

반도체 장비 부품의 Ti/TiN 흡착물 세정 공정 연구

유정주* , 배규식**

*수원대학교 전자재료공학과자

초록

Scales, accumulated on semiconductor equipment parts during device fabrication processes, often lower equipment lifetime and production yields. Thus, many equipments parts have be cleaned regularly. In this study, an attempt to establish an effective process for the removal of scales on the sidewall of collimators in the chamber of sputter is made. The EDX analysis revealed that the scales are composed of Ti and TiN with the columnar structure. It was found that the heat-treatment at 700 for 1 min. after the oxide removal in the HF solution, and then etching in the HNO₃ : H₂SO₄ : H₂O = 4:2:4 solution for 5.5 hrs at 67 was the most effective process for the scale removal.

1. 서론

반도체 제조장비의 많은 핵심 부품은 사용 중 오염이 되어 장비의 수명단축은 물론 공정 수율을 저하시킨다[1]. 이와 같은 이유로 반도체 제조장비의 세정공정개발이 중요시되고, 특히 모재에 영향을 주지 않고 오염막을 제거하는 공법의 개발이 관심을 받고 있다. 그 대표적인 예가 sputter 장비의 chamber내에서 target과 wafer 사이에 사용되는 collimator이다. Collimator는 증착된 박막의 uniformity와 step coverage를 좋게 하기 위하여 사용되는 장비로 Ti 또는 TiN를 증착시 Ti 합금으로 이루어진 collimator를 사용한다. Ti 합금으로 이루어진 collimator를 사용하는 이유는 유사한 조성의 합금이라야만 분산되어 넓게 퍼져서 떨어 지기 쉬운 입자들을 포획하는데 좋은 특성을 나타내기 때문이다[2].

본 연구에서는 모재에 손상을 주지 않고 scale(흡착물)을 효과적으로 제거기 위하여, 오염막이 증착된 collimator를 RCA(SC1,SC2), 불산(HF),황산(H₂SO₄) 등을 기본으로 한 세정 공정을 실험하여[3,4,5,6], 최적의 공정 조건을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 흡착물 조성 분석, 산화막 제거, 열처리 그리고 etching등 4단계로 나누어 진행하였다. 우선 흡착물 조성 분석에서 Ti 합금으로 이루어진 collimator와 TiN(흡착물)이 증착된 collimator의 크기를 각각 가로 8.0mm, 세로 25.0mm으로 절단하여 시편을 제작하였다.

그리고 collimator의 모재 부분과 흡착물부분을 EDX, SEM 분석을 이용하여 성분분석 및 표면분석을 하였다. 분석 후 시편은 산화막 제거 단계에서 표면의 불순물을 제거하기 위해 초음파세척기(ultra sonic)을 이용하여 acetone 5min., H₂O(D.I. water) 5min. 동안 세정하였다. Ti나 Ti합금의 경우 산화막에 의해서 우수한 내식성을 나타내기 때문에 etching의 효율을 좋게 하기 위해서 불산에 침지시켜 산화막 제거를 하였다[7].

열처리 단계에서, 산화막을 제거한 시편들은 각 물질마다 고유의 열팽창계수를 가지고 있기 때문에 열처리 후 냉각 시 모재와 흡착물 간의 crack(크랙)발생 유도를 위해 시료들을 전기로(box furnace)에 넣고 온도 및 시간을 변수로하여 열처리를 한 후 급랭(water quenching)시켰다[8]. 열처리를 마친 시편은 etching 단계에서 etchant를 만들어 반응온도 및 시간의 변수를 주면서 시료의 변화를 관찰하면서 실험을 하였다.

Etching을 끝낸 시편은 육안으로 관찰한 후 실험 전후의 질량 및 두께를 측정하였고 광학현미경으로 시료의 단면을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1.1 성분분석

Collimator 의 모재와 흡착물의 성분분석을 EDX 로 분석하였다. 분석은 collimator 의 모재 부분과 흡착물부분으로 나누어 하였으며, 모재의 성분은 Ti(97.32%)-Si(1.69%)-Al(0.42%)으로 대부분이 Ti 원소로 이루어진 Ti-Si-Al 계의 합금으로 분석되었다. 그리고 모재에 증착되어진 흡착물의 성분은 Ti (82.63%)- N(17.37%)으로 분석되어 Ti 와 TiN 의 혼합물로 나타났다.

3.1.2 표면분석

Fig.1.은 FESEM 을 이용하여 관찰한 사진이며 8 천배의 배율로 찍은 collimator 의 모재 부분과 흡착물 부분이다. Fig.1(a)에서 모재 부분은 치밀하게 조직화 되어있는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 Fig.1(b)의흡착물 부분의 사진을 보면 Ti 또는 TiN sputtering 시 입자들이 collimator 측면에 증착이 되어 그 방향에 따라서 columnar structure 를 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 흡착물 부분이 모재 부분 보다 치밀하지 못하다는 것을 관찰하였으며, 이러한 조직 구조의 차이를 이용하여 다음 단계에서는 시료를 불산에 침지시킨 후 산화막을 제거하면서 이때 시료의 collimator 모재/흡착물 계면에 어떠한 영향이 나타나는지 관찰하였다.

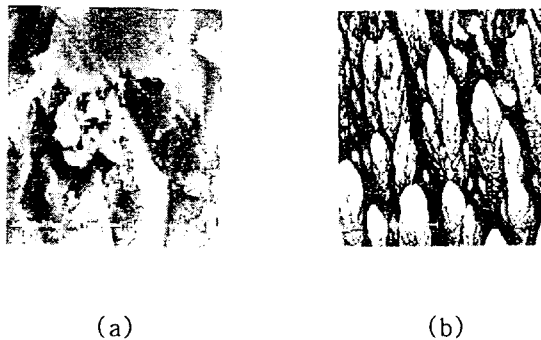


Fig.1. FESEM micrographs of (a) collimator body and (b) scale on collimator.

3.2 산화막 제거

Collimator 의 단면을 보았을 때 상층 부분, 즉 Ti 또는 TiN 흡착물이 증착된 부분은 육안으로도 사용하기 전의 것과 비교했을 때 시료의 두께가 두꺼워진 것을 확인할 수 있었다. 그리고 흡착물이 증착되어진 collimator 를 불산 전처리 과정 없이 곧바로 etching 을 하면 etching 효율은 좋지 않으며 시간 또한 오래 걸리는 것을 확인하였다. Fig.2(b)을 관찰하면 collimator 와 흡착물의 표면차이가 나타나지 않는다. 그러나 Fig.2(c)에서 보면 불산으로 시료의 표면에 산화막을 완전히 제거하면 collimator 와 흡착물의 구분이 뚜렷해짐을 확인할 수 있다. 산화막이 etchant 로부터 시료를 보호하게 되어 효율적인 etching 실험을 위하여 산화막 제거를 위한 것이다. 산화막은 불산에 잘 녹기 때문에 강제적으로 시료전체의 산화막을 제거한 뒤 etchant 를 사용하면 그만큼 etching 이 잘 이루어지는 것을 실험을 통하여 확인할 수 있다. 그 결과 모재 부분과 흡착물 부분이 확연히 구별이 되었다. 밝은색 부분이 모재이고 검은색 부분이 흡착물이다. 그리고 이 단계에서부터 모재와 흡착물의 선택적인 etching 의 좋은 출발점이되었다. 흡착물 부분은 모재에 비해 조직이 치밀하지 못해 불산 처리 시 산화막이 제거됨과 동시에 표면이 떨어져 나감을 볼 수 있었다. 이는 시료 무게와 두께의 감소로 나타났다. 오랜시간 불산에 침지 시킨 경우 모재에도 손상이 많이 가는 현상을 확인할 수 있었다. 후에 이루어지는 열처리, etching 공정을 통해 모재에 손상이 적고 etching 율이 가장 효과적인 불산 처리 시간은 5분이었다.

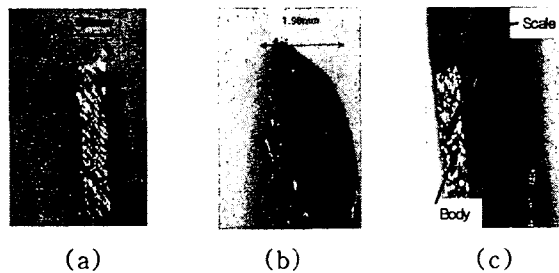


Fig.2. Photographs of crosssection of collimator (a) before sputtering, (b) after sputtering and (c) after HF treatment.

3.3 열처리

열처리는 전기로에서 600-800℃ 온도 변화를 주었으며, 각 온도대에서 열처리 시간은 30 초부터 시작해서 30 초씩 증가 시켜 10 분까지 열처리를 했다. 열처리한 시편의 냉각방식은 급랭으로 하였다. Fig.3(a)에서 보면 600℃에서 열처리를 하였을 때 시편 표면의 색이 변색이 되었고 다음의 etching 단계에서 etching 효율은 좋지 않았다. 그리고 Fig.3(c)에서와 같이 800℃에서 열처리를 하였을 때는 모재와 흡착물 부분의 서로 다른 열팽창계수에 의해 계면이 많이 벌어졌고, 또한 etching 에 효과적이었지만 시편이 'S'자 모양으로 휘어지는 변형이 심하게 일어나는 문제점을 나타냈다. 그와 달리 시편의 변형을 최소화하면서 모재와 흡착물 간의 크랙이 발생하여 계면이 벌어졌으며, 최대의 etching 효과를 얻을 수 있었던 온도는 700℃였으며,

1 분간 열처리를 하였을 때 시편의 etching 률은 가장 효과적으로 관찰되었으며, Fig.3(b)에서 확인할 수 있다.

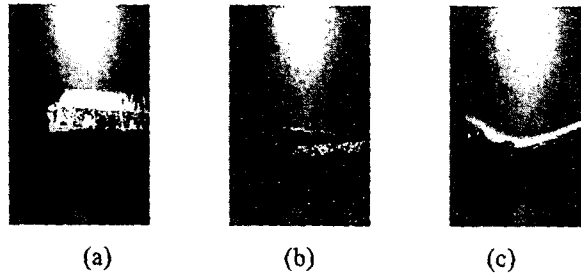


Fig.3. Photographs of crosssection of collimator heat-treated at (a) 600 , (b) 700 and (c) 800 .

3.4 Etching 공정

Fig.4.(a)는 HCl : H₂SO₄ : H₂O = 4:3:3 비율의 용액을 사용하여 etching 을 한 결과이다. 상온에서나 온도를 가했을 때나 질량감소율의 변화는 거의 없음을 확인할 수 있었다. Fig.4.(b)는 또 다른 etchant 인 KOH : H₂O₂ : H₂O =4:2:4 비율의 용액을 사용하여 같은 온도 조건으로 etching 한 결과이다. 이 etchant 역시 질량감소율이 미비함을 확인 할 수 있었다. 그 밖에도 몇가지 etchant 를 사용하여 보았으나 뚜렷한 질량감소를 볼 수 없었다. 그러나 HNO₃ : H₂SO₄ : H₂O 경우 Fig.4.(c)에서 상온보다는 hot plate 를 이용하여 열을 가했을 때 etching 이 더 활발히 이루어졌다. 그리고 67°C의 반응온도의 열을 가했을 때 반응시간 5 시간 이상부터 급격한 변화를 보였으며 이때 collimator 에서 흡착물이 분리되었다. 다른 etchant 를 사용했을 때에도 전체적으로 상온보다는 반응온도를 높여 주었을 때, 효과가 나타나는 것을 볼 수 있었다.

그리고 Fig.5 에서 보면 HNO₃ : H₂SO₄ : H₂O etchant 를 사용하여 66-67°C로 반응온도를 가했을 때 5 시간이 지나자 collimator 의 모재 부분과 scale 부분이 분리되어지는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다. 그러나 scale 이 떨어져나간 collimator 는 모재에 손상이 다소 일어난 것을 확인하였다.

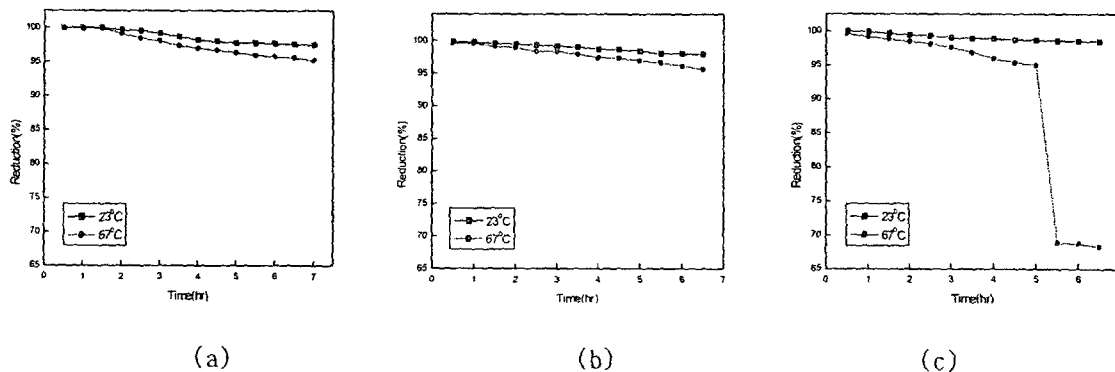


Fig.4. Comparison of etching rate as a function of reaction temperature.

(a) Etchant - HCl:H₂SO₄:H₂O = 4:3:3, (b) Etchant - KOH:H₂O₂:H₂O = 4:2:4,

(c) Etchant - $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O} = 4:2:4$

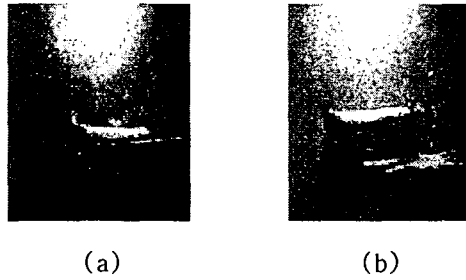


Fig.5. Photograph of crosssection of collimator/scale (a) before separation and (b) after separation.

4. 결론

Collimator 는 Ti-Si-Al 계의 합금으로 이루어진 금속이다. Sputter 를 이용해 Ti 또는 TiN 을 wafer 에 증착 시 uniformity 와 step coverage 를 좋게 하기 위하여 collimator 를 사용한다. Sputtering 후 collimator 의 측벽에 Ti 와 TiN 혼합물의 흡착물이 부수적으로 증착이 되어서 이러한 흡착물을 제거하고자 습식세정(wet etching)공정을 연구하였다. 공정조건을 변화하면서 세정 실험을 한 결과 산화막제거(불산처리공정) 5 분, 700℃, 1 분간 열처리한 시편을 급랭시킨 후, $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 4:2:4$ etchant 를 사용하였을 때 collimator 의 모재 부분에 손상을 최소화 하고 흡착물 부분의 분리가 가장 효과적으로 이루어짐을 확인하였다. 이번 연구를 통해 반도체 장비 부품인 collimator 의 습식세정 기술의 가능성을 확인하였다. 앞으로 더 많은 실험을 통해 100% 모재의 손상이 없이 scale 부분만 선택적으로 etching 할 수 있는 etchant 와 공정이 개발 될 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] 김재정, “ ULSI 시대의 식각/세정공정 ”, Chemical Industry and Technology, Vol.13, No.3,1995.
- [2] A.Bloyce, P.H.Morton, and T.Bell, University of Birmingham, U.K., Surface Engineering of Nonferrous Metals.
- [3] Burggraaf, P., “Keeping the RCA in Wet Cleaning” , Semiconductor International, June, 86, 1994.
- [4] Iscoff, R., “Wafer Cleaning: Wet Methode Still Lead The Pack” , Semiconductor International, July, 58, 1993.
- [5] Peters, L., “Point-of-use Generation:The Ultimate Solution for Chemical Purity, Semiconductor International, January, 62 1994.
- [6] Kern, W., “The Evaluation of Silicon Wafer Cleaning” , Semiconductor Cleaning Technology, 3,1989.
- [7] 일본티타늄협회, 티타늄 가공기술. p.287~288.
- [8] Lawrence H. Van Vlack, Elements of Materials Science and Engineering(sixth edition), 1989.