이원규 (강원대학교 화학공학과)

# 습 식 세 정 공 정

반도체 소자 공정 중 웨이퍼 표면 위에 오염물은 파티클, 유기 오염물, 금속 불순물 그리고 자연 산화막으로 나눌 수 있다. 이런 다양한 오염물들을 제거하기 위해서 웨이퍼는 각각의 오염물들을 효과적으로 제거하기 위한 여러 가지 세정 용액을 혼합하여 처리하는 습식세정공정에 대해 알아보았다. Figure 1.은 습식세정에 사용되는 대표적인 방법들을 나타내었다.

| 분류 | Clean Method | Cleaning 목적 및 Mechanism | Remark |
|---|---|---|---|
| 화학적 세정 | APM , SC-1<br>($NH_4OH:H_2O_2:H_2O$) | ☞ Organic, I/II 족 Metal, Particle 제거<br>☞ $2H_2O_2 + C \rightarrow CO_2 + 2H_2O$<br>☞ $M + H_2O_2 \rightarrow MO + H_2O$ , $MO + 4NH_4OH \rightarrow M(NH_4)^{4+}$ | Metal Re-Adrotption<br>(Alkali 계 Metal)<br>Si Wafer Micro- roughness<br>Decomposition of Chemical |
| | HPM , SC-2<br>($HCl:H_2O_2:H_2O$) | ☞ Metal 제거<br>☞ Ion Exchange : $Na + HCl \rightarrow NaCl + H^+$<br>☞ Complex : $M + H_2O_2 \rightarrow MO + H_2O$<br>$MO + 2HCl \rightarrow MCl_2 + H_2O$ | $NH_4Cl$ 성 Particle<br>High Temperature Process<br>高부식성 Chemical 사용으로 인한 Hardware 관리 어려움 |
| | SPM<br>($H_2SO_4:H_2O_2:H_2O$) | ☞ Heavy Organic, Metal 제거<br>☞ $H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_5$(CARO'S ACID) $+ H_2O$<br>☞ $H_2SO_5 + Hydro\ Carbon \rightarrow CO_2 + H_2O + H_2SO_4$ | $SO^{4-}$ Residue<br>Rinse Efficiency<br>Metallic Contaminant |
| | Dilute HF<br>($HF:H_2O$) | ☞ Oxide Film, Metal 제거<br>☞ $6HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$<br>☞ $3HF + M \rightarrow MF_3 + 3H^+$ | |
| | BOE<br>($NH_4F:H_2O$:계면활성제) | ☞ Oxide Film 제거 | |

APM : Ammonium peroxide mixture

HPM : Hydrochloric peroxide mixture

SPM : Sulfuric acid peroxide mixture

BOE : Buffered Oxide Etchant

Fig. 1. 여러 가지 습식 세정 공정 방법

# 1. RCA 세정과 희석용액

## 1) RCA 세정

습식 세정법 기본토대는 1970년대에 Kern과 Puotinen에 의해 발표된 RCA 기판 세정 공정이라 할 수 있다. 암모니아인 염기성을 주로 사용하는 SC-1과 염산인 산성용액을 사용하는 SC-2 세정방법으로 나눌 수 있다. RCA세정 공정 중 SC-1(Standard Clean-1, APM) 세정 공정은 암모니아, 과산화수소 그리고 물을 1:1:5의 비율로 혼합하여 75~90℃ 정도의 온도에서 10~20분 정도 cleaning을 실시하는데 $H_2O_2$가 $H_2O+O_2$로 분리되어 강한 산화작용으로 표면 유기 물질들이 물에 잘 용해되는 복합물질을 형성하게 된다. 즉, $H_2O_2$의 산화와 $NH_4OH$의 용해 및 식각으로 주로 파티클을 제거하며 또한 표면의 유기오염물과 Au, Ag, Cu, Ni, Cd, Zn, Co, Cr 등과 같은 잔존하는 금속 불순물들이 동시에 제거된다. Figure 2.에서는 SC-1 용액의 파티클 제거 메커니즘을 보여주고 있다. 용액속의 $H_2O_2$에 의해 산화된 파티클은 $NH_4OH$에 의해 etching되어 떨어진다. 파티클과 웨이퍼와의 상호 반발력에 의해 표면에서 재오염이 방지된다. 아래의 반응식은 SC-1 용액에서 Si 웨이퍼의 산화와 에칭 반응식을 보여주고 있다. 하지만 SC-1 세정용액은 낮은 Redox potential에 의해 표면의 금속 오염을 피할 수 없다. SC-1 용액에서 발생한 금속 오염물을 제거하기 위해 SC-2 세정 공정이 등장하게 되었다.

$$H_2O_2 = HO_2^- + H^+ \quad \text{(1) dissociation of peroxide}$$

$$Si + 2HO_2^- = 2OH^- + SiO_2 \quad \text{(2) oxidation reaction of Si by } HO_2^-$$

$$SiO_2 + OH^- = HSiO_3^- \quad \text{(3) etching of } SiO_2 \text{ by } OH^-$$

$$Si + 6OH^- = SiO_3^{2+} + 3H_2O + 3e^- \quad \text{(4) etching of Si by } OH^-$$

SC-2(Standard Clean-2, HPM) 세정공정은 염산, 과산화수소 그리고 물을 1:1:5의 비율로 혼합하여 75~85℃ 정도의 온도에서 잔류 금속 불순물들(heavy metals, alkali ions 그리고 metal hydroxides)을 제거한다. 세정 후 기판 표면은 15Å전후의 화학적 산화막이 형성되고 표면은 친수성 특성을 나타낸다. 세정온도를 75~85℃의 온도로 하는 이유는 이 온도구간이 적당히 높은 온도로서 세정액을 충분히 활성화함과 동시에 과산화수소의 분해가 급속히 진행되지 않는 낮은 온도이기 때문이다. 이 방법은 일반적인 금속불순물 외에도 알칼리 금속들을 제거하는 데에도 효과적이다.

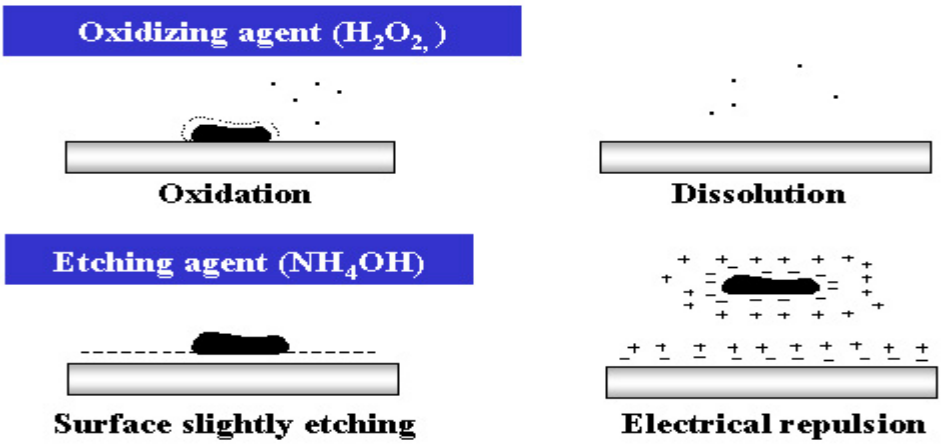


Fig. 2. SC-1 용액에서의 파티클 제거 메커니즘

### 2) Piranha 세정

Piranha 세정용액($H_2SO_4$ : $H_2O_2$ = 4:1, 90~130℃)에서 10~15분정도로 하여 웨어퍼 표면의 유기 오염물을 제거하기 위해 사용된다. 이 세정법은 유기 오염물 중에서도 포토레지스트와 같은 heavy 유기 오염물을 효과적으로 제거하며 세정 후 기판 위에 화학적 산화막을 형성시키고 기판 표면을 친수성으로 만들고 다른 세정액의 wetting을 용이하게 한다. 따라서, 다른 세정을 하기 전에 제일 먼저 이 piranha 세정을 하여 유기물을 제거하여야 한다. 그러나 세정 후 많은 황(S) 잔류물을 남기는 단점을 가지고 있다. 다음 표는 산화제에 따른 유기물 제거시의 화학반응을 나타낸다.

Table 1. 산화제에 따른 유기물 제거시의 화학반응

| 산화제 | 유기물 제거시 화학반응 |
|---|---|
| $H_2O2$ | $-CH_2+3H_2O_2 \rightarrow 4H_2O+CO_2$ |
| $H_2SO_5$ | $-CH_2+3H_2SO_5 \rightarrow 3H_2SO_4+CO_2+H_2O$ |
| $O_3$ | $-CH_2+3O_3 \rightarrow 3O_2+CO_2+H_2O$ |
| $S_2O_8^{2-}$ | $-CH_2+3S_2O_8^{2-}+2H_2O \rightarrow 6HSO_4^-+CO_2$ |

### 3) DHF cleaning (Dilute HF cleaning)

자연산화막은 반드시 제거되어야 할 대상으로 이것을 제거하는 습식 세정 방법은 일반적으로 HF 용액에 의한 세정법이 가장 많이 사용되고 있다. HF 세정은 자연산화막 혹은 화학적 산화막을 식각시키고, 산화막내에 포함되어 있는 불순물도 함께 제거시킨다. HF와 $H_2O$를 1:10~100의 비율로 혼합한 용액을 사용하므로 DHF(Dilute HF cleaning) 세정법이라고 불리고 있으며 또한 HF와 $NH_4F$가 1:7의 혼합비율로 구성된 BHF(or BOE, Buffered oxide etchant)는 강산인 HF로부터 포토레지스트 중합체의 손실을 줄이고 유전체 박막의 식각을 위해 쓰이고 있다. HF last cleaning 후 실리콘 웨이퍼 표면의 접촉각을 약 72°를 나타내고 이 경우 표면이 H-termination 된다. HF 세정 용액은 산화막 내에 포함되어 있는 금속 오염물은 효과적으로 제거할 수 있지만, Cu, Au와 같은 noble metal은 제거하기 힘들다. 따라서, SC-2 용액을 세정공정에서 제거하기 위해 HF내 산화제인 과산화수소를 첨가한 세정 용액이 현재 많이 사용되고 있다. HF에 의해 표면 산화막과 산화막 내 금속이 제거되고 과산화수소에 의해 noble metal이 제거된다. 하지만, 과산화수소에 의한 웨이퍼 표면의 국부적 산화에 의해 표면의 roughness는 증가하게 되는 단점이 있다. Figure 3.은 $HF/H_2O_2$ 용액 내에 의한 웨이퍼 표면의 roughness의 변화 메커니즘을 보여주고 있다.

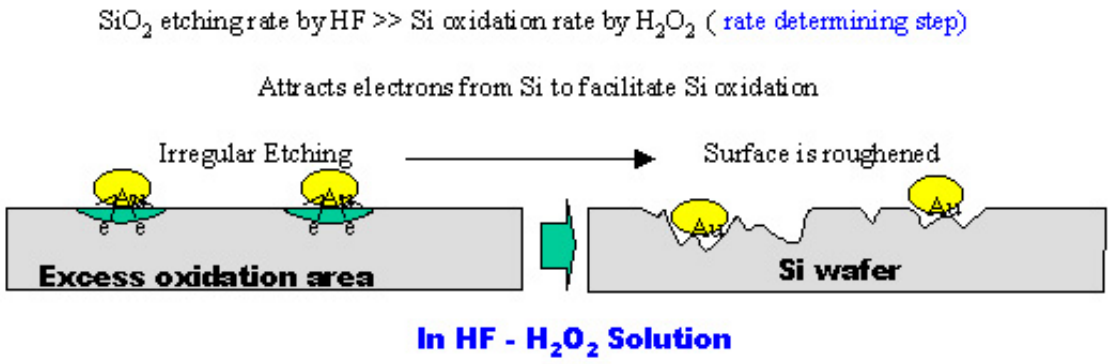


Fig. 3. $HF/H_2O_2$ 용액 내에 의한 웨이퍼 표면의 roughness 변화 메커니즘

### 4) Ozone cleaning

과산화수소는 산화제의 역할을 함으로써 오염물과 웨이퍼 표면을 산화시키는 산화제로써의 역할을 하고 있다. 하지만 과산화수소는 세정 공정 동안 분해 되어 물을 생성하기 때문에 세정액의 농도를 희석시켜 세정액의 수명을 단축시킨다. 결과적으로 세정액의 사용량이 증가함에 따라 화학 폐수량이 증가하고 폐수 처리 공정 중 탈 과산화수소 공정이 반드시 필요하고 그 처리 비용이 증가하고 환경적인 문제점을 야기 시킨다. 이러한 문제점이 많은 과산화수소를 대치하기 위해 현재 새로운 세정공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 과산화수소보다 더욱 강력한 산화제로 알려져 있는 오존의 적용에 대한 연구가 진행되고 있다. 오존은 일반적으로 과산화수소보다 더 강력한 산화제로 알려져 있고 용액 내에서 분해 되어 해로운 반응 생성물을 형성하지 않는다. 또한 희석시킨 화학액을 사용하여 화학액의 사용량과 폐수량을 획기적으로 절감함으로써 환경 친화적이고 경제적인 세정 공정의 개발에 많은 장점을 갖고 있다.

(1) DI water/$O_3$

반도체 공정에서 유기 오염물과 포토레지스트 잔류물을 제거하기 위해 사용되고 있는 piranha 용액은 고온에서 사용하여 과산화수소가 분해 되어 물을 형성하여 세정액의 농도를 희석시킨다. 세정 효능을 유지하기 위해 과산화수소가 새로이 첨가되지만 첨가된 과산화수소에 의해 세정액의 농도는 더욱 희석되어 사용 후 8~12 시간 정도가 지나면 더 이상 사용할 수 없게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 희석시킨 황산 내 오존을 주입하여 사용하거나 DI water에 오존을 주입하여 유기물과 PR strip에 사용하는 방법이 진행되었고, 현재 DI water내 오존 주입장치는 상용화 되어 반도체 라인에서 사용되고 있다. SPM 공정에서는 PR이 undercut 된 후 과산화수소에 의해 산화되는 반면 DI/$O_3$ 공정에서는 웨이퍼 표면의 PR이 직접 산화되면서 PR이 점점 가늘어진다. 그리고 전체 공정이 진행되는 동안 세정액이 깨끗한 상태로 유지된다.

DI/$O_3$ 공정의 화학반응은 다음과 같다.

$$-CH_2 + 3O_3 \rightarrow 3O_2 + CO_2 + H_2O$$

SPM 공정의 화학반응은 다음과 같다.

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2O$$
$$-CH_2 + 3H_2SO_5 \rightarrow 3H_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

Firure 4.는 2가지 타입의 PR stripping 과정을 나타낸 것이다. 공정에서는 포토레지스트를 직접 산화하며 ozonated water와 bare silicon 간의 산화반응으로 웨이퍼 표면에 가느다란(~9.5Å) 산화막이 성장한다. 이러한 화학적 작용에 의한 oxidation은 이물질 첨가를 최소화한다.

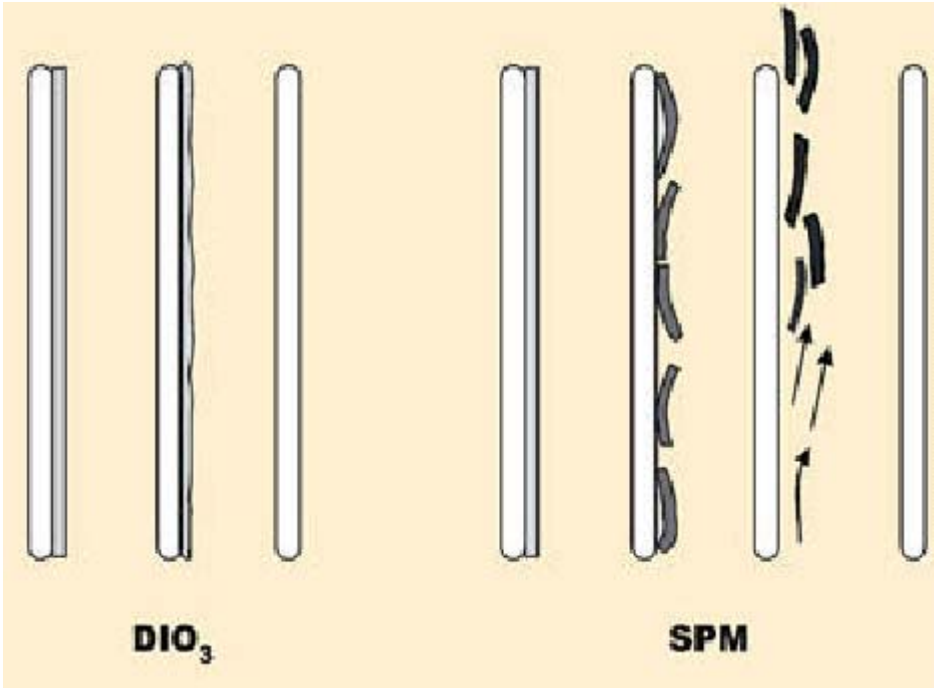


Fig. 4. DI/$O_3$과 SPM PR stripping 공정의 모식도

(2) Acidic Solution/$O_3$

Piranha 세정액은 황산과 과산화수소가 반응하여 생성되는 중간 생성물($H_2SO_5$)은 반응성이 크고 물을 생성하여 용액의 세정 효과를 감소시켜 화학액의 수

명을 단축시키는 단점이 있고 고온 공정이기 때문에 세정액 내 과산화수소는 매우 불안정하여 계속 공급해 주어야 하는 단점이 있다. 반면, SOM($H_2SO_4$:$O_3$) 용액에서 오존은 과산화수소에 비해 유기물 제거시 물의 생성량이 적고 오존과 황산이 반응하여 생성되는 중간 생성물($S_2O_8^{2-}$)은 유기물과 반응시 물을 생성하지 않기 때문에 적어도 4일 동안은 사용할 수 있다고 보고 되고 있다.

오존이 용해된 HF 용액은 실리콘과 산화막을 동시에 etching할 수 있고 각각의 에칭비는 HF양과 $O_3$양에 의존하며 세정시 HF/$H_2O_2$, HCl/$H_2O_2$, $H_2SO_4$/$H_2O_2$ 용액보다 실리콘 위에 흡착된 Cu같은 금속 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있다. 또한 세정 공정을 사용시 single bath 세정이 가능하게 되어 화학액을 절감할 수 있고 공정이 단순화할 수 있으며 상온 공정이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 오존이 용해된 초순수와 희석된 불산 용액을 spin spray 방식으로 번갈아 웨이퍼 표면에 분사하여 사용하면 single wafer 공정이 가능해지고 유기물, 금속 오염물 뿐만 아니라 파티클도 제거할 수 있다고 보고 되고 있다.

## 2. IMEC, Ohmi cleaning system

궁극적으로 세정의 단계를 줄이는 것뿐 아니라 한 단계의 공정으로 모든 세정을 완료하고 또한 cluster chamber를 이용하여 세정 공정이 끝난 후에도 공기중에 노출되는 것을 방지하여 산화막의 성장과 오염물의 재부착을 방지하는 방향으로 연구가 진행되고 있고 반드시 실현되어야 할 과제이기도 하다. 아래의 그림은 유럽 IMEC에서 제안한 세정 공정의 변천을 보여 주고 있다. 최종적으로 single wafer cleaning 공정과 cluster chamber 공정이 이루어져야 한다고 제안하고 있다.

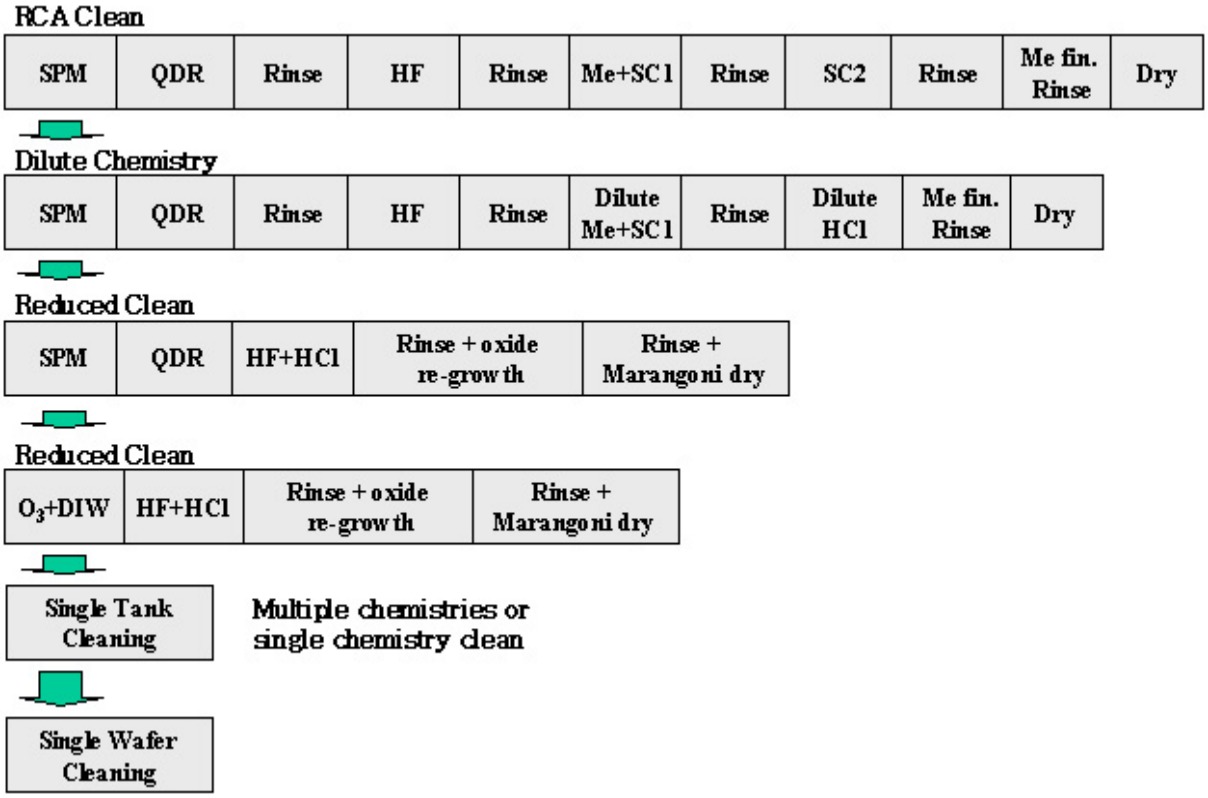


Fig. 5. IMEC에서 제안한 Cleaning Process의 발전방향

아래의 그림은 기존의 습식 세정 공정과 일본의 T. Ohmi에 의해 제안된 세정 공정이다. 기존의 세정 공정이 농축된 화학액을 사용하는 공정이라면 Ohmi가 제안한 공정은 오존을 사용하고 또한 희석시킨 HF용액과 계면활성제를 이용하여 megasonic이라는 물리적인 힘을 결합한 새로운 세정 공정을 제안하였다. Ohmi가 제안한 세정 공정은 희석시킨 HF와 과산화수고 외의 어떤 화학액도 사용하지 않은 세정 공정이고 희석시킨 세정 용액을 사용함으로써 약해진 chemical effect를 megasonic을 이용한 물리적인 효과를 첨가한 세정 공정이다.

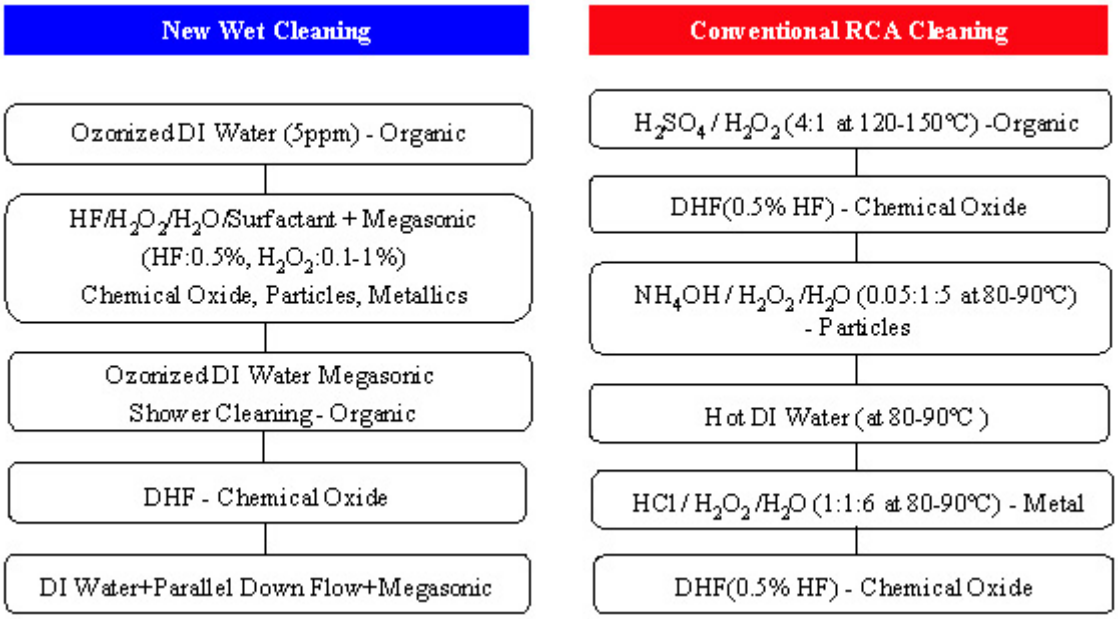


Fig. 6. Ohmi에 의해 제안된 세정 공정

이 외에 희석시킨 SC-1용액과 megasonic을 결합한 세정 공정이 많이 연구되고 있다. 희석시킨 화학액을 사용함으로써 화학액의 사용량을 절감하고 DI water는 다시 재활용이 가능하도록 세정 공정이 제안되었다.

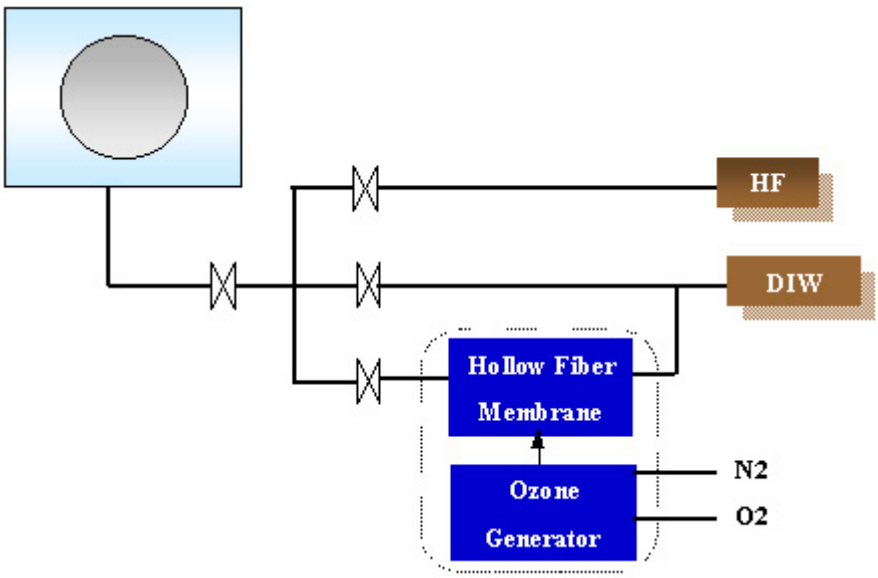


Fig. 7. 일본 Sony사의 Hattori에 의해 제안된 HF/O3 single wafer/single tank 세정 장비의 개략도

## 3. Post CMP cleaning

Metal CMP 공정에서 표면의 효과적인 연마만큼 중요한 것이 CMP 후의 파티클의 오염제어와 세정공정이다. 표면의 슬러리 입자와 금속불순물의 제거가 가장 중요한 문제이다. CMP 세정에 일반적으로 사용되는 세정 방식은 megasonics을 이용한 비접촉식 방법과 PVA brush scrubber를 이용하는 접촉식 방법 두 가지가 주로 이용된다. 일반 웨이퍼 세정과는 다르게 CMP 후의 세정은 CMP 공정 중 외부의 압력이 가해진 상태에서 파티클이 웨이퍼 표면에 오염되어 파티클과 웨이퍼 사이의 부착력이 매우 큰 파티클을 제거하는 공정이므로 더욱 어렵다. 그래서 megasonic이나 scrubbing과 같은 물리적인 힘의 공급이 없이 화학액만의 작용으로 입자들을 제거하기는 힘들다.

### 1) Brush scrubbing

표면의 파티클 제거를 위한 고전적인 방법 중의 하나이다. 이 세정방법은 이름에서 나타난 것과는 달리 brush와 오염물간의 직접적인 접촉에 의한 제거가 아니라, brush와 오염물간에 형성된 수막의 끌어당기는 힘에 의해 제거가 이루어진다. 즉 brush는 직접 파티클이나 표면에 접촉하는 것이 아니라, 둘 사이에 수막을 형성시키고, 오염물 제거를 위해 회전에 의한 끄는 힘을 발생시키는 역할을 한다. 1970년대에는 단단한 나일론과 같은 재료로 된 brush가 사용되었는데 웨이퍼 표면에 scratch를 남기는 문제가 있어서 최근에는 PVA(Polyviniyl Alcohol) bursh가 사용되고 있다. PVA는 부드럽고 유연한 스폰지 같은 재료로서 웨이퍼 표면에 손상을 주지 않고 파티클의 제거가 가능하다. PVA brush scrubbing은 1㎛이상의 커다란 파티클 뿐만 아니라 0.12㎛크기의 파티클을 효과적으로 제거하는 것으로 알려져 있다. PVA는 2~12의 pH 범위에서 사용가능하며 $NH_4OH$가 주로 PVA brush와 함께 사용되고 있다. 그리고 금속 오염물을 제거하기 위해서 HF도 함께 사용되고 있다. Figure 8.은 Ipec DSS(Double Sided Scrubber)에 대한 것이다.

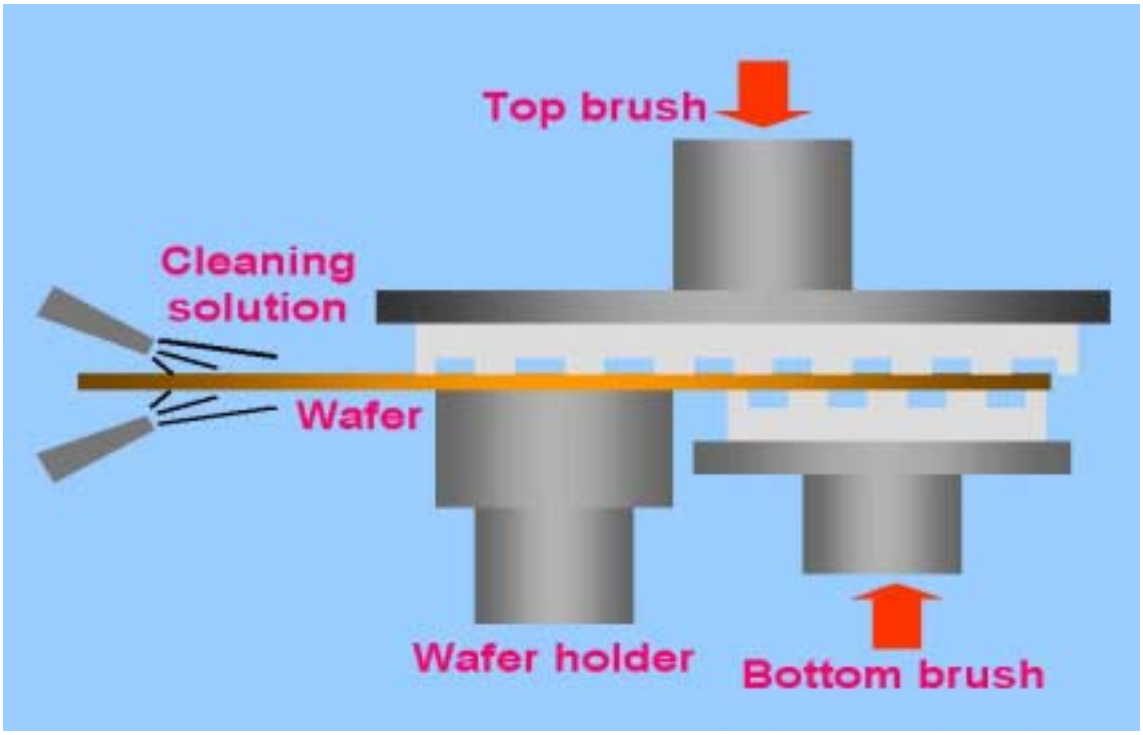


Fig. 8. Ipec DSS의 모식도

### 2) Megasonics System

기존의 습식세정 방식을 그대로 사용하며 megasonic을 이용한 세정은 파티클을 음파의 힘에 의해 물리적으로 제거하는 비접촉식 세정 방법이다. Megasonic의 세정 방법은 cavitation과 acoustic streaming 그리고 radiation force에 기인한 복잡한 물리적, 화학적 효과를 이용하게 된다. Figure 9.는 megasonic mechanism을 보여준다. 용액 내 음파에 의해 발생하는 acoustic streaming의 속도는 음파의 진동수와 힘이 증가할수록 증가하며 반면에 매질 용액의 점도가 증가할수록 감소하게 된다. Megasonic cleaning의 가장 중요한 특성 중의 하나는 acoustic noundary layer가 똑같은 속도의 전형적인 hydrodynamic boundary layer보다 훨씬 작다는 것이다. 즉 megasonic cleaning에서 파티클 제거는 boundary 두께의 감소와 밀접한 관계가 있다. 실제 CMP 후 세정 공정에서 SC-1, 또는 $NH_4OH$ 용액의 bath에 웨이퍼가 담겨져 megasonic energy(700~15500kHz)가 가해진다. Figure 10.은 Verteq사의 megasonic cleaner의 실제 사진과 cleaning mechanism을 보여주고 있다.

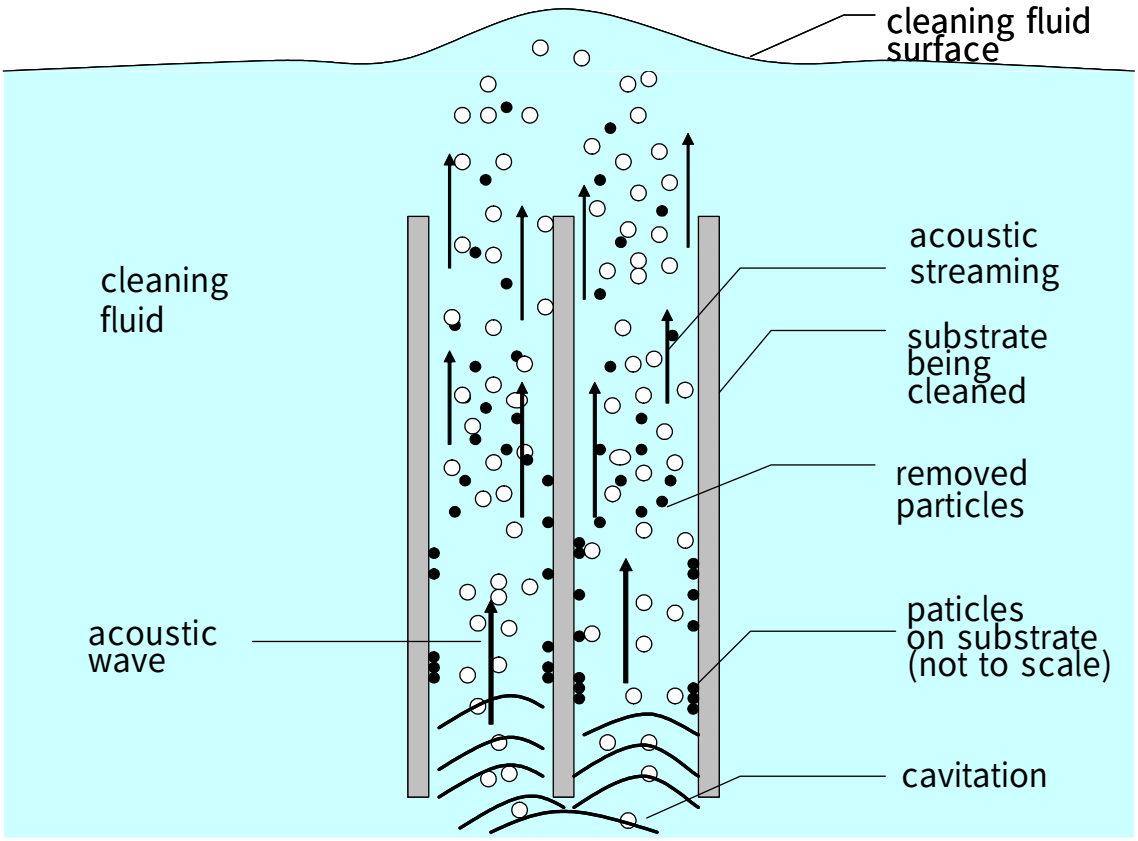


Fig. 9. Megasonic mechanism

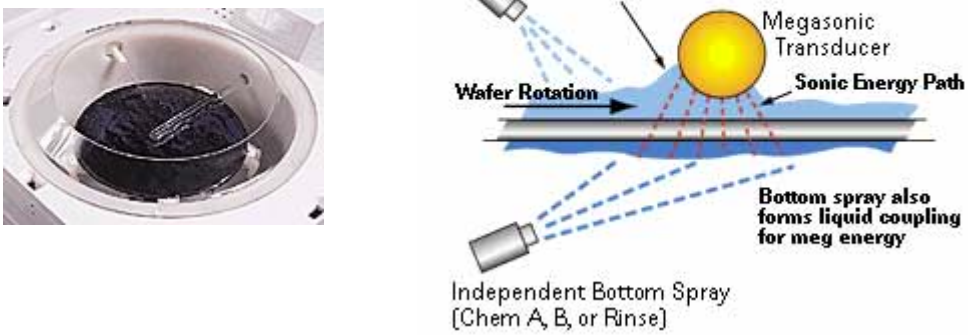


Fig. 10. Verteq사의 Megasonic cleaner 사진 & cleaning mechanism에 대한 개략도