

## 전해수를 이용한 실리콘 웨이퍼 표면의 금속오염 제거

## A Study on the removal of Metallic Impurities on Si-wafer using Electrolyzed Water

윤호섭 · 류근걸

(Hyoseob Yoon · Kunkul Ryoo)

## Abstract

As the semiconductor devices are miniaturized, the number of the unit cleaning processes increases. In order to processes by conventional RCA cleaning process, the consumption of volume of liquid chemical and DI water became huge. Therefore, the problem of environmental issues are evolved by the increased consumption of chemicals. To resolve this matter, an advanced cleaning process by Electrolyzed Water was studied in this work. The electrolyzed water was made by an electrolysis equipment which was composed of three chambers of anode, cathode, and middle chambers. In the case of electrolyzed water with electrolytes in the middle chamber, oxidatively acidic water of anode and reductively alkaline water of cathode were obtained. The oxidation/reduction potentials and pH of anode water and cathode water were measured to be +1000mV and 4.8, and -530mV and 6.3, respectively. The Si-wafers contaminated with metallic impurities were cleaning with the electrolyzed water. To analysis the amounts of metallic impurities on Si-water surfaces, ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass spectrometer) was introduced. From results of ICP-MS measurements, it was concluded that the ability of electrolyzed water was equivalent to that of the conventional RCA cleaning.

**Key Words(중요용어)** : RCA cleaning, Oxidation/reduction potential(ORP), Electrolyzed water, Anode water, Cathode water.

## 1. 서 론

반도체 소자가 고집적화가 됨에 따라 단위 세정 공정의 수가 증가되고 있다. 반도체 소자가 발명된 후 직경 200mm 웨이퍼를 사용하는 현재까지, 반도체 제조의 생산성 및 경쟁력 확보를 위하여, RCA 세정을 중심으로 한 고농도의 강산 및 강염기의 화학약품을 사용하는 습식 세정을 하고 있다. 고품질의 극미세박막을 안정하게 형성하고 고선택성의 ULSI(Ultra large scale intergration) 제조기술을 확보하기 위해서는 초청정 기술에 기초를 둔 Si 웨이퍼 세정이 매우 중요하게 되었다. 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 micro-roughness free, 7) hydrogen-terminated surface 및 8) charge-up free 등이다<sup>(1-2)</sup>.

습식세정에서 반도체표면의 중요한 오염물들은 입자, 유기물 오염, 및 금속 오염물 등이 대표적이라 할 수 있다. 먼저 입자들은 패턴 결함, 박막형성시 미립자 분산에 의한 결함, 그리고 마스크에 의한 결함들을 초래하며, 유기물 오염은 윤활제, 냉각제, cutting oils, 지방질, 그리고 airborne 입자 등에 의해 쉽게 오염이 된다<sup>(3)</sup>. 마지막으로 금속 오염물은 반도체 제조 공정 중에서 자주 발생하는 오염으로 소자의 미세화와 함께 금속 오염에 따른 영향도 현저해져서 극미세소자에서는  $10^9$  atoms/cm<sup>2</sup> 이하의 레벨이 요구되어 진다<sup>(2)</sup>. 실리콘 보다 전기 음성도가 높은 Cu 및 비슷한 전기음성도를 나타내는 Fe와 같은 금속불순물은 실리콘 기판 표면 위에 오염되어 실리콘 내부로 쉽게 확산해 들어가 Si band gap내에 trap을 형성하여 소수 캐리어의 life time을 감소시키

\* 순천향대학교 신소재공학과  
(충남 아산시 신창면 순천향대학교, Fax:0418-530-1494  
E-mail : yoonhs2754@hanmail.net)

며, p-n 접합 leakage current를 증가시키며, oxide breakdown voltage를 감소시키는 경향이 있다<sup>(4-5)</sup>.

그러므로 반도체 소자의 생산성 및 신뢰성을 향상시키기 위해서는 Cu 및 Fe와 같은 금속불순물들은 반드시 제거가 되어야 한다. 이러한 불순물들을 웨이퍼 표면으로부터 제거하기 위하여 지난 30년 동안 RCA 세정을 토대로 한 세정법이 행하여져 왔으며 현재까지 반도체 세정공정에 있어서 광범위하게 사용될 것이다. 그러나 반도체 소자의 고집적화에 따른 단위 세정공정수가 증가하게 될 것이며, 여기에 따른 고순도 화학약품 뿐 아니라 초순수의 소모량이 기하급수적으로 증가하게 될 것이며, 더욱이 RCA 세정은 고온(70~100℃)에서 수행되고 있으며 여기에 따른 유독성 화학약품의 기화로 인한 독성 gas등의 발생에 문제가 제기 되기도 한다. 현재의 습식세정 공정을 Table 1에 나타내었다<sup>(6-7)</sup>.

증가하는 화학약품의 소모량에 따른 환경문제가 중요한 문제로 인식되면서 새로운 세정방법이 여러 방면으로 연구되어 지고 있으며, 이러한 여러 세정 연구법 또한 RCA 세정을 기본으로 하여 진행되고 있다.

Table 1. An Example of a Current Wet Cleaning Process in ULSI Manufacturing

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

본 연구에서는 기존의 습식세정과는 다르게 극미량의 화학약품만을 첨가하여 물에 직류전압을 가하여 pH 및 산화/환원 전위를 변화시킬 수 있는 산성 및 알칼리성의 전해수(Electrolyzed Water, EW)를 생성할 수 있다. 전기분해를 할 때 전극표면에서는 전자의 교환이 일어나고 각종 산화성이나 환원성 물질이 발생하며, pH나 산화/환원력(Oxidation/

Reduction Potential, ORP)이 변하는 전해수를 얻는다. 얻어진 전해수를 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면의 금속오염물을 제거하였다. 세정된 실리콘 웨이퍼의 표면 금속오염도 측정은 Perkin Elmer 사의 ICP-MS를 사용하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1. 전해수 생성

전해수 생성장치는 3조식으로 구성되어 있으며, 이의 개요도는 Fig. 1과 같다.

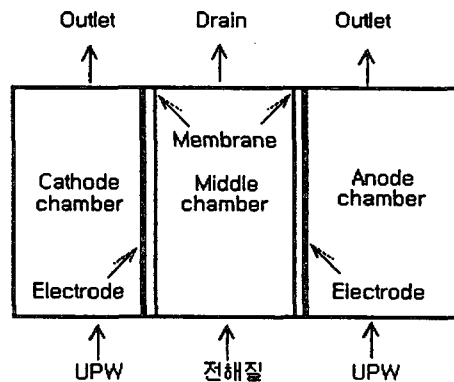


Figure 1. Redox-Water Electrolytic Cell Composed of Three Chambers

각각의 챔버에는 초순수가 공급되며, 산화성 anode water 및 환원성 cathode water를 생성하기 위하여 중간 챔버에 염산 전해질을 첨가하여 전기분해를 실시하였다. 중간챔버에 첨가된 전해질의 양은 400 ml/1.5 l를 중간챔버에 첨가하였다. 인가된 전해전류는 9.0 A 이었으며 얻어진 전해수의 ORP, pH, 및 세정시간동안 전해수의 안정성을 확인하기 위해 lifetime등을 측정하였다.

### 2-2. 실리콘 웨이퍼 세정

실험에 사용된 실리콘 웨이퍼는 CZ법으로 생산된 직경 200 mm, 비저항이 5~20 Ω-cm이며 B(boron)가 도핑된 p-type, (100) 결정방향을 가지는 재료를 사용하였다. 먼저 실리콘 웨이퍼를 HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에 5분간 전처리 한 후 Al, Cu, Fe, Ni 등의 오염용액을 초순수에 오염시켜 이 오염된 용액에 실리콘 웨이퍼를 침적시켜 인위적으로 실리콘 웨이퍼 표면을 정량적으로 오염을 시켰다.

인위적으로 금속불순물을 오염시킨 실리콘 웨이퍼를 두 그룹으로 분류하여 기존의 RCA 세정력과 전해수 세정력을, 또한 전해수의 양극수와 음극수와 의 세정력을 비교 실험하였다. 실험방법은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Si-Wafer Cleaning Process using Electrolyzed Water with Electrolyte in Middle chamber.

Cleaning process	비 고
case 1 APM ⇨ rinse ⇨ HPM ⇨ rinse	RCA
case 2 AW ⇨ rinse	전해수
case 3 CW ⇨ rinse	

\* AW : Anode water, CW : Cathode water

기존의 RCA 세정의 APM 및 HPM 세정은 65°C에서 5분간 세정하였으며, 전해수 세정은 상온에서 5분간 세정하였으며, rinse는 모두 5 cycles씩 초순수로 행하였다. 각각의 세정 실시 후 실리콘 웨이퍼 표면의 잔류 금속불순물의 오염 정도는 ICP-MS를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 전해수의 성질

Fig. 2는 중간챔버에 전해질을 첨가하기 전 전해질을 첨가하지 않고 초순수만을 전기분해를 시켰을 경우 생성된 양극의 산화수와 음극의 환원수의 성질을 나타내고 있었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 양극수의 ORP, 및 pH는 각각 +450 mV, 6.2를 음극수의 ORP, 및 pH는 각각 -530 mV, 6.3을 보여주고 있다. 음극수는 수소가스를 포함하고 있어 매우 불안정한 상태이며, 따라서 lifetime 또한 매우 급격하게 감소하게 되지만, 이번 실험결과 양극수 및 음극수 모두 30분 이상을 지속됨에 따라 신뢰성 있는 실리콘 웨이퍼를 세정을 할 수 있었다. 그러나 초순수만을 전기 분해 시킨 전해수는 pH가 6.3 정도로 중성을 나타내고 있어 세정보다는 rinse용으로 사용할 수 있을 것으로 여겨진다. 전해질로 염산(HCl)을 400 ml 첨가하였을 경우, 전해수의 성질은 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이, 양극수의 ORP 및 pH는 각각 +1000 mV 이상, 4.8 정도의 강한 산화성을, 음극수의 ORP 및 pH는 각각 -530 mV, 6.3을 띄고 있었다. 음극수의 경우 pH는

안정적으로 일정하게 유지하고 있었으나 100분 경과 후 ORP가 급격히 증가하고 있음을 나타내고 있었다. 이와 같이 음극수의 불안정한 ORP 성질이 문제가 되고 있으나 웨이퍼 세정시간에는 커다란 영향을 주지 않고 있다.

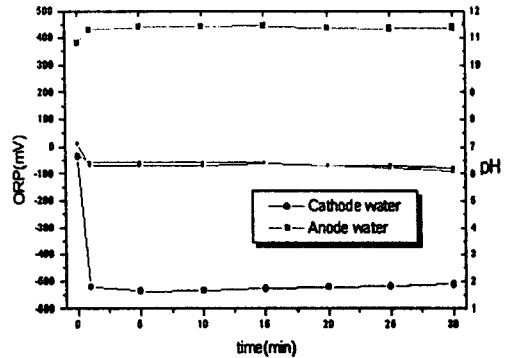


Figure 2. pH and ORP of Electrolyzed Water without Electrolyte in Middle chamber.

이와 같이 음극수가 양극수에 비해 ORP의 시효 쇠퇴가(Aging)가 빠른 것은 ORP를 결정하고 있는 주성분의 수소의 비산(飛散)과 관계가 있다고 여겨진다. 중간챔버에 염산을 첨가한 경우의 음극수가 전해된 초순수의 성질과 유사함을 알 수 있었다

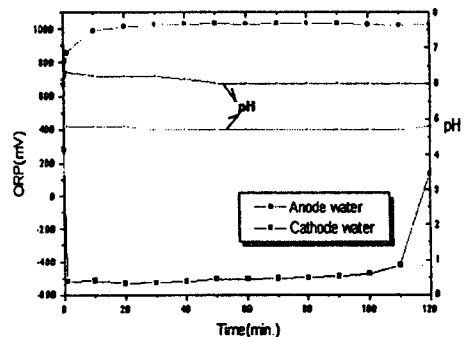


Figure 3. pH and ORP of Electrolyzed Water with Electrolyte of HCl in Middle chamber.

이와 같은 결과는 Table 3에 나타낸 전기분해 반응식으로 설명될 수 있다. Table 3에서와 같은 반응에 의해 음극수는 초순수의 그것과 유사한 성질을 갖고 있으며, 양극수의 경우 OH<sup>-</sup>기가 +극과 반응하여 O<sub>2(g)</sub>, O<sub>3(g)</sub>, 및 Cl<sup>-</sup>이온과 반응하여 ClO<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등

의 강산화제를 생성시키면서 다량의 H<sup>+</sup>를 생산하게 되므로 pH는 산성을 나타나게 된다. 이런 경우 양극수는 강산화성을 띄게되어 웨이퍼 표면의 금속오염물을 제거할 수 있으리라 예측할 수 있었다.

Table 3. Electrolysis of Water with H<sub>2</sub>O and HCl in Middle chamber

Electrolyte	음극반응
H <sub>2</sub> O	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$
	$2e^- + 2H^+ \rightarrow H_{2(g)}$
	$2e^- + 2H_2O \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$
HCl	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$
	$2e^- + 2H^+ \rightarrow H_{2(g)}$
	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-$

(a)

Electrolyte	양극반응
H <sub>2</sub> O	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$
	$4OH^- \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^-$
	$2H_2O \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$
HCl	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$
	$4OH^- \rightarrow O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^-$
	$2H_2O \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$
	$Cl^- + O_3 \rightarrow ClO^- + O_2$

(b)

중간챔버에 염산을 첨가하여 얻은 전해수의 양극수와 음극수를 이용하여 얻은 세정결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 RCA 세정은 모든 금속에 대해 우수한 세정효과를 보이고 있었다. 그와는 다르게 염산을 첨가하여 생성된 전해수의 양극수 및 음극수의 세정효과는 RCA 세정효과에 다소 미치지 못하는 듯 하였으나 양극수와 음극수의 비교시 양극수 세정효과가 음극수 세정력 보다 우수함을 알 수 있었다. 그러나 Fe 불순물의 경우, 양극수 보다 음극수 세정력이 보다 효율적임을 보이고 있었다. 이 결과를 Fig. 5의 Pourbaix 도표<sup>(8)</sup>를 이용하여 전기화학적으로 고찰하여 보면 다음과 같다. 인위적인 오염된 실리콘 웨이퍼를 제작시 수용액에 존재하는 오염불순물들은 이온 상태로 존재하며 이때 실리콘 웨이퍼가 수용액에 침적시 금속불순물(M<sup>n+</sup>)들은 환원반응이, 실리콘은 산화반응이 일어나 금속불순물들이 실리콘 표면에 흡착되어 오염이 된다. 이렇게 생성된 오염된 웨이퍼가 수용액

속에 침적하게 되면 Pourbaix 도표에 알 수 있듯이 Fe이 수용액속에서 이온으로 용해되어 안정한 상태가 되는 영역이 존재한다. 수용액의 성질이 이러한 조건을 만족시키게 되면 실리콘 웨이퍼 표면의 금속 불순물은 수용액 속에서 이온상태로 용해되어 제거된다.

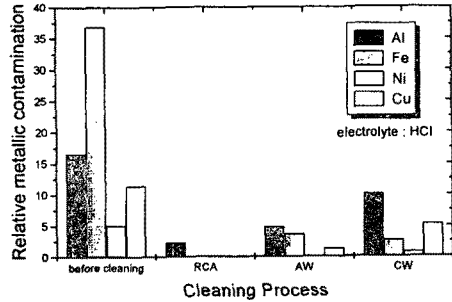


Figure 4. Relative metallic contamination on Si wafer with various cleaning process.

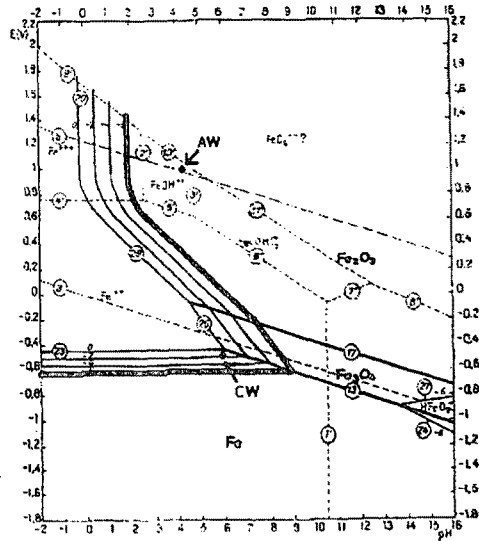


Figure 5. Fe Pourbaix diagram.

즉 상태도 Fig. 5의 AW 및 CW로 표시된 바와 같이 염산을 전기분해시킨 전해수의 양극수 및 음극수의 ORP 및 pH는 각각 1000 mV, 4.8 및 -530 mV, 6.3 정도이기 때문에 음극수가 이러한 수용액 조건을 만족시킴을 알 수 있다. 따라서 Fe 불순물

은 양극수보다 음극수가 제거에 보다 효율적임을 알 수 있다. 음극수에서 Fe 불순물의 제거효과가 양극수보다 우수한 경향을 나타내고 있으나 Pourbaix 도표는 화학반응이 평형상태에 도달하였을 때 존재하는 반응과 반응생성물을 나타내 줄 뿐 반응속도까지는 나타내지 못하므로<sup>9)</sup>, 세정시간을 보다 오래 행하여 줌으로서 양극수에서 보다 더 나은 세정효과를 기대할 수 있으리라 사료된다. 전해수의 양극수는 음극수보다 산성을 나타내고 있으며, 또한 양극수는 전기분해시 형성된 다량의  $\text{ClO}_x^-$  (oxoacid) 및  $\text{O}_3$  (ozone) 등의 산화제를 형성하므로 높은 값의 ORP를 얻을 수 있으며, 실리콘 웨이퍼 표면의 금속불순물과 반응하여 웨이퍼 표면으로부터 제거하는 효과를 가져오리라 예상된다.

#### 4. 결 론

실제 공정에서 오염되기 쉬운 금속불순물들을 인위적으로 오염시킨 실리콘 웨이퍼를 RCA 세정과 전해수 세정을 하여 비교한 결과 전해수의 양극수는 RCA 세정력과 비슷한 세정결과를 얻을 수 있었다. RCA 세정의 경우 고순도의 화학약품을 약 8 ℓ를, 전해수 세정에 사용된 화학약품은 약 400 ml만을 소모하였다. 따라서 상당량의 화학약품의 소모량을 줄이면서 상온에서 세정이 진행되므로 화학약품의 기화로 인한 인체의 위험 또한 배제시킬 수 있었다. 향후 대구경화된 실리콘 웨이퍼 생산 및 고집적화에 따른 세정공정수의 증가에 대응할 수 있는 환경친화적인 세정기술로 실제 반도체 공정에 적용이 가능하리라 예상된다.

#### 참고문헌

- 1) UCT Vol. 10 supplement 1, pp48-50, 1998
- 2) B. I. Chil and H. T. Jeon, Korean J. Materials Research, Vol. 8, No. 9, pp837-842, 1998
- 3) W. Kern, "Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology, and Application", Noyes Publications, 1993
- 4) T. Ohmi, T. Imaoka, T. Kezuka, J. Takano, and M. Kogure, J. Electrochem. Soc., 140, pp811-817, 1993
- 5) W. L. Lee and H. T. Jeon, Korean J. Materials Research, Vol. 6, No. 11, pp1127-1135, 1996
- 6) Tadahiro Ohmi, J. Electrochem., Vol. 143, No. 9, September pp2957-2964, 1996
- 7) S. Ojima, K. Kubo, M. Kato, M. Toda, and T. Ohmi, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 4, April, pp1482-1487, 1997
- 8) Marcel Pourbaix, 'Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions', NACE International Cebelcor, pp307-321, 1974
- 9) 李東馥, '재료열역학', 보성문화사, pp505-510, 1996