

UV-excited chlorine radical을 이용한 실리콘 웨이퍼상의 금속 오염물의 건식세정에 관한 연구

손동수 · 황병철 · 조동울 · 김경중* · 문대원* · 구경완**

울산대학교 재료공학과, *한국표준과학연구원 표면분석그룹,
**영동공과대학교 전자공학과
(1996년 4월 25일 접수)

A study of dry cleaning for metallic contaminants on a silicon wafer using UV-excited chlorine radical

D. S. Son, B. C. Hwang, T. Y. Cho, H. G. Chun,
K. J. Kim*, D. W. Moon* and K. W. Koo**

Department of Materials Science and Engineering, University of Ulsan
*Surface Analysis Group, KRISS
**Department of Electronics, Young-Dong Institute of Technology
(Received April 25, 1996)

요 약 - 본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 표면에 존재하는 미량의 Zn, Fe, Ti 금속 오염물들이 UV-excited chlorine radical을 이용한 건식세정 방법으로 제거되는 반응과정을 찾아내고자 하였다. 실리콘 웨이퍼 상에 진공증착법으로 원형패턴이 있는 Zn, Fe, Ti 박막을 증착시켜 상온 및 200°C에서 UV/Cl₂ 세정하였을 때, 염소 래디칼(Cl*)이 Fe, Zn, Ti와 반응하여 제거되는 것을 반응 전후 광학현미경과 SEM을 통해 표면 형상 변화를 관찰하였고, *in-line*으로 연결된 XPS를 통해서 반응 후 웨이퍼 표면에 남아있는 회합물의 화학적 결합상태를 관찰하였으며, UV/Cl₂ 세정 후 실리콘 기판이 손상받는 정도를 알기 위해 AFM으로 표면 거칠기를 측정하였다. 광학현미경과 SEM의 분석 결과에 의하면 Zn과 Fe는 쉽게 제거되는 반면 염화물을 형성하기 보다는 휘발성이 적은 산화물을 형성하는 경향이 강한 Ti은 약간만 제거되는 것을 확인하였다. XPS 분석을 통해서 이들 금속 오염물들이 chlorine radical과 반응하여 웨이퍼 표면에 금속 염화물을 형성하고 있는 것을 확인하였고, UV/Cl₂ 세정처리를 하였을 때 실리콘 웨이퍼의 표면 거칠기가 약간 증가하는 것을 알 수 있었다. 지금까지의 결과를 통해 볼 때, 습식세정과 UV/Cl₂ 건식세정을 병행하면 플라즈마 및 레이저를 사용하는 다른 건식세정 방법에 비하여 보다 저온에서 실리콘 기판의 큰 손상 없이 비교적 용이하게 금속 오염물을 제거할 수 있음을 제안하였다.

Abstract - The reaction mechanisms of dry cleaning with UV-excited chlorine radical for Zn, Fe and Ti trace contaminants on the Si wafer have been studied by SEM, AFM and XPS analyses in this work. The patterned Zn, Fe and Ti films were deposited on the Si wafer surface by thermal evaporation and changes in the surface morphology after dry cleaning with Cl₂ and UV/Cl₂ at 200°C were studied by optical microscopy and SEM. In addition, changes in the surface roughness of Si wafer with the cleaning was observed by AFM. The chemical bonding states of the Zn, Fe and Ti deposited silicon surface were observed with *in-line* XPS analysis. Zn and Fe were easily cleaned in the form of volatile zinc-chloride and iron-chloride as verified by the surface morphology changes. Ti which forms involatile oxides was not easily removed at room temperature but was slightly removed by UV/Cl₂ at elevated temperature of 200°C. It was also found that the surface roughness of the Si wafer increased after Cl₂ and UV/Cl₂ cleaning. Therefore, the metallic contaminants on the Si wafer can be easily removed at lower temperature without surface damage by a continuous process using wet cleaning followed by UV/Cl₂ dry cleaning.

1. 서 론

반도체 제조공정에서 실리콘 웨이퍼 표면에 유입되는 오염은 소자의 신뢰성 저하, 결정결함과 함께 수율(yield)의 감소를 가져오므로 이러한 오염을 제어하는 기술은 매우 중요하다. 따라서 반도체 제조기술에 있어서 설계 기술이나 공정기술 등과 같이 오염제어 기술은 중요한 의미를 갖고 계속 발전되어져 오고 있다. 오염제어 기술의 한 부분으로 세정기술은 제조공정상 실제적으로 웨이퍼에 관련된 직접적인 오염제어 수단으로 사용되어 왔으며 반도체 공정의 약 20%를 세정공정이 차지한다[1].

실제로 VLSI/ULSI 제조공정시 소자가 미세화·고집적화되고 웨이퍼의 대구경화 추세로 인하여 웨이퍼 표면의 고정정도가 요구되고 있는 상황이다. 예를 들어 웨이퍼는 열산화(thermal oxidation), 불순물 확산(impurity diffusion), 실리콘 박막의 에피택시얼 성장(Si epitaxial growth), 화학기상증착(chemical vapor deposition) 그리고 다른 열공정(thermal process)과 같은 공정에 앞서 깨끗하게 세정되어야 한다[4,5].

현재 습식세정이 널리 쓰이고 있는데 그 이유는 실리콘 표면으로부터 입자, 금속오염물 그리고 자연산화막을 제거하는데 효과적이기 때문이다. 그러나 습식세정은 많은 양의 화학시약과 탈이온수가 필요할 뿐만 아니라 화학시약의 폐기에 많은 비용이 들고 유해하다는 이유 때문에 점점 더 그 유용성의 한계에 다다르고 있는 실정이다. 또한 화학시약에서의 재오염 문제와 deep-submicron geometry와 공정 자동화의 요건인 multi-chamber processing에 적합하지 못하다는 결점을 안고 있다[3].

습식세정 공정의 문제점으로 부각되고 있는 세정 후의 금속이온 재오염, 복잡한 구조에서의 불침투성, 탈이온수 수세 후 건조공정에서 발생하는 물자국(water mark) 등을 개선하기 위해 세정공정에서 건식세정 공정을 사용하려고 한다. 실리콘 웨이퍼 상의 오염원 중 금속 오염물로는 크게 알칼리 금속과 알칼리 토금속(Li, Na, Mg, K, Ca)과 전이금속(Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn)으로 나눌 수 있고, 금속오염을 주로 유발시키는 공정은 Photoresist ashing, Dry etching, Ion implantation 등이다[6].

금속오염원을 제거하는 건식세정 방법 중 웨이퍼상에 손상없이 제거하는 데에는 플라즈마, 이온빔, 그리고 레이저를 이용한 방법대신 자외선(UV)으로 여기된 염소 래디컬을 이용한 세정방법이 쓰여지고 있다. 이러한 UV/Cl₂을 이용한 세정 메카니즘에서는 두 가지가 제안되고

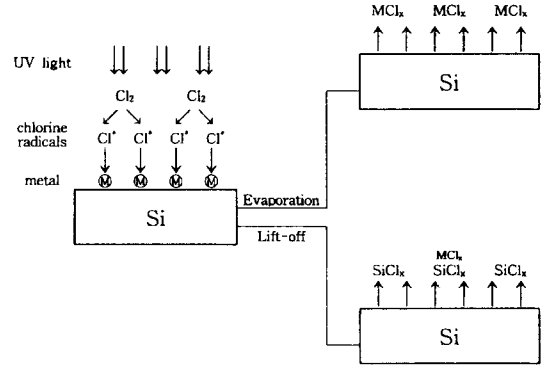


Fig. 1. The two desorption mechanisms in UV/Cl₂ dry cleaning.

있다[4,8].

그중 하나는 염소 래디컬이 오염된 금속원자와 직접 반응하여 휘발성 금속염화물을 형성하여 제거되는 evaporation 과정으로, 이때 염소가스는 저압 수은등에서 방사되는 자외선에 의해 원자 래디컬로 분해된다. 두번째 메카니즘은 실리콘 표면 원자층의 제거에 의한 lift-off 과정이다. 염소 래디컬들이 실리콘의 표면과 반응하여 높은 휘발성을 갖는 실리콘 염화물을 형성하여 lift-off 함으로써 금속오염물을 제거하는 것이라고 제안되고 있다(Fig. 1). 본 연구에서는 고순도의 염소가스를 이용한 UV/Cl₂ 건식세정 방법을 이용하여 실리콘 웨이퍼상의 Zn, Fe, Ti 미세오염 제거의 메카니즘을 연구하였다[4,6].

2. 실험방법

2.1 실험 장치의 구성

본 실험에서 사용된 실험장치의 구성은 크게 인위적인 금속오염을 위한 진공증착장치, UV/Cl₂ 건식세정을 위한 진공 글로브 박스, 표면 반응물 및 잔류물 분석을 위한 분석장치로 구성되어 있다.

염소 래디컬을 이용한 광여기 건식세정 장치는 크게 석영 반응용기, 텅스텐 할로겐램프, 수은램프로 구성된다(Fig. 2). 실리콘 웨이퍼는 석영용기 속에 놓여지며 고순도(99.999%)의 염소가스 분위기에서 텅스텐 할로겐램프에 의해 아래부분에서 가열된다. 수은램프는 웨이퍼 바로 위에서 조사되며 자외선의 세기는 200~600 nm의 파장범위에서 40~50 mW/cm²이다. 웨이퍼가 장착되면 석영용기는 로타리 펌프에 의해 20 torr 정도의 진공으로 유지한 다음 염소가스가 유입된다.

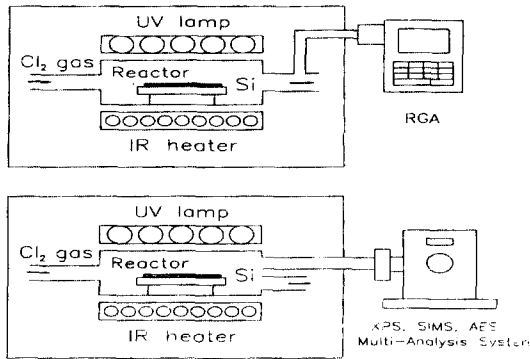


Fig. 2. Schematic diagram of UV/Cl₂ dry cleaning system.

실험에 사용된 글로브 박스는 산화방지 피막으로 코팅된 스테인레스 재질로 되어 있어, 글로브 박스 내부를 Ar분위기로 만들어 시편이 산화되는 것을 방지해 주며, 실험 중 수은램프로부터 발생하는 자외선과 석영 반응용기에서 새어나올 수 있는 미량의 염소가스를 외부와 차단시켜준다. 수은램프는 200 nm~600 nm의 파장 범위를 갖고 있으며, 254 nm를 기준으로 40~50 mW/cm²의 복사 에너지를 갖고 있기 때문에 분자상태의 염소가스의 해리에 충분한 에너지를 공급할 수 있으며, 직경 6인치 웨이퍼를 사용하는 실험에서도 사용할 수 있다.

실험에 사용된 석영 반응용기는 수은램프와 시편사이의 거리를 가깝게 하여 자외선 효과를 증가시키기 위해서 납작한 모양을 하고 있으며 그 거리는 25.4 mm로 고정시켰다. 시편과 반응된 염소 화합물을 분석하기 위한 잔류가스 질량분석기의 capillary는 석영반응용기의 중간 부분을 관통하여 반응시료 바로 위에 위치할 수 있도록 되어있다(Fig. 2).

웨이퍼 가열에 사용된 할로겐 램프는 120 V, 1 KW 3개로 구성되어 있다. 직경 150mm 실리콘 웨이퍼를 사용하는 실험에서도 실리콘 웨이퍼 표면에서의 온도 편차를 최소로 할 수 있도록 구성되어져 있으며, 슬라이다스를 이용하여 온도조절(상온~500°C)이 가능하다.

Vacuum Science Workshop(VSW)에서 제작된 다목적 표면분석 장비에는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy), AES(Auger Electron Spectroscopy), SIMS(Secondary Ion Mass Spectroscopy)가 초고진공 챔버에 구성되어 있다. 각 표면분석 시스템 사이에는 10⁻⁸ torr로 유지되는 진공 터널로 연결되어 있

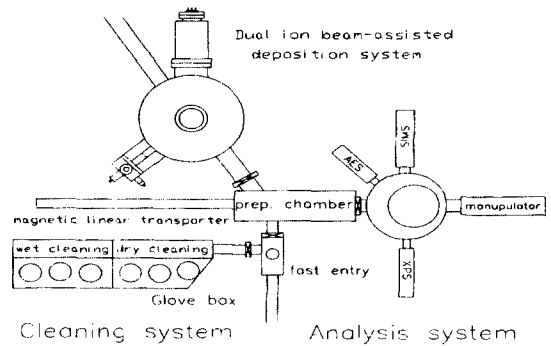


Fig. 3. Schematic diagram of in-line surface analysis system.

다. 진공 터널을 통해 시편을 이동할 때 장비와 터널 사이에 부착된 게이트 밸브를 열어 준 후 magnetic linear transfer rod에 시편을 걸어 대기 중에 노출 없이 in-line로 박막증착, UV/Cl₂ 세정, 분석까지 가능하도록 되어 있다.

2.2 실험 방법

모든 실리콘 웨이퍼는 희석 불산처리(diluted HF)와 탈이온수에 린스한 다음, 고순도의 질소가스로 건조 처리한 시편을 각 실험에서 기준으로 사용하였다. 이러한 습식세정후 인위적으로 웨이퍼를 오염시켜 염소 래디컬을 이용한 광여기 건식세정을 행하였다. Zn, Fe, Ti의 오염정도를 TXRF(total reflection x-ray fluorescence)를 이용하여 초기의 깨끗한 상태의 실리콘 웨이퍼 그리고 표준 수용액에서 인위적으로 오염시킨 상태의 실리콘 웨이퍼를 분석을 해 본 결과 상대적으로 오염정도가 심한 Zn의 Fe를 고융점 전극재료 및 배선재료로 쓰이는 Ti를 대상원소로 선정하였다[6].

먼저 자외선으로 여기된 염소 래디컬이 금속과의 반응성을 알아보기 위해서 희석불산 용액을 이용하여 자연산화막을 제거한 후 금속박막을 실리콘 웨이퍼상에 진공증착법으로 증착시켰다. 웨이퍼상의 금속박막의 반응전 초기상태와 각각의 조건에서 반응시킨 후 남아 있는 반응물의 결합상태를 in line XPS 분석을 해보았다. 또한 도트 마스크를 이용하여 패턴을 갖는 박막을 만든 후 세정처리를 하여 패턴모양의 상태를 광학현미경과 SEM으로 패턴 부위의 표면형상 변화를 살펴 보았다.

실리콘 웨이퍼를 불산과수(HF+H₂O₂+H₂O) 용액으로 자연산화막을 제거한 뒤, 탈이온수로 수세하고 고순도

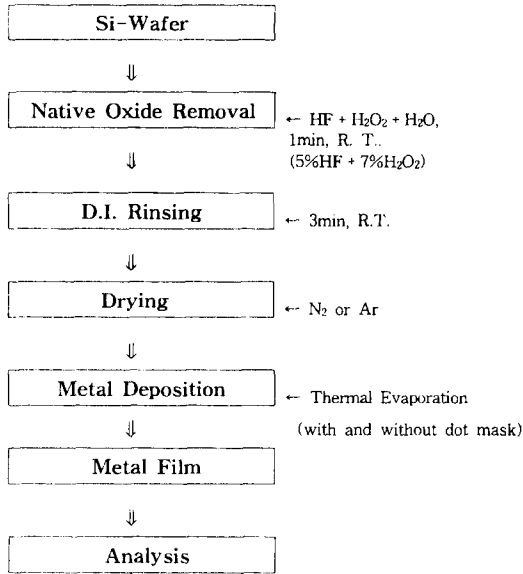


Fig. 4. The flow chart of preparation of metal films.

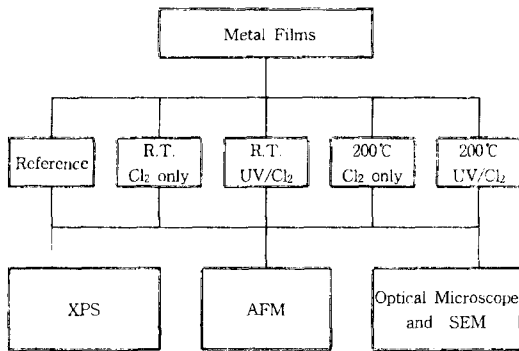


Fig. 5. Schematic diagram of UV/Cl₂ cleaning and analysis of metal films.

질소가스로 건조시켰다. Zn, Fe, Ti 박막을 형성하기 위해 진공증착법으로 각각 아래와 같은 조건으로 실험을 행하였다. 광학현미경과 SEM 분석용 패턴을 가진 박막 시료를 만들기 위해서 도트 마스크를 이용하여 위와 같은 조건으로 시료를 준비하였다(Fig. 4).

준비된 각각의 시료를 1) R.T. Cl₂, 2) R.T. UV/Cl₂, 3) 200°C Cl₂, 4) 200°C UV/Cl₂의 조건에서 실험을 행한 다음 패턴 부위의 형상변화를 관찰하기 위해 광학현미경과 SEM으로, 또한 실리콘 표면의 화학결합 상태와 표면 거칠기를 관찰하기 위해 XPS와 AFM(atomic force microscopy)으로 분석하였다(Fig. 5).

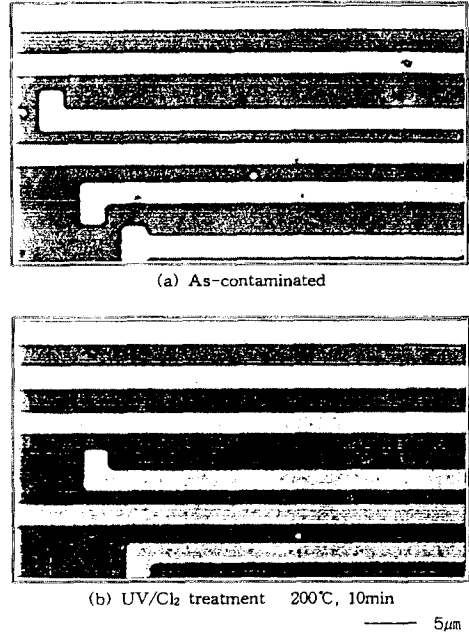


Fig. 6. Optical microscopic photographs of Zn powder contaminants on the patterned silicon surface ($\times 1000$).

3. 결과 및 고찰

3.1 표면형상변화 분석결과

Fig. 6은 패턴이 있는 실리콘 웨이퍼를 Zn powder suspension속에 담근 후의 오염된 상태와 200°C에서 UV/Cl₂ 세정반응을 시켰을 때 표면의 형상변화를 관찰한 광학현미경 사진이다. 이때 염소가스의 유량은 30 ml/min, 반응압력은 70 torr, 반응시간은 10분이었다. Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 비교적 높은 압력과 적은 염소유량에서도 쉽게 반응하여 제거되어지는 것을 알 수 있었으며, 이는 Zn 자체도 분자해리 에너지가 낮고, 또한 높은 증기압을 가질 뿐만 아니라 Zn 염화물도 높은 증기압을 갖기 때문이다(Table 1, 2).

Fig. 7~9은 도트 마스크를 사용하여 진공증착시킨 패턴을 가진 각 시편을 200°C에서 Cl₂ 처리와 UV/Cl₂ 세정 후의 표면형상 변화를 SEM을 이용하여 분석한 결과이다. 이때 염소가스의 유량은 100 ml/min, 반응압력은 약 50 torr, 반응시간은 10분이었다.

Fig. 7은 Zn 패턴의 각 조건에 따른 표면형상 변화를 보여주고 있는 사진이다. 200°C에서 Cl₂ 처리 Fig. 7(b)만 해주었을 때에도 반응성이 강한 염소와 Zn가 반응을

Table 1. Vapor pressure of selected metal chlorides[7]

Formula	Temperature (°C)						Melting Point
	1 torr	10 torr	40 torr	100 torr	400 torr	760 torr	
Al	1284	1487	1635	1749	1947	2056	660
AlCl ₃	100.0s	123.8s	139.9s	152.0s	172.6s	180.2s	192.4
Fe	1787	2039	2224	2360	2605	2735	1535
FeCl ₂ ¹⁾	194.0s	235.5s	256.8s	272.5s	298.0s	319.0	304
FeCl ₃ ²⁾		700	779	842	961	1026	-
Si	1724	1888	2000	2083	2220	2287	1420
SiCl ₄	-63.4	-34.4	-12.1	+5.4	38.4	56.8	-68.8
Si ₂ Cl ₆	+4.0	38.8	65.3	85.4	120.6	139.0	-1.2
Si ₃ Cl ₈	46.3	89.3	121.5	146.0	189.5	211.4	-
Ti	2180	2480	2568	2860	3100	3260	1668
TiCl ₄	-13.9	+21.3	48.4	71.0	112.7	136.0	-30
Zn	487	593	673	736	844	907	419.4
ZnCl ₂	428	508	566	610	689	732	365

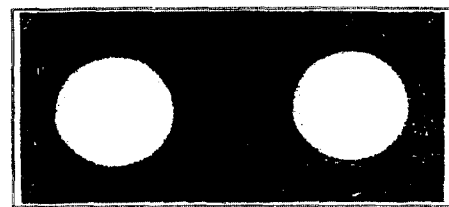
1) Ferric chloride, 2) Ferrous chloride

Table 2. Bond dissociation energies. (The strengths of chemical bonds)

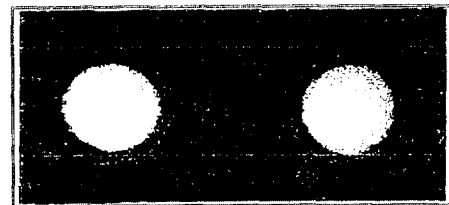
Bond	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, KJ/mol	Bond	$\Delta H_{f_{298}}^{\circ}$, KJ/mol
Zinc		Chlorine	
Zn-Zn	29	Cl-Cl	242.580
Zn-Cl	229	Cl-Cl	338
Zn-F	368	Cl-Cl*	393
Zn-H	85.8	Cl-O	272
Zn-O	284.1	OCl-O	243
Iron		O,Cl-O	201
Fe-Fe	100	Cl-SiCl ₃	464
Fe-Cl	ca. 352		
Fe-O	409		
Fe-Si	297		
Titanium		Silicon	
Ti-Ti	141	Si-Si	327
Ti-C	435	Si-C	435
Ti-Cl	494	Si-Cl	456
Ti-F	569	Si-F	540
Ti-H	ca. 159	Si-H	298.49
Ti-O	662	Si-O	798

하여 가장자리에서부터 제거되는 양상을 관찰할 수 있었고, 200°C UV/Cl₂ 세정후 Fig. 7(c)에는 자외선에 의해 반응성이 강한 염소 라디칼이 생성되어 Zn와 활발히 반응하여 Zn 박막이 거의 대부분 제거 되어지는 것을 관찰하였다. Zn와 Zn 염화물이 높은 증기압을 갖기 때문에 200°C의 열에너지와 50 torr 정도의 압력에서 쉽게 제거 된다고 생각된다.

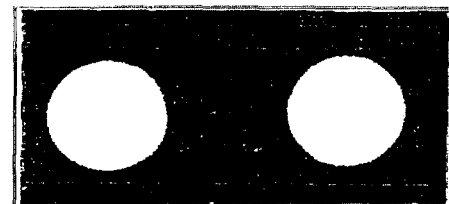
Fig. 8은 Fe 패턴의 SEM을 사용한 각 조건에 따른 표



(a) As-deposited



(b) Cl₂ treatment : 200°C, 10min



(c) UV/Cl₂ treatment : 200°C, 10min

100 μ m

Fig. 7. SEM photographs of dot patterned Zn films ($\times 300$).

면형상 변화를 보여주는 사진이며 그림에서 알 수 있듯이 Fig. 8(a)그림은 원형의 패턴으로 증착된 상태인데 건

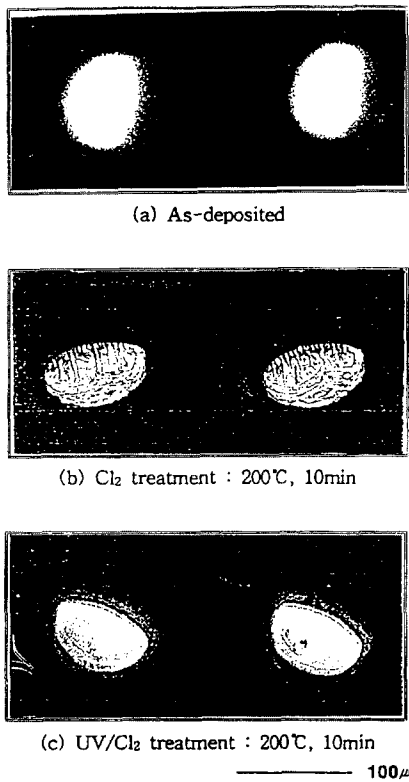


Fig. 8. SEM photographs of dot patterned Fe films (× 300).

공중착시 시편을 비스듬하게 놓아 원형상태의 패턴이 아닌 타원형의 패턴이 증착되었다. Fig. 8(b)에서처럼 200°C에서 10분간 Cl₂ 처리시 완전한 세정이 되지 못하고 잔류 Fe 화합물이 남아 있었다. 그러나 200°C에서 10분간 UV/Cl₂ 처리한 Fig. 8(c)에서는 자외선 효과에 의해 Fe과 염소 래디컬이 강하게 반응하여 제거되어지는 양상을 알 수 있었으며 단차가 있는 이유는 균일한 두께의 박막이 증착되지 못했기 때문이다. 따라서 표면에는 산화물이 존재하지만 염화물을 형성할 수 있는 조건인 200°C UV/Cl₂ 처리한 결과 휘발성이 강한 Fe 염화물을 형성하여 제거되어지는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 Ti 패턴의 각 조건에 따른 표면형상 변화를 보여주는 사진이다. Fig. 9(b)는 200°C에서 10분간 Cl₂ 처리한 후의 그림이며 Cl₂ 처리만으로는 Ti의 제거량이 적은 것을 관찰할 수 있었고, 200°C에서 10분간 UV/Cl₂ 처리한 (c)에서는 Ti과 염소 래디컬이 반응하여 제거량이 증가하는 것을 알 수 있었으며 원형패턴 주위에 실

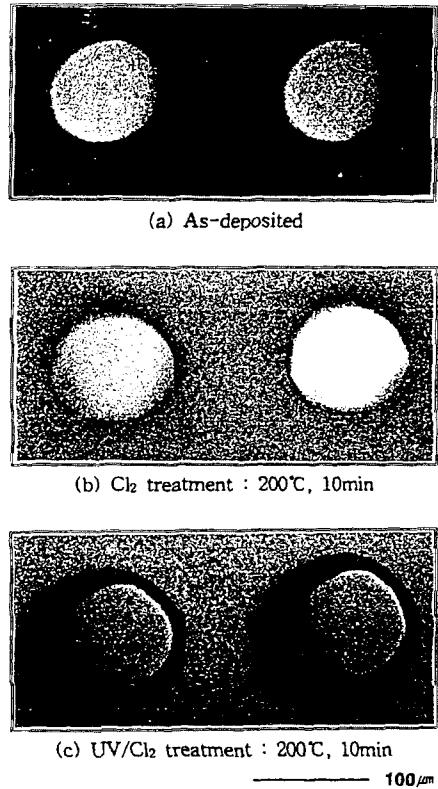


Fig. 9. SEM photographs of dot patterned Ti films (× 300).

리콘 기관이 에칭되는 것을 알 수 있었다. Ti은 그 염화물이 아주 높은 증기압을 가짐에도 불구하고 쉽게 세정이 안되는 것으로 생각된다. 그 이유는 Ti이 산화물과 실리사이드 형성을 잘하는 물질이며 200°C의 열에너지와 자외선이 산화물과 실리사이드를 분해하여 염화물을 형성할 수는 원자상태의 Ti으로 해리시키지 못하는 것으로 추정된다.

3.2 실리콘 표면거칠기 분석결과

Fig. 10은 실리콘 기관의 Cl₂ 처리와 UV/Cl₂ 처리 후의 표면 거칠기의 변화를 관찰하기 위해 AFM으로 분석한 결과이다.

UV/Cl₂ 건식세정의 장점이 플라즈마, 이온빔, 그리고 레이저를 이용한 다른 건식세정 방법보다 훨씬 더 웨이퍼 상에 손상없이 금속 오염물을 제거하는 데 있지만 UV/Cl₂ 처리 후 실리콘 기관에 어느 정도의 불균일한 표면 거칠기를 일으킨다는 단점이 있다[11].

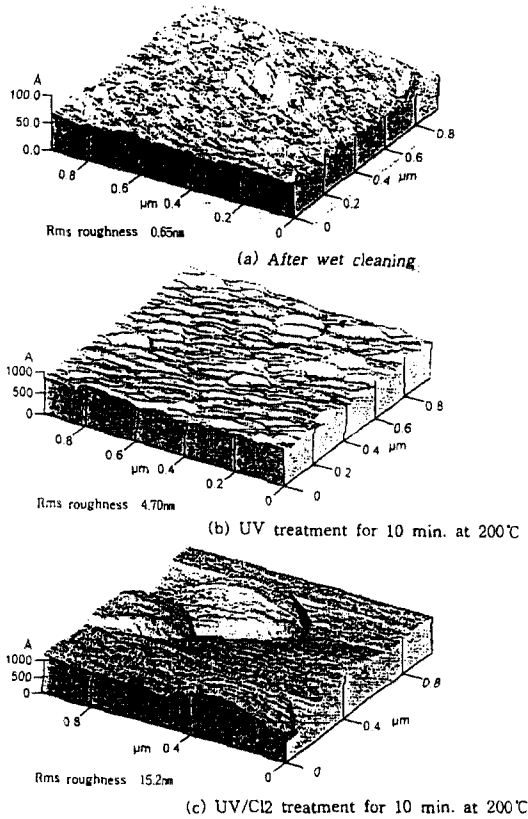


Fig. 10. AFM 3D images of bare Silicon wafer.

실험결과 bare 실리콘 기판의 평균 표면거칠기가 0.65 nm인 상태에서 Fig. 10(b)에서 보는 바와 200°C, Cl₂ 처리 후에는 4.70 nm로 증가하였으며, 200°C, UV/Cl₂ 처리한 (c)에서는 15.2 nm로 더욱 증가하는 것을 알 수 있었다.

3.3 표면 화학적 결합 분석결과

Fig. 11~14는 bare 실리콘과 진공증착법으로 증착한 Zn, Fe, Ti 박막을 각각의 실험조건에서, 표면에서의 반응에 의한 화학적 결합상태 변화를 알기 위해 XPS로 분석한 결합에너지 스펙트럼이다[14]. 이때 염소가스의 유량은 100 ml/min, 반응압력은 약 50torr, 반응시간은 10분이었다. Fig. 11은 bare 실리콘 웨이퍼를 반응전과 1) R.T. Cl₂, 2) R.T. UV/Cl₂, 3) 200°C Cl₂, 4) 200°C UV/Cl₂ 조건으로 10분간 반응시켰을 때의 Si 2p와 Cl 2p의 스펙트럼이다. 반응전 초기 상태에서는 반응하지 않은 순수한 Si(2p=99.2 eV)이 존재하고 있는 것을 보여주고

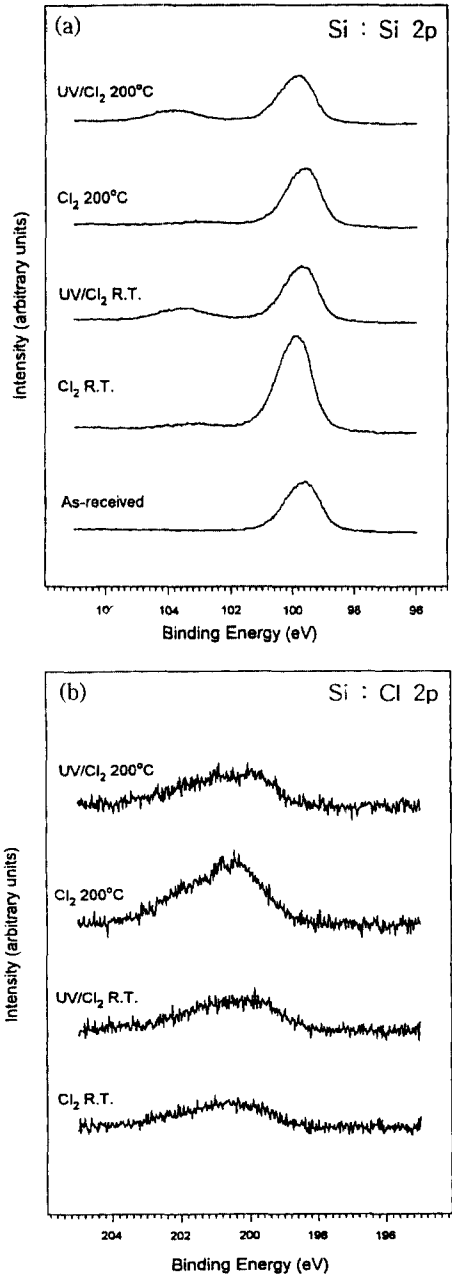


Fig. 11. (a) The Si 2p photoelectron spectra of bare Si wafer. (b) The Cl 2p photoelectron spectra of bare Si wafer.

있다. 이는 희석 불산 용액으로 자연산화막을 제거하였기 때문이다. 각 조건으로 반응시켰을 때 반응하지 않은 순수한 실리콘과 함께 약간의 실리콘 산화물(2p=103.4 eV)과 실리콘 산염화물(oxychloride)의 형태로 공존하여

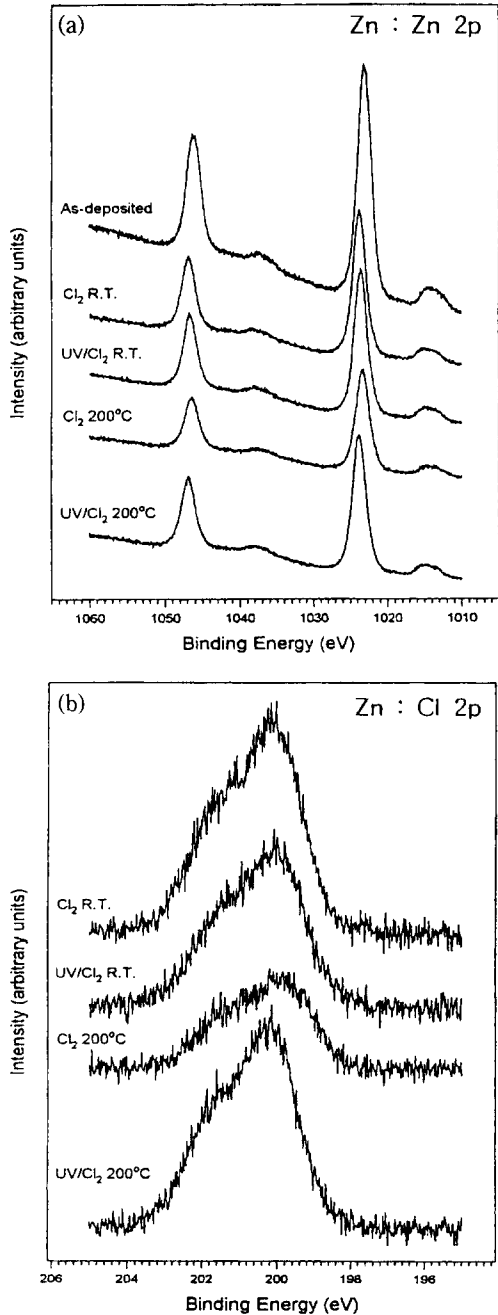


Fig. 12. (a) The Zn 2p photoelectron spectra of Zn film on the Si wafer. (b) The Cl 2p photoelectron spectra of Zn film on the Si wafer.

잔류하고 있는 것으로 보인다. 또한 자외선이 조사된 경우 반응용기 내의 산소로 인하여 실리콘 산화물의 양이

증가하는 것을 알 수 있다.

Cl 스펙트럼의 경우 순수한 Cl($2p=199.9$ eV)의 형태는 보이지 않고 높은 결합에너지 쪽으로 이동하여 넓은 폭을 가지는 스펙트럼을 형성하며, 산염화물이나 염화물로 존재하는 것으로 추정된다. 200°C 에서 Cl_2 처리한 경우 염소가스가 실리콘과 반응은 하였으나 기화하지 못하고 잔류하는 양이 많은 것으로 생각되며, 이와는 상대적으로 200°C 에서 UV/ Cl_2 처리를 하였을 때는 자외선의 영향으로 활성화된 염소 라디칼이 실리콘과 휘발성의 실리콘 염화물을 형성하여 기화하므로 표면에 잔류하는 양이 적은 것으로 추정된다.

Fig. 12는 진공증착으로 45초간 증착시킨 Zn 박막의 반응전과 R.T. Cl_2 , R.T. UV/ Cl_2 , 200°C Cl_2 , 200°C UV/ Cl_2 의 조건으로 10분간 반응시켰을 때의 Zn 2p와 Cl 2p의 스펙트럼이다. 반응전 Zn의 스펙트럼으로 보아 대부분 Zn 산화물($2p_{3/2}=1021.7$ eV)로 존재하는 것을 보여주고 있다. 각 조건으로 반응시킨 후의 스펙트럼을 비교해 보면 Zn의 피크가 크게 변화가 없는데 이는 Zn 산화물과 Zn 염화물의 피크가 거의 비슷하여 잘 구분할 수 없다. 그러나 Zn 피크의 높이가 약간 감소하는 것을 보아 표면에서 반응이 일어나 산화물의 양이 감소하는 것을 알 수 있다. 염소의 스펙트럼을 보면 일반 금속과 반응한 염소의 결합에너지보다 약간 높은 에너지쪽으로 이동하였는데 이는 잔류 산소의 영향이라고 생각되어진다.

Fig. 13은 반응전과 R.T. Cl_2 , R.T. UV/ Cl_2 , 200°C Cl_2 , 200°C UV/ Cl_2 조건으로 반응시켰을 때의 Fe 2p와 잔류 Cl 2p의 스펙트럼이다. 반응전 초기 상태에서 Fe 상태는 Fe 산화물($2p_{3/2}=710.7$ eV)의 형태로 존재하고 있으며, 200°C Cl_2 , 200°C UV/ Cl_2 조건으로 반응시켰을 때 Fe 산화물과 Fe 염화물($2p_{3/2}=198.8$ eV)이 공존하고 있음을 알 수 있으며, Fe 염화물과 Fe 산화물의 peak 위치가 유사하여 구분하기가 힘들다. 따라서 표면에는 Fe 산화물과 Fe 산염화물 또는 Fe 염화물의 형태로 공존하고 있으며 주로 Fe 산염화물로 존재하는 것으로 생각된다. 하지만 Cl 스펙트럼을 분석해 보면 일반 금속과 결합한 Cl의 결합에너지가 199 eV 이하임을 고려해 볼 때 Fe의 경우 안정된 산화물 상태를 유지하면서 Cl과 반응한 것으로 추정된다.

Fig. 14는 반응전과 R.T. Cl_2 , R.T. UV/ Cl_2 , 200°C Cl_2 , 200°C UV/ Cl_2 조건으로 반응시켰을 때의 Ti 2p와 Cl 2p의 스펙트럼이다. 반응전의 Ti 상태는 Ti 산화물($2p_{3/2}=458.5$ eV)과 순수한 Ti($2p_{3/2}=453.8$ eV)의 형태로 존재하고

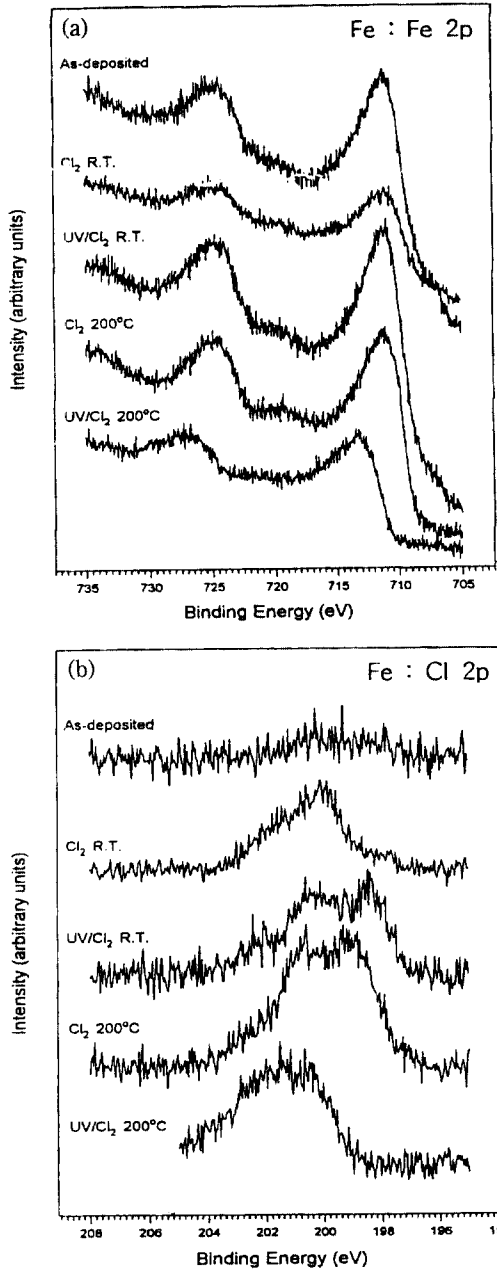


Fig. 13. (a) The Fe 2p photoelectron spectra of Fe film on the Si wafer. (b) The Cl 2p photoelectron spectra of Fe film on the Si wafer.

있다. 상온에서 10분간 Cl₂처리, 상온에서 10분간 UV/Cl₂ 조건으로 반응시켰을 때에도 Ti 산화물과 순수한 Ti의 상태로 거의 변화가 없으며, Ti 염화물(2p_{3/2}=459.5 eV)을 거의 형성하지 않은 것을 알 수 있었다.

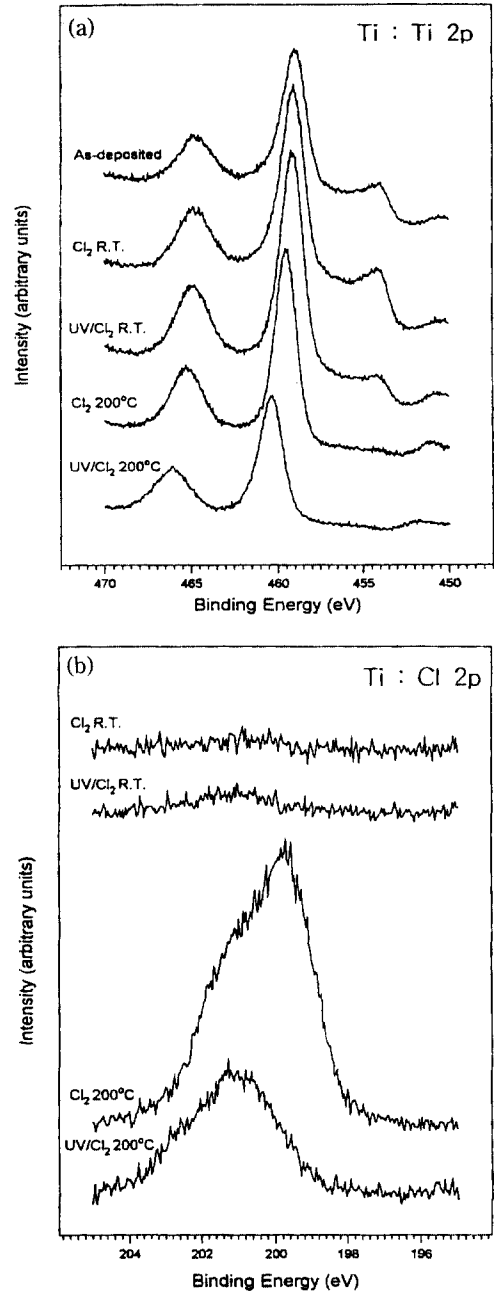


Fig. 14. (a) The Ti 2p photoelectron spectra of Ti film on the Si wafer. (b) The Cl 2p photoelectron spectra of Ti film on the Si wafer.

반면에 200°C에서 10분간 Cl₂처리를 했을 때는 Ti의 결합에너지가 높은 에너지 쪽으로 이동하였고 순수한 Ti의 피크가 없어진 것을 보아 염소 래디컬과 많은 반응

을 하여 Ti 염화물($2p_{3/2}=459.5$ eV)을 형성하는 것을 알 수 있었으며, Cl 2p의 스펙트럼에서 이를 확인할 수 있었다. 200°C에서 10분간 UV/Cl₂ 조건으로 반응시에는 아주 활발하게 반응하는 것을 알 수 있으며 Ti 염화물로 휘발한다는 것을 Cl 2p의 스펙트럼에서 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 상의 미량의 Zn, Fe, Ti 금속오염물들을 UV-excited 염소 래디컬을 이용한 건식 세정으로 제거되는 과정을 살펴보았다. 자외선에 의해 여기된 염소 래디컬이 금속 오염물과의 반응에 의해 제거되는 양상을 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Zn은 원자간의 결합력이 작고 높은 증기압을 가진다. 이로 인해 열적인 효과(~200°C)와 진공(~50 torr)에 의해서도 Zn 원자상태로 증발하는 경향이 있으며, UV/Cl₂ 건식세정시 염화물을 형성하여 더욱 쉽게 제거되었다. 반응전 실리콘 웨이퍼상에 존재하는 Zn 오염물은 대부분 Zn 산화물의 형태로 존재하는 것을 XPS로 확인하였으며, 광학현미경과 SEM 분석에 의하면 자외선에 의해서 생성되어진 염소 래디컬이 실리콘 웨이퍼상의 Zn 오염물과 반응하여 Zn 염화물을 형성하여 제거되어진다. 실리콘 웨이퍼 또한 실리콘 염화물을 형성하여 약간에 침투되기도 하지만 본 실험의 결과들로 미루어볼 때, Zn 오염물의 제거반응 메카니즘은 주로 휘발성이 강한 Zn 염화물의 Evaporation에 의한 것으로 생각된다.

2. 실리콘 웨이퍼 상에 존재하는 Fe 오염물은 대부분 안정한 Fe 산화물의 형태로 존재하는 것을 XPS로 확인하였으며, Fe는 낮은 진공압력에서 높은 기화율을 가지나, 화학적으로 매우 안정한 산화물을 형성하는 경향이 크다. 그러나 UV/Cl₂ 건식세정을 한 결과 매우 반응성이 강한 염소 래디컬이 Fe과 반응하여 Fe 염화물을 형성하여 Evaporation의 형태로 제거됨을 알 수 있었다.

3. Ti는 높은 기화점과 높은 증기압을 가지지만, 염화물을 생성하는 경향보다 안정한 산화물이나 실리사이드를 형성하는 경향이 아주 강하다. XPS 분석결과 다량의 산소와 Ti가 결합한 것을 확인하였으며, UV/Cl₂ 건식세정으로는 많은 양은 쉽게 제거되지 않는 것으로 나타났다. Ti 염화물로서의 형성과 이 염화물이 제거되는 데에는 더 낮은 압력과 더 높은 온도가 필요하며, 이러한 조건에서 Evaporation에 의해 제거될 것으로 추정된다.

4. 자외선으로 여기된 염소 래디컬을 이용한 금속오염물 세정에 있어서 중요한 공정 변수는 여러 가지 있을 수 있으나 금속 염화물의 증기압, 기판 온도, 자외선의 세기, 진공도가 가장 중요한 변수이다. 본 연구의 결과로 볼 때, 광여기 염소 래디컬을 이용한 건식세정 공정은 다른 건식세정과 비교하여 보다 낮은 온도 (<400°C)에서 실리콘 웨이퍼의 손상 없이 금속오염물 제거에 가장 적합한 공정이라고 생각된다.

5. Lift-off에 의한 제거 메카니즘을 규명하기 위해서는 더욱 미세한 오염방법에 의한 오염 후, ICP-MS 및 TXRF 분석을 in-line으로 진행해야 할 것으로 사료된다. 또한 금속 염화물의 휘발성을 증대시키기 위해서는 후공정이 필요할 것으로 생각되며, 금속 염화물(Metal Chloride)의 형성뿐만 아니라, Metal Organic, Metal Oxychloride의 형성 후 금속을 제거하는 메카니즘에 대해서도 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각한다.

감사의 글

본 연구는 한국전자통신연구소 반도체연구단의 차세대반도체 선행기초기술연구사업과 1995년도 울산대학교 학술연구조성비의 지원으로 수행 되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. 서동량, 1993년 제9회 Clean Room 기술세미나, p. 85 (1993).
2. 이종덕, "실리콘 집적회로 공정기술", 대영사, 2차 개정판, p. 27 (1993).
3. 류근걸 외 5인, 산업과학기술연구소 연구논문집, p. 177 (1992).
4. Y. Sato, R. Sugino and T. Ito, Fujitsu Sci. Tech. J., 27, 4, p. 317 (1991).
5. T. Ito, SEMICON/Korea 91 Tech. Symp., p. III-44~III-52 (1991).
6. W. Kern, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, NOYES, p. 201 (1994).
7. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd ed., CRC Press, p. 6-64 (1993).
8. T. Ito, R. Sugino, S. Watanabe, Y. Nara and Y. Sato, Proc. 1st Cleaning Symp. Semiconductor Cleaning Technology/1989 ECS Fall Meet., PV90-9, 1990, p. 114 (1990).
9. M. Hourai, T. Naridomi, Y. Oka, K. Murakami, S.

- Sumita, N. Fujino and T. Shiraiwa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27, 12, L2361 (1988).
10. J. deLarios, W. Krusell, D. McKean, G. Smolinsky, S. Bhat, B. Doris and M. Gordon, *Microcontamination Proc.*, p. 706 (1992).
 11. T. Ito, R. Sugino and Y. Sato, *IEICE trans. Electron*, E73-C, 11 (1992).
 12. W. Kern, *SEMICON/Korea 91 Tech. Symp.*, p. III-79 (1991).
 13. Y. Saito, *Proc. 2nd Work. on Semiconductor Wafer Cleaning and Surface Characterization*, RIST, p. 43 (1994).
 14. D. Briggs and M. P. Seah, "Practical Surface Analysis", Vol 1, 2nd ed., p. 85 (1990).