

## 반도체 장비 부품의 Ti/TiN 흡착물 세정 공정 연구

유정주<sup>†</sup> · 배규식<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>\*수원대학교 전자재료공학과

### A Study on Cleaning Processes for Ti/TiN Scales on Semiconductor Equipment Parts

Jeong Ju Yoo<sup>†</sup> and Kyoo Sik Bae<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>\*Department of Electronic Materials Engineering, The University of Suwon

#### ABSTRACT

Scales, accumulated on some parts of semiconductor equipments such as sputters and CVD during the device fabrication processes, often lower the lifetime of the equipments and production yields. Thus, many equipment parts have been cleaned regularly. In this study, an attempt to establish an effective process to remove scales on the sidewall of collimators located inside the chamber of the sputter was made. The EDX analysis revealed that the scales were composed of Ti and TiN with the columnar structure. Through the trial-and-error experiments, it was found that the etching in the  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 2 : 4$  solution for 5.5 hrs at  $67^\circ\text{C}$ , after the oxide removal in the HF solution, and the heat-treatment at  $700^\circ\text{C}$  for 1 min., was the most effective process for the scale removal.

**Key Words :** Collimator, Scale, Cleaning Process, Heat Treatment, Etching

#### 1. 서 론

반도체 제조장비의 많은 핵심 부품은 사용 중 오염이 되어 장비의 수명단축은 물론 공정 수율을 저하시킨다[1]. 이와 같은 이유로 반도체 제조장비의 세정공정개발이 중요시되고, 특히 모재에 영향을 주지 않고 오염막을 제거하는 공법의 개발이 관심을 받고 있다. 그 대표적인 예가 sputter 장비의 chamber내에서 target과 wafer 사이에 사용되는 collimator이다. Collimator는 증착된 박막의 uniformity와 step coverage를 좋게 하기 위하여 사용되는 장비로 Ti 또는 TiN를 증착시 Ti 합금으로 이루어진 collimator를 사용한다. Ti 합금으로 이루어진 collimator를 사용하는 이유는 유사한 조성의 합금이라야만 분산되어 넓게 퍼져서 떨어지기 쉬운 입자들을 포획하는데 좋은 특성을 나타내기 때문이다[2].

Fig. 1에서 보듯이 Collimator는 원형이나 hexagonal의 구멍이 벌집모양으로 정렬되어있으며, 전기적으로는 접지를 시켜놓는다. Target에서 떨어지는 원자 증 넓게 퍼져서 떨어지게 되는 것은 collimator에 의해 걸러져 벽면에 달라붙게 되고, 좁게 퍼지거나 수직 하강하게 되는 것은 wafer에 증착이 된다[3]. Wafer에 Ti를 증착할 때,  $\text{N}_2$  분위기에서 증착이 이루어지기 때문에 Ti 합금으로 이루어진 collimator에 Ti/TiN의 입자들이 증착이 되어 4~5 차례만 사용하셔도 구멍이 좁아져

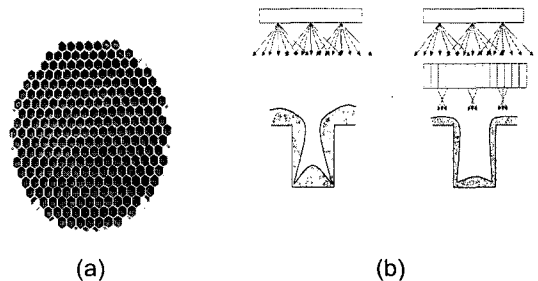


Fig. 1. (a) Collimator의 전면도 (b) Collimator의 개략도

<sup>†</sup>E-mail : ypototo@hanmail.net

입자들이 통과할 수 없게 된다. 본 연구에서는 모재에 손상을 주지 않고 scale(흡착물)을 효과적으로 제거기 위하여, 오염막이 증착된 collimator를 RCA(SC1, SC2), 불산(HF), 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 등을 기본으로 한 세정 공정을 실험하여[4, 5, 6, 7], 최적의 공정 조건을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험은 흡착물 조성 분석, 산화막 제거, 열처리 그리고 etching 등 4단계로 나누어 진행하였다. 또한 단계적인 실험을 통해 얻어진 중간 결과와 그 결과를 바탕으로 etching 단계까지 순서대로 진행되었다. 우선 흡착물 조성 분석에서 Ti 합금으로 이루어진 collimator와 TiN(흡착물)이 증착된 collimator의 크기를 각각 가로 8.0 mm, 세로 25.0 mm으로 절단하여 시편을 제작하였다. 그리고 collimator의 모재 부분과 흡착물부분을 EDX, SEM 분석을 이용하여 성분분석 및 표면분석을 하였다. 분석 후 시편은 산화막 제거 단계에서 표면의 불순물을 제거하기 위해 초음파세척기(ultra sonic)을 이용하여 acetone 5 min., H<sub>2</sub>O(D.I. water) 5 min. 동안 세정하였다. Ti나 Ti합금의 경우 산화막에 의해서 우수한 내식성을 나타내기 때문에 etching의 효율을 좋게 하기 위해서 산화막 제거를 하였다[8]. 세척한 시편들을 불산에 침지시킨 후, 침지 시간을 매 30초 단위로 15분까지 산화막 제거 실험을 하였다.

열처리 단계에서, 산화막을 제거한 시편들은 각 물질마다 고유의 열팽창계수를 가지고 있기 때문에 열처리 후 냉각 시 모재와 흡착물 간의 crack(크랙)발생 유도를 위해 시료들을 전기로(box furnace)에 넣고 온도 및 시간을 변수로하여 열처리를 한 후 냉각시켰다[9]. 또한 냉각시 열팽창계수가 중요한 변수이기 때문에 냉각방식은 급랭(water quenching)으로 하였다. 열처리를 마친 시편은 etching 단계에서 etchant를 만들어 반응 온도 및 시간의 변수를 주면서 시료의 변화를 관찰하면서 실험을 하였다.

Etchant는 RCA(SC1, SC2), 황산 등을 기본으로

etchant의 함량을 일정한 비율로 혼합하여 제조한 후 실험하였다.

Etching을 끝낸 시편은 육안으로 관찰한 후 실험 전후의 질량 및 두께를 측정하였고 광학현미경으로 시료의 단면을 관찰하였다. 이와 같은 목적으로 Ti 합금으로 이루어진 collimator와 위에 증착된 Ti/TiN 흡착물을 실험을 통해 제거하고 나아가 세정 공정개발이 이루어지는데 목표를 두면서 최적의 세정방법을 연구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 성분분석

Collimator의 모재와 흡착물의 성분분석을 EDX로 분석하였다. 분석은 collimator의 모재 부분과 흡착물 부분으로 나누어 하였으며, Table 1(a), (b)에서 collimator 모재의 성분 분석은 Ti(97.32%)-Si(1.69%)-Al(0.42%)으로 나타났다. 모재의 성분은 대부분이 Ti 원소로 이루어진 Ti-Si-Al계의 합금으로 분석되었다. 그리고 Table 1(c), (d)에서 모재에 증착되어진 흡착물의 성분은 Ti (82.63%)-N(17.37%)으로 분석되어 Ti와 TiN의 혼합물로 나타났다. EDX 이미지 사진(Fig. 2)을 보게되면 collimator 모재의 조직은 실타레가 엉켜있는 것처럼 매우 치밀하게 이루어져 Ti 합금이 단단하고 경하다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 그러나 흡착물 부분의 이미지 사진(Fig. 2(c), (d))을 보게되면 얇은 판재 모양이 겹쳐있는 것처럼 보이며, 특징적으로 흡착물이 증착되어질 때 방향성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

Table 1. EDX of collimator body and scale.

collimator body	composition(%)			scale	composition(%)	
	Ti	Si	Al		Ti	N
(a)	97.21	2.25	0.53	(c)	85.56	14.44
(b)	97.55	1.58	0.60	(d)	74.37	25.63

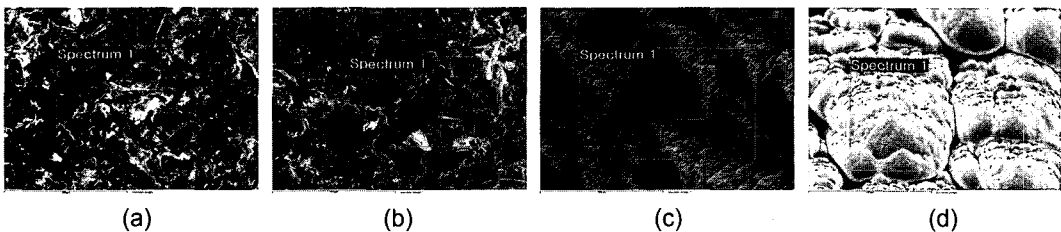


Fig. 2. EDX image photographs of collimator body and scale. (a), (b) Collimator body, (c), (d) Scale on collimator

### 3.2. 표면분석

Fig. 3은 FESEM을 이용하여 관찰한 사진이며 8천배의 배율로 찍은 collimator의 모재 부분과 흡착물 부분이다. Fig. 3(a)에서 모재 부분은 치밀하게 조직화 되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 Fig. 3(b)의 흡착물 부분의 사진을 보면 Ti 또는 TiN sputtering시 입자들이 collimator 측면에 증착이 되어 그 방향에 따라서 columnar structure를 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 흡착물 부분이 모재 부분 보다 치밀하지 못하다는 것을 관찰하였으며, 이러한 조직 구조의 차이를 이용하여 다음 단계에서는 시료를 불산에 침지시킨 후 산화막을 제거하면서 이때 시료의 collimator모재/흡착물 계면에 어떠한 영향이 나타나는지 관찰하였다.

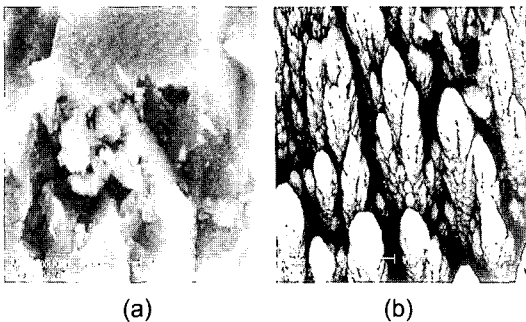


Fig. 3. FESEM micrographs of (a) collimator body and (b) scale on collimator.

### 3.3. 산화막 제거

Collimator의 단면을 보았을 때 상층 부분, 즉 Ti 또는 TiN 흡착물이 증착된 부분은 육안으로도 사용하기 전의 것과 비교했을 때 시료의 두께가 두꺼워진 것을 확인할 수 있었다. 그리고 흡착물이 증착되어진 collimator를 불산 전처리 과정 없이 곧바로 etching을 하면 etching 효율은 좋지 않으며 시간 또한 오래 걸리는 것

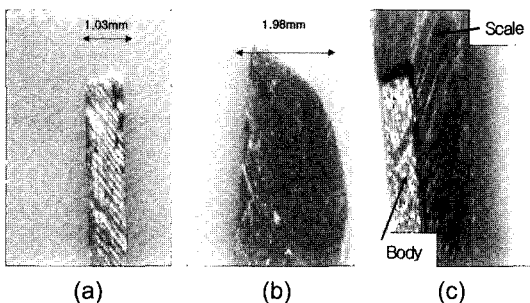


Fig. 4. Photographs of crosssection of collimator (a) before sputtering, (b) after sputtering and (c) after HF treatment.

을 확인하였다. Fig. 4(b)을 관찰하면 collimator와 흡착물의 표면차이가 나타나지 않는다. 그러나 Fig. 4(c)에서 보면 불산으로 시료의 표면에 산화막을 완전히 제거하면 collimator와 흡착물의 구분이 뚜렷해짐을 확인할 수 있다. 산화막이 etchant로부터 시료를 보호하게 되어 효율적인 etching 실험을 위하여 산화막 제거를 위한 것이다. 산화막은 불산에 잘 녹기 때문에 강제적으로 시료전체의 산화막을 제거한 뒤 etchant를 사용하면 그만큼 etching이 잘 이루어지는 것을 실험을 통하여 확인할 수 있다. 그 결과 모재 부분과 흡착물 부분이 확연히 구별이 되었다. 밝은색 부분이 모재이고 검은색 부분이 흡착물이다. 그리고 이 단계에서부터 모재와 흡착물의 선택적인 etching의 좋은 출발점이 되었다. Fig. 5는 불산에 침지시킨 후 시간에 따른 시료의 두께를 측정된 결과이다. 흡착물 부분은 모재에 비해 조직이 치밀하지 못해 불산 처리 시 산화막이 제거됨과 동시에 표면이 떨어져 나감을 볼 수 있었다. 이는 시료 무게와 두께의 감소로 나타났다. 오랜시간 불산에 침지시킨 경우 모재에도 손상이 많이 가는 현상을 확인할 수 있었다. 후에 이루어지는 열처리, etching 공정을 통해 모재에 손상이 적고 etching율이 가장 효과적인 불산 처리 시간은 5분이었다.

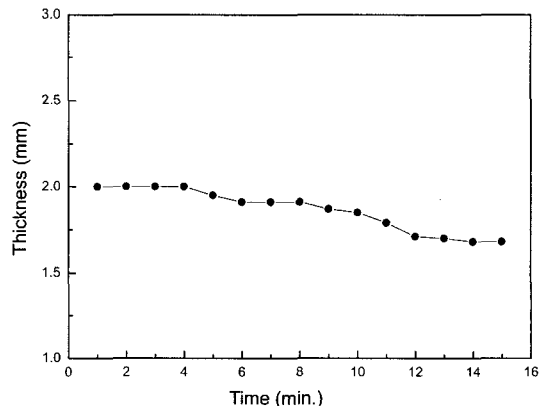


Fig. 5. Variation of thickness of collimator as a function of HF treating.

### 3.4. 열처리

열처리는 전기로에서 600~800°C 온도 변화를 주었으며, 각 온도대에서 열처리 시간은 30초부터 시작해서 30초씩 증가시켜 10분까지 열처리를 했다. 열처리 한 시편의 냉각방식은 급랭으로 하였다. Fig. 6(a)에서 보면 600°C에서 열처리를 하였을 때 시편 표면의 색이 변색이 되었고 다음의 etching 단계에서 etching이 이루어지지 않았다. 그리고 Fig. 6(c)에서와 같이 800°C

에서 열처리를 하였을 때는 모재와 흡착물 부분의 서로 다른 열팽창계수에 의해 계면이 많이 벌어졌고, 또한 etching에 효과적이었지만 시편이 'S'자 모양으로 휘어지는 변형이 심하게 일어나는 문제점을 나타냈다. 그와 달리 시편의 변형을 최소화하면서 모재와 흡착물 간의 크랙이 발생하여 계면이 벌어졌으며, 최대의 etching 효과를 얻을 수 있었던 온도는 700°C였으며, 1분간 열처리를 하였을 때 시편의 변형이 없이 etching이 가장 효과적으로 관찰되었다. Fig. 6(b)에서 윗부분의 흡착물 부분과 아랫부분의 모재 부분이 확연히 드러남을 확인할 수 있다.

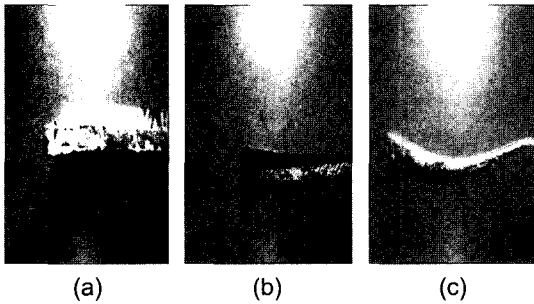


Fig. 6. Photographs of crosssection of collimator heat-treated at (a) 600°C, (b) 700°C and (c) 800°C.

3.5. Etching 공정

Etchant는 RCA(SC1, SC2), 황산 등을 기본으로 2~3 종류의 etchant를 일정한 비율로 혼합하여 제조한 후 실험하였다.

Fig. 7은 HCl : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O=4 : 3 : 3 비율의 용액을 사용하여 etching을 한 결과이다. 상온에서나 온도를 가했을 때나 질량감소율의 변화는 거의 없음을 확인할 수 있었다. 그러나 67°C의 열을 가했을 때 다소 변화가 있기는 하였지만 오랜 시간이 걸리는 이유로 이 etchant는 적합하지 않았다. Fig. 8은 또 다른 etchant인 KOH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O=4 : 2 : 4 비율의 용액을 사용하여 같은 온도 조건으로 etching 한 결과이다. 이 etchant 역시 질량감소율이 미비함을 확인할 수 있었다. 그 밖에도 몇가지 etchant를 사용하여 보았으나 뚜렷한 질량감소를 볼 수 없었다. 그러나 HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O 경우 Fig. 9에서 상온보다는 hot plate를 이용하여 열을 가했을 때 etching이 더 활발히 이루어졌다. 그리고 67°C의 반응온도의 열을 가했을 때 반응시간 5시간 이상부터 급격한 변화를 보였으며 이때 collimator에서 흡착물이 분리되었다. 다른 etchant를 사용했을 때에도 전체적으로 상온보다는 반응온도를 높여 주었을 때, 효과가 나타나는 것을 볼 수 있었다.

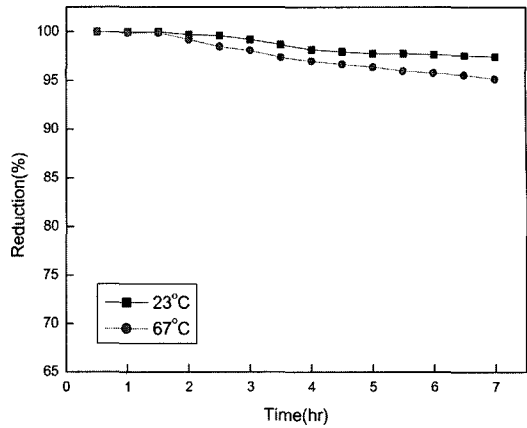


Fig. 7. Comparison of etching rate as a function of reaction temperature. (Etchant-HCl : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O=4 : 3 : 3).

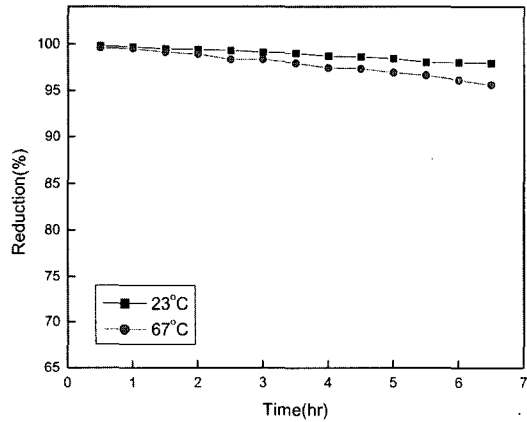


Fig. 8. Comparison of etching rate as a function of reaction temperature. (Etchant-KOH : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O=4 : 2 : 4).

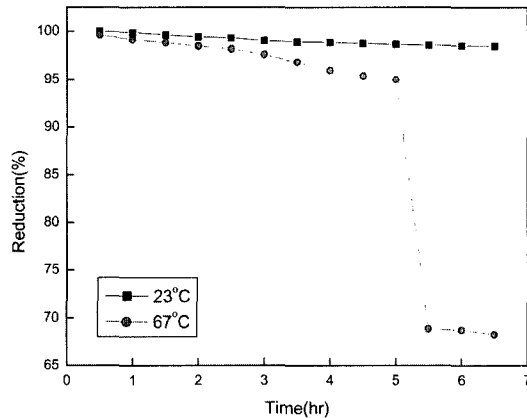


Fig. 9. Comparison of etching rate as a function of reaction temperature. (Etchant-HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O=4 : 2 : 4).

Fig. 9는  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$  etchant를 사용하여 etching을 한 결과이다. 위에 Fig. 7, 8과는 달리 hot plate로 열을 가했을 때 반응시간 5시간 이후에 질량 감소율(reduction%)이 급격히 감소하였다. 이로써 etching 반응시 상온보다는 열을 가했을 때 비교적 활발히 진행됨을 확인하였다. 그리고 Fig. 9에서는 상온일 때 질량의 변화가 거의 없었지만 열을 가했을 때는 5시간 이후에 1.07 g에서 0.725 g으로 collimator의 질량 감소가 나타나기 시작했다. 이는 collimator와 흡착물의 분리로 인해 질량이 감소하였음을 확인할 수 있었다. 그리고 Fig. 10에서 보면  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}$  etchant를 사용하여 67°C로 반응온도를 가했을 때 5시간이 지나자 아랫부분의 collimator의 모재와 윗부분의 흡착물이 분리되어지는 것을 육안으로 관찰할 수 있었다. 그러나 scale이 떨어져나간 collimator는 모재에 손상이 다소 일어난 것을 확인하였다.

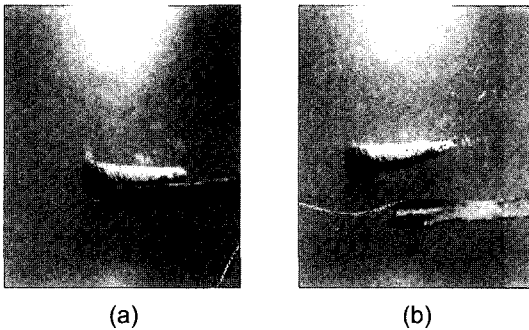


Fig. 10. Photograph of crosssection of collimator/scale (a) before separation and (b) after separation.

#### 4. 결 론

Collimator는 Ti-Si-Al계의 합금으로 이루어진 금속이다. Sputter를 이용해 Ti 또는 TiN을 wafer에 증착시 uniformity와 step coverage를 좋게 하기 위하여 collimator를 사용한다. Sputtering 후 collimator의 측벽에 Ti와 TiN 혼합물의 흡착물이 부수적으로 증착이 되어지고 이러한 흡착물을 제거하고자 습식세정(wet etching)공정을

연구하였다. 공정조건을 변화하면서 세정 실험을 한 결과 산화막제거(불산처리공정) 5분, 700°C, 1분간 열처리 한 시편을 급랭시킨 후,  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}=4:2:4$  etchant를 사용하였을 때 collimator의 모재 부분에 손상을 최소화 하고 흡착물 부분의 분리가 가장 효과적으로 이루어짐을 확인하였다. 이번 연구를 통해 반도체 장비 부품인 collimator의 습식세정 기술의 가능성을 확인하였다. 앞으로 더 많은 실험을 통해 100% 모재의 손상이 없이 scale 부분만 선택적으로 etching 할 수 있는 etchant와 공정이 개발 될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지역대학 우수과학자 지원 연구(과제번호R05-2000-000-00245-0(2002))비로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

1. 김재정, "ULSI 시대의 식각/세정공정", Chemical Industry and Technology, Vol. 13, No. 3, 1995.
2. Bloyce, A., Morton, P. H., and Bell, T., University of Birmingham, U. K., Surface Engineering of Nonferrous Metals.
3. 김경호, 류원선, 홍성필, 김기호, 대한금속·재료학회지, Vol. 38, No. 1, 118, 2000.
4. Burggraaf, P., "Keeping the RCA in Wet Cleaning", Semiconductor International, June, 86, 1994.
5. Iscoff, R., "Wafer Cleaning: Wet Methode Still Lead The Pack", Semiconductor International, July, 58, 1993.
6. Peters, L., "Point-of-use Generation:The Ultimate Solution for Chemical Purity", Semiconductor International, January, 62, 1994.
7. Kern, W., "The Evaluation of Silicon Wafer Cleaning", Semiconductor Cleaning Technology, 3 1989.
8. 일본티타늄협회, 티타늄 가공기술. p. 287-288.
9. Lawrence H. Van Vlack, Elements of Materials Science and Engineering(sixth edition), 1989.