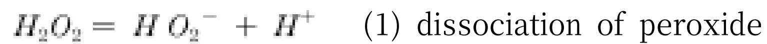
이원규(강원대학교 화학공학과)

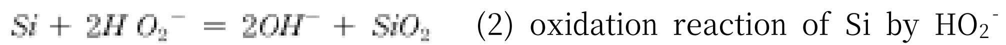
습식세정공정에서 파티클 제거 메커니즘 Ⅰ

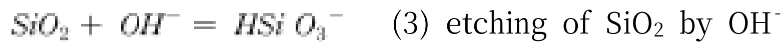
반도체 소자 제조 공정 중 발생한 오염물 중 소자의 패턴결함 및 소자의 작동을 방해하는 파티클을 제거하기 위해 일반적으로 습식세정을 사용한다. 습식세정공정에서의 파티클 제거 메커니즘에 대해 알아보았다.

1. Oxidation and etching reaction

습식 세정법 기본토대는 1970년대에 Kern과 Puotinen에 의해 발표된 RCA 기판 세정 공정이라 할 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_2가 H_2O+O_2로 분리되어 강한 산화작용으로 표면 유기 물질들이 물에 잘 용해되는 복합물질을 형성하게 된다. 즉, H_2O_2의 산화와 NH_4OH의 용해 및 식각으로 주로 파티클을 제거하며 또한 표면의 유기오염물과 Au, Ag, Cu, Ni, Cd, Zn, Co, Cr 등과 같은 잔존하는 금속 불순물들이 동시에 제거된다. 그림 1에서는 SC-1 용액의 파티클 제거 메커니즘을 보여주고 있다. 용액속의 H_2O_2에 의해 산화된 파티클은 NH_4OH에 의해 etching되어 떨어진다. 파티클과 웨이퍼와의 상호 반발력에 의해 표면에서 재오염이 방지된다. 아래의 반응식은 SC-1 용액에서 Si 웨이퍼의 산화와 에칭 반응식을 보여주고 있다.


$$H_2O_2 = HO_2^- + H^+$$ (1) dissociation of peroxide


$$Si + 2HO_2^- = 2OH^- + SiO_2$$ (2) oxidation reaction of Si by HO_2^-


$$SiO_2 + OH^- = HSiO_3^-$$ (3) etching of SiO_2 by OH^-

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

우선 산화력이 큰 과산화수소에 의해 용해 가능한 유기물성 오염물은 용해되고 동시에 웨이퍼 표면과 파티클 표면을 산화시킨다. 이와 동시에 암모니아 용액의 OH^-에 의해 웨이퍼 표면이 slightly etching되고 electrical repulsion에 의해 웨이퍼와 파티클 상호 반발력에 의해 파티클이 표면에서 제거되게 된다.

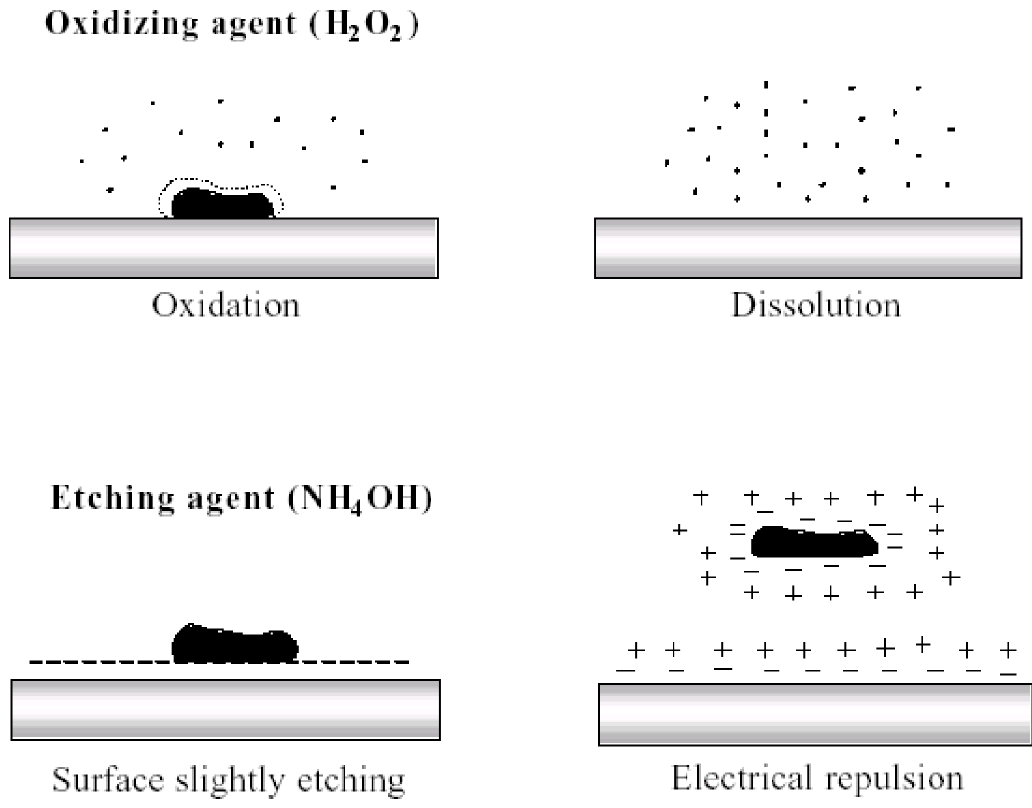


Fig. 1. Particles and organic contaminants removal mechanism in SC1 solution

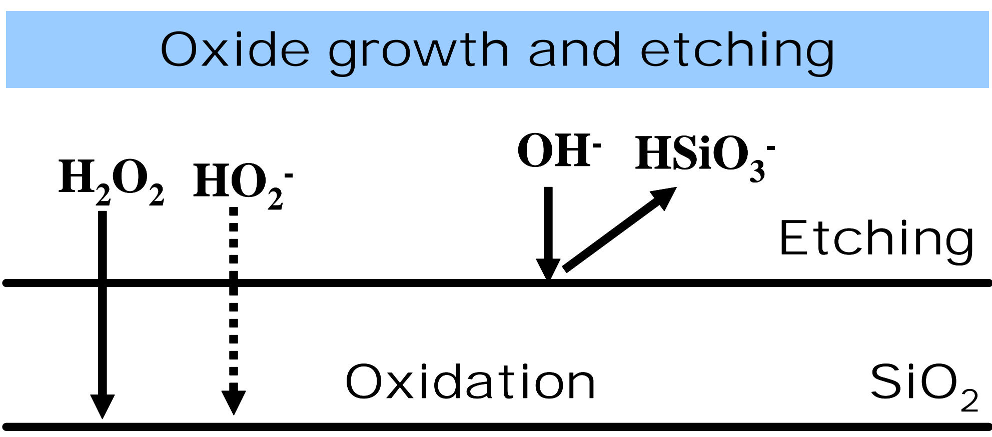


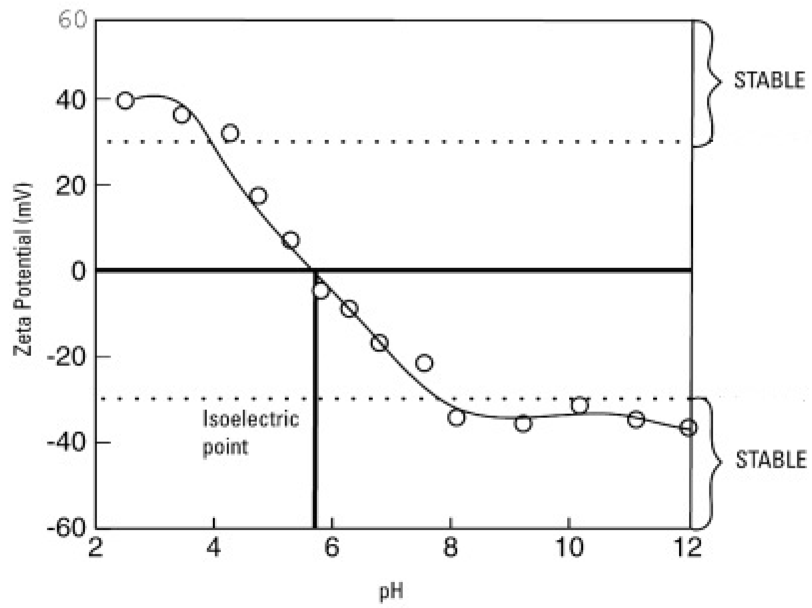
Fig. 2. Oxidation and etching of silicon surface during SC1 solution

2. Particle adhesion and removal

액상 상태에서 파티클과 웨이퍼 표면에는 이온들이 흡착되어 전하를 띄게 되는데 이 때 Stern layer와 Diffused layer로 이루어진 double layer를 형성하게 된다. 그림 3은 negative charge된 파티클의 electrical double layer 모델을 보여주고 있다. 그림 3에서 알 수 있듯이 제타포텐셜은 Stern layer와 Diffused layer 경계에서의 전기적인 포텐셜을 말하며, 이는 액상에서 입자와 표면이 전기적으로 charged 되었다고 할 수 있다. 이것은 입자와 표면과의 전기적 힘이 존재한다는 것을 의미하고 이 힘은 파티클의 흡착과정에 영향을 준다.

제타포텐셜은 pH와 전해액의 농도에 따른 함수이며 계면활성제 같은 표면 개질물의 첨가에 의해 영향을 받는다. 그림 4은 pH와 zeta potential의 관계를 보여주고 있다. 파티클과 표면의 제타포텐셜이 같은 부호로 최대의 절대치를 가질 때 상호 반발력이 커져서 포면으로부터 파티클의 분리가 쉽게 일어난다.

Fig. 3. Electrical double layer model for charging particle



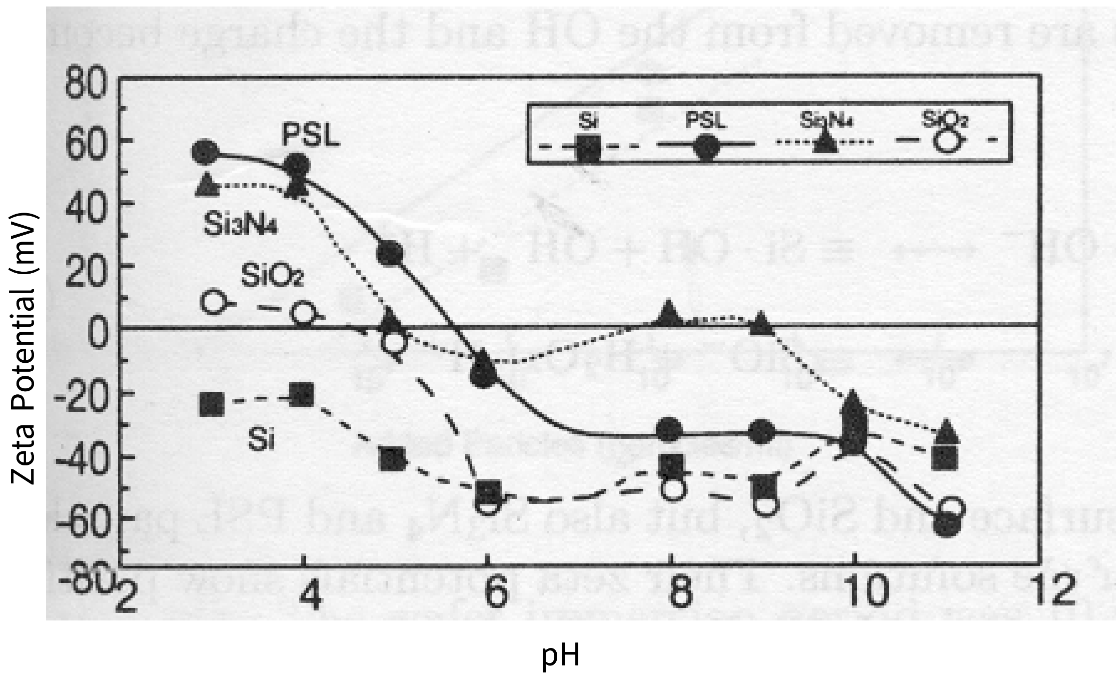
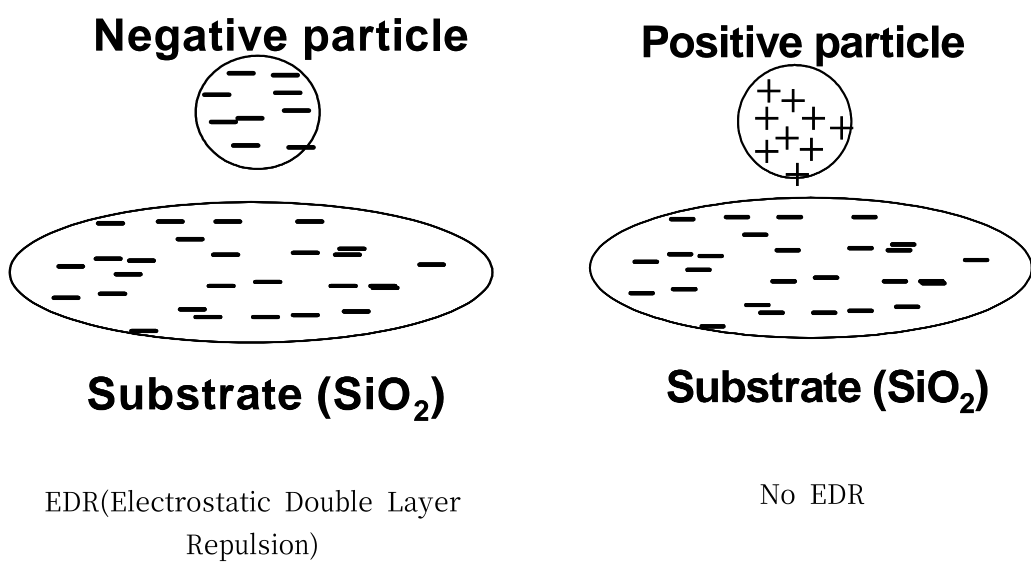


Fig. 4. Zeta potential과 pH와의 관계

그림 5는 파티클과 웨이퍼의 상호작용에 의해 파티클의 분리에 대해 보여주고 있다. 그림 4에서 보면 Si 웨이퍼는 pH에 상관없이 negative charge를 되게 된다. 즉 제거된 파티클이 negative charge를 띄게 되면 그림 5에서 보는 것과 같이 EDR(Electrostatic Double Layer) repulsion에 의해 제거가 용이하게 되고, 반면 파티클이 positive charge를 띄게 되면 웨이퍼와 파티클 간에 attractive force가 작용해 제거가 어렵게 된다.



EDR(Electrostatic Double Layer Repulsion)

No EDR

Fig. 5. 파티클과 웨이퍼의 상호작용