

얼음 미립자 제트에 의한 표면 세척(I) - 에어러졸의 제조와 저압 Impaction -

주동운 · 정종현 · 김선근*

중앙대학교 공과대학 화학공학과
(1995년 6월 30일 접수, 1995년 12월 5일 채택)

Surface Cleaning by Ice-Particle Jet(I) - Preparation of Aerosols and Its Low-Pressure Impaction -

Dong-Un Ju, Jong-Hwun Chung and Sun-Geon Kim*

Department of Chemical Engineering, Chung Ang University
(Received 30 June 1995; accepted 5 December 1995)

요 약

얼음 미세 입자들에 의한 저압 impaction을 실험적으로 연구하였다. 먼저 미세한 물방울들로 이루어진 에어러졸을 2 유체 분무, 초음파 분무, 그리고 수증기의 응축에 의해 제조하였다. 이 때 물방울들의 평균 크기와 전체 수 농도는 제법이나 각 제법에서의 공정변수들에 의해 넓은 범위에서 조절이 가능하였다. 에어러졸은 다음 액체질소 bath와의 열전달에 의해 냉각되어 물방울은 응고되었다. 마지막으로 고속의 얼음 미립자 제트가 노즐을 통한 저압 chamber로의 팽창에 의해 만들어지고 기판이 이의 충격을 받게 된다. Impaction의 강도는 얼음 미립자의 크기와 수 농도는 물론 chamber의 압력, impaction 각도, 그리고 노즐-기판간의 거리에 의해 변화하였다.

Abstract—Low-pressure impaction of fine ice particles has been experimentally investigated. First, aerosols consisting of fine water droplets were prepared by two-fluid and ultrasonic nebulizations, and water-vapor condensation. The average size and total number concentration of the droplets were controlled in wide range by the preparation methods and the process variables set for each preparation. The aerosols were next cooled by heat transfer in liquid nitrogen bath and the droplets were solidified. Finally, high-velocity jet of the ice particles was produced by expansion through a nozzle into low-pressure chamber where a substrate is impacted by them. The strength of impaction on the substrate varies with the chamber pressure, impaction angle, and nozzle-to-substrate distance as well as the size and number concentration of the ice particles.

Key words: Low-pressure Impaction, Ice Particles, Aerosol, Surface Cleaning

1. 서 론

반도체 산업에서 회로의 집적도가 높아짐에 따라 퇴적이 허용되는 막이나 오염 입자의 크기도 크게 줄어들고 있다. 이를 해결하기 위해서는 주지하는 바와 같이 웨이퍼 표면의 막과 입자 퇴적을 최대한 억제하는 한편, 끝내 퇴적된 막과 입자들에 대해서는 세척 공정에서 제거하여야 한다. 고도의 청정도가 유지되는 상황 아래서 퇴적 물질의 세척 방법에는 플라즈마, UV, 초음파, 고속의 기체 흐름, HF기체나 그 수용액, 초음파, 불화 탄화수소를 이용한 세척 등 다양한 방법이 있다[1,2]. 대체로 물리적이거나 전식의 방법에 있어서는 오염원에 관계없이 단일한 방법을 쓰는 장점이 있으나 세척 장치가 복잡해지고 웨이퍼의 필요한 부분이 손상을 입을 우려가 있다. 이에 비해 화학적이거나 습식의 방법에서는 장치가 간단하고 오염원에 따른 선택성(selectivity)이 우수하나 그만큼 단일한(unique) 공정의 개발이 어렵다는 점에서 서로 장단점을 갖고 있다. 특히 화학적 방법에 관한 한 불소 계열이나 독성 물질의 사용 규제가 훨씬 강화되

는 추세여서 새로운 세척법의 개발이 필요한 시점에 와 있다.

본 연구는 입자나 오염물이 퇴적된 웨이퍼의 표면을 얼음 미립자들로 이루어진 고속 기류에 실어 관성 충돌에 의해 세척하여, 오염 대상에 특화되거나 한정되지 않은 범용성의 세척 공정을 개발하려 한다. 이 방법이 진전되면 세척 기능을 높이기 위해 순수한 얼음의 미립자 뿐 아니라 dry ice, 아르곤 등의 승화성 고체 미립자, 또는 세척 기능을 높여 주는 용질을 포함한 용액 상태의 얼음 미립자를 이용하는 방법까지 쉽게 확대될 수 있을 것이다. 따라서 이 방법의 개발은 전식과 습식, 물리적 방법과 화학적 방법의 장점을 두루 취할 수 있을 것으로 기대된다. 이미 미국과 일본의 연구자들은 CO₂[3,4]나 아르곤[5], 그리고 얼음 알갱이를 이용한 세척 방법[6,7]을 제시하고 있다. 이들 연구는 공통적으로 Joule-Thomson 팽창이나 액체 질소를 이용한 냉각에 의해 고화된 입자를 만들고 있다. 특히 얼음 입자를 이용하는 경우 액체 질소와의 직접 혼합에 의존하므로 얻어지는 얼음 입자의 크기가 100 μm를 넘어서서 그 impaction을 조절하지 않으면 너무 넓은 면적에 필요 이상의 손상을 입히는 경우도

배제할 수 없을 것으로 본다. 또한 입자 수송을 위한 hopper나 screw conveyer의 사용 등 장치가 커지고 2차 오염의 소지가 한층 증가되고 있음을 알 수 있다. 또 일반적으로 이들의 연구 상황은 특허를 중심으로 하기 때문에 저변의 학문적인 배경이 제시되지 않으며 수량화된 세척 기능의 제시가 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다. 특히 사용하는 고체 입자 에어리졸을 이용할 때의 가장 중요한 사항인 고체 입자의 크기와 그 농도의 조절과 그들이 미치는 impaction에의 영향 및 impaction시 상황 조절에 의한 세척 효과 등에 대해서는 거의 연구가 없는 실정이다. 본 연구에서는 특히 선진국의 연구자들의 연구 방향과는 달리 장치를 극소화하여 휴대 가능하고 소음과 진동이 없으며, 다양한 크기와 수농도의 얼음 미립자 에어리졸을 만들어 오염 입자의 여건에 따라 그에 상응하는 효과적 세척 공정을 완성하려 한다. 1차년도에서는 우선 얼음 입자가 될 액적의 발생 방법에 따른 액적기나 수농도의 제어 방법에 관하여 고찰하고, 이어 세척 장치를 고안, 제작하여 이를 이용 얼음 입자의 기판에 대한 impaction 능력의 조절에 관한 실험을 행하여 그 결과를 본 보고서에 정리하였다.

2. 실험

본 연구의 실험은 크게 두 부분으로 나누어진다. 즉 얼음 입자가 될 물방울의 에어리졸을 만들어 액적의 평균 크기와 그 분포 및 수농도를 제어하는 실험과, 이를 응고 고화시킨 다음 높은 운동에너지 부여하여 기판에의 impaction 강도를 제어하는 실험 등 두 부분이다.

2-1. 2 유체 분무(Two-fluid spray)

먼저 얼음 입자를 만들기 위한 물방울의 에어리졸을 만들어야 한다. 물방울 에어리졸은 물을 분무시키거나, 수증기를 inert 기체 속에서 응축시켜 얻을 수 있다. 분무에 대해서도 여러 방법이 있으나 본 연구에서는 2 유체 분무와 초음파 분무를 이용하여 에어리졸을 만들었다.

2 유체 분무를 위한 장치가 Fig. 1에 나와 있다. 즉 운반 기체는 그 일부가 액이 담겨 있는 병으로 들어가 액의 압력을 높이는데 이용되고, 대부분이 분무 노즐의 기체 분출구로 들어가 액을 분무시키는데 사용된다. 즉 그림에서 노즐의 바깥 원환 부분을 기체가 고속으로 지나게 되고 이로 인해 생긴 저압의 영역으로 액체가 흡입된다. 이 액체는 기류와 함께 노즐 바깥으로 나가는 동안 기체의 흐름에 관로의 팽창에서 오는 강한 와류가 형성되고 이에 의해 액체의 흐름은 잘게 부서지고 액적이 얻어진다. 노즐 부분의 바깥 관은 유리관과 PVC관을 썼으며 내경이 1.5-2mm가 되도록 하였고, 노즐은 유리관으로 내경 0.5mm 내외로 하였다. 이는 예비 실험을 통하여 가장 미세한 액적을 거의 균일한 크기로 만드는 것으로 선택한 것이다.

액적의 제조 실험에서 본 연구와 관련하여 중요한 사항은 평균 액적의 크기, 액적 크기의 분포, 그리고 액적의 수농도라 할 수 있다. 2 유체 분무의 경우, 분무 노즐의 dimension이 결정이 되어 있는 상황에서는 분무 노즐에 들어가는 운반 기체의 유량이 유일한 변수가 된다. 본 연구에서는 이 유량을 변화시켜 얻어지는 분무 노즐 전후의 압력 강하, 액적 분무 속도, 액적의 평균 크기를 측정하였다. 액적의 크기는 슬라이드 유리에 실리콘 오일을 얇게 바른 다음 분무 노즐에 수직으로 가까이 대고 짧은 시간 impaction시킨 것을 광학 현미경으로 관찰하였다. 이 때 너무 많은 양이 유리에 닿으면 퇴적된 상태에서 주변 액적과 응집하여 본래의 크기를 알 수 없으므로 주의를 요한다.

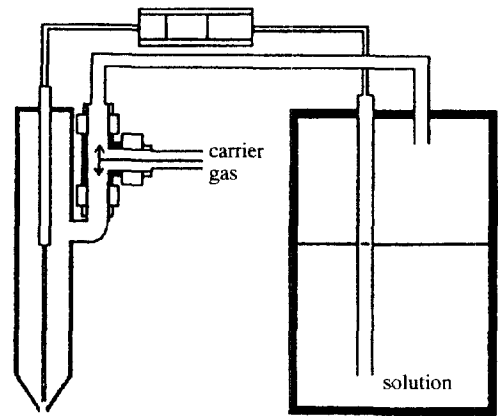


Fig. 1. Two-fluid spray nozzle.

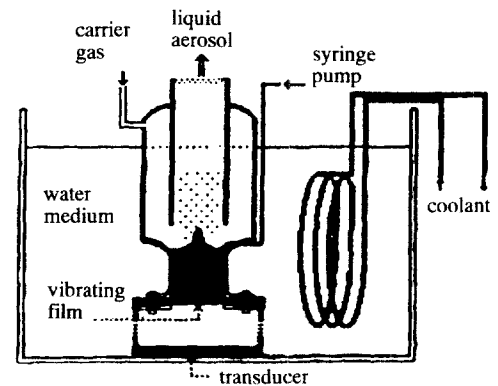


Fig. 2. Ultrasonic nebulizer.

2-2. 초음파 분무

본 연구에 사용된 초음파 분무기는 Fig. 2와 같이 만들었다. 분무되는 액방울의 순도를 유지하기 위하여 직접 진동자와 닿는 진동매로서의 물과 직접 분무되는 물을 별도의 분무 용기를 사용하였다. 분무 용기의 아래쪽 진동 막은 진동이나 분무액의 무게를 견딜 수 있을 정도의 강도를 가져야 하는데 17μm 두께의 알루미늄 포일이 본 목적에 적합하였다. 또한 초음파 진동 에너지의 흡수로 인한 진동매 및 분무액의 온도 상승을 방지하기 위하여 냉매를 순환시켜 분무액의 온도를 일정하게 유지시켰다. 사용한 초음파 진동자는 가정용 가습기(LG Model)를 사용하였다.

한편으로 초음파 분무의 경우 경험적으로 액적의 크기[8]는

$$\overline{d_{drop}} = 0.34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

로 주어진다. 여기서 $\overline{d_{drop}}$ 은 중위수입경(number median droplet diameter, cm)이고 γ 와 ρ 는 액의 표면 장력(dyne/cm)과 밀도(g/cm³)이며 f 는 진동자의 주파수(Hz)이다. 물의 경우 이 식에 대입하여 계산된 평균 액적의 크기는 3μm이다. 그러나 이 정도 크기의 물방울은 앞서 설명한 광학 현미경으로는 관찰되기 어렵고 증발하기 쉬워 측정하기가 어렵다. 따라서 본 연구에서는 측정이 가능한 방법을 선택하여 위 식의 검증은 해보는 수밖에 없었다. 이를 위해 직접 물방울의 크기를 측정하는 대신 본 연구실에서 행한 바 있는 에어리졸 상에서 제조된 고분자 입자[9]를 이용하여 간접적으로 추정하였다. 즉 이 방법은 monomer액을 분무시키고 이에 개시제 증기를 극소량 가하여 고분자 입자를 합성하는 것으로, 만들어진 고분자 입자의 크기

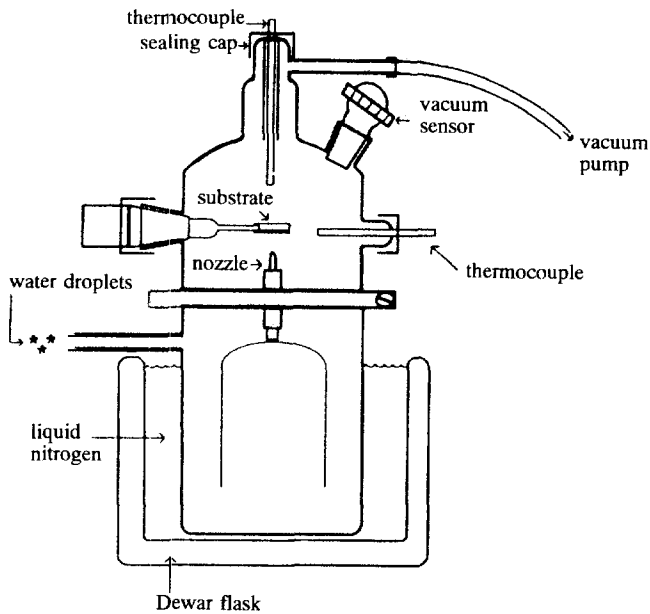


Fig. 3. Chamber for ice particle formation and cleaning.

는 원 액적의 크기를 일정 실험 조건하[9]에서 그대로 가지고 있어 분무 액적의 크기를 연구하는데 이용할 수 있다. 본 연구에서는 monomer로 styrene, 개시제로 trifluorosulfonic acid 증기를 이용하여 polystyrene 입자를 제조하였다. 입자의 측정은 light scattering 원리에 의한 laser particle size analyzer(Otsuka Electronics, LPA-3000)를 사용하였다.

한편으로 수농도의 측정은 물방울 에어러졸을 직접 이용하였으며 이를 위해 aerosol particle size analyzer를 썼다.

2.3. 증기 응축

본 연구에서 증기의 응축은 증기의 발생과 그 응축의 두 부분으로 나누어 고안되었다. 먼저 증기의 발생은 액이 들어 있는 병을 직접 가열하여 증발시키는 방법과 앞서의 분무에 의한 에어러졸 액적을 가열 증발시키는 방법이 있다. 전자를 이용하면 물의 경우 증기 발생량이 작아 응축 관에서 증기의 높은 과포화 상태를 얻기 어렵고, 또 얻는다 하더라도 그 수농도가 너무 낮아 본 연구에서는 제외시켰다. 따라서 Fig. 3에서 보는 바와 같이 분무에 의해 만들어진 액적을 일단은 너무 큰 액적을 제거하기 위하여 45° 정도로 경사진 관을 통과시켜 이를 증발관에서 증발시키고 이를 다시 차가운 sheath gas를 응축관의 외관에 도입하여 증기를 가진 운반 기체와 혼합 냉각에 의해 응축되도록 만들었다. 이는 단순한 외부 냉각의 경우 응축관의 내벽에 물의 응축이 심하게 일어나고 얻어지는 액적도 그 크기와 수농도에 있어 재현성을 얻기 어려웠기 때문이다. 여기서 얻은 액적은 앞서의 광학현미경 관찰의 하한보다 작을 뿐 아니라, aerosol particle size analyzer(Thermo-System Inc, Model 3030)를 이용하기엔 증발 때문에 그 크기 측정이 어려웠다. 다만 후술할 HF-물의 공비 혼합물을 이용한 유리 기판에의 흡집이나 aerosol particle size analyzer에서 나오는 증발 후의 크기에 대한 데이터를 기반으로 액적 증발식의 역산에 의해 어느 정도 예측이 가능하였다. 한편 그 수농도만은 aerosol particle size analyzer로 측정하였으며 증발 관에서의 온도, sheath gas의 유량을 바꾸어 가며 그 수농도의 변화를 살펴보았다.

2.4. 얼음 입자의 제조와 세척 과정

오염 웨이퍼를 세척할 수 있는 장치는 Fig. 4에 나와 있다. 장치는

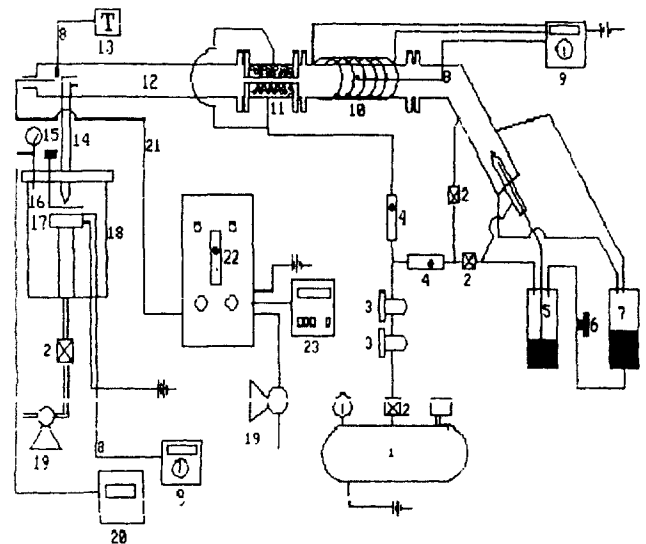


Fig. 4. Apparatus for droplet formation by evaporation-condensation and droplet-phase impaction.

- | | |
|---------------------------|------------------------------------|
| 1. Air compressor | 13. Temperature indicator |
| 2. Needle valve | 14. Nozzle |
| 3. Air filter | 15. Pressure sensor |
| 4. Flowmeter | 16. Shutter |
| 5. Sprayer | 17. Substrate heater |
| 6. Cock valve | 18. Impaction chamber |
| 7. Recycle reservoir | 19. Vacuum pump |
| 8. Thermocouple | 20. Pressure indicator |
| 9. Temperature controller | 21. Sampling probe |
| 10. Evaporator | 22. Aerosol particle size analyzer |
| 11. Air distributor | 23. Controller for analyzer |
| 12. Condenser | |

대부분 pyrex로 만들어졌다. 앞서의 방법으로 만들어진 에어러졸은 dewar병에 담긴 액체 질소에 의한 간접 열 교환에 의해 얼음 입자의 에어러졸이 된다. 이 때 물방울을 가진 에어러졸이 하반부의 좌측 관으로 들어오게 하여 중 모양의 guide 외측 원환 부분을 지나 내측을 통과하는 동안 액체 질소에 의해 냉각되어 응고, 고화된다. 그림의 상반부를 보면 이들은 좁은 노즐을 통과하여 진공이 유지되는 세척 chamber로 들어오게 되고, 이 때 에어러졸은 팽창하여 고속의 기류가 되어 기판에 부딪힌다. 압력은 vacuum gauge에 나타나는 압력을 보고 valve(그림에 나와 있지 않음)를 통해 수동으로 조작하였다. 기판은 회전이 가능한 motion feedthrough의 끝에 붙어 있으며 노즐에서 분사되는 기류와의 각도를 조절할 수 있도록 하였다. 노즐의 끝은 0.3, 0.5, 0.7 mm의 내경(주된 실험은 0.5 μm로 행함)을 가지며, 기판과의 거리를 0 mm에서 33 mm까지로 조절할 수 있도록 여러 길이를 다수 제작하였다.

본 연구에서는 먼저 기류만을 노즐에 통과시켜 압력 차에 따르는 유량의 변화를 살핀 다음 임계 압력보다 낮은 값에서 이후의 대부분의 실험을 행하였다.

우선 액적이나 얼음 입자를 포함하지 않은 단순 기류, 액적을 포함한 에어러졸, 얼음 미립자 에어러졸의 기판에의 영향에 미치는 차이를 조사하였다. 슬라이드 유리 위에 같은 조건으로 석회 입자(평균 크기 3.5 μm)를 뿌리고, 이를 chamber의 기판 자리에 놓은 다음, 각각의 흐름을 이용하여 퇴적 석회 입자의 제거 양상을 관찰하였다. 석회 입자를 부착한 유리는 물에 적신 유리 위에 같은 양의 석회를 뿌린 다음 80°C에서 20분 건조하여 만들었다.

다음으로 액적의 크기, 수농도, chamber 압력, 노즐-기판거리, im-

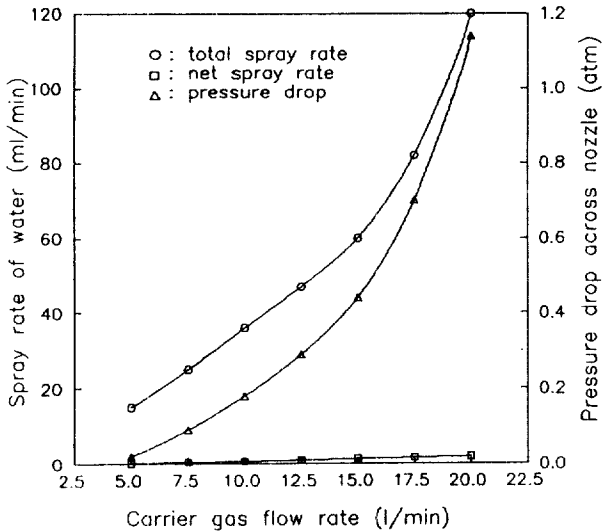


Fig. 5. Total and net spray rate and pressure drop across nozzle vs. carrier gas flow rate in two-fluid spray.

paction 각도에 따라 얻어지는 impaction 자취의 변화로부터 impaction 상황을 예측하였다. 이를 위해 두께 17 μm 의 알루미늄 포일을 기판으로 하여 금속 현미경, SEM 등(JSM-35CF, JEOL Co.)을 이용하여 표면의 손상 여부를 살피었고 SEM 상에서 line scan을 하여 impaction에 의한 표면의 요철을 살피었다. 또 슬라이드 유리 위에 시판되는 래커(lacquer) 에어러졸을 6 μm 두께로 바른 다음 건조한 후 여러 조건하에서 impaction한 후 Surfscan(Tokyo Seimitsu Co.)으로 표면을 scan하여 그 결과를 살피었다.

3. 에어러졸의 제조

얼음 미립자를 만들기 위해서는 먼저 물로 액적을 만들어 이를 기류에 싣는 에어러졸 화가 이루어져야 한다. 이와 같은 액적의 흐름을 만드는 데는 발생한 액적의 크기와 수 농도(number concentration)가 이후의 용도에서 가장 중요한 요소가 된다.

액적이나 입자를 만드는 방법을 분류할 때 큰 것을 부수어 만드는 breakdown법과 분자나 원자의 크기에서 성장시키는 buildup법이 있는데 2 유체 분무와 초음파 분무가 전자의 방법에 속하고 증발-응축법이 후자의 방법에 속한다. 일반적으로 breakdown법에 의하면 micron보다 큰, 보통 3 μm 보다 큰 액적이 얻어지고 buildup법을 쓰면 submicron의 입자가 얻어진다.

3-1. 2 유체 분무

Fig. 5에는 물의 분무 속도(ml/min)와 노즐 통과 전후의 압력 차를 운반 기체의 유량(Q, ml/min)에 따라 plot한 것이다. 이 때의 에어러졸은 액적들간의 응집 벽면과의 충돌에 의한 비산 등으로 아직 액적의 크기가 고르지 못하고 분무량이 너무 크므로 만들어진 에어러졸을 45° 정도 기울 관을 통과시켜 벽면과의 충돌에 의한 2차 분무를 시도하여 보았다. 그림에 total spray는 노즐에서 바로 분무된 물의 분무 속도를 뜻하고 net spray란 2차 분무 속도를 말한다. 그림에서 보면 2차 분무의 경우 원래 분무량의 약 1/60 전임을 알 수 있다. 한편 aerosol particle size analyzer로 측정된 전체 수농도에서 보면 원 분무의 경우이고 2차 분무의 경우이어서 100:60-70 정도가 되는 것으로 보아 꺾인 관을 지날 때에 상당한 파쇄 효과가 있음을 보여주고 있다. 또한 압력 강하는 그림에서 보아 분무 속도에 거의 비례함을 나타내고 있다. Fig. 6은 운반 기체의 유량에 따라 얻어지는 원 분

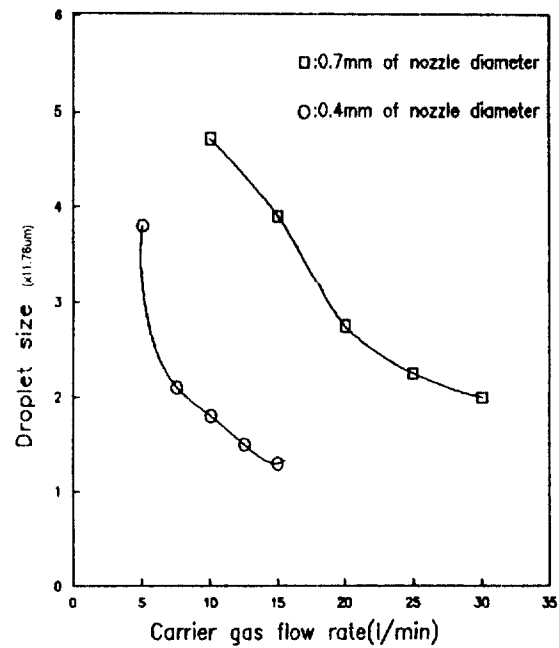


Fig. 6. Droplet size of total spray vs. carrier gas flow rate in two-fluid spray.

무(total spray) 시 액적의 크기를 노즐의 직경을 달리하여 얻은 그림이다. 액적의 크기는 운반 기체 유량의 증가에 따라 50-60 μm 에서 20 μm 정도로 감소하는데 이는 압력 강하가 더 심해지면서 액의 jet에 turbulence가 촉진되어 액적의 크기가 작아지는 일반적인 분무의 원리를 잘 반영하고 있다. 그림에서 분무 노즐의 직경이 작아지면 액적의 크기가 약간 감소하였다. 2차 분무에서 얻은 액적의 크기는 현미경에 잡히지 않았으며 이로 미루어 보아 현미경의 해상도인 10 μm 이하일 것으로 추정되는데 분무량과 수농도에서 계산된 액적의 크기는 7-8 μm 로 이 사실을 뒷받침하였다.

3-2. 초음파 분무

초음파 분무는 전기적 진동을 기계적 진동으로 바꾸어 주는 압전 진동자(piezoelectric transducer)에 의해 이에 접한 액에 초음파의 진동 에너지를 발생시키고 이에 의해 액적으로 잘게 부수어 진다.

전술한 바와 같이 본 실험에서는 styrene의 분무와 적정 조건 하 [9]의 중합으로 원 액적의 크기와 분포를 추정하였는데 laser particle size analyzer를 사용한 결과 평균 입경이 3.9 μm 로 나타났으며 그 입경의 분포를 Fig. 7에 그렸다. 이를 뒷받침하기 위하여 식 (1)에 의해 예상 액적 크기를 구해 보았다. 즉 본 실험의 초음파 발생 진동자 장치를 가정용 가습기의 구조를 변화시켜 만들었으므로 그 주파수는 1.6 MHz이 되고 이를 대입하여 발생 액적의 크기를 구해 보면 4.0 μm 가 된다. 이로써 최종 입자의 크기에서 분무 액적의 크기를 추정할 수 있다는 가정과 함께 식 (1)의 적용성을 다시 한번 확인할 수 있었다. 입도 분포에서 약하나마 bimodal이 생기는 것을 확인할 수 있는데 이 같은 현상은 분무에서 공통된 현상으로 일부 증발된 것이 핵형성에 의해 다시 입자화한 것으로 추정된다. 이와 같은 사실을 바탕으로 식 (1)을 이용하여 실제 사용한 물의 경우로 계산하면 평균 크기 3 μm 가 되어 2 유체 분무보다는 약 1/10 이하로 작아지고 있음을 알 수 있다.

후술할 impactor의 조건(impactor 압력: 400 mmHgt 이하)하에서 분무기 내 액의 양을 변수로 분무된 전체 액적의 수농도를 aerosol particle size analyzer로 측정된 결과를 Fig. 8에 그렸다. 분무기 내에

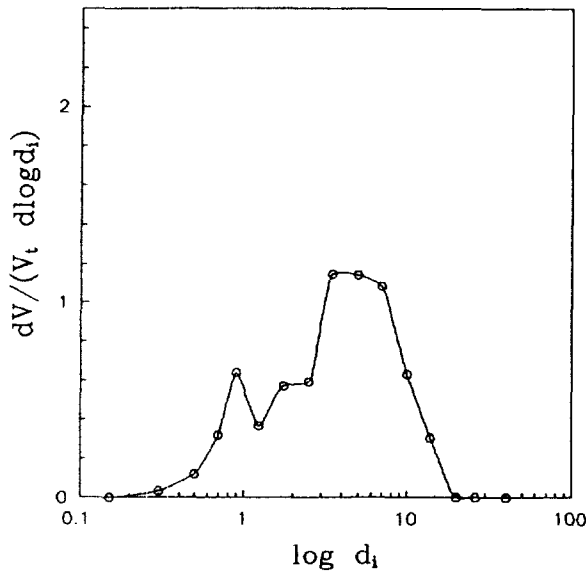


Fig. 7. Size distribution of polystyrene produced in ultrasonic nebulizer system. Carrier gas flow rates for styrene and TFSA, respectively: 500 and 20 ml/min. Temperature=room temperature.

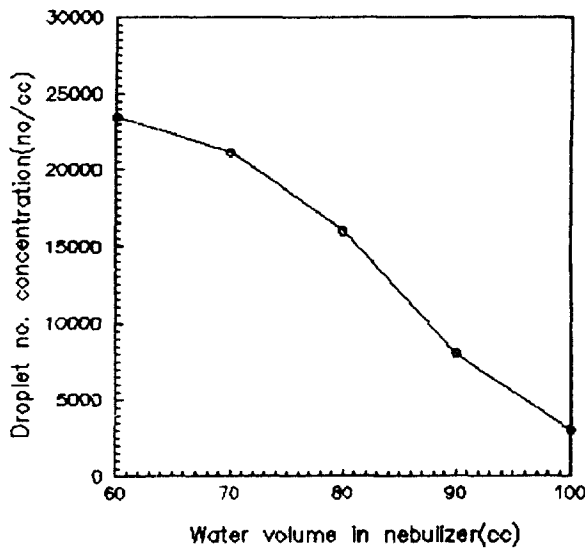


Fig. 8. Effect of water volume in the nebulizer on droplet number concentration. Carrier gas flow rate: 1000 ml/min.

액량이 60 ml에서 100 ml로 많아지면서 분무가 어려워져 수농도는 1/5정도 감소하는 것으로 보아, 비록 주어진 진동자와 그 주파수로 발생하는 액적의 크기는 고정될 수밖에 없으나 분무액의 양으로 발생하는 액적의 수농도는 충분히 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 이 값은 2 유체 분무의 경우에 비해 약 1/100 정도 줄어든 값이다. Fig. 9에는 초음파 분무된 액적의 수농도가 시간에 대해 상당한 안정성을 보여주는 그림으로 이후의 cleaning 실험을 주로 초음파 분무에서 얻어진 에어로졸을 이용하였다.

3.3. 증기 응축법

액을 증발시키고 이를 냉각하면 미세한 액적으로 응축된다. 이 과정은 구름이나 안개 등의 발생 과정과 일치하는데 실제 이 과정은 수증기에서 액적의 핵이 되는 nucleation 과정과 핵의 성장 과정인

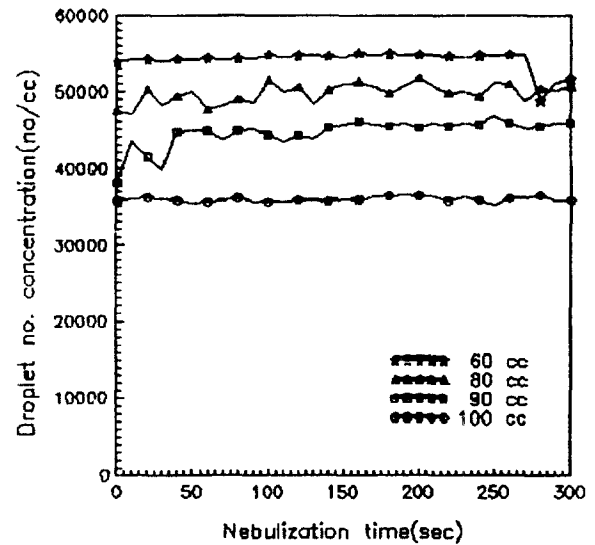


Fig. 9. Time stability of droplet number concentration with water volume in the nebulizer as parameter. Carrier gas flow rate: 1000 ml/min.

응축과 응집 등 여러 과정의 복합 과정이라 볼 수 있다. 먼저 Fig. 3에서 보는 바와 같이 일단 초음파에 의해 큰 액적(coarse droplets)을 분무시키고 이를 45°로 경사진 관을 통과시켜 분무 농도를 낮춘 다음 이를 증발관에서 증발-응축시켜 얻었다. 이 응축된 액적은 aerosol particle size analyzer로 측정을 시도하였으나 측정 때 부가되는 회석 공기에서의 증발에 의해 액적의 크기를 정확히 재기는 힘들었다. 다만 후에 기술할 저압 impactor에 충돌되는 것으로 봐서 액적의 크기가 0.1 μm 정도이거나 이보다 약간 큰 것으로 추산된다. 또한 이 액적의 크기는 37 wt% HF-물의 공비 혼합물을 같은 방법으로 분무-증발-응축을 행하여 저압 impactor에 도입하고 이를 유리판에 퇴적시켜 손상된 면적으로 확인된 바 있다[10]. 한편으로 aerosol particle size analyzer에서의 회석을 고려하여 최종으로 구해진 액적 크기로부터 증발을 고려한 역산[11]을 해보면 분석기기 내의 체류 시간인 9초를 고려하여 0.3 μm의 값을 얻을 수 있었다(Fig. 10).

한편 응축에 의해서 얻어지는 수농도는 Fig. 11에 sheath gas의 유량을 변수로 하여 나타내었다. 그리고 sheath gas의 회석 효과를 감안하여 혼합 전 운반 기체 기준으로 보정한 값이 실려 있다. 혼합에 의해 회석이 일어나나 원 운반 기체의 기준으로는 액적의 수농도가 어느 정도 증가함을 알 수 있어 혼합 냉각이 체 구실을 하고 있으나 응축 가능한 물의 양에는 한계가 있음을 보여준다. Fig. 12에는 증발관의 온도를 변화시켜 얻어진 액적의 수농도이며 이 때 운반 기체의 유량이 매개변수로 주어졌다. 예상되는 바와 같이 회석 효과를 보정하면 75°C의 경우 액적의 증발이 이루어지지 않아 분무 수농도가 응축 후에도 그대로 유지되고 있음을 알 수 있었다. 또 증발관의 온도가 75°C에서 100°C로 높아지면 어느 정도 액적의 수가 늘어나나 그 이상의 온도에서는 오히려 수농도의 감소가 눈에 띈다. 여기서 온도가 100°C가 되면 액적이 증발하고 응축 때 새로운 액적이 만들어진다. 그러나 그 수는 원래 분무시의 액적의 수농도의 order에서 크게 벗어나지 않고 있음을 알 수 있는데 이는 분무 액적 속에 들어 있던 외부 핵이 증발에 의해 홀로 남아 있다가 응축시 seed가 됨을 보여준다. 즉 75°C의 경우와 비교하면 응축한 전체 액적의 1/3 또는 1/2이 이와 같은 불균일 핵생성에서 만들어지고 있음을 보인다. 외부 핵을 seed로 한 응축은 일반적으로 아무리 물의 순도를 높여도 피할 수 없는 상황임은 다른 문헌에서 밝혀져 있다[12]. 이제 액 증발이 125°C에

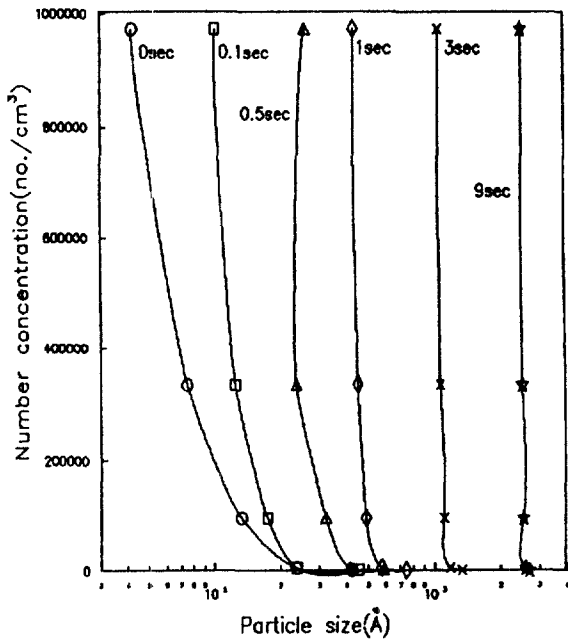


Fig. 10. Time evolution of droplet size distribution by condensation (reverse of evaporation)-calculated. Measured distribution in aerosol particle size analyzer is the curve at 0 sec.

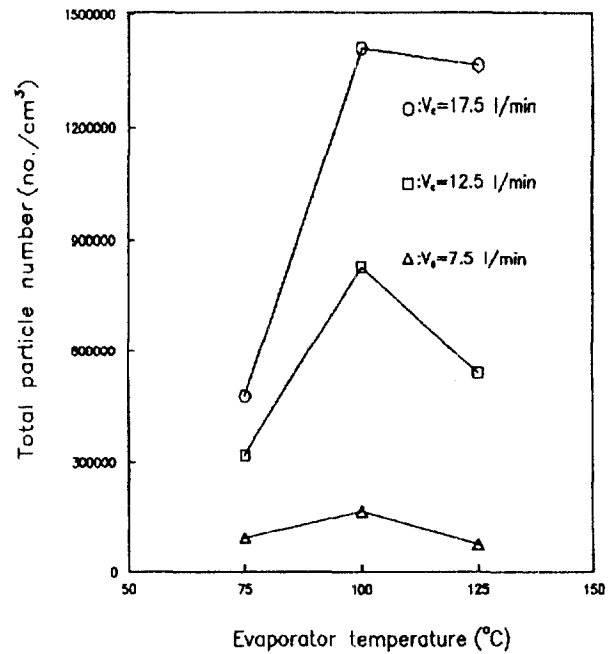


Fig. 12. Total number concentration of particles vs. evaporator temperature as parameter of carrier gas flow rate(V_c). Sheath gas flow rate=15 l/min.

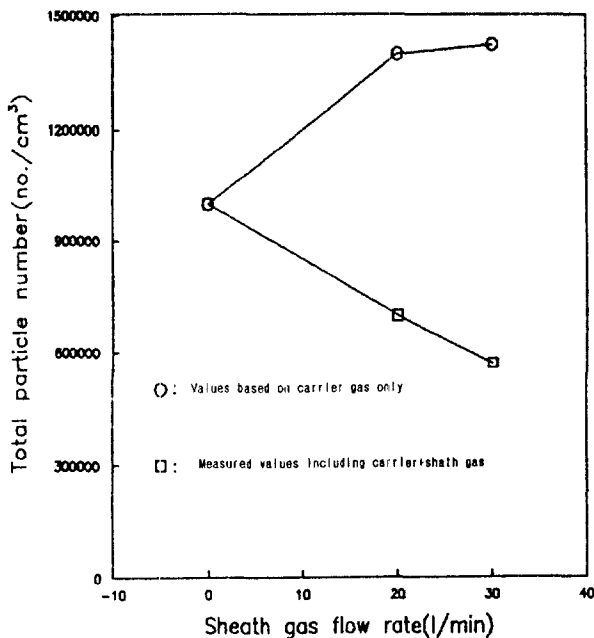


Fig. 11. Total number concentration of particles vs. sheath gas flow rate at evaporator temperature of 100°C and carrier gas flow rate of 20 l/min. Dilution effect is also shown.

서 일어날 경우 고온화한 만큼 응축시 온도의 강하가 쉬 이루어지지 않아 과포화도가 낮게 되므로 액적의 수농도가 줄어들어 분무 액적 수에 가까워지는 것은 불균일 해생성의 비율이 증가함을 의미한다.

4. 액적 응고와 저압 Impaction

세척 실험을 위한 에어리졸은 주로 비교적 재현성과 안정성이 보장되는 초음파 분무에 의해 제조하였다. 발생한 에어리졸은 Fig. 5의

장치를 통과하면서 액체 질소 분위기에서 응고된 얼음 미립자의 에어리졸이 되고 노즐을 통과하면서 저압이 유지되는 chamber로 들어가 고속의 기류가 되어 기관에 부딪힌다. 이 때 주된 변수는 노즐을 통과하는 얼음 미립자 에어리졸의 유속과, 부딪혀 영향을 받는 impaction 면적이 주된 공정 변수이다. 에어리졸의 유속은 오염물에 대한 파괴력, 세척력을 좌우하며 impaction 면적은 세척(cleaning)의 균일성(uniformity)과 세척 속도를 좌우할 것으로 판단된다.

4-1. Chamber의 압력과 에어리졸 유량

먼저 기류의 유속은 chamber의 압력과 노즐의 내경에 의해 결정된다. 여기서 chamber의 압력을 낮추면 기체의 유속은 크게 증가하는데 다음 식으로 주어지는 임계압력에 이르면 유속은 음속이 되며 그 이하로 압력을 낮추어도 유속은 더 이상 증가하지 않고 choking 현상이 생긴다[13].

$$P_{outlet} = \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (2)$$

공기의 경우 그 임계압력은 401 mmHg로 주어진다.

한편 충돌 액적의 관성의 크기는 무차원 수인 Stokes수

$$Stk = \frac{4d_p \rho_p C_c Q}{9\pi\mu D^3} \quad (3)$$

에 의해 결정되는데 여기서 d_p , ρ_p 는 각각 입자의 직경과 밀도, C_c 는 입자-유체의 상호작용을 고려하는 Cunningham의 보정인자이며, Q 는 부피 유량, μ 는 공기의 점도, 그리고 D 는 노즐의 직경이다. 관성에 의한 기관에의 충돌을 위해서는 Stk 가 어느 임계값, 여기서는 0.22 보다 커야 한다[12].

직경 0.5 mm 노즐을 이용하여 chamber의 압력에 따라 흐르는 에어리졸의 유량을 plot하여 Fig. 13에 보였다. 먼저 기류를 액체 질소에 의해 냉각하지 않고 그냥 실온에서 chamber의 압력을 낮추면 에어리졸의 부피 유량은 증가하다가 400 mmHg보다 더 떨어지면 약

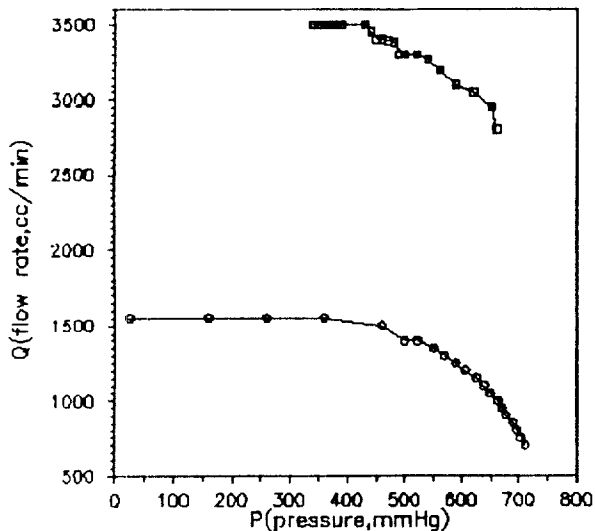


Fig. 13. Carrier gas flow rate vs. chamber pressure.

Above: with liquid nitrogen bath, Below: at ambient temperature.

1600 ml/min 정도에서 더 이상의 유량 증가가 관찰되지 않았다. 이는 음속[13]에 의하여 예상되던 결과이다. 한편으로 액체 질소를 넣고 온도를 낮춘 상태에서 실험을 반복하면 유량은 온도 강하에 의한 밀도의 증가에 따라 일반적으로 크게 증가하며 역시 400 mmHg 근처에서 3500 ml/min의 유량의 값에서 더 이상의 증가는 없는 것으로 나타났다. 이는 이론에서 예상되던 바와 정확히 일치하는 값이다.

4.2. 단순 기류, 액적 에어러줄, 얼음 입자 에어러줄의 비교

다음으로 액적이거나 얼음 입자를 포함하지 않은 단순 기류, 액적을 포함한 에어러줄, 얼음 미립자 에어러줄의 기관에의 영향에 미치는 차이를 조사하였다. 전술한 바와 같이 석회 입자를 부착한 슬라이드 유리를 기관으로 하여, 각각의 흐름을 이용하여 석회 입자가 제거되는 특징을 살펴보았다. 즉 Fig. 14에서 보는 바처럼 기류만이 통과한 경우 거의 입자 제거의 흔적을 발견할 수가 없었다. 이는 기관에 가까운 부근에 boundary layer가 형성되어 기류의 속도가 현저히 떨어져 기류에 동반한 비산(entrainment)의 효과가 현저히 떨어짐을 말해 준다. 한편 액적 에어러줄의 경우 중심 부분의 세척은 효과가 있으나 제거된 입자들은 에어러줄의 impaction 중심을 벗어난 외곽 부분으로 밀려나는데 그치고 있다. 이에 비해 얼음 에어러줄의 세척은 상대적으로 깨끗한 자취를 남기고 있음을 알 수 있다.

액적을 가진 에어러줄의 세척 메커니즘을 살피기 위해 액적 에어러줄을 액체 질소를 통과시키지 않고 직접 노즐을 통해 세척 chamber로 도입하였다. 이 때 액적의 크기가 크거나 액적의 수송도가 많은 경우 노즐 근처에 모여 축적되거나 노즐 통과시 단일 팽창에 의해 얼음의 기동이 만들어져 기류의 정상적인 흐름을 방해하였으므로 액적의 크기를 작게 또는 액적의 수송도를 낮게 할 필요가 있었다. 이 경우 기류가 지나가는 곳에 thermocouple의 끝을 이동시켜 온도를 측정해 보면 상당한 온도 강하를 감지할 수 있었다. 이 현상은 액적이 포함되지 않는 경우는 나타나지 않으며 액적의 농도가 진해지면 진해질수록 온도 강하가 심한 것으로 미루어 보아 단순한 Joule-Thomson 팽창이 아니라 팽창에 따른 액적의 증발을 위한 잠열 제공에서 기인하는 것으로 판단된다. 이 때 기관을 설치하면 기관 상에 증발한 액의 응축이나 응결이 일어나는 현상을 발견할 수 있었다. 액적이 기류에 남아 있으면 어느 정도의 impaction 효과를 기대할 수 있으나 증발에 의해 Fig. 14에서 보는 바처럼 그 기능을 상당

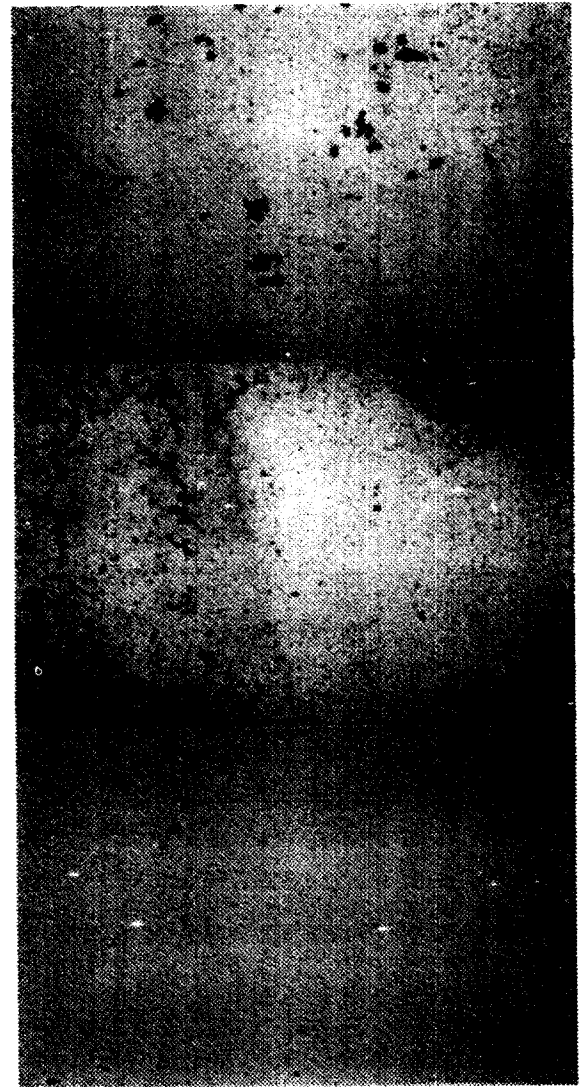


Fig. 14. Removal of lime particles deposited on slide glass.

Above: air only, Mid: air+water droplets, Below: air+ice particles.

부분 잃는 것으로 판단된다.

4.3. 알루미늄 포일에의 impaction

이 때 기관으로 두께 17 μm 의 알루미늄 포일을 사용하면 얼음 미립자를 싣지 않은 단순 기류나 물방울 에어러줄의 흐름은 포일의 표면에 거의 자취를 남기지 않으나 얼음 입자의 에어러줄을 사용하면 표면의 흠집이 눈에 띈다. 그 직경은 기관-노즐 길이가 25 mm일 때 2.2 mm, 15 mm일 때 0.8 mm로 나타났다. 금속 현미경으로 살펴본 기관 면의 모습은 손상된 면적의 외곽 수 십 μm 을 제외하고는 전 면적에 거의 균일하였다(Fig. 15). Fig. 16의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 얼음 입자 하나의 크기에 해당되는 5 μm 정도의 흠집이 고르게 나 있음을 알 수 있다. 이런 모습은 물론 처음부터 나타나는 것은 아니다. Fig. 17을 보면 impaction 시작부터 15분이 경과할 때까지 표면의 line scan한 결과인데 impaction이 상당한 경과 시간 이후 foil에 흠집이 나타나고 있음을 보여주는 그림이다.

4.4. 래커(lacquer) 막의 제거

다음에 래커 에어러줄을 슬라이드 유리 기관 위에 6 μm 정도 바르



Fig. 15. Micrograph of aluminum foil surface impacted with ice particles.



Fig. 16. SEM photograph of aluminum foil surface impacted with ice particles.

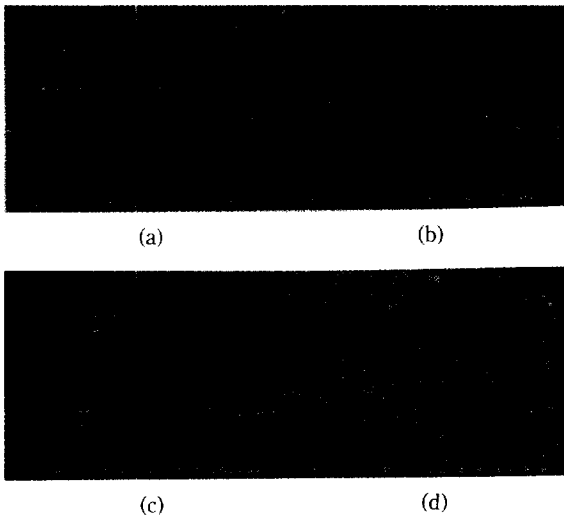


Fig. 17. SEM image and line scanning on the aluminum-foil surface.
Impaction time : (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min. $P=30$ mmHg, nozzle-substrate distance=12.5 mm, carrier gas flow rate 2500 ml/min.

고 이를 여러 조건하에서 제거시킨 후 표면을 scan한 결과이다. 먼저 Fig. 18은 impaction 경과 시간 별로 기관과 노즐이 90° 각도를 이

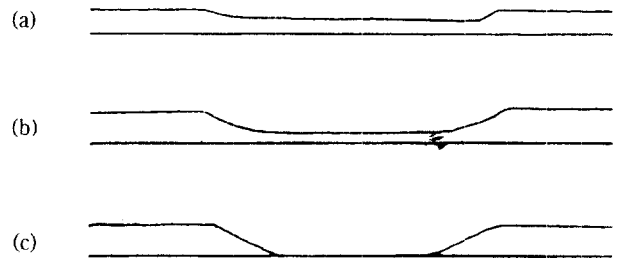


Fig. 18. Time evolution of thickness profiles of the lacquer film.
(a) 15 sec, (b) 30 sec, (c) 1 min.
 $P=30$ mmHg, impaction angle= 90° , unimpacted thickness= $6\mu\text{m}$.

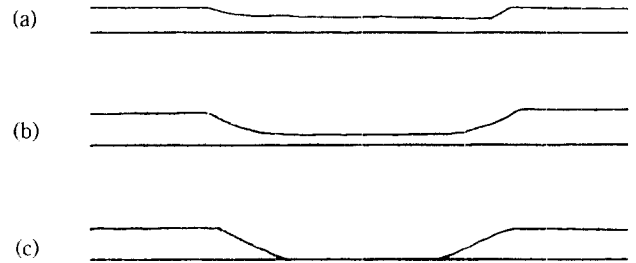


Fig. 19. Time evolution of thickness profiles of the lacquer film.
(a) 15 sec, (b) 30 sec, (c) 1 min.
 $P=30$ mmHg, impaction angle= 45° , unimpacted thickness= $6\mu\text{m}$.

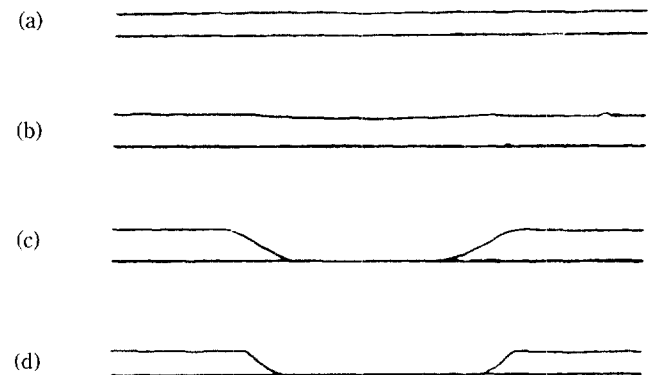


Fig. 20. The effect of chamber pressure on film-thickness distribution.
(a) 330 mmHg, (b) 230 mmHg, (c) 130 mmHg, (d) 30 mmHg.
Impaction angle= 90° , impaction time=15 sec, unimpacted film thickness= $6\mu\text{m}$.

를 때의 것이고 Fig. 19는 45° 각을 이룰 때의 것이다. 그림에서 본 바와 같이 impaction 각도는 큰 차이를 보이지 않으며 impaction 영향권에 있는 직경이 $54\mu\text{m}$ 이었고 래커 막은 40초 경과 후 바닥이 드러나 막 제거 속도 6/40, 즉 $0.15\mu\text{m/s}$ 로 나타났다.

Fig. 20에는 chamber 압력에 따라 얻어지는 impaction 표면을 보면 압력이 200 mmHg 이하일 때부터 눈에 띄는 막 제거 현상을 관찰할 수 있다. 이는 식 (2)에서 구해지는 임계압력 400 mmHg 이하에서는 Q는 일정하나 압력 감소에 따라 μ 의 감소와 C_d 의 현저한 증가로 Stk값이 크게 증가함에서 오는 것으로 생각된다. Fig. 21의 45° impaction시킨 결과와 비교해 보면 직각으로 impaction된 것이 impaction함에 있어 우세한 것을 입증하고 있다.

Fig. 22와 23은 각각 90° 와 45° 에서 impaction시킨 것으로서 분무기 내에 들어 있는 액량에 따라 impaction시킨 결과이다. 3절에서 기

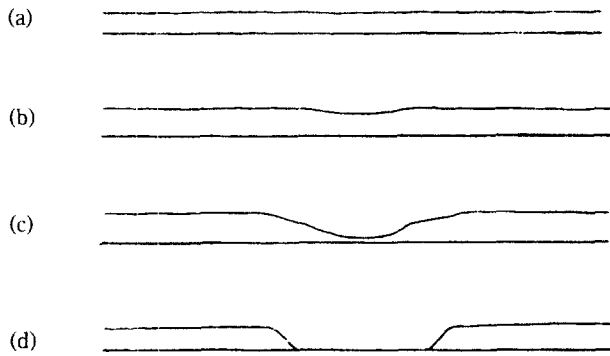


Fig. 21. The effect of chamber pressure on film-thickness distribution.

(a) 330 mmHg, (b) 230 mmHg, (c) 130 mmHg, (d) 30 mmHg. Impaction angle=45°, impaction time=15 sec, unimpacted film thickness=6 μ m.

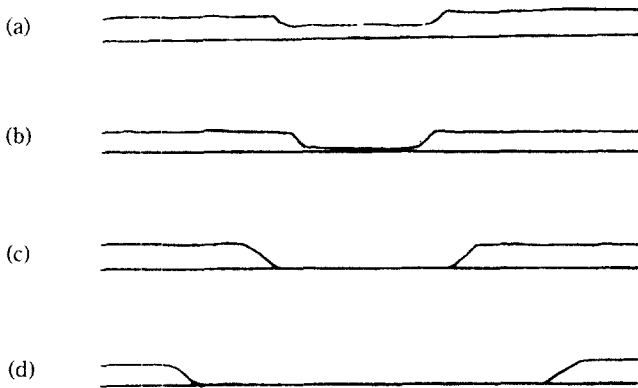


Fig. 22. The effect of water volume in the nebulizer(number concentration of droplets) on film-thickness distribution.

(a) 92 ml, (b) 77 ml, (c) 62 ml, (d) 46 ml. Impaction angle=90°, impaction time=15 sec, unimpacted film thickness=6 μ m.

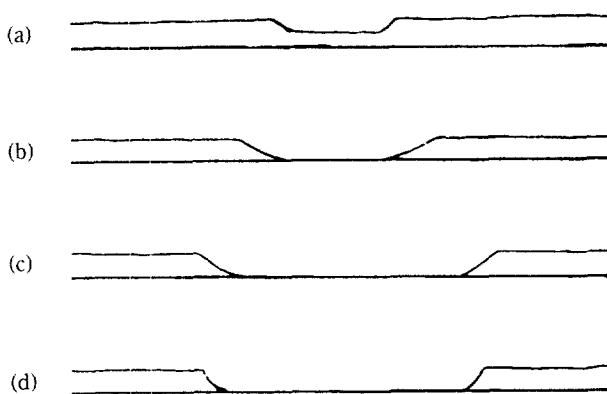


Fig. 23. The effect of water volume in the nebulizer(number concentration of droplets) on film-thickness distribution.

(a) 92 ml, (b) 77 ml, (c) 62 ml, (d) 46 ml. Impaction angle=45°, impaction time=15 sec, unimpacted film thickness=6 μ m.

술한 바와 같이 액량의 감소는 액적의 크기에는 큰 차이가 없으나 실험한 액량의 범위 아래서 5배 가량의 액적의 수농도를 크게 증가시킨다. 따라서 증가된 얼음 입자의 수가 래커 막의 제거를 훨씬 더 빨

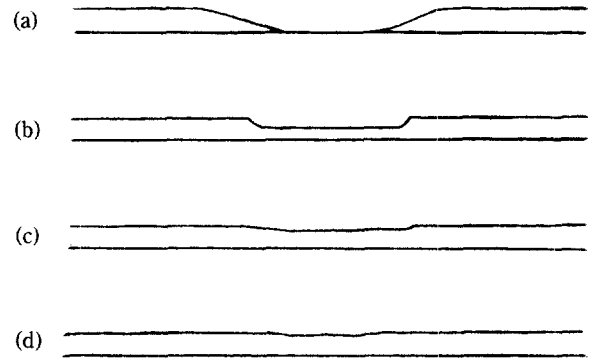


Fig. 24. The effect of nozzle-substrate distance on film-thickness distribution.

(a) 6.3 mm, (b) 12.5 mm, (c) 24.9 mm, (d) 33.1 mm. Impaction angle=90°, impaction time=15 sec, unimpacted film thickness=6 μ m.

리 행하는 것이다. 역시 45°의 경우가 impaction이 약함을 다시 한번 확인시켜 준다. 마지막의 Fig. 24는 노즐로부터의 거리가 멀어질수록 impaction이 약화됨을 보여주고 있다. 30 mm를 넘어서면 impaction의 효과가 주어진 15초 이내의 시간에 거의 보이지 않는다. 이는 노즐에서 멀어질수록 전술한 바처럼 기류의 단면이 넓어지고 따라서 유속 역시 현저히 줄어들어 impaction 효과가 줄어드는 것이다.

5. 결 론

이상의 결과로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 액적은 만드는 방법과 제조시의 변수의 조절로 submicron에서 100 μ m에 이르도록 다양하게 조절할 수 있었으며 그 수농도도 1×10^6 개/cm³에서 5×10^5 개/cm³까지로 조절할 수 있었다.
 - (2) 분무를 이용하면 수 μ m에서 수십 μ m까지의 액적을 얻을 수 있었으며 2유체 분무보다 초음파 분무로 약 1/10 크기의 액적을 얻었다. 얻어진 수농도는 초음파의 경우가 2유체 분무의 경우보다 1/100 정도 감소한다.
 - (3) 증기 응축법을 이용하여 액적의 크기를 submicron으로 얻을 수 있었다. 그러나 증기를 얻는 방법이 분무에 의한 경우 그 수농도가 분무에서 얻은 수농도의 값에서 크게 벗어나지 않았다.
 - (4) 세척 chamber의 압력이 낮아지면서 팽창하면 액적 에어러졸의 경우 액적의 증발이 일어나 액적으로서의 세척 성능은 그만큼 없어졌다. 따라서 단순한 기류, 액적 에어러졸, 얼음 입자 에어러졸을 같은 흐름의 조건에서 비교했을 때 얼음 입자의 에어러졸만이 impaction에 의한 효과를 보여주었다.
 - (5) Impaction 효과는 얼음 입자의 크기, 세척 chamber의 압력, 얼음 입자의 수농도, 그리고 노즐-기판간 거리와 impaction 각도에 크게 의존함을 보여주었다.
- 이와 같은 결론을 바탕으로 얼음 입자로 이루어진 에어러졸을 이용하면 얼음 입자의 크기와 수농도의 조절, impaction시의 각도, 압력, 거리 등의 조절로 웨이퍼의 오염 상황에 따라 다양한 세척 효과를 수행할 수 있는 가능성을 충분히 제시하였다. 얼음 미립자 제트에 의한 표면 세척(II)에는 오염 웨이퍼 세척을 위한 보다 정량적인 결과를 보고할 예정이다.

감 사

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 교육부 반도체 분야 학

술연구구성비(과제번호 ISRC 94-E-1014)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Skidmore, K.: *Semiconductor International*, **80**, Aug.(1987).
2. Ruzyllo, J.: *Solid State Technology*, **S1**, Mar.(1990).
3. Hayashi, C.: U. S. Patent 4,747,421, 1988.
4. Peterson, R. V.: U. S. Patent 5,315,793, 1994.
5. McDermott, W. T.: U. S. Patent 5,294,261, 1992.
6. Endo, S. and Ohmori, T.: U. S. Patent 5,081,068, 1992.
7. Ohmori, T., Fukumoto, T. and Kato, T.: Semiconductor Cleaning Technology/1989, 182, ed. by J. Ruzyllo and R. E. Novak, 1990.
8. Rodes, C., Smith, T., Crouse, R. and Ramachandran, G.: *Aerosol Sci. & Tech.*, **13**, 220(1990).
9. Shin, D. S.: M. S. Thesis, Choong Ang Univ., Seoul, Korea(1995).
10. Lee, S. M., Chon, B. D. and Kim, S. G.: *Korean J. Chem. Eng.*, **8**, 220(1991).
11. Chon, B. D.: M. S. Thesis, Choong Ang Univ., Seoul Korea(1991).
12. Hinds, W. C.: "Aerosol Technology", John Wiley & Sons, New York, NY(1982).
13. de Nevers, N.: "Fluid Mechanics for Chemical Engineers", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, NY(1991).