Korean Chem. Eng. Res., Vol. 45, No. 2, April, 2007, pp. 203-207

단 신

불산-오존-희석 암모니아수 세정에 의한 실리콘 웨이퍼 표면의 미세입자 제거

이건호† · 배소익

(주)실트론 기술연구소
730-724 경북 구미시 임수동 283
(2006년 10월 18일 접수, 2006년 12월 7일 채택)

Particle Removal on Silicon Wafer Surface by Ozone-HF-NH_4OH Sequence

Gun-Ho Lee† and So-Ik Bae

R & D Center, Siltron, 283, Imsoo-dong, Gumi, Gyeong-Buk 730-724, Korea
(Received 18 October 2006; accepted 7 December 2006)

요 약

불산과 오존 세정 시 실리콘 웨이퍼 표면의 미세입자를 효과적으로 제거할 수 있는 세정 방법에 대하여 연구하였다. 불산의 농도가 0.3 vol% 이상이 되어야 미세입자가 제거 되었으며, 초음파가 인가된 오존수를 사용 시 제거 효율은 증가되었다. 오존과 불산 세정 단계 이후에 추가로 극미량의(0.01 vol%) 희석 암모니아수 세정을 하면 미세입자가 99% 이상 제거됨을 확인하였다. 이는 암모니아수에 의한 웨이퍼 표면의 미세 에칭 효과와 알칼리 영역에서의 재흡착 방지 효과가 동시에 작용함에 기인된다고 보인다. 한편, 불산-오존-희석 암모니아수 세정은 통상의 SC-1 세정과 비교할 때 표면 미세 거칠기가 개선되는 경향을 보였다. 불산-오존-희석 암모니아수 세정은 상온에서도 미세입자를 효과적으로 제거할 수 있는 세정 방법으로, 고온 공정 및 과다한 화학액을 사용하는 기존 습식세정의 대안으로서 기대된다.

Abstract – In this paper efficient method for particle removal from silicon wafers by usage of HF and ozone was studied. It was found that at least 0.3 vol% concentration of HF was required for particle removal and removal efficiency increased with the application of megasonic in ozonated water. Additional cleaning with minute amount of ammonia (0.01 vol%) after HF/Ozone step showed over 99% in removal efficiency. It is proposed that the superior cleaning efficiency of HF-Ozone-ammonia is due to micro-etching of silicon surface and impediment of particle re-adsorption in alkali environment. Compared to SC-1 cleaning method micro roughness has also been slightly improved. Therefore it is expected that HF-ozone-ammonia cleaning method is a viable alternative to the conventional wet cleaning methods.

Key words: Wafer Cleaning, Ozone, HF, Particle Removal, Ammonia Water

1. 서 론

실리콘 웨이퍼는 웨이퍼 제조 공정이나, 소자 집적을 위한 반도체 공정이 진행되는 과정에서 각종 오염물에 의해 표면이 오염된다. 이러한 오염물은 반도체 소자의 생산 수율을 저하시키는 원인이 되기 때문에 베어(bare) 실리콘 웨이퍼의 제조 시에는 CMP(chemical mechanical polishing)를 이용한 경면 연마 공정 이후에, 그리고 반도체 소자의 제조 시에는 오염물이 많이 발생되는 단위 반도체 공정 이후에 세정공정을 실시하여 오염물의 농도를 적정한 수준으로 제어하여야 한다. 최근에는 실리콘 웨이퍼의 대구경화와 디자인 룰(design rule)의 감소로 세정공정의 수가 증가하여 세정공정에 사용되는 화학물질의 양 또한 지속적으로 증가하고 있다. 이에 따라, 반도체 소자의 생산 원가가 증가하고 있고, 세정공정에서 방출되는 다량의 화학물질 처리에 막대한 비용이 소요되고 있다.

오늘날까지 광범위하게 사용되는 실리콘 웨이퍼 세정방법에는 RCA 세정법이 있으며, 세정 대상이 되는 오염물의 종류에 따라 SPM(sulfuric acid peroxide mixture)과 DHF(dilute HF)를 선택적으로 조합하여 사용한다. RCA 세정법은 고농도의 강산 및 강염기의 화학약품을 사용하는 고온 습식 공정으로, 보통 SC-1(standard clean 1)과 SC-2(standard clean 2)의 두 단계로 구성된다[1]. SC-1은 암모니아수 및 과산화수소, 초순수(DI water)의 혼합액을 사용하여 고온에서 진행하는 세정공정으로서 웨이퍼 표면의 미세입자 제거에 탁월한 효과를 보이고 있고, SC-2는 염산 및 과산화수소, 초순수의 혼합액을 사용하여 알칼리 이온(Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}) 및 천이성 금속 오염물을 제거하는데 사용되고 있다. 하지만 RCA 세정법은 오염물질의 제거 측면에서는 높은 효율을 얻을 수 있으나 폐수 처리 시 탈

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: thisisho@siltron.co.kr

과산화수소 공정을 적용해야 하므로 폐수 처리 비용이 많이 소요되고, 고온에서 세정공정이 진행되어야 하므로 에너지 소비량이 많으며, 다량의 세정액 사용으로 인해 공정비용이 많이 소요되는 문제가 있다.

이와 같은 문제를 해결하기 위하여 습식세정 공정에 오존과 불산을 이용한 세정방법이 많이 소개되고 있다[2-4]. 오존은 과산화수소보다 더 강력한 산화제로써 과산화수소와 동일한 역할을 하며, 분해될 때 해로운 반응물을 생성하지 않는 장점을 가지고 있다. 또한 초순수에 용해된 오존은 유기 오염물, 계면활성제, Cu와 같은 귀금속 제거에 매우 효과적인 것으로 알려져 있다[5-7]. 불산은 웨이퍼 표면의 실리콘 산화막을 제거하는데 매우 효과적이며, 또한 산화막을 제거하는 과정에서 미세입자와 금속 오염물 제거에도 매우 효과적이다. 미세입자는 불산에 의해 실리콘 산화막이 에칭되는 과정에서 제거되며, 금속 불순물은 실리콘 산화막에 포획된 상태로 산화막과 함께 동시 제거된다[8-11].

하지만 불산을 이용한 세정은 산성 분위기에서 세정이 진행되기 때문에 웨이퍼 표면으로부터 리프트 오프(lift-off)된 미세입자가 다시 재흡착되는 문제점이 있다[12]. 세정용액내의 실리콘 웨이퍼 표면의 제타 전위(zeta potential)는 용액내의 pH에 관계없이 (-)전위를 가지지만, 미세입자들은 용액내의 pH에 따라서 제타 전위가 변한다. 대부분의 미세입자들은 알칼리(alkali) 영역에서 (-)전위를 가지므로 웨이퍼 표면과의 정전기적 반발로 인하여 부착이 억제되지만, 산성영역에서는 미세입자들의 전위가 역전되어 (+)전위를 가지므로 정전기적 인력으로 인해 미세입자들이 웨이퍼 표면으로의 부착이 쉬워진다. 따라서 불산을 이용한 세정 단계 후에는 웨이퍼 표면을 친수화시키는 공정과 재흡착된 미세입자를 제거하는 공정이 반드시 필요하다.

본 연구에서는 불산 세정 후 웨이퍼 표면을 친수화시키기 위하여 오존수를 사용하였고, 재흡착된 미세입자의 제거와 또 다른 미세입자의 재흡착을 방지하기 위하여 미량의 암모니아수를 이용한 세정 단계를 진행하여 미세입자 제거 효율을 증가시키는 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 슬러리를 이용한 CMP(chemical mechanical polishing) 공정에 의해 연마 공정이 완료된 직경 200 mm의 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 웨이퍼 표면의 미세입자는 SP1-Classic(KLA-Tencor)을 사용하여 측정하였으며, 미세 거칠기(micro-roughness)는 AFM(PSI)을 사용하여 분석하였다. 또한, 접촉각 및 산화막 두께는 contact angle meter 및 ellipsometer(SOPRA)를 이용하여 각각 분석하였다. 실험조건 및 실험방법을 Table 1과 Table 2에 나타내었다. Table 2의 Test 1에서는 오존수 세정 단계에서 초음파의 인가 유무에 따른 미세입자 제거 효율을 평가하였다. 세정 순서는 오존수 세정 단계, 불산 세정 단계, 오존수 세정 단계 및 건조 단계를 순차적으로 진행하였다. 여기서 사용한 초음파의 주파수는 1 MHz(550 W)를 사용하였다. Test 2에서는 불산의 농도에 따른 미세입자 제거 효율을 평가하였다. 세정 순서는 Test 1과 동일한 단계로 진행하였고, 오존수 세정 단계에서는 초음파를 모두 사용하였다. Test 3에서는 Test 1과 동일한 순서로 세정공정을 진행하되, 건조 단계를 진행하기 전에 희석 암모니아수를 이용한 세정 단계를 추가로 진행하였다. Normal한 조건에서의 SC1은 $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$=1:2:40(at 55 °C)에서 300 s 동안 진행한 것이다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Megasonic 효과

불산 세정 후, 실리콘 웨이퍼는 산화막이 거의 에칭된 소수성 표면이 되기 때문에 이 후 공정에서의 미세입자의 부착이 쉬워지며 또한 부착된 미세입자는 제거가 어려워진다. 따라서 웨이퍼 표면에 산화막을 형성하여 그 표면을 안정화시켜야 한다. 본 실험에서는 불산(1 vol%) 세정 후, 오존수 세정 단계를 진행하여 웨이퍼 표면에 산화막을 형성하였다. Fig. 1은 불산 세정 후, 오존수 세정 단계에서의 초음파 인가 유무에 따른 미세입자 제거 효율을 나타낸 것이다. 세정순서는 오존수 세정 단계, 희석 불산 세정 단계, 오존수 세정 단계 및 건조 단계 순서로 진행하였다. 오존수 세정 단계에서 초음파를 인가하여 미세입자 제거 효율을 20%이상 향상시킬 수 있었다. 오존수에 초음파를 인가하지 않고 세정하였을 때의 미세입자 제거 효율은 78.7%(2127개; > 0.12 μm)였고, 초음파를 인가하여 세정하였을 때는 미세입자 제거 효율이 98%(200개; > 0.12 μm)로 세정 효율이 상당히 증가하였다.

3-2. 불산 농도와 미세입자 제거 효율

Fig. 2는 불산 세정 단계에서 불산의 농도에 따른 미세입자 제거

Table 1. Compositions and conditions of the cleaning solutions used in this experiment

Name	Ozone #1	Diluted HF	Ozone #2	Diluted NH_4OH	Dry
Chemical	DIO_3	HF:DIW	DIO_3	NH_4OH:DIW	DIW
Mixing ratio	30 ppm	1:100(1 vol%)	30 ppm	1:10000(0.01 vol%)	
Process temp.	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C	25 °C
Process time	300 s	300 s	300 s	300 s	60 mm/min
Accessory	Megasonic		Megasonic	Megasonic	

Table 2. Cleaning test methods for particle removal from silicon wafer surface

	Conditions	Cleaning Sequences
Test 1	Megasonic On/Off of ozone bath	Ozone #1 → HF Ozone #2 → dry
Test 2	Change of HF concentrations	Ozone #1 → HF Ozone #2 → dry
Test 3	Adding of diluted NH_4OH step	Ozone #1 → HF Ozone #2 → Diluted NH_4OH → dry
Normal SC1	$NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ = 1:2:40 (at 55 °C)	SC1 → Rinse → dry

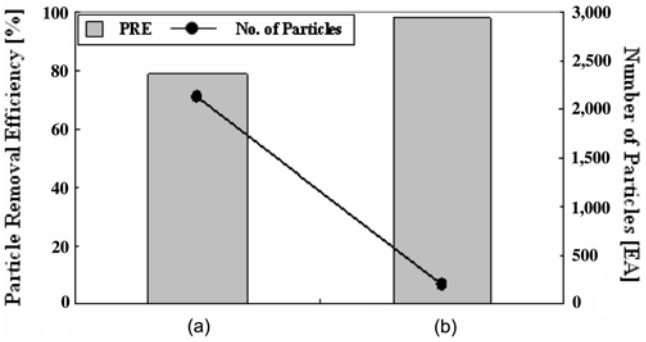

Fig. 1. Influence of megasonic irradiation in ozonated water. (a) without megasonic, (b) with megasonic.

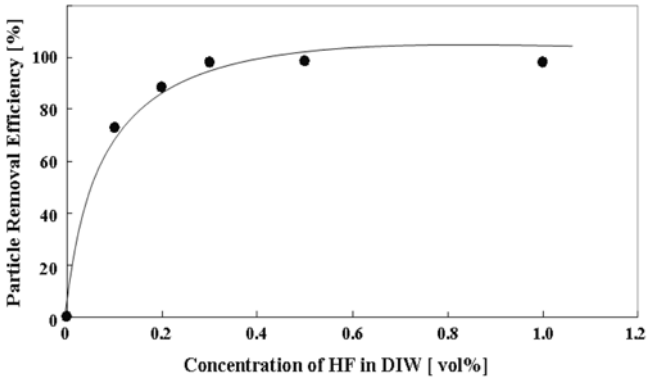

Fig. 2. Dependence of particle removal efficiency on dissolved HF concentration in DI Water.

효율을 나타낸 것이다. 초순수에 희석한 불산의 농도가 0.3 vol% 이하에서는 미세입자 제거 효율이 90% 미만이었다. 하지만 불산의 농도가 0.3 vol% 이상에서는 불산의 농도에 관계없이 98% 이상의 높은 미세입자 제거 효율을 보였다. 불산이 실리콘 산화막을 에칭하는 과정에서 웨이퍼 표면의 미세 미세입자가 함께 제거되기 때문에 효과적으로 미세입자를 제거하기 위해서는 불산이 실리콘 산화막을 에칭할 수 있는 0.3 vol% 이상의 불산이 초순수에 희석되어 있어야 한다.

불산 농도에 따른 실리콘 산화막이 에칭되는 것을 확인하기 위하여 웨이퍼 표면의 접촉각을 측정하였다(Fig. 3). 불산의 농도가 0.3 vol% 이상에서는 웨이퍼 표면의 실리콘 산화막이 모두 에칭된 소수성 표면이었다. 하지만, 불산의 농도가 0.3 vol% 이하에서는 전 단계의 오존수 세정에서 형성된 실리콘 산화막이 충분히 에칭되지 않고 표면에 남아있음을 확인하였다. 웨이퍼 표면의 산화막이 충분히 에칭되지 않기 때문에 미세입자 제거 효율이 낮은 것으로 생각되며,

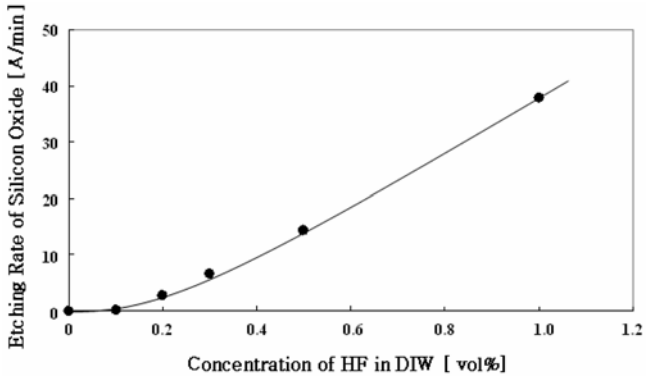

Fig. 4. Etching rate of silicon oxide on dissolved HF concentration in DI Water.

반대로 불산의 농도가 0.3 vol% 이상에서는 산화막이 모두 에칭되기 때문에 미세입자가 웨이퍼 표면으로부터 쉽게 제거되는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 불산의 농도에 따른 실리콘 산화막의 에칭속도를 나타낸 것이다. 초순수에 희석한 불산의 농도가 증가할수록 실리콘 산화막의 에칭속도가 증가하였다. 식 (1)에서 실리콘 산화막의 에칭속도(Å/min)는 초기의 실리콘 산화막 두께에서 불산에 의해 제거된 산화막 두께를 측정하여 실리콘 산화막의 에칭속도를 계산하였다. 여기서, 초기의 실리콘 산화막 두께는 1,000 Å 정도이다. 측정방법은 Ellipsometer를 이용하여 웨이퍼 전 표면(49 Point)의 산화막 두께를 측정하였다.

$$\text{Etching Rate(Å/min)} = (\text{초기의 Oxide THK} - \text{나중 Oxide THK})/\text{Time} = \text{불산에 의해 제거된 Oxide THK}/\text{Time} \quad (1)$$

오존의 의해 성장한 실리콘 산화막의 두께가 15 Å 내외라고 할 때, 0.3 vol%의 불산 농도는 웨이퍼 표면의 실리콘 산화막을 모두 에칭시키기에 충분한 농도였다.

3-3. 희석 암모니아수 효과(오존/불산/희석 암모니아수 세정)

Fig. 5는 오존과 불산을 이용한 세정 후, 희석 암모니아수 세정 단계를 진행하였을 때 미세입자 제거 효율을 나타낸 것이다. 희석 암모니아수 세정 단계를 추가로 진행함으로써 웨이퍼 표면의 미세입자 제거 효율을 99.8%(26개; > 0.12 μm)으로 상당히 증가시킬 수 있었다. 이것은 웨이퍼 표면의 미세 에칭에 의한 미세입자 제거 효과와 pH 9 이상의 알칼리(alkali) 영역에서의 미세입자 부착이 억제되는 효과가 동시에 있었기 때문인 것으로 생각된다.

불산 세정 후, 오존수 세정 단계를 생략하고 희석 암모니아수 세정 단계를 진행하였을 때에는 희석 암모니아수에 의해 웨이퍼 표면

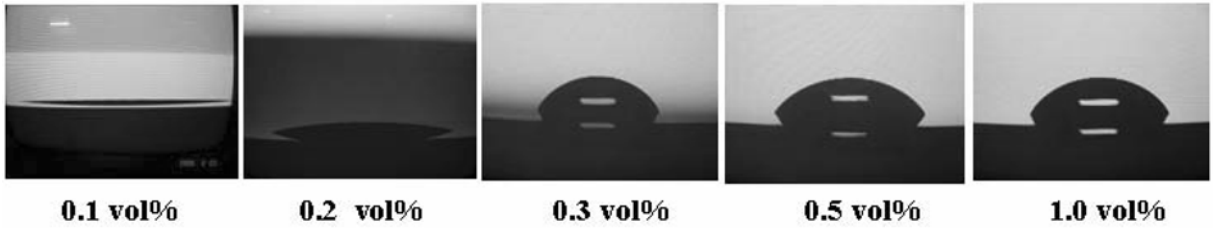

Fig. 3. Contact angle image of wafer surface on dissolved HF concentration in DI Water.

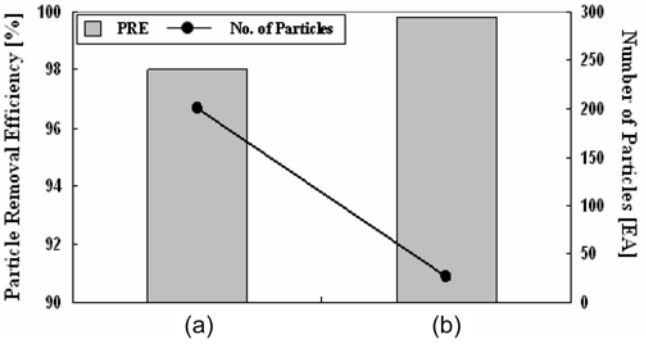

Fig. 5. Particle removal efficiency on addition of diluted NH_4OH step.

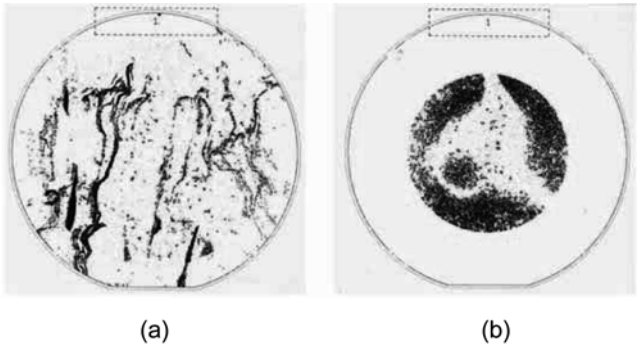

Fig. 6. Particle map of silicon wafer surface. (a) HF-NH_4OH cleaning (ozone skip), (b) only diluted NH_4OH cleaning (ozone and HF skip).

이 심하게 손상을 받았다(Fig. 6(a)). 불산에 의해 실리콘 산화막이 에칭된 웨이퍼 표면은 미량의 암모니아수에 의해서도 쉽게 손상됨을 알 수 있었다. 따라서 불산을 이용한 세정 후에는 웨이퍼 표면을 passivation 시키기 위한 산화막 형성 공정이 필수적이다. 본 연구에서도 불산 세정 단계 후 오존수 세정 단계를 진행하는 것도 이와 같은 이유 때문이다. 한편, 불산 및 오존수 세정 단계를 거치지 않고 희석 암모니아수 단독으로만 세정하였을 경우, 웨이퍼 표면의 미세입자를 제거하는데 한계가 있었다(Fig. 6(b)).

Fig. 7은 희석 암모니아수 농도에 따른 실리콘 산화막의 에칭속도를 나타낸 것이다. 상온에서 0.01 vol%의 미량의 암모니아수에 의해서도 실리콘 산화막이 미세하게 에칭되었다. 불산과 달리 암모니아수는 실리콘 산화막뿐 만 아니라 그 표면까지 에칭시키기 때문

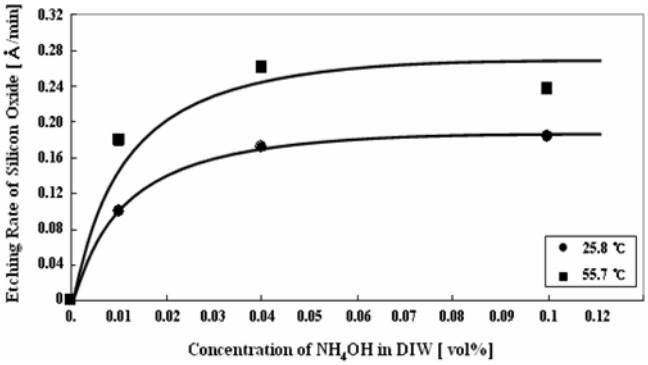

Fig. 7. Etching rate of silicon oxide on dissolved NH_4OH concentration in DI Water.

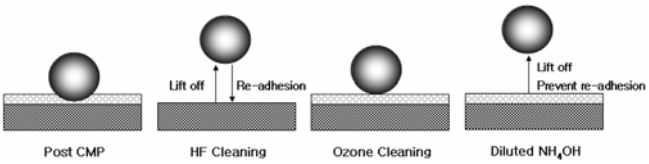

Fig. 8. Particle removal mechanism from silicon wafer surface.

에 과잉으로 사용할 경우 웨이퍼 표면이 심하게 손상을 받는다. 따라서 웨이퍼 표면의 손상을 최소화하기 위하여 암모니아수는 초순수에 많이 희석하여야 하며, 실험에서는 0.01~0.1 vol%의 암모니아수를 사용하였다. 불산에 의한 실리콘 산화막의 에칭속도와 비교할 때 그 속도는 상당히 낮았지만, 웨이퍼 표면의 미세입자 제거 및 재흡착을 방지하기에는 충분한 농도였다.

Fig. 8은 본 실험의 세정 방법에 따른 웨이퍼 표면으로부터 미세입자가 제거되는 메커니즘을 나타낸 것이다. 연마 후 미세입자는 실리콘 웨이퍼 표면에 넓은 접촉면적을 가지고 부착되어 있다. 이러한 미세입자를 효과적으로 제거하기 위해서는 미세입자와 접촉하고 있는 부분까지 산화막을 제거하여야 한다. 불산은 웨이퍼 표면의 실리콘 산화막을 에칭하는데 매우 효과적이기 때문에 웨이퍼 표면으로부터 쉽게 제거할 수 있다. 하지만 불산은 산성 분위기에서 세정이 진행되기 때문에 제거된 미세입자가 다시 재흡착되는 문제가 있다. 웨이퍼 표면을 친수화시키고 재흡착된 미세입자를 제거하기 위하여 오존수 및 희석 암모니아수 세정을 통하여 이러한 문제를 해결하였다. 재흡착된 미세입자는 웨이퍼 표면과의 비교적 약한 결합으로 접촉하고 있기 때문에 이 후 공정에서 쉽게 제거가 가능하였다. 초순수에 미량의 암모니아수를 첨가한 세정액은 웨이퍼 표면을 미세하게 에칭시키기 때문에 미세입자 제거 효과와 함께 세정액은 알칼리 영역이기 때문에 미세입자의 재흡착이 방지되는 효과가 있었다.

Fig. 9는 오존수와 불산 그리고 희석 암모니아수를 이용하여 세정한 후, 웨이퍼 표면의 미세거칠기를 나타낸 것이다. (a)는 normal한 조건에서의 SC-1으로 세정한 후의 웨이퍼 표면의 미세거칠기이고, (b)는 오존수와 불산만을 이용하여 세정한 후의 웨이퍼 표면의 미세거칠기이다. 그리고 (c)는 오존수와 불산 그리고 희석 암모니아수를 이용하여 세정한 후의 웨이퍼 표면의 미세거칠기를 나타낸 것이다. 오존과 불산 그리고 희석 암모니아수를 이용한 세정은 실리콘 웨이퍼 표면의 미세 거칠기에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 오히려, SC-1 세정과 비교할 때 동등수준 이상으로 표면 거칠기가 개선되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

오존과 불산 세정시 실리콘 웨이퍼의 미세입자를 효과적으로 제거할 수 있는 방법에 관하여 연구하였다. 연구 결과, 첫째, 불산 세정 후 오존을 이용한 세정 단계에서 오존수에 초음파를 인가하면 미세입자 제거 효율이 향상되며, 둘째, 불산을 이용한 세정 단계에서 초순수에 희석한 불산의 농도가 0.3 vol% 이상이 되어야 하며, 셋째, 세정 효율을 더욱 증대시키기 위하여 오존과 불산 세정 후 미량의 희석 암모니아수 세정 단계를 추가하면 미세입자 제거 효율은 증가되며, 웨이퍼 표면 거칠기도 오존과 불산 세정에 비해 차이가

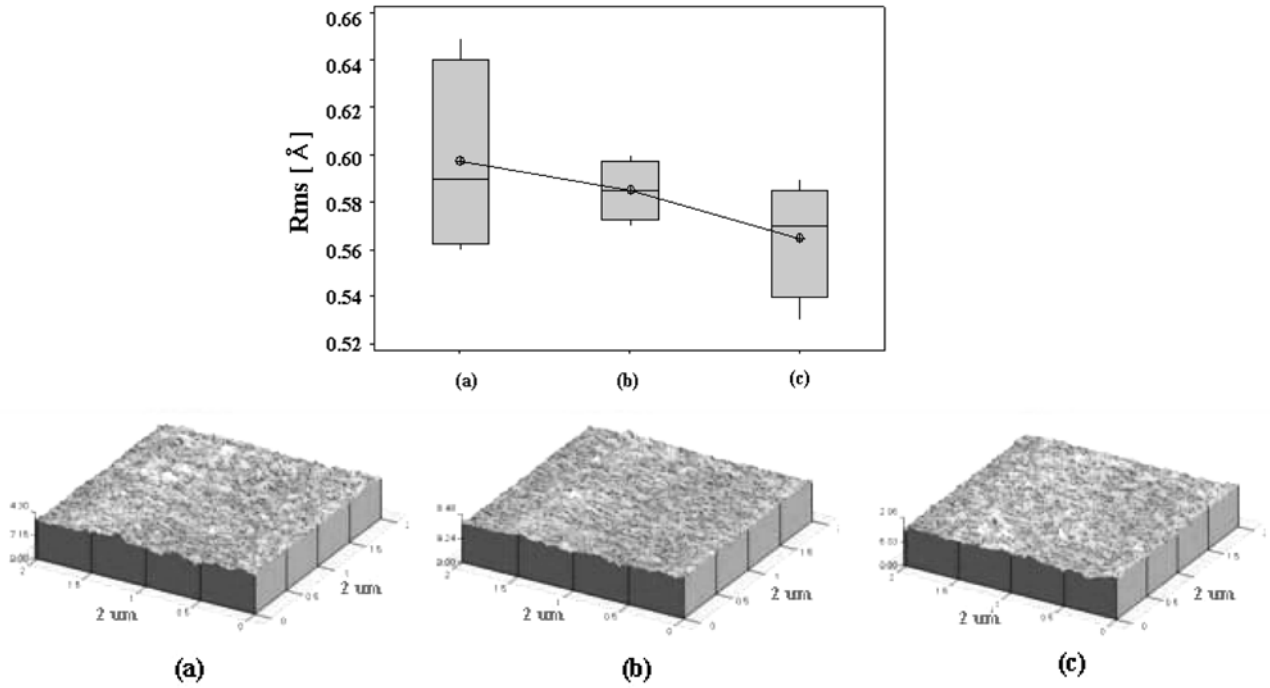

Fig. 9. Micro-roughness and AFM Image of silicon wafer surface with cleaning methods.

없음을 확인하였다. 오존/불산/희석암모니아수 세정방법은 모든 공정이 상온에서 수행되며, 미세입자 제거가 탁월하므로 기존 습식세정의 대안으로서 그 가능성이 매우 클 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Kern, W., "Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and Applications," Noyes Publication, New Jersey(1993).
2. Ojima, S., Kubo, K., Kato, M., Toda, M. and Ohmi, T., "Megasonic Excited Ozonized Water for the Cleaning of Silicon Surfaces," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), 1482-1487(1997).
3. De Smedt, F., De Gendt, S., Heyns, M. M. and Vinckier, C., "The Application of Ozone in Semiconductor Cleaning Processes: The Solubility Issue," *J. Electrochem. Soc.*, **148**(9), 487-493(2001).
4. Morita, M., Ida, J., Ii, T. and Ohmi, T., Proceeding of the IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference, 453(1999).
5. 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 O_3/DI Processing," Solid State Phenomena, **76-77**, 207-210(2001).
6. Sang-Woo Lim and Christopher E. D. chidsey, "Control of Ozonated Water Cleaning Process for Photoresist Removal," Solid State Phenomena, **76-77**, 215-218(2001).
7. 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, **76-77**, 223-226(2001).
8. Choi, B.-K. and Jeon, H.-T., "Removal of Cu Impurities on a Si Substrate by Using (H_2O_2+HF) and (UV/O_3+HF)," *J. Korean Phy. Soc.*, **33**(5), 579-583(1998).
9. Vos, R., Xu, K., Lux, M., Fyen, W., Singh, R., Chin, Z., Mertens, P., Hatcher, Z. and Heyns, M., "Use of Surfactants for Improved Particle Performance of dHF-Based Cleaning Recipes," Solid State Phenomena, **76-77**, 263-266(2001).
10. Choi, G.-M., Yokoi, I. and Ohmi, T., "The Role of Oxidant in HF-Based Solution for Noble Metal Removal form Substrate," Solid State Phenomena, **76-77**, 267-270(2001).
11. Bergman, E. J., Lagrange, S., Claes, M., De Gendt, S. and Rohr, E., "Pre-Diffusion Cleaning Using Ozone and HF," Solid State Phenomena, **76-77**, 85-88(2001).
12. Knotter, D. M. and Dumesnil, Y., "Particle Deposition Studies in Acidic Solutions," Solid State Phenomena, **76-77**, 255-258(2001).