論文93-30A-11-11

초순수의 오염과 반도체 제조에 미치는 영향에 대한 연구

(A Study on the Contamination of D.I. Water and its Effect on Semiconductor Device Manufacturing)

金 興 植*, 劉 亨 元*, 尹 哲*, 金 泰 覺*, 崔 民 成*

(Heung Sik Kim, Hyung Won Yoo, Chul Youn, Tae Gak Kim and Min Sung Choi)

要 約

반도체 소자 제조과정에 사용되는 초순수내의 불순물을 초순수 제조 플랜트와 사용 베스에서 분석하여 초순수의 오염원을 규명하고 이때 비저항값과의 관계를 밝혔다. 또한, 초순수내에 포함된 각각의 불순물 이 공정 웨이퍼를 얼마나 오염시키는가를 확인하여 웨이퍼 표면에 흡착성이 가장 강한 Fe 이온에 대하여 세정방식별 효과를 비교 검토하였으며, 특히 음이온의 경우에는 습식 공정 진행 후 잔류하는 화학 약품에 대한 세정시 초순수의 온도에 따른 효과를 검토하였다. 본 논문의 결과에서 높은 수율의 반도체 소자 제조를 위해서는 초순수의 비저항외에 불순물 관리를 위한 화학적 분석이 지속되어야하고 세정방식의 적 정화가 필요할 것이다.

Abstract

We analyzed the D.I. water used in wet cleaning process of semiconductor device manufacturing both at the D.I. water plant and at the wafer cleaning bath to detect the impurity source of D.I. water contamination. This shows that the quantity of impurity is related to the resistivity of D.I. water, and we found that the cleanliness of the wafer surface processed in D.I. water bath was affected by the degree of the ionic impurity contamination. So we evaluated the cleaning effect as different method for Fe ion, having the best adsoptivity on wafer surface. Moreover the temperature effect of the D.I. water is investigated in case of anion in order to remove the chemical residue after wet process. In addition to the control of D.I. water resistivity, chemical analysis of impurity control in D.I. water should be included and a suitable cleaning and rinsing method needs to be investigated for a high yielding semiconductor device.

Ⅰ. 서 론

반도체 제조에 사용되는 초순수(Deionized Water)는 공정 웨이퍼(Wafer)의 세정과 관련하여 가장 많이 사용되는 부자재이다. 이러한 초순수는 공정 웨이퍼의 세정 또는 습식 공정시 사용된 화학약품을 세정하는 목적으로 주로 사용되며 만약 초순수내 불순물이 많이 존재하거나 습식 공정 진행 후 세정방법이 적절하지 못한 경우에는 웨이퍼 표면이 불순물에 의한 오염으로 제품이 완성된 후에라도 반도체 소자 특성상에 여러 가지 문제를 발생시킬 수 있다.[1,2] 이와같은 이유로 반도체 소자의 집적도가 증가할수록

*正會員, 金星 일렉트론 株式會社
(GoldStar Electron Co.)
接受日字 : 1993年 2月 3日

고순도의 초순수가 요구되며[3], 또 습식 관련 공정 진행 후 웨이퍼 표면에 잔류하는 화학약품을 효과적으로 세정할 수 있는 방법이 필요하다. 그러나 지금까지는 초순수에 대한 규격이 초순수 제조시설에만 국한되어 제시되고 사용 베스(Bath)내에서는 초순수의 순도만 비저항 값으로 측정됨으로써, 어떠한 불순물 원소가 공정 웨이퍼의 주요 오염원이 될 것인지를 명확히 하지 못하였다. 이에 본 논문에서는 초순수 제조 장치 및 사용 베스에서 오염원을 분석 비교하여 주요 오염원을 밝혀 내고, 이들 오염 원소가 웨이퍼를 오염시킬 수 있는 주요 원소를 확인하였으며, 특히 그중에서도 주된 웨이퍼 오염원인 Fe 이온에 대해서 흡착성 및 그에 따른 세정방식을 고찰하였다. 또한, 습식공정에 따른 잔유 음이온에 대해서는 초순수의 온도변화에 따른 효과를 고찰하여 반도체 제조과정과 관련된 초순수의 영향을 확인하였다.

Ⅱ. 초순수 제조 및 주요 오염에 대한 고찰

1. 초순수의 제조

반도체 제조에 사용되는 초순수는 적용 제품의 등급에 따라 규격의 차이가 있지만 일반적으로 입자, 이온상태의 불순물, 용해상태의 가스(Gas)및 유기물 등이 제거된 상태의 매우 순수한 물을 말하며, 본 논문에서 사용되는 초순수 제조 장비는 PENFIELD(U.S.A)에서 제작된 VLSI 제조에 사용되는 초순수를 제조하는 장치이며, 그 초순수 제조과정은 그림 1과 같다.

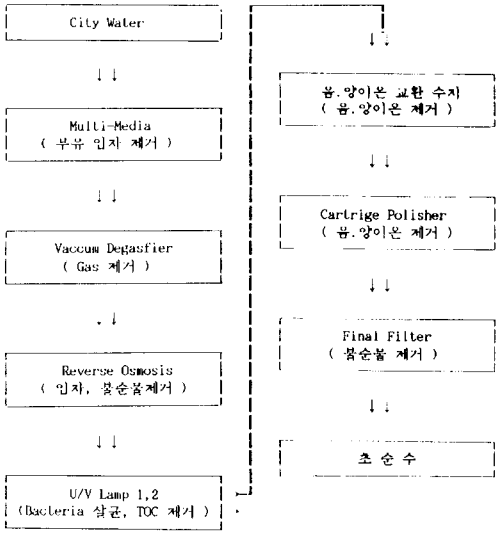

그림1. 초순수의 제조과정

Fig. 1. The process of deionized water manufacture.

그림 1과 같이 제조된 초순수내에는 이온(ion)성 불순물을 포함한 모든 불순물이 최소화 되는데, 이를 비저항값으로 나타내면 모든 불순물이 제거되었다고 가정할 때 25℃에서 18.25 MΩ-Cm 의 값을 가진다. 이때 초순수내 불순물양과 비저항값과의 관계는 다음의 식(1)과 같다.[4]

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sum |Z_i| A_i C_i} \quad (1)$$

ρ :비저항(Resistivity),

σ :전도도(Conductivity), Z_i : 이온의 전자가,

A_i : 등가 전도도(Equivalent conductivity),

C_i : 농도(Concentration)

식 (1)을 이용하여 초순수내 각 불순물의 농도와 비저항값과의 관계를 나타내면 그림 2와 같다. 즉 불순물의 양이 증가함에 따라 비저항값은 감소되며, 또 같은 농도의 불순물이 포함되어 있을지라도 불순물의 종류에 따라 비저항값이 다르며 특히 Fe와 같은 중금속이 심하게 나타난다. 또한 불순물량이 1ppb 이하의 미량인 범위에서는 원소별 차이가 적음을 알 수 있다.

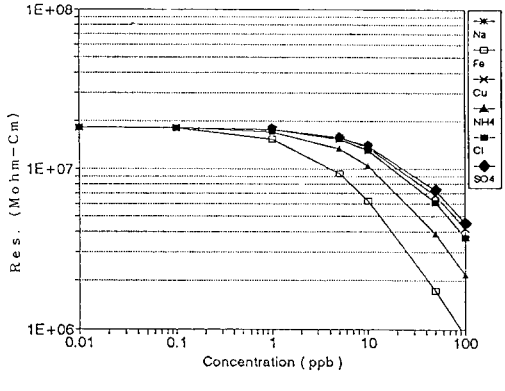

그림 2. 초순수내 각 불순물 농도에 따른 비저항값 변화

Fig. 2. The variation of resistivity value in accordance with the concentration of each impurity in D.I. water.

2. 초순수의 오염

불순물이 극소화된 초순수는 반도체 제조 공정이 진행되는 습식공정의 베스에 공급되면서 공급관이나, 대기와의 접촉등 여러가지 원인으로 오염되어 불순물이 증가됨으로써 비저항값이 감소하게 된다. 실제 초

순수 제조 플랜트(Plant)와 습식공정의 베스에서 초순수를 채취하여 이온 크로마토그래피 (Ion Chromatography)로 분석한 이온 검출량과 비저항값을 표 1에 나타내었다.

표 1. 플랜트와 습식 공정 베스의 초순수 내에서 검출된 이온량 및 비저항값

Table 1. The quantity of ion detected in the D.I. water bath of wet process and in the plant of D.I. water manufacture and its resistivity value.

(단위 : ppb)

항 목		플 랜 트	사용 베스
비 저 항		18.2 MΩ-Cm	15.6 MΩ-Cm
검출 이온	Cl	-	0.044
	NO_2	0.120	0.153
	NO_3	0.033	0.033
	PO_4	0.008	0.038
	SO_4	0.056	0.110
	Na	0.051	0.039
	NH_4	0.972	0.201
	K	0.019	0.019
	Fe	-	0.001
	Cu	0.006	0.005
	Ni	0.005	0.002
	Zn	0.014	0.014

표 1의 초순수내에서 검출된 불순물은 제조 플랜트보다 공정의 베스에서 Cl, NO_2, SO_4, NH_4등의 이온들이 많이 검출되었으며 Na, Fe, Cu 등의 금속 이온은 비슷한 수준으로 검출되었다. 여기서 많이 검출된

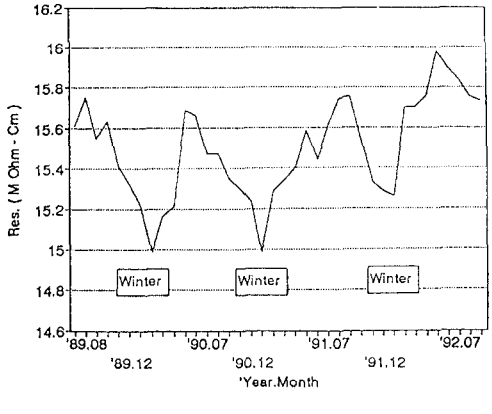

그림 3. 초순수 비저항값의 계절에 의한 변화 추이

Fig. 3. The trend of D.I. water resistivity value according to season.

Cl, NO_2, SO_4, NH_4 이온들은 클린룸 공기중에 흄(Fume) 상태로 많이 존재하는 것들로 사용 베스에서 초순수내의 불순물 증가는 클린룸 공기내 흄과 관련 있을 것으로 생각된다. 특히 습식 공정 베스에서 계절에 따른 초순수의 비저항값 변화를 보면 그림 3과 같이 하절기보다 동절기에 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이를 다시 클린룸 공기에서 검출된 흄의 전체량과 그 당시 베스내의 초순수 비저항값을 그림 4와 같이 비교해 보면 그 관계가 명확히 나타난다.

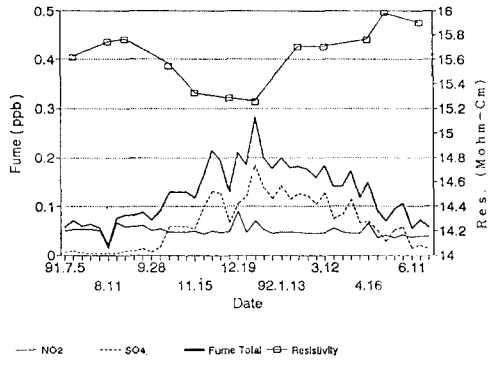

그림 4. 클린룸의 분위기에 포함된 불순물 이온량과 초순수의 비저항값과의 계절별 변화 비교

Fig 4. Comparision of the quantity of ionic impurity contained in clean room and the value of D.I. water resistivity according to season.

그림 4에 표시된 흄의 양은 반도체를 제조하는 클린룸의 공기 내에 함유되어 있는 여러가지 불순물을 흄 포집기 (Impinger)를 이용하여 초순수 내에 용해시키고 그것을 이온 크로마토그래피로 분석하여, 포집된 공기량을 기준으로 환산한 결과이며, 그 결과 동절기가 하절기보다 클린룸의 공기 내에 포함된 흄량이 증가하고 초순수의 비저항은 감소하는 경향을 보여준다.

이는 공기 내 오염 성분중 가장 많이 알려진 SOx와 NOx (주로 SO_4^{2-}, NO_2) 성분에 의해 결정되고 있음을 알 수 있으며 대기중에 존재하는 흄들의 크기는 0.001μm에서 1 μm정도 임에 반하여, 클린룸내 설치되어 있는 필터(Filter)의 포어(Pore) 크기는 청정도 클래스(Class)10을 기준으로 0.1μm가 되므로 이보다 작은 크기의 흄들이 클린룸으로 유입되어 베스내 초 순수에 용해되어 비저항값을 저하시키기 때문이다.

Ⅲ. 이온성 불순물에 의한 웨이퍼 오염 및 세정 효과 고찰

초순수 내에 존재하는 불순물이 공정웨이퍼에 어느 정도 오염시키는가를 알아 보기 위하여, 초순수내에 적 정량 만큼의 불순물을 주입하여 세정공정을 진행시키고 웨이퍼 표면에 잔류하는 불순물의 양을 분석 비교 하였다. 또한 반도체 제조 과정중 습식 공정시 웨이퍼가 고농도의 화학 약품에 직접 담가지는 경우도 발생하므로, 이에 따른 세정 공정 후 웨이퍼에 잔유량이 매우 많을 것으로 생각되어, 각 습식관련 공정 및 세정 공정 진행 후 웨이퍼 표면에 잔류하는 불순물양도 함께 분석하여 비교하였으며, 온도에 대한 세정 효과도 검토하였다.

1. 이온성 불순물의 웨이퍼 흡착실험

초순수내 각 불순물에 의한 웨이퍼의 오염 관계를 보기 위하여 HDPE(High Density PolyEthlyne) 재질의 베스를 청정실에서 세정한 후 양이온(Na, Fe, Cu, Ni, Zn)과 음이온(Cl,SO_4)을 10^{-5}g정밀도의 저울로 정량하여 필요량 만큼 미리 초순수내에 넣고, 각각의 경우 베어 웨이퍼(Bare Wafer)를 10분간 담갔다가 꺼내어, 고압의 질소가스로 말린 후 진공 상태에서 중탕하여 웨이퍼에 잔류하는 각 원소의 양을 원자흡광 분석기(A.A.S)와 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

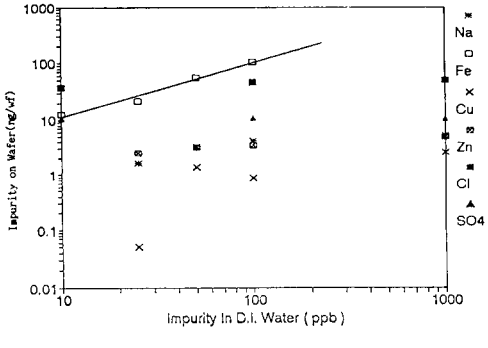

그림 5. 초순수내 불순물 농도에 따른 베어 웨이퍼 표면에서의 이온 검출량

Fig. 5. The quantity of ion detected on the surface of bare wafer as the concentration of impurity in D.I. water.

이때 HDPE 재질의 베스 세정은 20% 왕수에 2일 침적, 다시 5% 왕수에 1일 침적, 초순수에 2일 침적하고 흐르는 초순수에 2일 세정하였으며, 초순수에 투입된 불순물의 각 원소는 염의 형태로서 양이온은 각각 NaCl, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, 음이온은 $CuSO_4$, NaCl, $Cu(NO_3)_2$로 주어진다.

먼저 금속이온의 경우를 살펴 보면 초순수 내에 용해된 금속 원소가 웨이퍼 표면에 흡착하는 과정은 다음과 같이 알려져 있다. [6]

$$\underset{①}{Si\text{-}O\text{-}H} + \underset{②}{M(H_2O)_6^{n+}} \leftarrow \underset{③}{Si\text{-}\overset{\displaystyle M(H_2O)_5^{(n-1)+}}{\overset{\downarrow}{O}}\text{-}H} \qquad (2)$$

① 웨이퍼 표면의 자연산화막 부분의 친수성 부분
② 초순수 내에서 6개의 물 분자에 둘러 쌓인 금속(M)이온
③ 친수성 산소에 금속 이온이 붙은 상태

그림 5에서 Fe의 경우 초순수내에 Fe양이 증가함에 따라 웨이퍼 표면에서 검출되는 Fe양도 직선적으로 증 가함을 알 수 있으며, 나머지 금속 원소의 경우에는 초순수내 불순물량 증가에 따른 웨이퍼 표면에서의 검출량 증가는 Fe에 비하여 매우 적었다. 음이온의 경우에는 그림 5와 같이 초순수내 불순물을 1000 ppb 까지 증가시켜도 별 관계를 보이지 않고있다. 따라서 초순수내에 흡착성이 강한 Fe이온이 미량 존재하면 음이온과 같이 비저항값에 미치는 영향이 적음에도 불구하고 공정 웨이퍼에 오염을 유발하여 반도체 소자의 특성에 리크(Leak) 전류나 소수케리어 활동시간(Minority Carrier Life Time)등에 문제를 발생시켜 수율에 영향을 미치게 된다. [7] Fe이온에 대한 세정효과를 반도체 제조에서 사용되고 있는 주요 세정방법에 대해서 비교검토 하였으며, 그 결과를 표 2에 나타내었다. 초순수내의 Fe이온의 제거효과는 SPM법이 가장 효과적인 것으로 나타났으며, 이에 대한 화학 반응식은 식 3으로 나타내어지고 식 3의 반응에 대한 깁스 자유 에너지(Gibb's free energy)가 -251.049 Kcal/mol로 낮은 값을 갖는 것으로서도 Fe에 대한 세정효과가 클 것을 예상할 수 있다. [6,8] 따라서 향후 보다 저농도 불순물의 초순수를 요구하는 고집적 반도체를 제조하기 위해서는 초순수에 대한 화학 분석에 의한 철저한 관리와 더불어 세정 방법에 대한 고려가 진행되어야 할 것이다.

$$2Fe(s) + 3H_2O_2 + 2H_2SO_4\ (l) \Leftrightarrow 2FeSO_4 + 5H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (3)$$

표 2. Fe 이온에 대한 세정 방식별 효과 비교
Table 2. The comparision of the cleaning effect for Fe ion as cleaning method.

세정 방식	SC 1	SC 2	SPM
흡착관계	$Y = 19.8X$	$Y = 0.352\ X^{0.482}$	$Y = 0.207X^{0.606}$
화학 조성	D.I.:H_2O_2 :NH_4OH = 5 : 1 : 1	D.I.:H_2O_2 : HCl = 5 : 1 : 1	H_2SO_4 : H_2O_2 = 4 : 1
용액의 PH	10.7	0.3	< 0.1

* Y : 용액내 불순물량 (ppb), X : Wafer에서 검출된 불순물량 (ng/wf)

2. 세정 효과 실험

습식 공정에서 사용된 화학약품의 세정 효과를 알아보기 위하여 일반적인 습식 관련 공정을 진행한 후 공정 웨이퍼 표면에 잔류하는 음이온을 분석하여 표 3에 나타내었다.

표 3. 습식공정 및 세정공정 진행후 공정 웨이퍼 표면에서 검출된 음이온
Table 3. The residue anion detected on the surface of process wafer after wet process and cleaning process.

(단위: ng/wf)

적 용 공 정	화학 약품	검출 이온	검출량
RCA 세정	HCl, H_2O_2	Cl^-	205
질화막 제거	H_3PO_4	PO_4^{-3}	700
습식 감광막 제거	H_2SO_4, H_2O_2	SO_4^{-2}	930
금속 건식각	Cl_2, BCl_3	Cl^-	240

* 웨이퍼 크기는 6인치 웨이퍼이며, 청정실은 클래스 10임.

습식감광막 제거시 용액은 H_2SO_4에 의한 SO_4^{-2}가 가장 많이 검출되었으며, 전체적으로 볼 때 앞에서 실험한 초순수내 음이온 불순물에 의한 웨이퍼 오염 실험 결과보다 많은 양이 검출되었다. 특히 앞의 흡착 실험에서 초순수내 음이온 주입량이 1000ppb까지 증가시킨 실험임을 감안하면 실제 공정에서 음이온에 의한 웨이퍼 오염의 주요 원인은 초순수내 음이온성 불순물이라기 보다는 습식 관련 공정 후 습식 공정에 사용된 화학 약품에 의한 영향임을 알 수 있다. 따라서 습식 공정이 진행된 웨이퍼 세정(Rinse)시 초순수 온도조건에 따른 세정 효과 변화를 보기 위하여 감광막 제거 공정 진행 후 일반적인 초순수 세정이 끝난 웨이퍼를 (일반적인 25℃의 초순수 세정이 끝난 웨이퍼) 다시 온도가 각각 40℃, 60℃, 70℃, 80℃인 초순수에 10분동안 담갔다 꺼내어 고압의 질소로 웨이퍼 표면을 말린 후 진공 중탕하여 표면에 잔류하는 SO_4^{-2} 이온을 검출한 결과를 그림 6에 나타내었다.

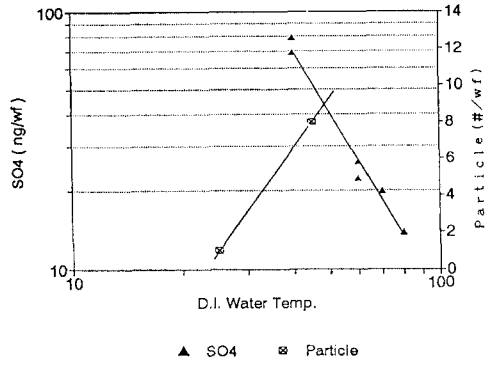

그림 6. 초순수 온도 변화에 따른 SO_4^{-2}이온과 미세 입자의 검출량
Fig. 6. The variation of the quantity of the detected SO_4^{-2} and particle for the variation of D.I. water temperature.

검출된 잔류량은 40℃에서 740 ng/wf, 80℃에서 130 ng/wf로 현격한 감소를 보이며 초순수에 의한 세정 효과는 세정 시간 또는 횟수를 증가시키기보다는 세정 온도를 증가시킴으로써 세정 효과를 효율적으로 증대시킬 수 있음을 나타낸다. 그러나 그림 6과 같이 실제 초순수 세정 온도를 25℃와 45℃로 나누어 적용하였을 때 웨이퍼표면에서 발견되는 반지름 0.3 μm 이상의 미세입자 갯수가 상대적으로 더 많이 증가 하는 역작용이 있음을 주지해야 할 것이다.[9]

Ⅳ. 결 론

초순수의 비저항값은 이론적으로 18 MΩ-Cm 이상의 고순도를 보이지만 실제공정이 진행되는 베스에서는 15MΩ-Cm 정도로 감소되는데, 이때 주오염원은 대기중에 존재하는 흄성분이 가장 큰 것으로 나타났다. 또한, 초순수내의 불순물이 공정웨이퍼를 오염시키는 정도는 Fe이온이 가장 흡착성이 강한 것으로 나타났으며 이것을 제거하기 위한 세정방법은 SPM 법이 가장 효과적이며, 이는 Fe와의 화학반응에서 깊스 자유 에너지가 낮기때문이다. 또한 습식공정 진행 후 잔류하는 화학 약품의 세정은 초순수의 온도를 증가시킴으로써 효과를 증대시킬 수 있으나, 이때 웨이

퍼 표면에 미세입자 갯수가 증가하는 경향을 보이므로 적정 세정온도가 필요하다. 따라서 고수율의 반도체 제조를 위해서는 초순수의 비저항 측정에 의한 관리방법 외에 불순물 관리를 위한 화학적 분석이 지속되어야하며, 웨이퍼에 잔류하는 불순물을 최소화하는 적절한 세정방법에 대한 고려가 필요할 것이다.

參 考 文 獻

[1] E.A. Amerasekera and D.S Campbell, *Failure Mecanisms in Semiconductor Device*, John Wiley & Sons, New York, pp 22, 1987.

[2] A. Hariri, "Evaluate Wafer Cleaning Effectiveness", *Semiconductor International*, pp 75, August 1989.

[3] SEMI Institute, *SEMI Standards*, vol. 1, Chemical Division, 1987.

[4] A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, pp 66-68, 1980.

[5] 한국공기청정 연구조합, 클린룸기술과 오염제거에 관한 국제 심포지움, 1990.

[6] B. Ttackl and K.J. Range, " Correlation between DLTS and TRXRFA Measurement of Copper and Iron Contaminations in FZ and CZ Silicon Wafers: Application to Gettering Efficiencies ", *Journal Electrochemical Soc.*, vol. 139, no.5, May 1992.

[7] American Society for Testing and Materials, *Lifetime Factors in Silicon*, pp 137, 1979.

[8] 고 광호 & 정 은용, 분석 화학, 희중당, 서울, 1990.

[9] L.C. Zazzera and L.S. Becker, "Investigation of H2SO4 : H2O2, Dilute HF and DI Water Silicon Wafer Cleaning Process ", Semiconductor Cleaning Technology, vol. 90-9, pp 43-58, 1989.

著 者 紹 介

金 興 植(正會員) 第 30卷 A編 第 2號 參照
현재 금성일렉트론(주)연구소 책임연구원

尹 哲(正會員)
현재 금성일렉트론(주)연구소 책임연구원

崔 民 成(正會員) 第 30卷 A編 第 2號 參照
현재 금성일렉트론(주)연구소 FAB 담당이사

劉 亨 元(正會員)
현재 금성일렉트론(주)연구소 책임연구원

金 泰 覺(正會員) 第 30卷 A編 第 2號 參照
현재 금성일렉트론(주)연구소 책임연구원