

반도체 습식 세정 공정 중 상온의 초순수와 염기성 수용액 내에서 오존의 용해도 최적화

이상호 · 이승호 · 김규채 · 권태영 · 박진구[†] · 배소익* · 이건호* · 김인정*

[†]한양대학교 재료화학공학부, *㈜LG실트론 기술연구소

The Optimization of Ozone Solubility and Half Life Time in Ultra Pure Water and Alkaline Solution on Semiconductor Wet Cleaning Process

Sang Ho Lee, Seung Ho Lee, Kyu Chae Kim, Tae Young Kwon, Jin Goo Park[†], So Ik Bae*,
Gun Ho Lee* and In Jung Kim*

[†]Division of Materials and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan, 426-791, Korea

*Advanced Technology Team, R&D Center, LG Siltron, 283 Imsoo-dong, Gumi, 730-724, Korea

ABSTRACT

The process optimization of ozone concentration and half life time was investigated in ultra pure water and alkaline solutions for the wet cleaning of silicon wafer surface at room temperature. In the ultra pure water, the maximum concentration (35 ppm) of ozone was measured at oxygen flow rate of 3 liters/min and ozone generator power over 60%. The half life time of ozone increased at lower power of ozone generator. Additive gases such as N₂ and CO₂ were added to increase the concentration and half life time of ozone. Although the maximum ozone concentration was higher with the addition of N₂ gas, a longer half life time was observed with the addition of CO₂. When NH₄OH of 0.05 or 0.10 vol% was added in DI water, the pH of the solution was around 10. The addition of ozone resulted in the half life time less than 1 min. In order to maintain high pH and ozone concentration, ozone was continuously supplied in 0.05 vol% ammonia solutions. 3 ppm of ozone was dissolved in ammonia solutions. The static contact angle of silicon wafer surface became hydrophilic. The particle removal was possible alkaline ozone solutions. The organic contamination can be removed by ozonated ultra pure water and then alkaline solution containing ozone can remove the particles on silicon surface at room temperature.

Key Words : Semiconductor Cleaning, Ozone, Solubility, Half Life Time

1. 서 론

현재의 반도체 세정 공정은 크게 화학액을 사용하는 습식 세정[1-3]과 플라즈마 또는 레이저[4,5] 등을 이용하는 건식 세정 방법으로 나눌 수 있다. 이 중 습식 세정 공정은 반도체 실리콘 웨이퍼 세정 공정에서 짧은 시간에 다량의 웨이퍼를 처리할 수 있다는 장점 때문에 중요한 세정 방법으로 인식되고 있다.

반도체 실리콘 웨이퍼 습식 세정 공정은 1970년대

W. Kern에 의해 개발된 RCA 세정 공정이 가장 기본적인 공정으로 널리 알려져 있다[6]. RCA 세정 공정은 크게 오염 입자를 제거하기 위한 Standard Clean 1 (SC 1) 공정과 금속 오염물을 감소시키기 위한 Standard Clean 2 (SC 2) 공정으로 나뉘어진다. 하지만 이들 세정 공정만으로는 반도체 실리콘 웨이퍼 표면을 완전히 세정할 수 없기 때문에 SC 1 (NH₄OH:H₂O₂:H₂O=1:1:5, 75~85°C) 세정 공정을 하기 전 유기 오염물을 제거할 수 있는 세정 공정과 SC 2 (HCl:H₂O₂:H₂O=1:1:5, 75~85°C) 세정 공정 후 화학액에 의해 생성된 실리콘 자연 산화막을 제거하는 공정이 뒤따라야 한다. 결과적으로, 실리콘 웨이퍼 습식 세정 공정은 유기 오

[†]E-mail : jgpark@hanyang.ac.kr

염물을 제거하기 위한 SPM ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2=4:1$ vol.%) 공정, 오염 입자를 제거하기 위한 SC 1 세정 공정, 금속 오염물을 제거하기 위한 SC 2 세정 공정, 마지막으로 자연 산화막을 제거하는 dilute HF (DHF, 1/50 또는 1/100 HF 용액) 공정으로 이루어진다.

그러나 종래에 사용되어 왔던 전통적인 습식 세정 방법은 그 뛰어난 세정 성능에도 불구하고 여러 단계를 거치는 다단계 세정 공정으로 공정 시간이 길고 각 세정 단계마다 독립적인 bath를 사용하기 때문에 장비의 크기가 크며 다량의 화학액 사용으로 인한 폐액 발생량 및 처리 비용의 증가가 문제점으로 인식되고 있다. 따라서 최근에는 세정 공정을 단축시키고 세정 화학액 사용량을 감소시키거나 친환경적인 세정 공정을 개발하고자 하는 연구가 진행되고 있다[7-10].

기존의 RCA 세정 방법에서는 DHF 공정을 제외한 전 공정에 H_2O_2 (과산화수소)가 사용되고 있다. 세정액 내에서의 과산화수소는 실리콘 웨이퍼 표면을 산화시키기 위한 산화제로 사용되고 있다. 그러나 전술한 바와 같이 다량의 폐액 발생과 처리 비용을 유발하기 때문에 과산화수소를 대체하는 산화제로 오존을 사용하고자 하는 연구가 오랫동안 진행되어 왔다[11-16]. 오존은 과산화수소보다 산화력이 더 크다고 알려져 있기 때문에 산화제로서 사용되는데 큰 문제가 없으며 기존의 고온 세정 공정을 상온 공정으로 대체할 수 있는 장점이 있다. 또한 실리콘 웨이퍼 표면에 생성되는 산화막의 성질이 우수하다고 알려져 있다[17].

그러나 SC 1 세정 공정과 같이 NH_4OH (암모니아)를 기반으로 하는 고온의 염기성 분위기에서 오존의 용해도가 거의 일어나지 않는다는 단점이 있다. 오존의 용해도를 높이기 위해서는 온도를 상온으로 낮추고 첨가되는 암모니아의 농도를 조절하여 적절한 용해도 조건을 도출해야 한다. 기존의 연구에서는 오존을 직접 세정 bath에 주입하여 오존이 완전히 세정 수용액 내에 용해되지 못하였고 다량의 bubble이 발생하는 문제점이 지적되어 왔다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 최근에는 상온 염기성 분위기에서도 오존의 용해도를 증대시키기 위한 오존 혼합 장치의 개발이 진행되고 있다[18].

상온의 염기성 수용액 내에서도 일정 수준의 오존 용해도를 유지시킬 수 있다면, 기존의 SC 1 세정 공정에서 사용되는 과산화수소를 오존으로 대체하여 적용할 수 있으며, 기존의 오존이 가지는 유기물 제거 특성도 유지할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 초순수뿐만 아니라 염기성 수용액 내에서도 오존의 용해도를 일정 수준으로 유지시킬 수 있는 오존 혼합 장치를 사용하여 초순수와 염기성 수

용액 내에서의 오존의 최대 용해도 및 반감기 특성을 관찰하였다. 또한 실리콘 웨이퍼에 대한 세정 용액으로서의 적합성 여부를 확인하였다.

2. 실험 방법

오존 가스를 발생시키기 위하여 고순도 산소 가스(99.999%)와 corona discharge 방식의 오존 가스 발생장치(AX8403, Astex Co.)를 사용하였다. 오존 발생장치에 주입되는 산소의 유량은 mass flow controller(MFC)로 조절하였다. 발생된 오존 가스의 압력을 확인하기 위하여 압력 게이지를 사용하였으며 유량은 flow meter로 조절하였다. 오존 가스를 초순수 또는 염기성 수용액 내에 혼합시키기 위하여 Mykrolis사의 pHserII® 오존 혼합 장치를 사용하였다. 그리고 오존 용해도 및 반감기 측정을 위하여 액상 내의 오존 농도 센서(dFFOZ, In-USA Co.)를 이용하였다.

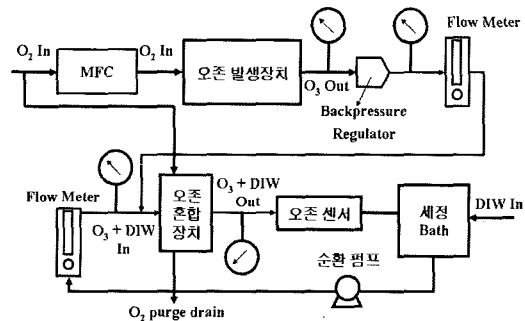


Fig. 1. Schematic diagram of circulation ozone bath system.

Fig. 1은 세정 bath로부터 초순수 또는 염기성 수용액과 오존 발생 장치에서 발생한 오존 가스가 오존 용해 장치를 통해 혼합된 후 오존 용해된 세정 수용액이 다시 bath로 순환하여 공급되는 모습을 개략적으로 보여주고 있다. 본 연구에서는 오존 가스를 직접 bath에 공급하지 않고 외부 혼합 장치를 통하여 지속적으로 bath에 공급하기 위하여 bath내의 세정 용액이 외부로 배출된 후 오존 가스가 공급되고 다시 bath로 공급되는 순환 방식을 사용하였다. 초순수와 염기성 수용액 순환시 압력은 15 psi, 유량은 10 LPM(liters per minute)로 유지하였으며 모든 실험은 상온에서 실시하였다.

초기 초순수 내의 오존 용해도와 반감기를 알아보기 위하여 오존 장치에 공급되는 산소의 유량과 오존 발생 장치의 출력이 조절되었다. 오존의 최대 용해도는 10분간 오존 가스를 계속 공급한 후 초순수와 염기성 수용액 내에 용해되어 있는 오존의 용해도를 각각 관

찰하였으며, 반감기는 10분 이후 오존의 공급을 차단하여 오존의 용해도가 감소되는 경향을 측정하였다.

오존의 용해도와 반감기를 증가시키기 위하여 질소 또는 이산화탄소(CO_2)와 같은 보조 가스를 첨가하는 것이 일반적으로 알려져 있으며[19], 본 연구에서는 고순도 (99.999%) 질소와 CO_2 가스를 각각 공급하여 첨가 가스에 따른 오존 용해도와 반감기 증가 효과를 관찰하였다.

초순수 내에서 최대 용해도와 반감기를 가지는 공정 조건에 암모니아를 첨가하여 오존의 염기성 수용액 내에서의 용해도와 반감기 그리고 pH 변화를 각각 관찰하였다. 세정 용액으로서의 성능을 발휘하기 위해서는 일정 수준 이상의 pH가 유지되어야 하며 최소한의 오존 농도가 필요하다. 실리콘 웨이퍼 표면은 오존에 의해 표면이 산화되며 이때 생성되는 실리콘 산화막은 친수성 특성을 가진다. 그러므로 최소 오존 농도는 실리콘 웨이퍼 표면의 접촉각을 측정함으로써 확인할 수 있으며 본 연구에서는 P-type (100) 실리콘 웨이퍼를 오존 용해된 세정 용액에 처리한 후 sessile drop 방법 [20-22]으로 웨이퍼 표면의 정접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초순수 내의 용해도 및 반감기

Fig. 2는 산소 공급 유량 변화와 오존 발생 장치의 출력 변화에 따른 초순수 내에서의 오존의 용해도와 오존 공급 중단 이후의 반감기 결과를 나타내었다.

산소 가스의 유량은 최소 공급 유량인 3 SLM(standard liters per minute)과 최대 공급 유량인 9 SLM, 그리고 중간 값인 6 SLM으로 각각 공급하였으며 공급 시간은 모든 조건에서 10분으로 유지하였다. 10분간 공급 후 산소 가스 공급을 차단하고 이후 10분간 유지하여 오존의 용해도가 감소하도록 하여 반감기를 관찰하였다. 이 때 발생된 오존 가스의 압력은 20 psi, 유량은 10 LPM을 유지하였으며 이후 실험에서도 동일하게 유지되었다.

산소 가스의 공급을 10분간 유지하였을 경우 초기에 오존 용해도가 급격히 증가하였으며 이후 서서히 증가하여 거의 일정한 수준으로 유지되고 있음을 알 수 있다. 산소 가스의 공급을 중단하면 일시적으로 오존의 용해도가 급격히 감소하였다가 다시 서서히 용해도가 감소하는 경향성을 보이는 것을 관찰할 수 있다. 이는 오존이 용해된 초순수가 순환 펌프를 통해 순환될 때 오존의 공급이 중단되면 일시적으로 오존이 거의 존재하지 않는 구간이 존재하고, 전체 순환 라인에서 오존

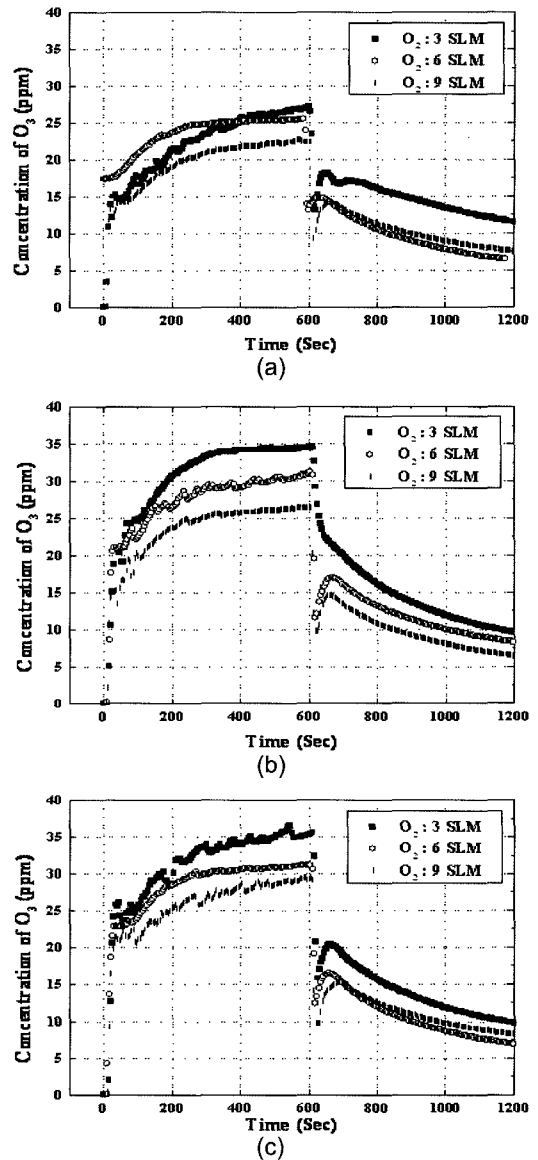


Fig. 2. Ozone concentration and half life time in DI water at (a) 40%, (b) 60% and (c) 80% power.

의 용해도가 일정하게 유지되기 위해서는 시간이 필요하기 때문이다. 이로 인하여 초기 급격한 용해도의 감소 이후에는 용해도 감소폭이 둔화되고 서서히 감소하는 경향을 보이게 된다.

산소 가스의 공급량이 증가하면 더 많은 오존 가스가 발생하여 오존의 용해도도 증가할 것으로 예상하였으나 결과는 이와 상이한 것으로 관찰되었다. 산소 가스의 유량이 3 SLM으로 최소일 경우, 가장 큰 오존 용해도가 관찰되었으며 오존 발생 장치의 출력이 변해도

동일한 경향성을 나타내었다. 그러나 오존 발생 장치의 출력이 60%에서 80%로 증가하여도 최대 용해도는 크게 변화하지 않고 3 SLM의 산소 공급 유량 조건에서 약 35~36 ppm 수준으로 유지되는 것을 관찰하였다.

Table 1은 각 조건에서의 오존 농도 반감기를 보여주고 있다. 동일한 산소 공급 유량 조건에서 출력이 증가할수록 반감기가 감소하고 있는 것을 관찰하였다. 또한 오존의 최대 용해도가 앞선 Fig. 2로부터 60%와 80% 출력 조건에서 얻어졌으나 반감기 특성 분석 결과 60% 출력 조건에서 보다 우수한 결과를 보이고 있다.

Table 1. Half life time of ozone in DI water at room temperature (sec).

출력 \ 유량	3 SLM	6 SLM	9 SLM
40%	395	105	195
60%	155	110	100
80%	105	55	95

그러므로 초순수 내에서 최대의 오존 용해도 값과 우수한 반감기 특성은 3 SLM의 산소 공급 유량과 오존 발생 장치의 출력이 60%인 경우 얻을 수 있었다. 이후 실험에서 오존 발생 장치의 출력과 산소 공급 유량은 이와 동일한 조건에서 실행되었다.

3.2. 첨가 가스의 영향

상온의 초순수 수용액 내에서의 오존의 용해도와 반감기를 증가시키기 위하여 질소와 CO₂ 가스를 첨가하여 그 특성을 평가하였다. 첨가 가스는 오존 발생 장치에 산소 가스가 공급될 때와 이후 발생된 오존 가스가 오존 혼합 장치에 공급되기 이전 오존 가스에 첨가되

어 공급되었다.

Fig. 3은 앞선 초순수 내의 오존 용해 실험에서 얻어진 오존 발생 장치의 출력(60%), 산소 공급 유량(3 SLM), 그리고 발생된 오존 가스와 동일한 압력과 유량 조건에서 질소와 CO₂ 가스를 각각 0.1 SLM의 유량으로 공급하였을 때 초순수 내의 오존의 용해도와 반감기를 보여주고 있다. 각각의 첨가 가스를 첨가하여 오존의 용해도를 30 ppm까지 도달하게 한 뒤 산소와 첨가 가스의 공급을 중단하고 오존의 용해도가 15 ppm으로 초기 농도의 절반에 도달하기까지의 시간을 관찰하였다.

CO₂ 가스가 첨가될 경우 초기 30 ppm 농도까지 도달하는데 걸리는 시간이 질소 첨가 가스의 경우보다 길게 관찰되었다. 하지만 가스 공급 중단 후 초순수 내의 오존 용해도 감소를 관찰한 결과, 15 ppm의 농도에 도달하는데 걸리는 시간이 질소 가스를 첨가하였을 경우 12분 40초인 것에 비하여 23분 20초로 보다 오랜 시간이 걸리는 것을 알 수 있다. 이것은 CO₂ 첨가 가스가 초기 오존의 용해 농도를 증가시키는 데에는 질소 첨가 가스보다 효율이 떨어지지만 일단 오존이 용해된 이후에는 오존의 농도 감소를 억제하는 데에 보다 효과가 있다는 것을 알게 해준다.

CO₂ 첨가 가스의 유량을 초기 0.1 SLM부터 0.3 SLM까지 증가시켜 첨가 가스 유량 변화에 따른 오존의 용해도와 반감기 특성을 관찰하였다. 10분간 산소와 첨가 가스를 공급한 뒤 이후 산소 가스 공급을 차단하고 10분간 용해도 변화를 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

CO₂ 첨가 가스가 공급되지 않았을 경우 오존의 최대 용해도는 약 35 ppm으로 관찰되었으며 반감기는 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 155초(2분 35초)로 매우

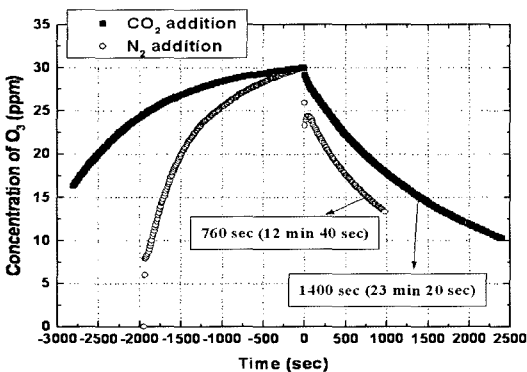


Fig. 3. The effect of two additive gases on concentration and half life time of ozone in DI water.

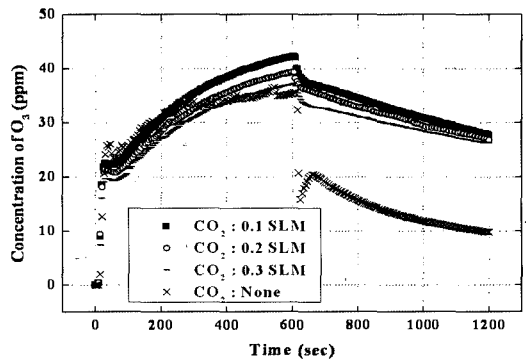


Fig. 4. The concentration and half life time of ozone in DI water at different CO₂ flow rates.

짧은 것을 알 수 있다. 그러나 CO₂ 첨가 가스가 첨가되었을 때 오존의 최대 용해도는 40 ppm 이상의 농도까지 증가하는 것을 관찰할 수 있으며 농도가 안정화되지 않고 계속해서 증가하는 경향성을 보이고 있다. 또한 CO₂ 첨가 가스가 공급되지 않은 경우보다 용해도 감소폭이 현저히 감소한 것을 알 수 있다. 이것은 CO₂ 첨가 가스에 의하여 오존의 초순수 내에서의 분해가 방해를 받아 좀더 오랜 시간 동안 오존이 초순수 내에서 용해될 수 있음을 보여주고 있다. 그러나 CO₂ 첨가 가스의 공급 유량이 증가하면 오존 가스와 CO₂ 가스의 공급 비율 중 오존 가스의 공급 비율이 30:1(3 SLM_{ozone}:0.1 SLM_{CO2})에서 15:1, 10:1까지 감소하게 되어 최대 용해도와 반감기에 오히려 역효과가 나타나게 됨을 알 수 있다. 그러므로 첨가 가스의 유량을 적절히 조절하는 것이 오존 가스의 최대 용해도와 반감기에 중요하다고 할 수 있다.

Fig. 5는 CO₂ 첨가 가스에 의한 오존의 최대 용해도와 반감기를 측정된 결과를 보여주고 있다. 앞선 Fig. 4의 실험에서는 산소와 CO₂ (0.1 SLM) 첨가 가스의 공급 시간을 10분으로 유지하였으나 가스의 공급 시간을 30분으로 증가시키고 이후 산소 가스 공급을 차단한 뒤 30분간 유지하여 최대 용해도와 반감기를 관찰하였다. 그 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 최대 용해도는 계속 증가하다가 48 ppm으로 거의 안정화되고 있으며, 반감기는 24분 40초로 관찰되고 있다.

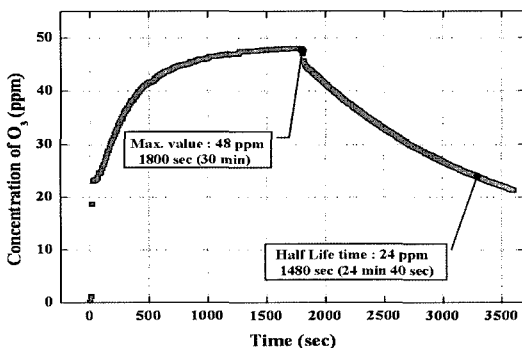


Fig. 5. Maximum concentration and half life time of ozone in DI water with CO₂ additive gas.

3.3. 초순수 내의 최적 용해 조건

상온의 초순수 내에서 오존의 최대 용해도와 우수한 반감기 특성을 가지는 공정 조건을 Table 2에 나타내었다.

초순수의 공급 압력과 유량은 15 psi, 10 LPM으로 유지되었으며 또한 발생된 오존 가스의 공급 압력은

Table 2. Optimized process for maximum ozone concentration in DI water at room temperature.

공정 변수	최적 조건
초순수 공급 압력과 유량	15 psi, 10 LPM
오존 가스 압력과 유량	20 psi, 10 LPM
오존 발생 장치 출력	60%
산소 가스 공급 유량	3 SLM
첨가 가스 공급 유량	CO ₂ , 0.1 SLM

20 psi, 유량은 10 LPM으로 고정된 상태에서 진행되었다. 오존 발생 장치의 출력은 60%, 산소 가스의 공급 유량은 3 SLM으로 각각 유지되었다. 첨가 가스는 CO₂ 가스를 0.1 SLM으로 공급하였다.

최적의 공정 조건에서 최대 오존 용해도는 산소 공급을 30분간 유지하였을 때 48 ppm으로 관찰되었으며, 산소 공급 중단 후의 반감기는 24분 40초로 관찰되었다. 이후 암모니아를 첨가한 염기성 수용액 내에서의 거동을 초순수 공정 조건과 동일한 조건에서 관찰하였다.

3.4. 염기성 수용액 내에서의 거동

오존이 용해된 초순수 세정액으로는 유기물은 제거할 수 있으나 입자의 오염을 제거하기 위해서는 SC 1 세정 용액과 같이 염기성 암모니아를 첨가되어야 한다. 그러나 상온에서 다량의 암모니아를 오존이 용해된 초순수에 첨가되면 암모니아와 오존이 상쇄되어 원하는 특성의 세정 용액을 제조하기 어렵다. 특히 암모니아가 오존을 분해시켜 오존의 용해도를 크게 감소시키기 때문에 소량의 암모니아를 첨가해야 한다.

최근의 연구에서는 희석된 암모니아 수용액 내에 오존을 첨가하면 실리콘 웨이퍼 표면이 산화되어 친수성으로 바뀌고 암모니아에 의한 에칭 작용으로 표면의 오염 입자를 제거할 수 있다고 알려져 있다[12].

Fig. 6은 초순수내의 최대 오존 용해도 공정 조건에서 10분간 오존을 발생시킨 이후 산소 공급을 중단하고 암모니아를 0.01, 0.02, 0.05, 0.10 vol% 농도로 각각 첨가하였을 때의 오존 용해도 변화와 수용액의 pH 변화를 보여주고 있다.

암모니아의 농도가 0.01, 0.02 vol%인 경우 오존의 용해도가 서서히 감소하는 경향을 보이고 있으나 용액의 pH가 중성 이상을 만족하지 못하였다. 실리콘 웨이퍼 세정을 위해서는 반드시 염기성 조건을 만족하여야 하기 때문에 첨가된 암모니아의 농도를 증가시켜 동일한 조건에서 오존의 용해도와 수용액의 pH를 관찰하였다. 첨가 농도가 0.05, 0.10 vol%로 증가하면 pH는

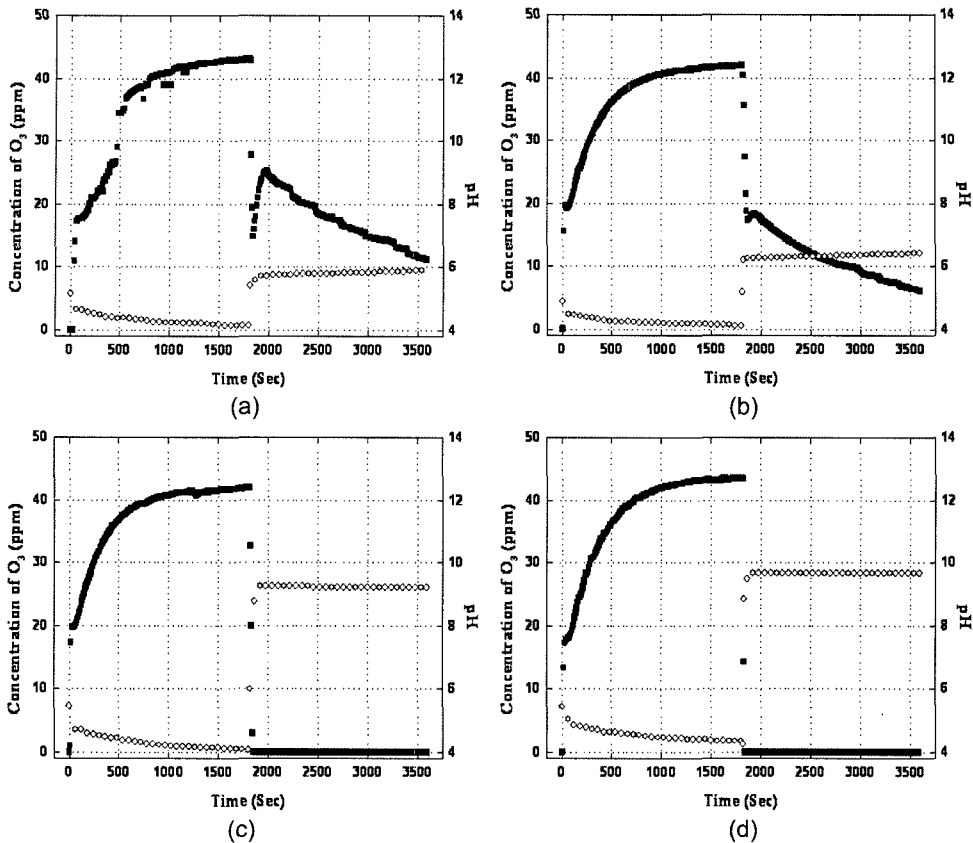


Fig. 6. Concentration (■) of ozone and pH (○) after NH₄OH addition of (a) 0.01, (b) 0.02, (c) 0.05 and (d) 0.10 vol%.

9 이상으로 유지되었으나 오존의 용해도가 순간적으로 0 ppm으로 감소하였다. 이것은 오존 가스의 공급을 중단하였을 때, 첨가된 암모니아에 의해 초순수에 용해된 오존이 모두 분해된 것으로 판단된다. 이를 방지하기 위해서는 오존 가스의 공급을 중단하지 않고 지속적으로 초순수 내에 오존 가스를 공급해야 한다.

오존 가스의 공급을 최대 용해도 도달 이후에도 지속하고 최대 용해도 도달 시점에서 암모니아를 bath에 투입하여 실리콘 웨이퍼 세정에 적합한 염기성 pH와 오존의 용해도를 나타내는지 확인하였으며 그 결과를 Fig. 7에 보여주고 있다.

초기 첨가하는 암모니아는 0.10 vol% 농도였으며, 이는 0.05 vol%보다 빠른 시간 내에 염기성 pH 영역에 도달시키기 위함이다. 그러나 염기성 pH에 도달하고 오존의 용해도가 적정 수준에 유지된 이후에는 0.05 vol%를 첨가하여 pH와 오존 농도 변화가 급격히 변화하지 않도록 하였다.

암모니아 첨가 후 pH는 초기에 9.9까지 증가하였다가 시간이 지남에 따라 점차 감소하는 경향을 보이고

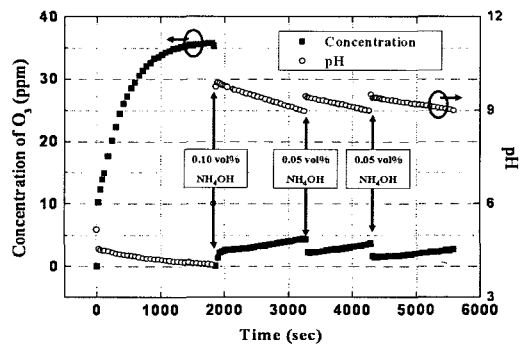


Fig. 7. Concentration of ozone and pH after NH₄OH addition.

있다. 이때의 오존 농도는 35 ppm에서 0 ppm으로 순간 감소하였다가 30초 이후 1 ppm으로 회복하여 4 ppm 이상으로 증가하였다.

초기 암모니아 첨가 이후에는 pH가 9이하로 감소하기 이전에 추가로 암모니아를 첨가하였으며 첨가 직후 오존의 용해도는 2 ppm으로 다시 감소하였다가 시간

이 지나면서 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 암모니아의 첨가를 이후 반복하여 Fig. 7에서 보는 바와 같이 동일한 경향성이 나타나는 것을 확인하였다. 이와 같이 일정한 간격을 두고 암모니아를 지속적으로 첨가하고 오존을 공급해주면 일정 농도의 오존이 용해된 염기성 세정 용액을 bath에 지속적으로 공급할 수 있게 된다. 그러나 실리콘 웨이퍼 표면이 완전 친수성 표면으로 변하는 오존 농도를 확인할 필요성이 있다.

암모니아가 첨가된 직후의 오존 농도는 초기 1 ppm이었으나 이후 4 ppm까지 농도가 증가하였으며 각각의 오존 농도에서 실리콘 웨이퍼 표면을 실제 세정 공정과 동일한 10분간 dipping한 뒤 실리콘 웨이퍼 표면의 정점측각을 측정하였다. 정점측각 측정을 위해 초기 실리콘 웨이퍼 표면의 자연 산화막을 희석된 불산 용액으로 제거하였다.

오존의 농도가 3 ppm 이상인 경우에는 실리콘 웨이퍼 표면이 친수성으로 바뀌어 표면의 정점측각을 측정할 수 없었다. 그러나 오존의 용해도가 2 ppm으로 감소한 경우에는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 20° 미만의 정점측각이 측정되었다.

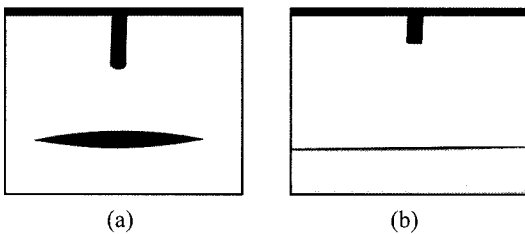


Fig. 8. Static contact angle of silicon wafer surface treated by (a) 2 ppm and (b) 3 ppm ozone solution.

그러므로 2 ppm 미만의 오존 농도에서 실리콘 웨이퍼를 처리하면 완전한 오존 산화막이 형성되지 않기 때문에 실제 세정 공정에 적용하기 위해서는 3 ppm 이상의 오존 농도가 유지되는 동안 웨이퍼를 투입해야 한다.

결과적으로 초순수 내에 오존이 용해된 세정액으로는 유기물이 제거되고, 이후 암모니아를 첨가되어 pH 9 이상의 염기성을 유지하고 3 ppm 이상의 오존이 용해된 세정액에서는 SC 1 세정 용액과 같은 오염 입자 제거 효과를 기대할 수 있다.

4. 결 론

상온의 초순수와 염기성 수용액 내에서의 오존의 용해도와 반감기 거동을 관찰하였다. 초순수 내에서 오존

의 최대 용해도는 공급 산소의 유량을 3 SLM으로 유지하고 오존 발생 장치의 출력이 60% 이상인 경우 35 ppm으로 관찰되었다. 그러나 초순수 내에서의 오존의 반감기는 오존 발생 장치의 출력이 낮아질수록 좋은 결과를 나타내었다. 첨가 가스로 고순도 질소와 CO₂ 가스를 사용한 결과, 오존의 용해도 증가는 비슷하였으나 CO₂ 가스가 보다 우수한 반감기 특성을 보였으며 0.1 SLM 유량 조건에서 가장 우수한 결과를 나타내었다.

초순수 내에서의 최적 조건에 암모니아를 첨가하여 염기성 수용액에서의 오존의 거동을 관찰한 결과, 암모니아의 첨가 농도가 0.01, 0.02 vol%인 경우 염기성 pH에 도달하지 못하였다. 그러나 0.05, 0.1 vol%의 암모니아를 첨가된 경우 염기성 pH를 나타내었고 오존의 용해도는 급격히 감소하였다.

SC 1 세정 용액에서의 과산화수소와 같은 산화 역할을 하기 위한 최소 오존 농도는 정점측각 측정을 통하여 3 ppm인 것을 확인하였으며, 염기성 분위기에서 장시간 동안 일정한 오존 농도를 유지하기 위해서는 지속적으로 일정 시간 간격을 두고 암모니아를 투입하여야 함을 알 수 있었다.

본 연구를 통하여 오존이 용해된 초순수와 염기성 세정 용액을 동시에 순차적으로 사용하면 오존이 용해된 초순수 세정 용액으로는 일반적인 유기물을 제거할 수 있고 암모니아를 첨가된 염기성 세정 용액으로는 SC 1 세정 용액과 같은 오염 입자 제거에 유용하다.

감사의 글

본 연구는 (주)LG 실트론의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Morinaga, H., Futatsuki, T., Ohmi, T., Fuchita, E., Oda, M., and Hayashi, C., "Behavior of Ultrafine Metallic Particles on Silicon Wafer Surface", *J. of the Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 3, pp. 966-970, 1995.
2. Kern, W., "Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology, and Applications", Noyes Publications, New Jersey, U.S.A., pp. 111-147, 1993.
3. 류근걸, 김우혁, 이운배, 이종권, "전리수를 이용한 반도체 세정 공정", 반도체및디스플레이장비학회지, 제 2권, 제3호, pp. 1-6, 2003.
4. 조중희, "대기압 플라즈마를 이용한 반도체/디스플레이

- 이 부품의 세정기술”, 반도체및디스플레이장비학회 2004 춘계학술대회 발표 논문집, pp. 35-51, 2004.
5. 이종명, 조성호, “레이저 유기 층격파를 이용한 웨이퍼 표면 미소 입자 제거”, 한국레이저가공학회지, 제5권, 제2호, pp. 9-15, 2002.
 6. Hattori, T., “Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, pp. 439-440, 1998.
 7. Bowling, A., Kirkpatrick, B., Hurd, T., Losey, L., and Matz, P., “Future Challenges for Cleaning in Advanced Microelectronics”, Solid State Phenomena, Vol. 92, pp. 1-6, 2003.
 8. Petitdidier, S., Bernard, H., Bellandi, E., Landa, F., Shirakawa, H., and Levy, D., “Optimizations of SC-1 Conditions for Sub 0.18 μ m Technologies in an Industrial Environment”, Solid State Phenomena, Vol. 76-77, pp. 93-96, 2001.
 9. Hattori, T., Osaka, T., Okamoto, A., Saga, K., and Kuniyasu, H., “Contamination Removal by Single Wafer Spin Cleaning with Repetitive Use of Ozonized water and Dilute HF”, J. of the Electrochemical Society, Vol. 149, No. 9, pp. 3278-3284, 1998.
 10. 박진우, 박진구, 김기섭, 송형수, “계면활성제 첨가한 암모니아수의 소수성 실리콘 웨이퍼와의 반응 및 세정 효과”, 한국재료학회지, 제9권, 제9호, pp. 872-877, 1999.
 11. 엄대홍, 박진우, 박진구, “회석된 불산 내의 오존의 거동과 세정 효과”, 1998년도 한국재료학회 추계학술발표강연 및 논문개요집, pp. 19, 1998.
 12. Eom, D. H., Lim, G. B., Park, J. G., and Busnaina, A. A., “Reaction of Ozone and H₂O₂ in NH₄OH Solutions and Their Reaction with Silicon Wafers”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 43, No. 6A, pp. 3335-3339, 2004.
 13. Vankerhoven, H., De Smedt, F., Claes, M., De Gendt, S., Heyns, M. M., and Vinckier, C., “Effect of Additives on the Removal Efficiency of Photoresist by Ozone/DI-Water Processes: Experimental Study”, Solid State Phenomena, Vol. 92, pp. 101-104, 2003.
 14. Oya, I., Miyamoto, M., and Kuzumoto, M., “New Residue Removal Method Using Ozonated Water with Phosphoric Acid”, Solid State Phenomena, Vol. 92, pp. 219-222, 2003.
 15. 이승호, 이상호, 김규채, 권태영, 박진구, 배소익, 김인정, 이진호, “RCA 반도체 습식 세정 공정 중 오존을 이용한 SC 1 세정을 위한 최적화 연구”, 한국재료학회 2005 추계학술발표대회 논문 개요집, pp. 40, 2005.
 16. 한정훈, 박진구, “반도체 세정액 내에서의 오존의 용해도 및 그 기구에 대한 연구”, 한국재료학회지 1997 추계학술발표대회 논문 개요집, pp. 56, 1997.
 17. Park, J. G., “The Hydrophilization of Process Wafers in Dilute Hydrogen Peroxide Solutions and Ozonated Deionized Water and Its Effects on Defects and Gate Oxide Integrity”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 36, No. 9A, pp. 5416-5420, 1997.
 18. De Smedt, F., De Gendt, S., Heyns, M. M., and Vinckier, C., “The Application of Ozone in Semiconductor Cleaning Processes: The Solubility Issues”, J. of the Electrochemical Society, Vol. 148, No. 9, pp. G487-G493, 2001.
 19. Langlais, B., Reckhow, D. A., and Brink, D. R., “Ozone in Water Treatment: Application and Engineering”, Lewis Publishers, pp. 112, 1991.
 20. Spelt, J. K., Rotenberg, Y., Absolom, D. R., and Neumann, A. W., “Sessile-drop contact angle measurements using axisymmetric drop shape analysis”, Colloids and Surfaces, Vol. 24, Issues 2-3, pp. 127-137, 1987.
 21. Li, D., and Neumann, A. W., “Determination of line tension from the drop size dependence of contact angles”, Colloids and Surfaces, Vol. 43, Issues 2, pp. 195-206, 1990.
 22. Duncan, D., Li, D., Gaydos, J., and Neumann, A. W., “Correlation of Line Tension and Solid-Liquid Interfacial Tension from the Measurement of Drop Size Dependence of Contact Angles”, Vol. 169, Issues 2, pp. 256-261, 1995.