 기본 전위(E^0)는 다음 Table 1와 같다.

Table 1. Standard Redox Potential.

Reaction	$E^0(V)$
$O_3+2H^++2e \rightarrow O_2(g)+H_2O(Acidity)$	2.07
$O_3+H_2O+2e \rightarrow O_2+2OH^-(Basic, Neutral)$	1.24
$O_2+4H^++2e \rightarrow 2H_2O$	0.682
$O_2+2H^++2e \rightarrow H_2O_2$	0.401
$O_2+2H_2O_2+4e \rightarrow 3OH^-$	0.771

5. 결 론

본 연구는 오존을 반도체 웨이퍼 세정에 적용하기 위한 세정액내에서 오존의 용해도 거동에 대해 알아보았다. 초순수에서 오존의 용해도는 일반적으로 오존발생장치의 공급전류(Generator Power)가 높을수록 증가하였고, 또한 공급되는 산소의 유량이 적을수록 증가하였다. 산소공급유량과 오존발생장치의 공급전류(Generator Power)를 조절하여 ± 2 ppm 범위 내로 오존 농도를 일정하게 유지할 수 있었다. 산소공급유량을 4LPM으로 고정하고 공급전류(Generator Power)를 조절하여 시간에 대해 오존의 용해도를 측정된 결과, 초기에는 오존 농도가 급격히 증가하다가 약 15분 후에는 평형을 이루었다.

암모니아수에서 오존의 용해도는 오존과 암모니아수의 OH기와 반응에 의해 상당히 낮았다. 오존의 용해도는 pH에 상당히 의존하였고, 암모니아수의 농도가 증가할수록 오존의 용해도는 감소하였다. 초순수에서의 산화환원전위는 오존 주입 시 10분 이내에 포화되어 일정한 값을 나타내었고, 암모니아수를 첨가함에 따라 그 값이 감소하였다. 산화환원전위(Redox Potential)와 pH를 이용하여 오존의 농도를 간접적으로 계산해 본 결과 산화환원전위와 비슷한 거동을 보였고, 산화환원전위와 pH를 통하여 최적 오존과 암모니아 주입량을 제어할 수 있었다.

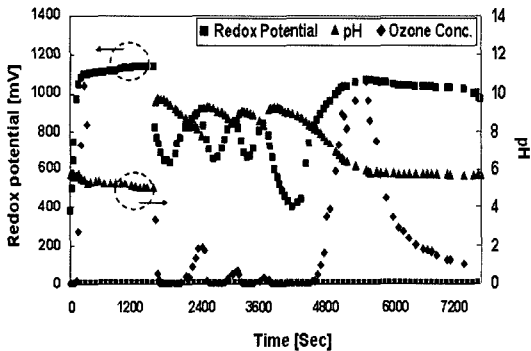


Fig. 6. Concentration calculation of ozone for Redox-Potential in NH_4OH solutions.

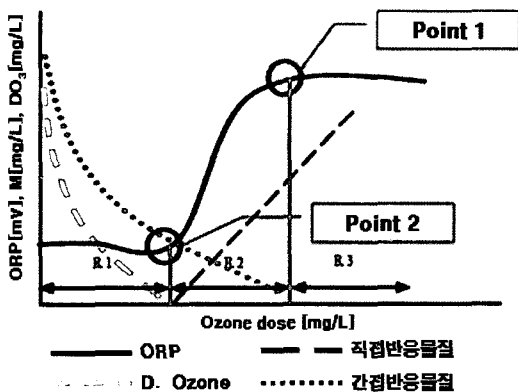


Fig. 7. Variation of ORP with Ozone does in solution

참고문헌

1. Ojima, S., Kubo, K., Kato, M., Toda, M. and Ohmi, T., "Megasonic excited ozonized water for the cleaning of silicon surfaces," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144 No. 4, pp. 1482-1487, 1997
2. Han, K.-H., Kim, S.-Y. and Yoo, K.-P., "Wafer cleaning by using Supercritical Carbon dioxide," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, Vol. 8 No. 2, pp. 4637-4640, 2002.
3. Han, G.-S., Kim, S.-Y. and Yoo, K.-P., "Process Development of Photoresist Removal from Commercial Silicon Wafers Using Supercritical Carbon Dioxide," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, Vol. 9 No. 2, pp. 1857-1860, 2003.
4. Lee, S. H., Park, J. G., Lee, J. M., Cho, S. H. and Cho, H. K., "Si wafer surface cleaning using laser-induced shock wave: a new dry cleaning methodology," *Surface and coatings Technology*, 169-170, pp. 178-180, 2003.
5. De Smedt, F., De Gendt, S., Heyns, M. M. and Vinckier, C., "The Application of Ozone in Semiconductor Cleaning Processes: The Solubility Issue," *Journal of the Electrochemical Society*, 148(9), pp. G487-493, 2001.
6. Kern, W., "Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and Applications," Noyes Publication, New Jersey, 1993.
7. Aoki, H., Yamasaki, S., Shiramizu, Y., Aoto, N., Imaoka, T., Futatsuki, T., Yamasita, Y. and Yamanaka, K., Extended abstract of the 1995 International Conference on Solid State Device and Materials, pp. 252, 1995.
8. Hattori, T., *Solid State Tech.*, 42, pp. 773, 1999
9. Morita, M., Ida, J., Ii, T. and Ohmi, T., *Proceeding of the IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference*, pp. 453, 1999.
10. Choi, B.-K. and Jeon, H.-T., "Removal of Cu Impurities on a Si Substrate by Using (H₂O₂+HF) and (UV/O₃+HF)," *J. of the Korean Phy. Soc.*, Vol. 33 No. 5, pp. 579-583, 1998.
11. Vankerckhoven, H., De Smedt, F., Van Herp, B., Claes, M., De Gendt, S., Heyns, M. M. and Vickier, C., "Determination of Photoresist Degradation Products in O₃/DI Processing," *Solid State Phenomena*, Vol. 76-77, pp. 207-210, 2001.
12. Lim, S.-W. and Christopher E. D. chidsey, "control of Ozonated Water cleaning Process for Photoresist Removal," *Solid State Phenomena*, Vol. 76-77, pp. 215-218, 2001.
13. Claes, M., De Gendt, S., Kenens, C., Conard, T., Bender, H., Storm, W., Bauer, T., Lagrange, S., Mertens, P. and Heyns, M. M., "A Control Deposition of Organic Contamination and the Removal with Ozone Based Cleanings," *Solid State Phenomena*, Vol. 76-77, pp. 223-226, 2001.
14. Eom, D.-H., Lim, G.-B., Park, J.-G. and Ahmed A. Busnaina, "Reaction of Ozone and H₂O₂ in NH₄OH Solutions and Their Reaction with Silicon Wafers," *The Japan Society of Applied Physics*, Vol. 43 No. 6A, pp. 3335-3339, 2004.
15. Hoinge, J. and Bader, H., "Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-11: Dissociating Organic Compounds," *Wat. Res.*, Vol. 17 No. 4, 1983
16. Bahnemann, D. and Edwin J. Hart, "Rate Constants of the Reaction of the Hydrated Electron and Hydroxyl Radical with Ozone in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem.*, 86, 1982.
17. Staehelin, J. and Hoigne, J., "Decomposition of Ozone in the Presence of Organic solutes Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactors," *Environ. Sci. Technol.*, 19(12), 1985.
18. Son, Y.-S., Ham, S.-Y., Moon, S.-H., "A Study on the Characteristics of the High Concentration Ozone Generator for the Semiconductor Wafer cleaning with the Ozone Dissolved De-ionized Water," *電氣學會論文誌*, 52C, 12, 2003.