

ESCA를 이용한 웨이퍼의 세정도 측정

이광진 · 정용안* · 노경호†

인하대학교 화학공학과

*한국기기유화시험연구원 연구개발팀

(2001년 9월 5일 접수, 2001년 10월 29일 채택)

Measurement of Cleanliness of Wafer by ESCA

Kwang Jin Lee, Yong An Jung* and Kyung Ho Row†

Dept. of Chem. Eng., Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Research & Development Team, Korea Machinery-Meter and Petrochemical Testing & Research Institute, Seoul 135-892, Korea

(Received 5 September 2001; accepted 29 October 2001)

요 약

반도체 웨이퍼의 표면 변화에 따른 대체세정제의 세정효율을 측정하기 위하여 ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)를 이용하여 웨이퍼의 표면을 분석하였다. 농도가 1,000 ppm인 4개(Fe, Cu, Ni, Zn)의 표준 용액을 오염물질로 사용하였고, 대체세정제로 APG C₈₋₁₂와 APG C₁₄를 사용하였다. ESCA 분석결과 Si, C, O peak가 검출되었으며, 각 오염물질에 대해서 APG C₁₄가 APG C₈₋₁₂보다 우수한 세정도를 나타냈다.

Abstract – To measure the cleaning efficiency of alternative cleaning solvents by surface variation of semi-conductive wafer, the experiments were carried out surface analysis of wafer by ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Five 1,000 ppm standard solutions(Fe, Cu, Zn, Ni) were used as contaminant materials, and APG C₈₋₁₂ and C₁₄ were used as alternative cleaning solvents. To result the analysis of ESCA, Si, C and O were detected to major peak and for each contaminant material, APG C₁₄ was shown better cleaning efficiency than APG C₈₋₁₂.

Key words: Alternative Cleaning Solvent, Cleanliness, Wafer, ESCA

1. 서 론

1.1.1-TCE(1,1,1-Trichloroethane)와 CFC-113(1,1,2-Trichlorotrifluoroethane)은 화학적, 물리적으로 안정하기 때문에 사용하는 경우, 특별한 안정제가 거의 필요 없고, 금속 물질에 대한 부식성이 없으며, 고분자 물질을 부풀림 시키지 않아 세정 작업이 매우 간편하여 산업 전반에서 광범위하게 사용되어 왔으나[1] 최근 오존층 파괴 물질로 알려져, 1992년 몬트리올 의정서(개정판)에서 1996. 1. 1부터 생산 및 사용을 전면 금지토록 되어왔다. 그러나 우리나라의 경우, 1994년 제 6차 가입국 실무회의에서 개발도상국으로 분류되어 2005년까지 사용을 유예 받았으나[2], 1.1.1-TCE나 CFC-113 사용량의 대부분을 수입에 의존하고 있고, 미국에서는 오존층 파괴물질의 사용을 억제하고 규제하기 위하여 제정된 공기오염방지법(Clean Air Acts, CCA)과 환경보호청(EPA)의 규제에 따라 수출하는데 어려움이 많은 실정이다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위한 노력으로 많은 종류의 대체세정제(수계, 준수계, 비수계(용제계)) 및 장치를 개발하여 판매하고 있으나, 기존의 1.1.1-TCE 및 CFC-113에 준하는 세정력을 갖춘 대체세정제는 개발되지 못한 상황이다. 또한 1.1.1-

TCE 및 CFC-113을 세정제로 사용하는 업체의 생산공정 및 대상 제품의 종류가 다양하기 때문에 대체세정제를 각 분야에 적용하는데 많은 문제점이 발생하고 있다.

전자분광화학분석법(ESCA)은 20년전까지만 해도 화학분야보다는 물리학이나 금속재료과학의 연구에 많이 활용되었으나 최근 ESCA는 고체표면과 계면의 구성원소나 화학결합 상태를 밝혀내는 전자분광법의 하나로 금속, 촉매, 반도체소자재료, 세라믹스, 박막, 고분자피막 등의 연구에 널리 이용되면서 새로운 연구분야로 각광받고 있다. 전자분광화학분석법은 수소와 헬륨을 제외한 주기율표에 있는 모든 원소를 확인하는 좋은 방법이며, 이 방법을 이용하여 원소의 산화상태의 결정과 화학종의 결합형태, 분자의 전자 구조에 관한 것을 알 수 있으며, 정량분석, 수직분포분석, 절연물질의 분석, 유기화합물 분석 등에도 유용하다[3].

웨이퍼 표면에 존재하는 오염물질은 대체로 유기오염물, 금속오염물, 자연산화막, 화학적 산화막 및 입자 등과 같이 다양하기 때문에 반도체 제조공정에 있어서 세정공정의 30-40%를 웨이퍼 세정을 하고 있다. 유기오염물은 주로 분자형 오염물질로서 반도체소자 제조공정에서 포토레지스트 잔류물이 가장 큰 오염원이며, 합성왁스, 수지, 오일, 잔류용매 등도 주요오염원이 될 수 있다[4]. 금속오염물은 공정장비, 청정실내 공기 및 각종 재료 등으로부터 오염될 수 있으나 금속불순물 오염의 대부분은 각종 화학용액과 제조 공정에 의한 것이며, 금속 오염물 중에서 Fe,

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: rowkho@inha.ac.kr

Cu, Ni, Zn, Cr 등의 중금속이 실리콘 소자에 매우 유해하다[5].

이와 같은 반도체 웨이퍼를 세정하는 방법에는 습식세정과 건식세정이 있다. 습식세정은 세정액들을 단독적으로 사용하는 경우는 드물며, 이들을 적절히 조합하여 목적에 맞게 사용하여야 효과적으로 불순물을 제거할 수 있다[6]. 건식세정은 일반적으로 사용되는 습식세정 고유의 단점을 보완하고 각종 분위기로부터의 오염예방과 저온 공정을 지향하며, 후속 공정과의 일관된 연속성을 갖고 물리적·화학적 방식, 리프트-오프방식 및 증발법 등으로 오염물질을 제거한다[7].

본 연구의 목적은 반도체 웨이퍼에 매우 유해한 영향을 미치는 Fe, Cu, Ni, Zn의 표준 용액 오염물질에 대해 대체 세정제(APG C₈₋₁₂ 및 APG C₁₄)의 세정도를 측정하기 위해서 X-광전자분광법(ESCA)을 이용하여 웨이퍼 표면에서의 오염물질 변화 및 형태, 오염물질의 제거효율 변화를 확인하기 위함이다.

2. 재료 및 방법

2-1. 시약 및 기기

대체 세정제인 APG C₈₋₁₂, APG C₁₄는 한국산노프코(주)에서 제공한 것을 사용하였다. 피세정물인 웨이퍼는 서울대학교 반도체공학연구소에서 제작한 것을 사용하였으며 Table 1에서 웨이퍼의 특성을 나타냈다. 실험에 사용한 오염물질인 Fe 이온 표준용액(1,000 ppm)은 Junsei Chemical Co., Ltd에서 구입하였으며, Ni, Cu 및 Zn 표준용액(1,000 ppm)은 Kanto Chemical Co., INC.에서 구입하여 사용하였다. 또한 D.I water는 2차 증류한 증류수를 감압 펌프(Division of Millipore, Waters)와 여과 필터(FH-0.5 µm)를 이용하여 감압여과한 후에 사용하였다.

본 실험에 사용한 전자분광기(ESCA)는 EA 200(Specs Co., 독일)이며, 이 기기의 부분장치는 (1) 광원, (2) 시료잡게 또는 용기, (3) 분별기, (4) 검출기, (5) 신호 변환기, (6) 기록기로 되어 있다.

2-2. 세정방법

- (1) 세정기에 아세톤을 적당히 넣고 그 속에 웨이퍼를 넣은 뒤 세정한다.
- (2) D.I water에서 다시 깨끗이 세척한다.
- (3) HF(불산) 50% 용액, H₂O(물)을 20 : 1로 혼합하여 세정한다.
- (4) D.I water에서 다시 깨끗이 세척한다.
- (5) 다시 꺼내어 O₂ gas를 불어서 잔류물을 제거한다.
- (6) 오염물질을 코팅한다.

2-3. 오염물질 코팅방법

- (1) 일정한 농도의 오염물질을 250 ml 비이커에 가득 넣는다.
- (2) 아세톤으로 피세정물의 표면에 손상이 가지 않도록 깨끗이 닦는다.
- (3) 이 피세정물을 최대한 깨끗한 상태 유지한다.
- (4) 피세정물을 오염물질에 10초동안 담근후 뺀다.
- (5) ESCA 장치속에 피세정물을 3시간 가량 진공상태로 유지한다.

2-4. 실험방법

비이커(250 ml)를 세정용기로 하고 사용하기 전에 아세톤으로 깨끗이 세척한 후 건조기에서 건조시킨 후 비이커를 항온조에 고정시킨다. 침

Table 1. Wafer properties

Properties	Substrate
Dopant	Boron(B)
Resistance(Ω)	1-30
Thickness(µm)	505-545
Silicon wafer	Type-p
Diameter(mm)	100

Table 2. Experimental conditions

Cleaning agent	APG C ₈₋₁₂ , APG C ₁₄
Part	Wafer
Contaminant	Fe, Cu, Ni, Zn 1,000 ppm Standard solution
Amount of contaminant	20±2mg
Cleaning methods	Dipping
Cleaning temp(°C)	25
Cleaning time(sec)	5
Concentration of cleaning solution(%)	0.1%

적 세정을 위해 각 세정제를 250 ml 넣었다. 세정제의 온도는 25 °C로 하였으며, Table 2에 실험변수들이 나타나 있다. 피세정물인 웨이퍼를 1 cm² 크기로 자르고 2.2의 방법으로 세척을 한 후 2.3에서 제시한 방법에 따라 오염물질을 코팅하였다. 코팅이 된 피세정물의 표면에 다른 오염물질이 묻지 않도록 깨끗한 공간에서 약 1시간 정도 자연건조시켰다. 잘 건조된 피세정물은 사용전압 10 kV, 전류 10 mA, 진공 10⁻⁹ mbar 및 X-선 source가 마그네슘인 실험조건에서 전자분광기(ESCA)에 의해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

전자분광법에서 기록하는 것은 발광되는 전자의 운동에너지이며, 스펙트럼은 발광된 에너지에 대하여 발광된 전자의 수가 나타나게 된다. 오염 물질이 코팅되지 않은 초기 상태의 웨이퍼를 ESCA를 통해 확인해보면 Si, C, O peak가 확인이 된다. 이러한 성분들은 웨이퍼를 구성하는 주성분들이며, 오염물질의 농도가 매우 낮기 때문에 Si, C, O 등의 peak에 대해서 집중적인 범위를 찍어 세밀한 부분을 확인해 보아야 한다. 또한 웨이퍼의 세정되어진 정도를 확인하기 위해서는 웨이퍼 표면에서 나타나는 Si, C, O peak의 높, 낮이 및 모양에 따라 오염된 형태 및 세정된 정도를 확인할 수 있다. Fig. 1은 오염물질이 코팅되지 않은 초기 상태의 웨이퍼를 ESCA를 사용하여 측정한 것이다. 측정결과 전체적인 웨이퍼 표면은 공기중의 먼지 및 이물질들에 의해서 약간 오염되어 있었다. 웨이퍼는 취급, 보관하는 중에 쉽게 오염되기 때문에 보관상에 주의를 필요로 하며, 웨이퍼 제조과정에서 유기용매 사용시 용매가 증발한 후에도 웨이퍼 표면에 잔류하는 경향이 있기 때문에 유기용매는 상당히 낮은 농도 수준으로 사용이 요구된다. 초기 상태의 웨이퍼 표면에서 Ar이 검출되는 경우가 있는데 이것은 후속 공정에서 증착되는 경우 박막에 부착된 경우이며, 초기 상태의 웨이퍼 표면을 ESCA

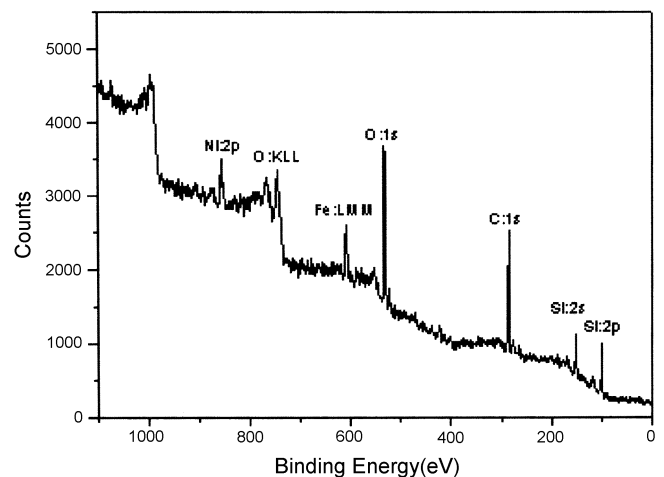


Fig. 1. Wafer of initial state.

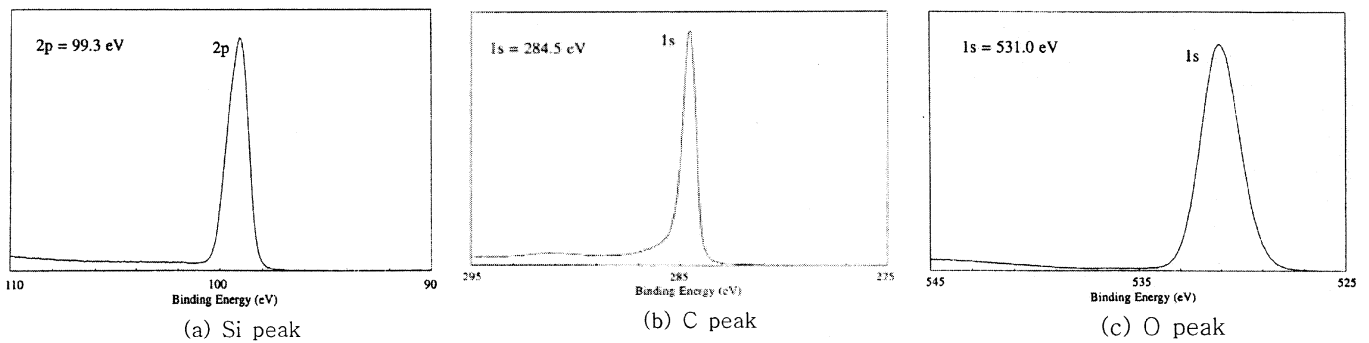


Fig. 2. Si, C, O standard peak by ESCA at initial state.

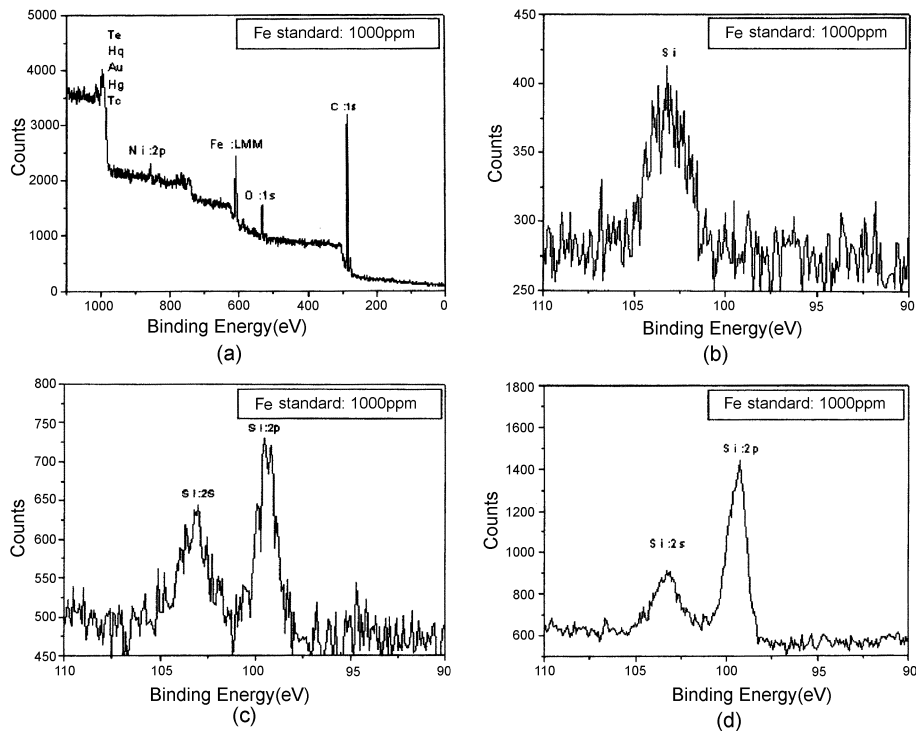


Fig. 3. Contaminated(a, b) and cleanliness(c, d) wafer[Fe standard solution 1,000 ppm, 0.1%APG C₈₋₁₂(c), 0.1%APG C₁₄(d)].

로 분석하더라도 약간의 Ar peak가 검출됨을 볼 수 있다. Fig. 2는 Si, C, O의 peak를 확인하기 위해서 표준 물질을 가지고 Si, C 및 O에 대해서 ESCA를 측정한 것으로, Si의 binding energy(eV)는 $2p=99.3$, C는 $1s=284.5$, O는 $1s=531.0$ 을 각각 나타냈으며, Fig. 1과 비교해 보면 Si, C 및 O의 peak를 확인할 수 있다. Fig. 3은 농도 1,000 ppm인 Fe 표준 용액으로 오염시킨 웨이퍼(a, b)와 APG C₈₋₁₂(c) 및 C₁₄(d) 세정제로 세정한 후 웨이퍼 표면에 나타나는 Si peak를 보여주고 있다. Fig. 1의 초기 상태의 웨이퍼와 비교할 때, 초기 상태의 웨이퍼 표면보다 O의 피크가 더 낮게 검출되는 것은 웨이퍼 표면을 오염물질로 코팅하였기 때문에 공기와 접촉할 수 있는 부분이 줄어들었기 때문이다. 또한 C는 초기 상태 웨이퍼보다 APG C₈₋₁₂ 및 C₁₄ 세정제로 세정한 웨이퍼 표면에서 peak가 더 크게 나타나는 것을 볼 수 있는데 이것은 세정제 속에 C 함유량이 많기 때문이며, C peak가 겹쳐져 보이는 것은 웨이퍼 자체와 세정제에 포함되어 있는 C 사이의 상호작용에 의한 것으로 사료된다. 웨이퍼를 구성하고 있는 주성분이 Si이기 때문에 본 실험에서는 Si peak를 주 대상으로 하여 분석하였다. Si의 peak형태를 각각의 웨이퍼에 대하여 확인해 보았을 때, 초기 상태 및 세정제의 종류에 따라 각기 다른

peak의 형태를 볼 수 있었으며, Fe 표준물질로 오염시킨 웨이퍼 표면에서는 Si peak가 검출되지 않았는데 이는 오염물질이 웨이퍼 표면에 코팅됨으로서 X-선이 투과되지 못했기 때문이다. 또한 오염물질로 오염시킨 웨이퍼 표면에서 Si peak가 미세하게 나타나게 되는 경우는 오염물질이 코팅되는 양에 다소 차이가 있기 때문이다. Si peak를 보면 APG C₈₋₁₂(c)보다 APG C₁₄(d)세정제로 세정된 웨이퍼의 Si peak가 더 뚜렷하고 peak의 높이가 더 높게 검출되었다. 이는 ESCA 분석시 X-선의 투과율이 더 우수한 것으로 웨이퍼 표면에 오염된 오염물질의 제거율이 더 우수하다는 것을 나타낸다. Fig. 4는 3과 동일한 방법으로 1,000 ppm Cu 표준용액으로 오염시킨 웨이퍼, APG C₈₋₁₂(c) 및 C₁₄(d) 세정제로 세정한 웨이퍼 표면을 ESCA로 분석한 결과이다. Cu 표준 용액으로 코팅한 웨이퍼 표면이 심하게 산화막이 형성되어 O, C, Si peak가 매우 작게 검출되었다. APG C₈₋₁₂(c) 및 C₁₄(d) 세정제로 세정한 후 Si peak가 더 뚜렷이 검출되었으며, Si peak에 대해서 두 세정제 사이의 세정율의 뚜렷한 차이는 없었다. Fig. 5는 Ni 표준용액에 대해서 앞에서와 동일한 실험을 한 결과이다. 전체적으로 Fe 표준 용액에서와 비슷한 결과를 나타냈으며, O, C, Si peak의 형태는 Fig. 1의 초기 상태의 웨이퍼 peak 보

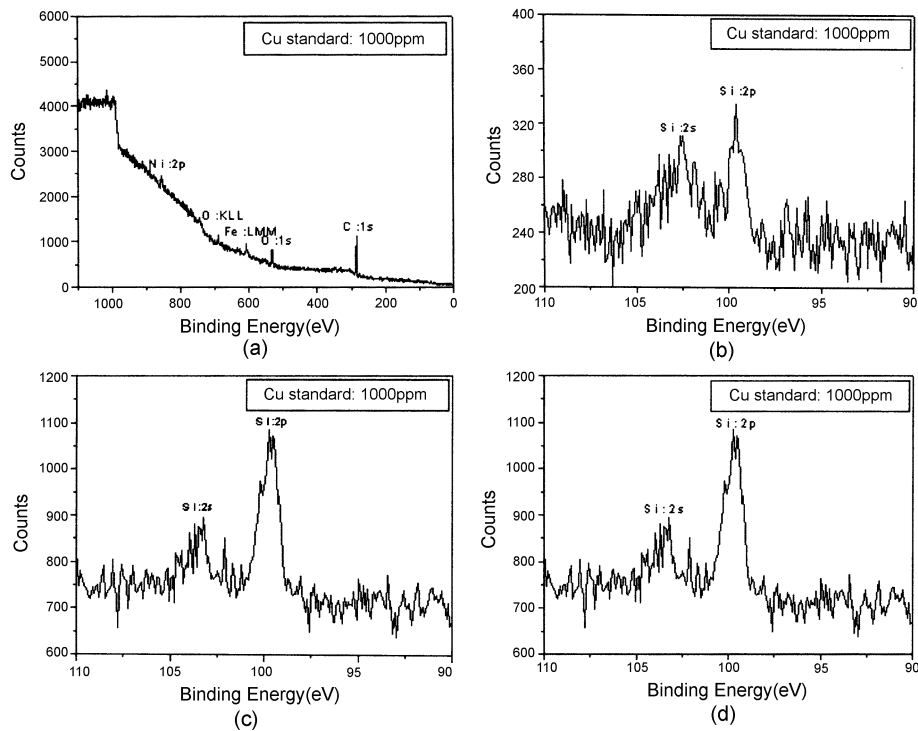


Fig. 4. Contaminated(a, b) and cleanliness wafer(c, d)[Cu standard solution 1,000 ppm, 0.1%APG C₈₋₁₂(c), 0.1%APG C₁₄(d)].

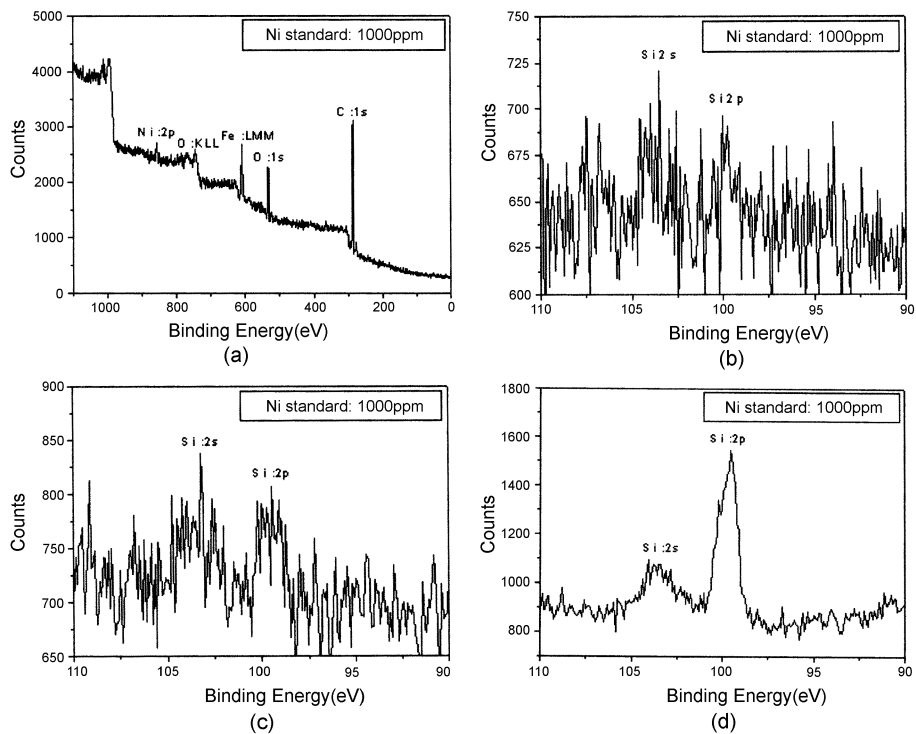


Fig. 5. Contaminated(a, b) and cleanliness wafer(c, d)[Ni standard solution 1,000 ppm, 0.1%APG C₈₋₁₂(c), 0.1%APG C₁₄(d)].

다 작게 검출되었으며, Ni 표준용액으로 오염시킨 것과 APG C₈₋₁₂으로 세정된 것은 Si : 2s와 Si : 2p를 구별하기 힘들기 때문에 매우 작게 검출되었고, Si : 2s보다 Si : 2p peak가 좀더 크게 검출되었다. APG C₁₄로 세정한 웨이퍼에서는 Si : 2s와 Si : 2p의 peak를 정확히 확인할 수 있다. Si peak를 확인했을 때 표준 용액으로 오염된 웨이퍼와 APG C₈₋₁₂으로 세정한 웨이퍼는 큰 차이가 없음을 볼 수 있었고, 이것은 세정 전·후 산

화됨에 따라 에너지 방출이 없었기 때문이다. Fig. 6은 Zn 표준용액에 대하여 실험한 결과를 나타낸 것이다. Zn 표준 용액으로 오염된 웨이퍼 표면을 전체적으로 보았을 때 peak는 Cu 표준용액에 오염된 웨이퍼 표면처럼 많은 산화막이 형성되었음을 볼 수 있으며, 초기상태의 웨이퍼와는 달리 Al : 2s와 Al : 2p가 검출되었다. 표준 용액으로 오염된 웨이퍼 표면에서는 Si의 peak의 확인이 어려웠으며, APG 세정제 C₈₋₁₂와

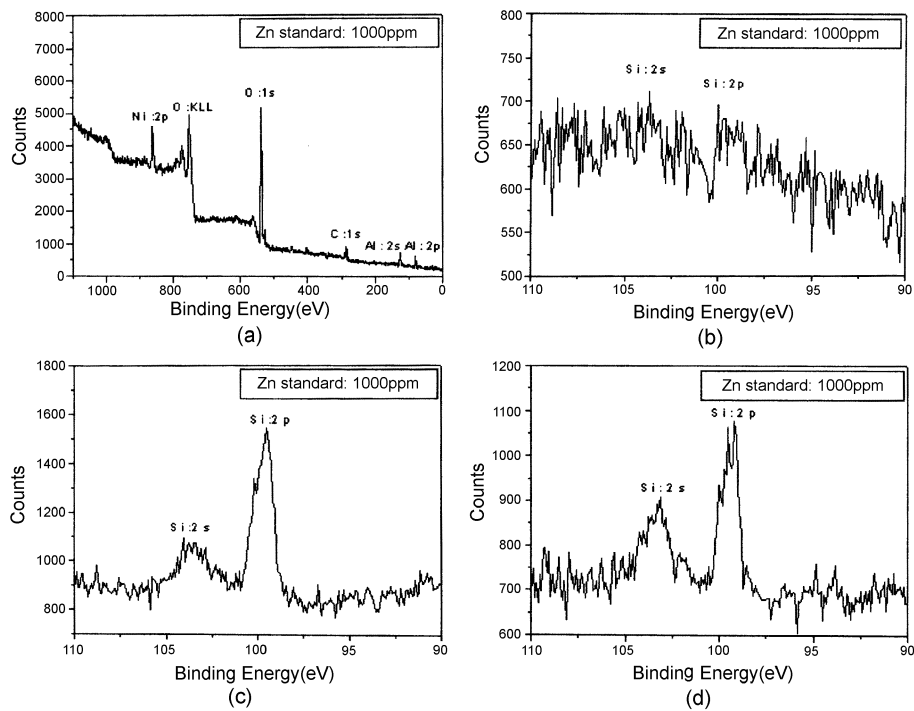


Fig. 6. Contaminated(a, b) and cleanliness(c, d) wafer[Zn standard solution 1,000 ppm, 0.1%APG C₈₋₁₂(c), 0.1%APG C₁₄(d)].

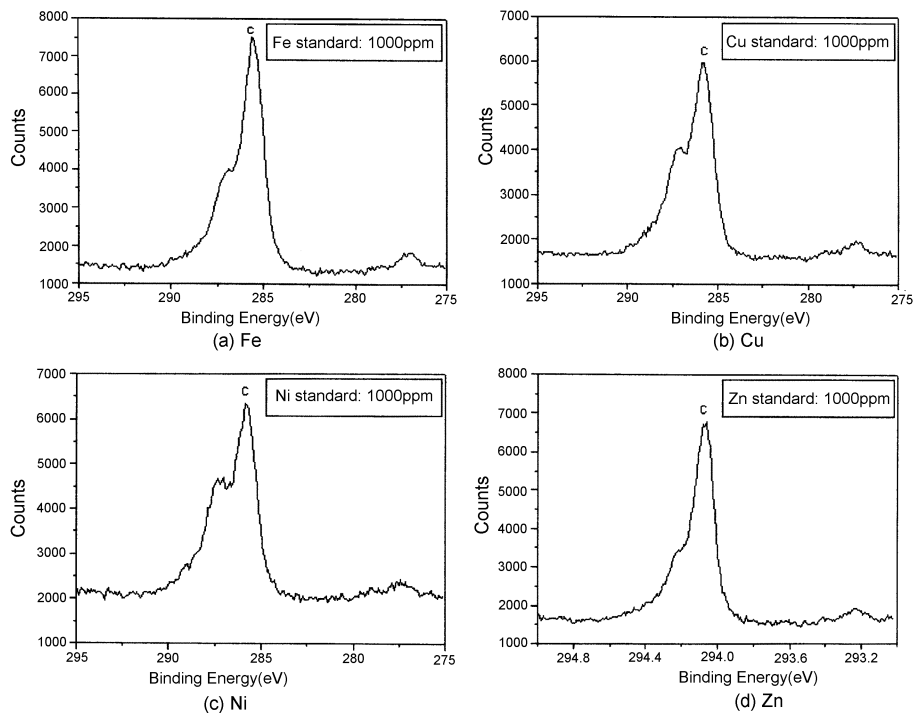


Fig. 7. C peak of cleanliness wafer(Fe, Cu, Ni, Zn standard solution 1,000 ppm, 0.1%APG C₁₄).

C₁₄으로 세정한 후에는 Si의 peak 확인이 가능하였으며 세정 정도에 있어서는 큰 차이가 없었다. Fig. 7은 Fe, Cu, Ni, Zn 표준용액으로 오염시킨 웨이퍼를 APG C₁₄ 세정제로 세정한 후 ESCA를 이용하여 웨이퍼 표면을 분석하였을 때 검출되는 C peak를 비교한 것으로 peak의 불안정한 형태와 웨이퍼 표면을 오염시킨 오염물질 및 세정제의 종류에 따라 peak의 높, 낮이에 다소 차이가 있다. 각각의 경우에 대해서 검출된 C peak가 두 개로 검출되는 것을 볼 수 있는데 이는 표준 용액으로 오

염된 C의 peak에서 보다 세정된 C의 peak에서 더 많이 볼 수 있었으며, 이것은 세정제에 포함되어 있는 C의 성분과 세정후 보여지는 웨이퍼 표면의 C peak가 서로 겹쳐져 보여지기 때문이다. ESCA를 통해 웨이퍼를 분석했을 때 웨이퍼는 매우 얇은 산화막을 성장시키며 이 자연 산화막은 성장하면서 몇몇 불순물과 같은 무기오염물들을 그 내부에 포함시킬 수 있어 자연 산화막이 완전히 제거되지 않을 경우엔 금속 불순물의 오염원이 된다[8-9]. 또한 여러 금속성 수용액을 이용하여 APG C₈₋₁₂

과 C₁₄ 세정제의 세정도를 검사하여 C peak와 Si peak를 확인하는데 세정제의 잔류성 문제와 특정 세정공정을 중요하게 고려해야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 반도체 웨이퍼가 오염물질에 오염되기 전 초기상태 표면과 오염물질에 오염 및 세정제로 세정한 후 표면에 나타나는 변화를 측정하고 분석하였다. 웨이퍼를 농도가 1,000 ppm인 Fe, Cu, Ni, Zn 표준용액으로 각각 오염시키고, 대체 세정제인 APG C₈₋₁₂ 및 C₁₄로 세정한 후 ESCA로 표면을 측정하였다. ESCA 분석결과 O peak는 각각의 오염물질로 웨이퍼 표면을 오염시켰을 때가 오염시키기 전 초기상태의 웨이퍼 표면에서보다 작게 나타났으며 이는 공기 중의 산소와 접촉할 수 있는 부분이 줄어들었기 때문이다. Si peak는 오염물질로 오염시켰을 때 X-선의 투과가 어려워 검출이 잘 되지 않았으며, 대체 세정제인 APG C₈₋₁₂ 및 C₁₄로 세정을 한후에 표면 측정에서는 검출이 잘되어 APG C₈₋₁₂ 및 C₁₄가 우수한 세정력을 갖고 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 세정후 C peak가 두 개로 겹쳐져 보이는 것은 세정제에 포함되어 휘발되지 않고 남아 있는 C의 성분과 웨이퍼를 구성하고 있는 C 성분 사이의 상호작용에 의한 것이며, 세정 과정에서 유기 용매 사용하는 경우 용매가 증발한 후에도 웨이퍼 표면에 잔류하는 경향이 있기 때문에 이들 용매를 완전히 제거하는 것이 매우 중요하다. 또한 웨이퍼는 매우 얇은 산화막을 성장시키며, 이 자연 산화막은 성장하면서 무기오염물들과 같은 다수의 불순물들을 그 내부에 포함시킬 수 있어 자연산화막이 완전히 제거되지 않을 경우 금속 불순물의 오염원이 되기도 한다. 본 실험에서 확인한 것과 같이 실리콘 소자에 매우 유해한 영향을 미치는 4개의 표준 용액 오염물질에 대해서 ESCA에 의한 웨이퍼 표면분석에

따른 세정력을 분석한 결과, 탄소의 수가 더 많은 APG C₁₄가 APG C₈₋₁₂보다 우수한 세정력을 나타냈다.

감 사

본 연구는 인하대학교와 한국산노프코(주)의 연구비지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Lee, Y. W.: "CFC Information," Korea Specialty Chemical Industry Association, **12**, 2(1994).
2. Report of the 6th Meeting of the Parties to the Montreal Protocol, Nairobi 6-7 October(1994).
3. Siegbahn, K.: *ESCA Applied to Free Molecular*, North-Ho(1967).
4. Hashimoto, K., Egashira, K., Suzuki, M. and Matsunaga, D.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3321(1993).
5. 1st Workshop on ULSI Ultra Clean Technology, Nov.(1989).
6. Burkman, D. C.: *Semiconductor International*, **4**(7), 103(1981).
7. Ruzyllo, J.: "Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology," W. Kern ed., Noyes Publication(1993).
8. Hirose, M., Yasaka, T., Takakura, M. and Miyazaki, S.: *Sol. State Technol.*, 43(1991).
9. Morita, M., Ohmi, T., Hasegawa, E., Kawakami, M. and Suma, K.: *Appl. Phys. Lett.*, **55**(6), 562(1989).