

리모트 수소 플라즈마를 이용한 Si 웨이퍼 위의 Cr, Ni 및 Cu 불순물 제거

이성욱 · 이종무*

인하대학교 금속공학과
(논문접수일 : 2001년 3월 3일)

Cr, Ni and Cu removal from Si wafer by remote plasma-excited hydrogen

Seungwook Lee and Chongmu Lee*

Dept. of Metallurgical Eng. of Inha Univ., Incheon, Korea, 402-751

(Received March 3, 2000)

요 약

원격 수소 플라즈마에 의한 Si 웨이퍼 표면 위의 Cr, Ni 및 Cu 불순물의 제거 효과를 조사하였다. Si 웨이퍼를 이 불순물들이 포함되어 있는 아세톤으로 집중적으로 오염시켰으며 최적 공정조건을 결정하기 위해 rf-power와 plasma 노출시간을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 리모트 수소 플라즈마 세정 후 Si 웨이퍼 표면은 Total X-ray Reflection Fluorescence(TXRF), Surface Photovoltage(SPV) 및 Atomic Force Microscope(AFM)에 의해 분석되었다.

리모트 수소 플라즈마 세정 후 Cr, Ni 및 Cu 불순물의 농도는 감소하였고 소수 전하운반자수명은 전반적으로 증가하였다. 또한 AFM 분석결과 표면 거칠기는 전반적으로 향상되었고 Si 기판에 거의 손상을 주지 않았다. TXRF 분석결과는 리모트 수소 플라즈마 세정이 적절한 공정 조건에서 이루어질 때 금속 오염물의 제거에 아주 효과적임을 보여주었다. 또한, Cr, Ni 및 Cu 불순물의 제거는 SiO₂가 제거될 때 SiO₂에 묻어 함께 제거되는 이른바 lift-off mechanism에 의한 것으로 사료된다.

Abstract

Removal of Cr, Ni and Cu impurities on Si surfaces using remote plasma-excited hydrogen was investigated. Si surfaces were contaminated intentionally by acetone with low purity. To determine the optimum process condition, remote plasma-excited hydrogen cleaning was conducted for various rf-powers and plasma exposure times. After remote plasma-excited hydrogen cleaning, Si surfaces were analyzed by Total X-ray Reflection Fluorescence(TXRF), Surface Photovoltage (SPV) and Atomic Force Microscope(AFM).

The concentrations of Cr, Ni and Cu impurities were reduced and the minority carrier lifetime increased after remote plasma-excited hydrogen. Also RMS roughness decreased by more than 30% after remote plasma-excited hydrogen cleaning. AFM analysis results also show that remote plasma-excited hydrogen cleaning causes no damage to the Si surface. TXRF analysis results show that remote plasma-excited hydrogen cleaning is effective in eliminating metallic impurities from Si surface only if it is performed under an optimum process conditions.

The removal mechanism of the Cr, Ni and Cu impurities using remote plasma-excited hydrogen treatments is proposed to be the lift-off during removal of underlying chemical oxides.

* E-mail : cmlee@inha.ac.kr

1. 서 론

집적회로의 제조기술은 눈부신 발전을 거듭하여 메모리 소자의 경우 이미 1G DRAM이 개발되었으며 머지 않아 기가급 소자시대가 도래할 것으로 전망되는 등 끊임없는 집적도의 증가가 이루어지고 있다. 이처럼 반도체 소자의 초고집적화 및 패턴 미세화에 따라 웨이퍼 세정의 중요성은 더욱 강조되고 있으며 먼지, 유기오염, 금속불순물, 산화막 등의 제거뿐만 아니라 거시적으로 감광막 제거, CMP 후속공정, 전후 식각공정 까지도 세정공정으로 포함되어 세정의 개념이 확대되고 있다. 이는 집적회로의 소자 성능, 신뢰성 및 생산수율이 웨이퍼 표면의 오염물질, 먼지 등과 같은 불순물의 존재에 의해 크게 좌우되고, 기가급 소자 제조 시에는 이러한 오염물질과 먼지에 대한 허용치가 훨씬 더 엄격해지기 때문이다 [1,2]. 현재, 반도체 제조공정은 세정공정을 반복진행해 전공정의 30-40% 정도를 웨이퍼 세정에 할애하고 있으며, design rule이 미세화되면서 이 비율은 점점 더 증가하고 있다.

웨이퍼 표면에 존재하는 오염물질은 대체로 유기오염물, 금속오염물, 자연산화막, 화학적 산화막 및 파티클로 분류할 수 있다. 이중에서도 특히 금속오염물은 반도체 소자의 성능을 크게 저해하는데도 기존의 습식세정법으로는 제거가 매우 어렵다. 금속오염물 중에서도 특히 Fe, Cu, Ni, Zn, Cr, Au, Hg, Ag 등의 중금속이 실리콘 소자에 가장 유해하다.

현재까지의 미세 오염의 세정은 주로 W. Kern [3]이 고안한 RCA 법을 기초로 한 습식세정법에 의존해 왔으나, 반도체 회로의 집적도가 증가할수록 습식세정의 한계성이 드러나고 습식세정 단독으로는 충분한 수준의 오염물질 제거가 어려워지고 있다. 게다가 앞으로의 ULSI 제조는 낮은 공정온도를 요구하며 [4], integrated cluster tool 환경 하에서 이루어질 전망이다 [5], 습식세정 방식이 주가 되던 지금까지의 세정기술이 건식세정 방식으로 바뀔 것이 확실시되고 있다. 또한 지금까지의 연구는 자연산화막이나 유기 오염물의 제거를 위한 기술개발 위주로 수행되어 왔으나 앞으로는 금속 오염물 제거를 위한 기술개발 위주로 바뀌어 갈 것으로 전망된다.

금속 오염물은 반도체 공정에 사용되는 각종 화학용액, 감광막, 순수(DI water)나 웨이퍼 캐리어 등으로부터 오염될 수 있으며, 만일 이러한 금속 불순물이 제거되지 않는다면, 금속 불순물은 Si 벌크 내로 확산해 들어가서 금지대 내에 새로운 에너지 준위를 형성하고, 이것은 트랩, 다시 말하면 generation/recombination center로 작용하여 소수 캐리어의 수명을 감소시키고, 반도체 표면전위의 불안정을 유발하게 된다. 또한 과도한 누설전류를 발생시키고, PN 접합의 누설전류를 증가시키는 등 소자의 성능과 신뢰성, 제품수율 등에 나쁜 영향을 주게 된다. 이 외에도 에피성장시 핀홀(pin hole), void 등의 결함의 seed로 작용하고, 게이트 산화막의 항복전압(breakdown voltage)을 감소시키며, 사진식각, 에칭, 증착과 린싱 등의 공정을 방해하는 작용을 하는 것으로 알려져 있다 [6].

이러한 금속 오염의 제거를 위해 일반적으로 사용되는 건식세정 방법에는 열적인 방법, 기상 세정법, UV/Cl₂ 세정법, 리모트 HCl 플라즈마 세정법 등으로 연구되고 있으나 대부분 HCl, HF, Cl₂ 등을 사용하므로 과에칭, 불균일 에칭, 장비의 부식 등의 문제가 심각하다. 따라서 양산기술로는 금속오염의 제거효과는 다소 떨어지더라도 이러한 부작용이 적은 건식세정 기술의 개발이 바람직하다.

본 연구에서는 이러한 배경에서 다양한 건식세정 기술 가운데 integrated system화에 적합하고 Si 표면의 손상이 적으며, 장비의 금속 부분을 부식시킬 우려가 거의 없는 리모트 수소 플라즈마 세정에 의한 Cr, Ni 및 Cu 오염의 제거 효과 및 제거 기구를 연구하였다.

2. 실험 방법

실험 전반에 걸쳐 p-type (100), boron-doped, 직경 4 inch, 저항 5~10 Ωcm인 Si wafer를 사용하였다. 실험에 사용된 장비는 RPECVD(Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)로 turbomolecular pump가 장착되어 있고 load-lock chamber도 설치되어 있다 (Fig. 1). 기본 진공도는 10⁻⁶ torr, 세정시 공정 압력은 150 mtorr으로 유지하였다.

시편의 예비 처리를 다음과 같이 실시하였다. 우선

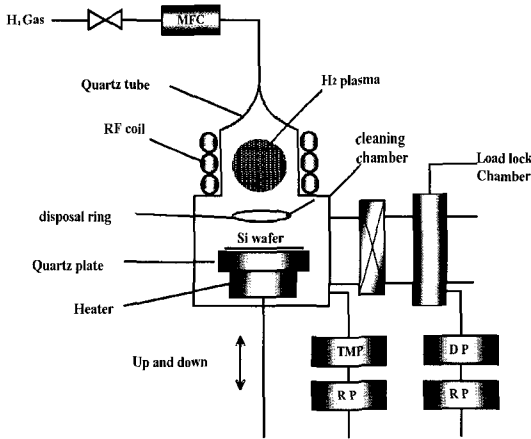


Fig. 1 Schematic diagram of the RPECVD system

피라나 세정($H_2SO_4 : H_2O_2 = 4 : 1$)을 10분 동안 실시하여 기판 표면에 있는 유기 오염을 제거하였다. 만약 유기오염이 Si 웨이퍼 표면에 존재하면 금속 불순물이 균질하지 못하고, 표면을 소수성으로 만들어 다른 세정용액이 표면에 도달하지 못하게 하며, 플라즈마에 의한 금속 불순물의 제거도 여의치 않으므로 유기 오염의 제거는 필수적이라고 할 수 있다 [7,8]. 다음으로 웨이퍼를 불산 용액($HF : DI\ water = 10 : 1$)에 10분 동안 침잠 시켰으며, 불산 용액은 산화막을 분해하여 산화막 내에 포함되어 있는 금속 불순물을 제거하게 된다.

아세톤을 오염원으로 삼아서 Si wafer를 인위적으로 오염시켰으며, 오염된 Si wafer에 리모트 수소 플라즈마 세정을 실시하였다. 리모트 수소 플라즈마 세정시 rf power를 20W, 40W, 60W, 세정 시간을 5분과 30분으로 변화시켰다.

실리콘 웨이퍼의 표면 분석과 금속 불순물의 검출 방법으로는 TXRF(Total Reflection X-Ray Fluorescence : Rigaku Inc., Model No. : 3726), SPV(Surface Photovoltage : SDI Inc., Model No. : SD13A) 그리고 AFM(Atomic Force Microscope : Park Scientific instruments Inc., Model No. : Autoprobe cp)을 사용하였다. TXRF는 세정 후 Si wafer 표면에 잔류하는 금속 불순물 농도를 정량적으로 알아내는 데에 사용되었고, SPV는 시편을 세정한 전후의 minority carrier lifetime을 측정하는 데 사용되었으며, AFM은 세정 전후의 표면 거칠기를 측정하는 데 사용되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

리모트 수소 플라즈마를 사용한 Cr, Ni 및 Cu 불순물의 제거 효과를 조사하기에 앞서 ICP-MS(inductively coupled plasma-mass spectroscope)를 사용하여 아세톤에 의해 오염되는 금속 불순물의 양을 확인하였다. Table 1과 Fig. 2를 비교하면 Si 표면 위에 존재하는 각각의 금속 오염물의 농도가 아세톤에 존재하는 금속 오염물의 농도에 비례함을 알 수 있다. 그러므로 Si 표면은 Cr, Ni 및 Cu로 주로 오염되었다고 말할 수 있다.

Fig. 3 (a)와 (b)는 각각 rf-power와 플라즈마 노출 시간에 따른 Si 웨이퍼 위의 Cr 불순물 제거 효과를 보여주는 TXRF 분석결과이다. 최적 조건은 rf-power가 20W, 세정시간이 5분일 때였다. Fig. 4 (a)와 (b)의 TXRF 결과로부터 Ni는 리모트 수소 플라즈마 세정을 실시한 후 TXRF의 검출한계 이하로 오염도가 감소하였음을 알 수 있다. 하지만 세정시간을 길게 실시한 경우에는 오히려 오염도가 증가하였다. Cu의 경우는 Fig. 5의 (a)와 (b)로부터 알 수 있듯이 최적 조건이 rf-power가 40W, 세정시간이 5분일 때였다.

Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5의 결과로부터 rf-power와 플라즈마 노출시간이 증가할수록 오염 수준이 증가하였다. 이는 rf-power와 플라즈마 노출 시간이 증가할수록 세정효과가 좋아지리라는 기대와 반대의 경향이다. 일반적으로 세정장비를 비롯한 각종 진공 장비 반응로 내에 존재하는 가장 일반적인 불

Table 1 The amounts of heavy metallic impurities in acetone(ppb).

Fe	Cr	Ni	Cu
< DL	1.29	0.71	1.39

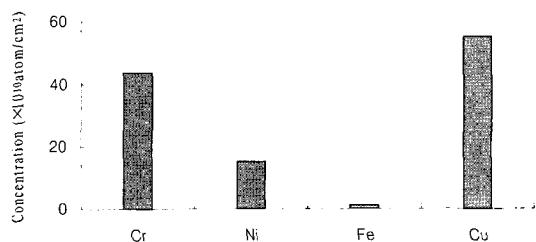


Fig. 2 TXRF analysis results of the contaminated Si surface

순물은 수증기이며, 수증기는 반응로 문을 여닫을 때 반응로 벽에 흡착되거나, 챔버 내로 들어오는 시편의 표면에 흡착되었다가 탈착 된다고 한다. 수

증기가 탈착되는 속도는 수소 플라즈마의 down-stream 이나 이온 충돌에 의해 증가된다. 수증기는 수소 플라즈마에 의해 O, OH, H 등의 라디칼로 분해된다.

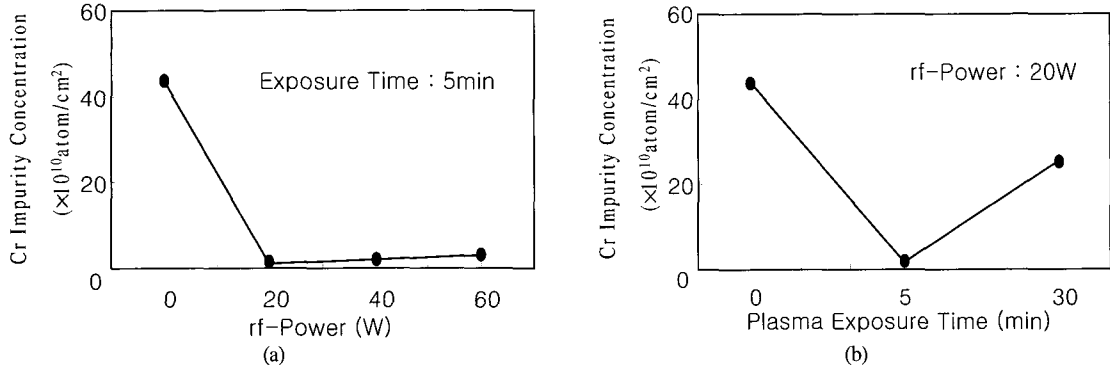


Fig. 3 TXRF analysis results of Cr impurity after the remote plasma H₂ treatment : (a) Cr impurity concentration vs. rf-power, (b) Cr impurity concentration vs. plasma exposure time

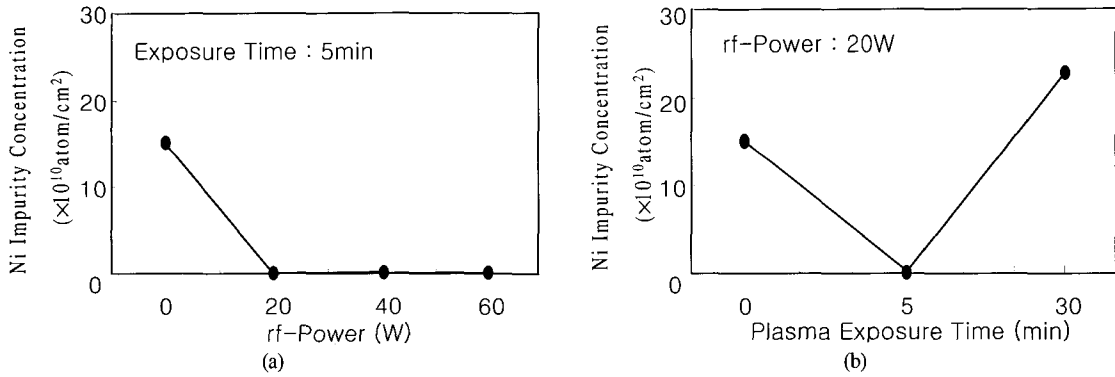


Fig. 4 TXRF analysis results of Ni impurity after the remote plasma H₂ treatment : (a) Ni impurity concentration vs. rf-power, (b) Ni impurity concentration vs. plasma exposure time.

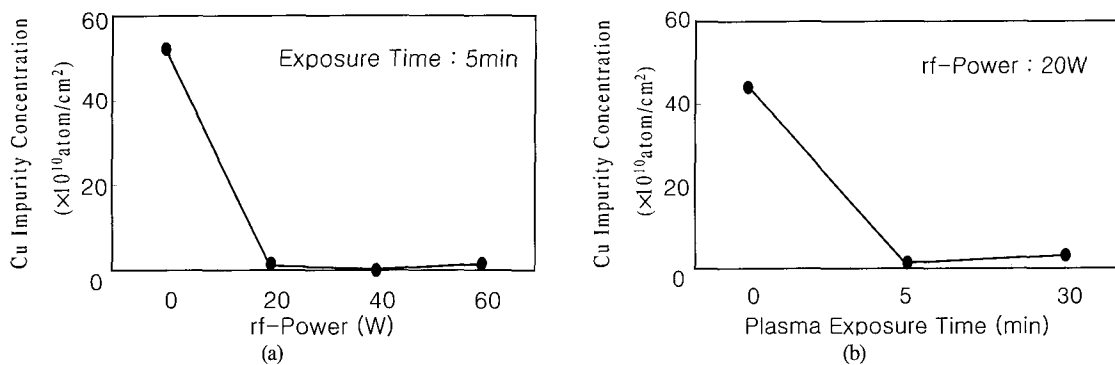


Fig. 5 TXRF analysis results of Cu impurity after the remote plasma H₂ treatment : (a) Cu impurity concentration vs. rf-power, (b) Cu impurity concentration vs. plasma exposure time.

그러면 O와 OH는 수소 플라즈마에 의해 제거되는 Cr, Ni 및 Cu와 화학적으로 반응하여 산화물을 형성하여 Si 표면을 재오염 시킨다. 한편, 세정공정 중 플라즈마 챔버 내에서 Cr, Ni 및 Cu 오염을 발생키는 또 다른 원인은 스테인레스 스틸로 된 챔버 벽이나 수소 플라즈마가 down-stream되는 곳에 위치한 disposal ring의 스퍼터링에 의하여 금속오염이 증가되었기 때문으로 보이며 [9], 이것은 장비 구조 및 형태와도 관계 있는 것으로 사료된다. 따라서 이러한 이유 때문에 플라즈마 세정시간과 rf-power가 증가할수록 금속 오염도가 증가된 것으로 사료된다.

Fig. 6과 Fig. 7은 SPV 분석결과인데, Fig. 6은 Fig. 7 중에서 rf-power가 20W, 세정시간이 5분인 경우의 raw data이다. SPV는 주로 Si 웨이퍼 내부의 결함에

의한 전기적 성질, 특히 소수 전하의 확산거리 혹은 수명의 감소를 측정하는 데에, 그 중에서도 Fe 및 Cr을 검출하는 데에 효율적으로 사용된다 [10]. Fig. 7 (a)와 (b)의 분석결과로부터 원격 수소 플라즈마 세정 후 소수전하수명이 전반적으로 향상되었음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Si 웨이퍼의 처리조건에 따른 RMS(Root Mean Square) 거칠기(roughness) 값의 변화를 나타낸 AFM 분석결과이다. RMS 거칠기는 표면의 거칠기를 나타내는 값으로, 절대값이 작을수록 시편의 표면이 평탄함을 의미한다. Fig. 8을 보면 아세톤으로 인위적으로 오염시킨 "contaminated" 시편은 그 값이 4.1로서 매우 거친 표면을 보여주고 있다. 이와 같이 오염된 시편을 리모트 수소 플라즈마 처리를 한 경우엔 각각 2.0Å, 3.2Å의 값을 나타내어 리모트

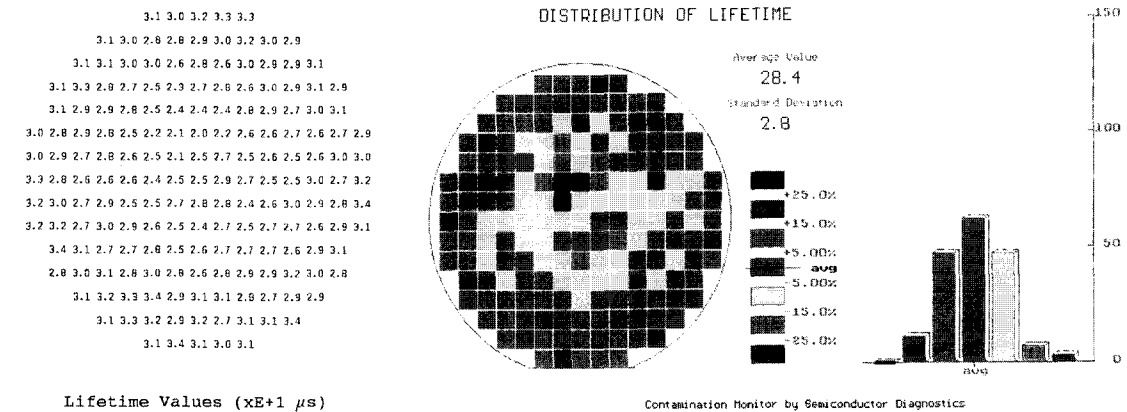


Fig. 6 SPV raw data for the Si surface given the remote plasma H₂ treatment(at the rf-power of 20W for 5 min).

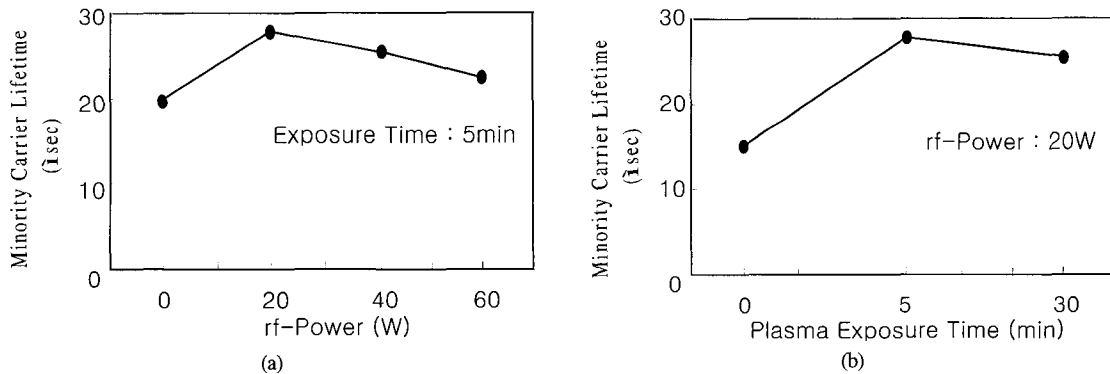


Fig. 7 SPV analysis results after the remote plasma H₂ treatments In the graph bare represents the Si wafer surface without any contamination and cleaning treatment : (a) Minority carrier lifetime vs. rf-power, (b) Minority carrier lifetime vs. plasma exposure time.

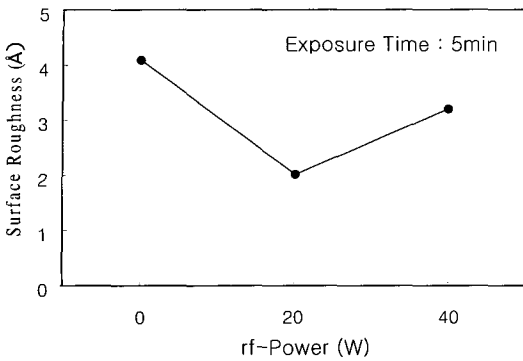
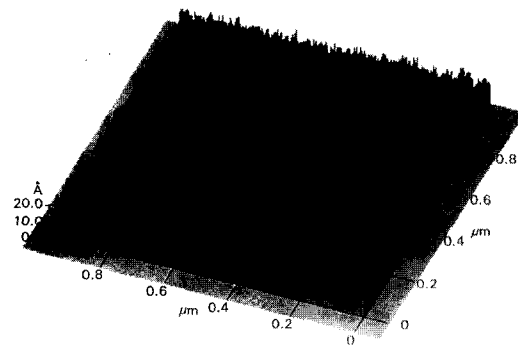


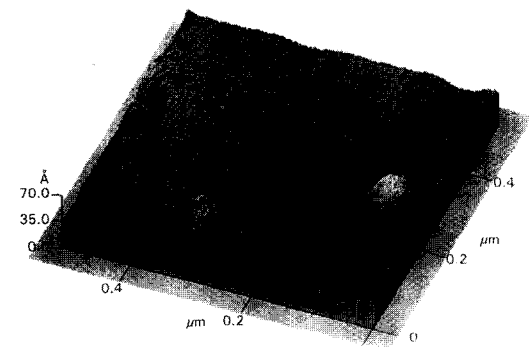
Fig. 8 AFM analysis results after the remote plasma H₂ treatments.

수소 플라즈마 세정에 의해 금속 오염물들이 제거된 후에 거칠어진 Si 표면이 회복되었음을 알 수 있다. Fig. 9는 AFM 3차원 이미지를 나타낸다. (a)에서

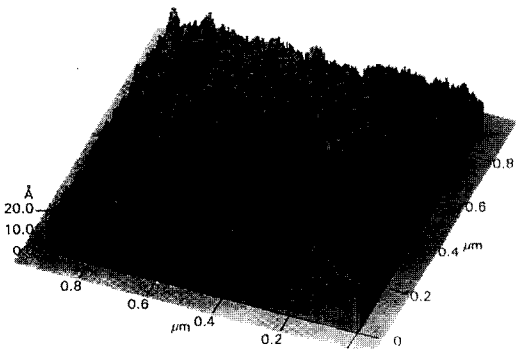
bare 웨이퍼 상에는 오염물질이 보이지 않지만, (b)의 3차원 표면 형상에서 보듯이 파티클(particle) 형태로 시편 위에 금속불순물이 존재함을 알 수 있다. (c)와 (d)는 오염시킨 다음 수소 플라즈마로 세정한 Si 표면 위에 존재하는 파티클 형태의 오염물질이 제거되어 표면 거칠기도 매우 향상되었다는 것을 알 수 있다. 기존의 Ar이나 ECR(Electron Cyclotron Resonance) 플라즈마를 이용한 세정의 문제점은 이온의 충돌(ion bombardment)이나 챔버 벽의 스퍼터링(sputtering), 또는 플라즈마 방사(radiation)에 의한 표면 손상이었다 [11]. 그러나 AFM 분석 결과로부터 수소 플라즈마를 이용한 세정처리는 기판을 거칠게 하지 않고 표면에 오염된 금속 불순물들을 효과적으로 제거 할 수 있다는 결론을 얻을 수 있다. 마지막으로 Si wafer 위의 Cr, Ni 및 Cu의 제거



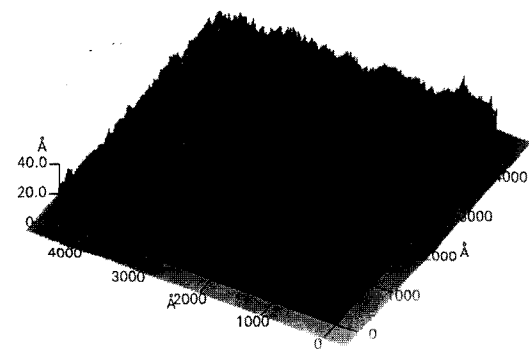
(a) no treatment



(b) contaminated



(c) 20W, 5 min



(d) 40W, 5 min

Fig. 9 Three-dimensional AFM images of the Si wafer surface (a) with no treatment (b) contaminated by acetone (c) contaminated followed by the remote plasma H₂ treatment(20W, 5min), (d) contaminated followed by the remote plasma H₂ treatment(40W, 5 min).

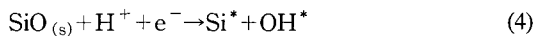
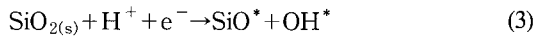
메카니즘에 대해 조사하였다. 리모트 수소 플라즈마 세정 시 Cr, Ni 및 Cu 불순물은 SiO₂가 제거될 때 lift-off 되어 함께 제거된다고 생각된다. 제거 메카니즘에 대한 세부 설명은 다음과 같다.

수소 플라즈마를 이용한 세정 기구를 규명하기 위해서는 수소 원자, 산화막, Si 웨이퍼 표면, 그리고 Si 표면 위의 오염물질 사이의 화학반응을 고려해야 한다. 이에 준하여 리모트 수소 플라즈마 세정에 의한 Cr, Ni 및 Cu 오염물질의 제거 기구는 다음과 같은 것으로 생각된다.

우선, 수소 플라즈마 내에서 수소 라디칼(H^{*})들은 전자와 이온의 충돌과정에 의해서 생성될 것이다 [12].

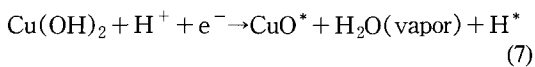
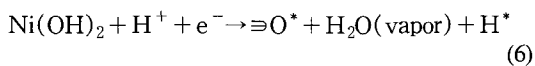
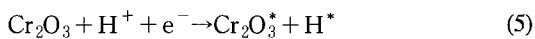


이러한 반응에서 H⁺, H₂⁺, H₃⁺ 등의 수소 이온들이 발생하게 되며, 이 수소 이온에 의한 자연 산화막의 에칭 반응이 다음과 같이 일어날 것이다.



따라서 웨이퍼 표면의 자연 산화막이 수소 이온과의 화학적인 반응에 의해 에칭되어 제거될 때 함께 떨어져 나가는 것으로 판단된다.

만약 Si 표면에 산화막이 형성된다고 가정하면 Cr은 Cr₂O₃(ΔHf₀ = -1135 kJ/mol), Ni은 Ni(OH)₂ (ΔHf₀ = -529.7 kJ/mol) 그리고 Cu는 Cu(OH)₂ (ΔHf₀ = -480 kJ/mol)의 형태로 석출된 다음 산화막에 의해 물리적으로 흡착되어 오염될 것이다 [13]. 이들은 원격 수소 플라즈마 세정과정 중 다음 식과 같은 반응을 일으키게 된다 [14,15].



즉, 산화막에 물리적으로 흡착된 Cr₂O₃, Ni(OH)₂, Cu(OH)₂ 등이 반응성 있는 입자들(이온, 전자, 라디칼)에 의해 Cr₂O₃^{*}, NiO^{*} 및 CuO^{*} 상태로 된다. Cr₂O₃^{*}, NiO^{*} 및 CuO^{*} 등은 휘발성이 크지 않으므로 직접 휘발되어 제거되기는 힘들고 SiO₂가 제거 될 때 함께 제거되는 lift-off 메카니즘에 의해 주로 제거된다고 생각된다.

4. 결 론

리모트 수소 플라즈마 세정법에 의한 Cr, Ni 및 Cu 불순물 제거효과에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 웨이퍼를 아세톤으로 오염시켜 리모트 수소 플라즈마 세정을 실시하였을 때 rf power와 플라즈마 노출 시간이 증가할수록 금속오염의 제거 효율이 증가하는 것이 아니라 최적의 공정 조건이 있음을 알 수 있었다. rf-power는 20W, 세정시간은 5분일 때 가장 세정 효과가 좋았다. 그리고 SPV 분석 결과 전반적으로 소수전하운반자의 수명이 증가하였으며, 또한 AFM 분석결과 표면 거칠기가 30~50% 정도 향상되었다.

리모트 수소 플라즈마 법에 의한 Si 웨이퍼 표면의 Cr, Ni 및 Cu 불순물의 제거 기구는 다음과 같다.

산화막에 물리적으로 흡착된 Cr₂O₃, Ni(OH)₂, Cu(OH)₂ 등이 반응성 있는 입자들(이온, 전자, 라디칼)에 의해 Cr₂O₃^{*}, NiO^{*} 및 CuO^{*} 상태로 된다. Cr₂O₃^{*}, NiO^{*} 및 CuO^{*} 등은 휘발성이 크지 않으므로 직접 휘발되어 제거되기는 힘들고 SiO₂가 제거 될 때 함께 제거되는 리프트-오프 메카니즘에 의해 주로 제거된다.

참 고 문 헌

[1] *Plasma Technology For ULSI Process*, 교재, p.5, 서울대학교 반도체 공동 연구소, 1995
 [2] W. R. Runyan & K. E. Bean, *Semiconductor Integrated Circuit Processing Technology*, pp.12-19, Addison-Wesley Publishing company, USA.(1990).
 [3] Wener Kern, *Handbook of Semiconductor wafer cleaning technology*, p.3-9, NOYES Publishing company, New Jersey, USA. (1993).

- [4] Wener Kern, *Handbook of Semiconductor wafer cleaning technology*, p.344, NOYES Publishing company, New Jersey, USA. (1993).
- [5] Mehrdad M. Moslehi, Richard A. Chapman, Man Wong, Ajit Paranjpe, Habib N.Najm, John Kuehne, Richard L. Yeakly, and Cecil J. Davis, Single-Wafer Integrated Semiconductor Device Processing, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, **39** (1), 16 (1992).
- [6] Jennifer A. Sees and Lindsey H. Hall, J. Electrochem. Sci. (4), 1238-1239, April (1995).
- [7] S. M. Rossnagel, J. J. Coumo, and W. D. Westwood, *Handbook of plasma processing technology*, pp.1 ~ 12. NOYES publication, Park Ridge, New Jersey, USA.
- [8] John. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 14th ed. (1985).
- [9] J. A. Sees and L. H. Hall, J. Electrochem. Sci. **142**(4), 1241(1995).
- [10] J. Lagowski, *Surface Science the first thirty years* **299/300**, (C. B. Duke, eds), 100(1994)
- [11] C. W. Nam and S. Ashok, J. Vac. Sci. Technol. B **12**(5), 3010(1994).
- [12] K. Nakashima, M. Ishii, I. Tajima and M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. **58**, 2664 (1991).
- [13] John A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 14th ed., 8.124-8.139 (McGraw-Hill, Inc., New York, 1985).
- [14] T. Ahn, M. Park, C. Lee, J-W Park and H. Jeon, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 5779 (1997).
- [15] H. Shimizu, S. Ishiwari, and C. Munakata, Mat. Trans. **38**, 319 (1997).