

전리수를 이용한 실리콘 웨이퍼 세정

윤 효 섭 · 류 근 결
순천향대학교 신소재공학과

A Study on Si-wafer Cleaning by Electrolyzed Water

Hyoseob Yoon and Kunkul Ryoo

Dept. of Advanced Materials Eng., Soonchunhyang University, 336-745 Asan, Chungnam

(2000년 6월 10일 받음, 2001년 2월 17일 최종수정본 받음)

초 록 반도체 소자의 고집적화에 따른 세정공정 수는 점점 증가하고 있는 추세에 있다. 현재 사용되는 세정은 다량의 화학약품 및 초순수를 소비하며, 고온에서 행하여지고 있는 RCA 세정을 근간으로 하고 있다. 세정공정수의 증가는 바로 화학약품의 사용량 증가를 초래하게 되며, 이에 따른 환경문제가 심각하게 대두되고 있는 실정에 이르렀다. 따라서 이러한 화학약품 및 초순수 사용을 절감하고, 저온에서 세정공정이 이뤄지는 기술이 향후 요구되어 지고 있다. 이번 연구는 이러한 관점에서 화학약품 및 초순수 사용량을 줄이며, 상온 공정이 이뤄지는 전리수를 이용하여 실리콘 웨이퍼 세정을 하였다. 제조된 전리수는 산화성 성질을 지닌 양극수와 환원성 성질을 지닌 음극수로 이루어지고, 각각 pH 및 ORP는 4.7/+1050mV, 9.8/-750mV를 30분 이상 유지하고 있었다. 전리수의 양극수에 의한 금속제거 효과가 음극수의 효과보다 우수함을 확인할 수 있었으며, 다양한 입자제거 실험에도 불구하고, 동일한 분포도를 나타내고 있었다.

Abstract A present semiconductor cleaning technology is based upon RCA cleaning, high temperature process which consumes vast chemicals and ultra pure water(UPW). This technology gives rise to the many environmental issues, therefore some alternatives have been studied. In this study, intentionally contaminated Si wafers were cleaned using the electrolyzed water(EW). The EW was generated by an electrolysis equipment which was composed of anode, cathode, and middle chambers. Oxidative water and reductive water were obtained in anode and cathode chambers, respectively. In case NH_4Cl electrolyte, the oxidation-reduction potential(ORP) and pH for anode water(AW) and cathode water(CW) were measured to be +1050mV and 4.7, and -750mV and 9.8, respectively. For cleaning metallic impurities, AW was confirmed to be more effective than that of CW, and the particle distribution after various particle removal processes was shown to be same distribution.

Key words: RCA cleaning, electrolyzed water, anode water, cathode water, ORP

1. 서 론

반도체 소자의 고집적화 및 실리콘 웨이퍼의 대구경화에 따라 단위 세정공정수의 수가 증가하고 있는 추세에 있다. 반도체 소자가 발명된 후 오늘날까지 사용되는 RCA 세정(미국 RCA사에서 개발된 반도체 세정기술)은 반도체 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 표 1에 나타낸 RCA 세정은¹⁾ 고온공정으로써 고농도의 강산 및 강염기의 화학약품을 사용하는 습식 세정이다.²⁾ 그러나 반도체 산업에서의 산업폐기물 및 화학폐수에 대한 문제성이 증가하고 있는 추세에 있으므로, 따라서 화학약품의 사용량을 줄임으로써 환경친화적인 기술에 많은 연구가 진행되고 있는 상황이다.³⁻⁵⁾

초청정 웨이퍼 세정을 위해서는 다음과 같은 8가지의 항목들이 공정 중에 고려되어야 하는데 그것은 1) 입자 free, 2) 금속 오염물 free, 3) 유기물 오염 free, 4) moisture molecule free, 5) native oxide free, 6) surface microroughness free, 7) hydrogen terminated surface 및 8) charge-up free 등이다.⁶⁾

증가하는 화학약품의 소모에 따른 환경문제가 중요한 문제로 인식되어 새로운 세정방법이 여러 방향으로 연구되어지고 있으며, 본 연구에서는 기존의 습식세정과는 달리 극미량의 화학약품만을 첨가한 수용액에 직류전압을 가함으로써 산화성이나 환원성 물질이 발생하여 pH 및 산화/환원 전위(Oxidation-Reduction Potential, ORP)를 변화시킬 수 있는 산성 및 알칼리성의 전리수(Electrolyzed Water, EW)를 제조하여 세정에 적용하였다. 다양한 전해 조건에 의해 형성된 전해수의 특성은 그림 1의 pH/ORP도표와 같이 보고되어지고 있다.⁷⁾ 이같은 특성의 전리수를 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면의 금속오염물 및 입자를 제거 실험을 하고자 하였다.

2. 실험 방법

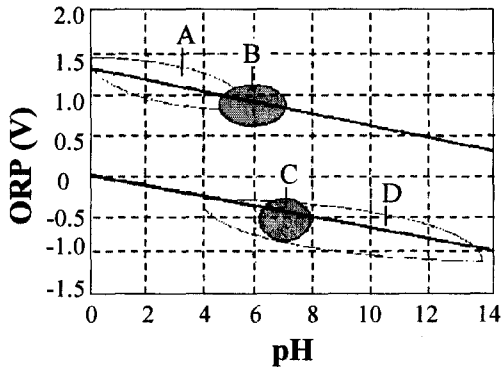
2.1 전리수 제조

전리수 제조장치는 3 챔버식으로 구성되어 있으며, 이의 개요도는 그림 2와 같다. 각각의 챔버에는 초순수가 공급되며, 먼저 전해질 없이 초순수만을 전기분해 시킨 후 중간

Table 1. Conventional RCA cleaning*

SPM	H ₂ SO ₄ :H ₂ O ₂ =4:1, 120-150°C
↓ Rinse	
DHF	HF=0.5%, RT
↓ Rinse	
APM	NH ₄ OH:H ₂ O ₂ :H ₂ O=0.05:1:5, 80-90°C
↓ Rinse	
DHF	HF=0.5%, RT
↓ Rinse	
HPM	HCl:H ₂ O ₂ :H ₂ O=1:1:6, 80-90°C
↓ Rinse	
DHF	HF=0.5%, RT
↓ Rinse	

*SPM-sulfuric acid and hydrogen peroxide mix.
 DHF-diluted hydrogen fluoride
 APM-ammonia and hydrogen peroxide mix.
 HPM-hydrochloric acid and hydrogen peroxide mix.



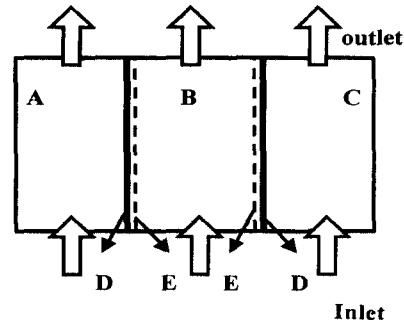
A : Anode water(AW) with electrolyte
 B : Anode water by ultra pure water (UPW) electrolysis
 C : Cathode water(CW) by UPW electrolysis
 D : Cathode water with electrolyte

Fig. 1. The properties of EW obtainable by electrolyzing.

챔버에 암모니아수(NH₄OH), 염산(HCl) 및 염화암모늄(NH₄Cl) 등의 전해질 첨가하여 전기분해를 시켜주었다. 중간챔버에 첨가된 전해질의 양은 각각 20ml, 400ml, 및 600 ml/1.5 l 를 첨가하였으며, 인가된 전해전류 및 전압은 각각 9.0 A, 10.5 V였다. 생성된 전리수의 양극수 및 음극수에 대해 ORP, pH, 및 lifetime 등을 측정하였다. ORP 및 pH는 Ag/AgCl 전극을 사용하여 측정하였다.

2.2 실리콘 웨이퍼 세정

실험에 사용된 실리콘 웨이퍼는 CZ법으로 생산된 직경 200 mm, 비저항이 5~20 Ω-cm이며 Boron이 도핑된 p-type, (100) 결정방향을 가지는 재료를 사용하였다. 먼저 실리콘 웨이퍼를 HF/H₂O₂ 용액에 5분간 전처리 한 후 NIDS 사의 ICP-MS용 표준 용액을 사용하여 Al, Cu, Fe, Ni 등의 분순물을 1ppb의 농도로 NH₄OH (1%)/H₂O₂ (0.5



A : cathode chamber, B : middle chamber, C : anode chamber,
 D : electrode, E : membrane

Fig. 2. Configuration of EW generator composed of three chambers.

%) 용액에 오염시킨 후, 이 용액에 실리콘 웨이퍼를 침적시켜 인위적이며 정량적으로 실리콘 웨이퍼 표면을 오염시켰다.

인위적으로 금속불순물을 오염시킨 실리콘 웨이퍼를 두 그룹으로 분류하여 기존의 RCA 세정력과 전리수 세정력을, 또한 전리수의 양극수와 음극수와의 세정력을 비교 실험하였다. 실험방법은 표 2에 나타내었다.

NH₄OH 전해질을 사용한 세정 실험은 양극수에 HCl 25 ml를, 음극수에는 NH₄OH 50ml를, 25 l wet bench에 각각 첨가하여 행하였다. 전해질 없이 초순수만을 전해시킨 전해수를 이용한 웨이퍼 세정 공정은 다음과 같이 실험하였다.

- case 1 : CW→AW
- case 2 : CW→rinse→AW→rinse→CW
- case 3 : CW→rinse→AW→rinse→CW
- case 4 : UPW rinse

RCA 세정 공정은 65°C에서 5분간 세정하였으며, 전리수 세정은 상온에서 5분간 세정하였다. Rinse는 모두 5 cycles씩 초순수로 행하였다. 각각의 세정 실시 후 실리콘 웨이퍼 표면의 잔류 금속불순물의 오염도는 이온생성장치인 Induced-coupled plasma (ICP)와 생성된 이온을 검출하는 질량분석기로 이루어진 Perkin elmer 사의 ICP-mass spectrometer (MS) 를 사용하여 측정하였다.

입자제거 실험에 사용된 실리콘 웨이퍼는 final polished wafer, silica 입자 및 PSL (polystyrene latex) 입자 등을 각각 인위적으로 오염시켜 사용하였으며, 실험방법은 다음 표 3에 나타내었다. 모든 공정에는 megasonic을 인가하여 주었다. 세정 전, 후의 입자 측정은 빛의 산란현상을 이용한 LPD (laser point defects) 원리인 KLA Tencor-6220[®] 을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전리수 성질

전해질 종류에 따른 전해질 특성 결과는 그림 3에 나타내

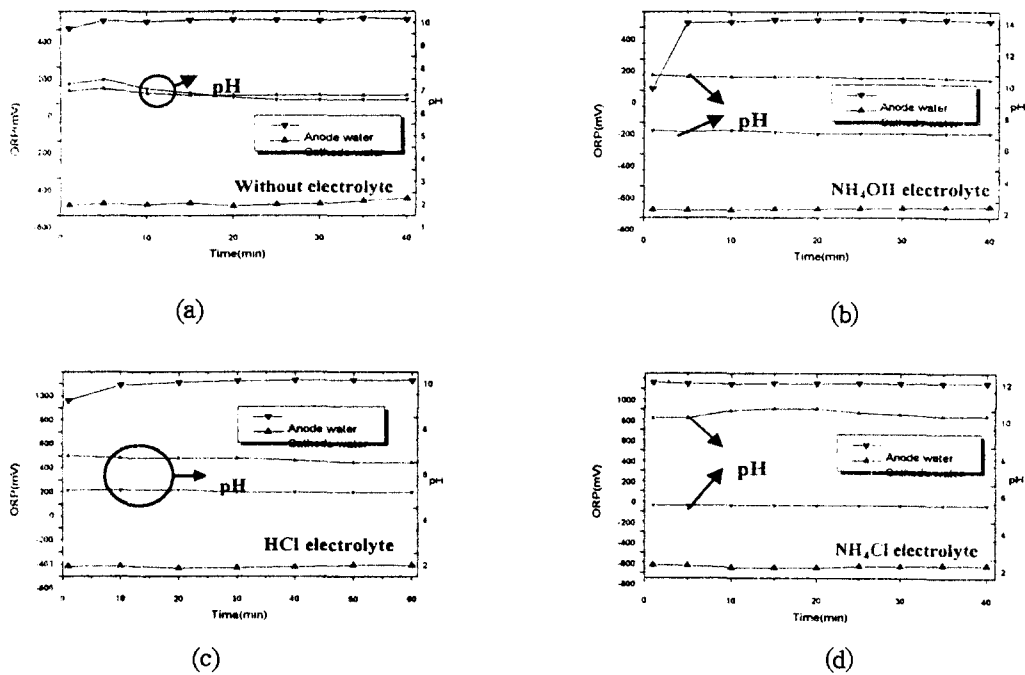


Fig. 3. pH and ORP of various electrolyzed water.

Table 2. Metallic removal processes

	Cleaning process	비 고
RCA	APM⇒rinse⇒HPM⇒rinse	65℃
전해질; HCl, NH ₄ Cl	AW⇒rinse CW⇒rinse	상온
전해질; NH ₄ OH	APM⇒rinse⇒CW⇒rinse CW⇒rinse⇒CW⇒rinse APM⇒rinse⇒AW⇒rinse AW⇒rinse⇒AW⇒rinse	- AW : HCl 25ml 첨가 - CW : NH ₄ OH 50ml 첨가

Table 3. Particle cleaning process with EW

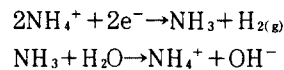
	Cleaning process	비 고
case 1	CW-CW, CW-CW-CW, CW-AW-CW	megasonic
case 2	CW(10min)-CW(1min) CW(10min)-CW(1min, with HF*) CW(1min, with HF*)-CW(10min)	"
case 3	LDO-CW(silica 오염) LDO-CW(PSL 오염)	"
case 4	LDO-CW	"

※ LDO-CW : 탈기한 초순수를 이용하여 생성된 음극수
HF* : UPW = 1:2000으로 희석시킴

었다. 전해질 없이 초순수만을 전기분해시켜 얻은 전해수의 결과는 그림 3(a)에 나타내었다. 전해수의 양극수 및 음극수의 pH는 모두 6.2~6.3 정도의 중성을 나타내고 있었으며, 양극수와 음극수의 ORP는 각각 +450mV, -550mV를 30분 이상 안정적으로 유지하고 있음을 알 수 있었다.

알칼리 전해질인 NH₄OH를 전해질로 사용하였을 경우, (b)에서와 같이 양극수의 pH/ORP는 각각 6.3/+450mV를, 음극수의 pH/ORP는 각각 9.8~10.0/-750mV를 나타내었다. 전해질로써 염산 전해질인 HCl을 사용하였을 경우 (c)에서와 같이 음극수와 양극수의 pH/ORP는 각각 6.3/-550mV, 4.7/+1000mV를 30분 이상 유지하고 있었다. NH₄Cl을 전해질로 사용한 경우 (d)에서와 같이 양극수와 음극수의 pH/ORP는 각각 4.7/+1050mV, 9.8/-750mV를 안정적으로 유지하고 있었다. 이러한 결과를 전기화학반응으로 고려하여 보았다. 그림 4는 전리수챔버내에서 일어나는 전기분해 반응을 도식화한 것이다.

그림 4의 (a)에서와 같이 초순수만을 전기분해 시켰을 경우, 약전해질인 초순수의 전기분해가 이뤄지며, 이때, OH⁻기는 '+' 전극으로, H⁺는 '-' 전극으로 이동하게 될 것이며, 양극챔버와 음극챔버에서 전기화학반응이 이뤄지나 어떠한 화학약품도 첨가하지 않아 중성의 성질을 나타내리라 예상된다. (b)에서와 같이 NH₄OH를 첨가시킨 경우, OH⁻기는 '+' 전극 쪽으로, NH₄⁺는 '-' 전극 쪽으로 이동하게 될 것이다. 따라서 양극챔버에서 생성된 양극수는 초순수의 양극수와 동일한 특성을 나타내게 되며, 음극챔버에서는 NH₄⁺ 및 OH⁻로 인하여 알칼리 성질의 음극수가 형성되리라 고찰된다. 즉, 음극챔버 내에서 일어나는 화학반응을 고찰하여 보면,



반응이 일어나리라 예상된다. HCl을 전해질로 한 (c)의 경우, 음극챔버 내에서 일어나는 화학반응은 초순수의 경우와 동일한 반응이 일어나 그와 유사한 전리수 특성을 보이고

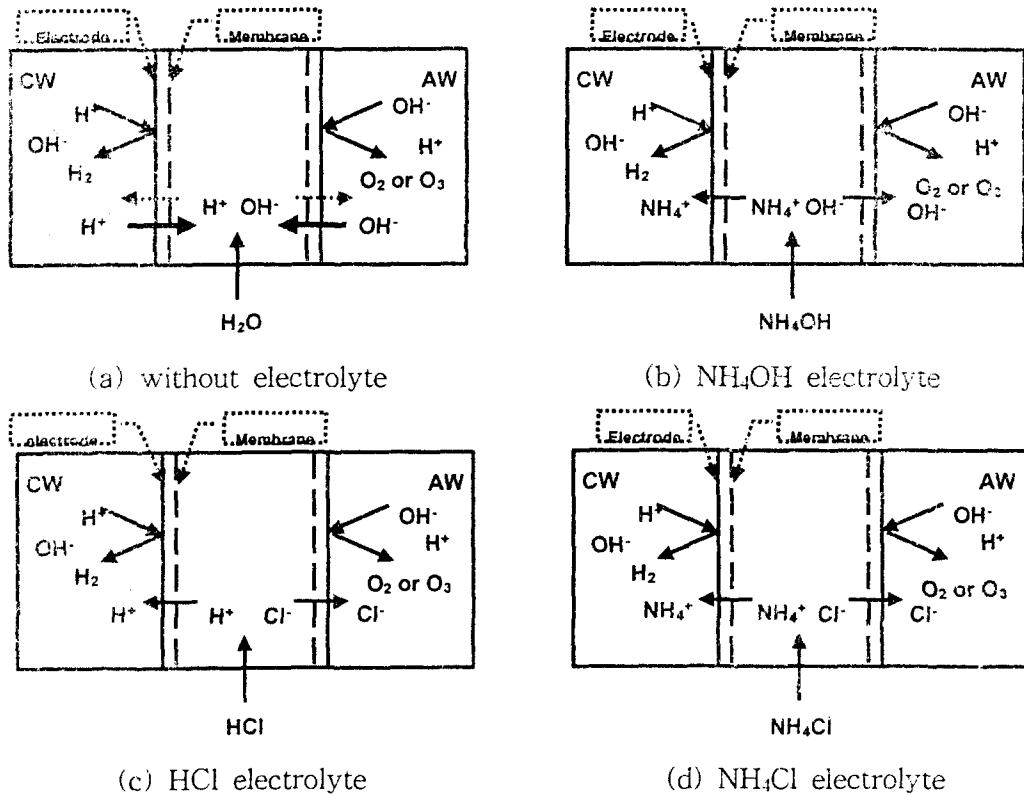
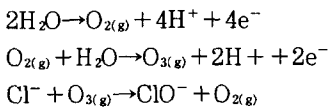


Fig. 4. Schematic of electrolysis reaction

있다고 사료된다. 양극챔버 내에서는 Cl^- 및 H^+ 로 인하여 산성 성질의 양극수가 형성 되었다고 사료된다. 마찬가지로 양극챔버 내에서 일어나는 화학반응을 고찰하여 보면, 다음과 같으리라 예상된다.



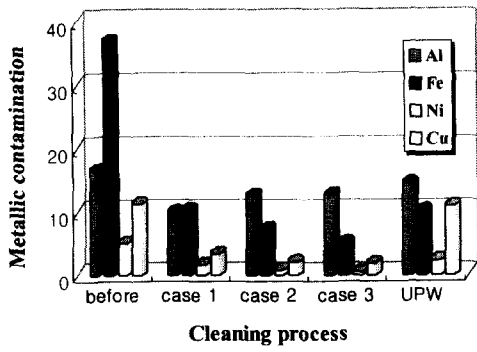
NH_4Cl 을 전해질로 사용하였을 경우, (d)에서와 같이 양극 및 음극반응은 각각 HCl 의 양극반응 및 NH_4OH 의 음극반응과 동일하리라 예상되어지며, 특히 산성 성질의 양극수에서는 강산화제인 ClO_x^- (oxoacid)⁹⁾ 및 오존 (O_3)⁸⁾ 등이 동시에 생성되리라 예상된다. 따라서 NH_4Cl 은 알칼리성의 음극수와 산성의 양극수를 각각 생성시킬 수 있는 전해질임을 확인할 수 있었다.

3.2 웨이퍼 세정

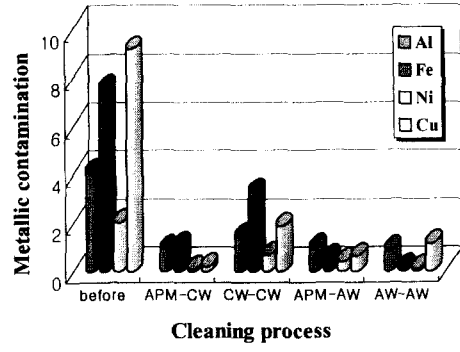
그림 5는 전해수를 이용하여 금속 불순물들이 오염된 웨이퍼를 세정한 결과이다. 그림 5의 (a)는 전해질 없이 초순수만을 전해시킨 전해수를 이용하여 오염된 웨이퍼를 세정한 결과이다. 웨이퍼 세정 전과 후, 금속불순물의 농도의 차이가 현저하게 보이고 있으나, 초순수만을 사용한 전해수는 중성으로써 단지 웨이퍼 표면에 물리적으로 흡착되어 있는 오염물들이 제거되었으리라 예상되며, 특히 초순수 (UPW) rinse만으로 세정한 결과와 비교 시 진리수의 rinse 효율이 보다 높음을 알 수 있었다. 그림 5(b)는 NH_4OH 를 전해질로 사용한 경우를 나타내고 있다. 양극수를 받

복세정한 경우가 음극수를 반복세정한 경우보다 우수함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 표 2에서 알 수 있듯이 양극수에 소량의 염산 첨가로 인하여 양극수의 물성이 pH 2.3, ORP +550mV로 산화성 분위기로 되면서 금속 불순물들이 보다 쉽게 제거되었으리라 사료되어진다. (c)와 (d)의 경우 각각 HCl 및 NH_4Cl 전해질을 사용한 전해수의 세정 결과이다. 세정 전·후의 세정 효과를 비교하여 볼 때 RCA 세정의 세정력이 매우 우수함을 알 수 있으나, 양극수의 세정효과 또한 RCA 세정의 세정효과와 유사한 세정력을 나타냄으로써 금속 불순물 세정가능성을 확인하였다. 특히 양극수와 음극수의 세정효과를 비교하여 볼 때, 양극수의 세정효과가 우수함을 알 수 있으나, 철 불순물의 경우 음극수에 의한 세정효과를 보였다. 이러한 세정결과를 전기 화학적 도표인 푸베도표 (Pourbaix diagram)을¹⁰⁾ 이용하여 고찰하여 보았다.

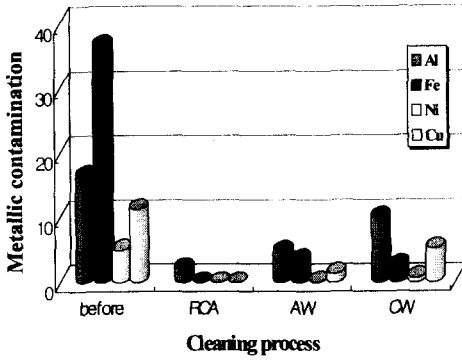
푸베도표는 전기화학 반응으로부터 유도된 열역학적인 안정상의 존재영역을 나타내는 지도로 각 경계선은 Nernst 식에서 유도된 여러 상 사이의 전기화학적 평형을 의미한다.¹¹⁾ 즉 수용액의 물성에 따른 원소들의 안정상을 나타내고 있다. 그림 6은 푸베도표로써 NH_4Cl 을 사용하여 형성된 전해수의 물성을 표시하였다. 표시된 AW는 양극수의 물성을, CW는 음극수의 물성을 나타내고 있다. 금속오염물은 수용액 내에서 이온상태 (M^+)가 됨으로써 웨이퍼 표면으로부터 제거가 가능하게 된다. 그림 6의 (a), (b) 및 (c)는 각각 Al, Ni, 및 Cu의 푸베도표로써, 이러한 불순물들은 진리수의 양극수에 해당하는 물성 영역에서 이온형태의 안정한 상태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 금속 불순



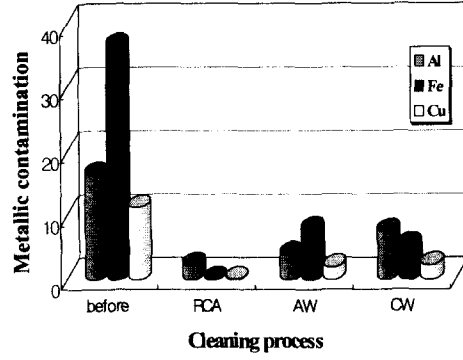
(a) without electrolyte



(b) NH₄OH electrolyte

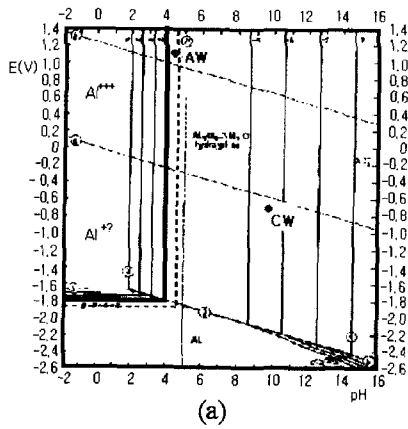


(c) HCl electrolyte

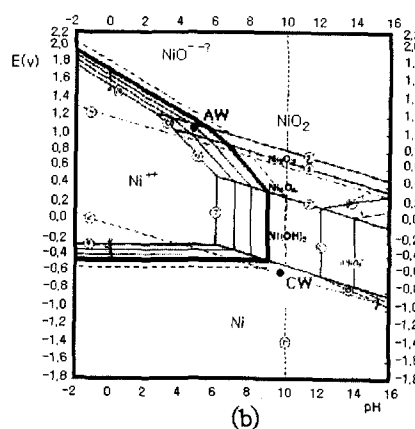


(d) NH₄Cl electrolyte

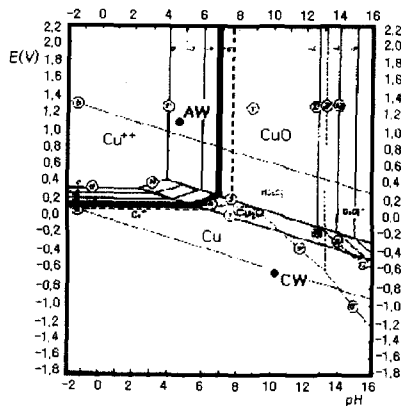
Fig. 5. Metallic contamination on Si-wafer before and after cleaning.
(unit : 1×10^{10} atoms/cm²)



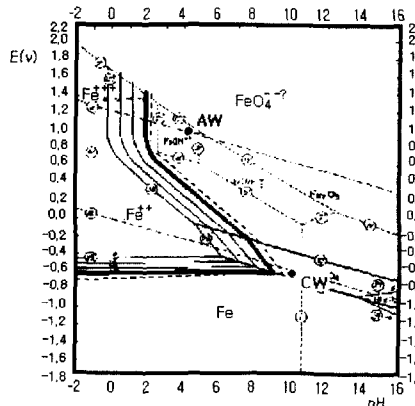
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6. Pourbaix diagram of (a) Al, (b) Ni, (c) Cu, and (d) Fe.

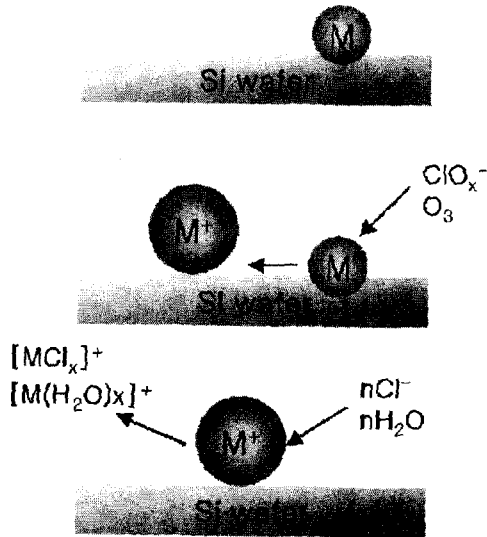


Fig. 7. Metal impurities removal mechanism.

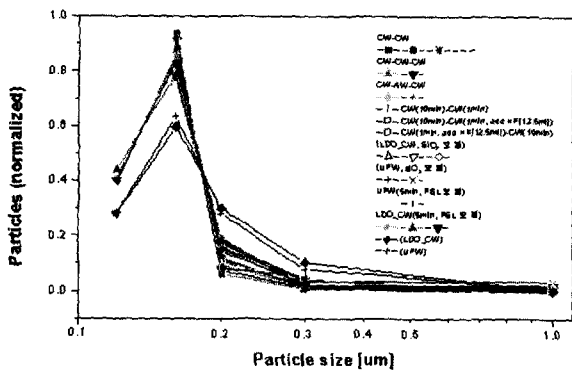


Fig. 8. Particle distribution after particle cleaning process.

물 제거는 그림 7과 같이 설명되어 질 수 있다. 실리콘 웨이퍼 표면의 금속 불순물들은 양극수에서 생성된 ClO_x^- , 혹은 O_3 등에 의해 산화되어지며, 산화성 수용액에서 금속 이온, Cl^- 혹은 물 등과의 사이에서 금속 complex를 형성하게 되며, 이러한 금속 complex는 산화성 양극수에서 안정한 상태를 유지하게되어 재흡착이 이뤄지지 않게된다. 따라서 이러한 불순물들은 양극수에 의한 제거가 용이하였으리라 사료된다. 반면에 Fe의 경우 양극수 및 음극수 모두의 물성이 Fe이 이온상태로 존재하는 영역에 있지는 않으나, 음극수의 경우 Fe이 이온으로 존재하는 영역에 더 가까운 물성을 가지고 있음을 알 수 있다. 따라서 양극수보다 음극수에 의한 제거가 보다 용이하였으리라 사료된다.

표 3에 나타난 다양한 방법으로 입자제거실험을 한 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림 8은 측정된 입자수를 normalize 하여 입자분포도로 표시하였다.

다양한 실험을 함에도 불구하고 세정 후의 입자분포도는 입자크기 $0.2\mu m$ 를 중심으로 한 동일한 분포도를 보여주고 있었다. 이러한 분포도로 볼 때, 전리수의 반복세정 정도의 다양함에도 불구하고 세정과정에서 결정결함의 성장으로 인한 분포도 변화가 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 기존의 입자 세정기술인 암모니아 세정으로 인한 결정결함 관

련입자증가의^{12,13)} 문제점들이 제기되고 있는 상황에서, 입자제거를 위한 전리수의 물성을 최적화시키기 위한 연구가 더욱 필요하리라 판단되어 진다.

4. 결 론

전리수를 이용하여 웨이퍼 세정을 하였다. 먼저 전기분해를 의한 전리수를 제조하였으며, 전해질의 종류에 따른 전리수의 양극수 및 음극수의 pH/ORP 값은 고유의 특성을 나타내었다. 특히 NH_4Cl 전해질을 사용 시 알칼리성의 음극수 및 산성의 양극수를 동시에 제조할 수 있었으며, 각각의 pH/ORP는 $9.8/-750mV$, $4.7/+1050mV$ 를 40분 이상 안정으로 유지하고 있었다. 특히 양극수의 ORP 범위에서는 웨이퍼 표면의 금속 불순물을 이온화시키기 충분한 값을 가지고 있었다. 오염된 금속불순물들은 양극수에 의한 세정효과가 우수하였으며, Fe의 경우, 음극수에 의한 세정효과가 양극수에 의한 세정효과보다 우수하였다. 입자제거는 다양한 세정방법에도 불구하고 동일한 입자 분포도를 유지하고 있었다. 이러한 전리수에 의한 세정을 통하여 이전의 고온공정인 습식세정을 상온공정 세정을 함으로써 화학약품에 의한 환경 및 위험문제를 최소화시킬 수 있었으며, RCA 세정에서 화학약품의 소모량은 약 $12l$ 였으나, 전리수 세정에서는 $20ml \sim 600ml$ 정도의 소비로 상당량을 절감시킬 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Tadahiro Ohmi, J. Electrochem. Soc., **143**, 2957 (1996).
2. W. Kern and D.A. Puotinen, RCA Rev. **31**, 187 (1970).
3. H. Aoki, S. Yamasaki, Y. Shiramizu, N. Aoto, T. Imaoka, T. Futatsuki, Y. Yamasita and K. Yamanaka, Extended Abstract of the 1995 International Conference on Solid State Device and Materials, 252 (1995).
4. T. Hattori, Solid State Tech., **42**, 73 (1999).
5. H. Morita, J. Ida, T. Ii and T. Ohmi, Proceeding of the IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference, **453** (1999).
6. Tadahiro Ohmi, UCT Vol. 10 supplement **1**, 48 (1998).
7. K. Yamanaka, T. Imaoka, T. Futatsuki, Y. Yamashita, K. Mitsumori, Y. Kasama, H. Aoki, S. Yamasaki and N. Aoto, Langmuir, **15**, 4165 (1999).
8. JohnsonR., "Surface contamination detection : An Introduction", Tencor Instrument, Inc., Company Brochure, Mountain View, California, **7** (1990).
9. H. Aoki, M. Nakamori, N. Aoto and E. Ikawa, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5686 (1994).
10. Marcel Pourbaix, 'Atlas of Electrochemical

- Equilibria in Aqueous Solutions', NACE International Cebelcor, **307** (1974).
11. 材料熱力學, 李東馥 編著, 普成文化社, **505** (1996).
12. M. Miyazaki, S. Miyazaki, T. Kitamura, Y. Yanase, T. Ochiai, and H. Tsuya, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **36**, 6187 (1997).
13. D. Graf, M. Suhren, U. Lambert, R. Schmolke, A. Ehlert, W. von Ammon, and P. Wagner, J Electrochem. Soc. Vol. **145**, 275 (1998).