

세정액에 따른 실리콘 웨이퍼의 Cu 및 Fe 불순물 제거

김인정[†] · 배소의

(주)실트론 기술연구소, Leading Project Team

Removal of Cu and Fe Impurities on Silicon Wafers from Cleaning Solutions

In-Jung Kim[†] and So-Ik Bae

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

(2005년 11월 21일 받음, 2006년 1월 16일 최종수정본 받음)

Abstract The removal efficiency of Cu and Fe contaminants on the silicon wafer surface was examined to investigate the effect of cleaning solutions on the behavior of metallic impurities. Silicon wafers were intentionally contaminated with Cu and Fe solutions by spin coating and cleaned in different types of cleaning solutions based on $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (SC1), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (SC2), and/or $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (m-SC2) mixtures. The concentration of metallic contaminants on the silicon wafer surface before and after cleaning was analyzed by vapor phase decomposition/inductively coupled plasma-mass spectrometry (VPD/ICP-MS). Cu ions were effectively removed both in alkali (SC1) and in acid (SC2) based solutions. When H_2O_2 was not added to SC2 solution like m-SC2, the removal efficiency of Cu impurities was decreased drastically. The efficiency of Cu ions in SC1 was not changed by increasing cleaning temperature. Fe ions were soluble only in acid solution like SC2 or m-SC2 solution. The removal efficiencies of Fe ions in acid solutions were enhanced by increasing cleaning temperature. It is found that the behavior of metallic contaminants as Cu and Fe from silicon surfaces in cleaning solutions could be explained in terms of Pourbaix diagram.

Key words cleaning solution, metal, contamination, silicon wafer, Pourbaix diagram.

1. 서 론

반도체 소자의 고집적화 및 실리콘 웨이퍼의 대구경화에 따라 실리콘 기판의 세정 기술의 중요성은 점점 증가하고 있다.¹⁻⁴⁾ 또한 반도체 공정 중 세정 기술은 반도체 소자의 생산 수율 및 신뢰성에 크게 영향을 주는 요인이라는 관점에서 세정 기술의 요구 조건은 더욱 엄격해지고 있다. 이를 해결하기 위해 환경 친화적이고 경제적인 신세정 공정 연구, 새로운 개념의 상미 개발 및 고성능의 대체 세정 용액에 대한 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다.⁵⁻⁷⁾

일반적으로 실리콘 기판은 공기 중이나 공정 중에서 파티클, 유기물 또는 금속불순물 등에 의해 오염된다. 소자의 미세화와 함께 금속 오염에 따른 제한이 강화되어 극 미세 소자에서는 $1\text{E}09 \text{ atoms}/\text{cm}^2$ 이하의 레벨이 요구되고 있는 실정이다. 실리콘 기판 표면 위에 오염된 금속불순물 중 확산계수가 큰 Cu나 Fe는 실리콘 내부로 쉽게 확산되어 실리콘 band gap 내에 trap을 형성하여 MCLT

(minority carrier lifetime)을 감소시키고 산화막 절연전압(oxide breakdown voltage)을 감소시킨다.^{8,9)} 고신뢰성 소자를 제조하기 위해서는 소자의 동작성능을 저하시키는 Cu, Ni, Fe 등의 금속불순물은 최대한 억제되어야 하며,¹⁰⁻¹²⁾ 이에 상응하는 각종 고정정의 세정 공정이 필요하게 된다.

반도체 공정에서 널리 사용하는 세정은 크게 암모니아인 염기성을 주로 사용하는 SC1 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)과 염산인 산성 용액을 사용하는 SC2($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) 세정 방법으로 나눌 수 있다. 파티클 제거에 SC1 용액은 효과적이며, 금속불순물을 제거하기 위해서는 SC2 용액이 사용되고 있으나, 실리콘보다 전기음성도가 큰 Cu와 같은 금속불순물들은 습식 세정에 의해서 효과적으로 제거되지 않는다고 알려져 있다.¹³⁾ 세정 용액의 혼합비 변경, 조성 변경, 온도변화 등이 시도되고 있으나, 아직 일관된 결과는 보고되고 있지 않다.^{14,15)}

본 연구는 세정 방법 및 세정 온도에 따른 Cu와 Fe의 제거 효율 평가를 통해서 세정액에서의 Cu와 Fe 금속불순물의 거동을 파악하여 실리콘 웨이퍼에서 Cu와 Fe 금속불순물을 효과적으로 제거하기 위해 수행하였다.

[†]E-Mail : bcoffee@siltron.co.kr

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 실리콘 웨이퍼는 CZ법으로 생산된 직경 200 mm, 비저항이 8.5~11.5 Ω-cm, p-type, (100) 결정방향을 가지는 재료를 사용하였다. Cu, Fe 표준 용액을 사용하여 spin coating 방식¹⁶⁾으로 Cu, Fe 불순물을 1.0E11atoms/cm² 및 1.0E12atoms/cm²의 농도로 각각 실리콘 웨이퍼 표면을 오염시켰다.

인위적으로 Cu와 Fe를 오염시킨 실리콘 웨이퍼를 case 1, case 2, case 3, case 4의 4가지 방법으로 각각 세정한 후 세정력을 비교 하였다. 실험방법 및 조건을 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

Case 1은 SC1 용액 세정으로 NH₄OH와 H₂O₂와 H₂O를 1:2:50으로 혼합하여 50°C에서 300초 동안 세정하였고, case 2의 m-SC2 용액 세정은 HCl과 H₂O를 1:50으로 혼합하여 30°C에서 300초 동안 세정하였다. case 3의 SC2 세정 용액은 HCl/H₂O₂/H₂O를 1:2:50으로 혼합하여 30°C의 세정온도에서 300초 동안 세정하는 방법으로 실험하였다. 일부 세정액을 대상으로 온도에 따른 금속제거 효과를 알아보기 위해서 25°C, 50°C, 70°C에서 세정을 실시하였다. 세정 후 300초 동안 초순수 세정을 실시하였고 Hot DI water를 이용하여 건조하였다. 각각의 세정용액에 따른 Cu와 Fe의 금속불순물의 제거량은 Perkin Elmer사의 vapor phase decomposition/inductively

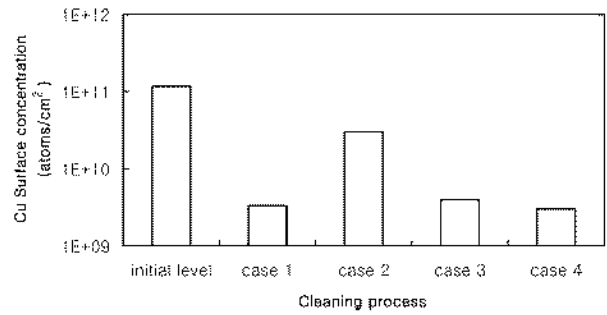


Fig. 1. Surface Cu concentrations after cleaning metal contaminated wafers by various cleaning solutions (initial Cu level before cleaning was 1.0E11 atoms/cm²).

coupled plasma-mass spectrometry (VPD/ICP-MS)를 사용하여 측정하였다. 세정 전, 후의 세정 효율 평가는 식 (1)을 사용하였다.

$$E = (N_a - N_c) / (N_a - N_0) \times 100 \quad [\%] \quad (1)$$

E : Cleaning efficiency

N_a : Total number of metal deposited

N_c : Initial number of metal

N₀ : Number of metal after cleaning

3. 결과 및 고찰

3.1. Cu 오염 및 세정

Fig. 1은 초기 Cu 농도 1.0E11 atoms/cm²로 오염시킨 실리콘 웨이퍼의 세정 방법에 따른 Cu 농도의 변화를 나타낸 것이다. 환산된 제거효율은 Table 3에 표시하였다. SC1 세정만으로도(case 1) 97%의 세정 효율을 보이나, m-SC2 단독 세정으로는(case 2) 제거 효과가 74%로 매

Table 1. Cleaning sequences for investigating removal efficiency of metallic contaminants

case	Cleaning process
1	rinse SC1 rinse dry
2	rinse m-SC2 rinse dry
3	rinse SC2 rinse dry
4	rinse SC1 rinse m-SC2 rinse dry

Table 2. Compositions and conditions of the cleaning solutions used in this experiment

Solution	Composition	Temperature (°C)	Time (sec)
SC1	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:2:50	50	300
m-SC2	HCl:H ₂ O = 1:50	30	300
SC2	HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O = 1:2:50	30	300

Table 3. Summarized results of residual Cu ions after intentional Cu contaminations followed by cleaning with four different solutions

Cu ions contaminated (atoms/cm ²)	Cleaning methods	Residual metal ions (atoms/cm ²)	Cleaning efficiency (%)
1.18E11	case 1 : SC1	3.34E09	97.4
	case 2 : m-SC2	3.03E10	74.3
	case 3 : SC2	4.00E09	96.9
	case 4 : SC1+m-SC2	3.03E09	97.2

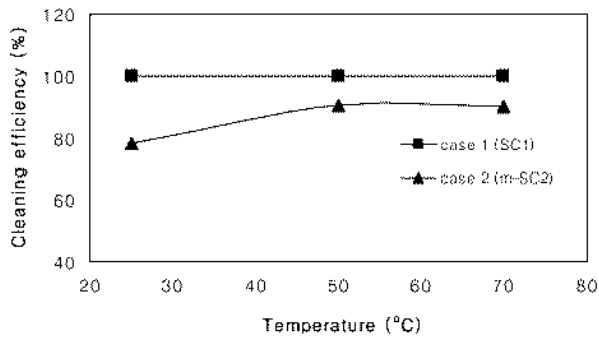


Fig. 2. Effect of temperature on cleaning efficiency of Cu contaminants in SC1 and m-SC2 cleaning solutions.

우 감소하였다. SC1과 m-SC2 세정을 동시에 행해도 세정 효율에 영향을 주지 못했다. 한편 m-SC2 세정 용액에 과산화수소를 첨가하여 세정을 실시한 SC2의 (case 3) 제거 효율은 약 97%로 SC1 세정수준으로 증가하였다. 따라서 Cu의 금속불순물 제거능력은 SC1 세정방법이 우수하며, SC2와 같은 산성 용액에서는 과산화수소가 있어야 Cu가 효과적으로 제거됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 세정 온도 변화에 따른 Cu 제거 효율을 표시한 그래프이다. SC1 세정액의 경우 온도를 변화시켜도 효율에는 변화가 없었다. 25°C의 m-SC2 세정용액에서는 Cu의 제거 효율이 낮으나, 온도가 증가하면 Cu의 세정효율이 증가되어 70°C에서는 약 90% 제거효율을 나타내었다. SC1의 경우 이미 25°C에서도 충분한 Cu 제거효율에 도달하였으므로 70°C까지의 온도변화에 둔감하나, m-SC2에서는 세정 온도가 증가하면 화학 물질들의 반응 속도 증가 및 오염물질 용해도 증가로 인해 세정액이 활성화되었기 때문으로 추정된다.

Cu의 금속불순물 제거능력이 SC1 세정에서 탁월한 이유는, Fig. 3에 나타낸 Cu-H₂O의 Pourbaix diagram¹⁷⁾으로 설명이 가능하다. pH 10~12의 염기성 영역인 SC1 세정 용액 내에서는 Cu가 산화물 또는 수산화물 상태로 존재한다. 산화물 또는 수산화물은 암모니아수에 의해 Cu(NH₃)₄²⁺의 안정한 착이온이 생성되어 수용액으로 용해됨으로써 SC1에서 효율적으로 제거할 수 있다. 반면, pH 2~3의 산성 영역의 SC2의 세정 용액에서는 Cu가 용해된 Cu²⁺상태로 존재하나 식 (2) 및 (3)과 같이 실리콘 기판과의 산화환원반응에 의해 Cu²⁺는 환원반응이 일어나 Cu 상태가 되어 실리콘 기판 표면 위에 화학적 흡착이 일어난다. 즉 Cu 불순물은 산성 영역의 SC2 세정 용액에서 제거하기 보다는 염기성인 SC1 세정 용액에서 제거하는 것이 효과적이다.

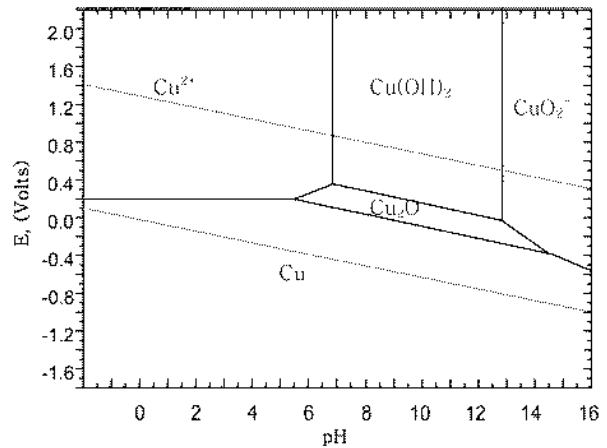
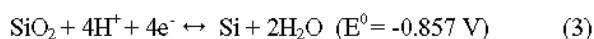
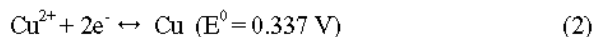
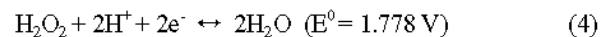


Fig. 3. Pourbaix diagram of Cu-H₂O system.

한편, 희석시킨 염산용액에 H₂O₂를 첨가한 SC2 세정 용액에서도 효과적으로 Cu를 제거할 수 있는 이유는 다음과 같다. 과산화수소가 없는 산성 용액인 case 2 세정 방법에서 Cu²⁺가 Si로부터 전자를 빼앗아 웨이퍼 표면에 Cu로 흡착되지만, 식 (4)와 같이 Cu 보다 산화력이 센 과산화수소에 의해 전자를 빼앗기고 다시 Cu는 Cu²⁺ 이온으로 존재해 다시 용해가 되기 때문에 보인다. 이 과정에서 Si 웨이퍼도 산화되어 Cu의 재오염을 방지하게 된다.



3.2 Fe 오염 및 세정

Fig. 4는 초기 Fe 농도 1.0E12 atoms/cm²로 오염시킨 실리콘 웨이퍼의 세정 방법에 따른 표면 잔류 Fe 농도를 나타낸 것이다. Fe은 Cu와는 달리 SC1에서 거의 제거되지 않으며, m-SC2 세정에 의해 일부 제거되며, 과산화수소를 첨가한 SC2 세정 용액(case 3)에서 1.0E10 atoms/cm² 이하로 대부분의 Fe 불순물이 제거되었다.

Fig. 5는 세정액 온도에 따른 Fe의 제거 효율을 나타낸 것이다. Fe의 경우 SC1의 세정액의 온도 변화가 Fe의 제거 효율에 영향을 주지 못했지만, m-SC2에서는 세정 온도 증가시 세정 효율이 증가되었다. 약 50°C 이상의 세정온도로 처리시 과산화수소가 없어도 Fe가 효과적으로 제거될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 6의 Fe-H₂O Pourbaix diagram¹⁷⁾에 따르면 SC2의 산성 영역의 용액 내에서는 Fe가 용해되어 Fe²⁺상태로 안정하게 존재한다. 즉, SC2 용액에서는 Fe²⁺의 표준 수소전극(-0.440 V)은 SC1 세정 용액 내에 존재하는 H⁺의 표준수소전극(0 V)보다 낮으므로 Fe는 Fe²⁺의 환원반응이 일어나는 것이 아니라 H⁺의 환원반응이 일어나므로 Fe²⁺는 세정 용액 내에 계속 산화된 상태로 존재한

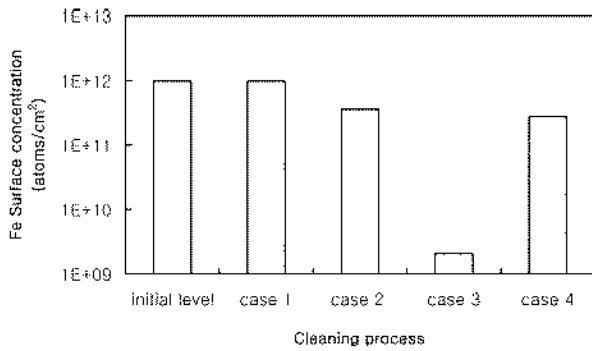


Fig. 4. Surface Fe concentrations after cleaning metal contaminated wafers by various cleaning solutions (initial Fe level before cleaning was 1.0E12 atoms/cm²).

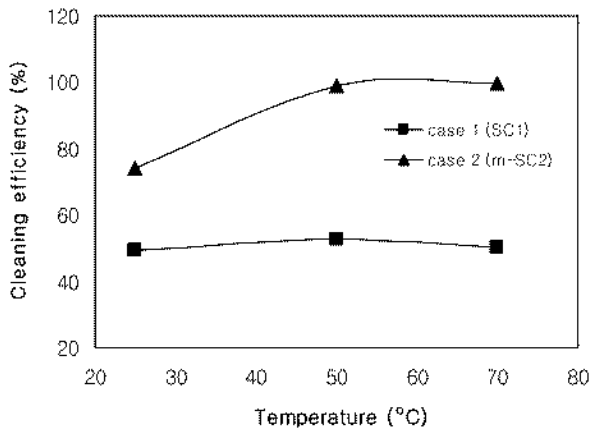


Fig. 5. Effect of temperature on cleaning efficiency of Fe contaminants in SC1 and m-SC2 cleaning solutions.

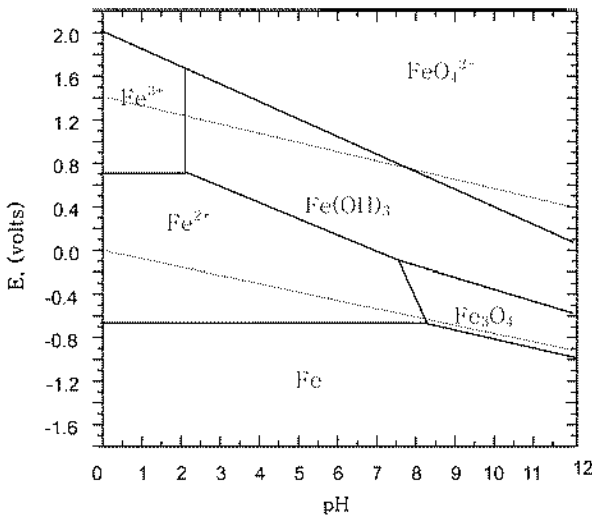


Fig. 6. Pourbaix diagram of Fe-H₂O system.

다. 이온상태의 Fe²⁺는 SC2 세정 용액중의 희석된 염산 용액만으로도 제거가 가능하다. SC2에서 Fe를 더 효율

적으로 제거하기 위해서는 case 3의 세정 방법과 같이 희석 시킨 염산 용액과 과산화수소에 의해 Fe²⁺를 착화 합물로 생성시킴으로써 효율적으로 제거할 수 있다.

반면, Fe의 경우 SC1세정용액에서 Cu의 제거와는 달리 염기성 영역에서 Fe이 수산화물 형태로 실리콘 기판 표면에 흡착되기 때문에 SC1세정용액에서는 제거할 수 없다. 따라서 Fe의 금속 불순물은 SC2의 산성 영역내의 세정 용액에서 효율적으로 제거할 수 있다.

4. 결 론

중금속 불순물인 Cu와 Fe를 실리콘 웨이퍼 표면에 인위적으로 오염시킨 후, 세정 방법 및 세정액 온도에 따른 Cu와 Fe의 제거효율을 측정하였다.

Cu 불순물은 SC1 세정에 의해 효과적으로 제거되었으며, 세정 온도에 상관없이 높은 세정 효율을 나타내었다. SC2 세정 용액에서의 Cu는 온도가 증가할수록 Cu의 세정 효율이 증가되는 경향을 나타내었다. SC2에 과산화수소를 첨가하여 세정을 실시시 세정 효율은 상온에서도 효과적이다.

Fe 불순물의 경우는 Cu와는 달리 염기성인 SC1에서는 전혀 제거되지 않았으며, 산성용액인 SC2 세정 방법에서만 제거되었다. SC2 세정액의 온도가 높을수록 세정 효율이 증가되며, H₂O₂용액을 첨가시 Fe의 제거 효과는 더욱 증가하였다.

참 고 문 헌

1. G. Vereecke, E. Rohr and M. M. Heyns, Solid State Phenomena, 187 (1999).
2. G. Gould and E. A. Irene, J. Electrochem. Soc., **134**, 1031 (1987).
3. L. Mouche and F. Trardif, J. Electrochem. Soc., **141**, 1684 (1994).
4. W. Kern and D. A. Puotinen, RCA Rev. **31**, 187 (1970).
5. H. Aoki, S. Yamasski, Y. Shiramizu, N. Aoto and T. Imaoks, Extended Abstract of the 1995 International Conference on Solid State Device and Materials, 252 (1995).
6. T. Hattori, Solid State Tech., **42**, 73 (1999).
7. H. Morita, J. Ida, T. Ii and T. Ohmi, Proceeding of the IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference, 453 (1999).
8. T. Ohmi, T. Imaoka, T. kezuka, J. Takano and M. Kogure, J. Electrochem. Soc., **140**, 811 (1993).
9. Z. Radzinski, IEEE Trans. Electron Dev., ED-29, 1336 (1982).
10. L. Mouche and F. Taradif, J. Electrochem. Soc., **141**, 1684 (1994).
11. J. S. Montgomery, J. P. Barnak, A. Bayoumi, J. R. Hauser and R. J. Nemanich, Electrochem. Soc. Symp. Proc., **94**, 296 (1994).

12. J. M. Lim, B. Y. Jeon and C. Lee, *Materials Chemistry and Physics*, **70**, 129 (2001).
13. H. Aomi, F. Derouin and T. Ohmi, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **315**, 333 (1993).
14. W. Kern, *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, Noyes Publications, New Jersey (1992).
15. W. Kern, The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1887 (1990).
16. M. Hourai, T. Naridomi, Y. Oka, K. Murakami, S. Sumita, N. Fujino and T. Shirawa, "A Method of Quantitative Contamination with Metallic Impurities of the Surface of a Silicon Wafer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **12**, L2361 (1988).
17. Marcel Pourbaix, 'Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions', NACE International Cebelcor, 307 (1974).