

오존과 초음파를 이용한 실리콘 웨이퍼의 Post Sliced Cleaning

최은석[†] · 배소의
(주) 실트론 기술연구소

Post Sliced Cleaning of Silicon Wafers using Ozone and Ultrasound

Eun-Suck Choi[†] and So-Ik Bae

Leading Project Team, R & D Center, Siltron Inc., 283, Imsoo-Dong, Gumi, Gyung-Buk, 730-724, Korea

(2005년 11월 14일 접수, 2006년 1월 13일 최종수정본 접수)

Abstract The effect of ozone and/or ultrasound treatments on the efficiency of slurry removal in post sliced cleaning (PSC) of silicon ingot was studied. Efficiency of slurry removal was evaluated as functions of time, temperature and surfactant with DOE (Design of Experiment) method. Residual slurries were observed on the wafer surface in case of cleaning by ozone or ultrasound separately. However, a clean wafer surface was appeared when cleaned with ozone and ultrasound simultaneously. It has found that cleaning time was the main effect among temperature, time and surfactant. Elevated temperature, addition of surfactant and high ozone concentration helped to accelerate efficient removal of slurry. The improvement of removal efficiency seems to be related to the formation of more active OH radicals. The highly cleaned surface was achieved at 10 wt% ozone, 1 min and 10 vol% surfactant with ultrasound. Application of ozone and ultrasound might be a useful method for PSC process in wafer cleaning.

Key words PSC, ozone, ultrasound, time, pH.

1. 서 론

반도체 공정에 사용되는 실리콘 웨이퍼 제조 공정은 원재료인 다결정 실리콘으로부터 성장한 단결정 잉곳(ingot)을 출발로 하여, 이를 가공 최종 단계인 폴리싱(polished silicon wafer)에 이르기 까지 수많은 과정을 통해 제조된다. 실리콘 웨이퍼의 제조 공정은 일련의 가공 과정 [잉곳성장 → 슬라이싱(slicing) → 세정 → 래핑(lapping) → 세정 → 에칭(etching) → 세정 → 폴리싱(polishing) → 세정]을 거친 후 최종 제품이 만들어진다. 각 공정 후에는 반드시 세정 과정을 수행하게 되는데, 공정의 최종 단계인 폴리싱 후 세정(이하 후세정)에서의 목표는 웨이퍼 표면에 잔존하는 파티클(particle), 유기물, 그리고 금속 이온과 같은 불질을 제거 하는 것을 목표로 한다. 이와 관련하여 RCA 세정¹⁾, 오존 세정^{2,3)} 등 비교적 많은 세정 방법들이 연구되어 왔고, 현재도 사용되고 있다. 반면 폴리싱 전 단계의 세정(이하 전세정) 방법에 관한 연구는 후세정에 비해서 많은 연구가 진행되고 있지 못하다. 전세정의 세정 목표는 공정 중에 사용되는 공정 부산물인 파티클과 유기물을 제거하는 것을 주된 목표로 한다.

실리콘 웨이퍼를 제조하기 위한 일련의 과정 중 하나인 슬라이싱 공정에 사용되는 슬러리의(slurry) 구성은 오일(oil)로 구성되어 있는 유제(유기물)와 SiC 입자(파티클) 등으로 이루어진다. 통상 슬라이싱 후 세정 공정(post sliced cleaning, 이하 PSC)에서는 슬라이싱에 사용된 유제와 입자 혼합액을 제거하기 위해 다량의 강력한 케미컬 세면활성제와 초음파를 사용하며, 60°C 이상의 높은 온도와 긴 세정 시간 및 초음파의 적용을 필요로 한다.

일반적으로 오존은 유기물과 같은 불질을 제거하는데 있어 그 효과가 매우 큰 것으로 알려져 있다. 반도체 공정에서의 포토레지스트(photoresist)를 제거하기 위한 공정^{6,7)}에서 많이 응용되고 있고, 환경적인 측면에서는 폐수 처리에 오존의 적용^{8,9)}에 대해서 활발히 연구되고 있다. 오존과 더불어 초음파의 사용은 음파에 의해 고온의 열과 화학 반응 등을 통하여 유기물 등을 빠르게 분해하는데 도움을 준다고 알려져 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 따라서 PSC 공정에 오존과 초음파를 적용하면 유제와 입자 혼합액인 슬러리가 효과적으로 제거되며 동시에 오존에 의한 환경 친화적인 공정으로 될 것으로 예상된다.

본 연구에서는 오존과 초음파를 PSC 공정에 적용하여 슬라이싱 과정을 통해 웨이퍼 표면에 형성된 슬러리의 세정 효과를 세정 시간, 세정 온도, 세면활성제에 관한

[†]E-Mail : eschoi@siltron.co.kr

인자들의 효과와, 공정에 적용 가능한 지에 대해 살펴 보았다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 실험에 이용된 세정 장치의 모식도이다. 세정 장치는 오존 생성을 위한 오존 발생기(SW-100, 세왕 C.E.Tech), 오존 가스와 물과 접촉하여 오존수를 형성시키는 접촉기, 그리고 오존수를 순환시킬 수 있는 순환펌프로 크게 구성되어 있다. 세정이 이루어지는 배스(bath)는 오존을 이용한 세정에서 기계적 에너지를 추가로 공급하여, 세정 효과를 증대시킬 목적으로 약 38 kHz의 초음파 발전장치를 부착하였다. 슬러리[유제(PS series, Palace Chemical. CO., Ltd)+연마제(SiC)]를 붓소로 도핑된 p-type (100) 실리콘 웨이퍼 전체에 도포한 후 세정장치에 시편을 장입하였다.

오존 발생기에서 분당 3 liter의 산소를 방전시켜 오존 가스가 형성되도록 하였으며, 발생된 오존의 양은 5 wt%와 10 wt%로 고정하고 초순수에 주입하여 세정 시간, 세정 온도 그리고 계면활성제의 영향에 대한 세정 효과를 각각 비교하였다. 상세한 실험 조건은 Table 1에 정리하였다. 실리콘 웨이퍼의 표면에 잔류 슬러리(유제+연마제)가 남아있는지의 여부를 육안 검사로서, 표면에 잔존물이 남아있는 경우 불완전한 세정, 잔존물이 없

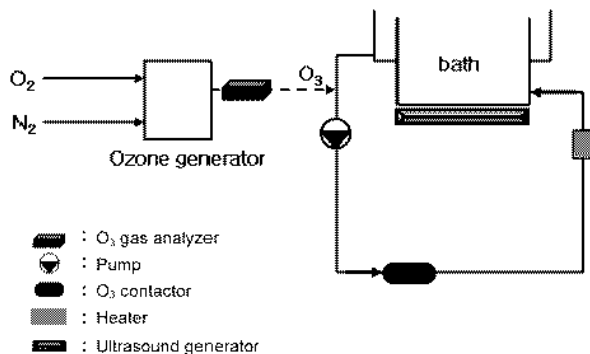


Fig. 1. Schematic diagram of post sliced cleaning system using ozone and ultrasound.

Table 1. Experimental conditions of post sliced cleaning using ozone and ultrasound.

Parameters	Conditions
Oxygen flow rate	3 SLPM
Ozone concentration	5, 10 wt%
Temperature	20, 40
Sound frequency	0, 38 kHz
Surfactant	0, 10 vol%
Sample	sliced wafer[p-type, (100)]

는 경우를 완전한 세정으로 판단하였다. 실험은 minitab (Release 13, Minitab Inc.) 프로그램을 이용하여 오존 농도 5 wt%와 10 wt%에 대해 각각 3인자 (세정시간, 세정 온도, 계면활성제) 2수준(저, 고)의 실험 계획(DOE: Design of Experiment) 세팅 진행하였다. Table 2는 오존 농도 5 wt% 및 10 wt%를 초순수에 주입하여 세정 시간, 세정 온도, 계면활성제에 관한 실험 계획과 그에 따른 실험 결과이다. Table 2에서 -1은 불완전한 세정, +1은 완전한 세정을 의미한다. 실험 계획에 의거한 결과를 바탕으로 보강 실험을 통하여 실험 계획 값이 맞는지에 대한 검증 실험 절차를 수행하여 오존의 PSC 효과에 관하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오존과 초음파의 세정효과

Fig. 2는 초음파만을 사용한 세정, 오존만을 이용한 세정, 초음파와 오존을 동시에 사용한 PSC 세정후의 웨이퍼 사진이다. Fig. 2(a)와 같이 오존을 사용하지 않고 초음파만으로 10분 세정을 한 경우, 일부 세정은 되었지만 슬러리가 웨이퍼의 표면에 응집되어 있는 현상이 발생하였으며, 초음파를 사용하지 않고 오존만을 이용한 Fig. 2(b) 경우는 전체적으로 슬러리가 응집되어 있는 현상은 보이지 않고 부분적으로 세정이 되나 전반적으로 세정이 잘 이루어지지 않은 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)와 동일한 조건에서 동시에 초음파를 사용한 Fig. 2(c)는 완전한 세정이 이루어짐을 확인할 수 있었다. 따라서 오존과 초음파를 동시에 사용하는 것이 세정 시간을 단축하고 세정력을 증가시키는 데 효과적임을 알 수 있다.

오존에 의한 유기물의 제거는 식 (1)과 같이 직접적인 반응에 의해 유기물을 분해시키고 세정이 이루어지거나 Fig. 3과 같이 오존에 의해 발생한 OH 라디칼 OH·에 의해 간접적인 경로를 통해 분해 세정되기도 한다.¹³⁾ PSC 공정에 사용된 슬러리의 주 구성물인 유제의 경우 그 성분은 대부분 유기물로서 구성되어 있기 때문에 오존에 의해 분해가 촉진되며, 슬러리 유제의 제거 과정에서 혼합된 일부의 연마제가 함께 제거되는 것으로 추정된다.

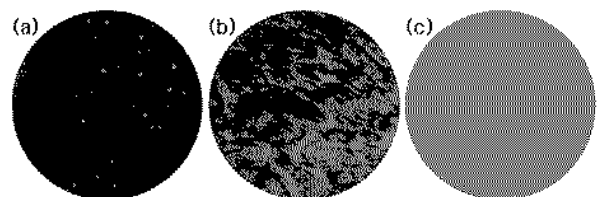


Fig. 2. Photographs of wafers cleaned at 20°C with various conditions; (a) ultrasound, (b) 10 wt% ozone and (c) 10 wt% ozone + ultrasound.

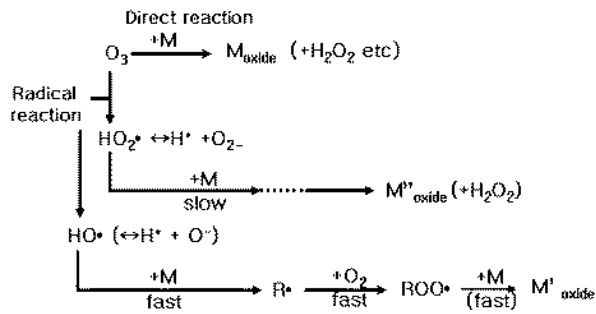
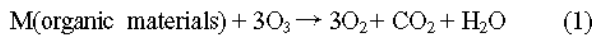
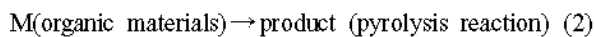


Fig. 3. Organic removal mechanism by ozone in water.¹³⁾ (M : organic materials)



한편 유기물은 초음파 작용에 의한 열분해와 음파의 전달, 그리고 초음파에 의해 발생하는 OH 라디칼에 의한 분해작용으로도 제거될 수 있다. 초음파는 수중에서 음파 전달에 의한 압력 변화가 생기고 이때 미세 버블(bubble)을 발생시키는데, 이러한 압력 변화로 인해 버블의 내부 온도는 5000 K에 까지 이르는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 초음파에 의한 화학 반응은 미세 버블의 생성 및 소멸에 의해 이루어 지는데, 버블 내부의 고온 고압 반응, 버블의 액체-기체의 경계영역, 그리고 버블 외부의 물에서의 반응 등으로 나눌 수 있다. 버블 내부에서는 식(2)과 같은 열 분해에 의한 유기물 분해, 그리고 버블의 액체-기체의 경계 영역에서는 식(3)와 같이 OH 라디칼에 의해 유기물을 분해시키는 작용을 한다.¹⁰⁾



초음파에서 발생하여 전달되는 음파는 기계적 에너지에 의해 슬러리 속에 함유되어 있는 연마 입자를 비교적 쉽게 제거할 수 있다. 반면 오존의 경우에는 초음파의 경우에는 달리 OH 라디칼에 의해서만 슬러리(유제+연마입자)가 제거되기 때문에 유기물인 유제의 제거에는 높은 효과를 보이지만 연마 입자의 제거에는 다소 어려움이 있다. 오존을 사용시 초음파를 적용하면 초음파는 오존의 분해를 촉진시키는 역할을 하고 이에 따라 유기물을 분해할 수 있는 추가적인 OH 라디칼의 생성이 활성화되어 빠른 시간 내에 유기물을 제거할 수 있고, 초음파의 파티클 제거 능력이 더해져서 Fig. 2(a), (b)와는 달리 Fig. 2(c)에서와 같이 완전한 세정을 할 수가 있다.

3.2 시간, 온도 및 계면활성제의 세정효과

발생 오존의 농도를 각각 5와 10 wt%를 초순수에 주

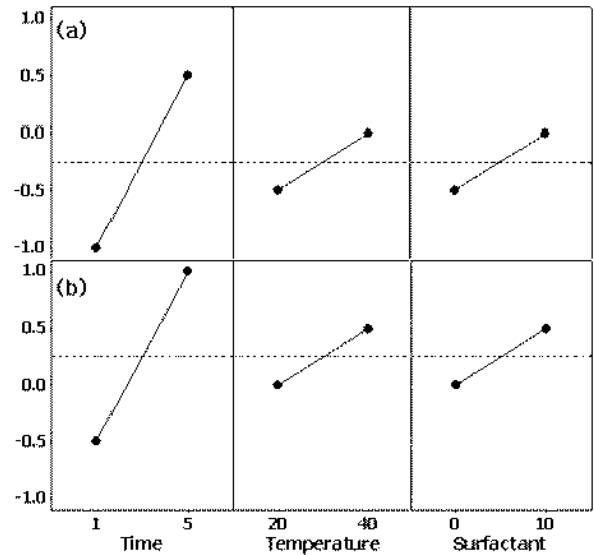


Fig. 4. Main effects plot for post sliced cleaning with ozone concentrations as functions of time(min), temperature(°C) and surfactant(vol %); (a) 5 and (b) 10 wt% ozone.

입하여 시간, 온도, 계면활성제 세정인자에 관한 세정 효율의 주 효과 (main effect) 그래프를 Fig. 4에 나타내었다. 인자 중에서 세정력에 가장 큰 영향을 주는 인자는 각 인자의 두 조건(높고 낮음)에 대해서 중심선(점선)으로부터 얼마나 멀리 떨어져 있는가로 판단한다. 이를 바탕으로 Y축의 세정력에 제일 큰 영향을 주는 인자가 시간임을 확인할 수 있고, 온도와 계면활성제는 그 효과는 있으나 시간에 대한 효과에 비하면 낮은 경향을 보이고 있다. 주 효과 그래프를 통해 세정 시간을 늘려 주는 것이 완전한 세정을 위한 방법이 될 수 있지만, 짧은 시간 내에 완전한 세정을 확보하기 위해서는 오존 농도, 온도, 계면활성제 등의 인자들을 적절히 조합하는 것이 필요하다.

초음파와 함께 5와 10 wt%의 오존을 초순수에 주입하여 인자들에 따른 세정력(Table 2 참조)을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 5 wt%의 오존을, Fig. 5(b)는 10 wt%의 오존을 초순수에 주입하여 얻은 결과이다. 시간에 따른 세정력을 살펴보면 오존 농도가 5 혹은 10 wt%의 경우에도 1분의 세정 시간은 충분한 세정이 이루어 지기에는 충분하지 못한 시간이고, 5분의 시간은 되어야 완전한 세정이 이루어짐을 확인할 수 있다. 온도에 관해서 오존 농도가 낮은 Fig. 5(a)를 보면 계면활성제를 첨가하지 않은 경우 5분 동안 세정한 후 20°C에서의 세정은 충분한 세정이 되지 않았지만, 40°C에서의 세정은 충분한 세정이 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 온도 증가에 따라 오존은 빠른 속도로 분해되는 성질을 가지고 있는데, 초순수 속에 용존된 오존

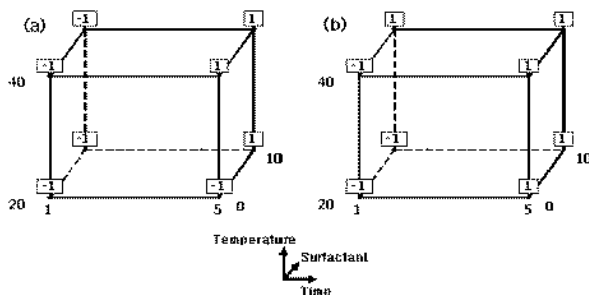
Table 2. Experimental design and results using ozone with three factors for post sliced cleaning

Ozone concentration (wt%)	Time (min)	Temperature (°C)	Surfactant (vol%)	Results*
5	1	20	0	-1
	1	40	0	-1
	1	20	10	-1
	1	40	10	-1
	5	20	0	-1
	5	40	0	+1
	5	20	10	+1
	5	40	10	+1
10	1	20	0	-1
	1	40	0	-1
	1	20	10	-1
	1	40	10	+1
	5	20	0	+1
	5	40	0	+1
	5	20	10	+1
	5	40	10	+1

* -1: incomplete clean, +1: complete clean

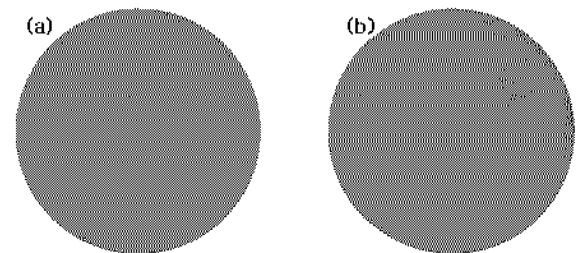
또한 온도가 상승함에 따라 분해되는 속도도 증가한다.¹³⁾ 이렇게 분해된 오존은 그 양이 많을수록 다량의 라디칼을 발생을 하고 결국 세정력을 증가시킬 수 있다. 반면 Fig. 5(b)처럼 20°C의 온도에서도 초순수에 용존되는 오존의 양이 많을 경우 세정에 충분한 라디칼을 생성시킬 수 있고 이로 인해 완전한 세정을 이룰 수가 있다.

PSC에 사용된 계면활성제는 주 구성 물질이 KOH로 높은 pH 값(>12)을 갖는다. 오존 분해 메커니즘에 의하면 오존은 높은 pH 상태에서 아래의 식 (4), (5)와 같은 과정을 거쳐 많은 OH 라디칼을 생성하게 된다.^{13,14)} 또한 KOH에 의한 추가적인 OH 라디칼을 제공함으로써 세정 효율을 증가시킬 수 있다.

**Fig. 5.** Cube plot for post sliced cleaning with ozone concentrations as functions of time, temperature and surfactant ; +1: complete clean, -1 incomplete clean.

이와 같은 현상은 Fig. 5에서도 확인할 수 있다. 5 wt%의 오존 농도의 경우 20°C의 온도에서 5분 동안 세정을 하였을 경우 충분한 세정이 이루어지지 않았지만, 계면활성제를 10 vol%를 첨가한 경우 완전한 세정이 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 10 wt%의 오존을 이용하였을 경우, 심지어 40°C의 온도와 1분 동안 세정에도 계면활성제를 첨가한 경우 완전한 세정이 이루어질 때 계면활성제 첨가는 슬러리의 세정에 효과가 있음을 알 수 있다.

실험 계획법에 의한 결과를 바탕으로 세정력에 대한 검증 실험을 실시한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6 (a)는 계면활성제 없이 초음파와 오존 농도 5 wt%, 8분의 세정 시간 동안 20°C에서 실험한 결과이고, Fig. 6(b)는 계면활성제 없이 초음파와 오존 농도 10 wt%, 6

**Fig. 6.** Photographs of wafers cleaned at 20°C with various conditions; (a) ultrasound + 5 wt% ozone + 8 min. and (b) ultrasound + 10 wt% ozone + 6 min.

분의 세정 시간 동안 20°C에서 실험한 결과이다. 모든 웨이퍼는 완전한 세정이 이루어진 것을 확인할 수 있고, 실험 계획법에 의한 최저 조건 이상에서는 완전한 세정이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

오존과 초음파를 사용한 세정을 반도체 웨이퍼 제조 공정 중 PSC (post sliced cleaning) 공정에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

초음파 혹은 오존만을 이용한 PSC 세정은 단독으로 사용시에 슬러리를 분해하여 세정할 수 있는 충분한 라디칼을 형성할 수 없어 슬러리가 뭉치거나 일부만 분해되어 완전한 세정이 이루어지지 않는다.

초음파와 오존을 동시에 사용한 경우에는 충분한 라디칼의 형성과 슬러리의 분해로 충분한 세정을 이룰 수 있다.

초음파와 오존을 동시에 사용한 세정에서 시간이 완전한 세정력을 확보하는데 있어서의 주 인자로서 작용을 하며, 오존 농도, 온도 증가 및 계면활성제의 첨가는 세정에 필요한 OH 라디칼의 형성을 촉진시켜 세정력이 증가되는 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. W. Kern, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning

Technology, p.3, Noyes Publications, New Jersey (1993).
 2. T. Ohmi, T. Isagawa, M. Kogure and T. Imaoka, J. Electrochem. Soc., **140**(3), 804 (1993).
 3. F. De Smedt, S. De Gendt, M. M. Heyns and C. Vinckier, J. Electrochem. Soc., **148**(9), G487 (2001).
 4. S. Ojima, K. Kubo, M. Kato, M. Toda and T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., **144**(4), 1482 (1997).
 5. M. Alessandri, E. Bellandi, F. Pipia, F. Cazzaniga, K. Wolke and M. Schenkl, Solid State Phenomena, **65-66**, 27 (1999).
 6. S. Noda, M. Miyamoto, H. Horibe, I. Oya, M. Kuzumoto and T. Kataoka, J. Electrochem. Soc., **150**(9), G537 (2003).
 7. S. Noda, K. Kawase, H. Horibe, M. Kuzumoto and T. Kataoka, J. Electrochem. Soc., **152**(1), G73 (2005).
 8. M. S. Park and M. K. Yang, Korean J. Sanitation, **17**(2), 1 (2002).
 9. M. Huh, J. S. Lim and B. G. Kim, J. Korean Environ. Sci. Soc., **7**(4), 493 (1998).
 10. J. W. Kang, H. C. Choi, S. W. Jung and S. I. Choie, J. Kor. Soc. Environ. Eng., **15**(3), 537 (1993).
 11. S. N. Nam, C. I. Koh and J. W. Kang, J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc., **17**(6), 705 (2000).
 12. J. W. Kang, K. H. Lee and C. I. Koh, J. Kor. Soc. Environ. Eng., **19**(11), 1389 (1997).
 13. J. W. Kang, J. Environ. Hi-tech., **1**, 5 (1994).
 14. DICER, DICER TechInfo, Part II, **3**(8), 398 (2004).
 15. Y. J. Huh and C. J. Lee, Korea Patent, Pub. No. 10-1999-000441.