

## 전리수를 이용한 반도체 세정 공정

류근걸<sup>†</sup> · 김우혁\* · 이윤배\* · 이종권\*

순천향대학교 신소재화학공학부

## Electrolyzed Water Cleaning for Semiconductor Manufacturing

Kunkul Ryo<sup>†</sup>, Woohyuk Kim\*, Yoonbae Lee\*, and Jongkwon Lee\*

Division of Material and Chemical Engineering, Soonchunhyang University

### ABSTRACT

In the rapid changes of the semiconductor manufacturing technologies for early 21st century, it may be safely said that a kernel of terms is the size increase of Si wafer and the size decrease of semiconductor devices. As the size of Si wafers increases and semiconductor device is miniaturized, the units of cleaning processes increase. A present cleaning technology is based upon RCA cleaning which consumes vast chemicals and ultra pure water (UPW) and is the high temperature process. Therefore, this technology gives rise to environmental issue. To resolve this matter, candidates of advanced cleaning processes have been studied. One of them is to apply the electrolyzed water. In this work, electrolyzed water cleaning was compared with various chemical cleaning, using Si wafer surfaces by changing cleaning temperature and cleaning time, and especially, concentrating upon the contact angle. It was observed that contact angle on surface treated with Electrolyzed water cleaning was  $4.4^\circ$  without RCA cleaning. Amine series additive of high pKa (negative logarithm of the acidity constant) was used to observe the property changes of cathode water.

**Key Words :** Electrolyzed water, Contact angle, Cathode water, Anode water, Si wafer surface

### 1. 서 론

모든 반도체 공정에 있어 오염물들은 소자의 성능과 수율에 직접적인 영향을 미치게 된다. 즉, 각 공정 처리 후 실리콘 웨이퍼 표면의 오염물들은 기하급수적으로 늘어나게 되며, 이 오염물에 의해 반도체 소자의 수율은 급격히 감소하게 되는 것이다. 실제로 웨이퍼 세정 공정은 각 공정 전과 후에 실시하여 기하 급수적으로 증가하는 오염물을 최소한의 비율로 감소시키는 것이 그 주된 목적이다. 따라서 웨이퍼 세정 공정은 모든 공정 전후에 반드시 행해져야 한다. 이러한 반도체 소자 공정 중 웨이퍼 표면 위에 오염되는 불순물의 종류는 크게 입자(Particle), 유기 오염물, 금속 오염물 그리고 자연 산화막으로 나눌 수 있다[1]. 이런 다양한 오염물들을 제거하기 위해서 웨이퍼는 각각의 오염물들을 효과적으로 제거하기 위한 여러 가지 세정 용액을 혼합

하여 일괄 처리 공정으로 세정된다. 우리가 현재 많이 사용하고 있는 반도체를 제조하는 공정 중에는 대단위의 공정들이 사용되고 있다. 반도체 소자가 발명된 후, 현재까지 사용되고 있는 대표적인 RCA세정 공정법은 (미국의 RCA사에서 개발한 세정방법) 세정이라는 방법이 현재까지 사용되고 있다[2-3]. RCA세정은 1970년대 미국의 W. Kern에 의해 고안된 습식세정법으로 크게 산성용액인 SC-1(Standard Cleaning 1, APM) 과 염기성용액인 SC-2(Standard Cleaning 2, HPM)의 공정으로 구성되어 있으며, SC-1은 금속불순물 제거에 SC-2는 유기물이나 입자제거에 탁월한 효과가 있다[4].

하지만 RCA 세정의 문제점은 고농도, 고순도, 대량의 화학약품 사용에 따른 후처리문제 및 환경친화적이지 못하다는 문제점이 부각되었다. 더욱이 1G DRAM의 경우, RCA 세정의 문제점은 소자의 고집적화에 의한 패턴의 미세화로 세정액의 초고순도가 요구되어지고 있으며, 웨이퍼의 크기가 대규격화됨에 따른 세정액의 사용량 증가 등의 문제점을 안고 있다. 이 같은 환

<sup>†</sup>kraten@sch.ac.kr

경적 문제를 고려한 반도체 제조공정 연구 개발은 최근의 주요 관련 국제 학회의 발표 내용으로도 구체적인 심각성을 실감 할 수 있다. 따라서, 이러한 문제점들의 개선 방법으로 환경성을 고려한 새로운 환경친화적인 반도체 제조공정법 및 세정법의 개발이 요구되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 환경친화적인 세정액으로써 초순수만(Ultra Pure Water, UPW)을 사용하여 전기분해 한 전리수(Electrolyzed Water, EW)를 사용하여 새로운 세정공정법을 고안하고, 이의 효과를 나타내기 위한 방법으로 실리콘 웨이퍼의 접촉각을 이용한 분석을 하였다. 또한 전리수의 물성변화 및 유지가 전해질의 종류와 첨가되어지는 첨가제의 영향을 받을 것이라 예상하고 이에 대한 연구를 수행하였다.

## 2. 이론 해석

### 2.1. 전리수(Electrolyzed water)

현재 널리 반도체 세정 공정에서 보편적으로 사용되는 RCA세정은 1970년대 미국의 W. Kern에 의해 고안된 습식세정법으로 크게 산성용액인 SC-1(Standard Cleaning 1, APM) 과 염기성용액인 SC-2(Standard Cleaning 2, HPM)의 공정으로 구성되어 있으며, SC-1은 금속불순물 제거에 SC-2는 유기물이나 입자제거에 탁월한 효과가 있다[4]. 하지만 RCA 세정의 문제점은 고농도, 고순도, 대량의 화학약품 사용에 따른 후처리 문제 및 환경친화적이지 못하다는 문제점이 부각되었다. 또한, 1G DRAM의 경우, RCA 세정의 문제점은 소자의 고집적화에 의한 패턴의 미세화로 세정액의 초고순도가 요구되어지고 있으며, 웨이퍼의 크기가 대구경화됨에 따른 세정액의 사용량 증가 등의 문제점을 안고 있다. 이 같은 환경을 고려한 반도체 제조공정의 발전은 최근의 주요 관련 국제 학회의 발표 내용으로도 구체적인 심각성을 실감 할 수 있다. 따라서, 이러한 문제점들의 개선 방법으로 환경성을 고려한 새로운 환경친화적인 반도체 제조공정법 및 세정법의 개발이 요구되어 왔으며, 이에 본 연구에서는 환경친화적인 세정액으로써 초순수만(Ultra Pure Water, UPW)을 사용한 전리수(Electrolyzed Water, EW)를 사용하여 새로운 세정공정법을 고안하였다. 전리수란

초순수를 극미량의 화학약품만을 사용하여 전기분해한 물로써, 우리가 알고 있는 일반적인 물의 물성인 pH 7의 중성인 성질을 Fig. 1과 같이 산성 및 염기성의 화학약품 보다도 더욱 다양한 pH 및 ORP (Oxidation-Reduction Potential)의 성질을 가질 수 있게 제조

한 수용액이다. 이로써 웨이퍼 세정에 사용되고 있는 화학약품의 성질을 대체할 수 있으며, 별다른 폐수처리 과정이 불필요하고, 작업자의 안정성 등도 보장 받을 수 있어 새로운 세정수로 사용 될 것이다.

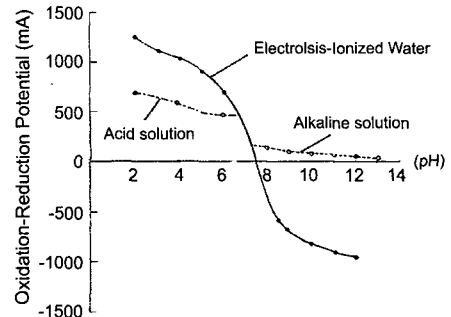


Fig. 1. Dependence of oxidation-reduction potential on the pH of electrolyzed water.

### 2.2. 전리수의 첨가제에 의한 물성 변화

전리수는 인위적으로 제조된 수용액이기 때문에 양극수 및 음극수에 각각 존재하고 있는  $H^+$  기와  $OH^-$  기의 존재 정도가 그의 물성을 나타내는데 척도가 된다. 이는 여러가지 요인 (전기 분해시 전기적 세기, 전해질의 농도 및 종류 그리고 첨가제의 종류, 존재 여부 및 농도 등)에 의하여 각기 다른 물성을 띄게 된다. 제조된 전리수의 음극수는 양극수에 비하여 물성이 낮고 그 물성 유지 시간이 짧은 단점을 가지고 있다[5].

### 2.3. 접촉각(contact angle)

이러한 전리수의 세정 효과를 나타내기 위한 방법으로 실리콘 웨이퍼의 접촉각을 이용한 분석을 하였다. 접촉각이란, Fig. 2와 같이 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 가지는 각을 말한다. 결정표면과 시약사이에서 이루는 접촉각의 측정은 이물질의 표면 접착(Adhesion), 표면처리 그리고 폴리머 표면 분석과 같은 많은 분야에서 잘 알려진 분석 기술로서, 수Å 단위의 단일층 변화에도 민감한 표면 분석 기술이다. 측정된 접촉각은 친수성과 소수성으로 나뉘는데 이는 시편 표면의 유기물 정도를 측정하는데 간접

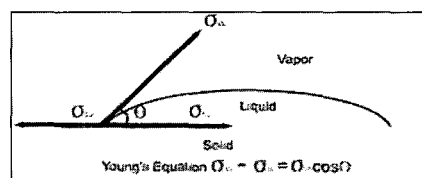


Fig. 2. Contact angle on solid surface.

적이긴 하지만 매우 보편적으로 이용된다.

### 3. 실험 방법

본 연구에서 사용한 전리수는 Fig. 3의 전리수 생성기의 개략도를 통해 생성된다. 전리수 생성에 사용된 전해질은 각각  $NH_4Cl(NH_4OH:HCl:H_2O=1:1:1)$ 과  $H_2SO_4(H_2SO_4:H_2O=1:1)$ 으로 150 ml를 사용하였으며, 마이크로뱅크 사의 Redox-Water 생성기를 사용하였다. 전리수 제조장치에 사용된 물은 증류, 역삼투압(Reverse Osmosis, RO)를 거쳐 최종 3차수에 이르는 초순수(Deionized Water, DIW)를 사용하였으며, 생성된 전리수의 pH, ORP의 물성을 측정하기고 Life-time을 측정하기 위한 pH/ORP meter장치는 Denver instrument 사의 장치를 사용하였다. 또한 접촉각의 분석으로 사용된 측정장비는 Fig. 4(a)의 SEO (Surface Electro Optics Co., Ltd)사의 SEO 300A Contact angle analyzer를 사용하여 Fig. 4 (b)의 공정 순서로 분석하였다. 본 연구에서 사용된 웨이퍼는 CZ(Czochralski)방법으로 제조된 웨이퍼를 사용하였고, 세정용액은 기존 세정에서 쓰이는 SPM( $H_2SO_4:H_2O_2=4:1$ , 120~150°C), DHF (HF=0.5%, RT), APM( $NH_4OH:H_2O_2:H_2O=0.05:1:5$ , 70~80°C), HPM( $HCl:H_2O_2:H_2O=1:1:6$ , 70~80°C)을 사용하였고, 전리수는  $NH_4Cl$  전해질을 사용하여 제조된 pH 2.2, ORP가 1170 mV인 양극수와 pH11, ORP -780 mV의 음극수를,  $H_2SO_4$  전해질을 이용하여 제조한 pH 2.15, ORP 620 mV의 양극수와 pH 4.5, ORP-520 mV의 음극수를 이용하여 세정하였다[6]. 실리콘 웨이퍼의 표면 분석에 표면 접촉각을 측정하였으며, 연구 결과의 정확성을 부여하기 위해 조건 당 10개의 시편으로 사용하여 측정하였다. 접촉각 측정은 기본적으로 Fig. 4의 공정으로 이루어 졌으며, RCA 세정 후 5분이 초과되지 않은 범위에서 측정과 1시간 경과 후 산화막을 생성시킨 후 측정의 두 가지를 비교 분석하였다. 음극수와 양극수의 시간과 온도에 따라 실제 공정상의 도입을 위해 Bare wafer를 사용하였다. 또한 RCA 공정 중 SC-1( $NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ )과 SC-2( $HCl:H_2O_2:H_2O$ )의 대체를 위해 각각 음극수와 양극수로 대체하여 측정하였다. 이에 접촉각 연구를 바탕으로 기존의 화학약품과 전리수의 세정 정도를 비교하고 대체 가능성을 보이며, 전리수의 온도과 세정시간에 의한 세정 정도를 분석하여 실제 공정상의 Recipe을 개발하려 하였다. 또한 음극수의 pH 및 ORP의 물성을 향상은 pKa (해리상수)의 영향을 받을 것이라 예상하고 pKa가 9.3인 Ammonia와 10.71인 Dimethylamine을 음극수에 첨가하여 물

성 변화를 관찰하였다.

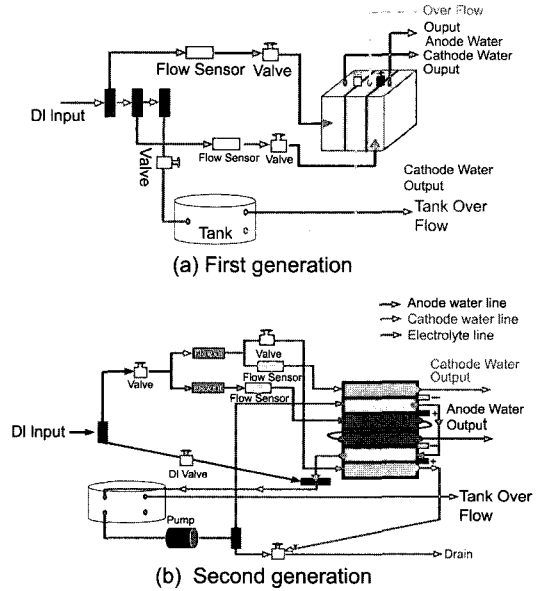


Fig. 3. Block flow diagram of electrolyzed.

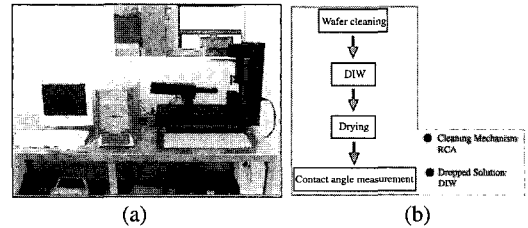


Fig. 4. Contact angle analyzed process.

## 4. 결과 및 토론

### 4.1. 첨가제 첨가에 의한 물성 변화.

Fig. 5는  $NH_4Cl$  전해질로 제조된 음극수에 Ammonia를 첨가하여 시간별로 pH 및 ORP를 각각 측정하였다. 첨가하기 전 음극수는 pH 10.8, ORP -740 mV 정도에서 첨가 후 약 10분 이내에 pH 12.5, -850 mV로 물성이 증가하였다. 이후 pH의 물성은 유지되었고, ORP는 140분 정도 물성을 유지하였다. 또한 Ammonia의 첨가량이 증가 할수록 물성 향상은 더욱 급격히 증가하였다. 하지만 첨가량이 증가 할수록 ORP의 유지 시간이 짧아 졌음을 알 수 있다.

Fig. 6은  $NH_4Cl$  전해질로 제조된 음극수에 Dimethylamine을 첨가하여 시간단위로 pH 및 ORP를 각각 측정한 결과다.

결과에서 알 수 있듯이 Dimethylamine를 1%~3% 까

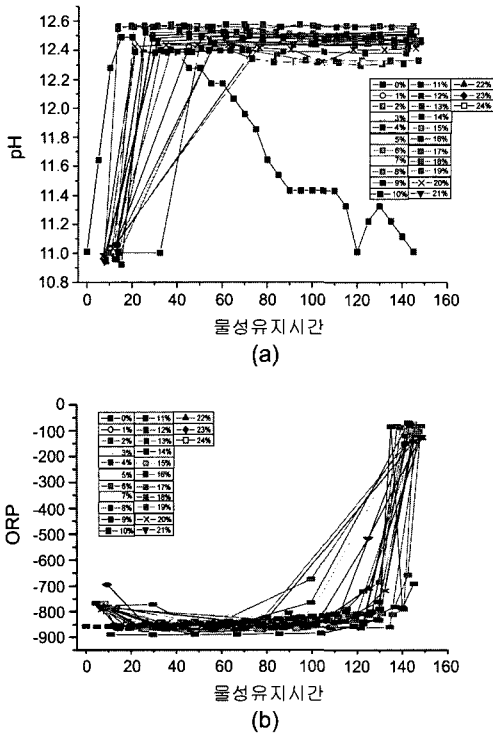


Fig. 5. pH(a) and ORP(b) variations of cathode waters in time.

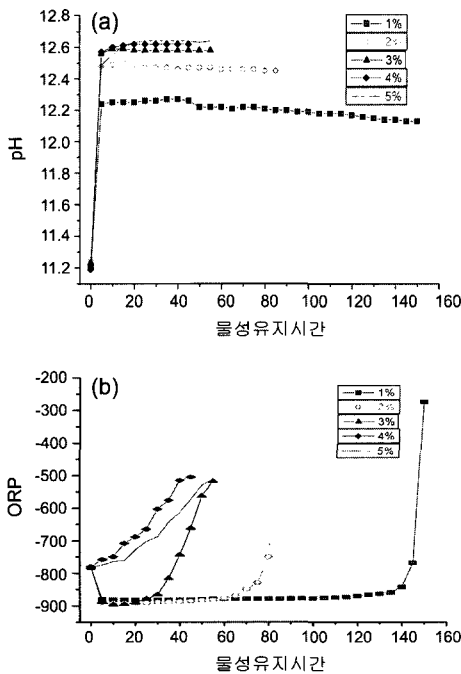


Fig. 6. pH(a) and ORP(b) variations of cathode water with  $(CH_3)_2NH$  additions.

지 첨가시에는 초기 ORP -780 mV에서 서 대략 ORP -900 mV까지 급격히 상승함을 볼 수 있다. 시간의 경과에 따라 Dimethylamine를 첨가한 농도가 낮을 수록 ORP를 유지하는 시간이 길어짐을 볼 수 있다. 즉 1%는 150분을 유지하다가 그 물성을 잃는 것을 볼 수 있고 2%는 80분 3%는 50분 정도 유지함을 알 수 있다. 반면 3%를 초과한 즉 Dimethylamine를 4%를 첨가 한 시점부터 오히려 초기 ORP 값보다 그 값이 떨어짐을 알 수 있다. 즉 4%~5%를 첨가 했을 때는 ORP 값이 초기 ORP -780 mV보다 증가하지 못하고 계속해서 떨어짐을 알 수 있다.

4.2. Contact angle

Fig. 7 (a)는 음극수와 양극수의 시간에 따른 접촉각 변화를 나타낸 것으로 10초 범위로 3분간 측정하였다. 양극수의 경우, 처음 10초간 세정 후 접촉각은 37.2°로 40초 세정까지 감소하다, 34.1°에서 더 이상 감소를 하지 않았다. 음극수의 경우, 처음 34.96°에서 3분 후에는 49.4% 감소한 17.28°를 나타냈다. 이는 양극수 보다 음극수의 유기물 제거가 용이함을 나타내며, 또한 이는 유기물 제거에 쓰이는 APM, SPM 등과 같은 화학세정 용액과 유사한 값으로 유기물 제거를 위한 환경

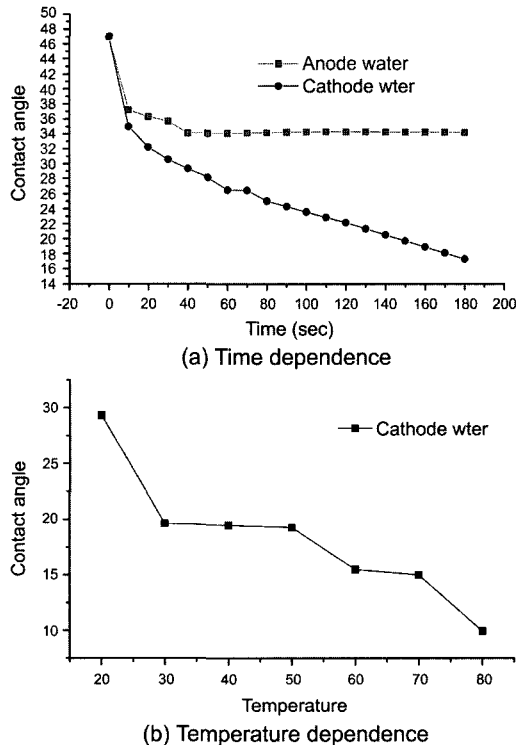


Fig. 7. Contact angles on Si-wafer surfaces.

친화적 세정을 음극수로 대체할 수 있음을 나타낸다.

Fig. 7 (b)는 음극수의 온도에 따른 접촉각 변화를 나타낸 것으로 음극수로 40초간 세정한 후 30°C에서 80°C까지의 변화를 측정했으며, 이는 실제 공정상에서 사용되는 화학 약품의 온도 범위를 취하였다. Fig. 7 (a)에서 40초 이후에 양극수의 접촉각의 변화가 매우 미비해졌으며, 음극수의 경우에는 계속된 감소 결과가 나타나 40초에서의 반응 연구가 필요하였다. 이에 Fig. 7 (b)에서 알 수 있듯이 온도가 감소할수록 접촉각이 감소하였으며, 80°C에서는 상온의 29.3°에서 33% 감소한 9.94°를 나타냈다

Fig. 8은 기존세정에 쓰이는 화학 약품과 전리수의 세정 정도의 비교이다. 이 실험에서의 세정 시간은 180 sec로 음극수의 물성 변화를 고려해볼 때 180 sec가 적당하다고 예상하였다. 이는 실제 공정상에 전리수를 이용한 세정의 세정 시간을 결정하기 위한 실험으로, 그림에서 알 수 있듯이 음극수는 17.25°로 HPM을 제외한 기존 화학 약품들과 유사한 측정치를 보이고 있으며, 이는 음극수의 높은 pH와 낮은 ORP에 의해 유기물과 웨이퍼 표면 사이에 존재하는 전기적 이중층을 분리하여 유기물을 제거하고, 이에 웨이퍼 표면이 친수성을 띄게 됨을 나타내고 있다. 또한 웨이퍼 표면을 HF 처리한 후에는 접촉각이 급격히 상승하는데 이는 불산이 웨이퍼 표면에 수소층을 형성하는 H-termination이 일어나 소수성을 띄기 때문이다. Fig. 8의 (a)는 입고된 실리콘 웨이퍼를 각종 화학약품 및 전리수로 180초 동안 세정하여 접촉각을 측정한 결과이다. (b)는 통한 RCA세정 후 5분을 초과하지 않고 즉시 세정하여 접촉각을 측정한 결과이다. 또한 (c)는 RCA세정 후 1시간을 경과하여 자연 산화막을 성장시킨 후 (b)의 방법과 동일한 방법으로 접촉각을 측정한 그림이다. 모든 실험의 Dropped Solution은 초순수이며, (b)와 (c)의 시험에서 세정 시간은 180초이다.

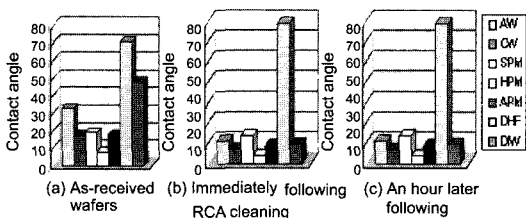


Fig. 8. Contact angles on wafer after various cleanings.

Fig. 9는 RCA세정에서 SC-1과 SC-2를 대체하여 각각 음극수와 양극수로 세정을 하였을 때 접촉각 결과이다. 이때 Dropped solution은 DIW이며, 세정 시간은

RCA세정과 동일한 10분을 유지하였다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 기존의 RCA세정으로만 세정하였을 때 보다 전리수로 대체한 세정의 효과가 더욱 우수했다. 특히 음극수와 양극수를 모두 대체하였을 때는 기존 RCA세정 보다 44.8% 감소한 4.40의 매우 낮은 접촉각을 측정하였다.

	RCA	SC-1→AW
Contact angle	9.82°	5.72°
	SC-2→AW	SC-1→AW SC-2→AW
Contact angle	8.57°	4.4°

Fig. 9. Substitution of SC-1 or SC-2 in RCA cleaning process.

Fig. 10은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 전해질을 이용하여 제조한 전리수로의 세정 방법에 따라 웨이퍼의 접촉각 변화 결과이다. 이때 초음파를 이용하여 세정한 웨이퍼의 접촉각이 Dipping 처리만 한 웨이퍼 보다 낮은 접촉각을 나타내었다. 이는 초음파의 진동에 의해 표면의 오염물들이 제거되어 초음파 처리 없이 Dipping 처리만 한 웨이퍼 보다 우수한 세정 효과를 나타낸 것이다.

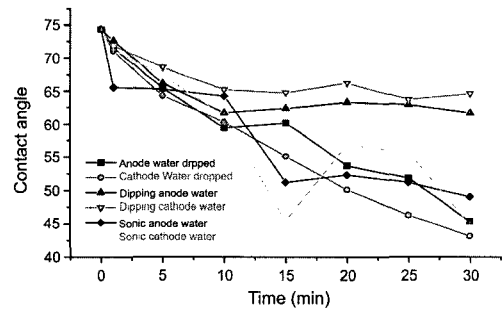


Fig. 10. Various contact angles depending on cleaning process methods.

## 5. 결 론

본 연구를 통해 인위적으로 제조된 음극수의 비교적 낮은 물성은 첨가제의 소량 첨가로 더욱 우수한 물성 및 그의 유지를 얻을 수 있었다. 또한 양극수 보다 음극수로 처리된 실리콘 웨이퍼의 표면의 접촉각이 낮음을 알 수 있었고, 이는 음극수의 유기물 제거가 양극수 보다 용이함을 예상 할 수 있다. 또한 세정 시간을 오래 할수록 더욱 우수한 표면 흡착이 일어나며, 이는 더욱 우수한 세정 효과를 나타냄을 알 수 있다. 하지만

음극수의 물성 변화를 고려해볼 때 3~5분의 세정 시간이 실제 공정에 유리할 것이라 예상된다. 또한 세정 온도의 변화에 따라 세정 온도가 높을수록 낮은 접촉각을 유지하였다. 가장 우수한 측정치의 온도는 70~80°C이며, 전리수의 증발과 온도에 따른 물성 변화를 고려해볼 때 70~80°C가 가장 유리 할 것으로 예상된다. 또한 음극수는 유기물제거에 사용되는 기존 화학약품으로 처리한 실리콘 웨이퍼 표면의 접촉각과 유사한 결과를 나타냈으며, 기존 RCA세정에서 SC-1과 SC-2를 대체하였을 때 기존 세정의 표면 흡착보다 매우 우수한 흡착이 일어나, 실리콘 웨이퍼 표면의 유기물 제거가 매우 우수함을 알 수 있었다. 또한 초음파의 진동을 첨가한 세정이 Dipping만으로 세정한 표면 접촉각이 높음을 알 수 있고 이는 실제 세정 공정에 진동 공정을 병행하여 더욱 우수한 세정 효과를 얻을 수 있을 것이다. 본 연구의 결과를 바탕으로 실제 반도체 세정에 전리수를 도입한다면 더욱 우수하면서도 환경 친화적이며, 작업자의 안전에도 유용한 공정을 수행 할 수 있을 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 2003년도 한국과학기술평가원의 국가지정연구실사업(M10302000029-03J0000-01710) 지원으로 수행되었다.

## 참고문헌

1. Kurt, K., Christenson and Jeffery, W., Butterbaugy, "Semiconductor inter-national", Vol. 93, No. 9, 1998.
2. Fumio Shimura, "Semiconductor silicon crystal technology", Academic press, Inc., Vol. 188, 1988.
3. H., Aoki, M., Nakamori, N., Aoto, and E., Ikawa, "Dig. symp. VLSI tech", Vol. 107, 1993.
4. W., Kern, "Handbook of semiconductor wafer cleaning technology", Notes publication, Vol. 122, 1993.
5. K., Ryoo, B., Kang and S., Sumida, "Electrolyzed water as an alternative for environmentally-benign semiconductor cleaning", Material Research Society, Vol. 17, No. 6, 1298-1304, 2002.