Silicon Wafer의 Hydrogen Plasma Dry Cleaning 시 수소 원자 재결합 반응

이진혁, 김영채
한양대학교 화학공학과

Hydrogen Atom Recombination during Hydrogen Plasma Dry Cleaning of Silicon Wafer

Jean Hyouc Lee, Young Chai Kim
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

서 론

수소 원자의 재결합 반응이란 고체 표면에 가역적으로 흡착되어 있는 어떤 수소 radical이 radical 상태의 다른 수소와 재결합하여, 고체 표면으로부터 탈착되는 일련의 과정을 말한다. 수소 원자 재결합 반응은 Fused quartz[1], Pyrex[2] 등의 표면 위에서는 연구된 바가 있으나, 반도체 산업의 주요 재료인 silicon wafer의 표면 위에서의 수소 원자 재결합 반응에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

또한 silicon wafer의 cleaning 공정 중에서 plasma를 이용한 dry cleaning은 기존의 wet cleaning에 비해 surface termination이나 damage 제거 능력 등 여러 가지 기술적인 장점을 가지고 있기 때문에 많은 연구가 진행 중이다. 따라서 hydrogen plasma를 이용한 dry cleaning 공정에서 silicon wafer 표면에 수소 원자의 재결합이 미치는 영향을 연구하는 것은 ULSI 시대의 cleaning 기술에 상당한 기여를 할 것으로 생각된다.

본 실험에서는 hydrogen plasma를 이용한 dry cleaning 과정에서 silicon wafer 표면 위에서의 수소 원자 표면확산과 반응성을 연구하기 위하여 수소원자의 재결합 가능성인 γ 값을 측정하였다. 각각의 온도에 따른 γ 값은 촉매의 소성 조건과 수소첨가 반응에서의 반응 조건 등을 결정하고, spillover 현상(silica를 지지체로 사용하여 촉매 반응을 시킬 때, 수소가 금속에서 지지체로 흘러 넘치는 현상)이나 그 역현상인 porthole effect 등을 이해하는데 도움이 될 것이다.

이 론

Plasma는 전기전도성의 가스이다. 이온, 전자. 그리고 바닥, 여기 상태의 여러 화학종들이 기상의 상태로 공존하면서 전체적으로 전기적 중성 상태를 이룬다. Plasma는 다이아몬드 코팅[3], 세라믹의 제조[4]라는 화학적 목적에 이용되어 왔으며, 반도체용 Si wafer의 결정 성장에 앞서 surface cleaning을 위한 Si 표면에 존재하는 native oxide나 carbon의 제거에도 사용되고 있다[5].

Hydrogen plasma를 이용한 dry cleaning[6]은 표면에 존재하는 탄화수소나 표면에 흡착된 여러 물질들을 제거하는데 효과적인 *in-situ* 기술이며, 기존의 wet cleaning에 비해 i)기상의 물질은 액상의 물질보다 쉽게 정체할 수 있고, ii) 표면장력의 영향이 없으므로 작은 geometry에의 침투가 용이하며, iii)다른 공정과의 integration이 쉽다는 등 많은 장점을 가지고 있다.

표면 위에서의 원자 재결합 반응 실험은 주로 Smith[1]의 실린더형 확산반응기 내에서 이루어진다. Plasma 상태의 원자들은 한쪽 끝이 막힌 반응기를 따라 확산하면서 반응기 벽면에서 재결합한다. 반응기를 따라 감소되는 수소 원자는 반응기 축을 따라 움직일 수 있게 제작된 thermocouple probe로 측정한다. 원자들을 반응기로 유입시키기 전에 확산반응기 내의 온도 구배는 없어야 한다.

원자 농도가 희박할 때 기상의 원자 재결합은 무시할 정도로 적어, 벽쪽에서의 반응이 기상에서 원자 농도에 관한 1차 반응이라고 가정한다면 ΔT는 exponential하게 감소한다[1,7].

$$\Delta T = \text{Constant} \cdot [\exp(-UX/R)]$$

여기서 U는 $(R\nu\gamma_A/D)^{1/2}$이고 X는 probe의 축방향 위치, R은 반응기의 반지름, γ_A는 반응기 벽에서의 재결합 계수($\gamma_A = \gamma F$), ν는 수소 원자들의 평균 운동 속도, D는 확산계수를 나타낸다. 확산계수를 구하는 방법은 이미 보고된 논문[8]에 잘 나타나 있다.

반응기의 위치에 따른 온도 증가를 측정하면, 위 식으로부터 $\ln\Delta T$ 대 X/R의 기울기 -U를 구할 수 있다. 그런데 U는 $(R\nu\gamma_A/D)^{1/2}$이므로, 이 U값으로부터 원자 재결합 가능성 γ를 측정할 수 있다.

실 험

실험 장치는 다음과 같이 크게 세 부분으로 나눌 수 있다.

① gas 정제 장치 및 이송 장치

실험에 사용된 H_2(99.999%) gas는 Molecular Sieve Trap과 MnO/SiO_2 trap을 거치게 하여 수분과 O_2를 제거시켰으며, plasma source를 사용하여 분자상태의 H_2를 분해하여 원자나 이온 상태로 반응기에 유입시켰다.

② 반응기

반응기 부분을 제외한 다른 모든 부분은 Pyrex관을 사용하였고, Quartz tube로 된 반응기는 외경 2.5cm, 내경 2.2cm 그리고 길이 80cm이며, 반응기 중앙에 tube 축을 따라 움직일 수 있게 제작된 K type (Chromel-Alumel)의 single tip thermocouple probe가 있다. 실험 중 반응기 내의 온도를 1℃ 이내에서 일정하게 유지시키기 위해 세 부분의 독립적인 가열 영역을 가진 heater를 사용하였으며, 반응으로 인한 온도 증가, ΔT는 digital multimeter를 사용하여 voltage의 변화로 측정하였다.

③ vacuum system

vacuum system은 고진공을 위해 10^{-8} torr까지의 진공이 가능한 turbo molecular pump를 사용하였으며, 그 뒤에 back-up을 위하여 oil pump를 연결하였다. 한편, plasma 상태의 수소 이온이나 원자들은 back-up pump에서 pump oil과 격렬한 반응을 일으킬 수 있다. 그러므로 이것을 막기 위해 vacuum pump 앞에 copper-wire trap을 설치하였다. 개략적인 장치도는 Figure 1에 나타내었다.

Plasma source는 ASTEX 사의 Microwave Power Generator (model:S-250)를 사용하였다. Microwave Power Generator는 저압에서 전자를 무전극 상태로 만드는데, 전원으로 250 watts가 사용되며, discharge cavity를 정확하게 조절할 수 있는 reflectal power meter가 부착되어 있다. Plasma는 10^{-1}~10^{-2} torr에서 발생하였으며, reflected power는 약 3%인 7 watts 정도를 나타내었다.

Quartz tube는 증류수와 *n*-hexane으로 세척하였으며, 반응기 내에는 Turbo-molecular pump로 10^{-6} torr 이상의 진공을 걸어 매 실험마다 진공세척 하였다.

실험은 0.2 torr의 반응 압력에서 온도를 20~1000℃ 사이에서 변화시켜 가며 시행하였다. Silicon wafer 표면 위에서의 반응은 반응기에서의 위치에 따라 각각 온도가 다르게 나타나는데, 이 반응기에서의 위치에 따른 온도 증가를 측정하여 $\ln \Delta T$ 대 X/R의 그래프로부터 기울기 -U 값을 계산하였으며, 이 U값으로부터 원자 재결합 가능성 γ를 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 2는 온도에 따른 수소 원자의 재결합 가능성인 γ 값을 나타내었는데, 수소 원자의 재결합 가능성은 온도에 대해 1차 반응으로 나타났다.

이미 보고된 연구 결과[1,8]에 의하면 표면에 따라 γ_A는 심한 차이를 보이나, 반응차수는 일치된 결과를 보였다. 즉, 모든 실험에서 온도에 따른 원자 재결합 가능성은 1차 반응을 나타내었다.

Figure 2에서 수소 원자의 재결합 가능성 γ는 온도가 증가함에 따라 증가하다가 고온에서는 기울기가 급격히 증가함을 알 수 있다. 이것은 silicon wafer의 표면에 가역적으로 흡착된 수소 radical이 다른 수소 radical과 재결합하여 탈착되기 위해서는 최소한의 탈착 에너지가 필요한데 낮은 온도에서는 반응기 내의 낮은 온도 때문에, 수소 원자가 재결합하여 탈착될 만큼의 에너지를 공급받지 못하게 되어 수소 원자의 재결합 가능성이 낮아지기 때문인 것으로 추정된다. 하지만 높은 온도에서는 표면에 가역적으로 흡착된 수소 radical이 다른 수소 radical과 재결합하여 탈착될 만큼의 에너지를 충분히 얻게 되므로, 높은 온도에서 수소 원자의 재결합 가능성인 γ 값이 증가하게 된 것으로 추정된다.

참고문헌

1. Smith, W. V., J. Chem. Phys., 11, 110 (1941)
2. Tsu, K., and Boudart, M., Actes Congr. Intern. de Catalyse, 2^e, Technip., Paris, p.539 (1960)
3. Lunsford, J. H., Langmuir 5, 12 (1989)
4. Keller, G. E., and Bhasin, M. M., J. Catal. 73, 9 (1982)
5. Anthony, B., Breaux, L., Hsu, T., Banerjee, S., and Tasch, A., J. Vac. Sci. Technol. B 7(4) 621 (1989)
6. Ramm, J., Beck, E., Zuger, A., Dommann, A., and Pixley, R. E., Thin Solid Films, 228 23 (1993)
7. Shuler, K. E., and Laidler, K. J., J. Chem. Phys., 17, 1212 (1949)
8. Hirschfelder, J. O., Bird, R. B., and Curtiss, C. F., "Molecular Theory of Gases and Liquids", p.539, Wiley, New York, 1954.
9. Tsu, K. and Boudart, M., "Recombination of Atoms at the Surface of Thermocouple Probes", Cand. J. Chem., 39, 1239 (1961)
10. Kim, Y. C., "Atom Recombination on Surface", 촉매, 8(1), 29 (1992)

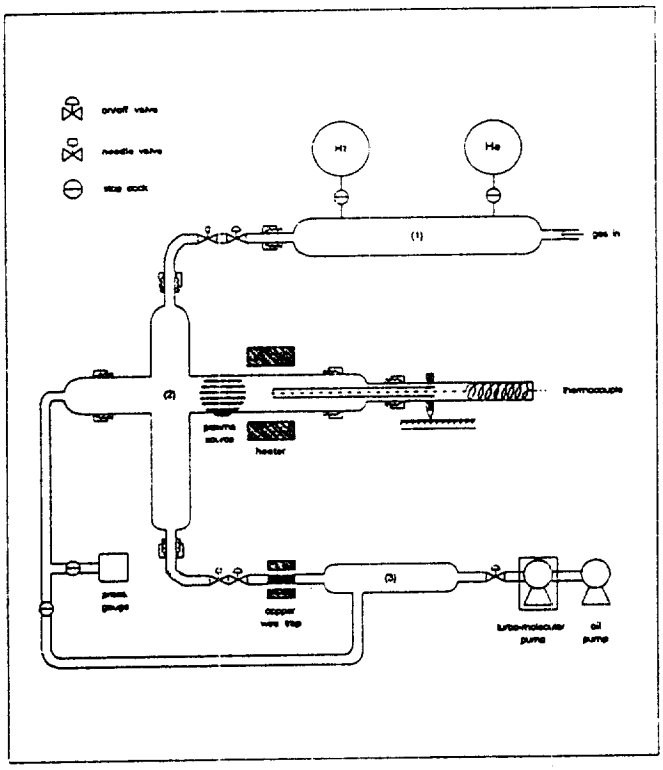

Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

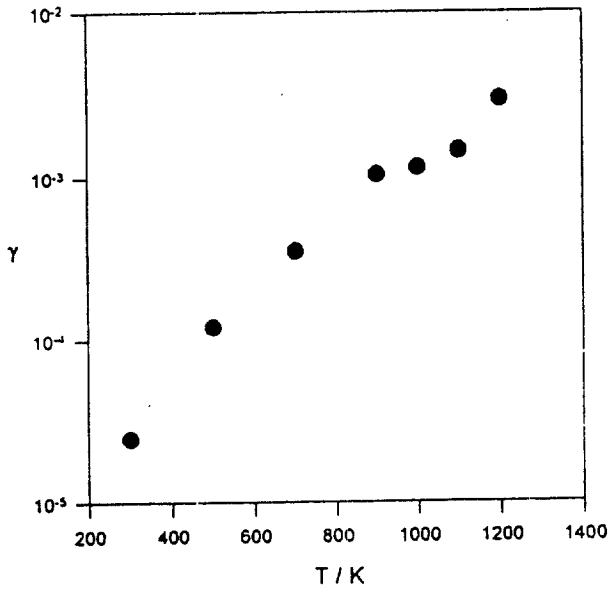

Figure 2. Increasement of γ with temperature.