



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

초임계 이산화탄소를 이용한 웨이퍼 표면의
유/무기 파티클 제거



2017년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

이 상 호

공 학 석 사 학 위 논 문

초임계 이산화탄소를 이용한 웨이퍼 표면의
유/무기 파티클 제거

지도교수 임 권 택

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2017년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

융합디스플레이공학과

이 상 호

이상호의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 2월



위원장	공학박사	김종태	인
위원	공학박사	김용현	인
위원	이학박사	임권택	인

<제목 차례>

목차	i
ABSTRACT	iii
제 I 장 서 론	1
제 II 장 이론적 배경	3
2.1 반도체 웨이퍼 세정	3
2.2 기본적인 세정방법	3
2.3 반도체 오염물질	5
2.4 습식 세정 기술	6
2.5 초임계 유체	7
2.6 초임계 이산화탄소	7
제 III 장 실험	10
3.1 시약	10
3.2 오염 시료 제작	11
3.3 실험방법	12
제 IV 장 결과 및 고찰	16
4.1 순수 초임계 이산화 탄소의 세정효과	16
4.2 바인더 종류에 따른 세정효과	20
4.3 계면활정제 종류에 따른 세정효과	21

4.4 HF농도에 따른 세정효과.....	24
4.4.1 아황산염 작용기를 가지는 바인더.....	24
4.4.2 알코올 작용기를 가지는바인더.....	26
4.4.3 인산염 작용기를 가지는바인더.....	28
4.5 반응 시간에 따른 세정효과.....	30
4.6 유/무기 파티클 종류에 따른 세정효과.....	32
제 V장 결 론.....	37
제 VI장 참고 문헌.....	39
감사의 말.....	41



Removal of organic/inorganic particle on the wafer surface by
supercritical CO₂

Lee Sang Ho

Department of Display Science & Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

In this study, A Cleaning method for effectively removing organic/inorganic particles on the silicon wafer was developed by adding cleaning liquid to supercritical carbon dioxide (scCO₂). Cleaning solutions comprise of various type of binder, HF concentration, and surfactants were prepared and applied on a silicon wafer. The cleaned wafer surfaces were observed using an optical microscope and SEM images.

In the case of phosphate binder, more than 70% of particles were removed from the silicon surface. While the alcohol binder gave the cleaning efficiency only higher than 50%. However, the residue was formed on the silicon surface when sulfite binder was employed.

In order to examine the role of surfactant, three of TMN-6, NP-9, and Tergitol 15-S-7) were used in the experiments. The result showed that the surfactant built up the residue on the silicon surface. Finally, the cleaning performance was improved by increase the reaction time and HF concentration of cleaning solution.

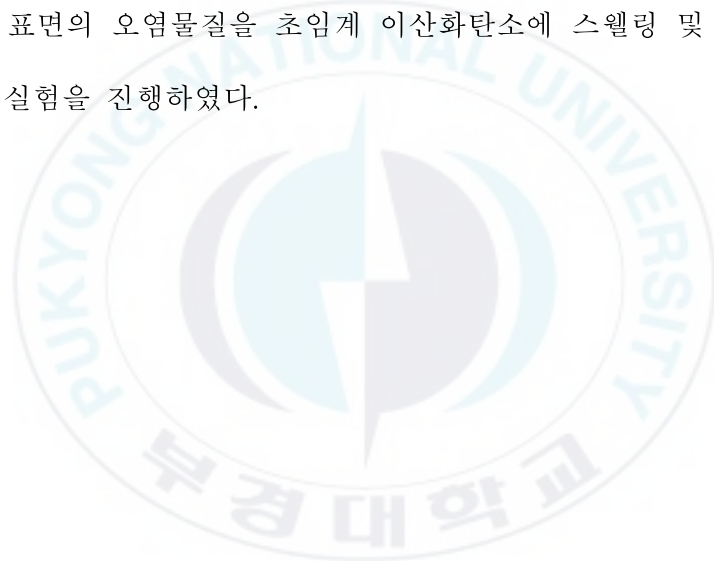
제 I 장 서 론

반도체 제조과정 중 세정 공정은 웨이퍼 표면의 미세한 파티클을 제거해주는 중요한 공정이다. 최근 반도체 기술의 발전으로 반도체 소자가 초미세화되면서 나노급 오염물질이 발생하며 반도체의 불량 및 기능 저하를 야기한다. 이러한 오염물질을 세정하기 위해 RCA습식 세정법을 사용해 왔다. RCA습식 세정법은 암모니아수(ammonium hydroxide)를 사용하는 SC1($\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$)과 염산(Hydrochloric acid)를 사용하는 SC2($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$)단계로 구성된다.[1,2]

SC1은 암모니아수 및 과산화수소, DI water의 혼합액을 사용하여 웨이퍼 표면을 세정하는 공정으로서 표면의 미세입자 제거에 높은 효과를 보이며, SC2는 염산 및 과산화수소, Di water의 혼합액으로 알칼리 이온(Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}) 및 금속 오염물을 제거하는데 사용되고 있다. 하지만 RCA습식 세정법은 오염물질의 제거 하는데 높은 효율을 얻을 수 있으나 폐수 처리 시 탈과산화수소 공정으로 인해 많은 폐수 처리 비용이 필요하며, 세정후 세정액을 처리하는 문제가 발생하는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 위한 방법으로 현재 건식세정법이 활발히 연구 되어지고 있다. 건식 세정에서는 불산(hydrofluoric acid) 또는 염산 증기를 사용하여 오염물질을 제거하는 방법이 있으나 이러한 건식세정 방법은 기존의 습식문제를 해결하지 못하고 있다.[3] 이로 인하여 새로운

대안으로 초임계 유체를 이용한 세정 방법이 연구되고 있다.[4~7] 특히 초임계 이산화탄소는 웨이퍼 세정의 용매로서 각광 받고 있다. 이산화탄소는 값이 저렴하고 불연성, 무독성, 친환경적이며, 낮은 임계점(32°C, 73.8 bar)을 가지고 있기 때문에 초임계 유체의 용매로 적합하다. 초임계 이산화 탄소는 표면장력이 0에 가깝고, 액체와 같은 높은 밀도, 기체 유사한 낮은 점성을 가지며 뛰어난 확산성을 가지고 있으므로 웨이퍼 세정에 용이하다.[8,9]

본 실험에서는 초임계 이산화 탄소에 바인더, 계면활성제, HF농도를 조절하여 웨이퍼 표면의 오염물질을 초임계 이산화탄소에 스웰링 및 용해시켜 제거하는 실험을 진행하였다.



제 II장 이론적 배경

2.1 반도체 웨이퍼 세정

반도체 메모리 소자가 발전함에 따라 공정 중 여러 종류의 오염물질이 발생하며 이러한 오염물질을 제거 하기 위해 공정수도 증가하게 되었다. 따라서 이러한 오염물질의 제거와 그 능력에 대한 요구가 높아지고 있다. 이처럼 반도체 제조 공정은 수많은 공정을 통해 이루어지며 특히 식각 공정이 끝난 후 많은 오염물질들이 웨이퍼 표면에 존재하게 된다. 세정이란 이러한 오염물질을 제거하여 웨이퍼 표면을 깨끗하게 하는 공정으로 화학약품을 이용한 습식세정과 초임계 유체와 플라즈마를 이용한 건식세정이 있다.

2.2 기본적인 세정방법

실제 반도체 공정에 사용하는 기본적인 세정방법은 습식 세정, 건식 세정, Brush 세정으로 구분할수 있으며 Table 1.에 구체적으로 분류하여 나타내었다.

Table 1. 일반적인 웨이퍼 세정 방법

습식 세정	Dip 방식	·일반적으로 쓰임 ·웨이퍼를 화학물질, 전해 이온수가 담긴 항온조에 넣어 세정
	Spray 방식	·화학 물질을 회전하는 웨이퍼 표면에 분사하여 세정
건식 세정	증기 세정	·화학 물질을 증기화 하여 세정
	UV 여기 세정	·UV로 가스를 여기 시켜 반응성을 높여 세정
	플라즈마 세정	·플라즈마를 이용하여 반응성,라디칼 가스를 형성한 뒤 세정
Brush 세정	Roll brush	·Post-CMP 세정에서 사용하며 강한 파티클 세정 능력을 보임
	spin scrubbing	·금속 증착 후 세정 공정에서 사용

2.3 반도체 오염물질

1) 유기 오염물질

유기 오염물질은 반도체 제조 공정에서 포토레지스트의 잔류물이 오염원이고, 그 외에 oil, resins, 잔류 용매 등이 주된 오염원이며 웨이퍼를 보관하고 취급하는 과정에서 오염이 되기도 한다, 또한 유기용매를 사용했을 때 웨이퍼 표면에서 유기용매가 증발하면서 오염이 된다. 이것은 웨이퍼 표면이 소수성(hydrophobic)일 때 더 쉽게 오염된다. 이렇게 오염된 웨이퍼 표면은 세정액의 젖음성을 방해하여 세정 효과를 감소시키며, 표면에 자연산화막이나 금속불순물을 잔류시킬 수 있으며, 제거되지 않고 남아 증착되는 박막의 부착을 저해한다. 또한 열공정시 유기 오염물질은 웨이퍼 표면과 반응하여 탄화규소(SiC)와 같은 부산물을 형성한다.

2) 파티클(particle)

파티클은 공정 중에 발생하는 먼지와 같은 이물질울 의미하며, 대부분 제조 공정 중 반도체 장비, 각종 가스류, 화학용액, 탈이온수 등으로부터 웨이퍼 표면이 오염된다. 파티클로 인한 오염은 리소그래피 공정에서 패턴의 결함을 일으키며, 반도체 소자의 배선상에서 작동을 방해하여 불량 의 원인이 된다.

2.4 습식 세정 기술

습식 세정 기술은 1970년 RCA 세정법이 발표되면서 활발하게 연구가 진행되기 시작했다. 이 RCA 세정법은 크게 SC1과 SC2로 구분할 수 있으며 각각의 단계에서 적절한 화학약품을 사용하여 웨이퍼 표면의 오염 물질을 제거하는 습식세정 기술이다. 이후 화학약품에 대한 개발이 활발해지면서 기존에 사용하지 않았던 화학약품이나 계면활성제를 첨가하는 등 새로운 시도가 이루어 졌으며 plasma나 vapor를 이용한 건식 세정 기술이 개발되기 시작했다.

1) SC1(Standard Cleaning1)

SC1은 파티클, 금속오염 및 유기 오염물질을 제거하는 것이 주 목적이며 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 을 1:1:5의 비율로 혼합하여 70~90℃의 온도에서 웨이퍼를 세정하는 방법이다.

2) SC2(Standard Cleaning2)

SC2는 금속오염을 제거하는 것이 주 목적이며 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 를 SC1과 동일하게 1:1:5의 비율로 혼합하여 70~90℃의 온도에서 웨이퍼를 세정하는 방법이다. SC1이 화학약품의 비율에 따라 파티클 제거 성능이 변화는 것과 달리 SC2는 화학약품의 비율에 큰 영향을 받지 않는다.

2.5 초임계 유체(Supercritical fluid)

보통 온도와 압력에서 기체와 액체가 되는 물질이 임계점 이라 불리는 일정한 고온, 고압의 한계를 넘으면 증발 과정이 일어나지 않아 기체와 액체의 구별을 할 수 없는 임계상태가 된다. 이러한 상태에 있는 물질을 초임계유체라고 한다. 초임계유체는 분자의 밀도 변화가 크다는 것이 특징이다. 분자의 밀도는 액체에 가깝고 점성도는 낮아 기체와 유사하다. 또한 확산성이 빠르며 열전도성이 높다. 이러한 장점들로 인해 화학반응에 유용하다. 본 실험에서는 초임계 유체로 이산화탄소를 사용하였으며 그 외의 다양한 물질들이 초임계 유체로 사용된다.(Table 2.)

2.6 초임계 이산화탄소(Supercritical carbon dioxide)

초임계 이산화탄소는 초임계 유체 중 상대적으로 낮은 임계점(32°C, 73.8 bar), 무색, 무취, 무독성, 화학적 안정성, 친환경성 등의 장점을 가지고 있다. 이와 같은 장점들로 인하여 초임계 이산화탄소는 반도체 세정, 반도체 식각, 유기물 추출, 고분자 중합 등과 같은 폭넓은 분야에서 다양한 연구가 진행되고 있다. 하지만 초임계 이산화탄소는 극성 물질과 고분자 물질에 낮은 용해성을 가지고 있기 때문에 응용분야의 제한성을 가진다. 이러한 제한성을 극복한다면 초임계 이산화탄소는 친환경적인 청정 용매로 널리 사용될 것이다.

Table 2. 다양한 용매의 초임계 유체 조건

Solvents	Critical temperature[°C]	Critical pressure[bar]
Carbon Dioxide	32.0	73.8
Ethane	32.2	48.8
Ethylene	9.3	50.4
Propane	96.7	42.5
Propylene	92.0	46.2
Cyclohexane	280.2	40.7
Isopropanol	235.2	47.6
Benzene	289.0	48.9
Toluene	318.5	41.1
p-Xylene	343.1	35.3
Chlorotrifluoromethane	28.9	39.2
Trichlorofluoromethane	198.1	44.1
Ammonia	132.5	112.9
Water	374.2	220.5

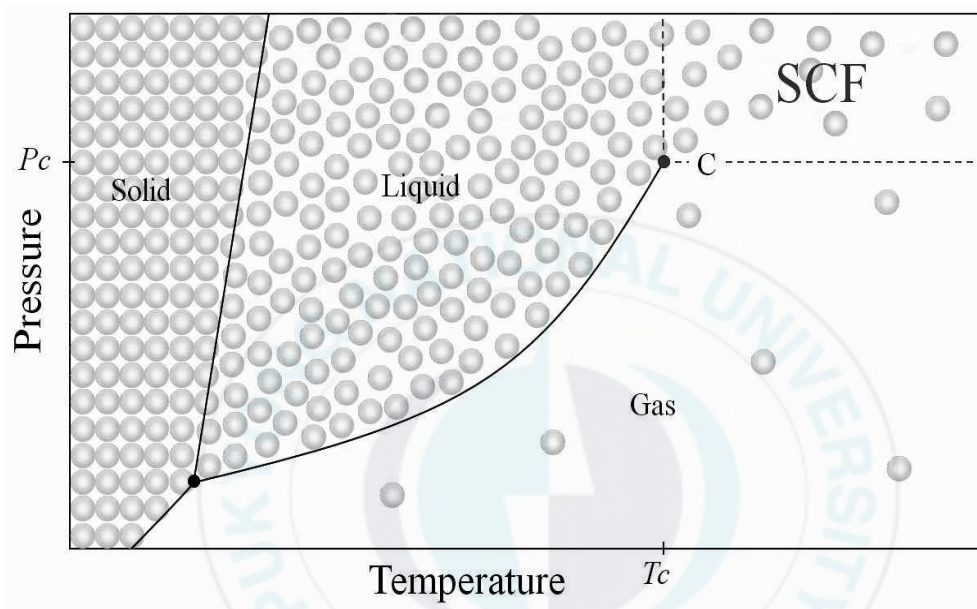


fig 1. 온도와 압력에 따른 초임계 유체의 상변화

제 III장 실험

3.1 시약

실험에 사용된 HF solution은 HF/water(1 : 1, Duksan)구입하여 사용하였다. 이산화탄소는 고순도급(99.99%, 임창)을 사용하였으며 계면활성제로는 DTAB(Dodecyltrimethylammonium bromide, ALDRICH ,98%), Tergitol® TMN-6(ALDRICH ,90%)를 사용하였다. 오염시료는 silicon nitride(Si_3N_4 , ALDRICH, 50nm, 99%)와 polystyrene(PS, ALDRICH, 100nm)를 사용 하였다. 다른 모든 시약들 또한 ALDRICH에서 구매하여 사용하였다.

실험에 사용된 실리콘 웨이퍼는 Si기판 위에 단일 층으로 Thermal oxide 100nm를 형성 시켜 사용하였다.

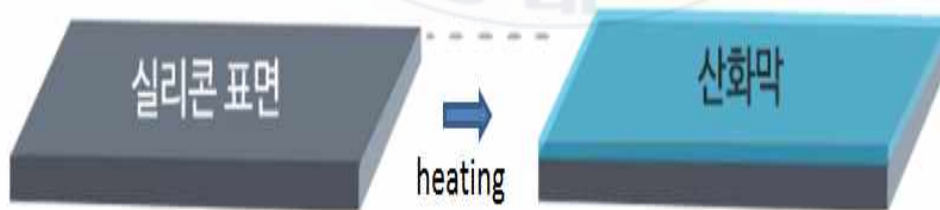


fig 2. 열 산화에 의한 Thermal oxide 생성

3.2 오염 시료 제작

50nm 크기의 Si_3N_4 particle을 IPA에 분산시킨 다음 1×1cm의 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅하여 오염 웨이퍼를 제작하였다. 2000rpm에 20초간 스핀 코팅 하였으며 제작된 오염 웨이퍼는 광학현미경과 SEM을 통하여 관찰하였다.



fig 3. 오염 웨이퍼 제작

3.3 실험 방법

1) 용해도 측정

초임계 이산화탄소에 대한 시약들의 용해도를 측정하기 위해 fig 3.과 같은 실험장비를 사용하였다. 이 실험장비는 0℃~100℃의 온도와 0.1bar~500bar의 압력까지 조절하여 측정할 수 있다. 반응셀 내부는 부피를 자유롭게 조절할 수 있는 variable volume cell로 제작하였고 이를 통해 내부의 부피를 변화시켜 압력을 조절하였다. 온도는 water bath로 가열한 물을 반응셀 외부 자켓으로 순환시켜 일정하게 셀 내부 온도를 유지시켰으며 반응셀에 부착된 사파이어 글라스를 통해 내부를 관찰하였다. 내부의 압력은 압력센서를 연결하여 측정하였으며 0.5%정도의 오차 범위를 가진다.

실험 방법은 50℃로 유지된 셀 내부에 시약을 넣고 이산화탄소를 주입하여 원하는 압력으로 조정한다. 주입되는 CO₂의 유속은 10mL/min으로 고정하고 마그네틱 교반기를 사용하여 시약과 CO₂가 섞일 수 있도록 한다. 이후 피스톤으로 내부셀의 부피를 조절하여 압력을 변화시킨다. 압력이 변화되면서 시약과 CO₂의 상분리점을 관찰한다.

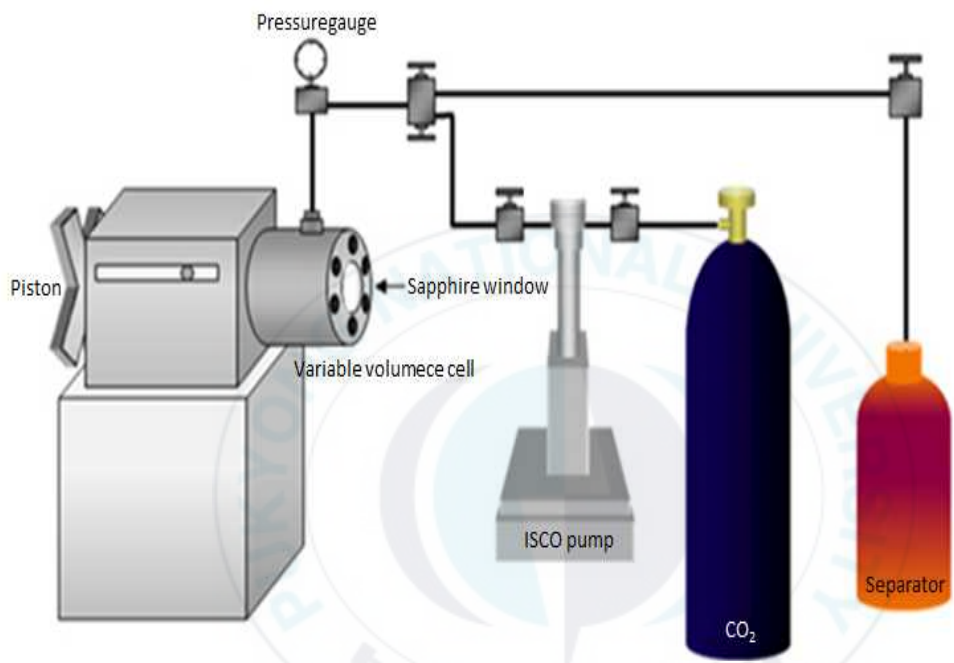


fig 4. 초임계 이산화탄소 용해도 측정장치

2) 초임계 이산화탄소를 이용한 웨이퍼 세정

초임계 이산화탄소 세정에 사용된 chamber는 고압에서 견딜 수 있도록 특수 제작하였고 부피는 15mL이다. chamber 안에 마그네틱바를 넣어 초임계 이산화탄소와 시약이 잘 혼합되도록 하였다. 그리고 소량의 HF를 사용하기 때문에 chamber의 내부는 내 부식성 재질인 Hastelloy로 제작하였다.

실험 방법은 1×1cm 크기의 오염웨이퍼를 세정액이 들어 있는 페트리디쉬에 넣어 스웰링 일어나게 한다. 그리고 초임계 이산화탄소를 이용한 실험을 위해서 온도를 50℃로 유지시킨 chamber 내부의 고정대에 스웰링 일어난 오염 웨이퍼를 위치 시키고 마이크로 피펫을 이용하여 적정량의 세정액을 오염웨이퍼 위에 떨어뜨린 후 chamber를 차폐 시킨다. 차폐된 chamber 내부에 ISCO pump를 사용하여 원하는 압력의 CO₂를 흘려보내 준다. 이때 CO₂의 유속은 3mL/min으로 고정하여 주입 시킨다. 이산화 탄소가 주입되는 동안 chamber 내부에 있는 마그네틱 바를 교반시켜 세정액과 이산화탄소가 잘 혼합되도록 한다. 일정 시간동안 혼합된 세정액과 오염 웨이퍼를 반응시킨다. 반응이 종료되면 순수한 CO₂를 15mL/min의 유속으로 4분간 흘려 보낸다. 이때 벤트 되는 CO₂에 소량의 HF가 첨가되어 있기 때문에 NaOH 수용액을 사용하여 CO₂에 녹아 있는 HF를 제거 시켜준다.

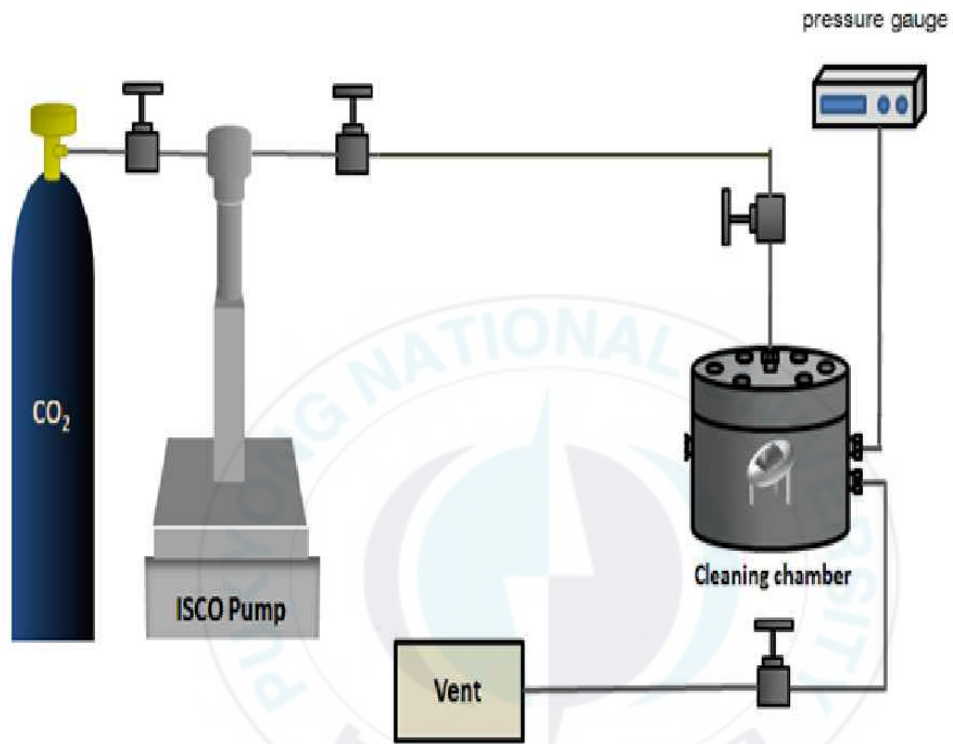


fig 5. 초임계 이산화탄소 세정 장비의 모식도

제 IV장 결과

4.1 순수 초임계 이산화 탄소의 세정효과

초임계 이산화탄소의 flow rate와 In/Outlet 위치에 따른 실리콘 웨이퍼 표면의 Si_3N_4 particle 제거 성능을 알아보았다.(fig 6.)

In/Outlet 위치가 좌→우인 chamber의 경우, flow 속도 10mL/min에서 부분적으로 Si_3N_4 particle 제거가 일어났으며 In/Outlet 위치가 상→하인 chamber는 동일한 flow 속도에서 Si_3N_4 particle이 균일하게 제거되었다. 균일한 particle의 제거를 위해 In/Outlet 위치가 상→하인 chamber를 사용하여 실험을 진행하였다.

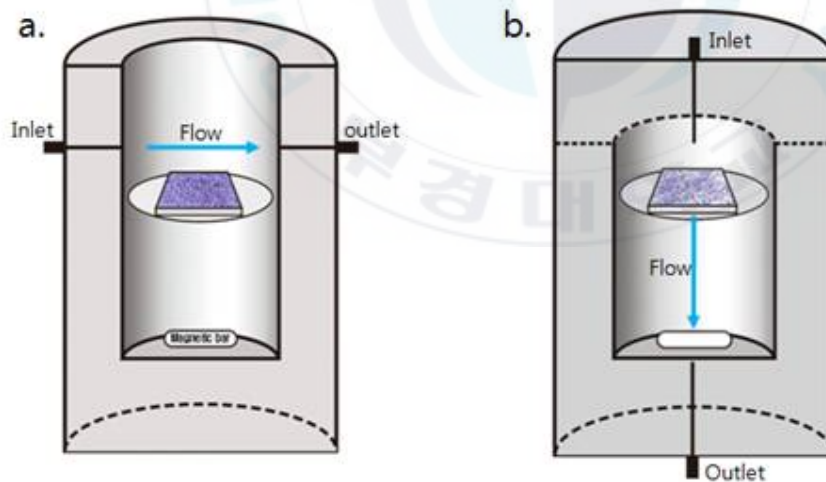


fig 6. In/Outlet 위치에 따른 Chamber 모식도 a: 좌→우 b: 상→하

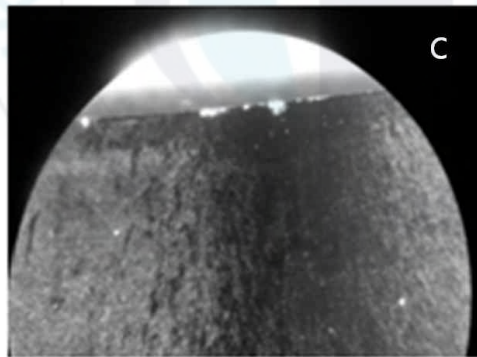
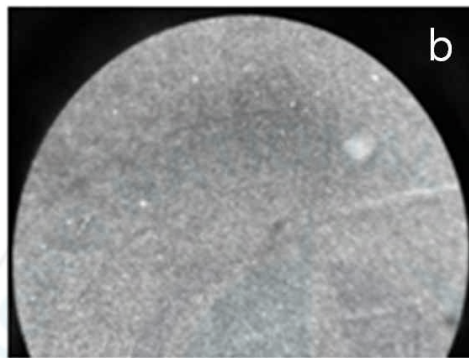
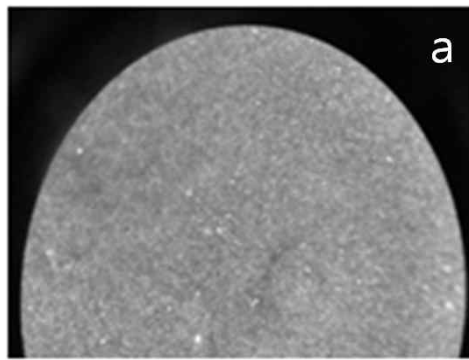


fig 7. In/Outlet 좌→우 chamber의 flow 속도에 따른 현미경 사진

(a)5mL/min; (b)7mL/min; (c)10mL/min

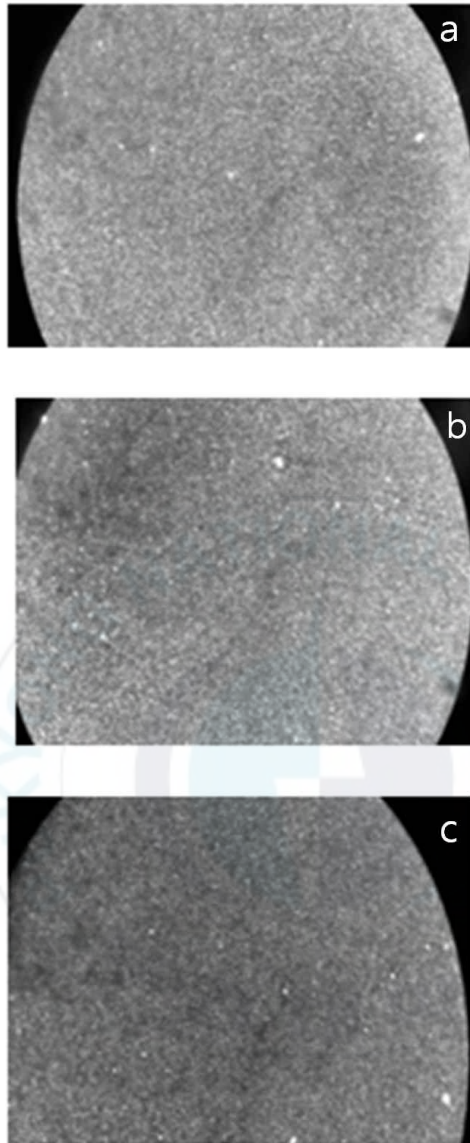


fig 8. In/Outlet 상→하 chamber의 flow 속도 따른 현미경 사진

(a)5mL/min; (b)7mL/min; (c)10mL/min

또한, chamber의 Inlet과 실리콘 웨이퍼의 거리에 따른 Si_3N_4 particle 제거 성능을 관찰하였다. In/Outle 위치가 상→하인 chamber를 사용하였고 flow rate는 15mL/min으로 고정하여 실험을 진행하였다. 그 결과 Inlet과 실리콘 웨이퍼의 거리가 멀어질수록 Si_3N_4 particle 제거 성능이 떨어지며 20mm에서 급격하게 그 성능이 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다.

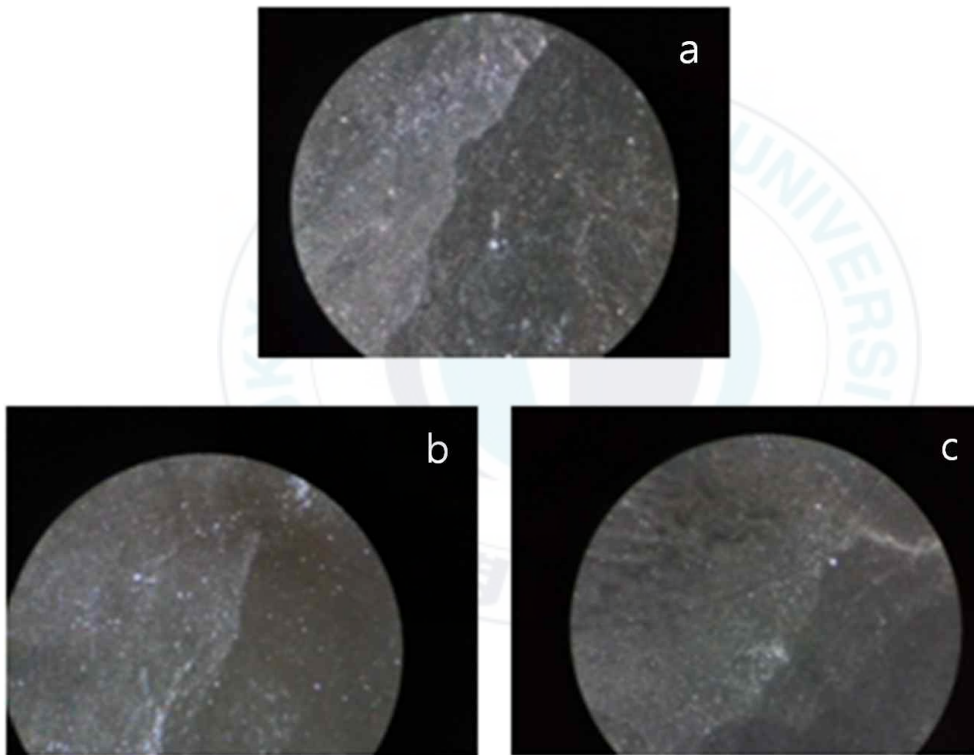


fig 9. Inlet과 실리콘 웨이퍼 거리에 따른 현미경 사진

(a)5mm; (b)10mm; (c)20mm

4.2 바인더 종류에 따른 세정효과

실험은 50°C, 2000psi, HF농도를 5wt%로 고정하여 인산염, 알코올, 아황산염 바인더를 사용하여 실험을 진행하였다. 아황산염 바인더의 경우 실리콘 웨이퍼 표면에 많은 잔여물이 생성되어 Si_3N_4 particle과 잔여물을 구분할 수 없었다. 하이드록 바인더의 경우 표면의 Si_3N_4 particle이 제거되지 않은 것으로 관찰되었으며 인산염 바인더의 경우 70% 이상 Si_3N_4 particle이 제거된 것으로 관찰되었다.

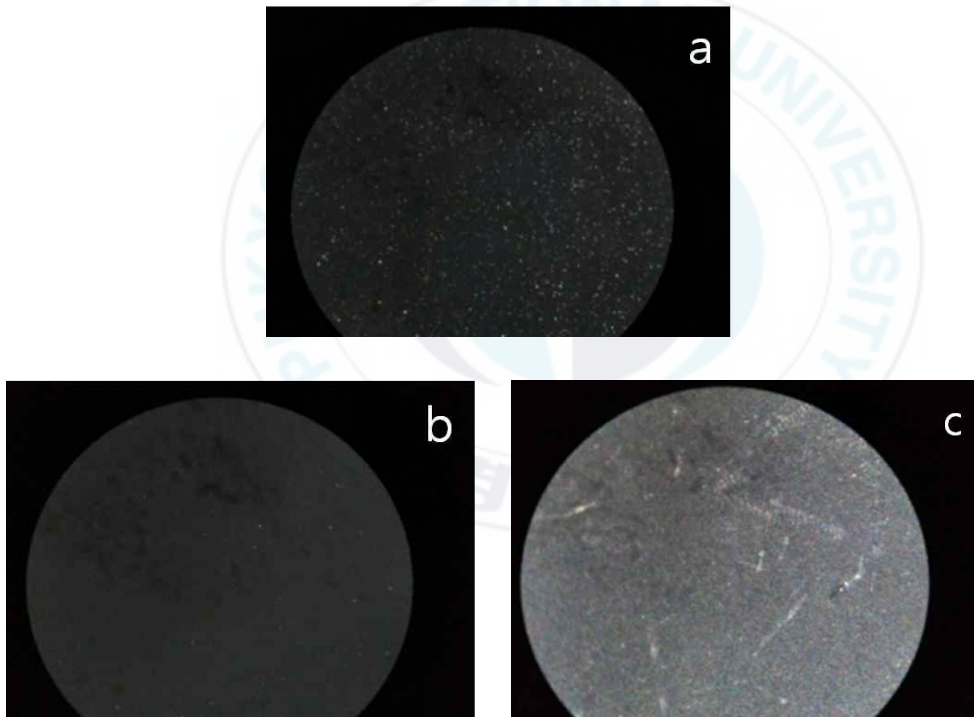


fig 10. 바인더 종류에 따른 현미경 사진

(a)알코올; (b)인산염; (c)아황산염

4.3 계면 활성제 종류에 따른 세정 효과

세정액에 첨가되는 계면 활성제는 기본적으로 양친매성과 동시에 초임계 이산화탄소에 어느 정도 용해도를 가져야 한다. 그래서 수용성 비이온 계면 활성제인 TMN-6, NP-9, Tergitol 15-S-7를 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 알아보았다. 따라서 0.5wt%의 용해도를 가지는 NP-9은 계면활성제로써 사용이 부적합하다는 것을 알 수 있었다.

Surfactant	TMN-6	NP-9	Tergitol 15-S-7
CO ₂ 내 solubility(wt%)	2.5 이상	0.5	2.5 이상

Table 3. 수용성 비이온 계면활성제 scCO₂ solubility test

실험은 60°C의 온도, 2000psi의 압력과 5mL/min의 flow 속도로 고정하여 실험을 진행하였다. 그 결과 모든 수용성 비이온 계면활성제가 초임계 이산화탄소에 완벽하게 용해되지 않아 실리콘 웨이퍼 표면에 잔류 막질을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

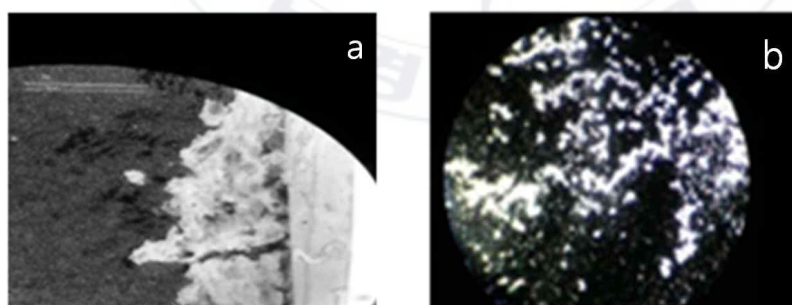


fig 11. 수용성 비이온 계면활성제의 현미경 사진

(a)Tergitol 15-S-7; (b)TMN-6

또한, 양이온 계면활성제인 DTAB(Dodecyltrimethylammonium bromide)를 세정액에 첨가하여 Si₃N₄ particle 제거 성능을 조사하였다. 그 결과 수용성 비이온 계면 활성제와 마찬가지로 계면활성제가 초임계 이산화탄소에 완벽히 용해되지 않아 실리콘 웨이퍼 표면에 잔류하는 것을 관찰할 수 있었다.

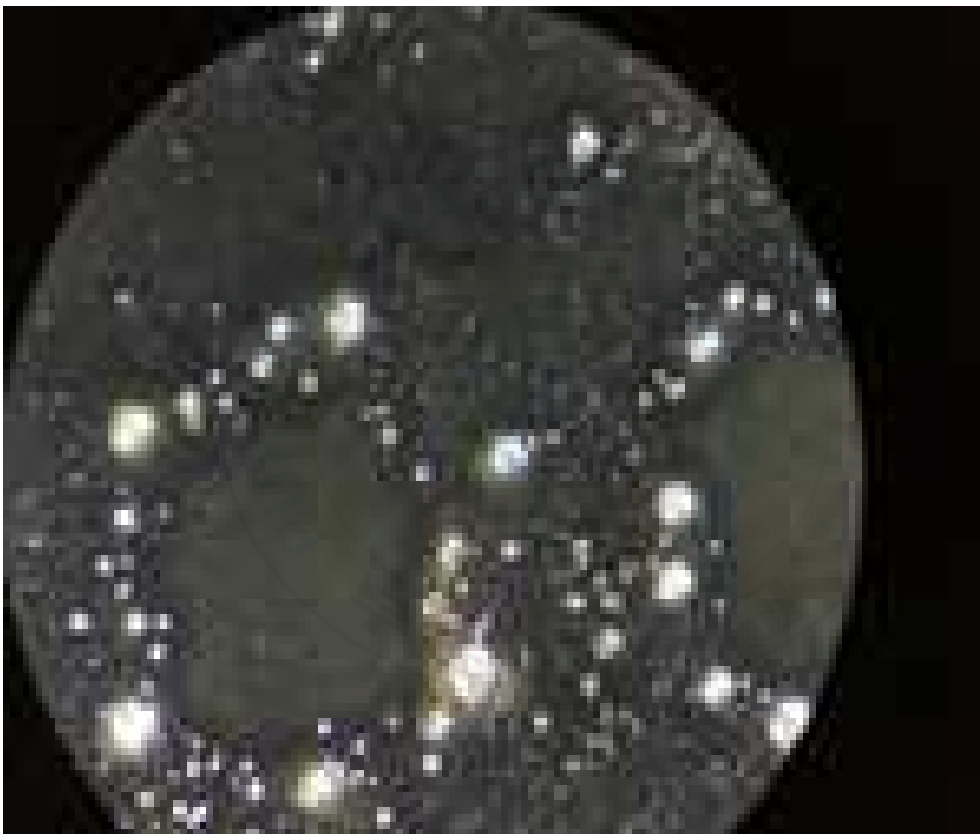


fig 12. 양이온 계면활성제 DTAB의 현미경 사진

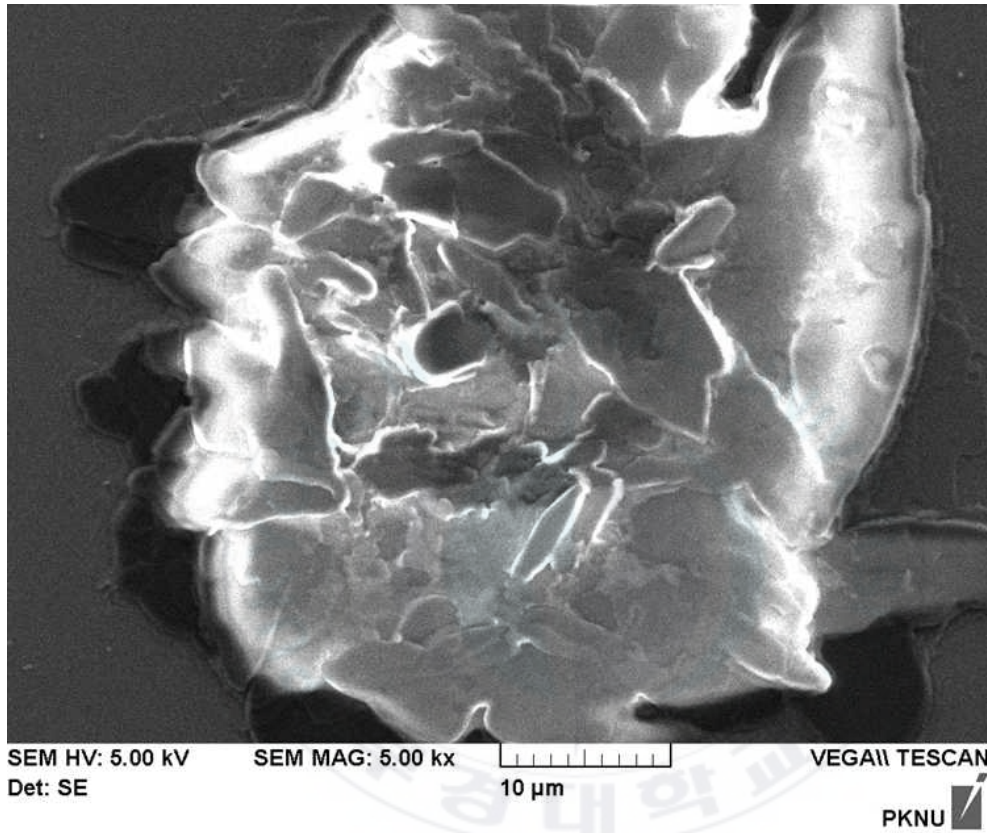


fig 13. 양이온 계면활성제 DTAB의 SEM 사진

4.4 HF농도에 따른 세정효과

4.4.1 아황산염 바인더

아황산염 바인더에 HF 수용액을 첨가하여 실리콘 웨이퍼 표면의 Si₃N₄ particle 제거 성능을 관찰하였다. HF의 농도가 높아질수록 실리콘 웨이퍼 표면에서 생성되는 잔여물이 많아지는 것을 눈으로 확인할 수 있었다. 생성된 잔여물로 인하여 Si₃N₄ particle 제거 성능을 식별할 수 없었다.

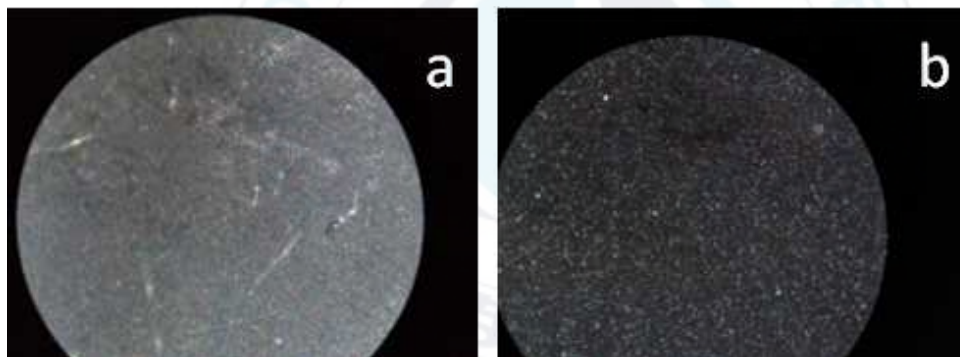


fig 14. 바인더에 첨가된 HF농도에 따른 현미경 사진 (a)5wt%;
(b)2wt%

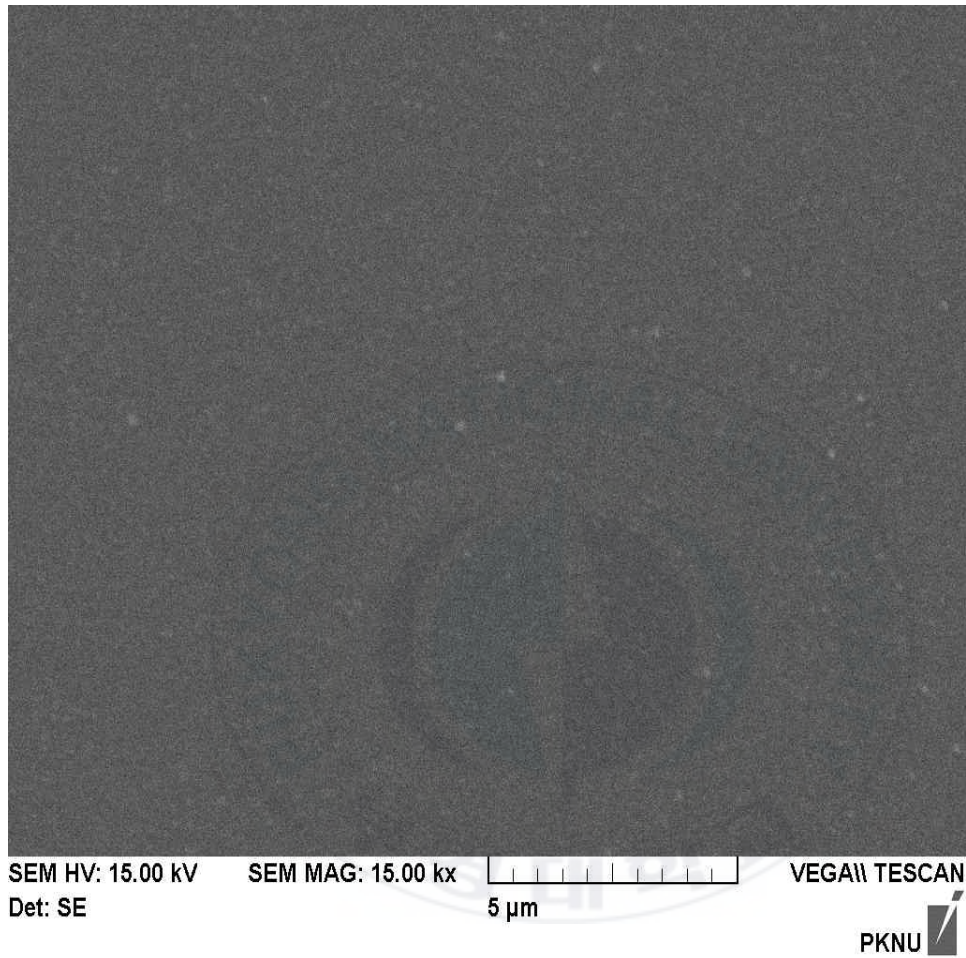


fig 15. 아황산염 바인더에 첨가된 HF수용액의 SEM 사진

4.4.2 알코올 바인더

알코올 바인더에 HF 수용액을 첨가하여 실리콘 웨이퍼 표면의 Si₃N₄ particle 제거 성능을 관찰하였다. HF 농도가 증가할수록 실리콘 웨이퍼 표면의 Si₃N₄ particle 제거 성능 향상하였으며 최대 40%까지 제거되었다.

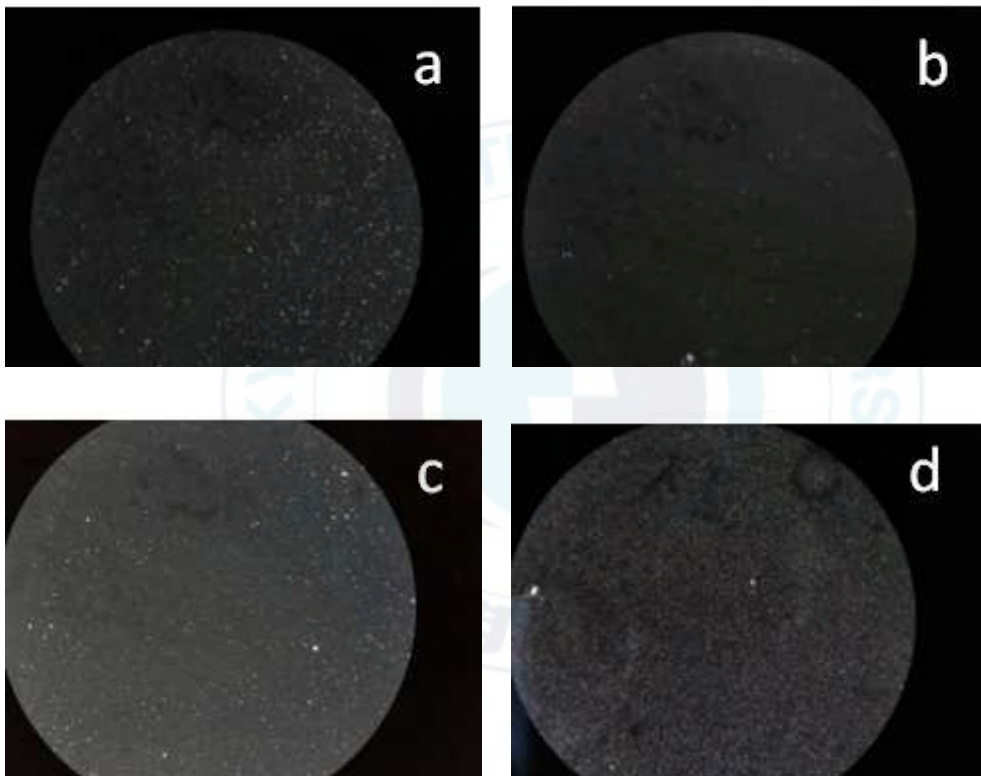


fig 16. 바인더에 첨가된 HF농도에 따른 현미경 사진 (a)5wt%;
(b)2wt%; (c)1wt%; (d) 0.5wt%

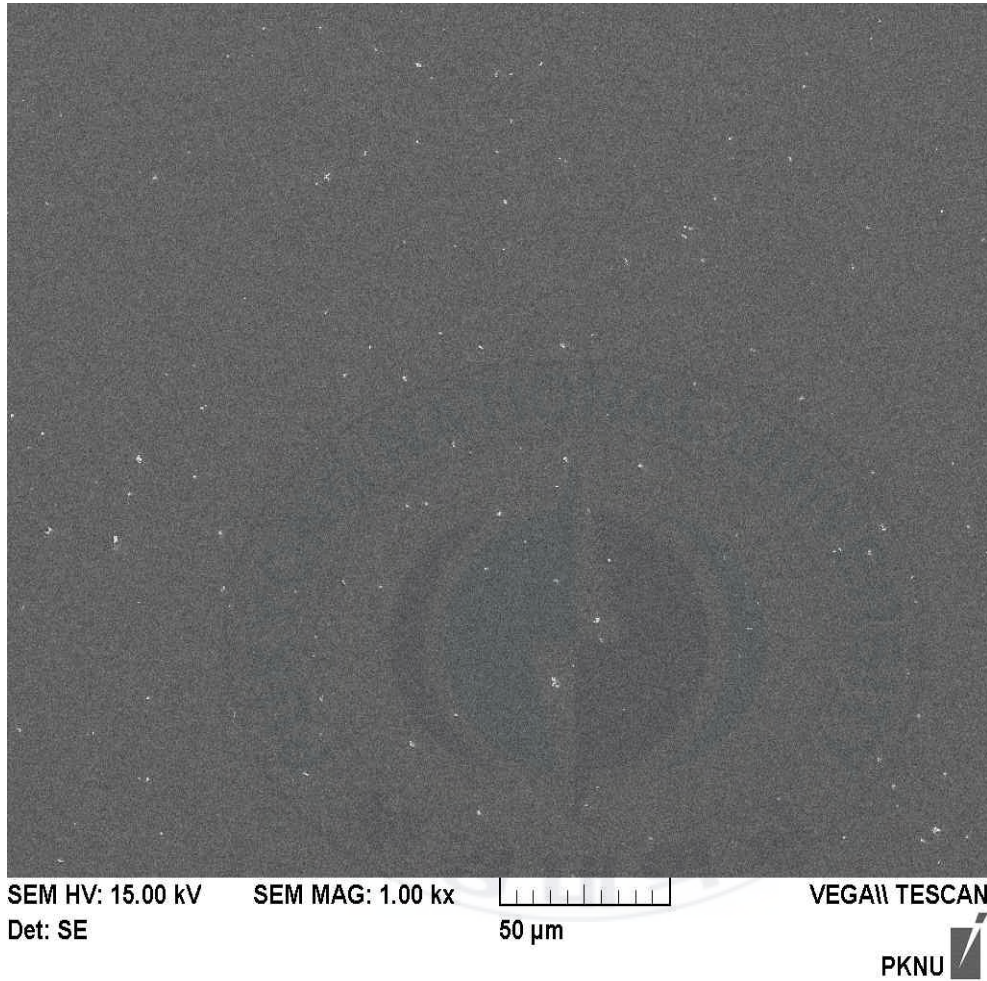


fig 17. 알코올 바인더에 첨가된 HF수용액의 SEM 사진

4.4.3 인산염 바인더

인산염 바인더에 HF 수용액을 첨가하여 실리콘 웨이퍼 표면의 Si₃N₄ particle 제거 성능을 관찰하였다. HF 농도가 증가할수록 실리콘 웨이퍼 표면의 Si₃N₄ particle 제거 성능 향상하였으며 최대 70%까지 제거되었다.

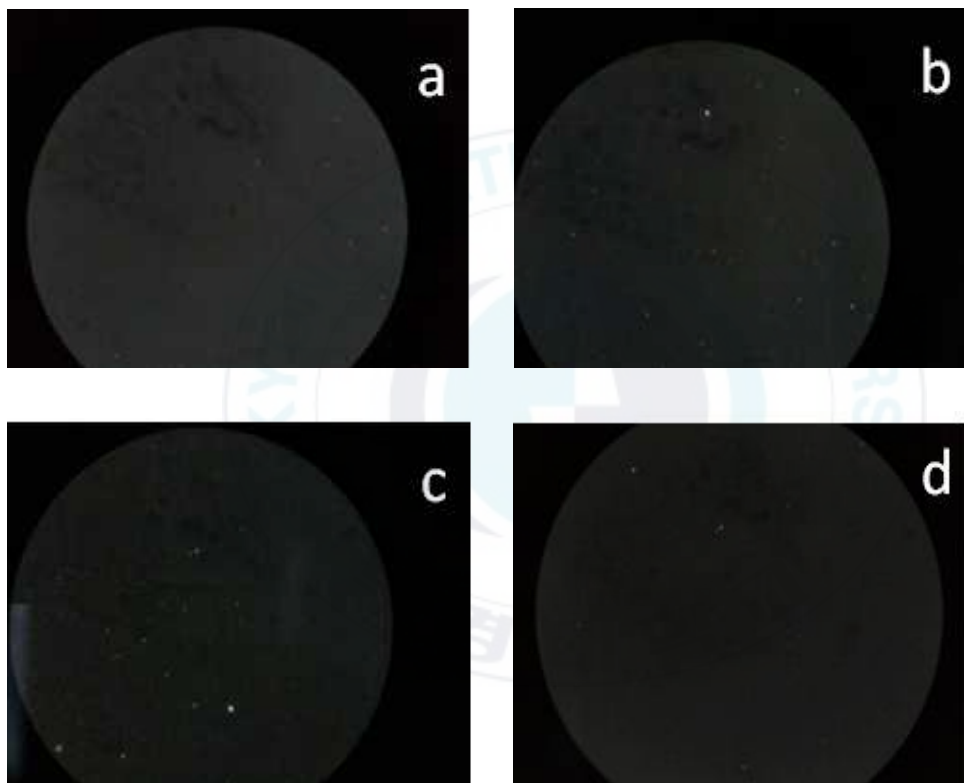


fig 18. 바인더에 첨가된 HF농도에 따른 현미경 사진 (a)5wt%;
(b)2wt%; (c)1wt%; (d) 0.5wt%

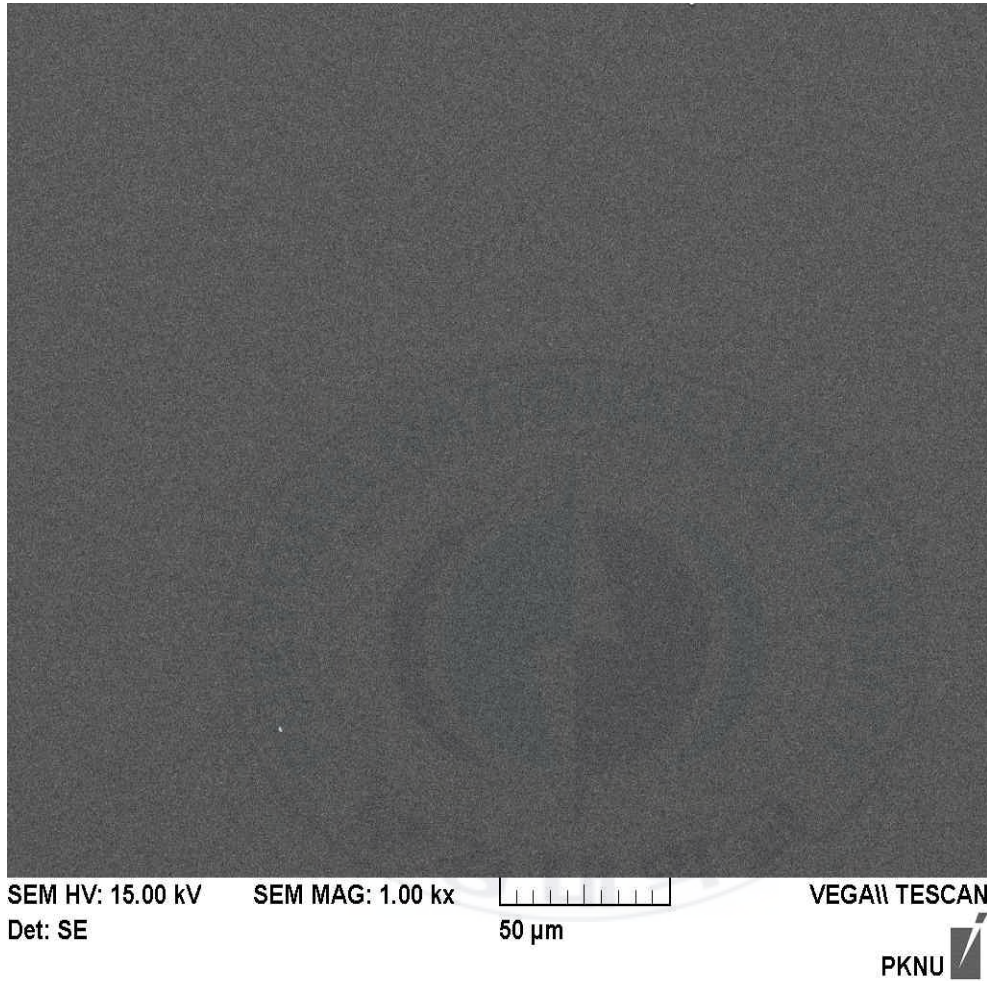


fig 19. 인산염 바인더에 0.5wt%의 HF수용액이 첨가된 실리콘 웨이퍼
표면의 SEM 사진

4.5 반응 시간에 따른 세정효과

위 실험을 통해 인산염 바인더가 실리콘 웨이퍼 표면의 Si_3N_4 particle 제거 성능이 가장 우수하다고 관찰되어 인산염 바인더에 HF 수용액을 첨가하여 시간에 따른 세정 효과를 관측하였다. 그 결과 반응시간이 증가할수록 Si_3N_4 particle 제거 성능이 향상 하였다. 반응 시간 5분에서는 70% 이상의 Si_3N_4 particle이 제거되었다. 시간이 증가할수록 실리콘 표면의 SiO_2 층이 식각되면서 표면에 존재하던 Si_3N_4 particle이 바인더에 의해 제거 된 것으로 판단된다.

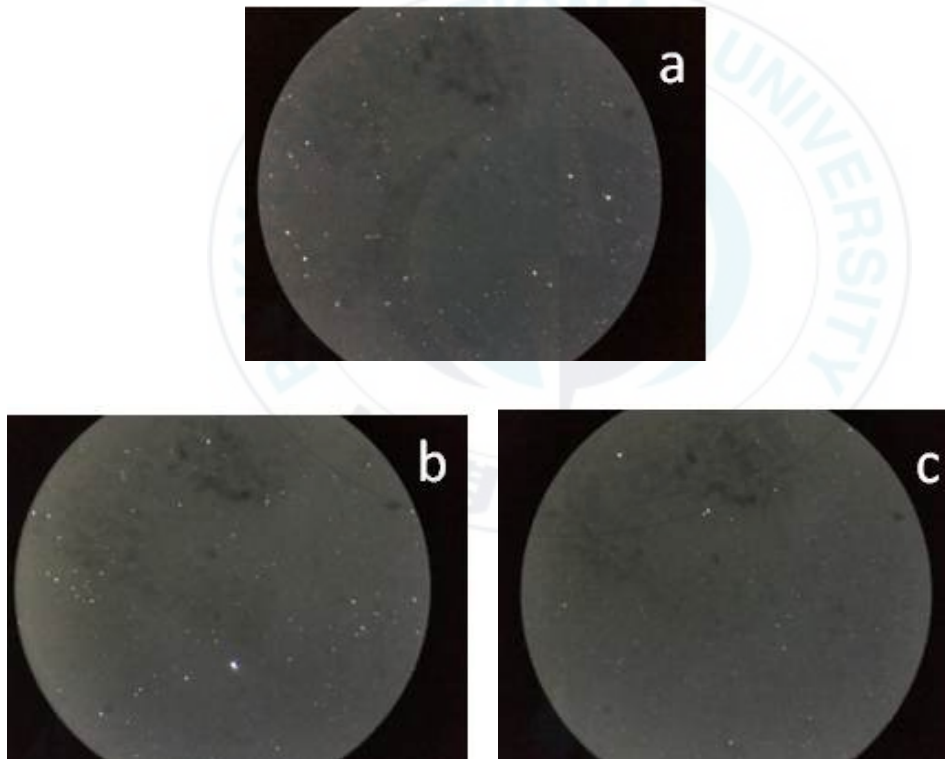


fig 10. 반응 시간에 따른 현미경 사진 (a)1분; (b)3분; (c)5분

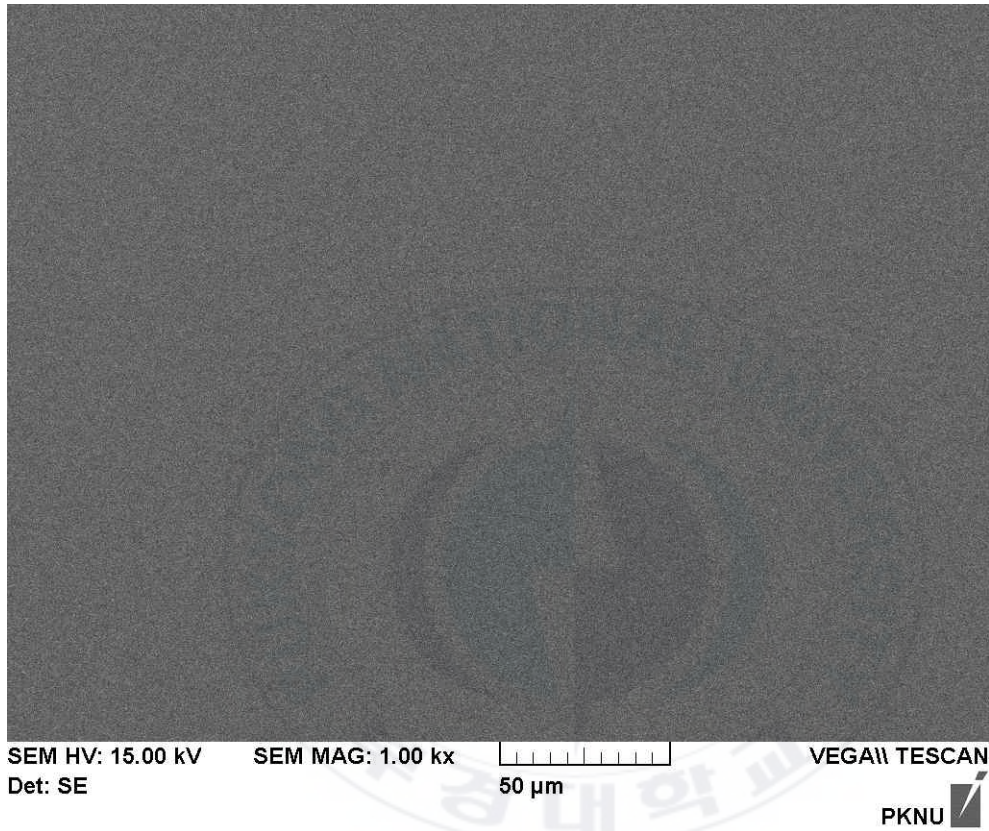


fig 21. 반응 시간 5분의 실리콘 웨이퍼 표면의 SEM 사진

4.6 유/무기 파티클 종류에 따른 세정효과

inorganic particle인 SiO_2 와 organic particle인 PS(Polystyrene)에서 인산염 작용기를 가지는 바인더와 HF 수용액이 첨가된 세정액의 파티클 제거 성능을 조사 하기 위해 인산염 바인더에 소량의 HF 수용액을 첨가하여 시간에 따른 파티클 제거 성능을 관찰하였다. 실험에 사용된 오염 웨이퍼는 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 위에 SiO_2 와 PS 파티클을 스프인 코팅하였다. SiO_2 와 PS파티클은 Si_3N_4 파티클과 동일하게 시간이 지날 수록 제거 성능이 향상 하였으며 두 파티클 모두 5분에서 70% 이상 제거된 것을 눈으로 확인할 수 있었다.



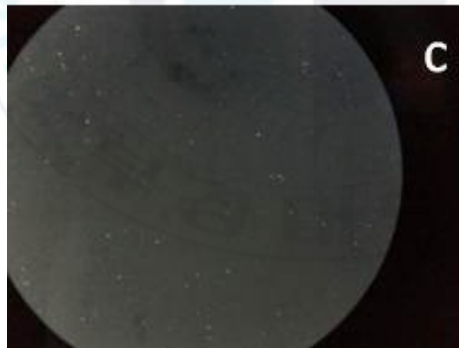
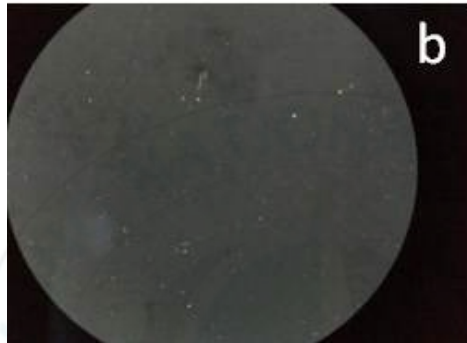
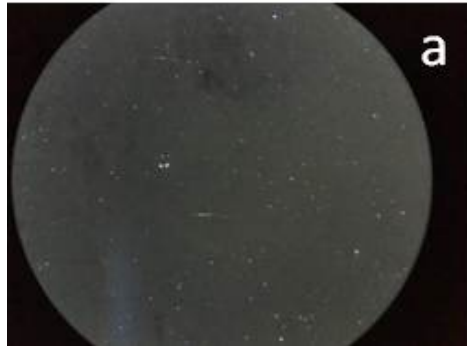


fig 22. SiO₂ particle 오염 웨이퍼의 반응 시간에 따른 현미경 사진
(a)1min; (b)3min; (c)5min

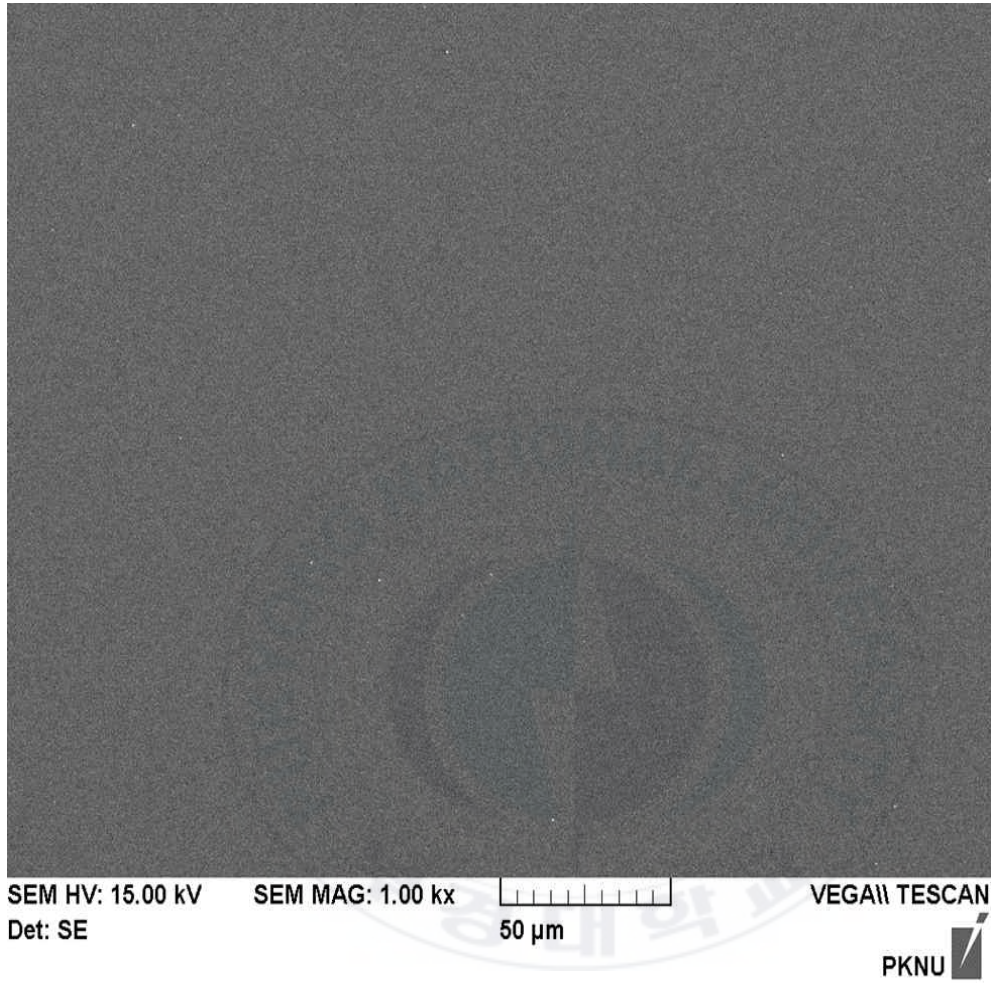


fig 23. 반응 시간 5분의 실리콘 웨이퍼 표면의 SEM 사진

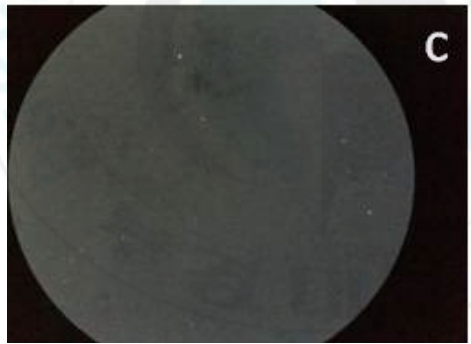
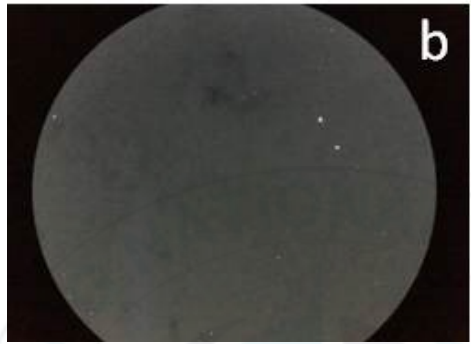
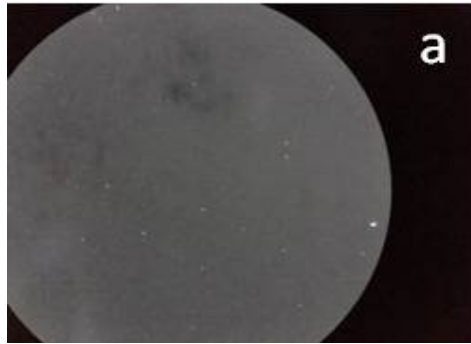


fig 24. PS partile 오염 웨이퍼의 반응 시간에 따른 현미경 사진

(a)1min; (b)3min; (c)5min

ㅎㅎ

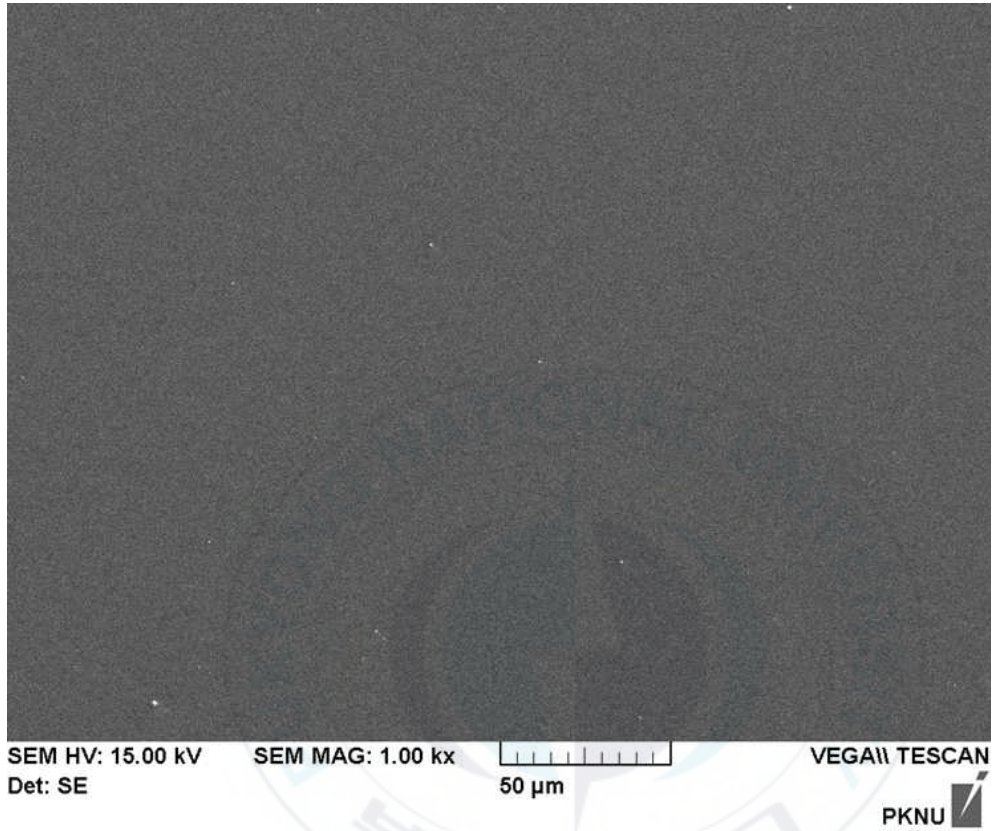


fig 25. 반응 시간 5분의 실리콘 웨이퍼 표면의 SEM 사진

제 V장 결론

세정액에 첨가되는 바인더, 계면활성제, HF 농도와 반응시간에 따른 웨이퍼 표면의 유/무기 파티클 제거 성능을 조사하였다. 계면활성제의 경우 실험에 사용했던 계면활성제가 실리콘 웨이퍼 표면에 잔류하는 것을 SEM을 통해 관찰할 수 있었고 세정액에 첨가하기 부적합하다고 판단하였다. 바인더의 경우 인산염의 바인더가 다른 바인더에 비해 실리콘 표면에 존재하는 파티클을 제거하는 데 우수하며 첨가되는 HF 수용액의 양이 증가할 수록 파티클 제거 성능이 향상 하였다. 또한, 세정액과 오염 웨이퍼의 반응하는 시간이 길어질수록 파티클 제거 성능이 향상되는 것을 눈으로 확인할 수 있었다.

인산염 바인더에 HF 수용액을 혼합하여 만든 세정액은 실리콘 웨이퍼 표면에 존재하는 Si_3N_4 이외에 SiO_2 , PS 파티클을 70% 이상 실리콘 웨이퍼 표면에서 제거할 수 있었다. 결과적으로 실리콘 표면의 유/무기 파티클의 제거 성능은 바인더 종류, HF 농도, 반응 시간과 밀접한 관련성이 있다고 생각한다.

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼 표면에 존재하는 유/무기 파티클을 통합적으로 세정 할 수 있는 세정액을 개발하였으며 추후 반도체 세정공정에 적용하여 사용될 수 있다고 생각한다. 앞으로의 연구과제는 인산염 바인더를 사용한 세정액에 다양한 에탄트를 첨가하여 유/무기 파티클의 제거

성능을 높일 수 있도록 에찬트에 대한 연구가 진행되어야 한다. 그뿐만 아니라 에찬트로 인해 식각되는 실리콘 표면을 보호해주는 passivator의 연구 또한 병행되어야 한다고 생각한다.



제 VI장 참고 문헌

- [1] Kern, w., "Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology", Science, Trchnolgy, and Applications," Noyes Publication, New Jersey (1993).
- [2] Hattori, t., "Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers", Springer, New York (1998)
- [3] Bauer, A. J., B. Froeschle, M. Beichele, and H. Ryssel, "Characterization of Oxide Etching and Wafer Cleaning Using Vapor Phase Anhydrous Hydrofluoric Acid and Ozone", Microelectronics Reliability, 39, 311 (1999)
- [4] Bob, E., D. KJelch, and K. S. Schumacher, "Supercritical Fluids for Single wafer Cleaning", Solid Stale Technology, 117, Jun (1992)
- [5] Phelps, M. R., M. O. Hogan, L. T. Snowden-Swan, J. C. Barton, k. E. Laintz, W. D. Spall, and S. B. Williams, "Waste Reduction Using Carbon Dioxide: A Solvent Substitute for Precion Cleaning Applications", Precision Cleaning 95 Proceedings, 316 (1995)
- [6] Mchardy, J., and S. P. Sawan, "Supercritical Fluid Cleaning: Fundamental, Technology and Applications" Noyes Publication, New Jersey (1998)

- [7] Wang, C. W., R. T. Chang, W. K. Lin, R. D. Lin, M. T. Liang, J. F. Yang, and J. B. Wang, "Supercritical CO₂ Fluid for Chip Resistor Cleaning", Journal of The Electrochemical society, 146(9), 3485 (1999)
- [8] A. O'Neil and J. J. Watkins, "Green chemistry in the microelectronics", Green Chem. 6, 363 (2004)
- [9] G. L. Weibel and C. K. Ober, "An overview of supercritical CO₂ applications in microelectronics processing", Microelectron. Eng.65, 145-152 (2003)
- [10] X. Zhang and B. Han, "Cleaning Using CO₂-based Solvents", Clean, 35(3), 223 (2007)
- [11] K. Saga and T. Hattori, "Wafer Cleaning Using Supercritical CO₂ in Semiconductor and Nanoelectronic Device Fabrication", Solid state Phenom, Vol.134, 97 (2008)
- [12] J. Kang and C. Musgrave, "The mechanism of HF/H₂O chemical etching of SiO₂", J. Chem. Phys. 116(1), 275 (2002)
- [13] C. A. Jones, D. Yang, E. A. Irene, S. M. Gross, M. Wagner, J. DeYoung and J. M. DeSimone, "HF Etchant Solutions in Supercritical Carbon Dioxide for "Dry" Etch Processing of Microelectronic Devices", Chem. Mater., Vol15, 2867 (2003)

감사의 글

연구실에 들어와 4년이라는 시간이 흘렀고 선후배의 많은 도움을 받아 석사 과정을 마무리 지을 수 있었습니다. 많이 부족했던 저를 연구실에 받아주시고 아낌없는 조언을 주신 임권택 교수님께 감사의 인사를 드립니다. 연구실의 리더로써 연구실을 이끌어 가고 있는 동우선배, 저와 가장 실험을 많이 한 용훈선배, 연구실 에이스 육현이, 이번에 취업한 요한이, 이제 연구실에 들어와 열심히 일하려는 원태, 연구실의 지각 대장 용성에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

그리고 아들이 선택한 길을 반대하지 않으시고 묵묵히 응원하고 지원해 주신 부모님과 누나들에게도 감사의 말을 전하고 싶습니다.