

오존을 이용한 반도체 웨이퍼 세정 및 PR 제거 공정

채 상 훈, 정 현 재, *문 세 호, **손 영 수
호서대학교 전자공학과, *세왕씨이텍(주), **한국기계연구원
전화 : 041-540-5665 / 핸드폰 : 018-304-0335

Semiconductor Wafer Cleaning and PR Strip Processes using Ozone

Sang Hoon Chai, Hyun Che Jung, Se Ho Moon, Young Soo Shon
Dept. of Electronic Engineering, Hoseo University
E-mail : shchai@hoseo.ac.kr

Abstract

This paper has been studied on wafer cleaning and photoresist striping in semiconductor fabrication processes using ozone solved deionized water. In this work, we have developed high concentration ozone generating system and high contact ratio ozone solving system to get high efficiency DIO_3 . Through this study, we obtained 11% ozone gas concentration, 99.5% of ozone efficiency and 51% of solubility in deionized water.

I. 서 론

반도체 제조에 있어서, 세정(cleaning)공정은 제품의 품질 좌우하며, 전체 공정의 30~40 %를 차지하는 중요한 공정 중의 하나이다. 기존의 반도체 제조공정에서는 웨이퍼 표면의 파티클(particle), 금속오염, 유기물 오염 등을 제거하기 위하여 가열한 암모니아 과산화수소수 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$) 및 염산 과산화수소수($\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$) 또는 황산 과산화수소수($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$)에 웨이퍼를 10분 정도 담그고, 이 과정에서 생성된 산화막(SiO_2)을 회석 불산(HF)으로 제거하여 청정한 실리콘

표면을 얻는 습식(wet) 세정법이 사용된다. 또한, 각각의약품 처리 후에는 매회 10분씩 순수(DI water) 린스(잔류 약품의 회석) 공정이 진행된다. 한편, 반도체 공정에서는 사진식각(photo-lithography) 공정 후에도 역시 PR(photoresist)을 제거(strip)하기 위하여 황산 과산화수소수를 사용한 PR 제거 공정이 여러 회 반복적으로 사용된다. 이 때문에 반도체 제조에서 일련의 웨이퍼 세정 및 PR 제거 공정을 실시하는 데는 많은 양의 유독성 화학물질과 고비용의 초순수가 사용되며, 매 공정 당 많은 시간 및 에너지가 소요된다.

본 논문은 기존 반도체 습식 세정공정을 개선하기 위한 연구에 관한 것으로서, 과산화수소보다 더 강력한 산화제인 오존(O_3)을 순수에 용존시킨 DIO_3 를 제조한 다음 이를 반도체 세정 및 PR 제거 공정에 적용하는 대체 공정기술 개발에 대한 것이다. 이 기술을 사용함으로써 저 비용/저 에너지 소비형이며, 환경친화적이고 세정능력이 뛰어난 세정용액 및 대체 세정공정을 개발 할 수 있다.

II. DIO_3 공정

2.1 기존공정의 문제점 및 DIO_3 공정

현재 반도체 세정 공정은 과산화수소를 기본으로 한

세정 공정이 가장 널리 사용되고 있다. 세정 화학용액 내에서 과산화수소는 오염물과 함께 웨이퍼 표면을 산화시키는 산화제로써의 역할을 하고 있다. 그러나 과산화수소는 세정공정 동안 분해되어 물을 생성하기 때문에 세정액의 농도를 희석시켜 세정액의 수명을 단축시키며, 주기적인 보충이 필요하다. 따라서 세정액의 사용량이 증가함에 따라 화학 폐수 양이 증가하며, 폐수 처리 공정 중 탈과산화수소 공정이 반드시 필요하기 때문에 그 처리 비용이 증가하고 환경적인 문제점을 야기 시킨다. 이러한 과산화수소 세정공정을 대체하기 위하여 새로운 세정공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 과산화수소보다 더욱 강력한 산화제로 알려져 있는 오존의 적용에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 오존은 일반적으로 과산화수소보다 더 강력한 산화제이며, 용액 내에서 분해되어도 해로운 반응 생성물을 형성하지 않는다. 또한, 희석시킨 화학용액을 사용하여 용액의 사용량과 폐수 양을 획기적으로 절감할 수 있기 때문에 환경 친화적이고 경제적인 세정 공정의 개발에 많은 장점을 가지고 있다.

2.2 본 연구에 의한 DIO₃ 공정

본 연구에서는 순수 오존을 주입하여 반도체 제조 시 유기물 세정과 PR 제거에 사용하는 연구를 진행하였다. 이를 위하여 강한 산화력에 의한 높은 세정효과를 위한 고농도의 DIO₃ 제조가 필수적이므로 10% 이

상의 고농도 오존가스 발생 기술이 필요하다. 따라서 고농도 오존발생을 위하여 기존의 방식을 개량하여 양면 냉각구조를 갖는 복합방진방식 방진관 오존발생기 구조를 제안하였다. 또한, DIO₃ 제조를 위한 오존발생 공정에서 무성방진방식의 금속전극 구조에 의해 발생하는 금속 이온염 발생 억제하여 웨이퍼 표면의 미세 돌출 불량 및 절연막 전류누출, 게이트 산화막 완전성 결함 등의 발생을 차단하기 위한 전극 노출 방지용 중간전극 코팅구조 제안함으로써, 반도체 세정공정 전용 오존 발생관(방진관) 설계 기술 확보 하였다. 이 기술에 의한 세정 공정을 사용함으로써 단일 세정조(single bath)에 의한 세정 및 PR 제거가 가능하게 되어 화학용액을 절감할 수 있고 공정을 단순화할 수 있으며, 상온 공정이 가능하다는 장점도 확보할 수 있다. 나아가서는 세정설비의 소형화 및 세정효율 증대를 달성할 수 있다. 그림 1은 본 연구에서 설계한 오존 세정 및 PR strip 공정장비의 구조를 나타내고 있다.

오존은 산소로 환원되는 불안정한 산소 동소체이다. 이러한 특성으로 작용 후 잔류물을 남기지 않으며 살균, 탈취, 세정작용을 한다. 오존은 공기 중의 산소를 원료로 사용하기 때문에 저렴한 유지비로 사용 가능하다. 오존은 물에 잘 녹지 않는 난용성 기체로 분류되어, 헨리의 법칙에 따라 용해된다. 따라서 오존수를 만들기 위하여 압력, 접촉면적, 접촉시간, 오존농도가 중요 변수로 작용한다. 표 1은 본 연구에서 사용한 오존 발생기의 구조 및 성능을 비교한 것이다. 표에서 알

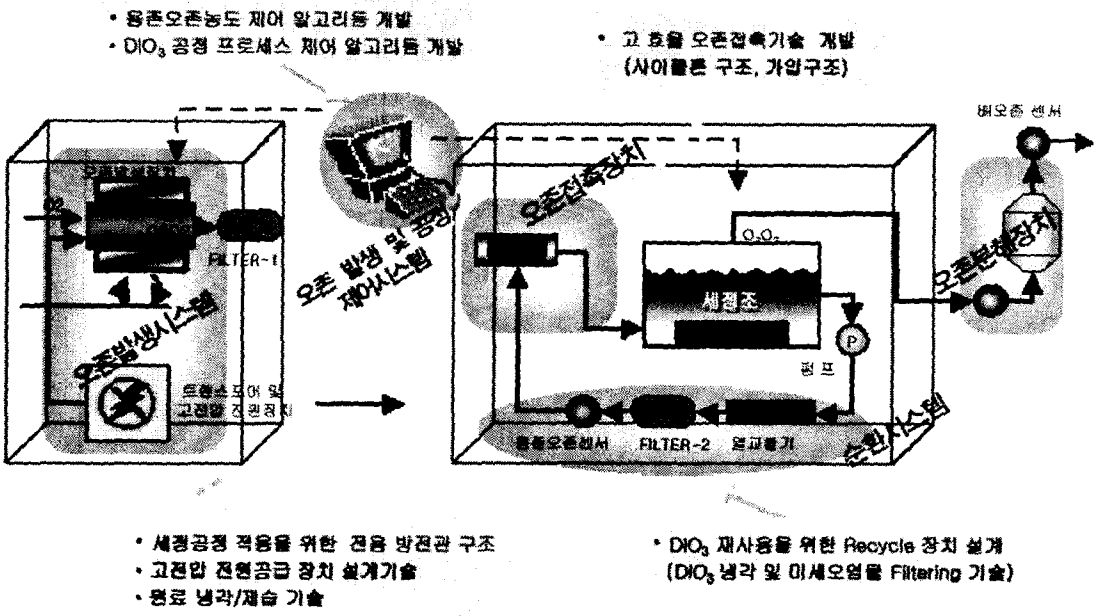

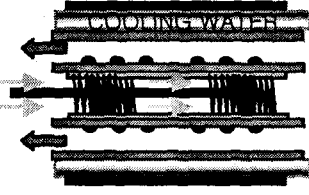
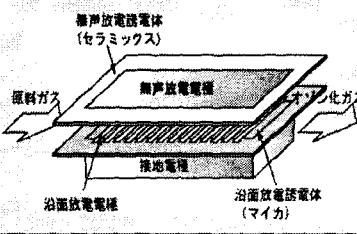


그림 1. 본 연구에 의한 오존 시스템.

표 1. 오존 발생기의 방전방식 비교.

	일반 무성방전식	본 연구 방식	중첩 방전식(일본)
			
전극 구조	동축 원통형 무성방전 방식 - 2전극 방식 - 전극노출 방전 - 단일 유전체 사용	복합방식(무성+연면방전) - 트리거 전극 사용(세라믹코팅) - 전극 비노출 방전 - 이중 유전체 사용	중첩방전 방식(무성+연면방전) - 트리거 전극 사용 - 전극노출 방전 - 이중 유전체 사용
냉각방식	단면 또는 양면냉각 - 공냉 또는 수냉식(단면냉각) - 내,외부 수냉식(양면냉각)	양면 냉각방식 - 내부 공냉식 (brush 타입 전극) - 외부 수냉식	단면 냉각 방식 - 외부 공냉 또는 수냉식 (단면냉각)
기대효과	금속 이온염 방출 -> 반도체용 부적합 저농도, 대용량 목적에 적합	금속이온염에 의한 오염물 발생 배제 -> 반도체 공정에 적합 양면 냉각에 의한 고농도 달성	고농도 오존발생용으로 일본에서 제안된 방식

수 있듯이 본 연구에 의한 오존발생기는 일반 무성방전 방식에 비하여 무성 및 연면방전 복합방식을 사용하기 때문에 오존발생 효율이 높고 고농도의 오존을 발생시킬 수 있는 장점이 있다. 그림 2는 온도 및 오존가스 농도에 따른 오존 용존율을 나타낸 그래프이다. 본 연구에서는 실제로 약 11%에 가까운 고농도의 오존을 얻을 수 있었다.

수 있듯이 본 연구에 의한 방법은 기존의 단순 접촉방식을 탈피하여 이중막 미세기포 접촉방식이라는 특수한 방식을사용하기 때문에 기포의 크기가 작아서 쉽게 용존하므로 오존 이용율이 99.9%로 높고, 용존율도 51%나 된다. 실제로 용존 농도는 139.1ppm(mg/L)를 기록하였다.

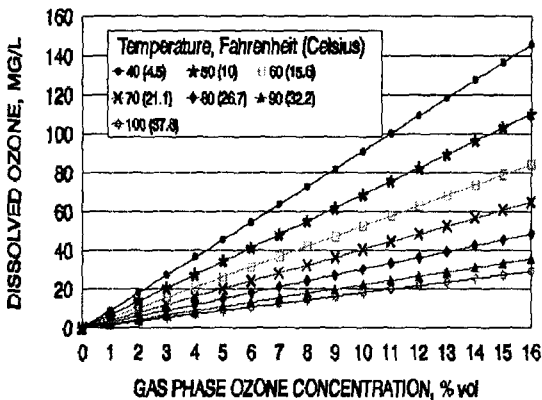


그림 2. 온도 및 오존농도에 따른 오존 용존비율.

표 2. 오존 접촉기의 접촉방식 비교.

비교/구분	미국 G사	본 연구방식
재 질	8T8	8T8, PVC
냉각방식	단면 냉각	양면 냉각
접촉방식	단순 접촉	미세기포 접촉
접촉시간	10 - 20min	1 - 5min
기포크기	200um이하	20um이하
기포형태	이중막 구조	이중막 구조
오존이용률	89 - 95%	99.9%
오존용존률	-	51%

표 2는 본 연구에 의한 시스템의 오존 접촉장치를 외국 유수의 회사 제품과 비교한 것이다. 표에서 알

그림 3은 각 방식의 전력 소비율을 비교한 것이다. 본 연구에 의한 양면 냉각방식은 기존의 단면 냉각방식에 비해 전력 소비율도 훨씬 적어서 경제적인 시스템임을 알 수 있다.

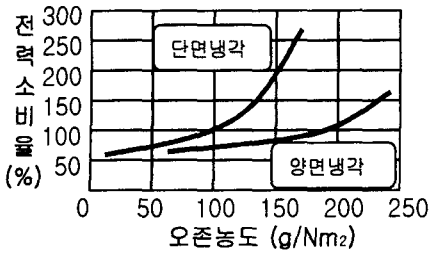


그림 3. 오존농도에 따른 전력 소비율 비교.

III. 실험 및 분석

오존을 사용하여 반도체 또는 LCD 제작공정에 적용할 수 있는 예는 다음과 같다.

- [1] Oxide growth for hydrophilic surface(6-20 ppm)
 $Si + 2O_3 \rightarrow SiO_2 + 2O_2$
- [2] Photoresist and surfactant removal(80-120 ppm)
 $(-CH_2-)_x + 3O_3 \rightarrow CO_2 + H_2O + 3O_2$
- [3] Organic contamination oxidation for wafer(5-20 ppm)
- [4] Metallic contamination removal (1-30 ppm)

본 연구에서는 그 중에서도 가장 대표적인 PR 제거 공정을 시행하여 관찰해 보았다. 그림 4는 120 ppm의 오존을 사용하여 실험한 것으로서 PR의 두께는 1 um이다. 그림에서와 같이 PR은 10분 만에 모두 제거되었으며, 분당 0.1 um 정도 제거되는 것으로 나타났다. 이

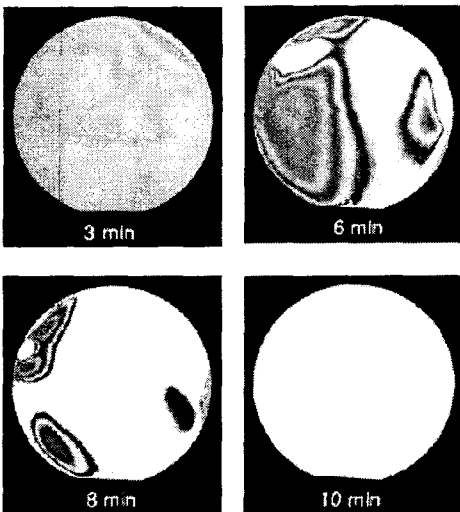


그림 4. 시간 경과에 따른 PR 제거 과정.

는 황산과 과산화수소수를 사용하는 SPM 공정을 충분히 대체할 수 있는 결과이다.

V. 결론

본 연구에 의한 오존 용해 기술의 특징은 미세기포를 생성하는 방법에 기초하여 고농도의 오존 용존율을 얻는 것이다. 본 연구에 의한 오존발생기는 일반 무성방전 방식에 비하여 무성 및 연면방전 복합방식을 사용하기 때문에 오존발생 효율이 높고 고농도의 오존을 발생시킬 수 있으며, 실제로 약 11%에 가까운 고농도의 오존 가스를 얻을 수 있었다. 또한, 오존 접촉기도 기존의 단순 접촉방식을 탈피하여 이중막 미세기포 접촉방식이라는 특수한 방식을 사용하기 때문에 기포의 크기가 작아서 오존이 쉽게 순수에 용존되므로 오존 이용율이 99.9%로 높고, 용존율도 51%나 되며, 용존농도는 최고 139.1ppm(mg/L)을 얻을 수 있었다. 실제 실험에서 1um 두께의 PR을 사용하였을 때 10분 이내에 PR이 모두 제거되는 것을 알 수 있었다.

본 연구에 의한 오존 발생장치와 오존 접촉장치를 이용한 오존 시스템은 반도체 웨이퍼 세정 및 PR 제거 공정뿐만 아니라 LCD(liquid crystal display) 원판 세정 및 PR 제거 공정분야에도 최적의 성능을 발휘할 수 있을 것으로 본다. 이 기술을 사용함으로써 기존의 화학용액을 사용하는 반도체 및 LCD 공정을 대체하여 저 비용/저 에너지 소비형이며, 환경친화적이고 세정능력이 뛰어난 세정용액 및 대체 세정공정을 개발할 수 있을 것이다.

※ 본 연구는 에너지관리공단의 에너지·자원 기술개발 사업의 일환으로 추진되었습니다.

참고문헌(또는 Reference)

- [1] T. Osaka and T. Hattori, IEEE Trans, on Semiconductor Manufacturing p. 20, Nov., 1998.
- [2] T. Hattori, "Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing", PV 97-35, pp. 3-14, Electrochemical Society, May, 1998.
- [3] Jae-Inh Song, Richard Novak, Ismail Kashkoush and James Molinaro, "Advanced Front-End-of-the-Line Cleaning", SEMICONDUCTOR FAB-TECH, pp. 1-5, March, 2000.