

## 반도체 세정액내에서의 오존의 용해도 및 그 기구에 대한 연구

The study on mechanism and solubility of ozone in semiconductor cleaning solutions

한양대학교 금속재료공학과 한정훈, 박진구

### 1. 서론

1970년대 Kern에 의해 개발된 RCA세정방법은 30년이 넘게 반도체 제조공정에서 사용되어지고 있다. 과산화수소( $H_2O_2$ )를 근간으로 하는 RCA 세정액은 파티클을 제거를 위한 SC-1 세정액과 금속오염물질을 용해 가능한 복합물로 만들어 제거하는 SC-2 세정액으로 되어있다. RCA 세정액에 공통적으로 사용되는 과산화수소는 폐수처리문제와 고가의 화학액 비용 그리고 반감기(Life time) 등의 문제가 대두되고 있다. 이로 인해 과산화수소보다 큰 산화력을 지닌 오존으로 대처하려는 연구가 계속되어지고 있고 최근에는 유기오염물질 제거목적으로 오존이 용해된 초순수가 실제공정에 사용되어지고 있다. 본 연구에서는 초순수 및 세정 공정 중 사용되고 있는 화학액내에서 오존의 거동을 분석하고 오존의 농도가 웨이퍼에 미치는 영향을 측정하였다.

### 2. 실험방법

오존을 50 l/h의 속도로 초순수 (18.2 M $\Omega$ ·cm)내에 주입시키고 온도를 15°C ~ 50°C까지 변화시켜가며 용해도 및 반감기의 변화를 오존분석기(Obisphere 3600)를 통하여 측정하였고 pH와 Eh의 변화를 알아보기 위해 pH 측정기(Orion 520A)를 사용하여 측정하였다. 그리고 오존의 농도와 웨이퍼와의 관계를 알아보기 위해 HF 처리한 p-type(100)실리콘 웨이퍼를 오존이 용해된 초순수 및 화학액내에 담근후 정접촉각 분석기(Krüss G10)를 사용하여 접촉각을 측정하여 분석하였다.

### 3. 실험결과

Indigo적정법을 이용하여 오존의 가스농도를 측정한 결과 가해주는 전류가 증가함에 따라 오존생성농도가 직선적으로 증가함을 나타내었다. 오존의 주입농도를 증가 시킴에 따라 초순수내의 용해도는 증가함에 따라 0.5ppm ~ 15.3ppm까지 조절이 가능하였고 오존가스의 공급을 멈추고 초순수내에서 오존의 농도변화를 측정한 결과 초기오존농도가 적을수록 반감기가 길어짐을 알 수 있었다. 그리고 온도가 증가함에 따라 오존의 용해도는 감소함을 알 수 있었고 반감기 역시 급속히 감소함을 알 수 있었다. 오존의 농도가 증가함에 따라 Eh값은 약간 증가함을 나타내었고 15분만에 일정한 값을 나타내었고 pH값은 가해주는 오존의 농도가 증가함에 따라 감소하는 폭이 커짐을 나타내었다. 실리콘의 산화막 형성을 쉽게 알 수 있는 접촉각을 이용하여 산화막의 안정성(Stability) 정도를 측정한 결과 2ppm이상의 오존이 용해된 초순수의 경우 실리콘표면을 1분 이내에 친수성표면을 형성함을 알 수 있었다.

한편, 초순수로 100:1로 희석된 황산의 경우 초순수보다 높은 용해도를 가짐을 나타내었고 50°C에서도 15ppm정도의 높은 용해도를 가짐을 나타내었다. 높은 온도(50°C)에서도 반감기는 120~130min정도로 길게 나타냄을 알 수 있었다. 이것은 황산이 초순수에 비해 굉장히 낮은 pH값(pH:0.7~1.7)을 갖기 때문에 오존이 황산안에서 상대적으로 안정하기 때문이다. 그리고 오존이 함유된 황산의 경우 역시 빠른 시간내에 웨이퍼 표면이 친수성 표면인 산화막을 형성시킴을 알 수 있었다.