

## 전리수를 이용한 Si 웨이퍼 표면 변화 연구

김우혁\* · 류근걸

### A Study on Silicon Wafer Surfaces Treated with Electrolyzed Water

Woohyuk Kim\* and Kunkul Ryoo

**요 약** 80년대 반도체 산업의 급격한 성장으로 오늘날 반도체 산업은 반도체소자의 초고집적화, 웨이퍼의 대구경화로 발전이 거듭났으며, 소자의 성능과 생산 수율의 향상을 위하여 실리콘 웨이퍼의 세정하는 기술 및 연구를 계속 진행하고 있다. 기존의 반도체 세정은 과도한 화학약품의 사용으로 비 환경친화적이며, 이에 본 연구에서는 기존의 세정방법을 대체하기 위한 방법으로 환경친화적인 전리수를 이용한 반도체 세정법을 하였다. 이때 실리콘 웨이퍼 표면의 원자적 상태의 변화가 발생하여 다양한 방법으로 확인할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 분석을 하기 위하여 기존세정의 화학약품과 전리수로 세정한 웨이퍼의 표면을 비교하였으며, 또한 온도 및 시간별 표면상태변화를 분석하였다. 특히 접촉각 변화에 중점을 두어 변화를 관찰하였으며, 음극수의 경우 17.28°, 양극수의 경우 34.1°의 낮은 접촉각을 얻을 수 있었다.

**Abstract** In the a rapid changes of the semiconductor manufacturing technologies for early 21st century, it may be safely said that a kernel of terms is the size increase of Si wafer and the size decrease of semiconductor devices. As the size of Si wafers increases and semiconductor device is miniaturized, the units of cleaning processes increases. A present cleaning technology is based upon RCA cleaning which consumes vast chemicals and ultra pure water (UPW) and is the high temperature process. Therefore, this technology gives rise to the environmental issue. To resolve this matter, candidates of advanced cleaning processes has been studied. One of them is to apply the electrolyzed water. In this work, Compared with surface on Si wafer with electrolyzed water cleaning and various chemicals cleaning, and analyzed Si wafer surface condition treated with electrolyzed water by cleaning temperature and cleaning time. Especially, concentrate upon the contact angle. Finally, contact angle on surface treated with cathode water cleaning is 17.28°, and anode water cleaning is 34.1°.

**Key Words** : Electrolyzed, Cleaning, Contact angle, Cathode water, Anode water, Si wafer Surface

### 1. Introduction

모든 반도체 공정은 오염물들이 근원이고 이는 소자의 성능과 수율에 직접적인 영향을 미치게 된다. 각 공정 후 실리콘 웨이퍼 표면의 오염물은 기하급수적으로 늘어나게 되고 이 오염물에 의해 반도체 소자의 수율은 급격히 감소하게 된다. 실제로 웨이퍼 세정 공정은 각 공정 전과 후에 실시하여 기하 급수적으로 증가하는 오염물을 최소한의 비율로 감소시키는 것이 그 주된 목적이다. 따라서 웨이퍼 세정 공정은 모든 공정 전후에 반드시 행해져야 한다. 반도체 소자 공정 중 웨이퍼 표면 위에 오염되는 불순물의 종류는 크게 오염물은 입자

(particle), 유기 오염물, 금속 오염물 그리고 자연 산화막으로 나눌 수 있다[1].

이런 다양한 오염물들을 제거하기 위해서 웨이퍼는 각각의 오염물들을 효과적으로 제거하기 위한 여러 가지 세정 용액을 혼합하여 일괄 처리 공정으로 세정된다. 우리가 현재 많이 사용하고 있는 반도체를 제조하는 공정 중에는 대단위의 공정들이 사용되고 있다. 반도체 소자가 발명된 후, 현재까지 사용되고 있는 대표적인 세정 공정법은 RCA(미국의 RCA사에서 개발한 세정 방법) 세정이라는 방법이 현재까지 사용되고 있다[2, 3]. RCA세정은 1970년대 미국의 W. Kern에 의해 고안된 습식세정법으로 크게 산성용액인 SC-1(Standard Cleaning 1, APM)과 알칼리성용액인 SC-2(Standard Cleaning 2, HPM)의 공정으로 구성되어 있으며, SC-1

\*순천대학교

은 금속불순물 제거에 SC-2는 유기물이나 입자제거에 탁월한 효과가 있다[4]. 하지만 RCA 세정의 문제점은 고농도, 고순도, 대량의 화학약품 사용에 따른 후처리문제 및 환경친화적이지 못하다는 문제점이 부각되었다. 또한, 1G DRAM의 경우, RCA 세정의 문제점은 소자의 고집적화에 의한 패턴의 미세화로 세정액의 초고순도가 요구되어지고 있으며, 웨이퍼의 크기가 대구경화됨에 따른 세정액의 사용량 증가 등의 문제점을 안고 있다. 이 같은 환경을 고려한 반도체 제조공정의 발전은 최근의 주요 관련 국제 학회의 발표 내용으로도 구체적인 심각성을 실감 할 수 있다. 따라서, 이러한 문제점들의 개선 방법으로 환경성을 고려한 새로운 환경친화적인 반도체 제조공정법 및 세정법의 개발이 요구되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 환경친화적인 세정액으로써 초순수만(Ultra Pure Water, UPW)을 사용한 전리수(Electrolyzed Water, EW)를 사용하여 새로운 세정공정법을 고안하고, 이의 효과를 나타내기 위한 방법으로 실리콘 웨이퍼의 접촉각을 이용한 분석을 하였다. 접촉각 측정 장치는 Figure 3와 같이 시편과 액체의 접촉각을 측정하는 장치로, 접촉각이란, Figure 1과 같이 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 가지는 각을 말한다. 결정표면과 시약사이에서 이루는 접촉각의 측정은 이물질의 표면 접착(Adhesion), 표면처리 그리고 폴리머 표면 분석과 같은 많은 분야에서 잘 알려진 분석 기술로서, 수Å 단위의 단일층 변화에도 민감한 표면 분석 기술이다. 측정된 접촉각은 친수성과 소수성으로 나뉘는데 이는 시편 표면의 유기물 정도를 측정하는데 간접적이긴 하지만 매우 보편적으로 이용된다.

본 연구에 사용된 전리수는 초순수를 극미량의 화학약품만을 사용하여 전기분해한 물로써, 우리가 알고 있는 일반적인 물의 물성인 pH 7의 중성인 성질을 산성이나 알칼리성으로 바꿔주어 웨이퍼 세정에 사용되고 있는 화학약품의 성질을 대체할 수 있으며, 별다른 폐수처리과정이 불필요하고, 작업자의 안정성 등도 보장

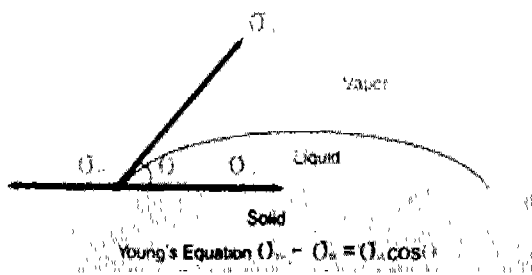


Figure 1. Contact angle on solid surface

받을 수 있어 본 연구의 최종 목표인 환경친화적 세정을 수행할 수 있다.

## 2. Experiments

본 연구에서 사용한 전리수는 Figure 2의 전리수 생성기의 개략도를 통해 생성된다. 전리수 생성에 사용된 전해질은 NH<sub>4</sub>Cl(NH<sub>4</sub>OH:HCl:H<sub>2</sub>O=1:1:1)으로 150 ml를 사용하였으며, 마이크로뱅크 사의 Redox-Water 생성기를 사용하였다. 전리수 제조장치에 사용된 물은 증류, 역삼투압(Revers Osmosis, RO)를 거쳐 최종 3차수에 이르는 초순수(Deionized Water, DIW)를 사용하였으며, 생성된 전리수의 pH, ORP의 물성을 측정하기 위한 장치는 Denver Instrument 사의 pH/ORP meter를 사용하였다. 또한 접촉각의 분석으로 사용된 측정장비는 Figure 3의 SEO(Surface Electro Optics Co., Ltd)사의 SEO 300A Contact angle analyser를 사용하여 분석하였다.

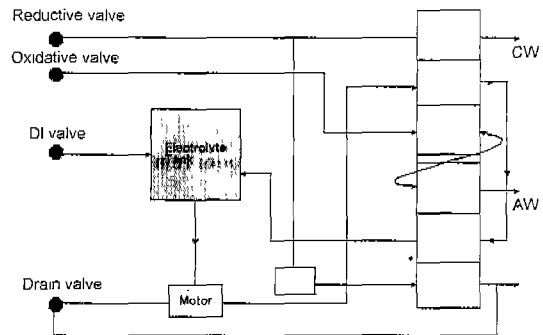


Figure 2. Block flow diagram of electrolyzed water generation

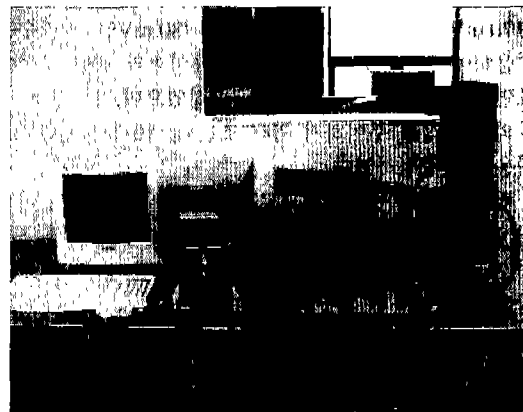


Figure 3. Photograph of contact angle analytics

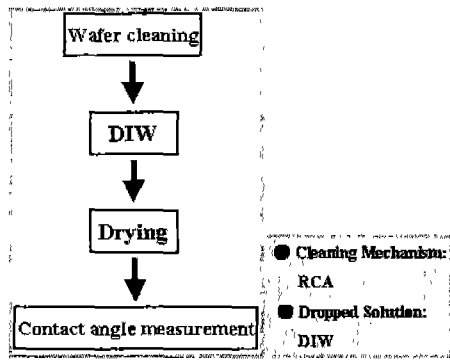


Figure 4. Contact angle analyzed process

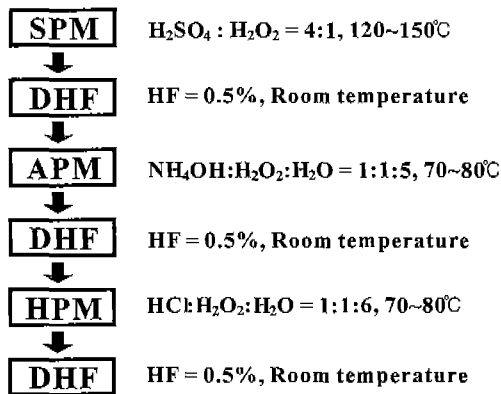


Figure 5. RCA cleaning process [6]

본 연구에서 사용된 웨이퍼는 CZ(Czochralski) 방법으로 제조된 웨이퍼를 사용하였고, 세정용액은 기존 세정에서 쓰이는 SPM( $H_2SO_4:H_2O_2=4:1$ ,  $120\sim 150^\circ C$ ), DHF( $HF=0.5\%$ , RT), APM( $NH_4OH:H_2O_2:H_2O=0.05:1:5$ ,  $70\sim 80^\circ C$ ), HPM( $HCl:H_2O_2:H_2O=1:1:6$ ,  $70\sim 80^\circ C$ )을 사용하였고, 전리수의 양극수는 pH 2.2, ORP가 1170 mV, 음극수는 pH 11, ORP-780 mV인 전리수를 이용하여 세정하였다[5]. 실리콘 웨이퍼의 표면 분석에 표면 접촉각과 FT-IR분석을 수행하였으며, 본 연구 결과의 정확성을 부여하기 위해 조건 당 10개의 시편으로 사용하여 측정하였다.

접촉각 측정은 기본적으로 Figure 4의 공정으로 이루어 졌으며, Figure 5의 공정을 통해 RCA 세정 후 5분이 초과되지 않은 범위에서 측정과 1시간 경과 후 산화막을 생성시킨 후 측정의 두 가지를 비교 분석하였으며, 음극수와 양극수의 시간과 온도에 따라 실제공정상의 도입을 위해 Bare wafer를 사용하였다. 또한 RCA 공정 중 SC-1( $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ )과 SC-2( $HCl:H_2O_2:H_2O$ )의 대체를 위해 각각 음극수와 양극수로 대체하여 측정

하였다. 또한 계면 활성제의 첨가에 의한 세정 정도를 알기 위해 TMAH( $C_4H_9NO$ )를 사용하였다. 이에 본 연구로 기존의 화학약품과 전리수의 세정 정도를 비교하고 대체 가능성을 보이며, 전리수의 온도와 세정시간, 계면 활성제의 첨가로 인한 세정 정도를 분석하여 실제 공정상의 Recipe을 개발하려 하였다.

### 3. Discussion

Figure 6은 음극수와 양극수의 시간에 따른 접촉각 변화를 나타낸 것으로 10초 범위로 3분간 측정하였다. 양극수의 경우 처음 10초간 세정 후 접촉각은  $37.2^\circ$ 로 40초 세정까지 감소하다  $34.1^\circ$ 에서 더 이상 감소를 하지 않았다. 음극수의 경우 처음  $34.96^\circ$ 에서 3분 후에는 49.4% 감소한  $17.28^\circ$ 를 나타냈다.

이는 양극수 보다 음극수의 유기물 제거가 용이함을 나타내며, 또한 이는 유기물 제거에 쓰이는 APM, SPM 등과 같은 화학세정 용액과 유사한 값으로 유기물 제거를 위한 환경 친화적 세정을 음극수로 대체할 수 있음을 나타낸다.

Figure 7는 음극수의 온도에 따른 접촉각 변화를 나타낸 것으로 음극수로 40초간 세정한 후  $30^\circ C$ 에서  $80^\circ C$ 까지의 변화를 측정했다. 이는 실제 공정상에서 사용되는 화학 약품의 온도 범위를 취했다. Figure 3에서 40초 이후에 양극수의 접촉각의 변화가 매우 미비해졌으며, 음극수의 경우에는 계속된 감소 결과가 나타나 40초에서의 반응연구가 필요하였다. 이에 Figure 5에서 알 수 있듯이 온도가 감소할수록 접촉각이 감소하였으며,  $80^\circ C$ 에서는 상온의  $29.3^\circ$ 에서 33% 감소한  $9.94^\circ$ 를 나타냈다. 이는 식 1의 반응속도 식에서 알 수 있듯이 온도가 증가하면 반응속도는 증가하여 음극수와 웨이퍼 사이의 반응이 활발해져 우수한 세정 효과를 나타냄을 알 수 있다[7].

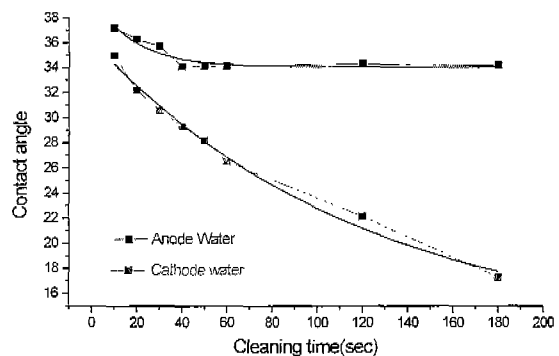


Figure 6. Contact angle changes of anode water and cathode water on Si-wafer surfaces with cleaning time

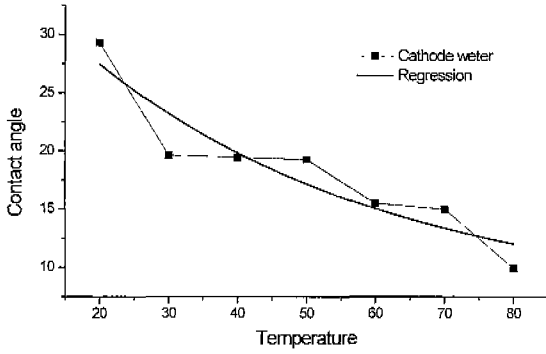


Figure 7. Temperature dependence of contact angles of cathode water on cleaning temperature

$$k = A \exp(-Eg/RT) \quad (1)$$

Figure 8은 기존세정에 쓰이는 화학 약품과 전리수의 세정정도의 비교이다. 이 실험에서의 세정시간은 180 sec로 음극수의 물성 변화를 고려해볼 때 180 sec가 적당하다고 예상하였다. 전리수는 Figure 4에서 나온 결과 값을 이용하고 화학용액의 접촉각은 각 10개 시편의 평균값을 취하였다. 이는 실제 공정상에 전리수를 이용한 세정의 세정 시간을 결정하기 위한 실험으로, Figure 8에서 알 수 있듯이 음극수는 17.25°로 HPM을 제외한 기존 화학 약품들과 유사한 측정치를 보이고 있으며, 이는 음극수의 높은 pH와 낮은 ORP에 의해 유기물과 웨이퍼 표면 사이에 존재하는 전기적 이중층을 분리하여 유기물을 제거하고, 이에 웨이퍼 표면이 친수성을 띠게됨을 나타내고 있다. 또한 웨이퍼 표면을 HF 처리한 후에는 접촉각이 급격히 상승하는데 이는 불산이 웨이퍼 표면에 수소층을 형성하는 H-termination이 일어나 소수성을 띠기 때문이다[8].

Figure 9은 각종 세정 조건을 달리한 실리콘 웨이퍼의 표면 변화를 나타냈다. Figure 9의 (a)는 모든 실리콘 웨이퍼를 180초 동안 세정하여 접촉각을 측정한 그림이다. (b)는 Figure 3을 통한 RCA세정 후 5분을 초과하지 않고 즉시 각종 화학약품 및 전리수로 세정하여 접촉각을 측정한 그림이다. 또한 (c)는 RCA세정 후 1시간을 경과하여 자연 산화막을 성장시킨 후 (b)의 방법과 동일한 방법으로 접촉각을 측정한 그림이다. 모든 실험의 Dropped Solution은 DIW이며, (b)와 (c)의 시험에서 세정 시간은 180초이다. Figure 9에서 알 수 있듯이 전리수를 이용한 세정은 기존의 화학세정 용액과 비교하여 근사한 측정치를 나타내며, 또한 기존의 RCA세정과 더불어 사용하였을 때 가장 낮은 접촉각을 유지하였다. 이는 기존의 RCA세정 공정에 전리수의

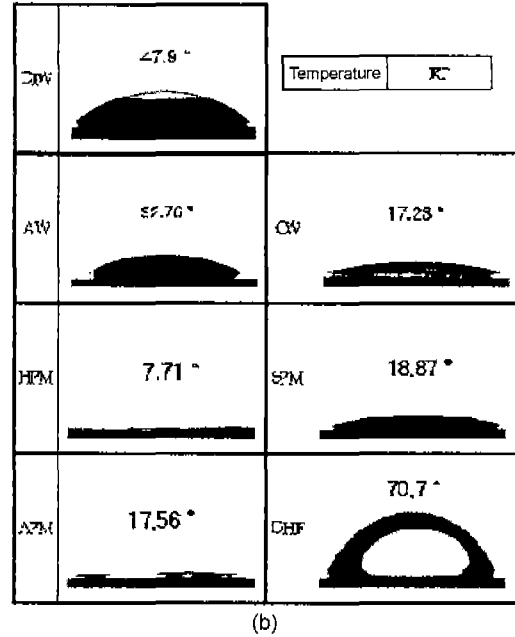
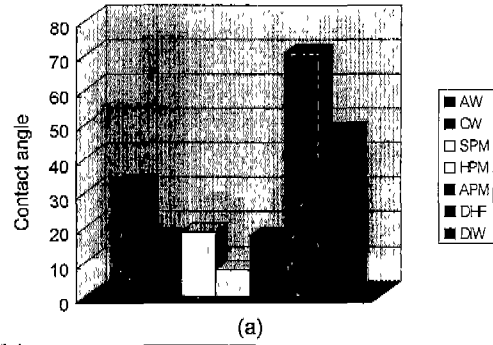


Figure 8. Contact angles on wafer after various cleanings

도입으로 더욱 우수한 세정 효과와 화학약품의 사용량을 줄일 수 있을 것으로 예상된다. Figure 9의 (a)에서 동일한 세정시간을 유지하였을 때 음극수는 접촉각이 7.71°인 HPM을 제외하고는 다른 화학약품과 유사한 접촉각을 측정할 수 있었으며, 또한 RCA세정 후 측정된 접촉각은 모든 세정용액에서 감소되어 측정되었다. 특히 음극수는 7.03°의 매우 낮은 접촉각을 유지하였다.

Figure 10은 Figure 3의 RCA세정에서 SC-1과 SC-2를 대체하여 각각 Cathode water와 Anode water로 세정을 하였을 때 접촉각 그림이다. 이때 Dropped solution은 DIW이며, 세정 시간은 RCA세정과 동일한 10분을 유지하였다. Figure 10에서 알 수 있듯이 기존의 RCA세정으로만 세정하였을 때 보다 전리수로 대체한 세정의 효과가 더욱 우수했다. 특히 Cathode water와 Anode

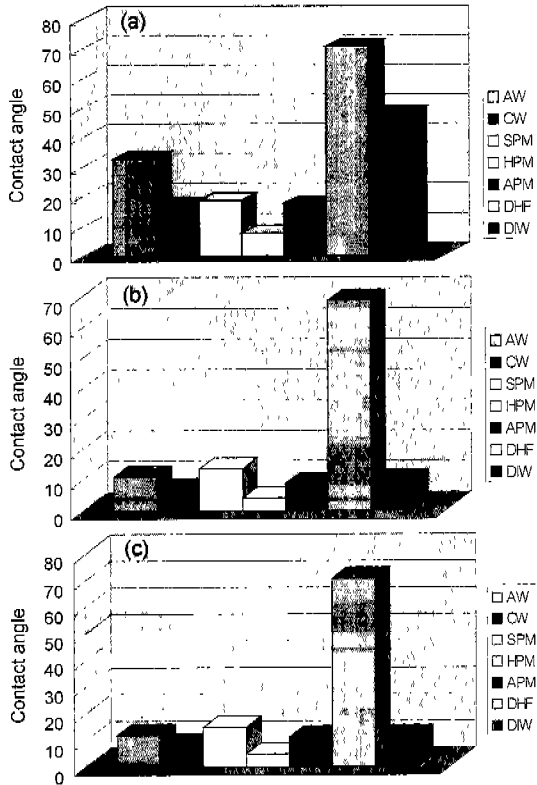


Figure 9. Contact angles on wafer after various cleanings

	RCA	SC-1 → CW
Contact angle	9.82°	5.72°
	SC-2 → AW	SC-1 → CW SC-2 → AW
Contact angle	8.57°	4.4°

Figure 10. Contact angle on Si-wafer surface cleaning with substitution of SC-1 or SC-2 in RCA cleaning process

water를 모두 대체하였을 때는 기존 RCA세정 보다 44.8% 감소한 4.4°의 매우 낮은 접촉각을 측정하였다.

Figure 11은 전리수에 계면 활성제를 첨가 전후의 접촉각으로 양극수에 비해 음극수의 접촉각이 더욱 감소하였다.

이때 사용된 전리수는 1세대 전리수 생성 장치에서 제조된 것으로 Figure 1은 Chamber가 6개 있는 것에

Wafer Treatment	AW at RT	CW at RT
Contact Angle	67°	63°
Wafer Treatment	AW+Surfactant At RT	CW+Surfactant At RT
Contact Angle	68.5°	39.1°

Figure 11. Contact angle on Si-wafer surface cleaning with anode water and cathode water which include TMAH

반해 1세대 전리수 생성장치는 3개의 Chamber가 있다. 이때 제조된 전리수의 물성은 양극수 4.7, +1100 mV, 음극수 10.0, -750 mV로 2세대 전리수 생성장치로 제조된 전리수의 물성 보다 떨어진다. 계면 활성제란 소수성과 친수성의 성질을 함께 가지고 있으며, 주로 유기물의 제거에 사용된다.

본 연구에서 계면 활성제로 사용한 TMAH (C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>NO)는 pH가 13으로 매우 높은 알칼리 수용액이며, 11.20의 높은 pKa(반응상수, 해리상수)를 가지고 있어, 음극수와 반응하여 음극수의 물성을 증가시키고, 실리콘 웨이퍼와의 반응을 더욱 촉진시키게 된다. 또한 TMAH의 높은 pH와 높은 pKa는 양극수의 물성 변화에 영향을 미치지 못하고 이로써 접촉각의 변화는 크지 않다. 또한 2세대 전리수 생성 장치를 통해 제조된 양극수(pH 2.2, ORP 1170 mV)와 음극수(pH 11, ORP -780 mV)에 비해 1세대 전리수 생성장치에서 생성된 전리수는 물성이 떨어지고, 이는 접촉각의 차이를 보여 준다. 이는 전리수의 pH와 ORP의 물성이 실리콘 웨이퍼의 표면에 영향을 미친다는 것을 의미하고, 각각의 물성이 우수할 수록 입자제거 및 표면 처리가 우수해짐을 알 수 있다.

#### 4. Conclusions

본 연구를 통해 양극수 보다 음극수로 처리된 실리콘 웨이퍼의 표면의 접촉각이 낮음을 알 수 있었고, 이는 음극수의 유기물 제거가 양극수 보다 용이함을 예상할 수 있다. 또한 세정 시간을 오래 할수록 더욱 우수한 표면 흡착이 일어나며, 이는 더욱 우수한 세정 효과를 나타냄을 알 수 있다. 하지만 음극수의 물성 변화를 고려

해볼 때 3~5분의 세정 시간이 실제 공정에 유리할 것이라 예상된다. 또한 세정 온도의 변화에 따라 세정 온도가 높을수록 낮은 접촉각을 유지하였다. 가장 우수한 측정치의 온도는 실제 세정 공정에서 APM과 HPM 처리시 유지되는 온도 70~80°C이며, 전리수의 증발과 온도에 따른 물성 변화를 고려 해볼 때 70~80°C가 가장 유리 할 것으로 예상된다. 또한 음극수는 유기물제거에 사용되는 기존 화학 약품으로 처리한 실리콘 웨이퍼 표면의 접촉각과 유사한 결과를 나타냈으며, 기존 RCA세정에서 SC-1과 SC-2를 대체하였을 때 기존 세정의 표면 흡착보다 매우 우수한 흡착이 일어나, 이에 실리콘 웨이퍼 표면의 유기물 제거가 매우 우수함을 알 수 있었다.

본 연구를 통해 반도체 세정 공정 상에서 낭비되는 화학 약품의 환경 친화적 대체가 가능함을 보였고, 실제 공정에 도입을 위한 연구로 산업화를 더욱 앞당기는 성공적인 사례라 하겠다.

## References

- [1] Kurt, K. Christenson, and Jeffery W. Butterbaugy, "Semiconductor inter-national", Vol. 93, No. 9, 1998.
- [2] Fumio Shimura, "Semiconductor silicon crystal technology", Academic press, Inc., Vol. 188, 1988.
- [3] H. Aoki, M. Nakamori, N. Aoto, and E. Ikawa "Dig. symp. VLSI tech.", Vol. 107, 1993.
- [4] W. Kern, "Handbook of semiconductor wafer cleaning technology", Notes publication, Vol. 122, 1993.
- [5] H. Kanetaka, T. Kujime, H. Yanaka, H. Yazuka, and T. Ohmi, "Solid state phenomena", Vol. 65-66, 43, 1999.
- [6] S. Lim, "Semiconductor manufacturing equipment", Sung-An Dang, 90, 2000.
- [7] John W. Hill, and Doris K. Kolb, "Chemistry for changing time", Vol. 16-17, 1997.
- [8] W. Kern, "Handbook of semiconductor wafer cleaning technology", Notes publication, Vol. 457, 465, 1993.