

실리콘기판과 불소부식에 표면에서 금속불순물의 제거

곽광수* · 연영흠 · 최성옥 · 정노희 · 남기대†

충북대학교 공과대학 공업화학과, *충주대학교 공업화학과

Removal of Metallic Impurity at Interface of Silicon Wafer and Fluorine Etchant

Kwang-Soo Kwack*, Young-Heum Yoen, Seung-Ok Choi, Noh-Hee Jeong,
and Ki-Dae Nam†

Dept. of Ind. and Eng. Chem., college of Eng., Chungbuk Nat'l. Univ., 361-763 Korea

* Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungju Nat'l. Univ., 380-702 Kore

Abstract : We used Cu as a representative of metals to be directly adsorbed on the bare Si surface and studied its removal DHF, DHF-H₂O₂ and BHF solution. It has been found that Cu ion in DHF adheres on every Si wafer surface that we used in our study (n, p, n+, p+) especially on the n+-Si surface. The DHF-H₂O₂ solution is found to be effective in removing metals featuring high electronegativity such as Cu from the p-Si and n-Si wafers. Even when the DHF-H₂O₂ solution has Cu ions at the concentration of 1ppm, the solution is found effective in cleaning the wafer. In the case of the n+-Si and p+-Si wafers, however, their surfaces get contaminated with Cu. When Cu ion of 10ppb remains in the DHF-H₂O₂ solution. When BHF is used, Cu in BHF is more likely to contaminate the n+-Si wafer. It is also revealed that the surfactant added to BHF improve wettability onto p-Si, n-Si and p+-Si wafer surface. This effect of the surfactant, however, is not observed on the n+-Si wafer and is increased when it is immersed in the DHF-H₂O₂ solution for 10min. The rate of the metallic contamination on the n+-Si wafer is found to be much higher than that on the other Si wafers. In order to suppress the metallic contamination on every type of Si surface below 10¹⁰atoms/cm², the metallic concentration in ultra pure water and high-purity DHF which is employed at the final stage of the cleaning process must be lowered below the part per trillion level. The DHF-H₂O₂ solution, however, degrades surface roughness on the substrate with the n+ and p+ surfaces. In order to remove metallic impurities on these surfaces, there is no choice at present but to use the NH₄OH-H₂O₂-H₂O and HCl-H₂O₂-H₂O cleaning.

1. 서 론

실리콘 기판이 점점 더 집약되고 복잡해짐에 따라, 기판의 신뢰성과 수형능력을 향상시키기 위하여 실리콘 기판의 보다 높은 청결성이 요구되고 있다[1]. 그리하여 액/기간과 액/액간 계

면의 완벽한 조절로 기판표면을 청결하게 만들고 균일하게 하기 위하여는 기판 오염물을 이해하고 메카니즘을 규명하여 적절한 기판오염 제거기술을 확립하는 것이 중요하다. 기판표면의 오염이 발생되는 메카니즘은 다음과 같이 세 가지로 구별하여 밝혀지고 있다[2~4]. (i) 오염

입자의 흡착과 탈착, (ii) 금속산화물의 생성과 제거[5,6] 및 (iii) 기판표면 미세조잡성의 억제[7,8] 등이다.

실리콘 표면의 금속성 불순물은 p/n 접착부 누전의 증가 및 이상전압 발생과 운반체 수명의 감소와 같은 반도체장치에 치유할 수 없는 손상을 가져온다. 이 손상을 방지하기 위하여 적어도 실리콘 표면의 금속오염을 TRXRF(Total Reflection X-ray Fluorescence) 분석장치의 분석한계인 1×10^{10} atom/cm² 이하로 낮추어야 한다[9].

본 연구에서는 화학물질과 금속성 불순물이 실리콘 기판표면에서 흡착과 탈착의 효율에 대하여 연구하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 실리콘 기판에서 $10^{12} \sim 10^{13}$ atoms/cm²의 금속오염을 피하는 것이 중요하다. TRXRF는 실리콘 기판의 금속오염을 측정하는데 이용된다[10]. 이는 초순수와 고순도의 HF에 쓰이는 대부분의 기금속 불순물은 감지한계 이하로 되어있기 때문이다[11].

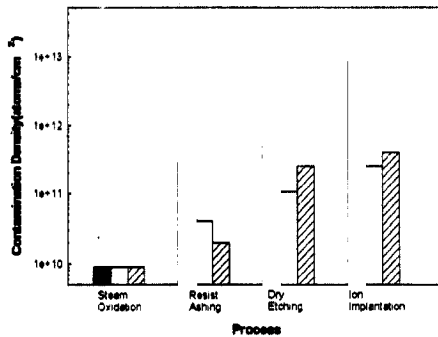


Fig. 1. Metallic impurities on silicon wafer surface after actual dry processing.

■ : Fe, □ : Ni, ▨ : Cu

현재로서는 건조공정에 의한 실리콘 기판표면의 금속 불순물과 손상을 제거하는데 있어서는 습식공정이 유일하다. 따라서 공정을 보다 향상시키는 것이 중요하다. RCA세척법을 기본으로 한 습식공정을 table 1에 요약하였다.

본 연구는 세정에 필요한 각종 화학물질인 DHF(Diluted Hydrofluoric Acid), DHF-H₂O₂ 및 BHF 등과 다양한 실리콘 기판인 n-Si, p-Si, n⁺-Si 및 p⁺-Si의 표면사이에 고/액간 계면에서의 금속불순물의 제거효과에 대하여 논하였다.

Table 1. Actual Procedure for Si Wafer Cleaning

No.	Cleaning Procedure	Time (min)	No.	Cleaning Procedure	Time (min)
1	H ₂ SO ₄ -H ₂ O (4:1)	5	13	NH ₄ OH-H ₂ O ₂ -H ₂ O (0.05:1:5) 90deg	10
2	UPW Rinse	5	14	UPW Rinse	5
3	H ₂ SO ₄ -H ₂ O (4:1)	5	15	Hot UPW Dip. 90deg	10
4	UPW Rinse	5	16	UPW Rinse	10
5	H ₂ SO ₄ -H ₂ O (4:1)	5	17	HF-H ₂ O ₂ -H ₂ O	1
6	UPW Rinse	10	18	UPW Rinse	10
7	HF-H ₂ O ₂ -H ₂ O (0.03:1:2)	1	19	HCl-H ₂ O ₂ -H ₂ O (1:1:6) 90deg	10
8	UPW Rinse	10	20	Hot UPW Dip. 90deg	10
9	H ₂ SO ₄ -H ₂ O (4:1)	5	21	UPW Rinse	10
10	UPW Rinse	10	22	HF-H ₂ O ₂ -H ₂ O	1
11	HF-H ₂ O ₂ -H ₂ O	1	23	UPW Rinse	10
12	UPW Rinse	10	24	Drying	

산화물을 에칭하는데 쓰이는 DHF나 BHF와 드러낸 실리콘 표면사이의 계면에 구리를 침적시킬 때 n⁺-Si 기판을 사용하는 것이 일반화되었다. 특히 산화물을 에칭하고 금속 불순물을 제거하기에 유용한 실리콘 기판 표면과 DHF-H₂O₂ 사이의 계면에서 구리의 침적은 n-Si와 p-Si 기판이 사용되었을 때는 잘 관찰되지 아니 하였으나, n⁺-Si와 p⁺-Si의 실리콘 기판에 이용되었을 때는 부착이 이루어졌으며, 또한 n⁺-Si와 p⁺-Si 기판에서 DHF-H₂O₂의 에칭율은 n-Si와 p-Si 기판에서 관찰되었던 것보다 훨씬 높은 것이 일반적이었다.

2. 실험 방법

DHF, DHF-H₂O₂ 그리고 BHF와 실리콘 기판 사이의 계면에서 금속 불순물의 분리와 제거에 대한 실험으로 표면과 직접 결합시킬 수 있는 구리를 이용하였다. 금속 불순물의 실리콘 표면에서 침적은 두 메카니즘을 갖는다. 첫 메카니즘은 실리콘 표면을 종결시키는 수소원자와 금속 이온사이의 전하교환에 기인한 직접 침적이다. 그리고 다른 하나의 메카니즘은 산화물이 실리콘 표면에 형성되고, 금속 불순물은 침적된 금속 산화물로서 실리콘에 포함되어 있을 때이다. 실리콘에 함유된 금속 불순물은 실리콘을 DHF로 에칭함으로써 제거될 수 있다. 그러나 드러낸 실리콘 표면과 직접 결합된 구리와 같은 금속 불순물을 제거하는 것은 쉬운 일이 아니다.

CZ-n (100), CZ-p (100), CZ-n⁺ (100), 그리고 CZ-p⁺ (100) 기판을 본 실험에 이용하였다. 두 가지 형태의 n⁺ 표면이 사용되었다. 인 성분이 n 기판에 처리된 n⁻표면 위의 n⁺와 인 성분이 p 기판에 처리된 p⁻표면 위의 n⁺, 그리고 붕소가 n⁻기판에 처리된 n⁻표면 위의 p⁺와 붕소가 p⁻기판에 처리된 p⁻표면 위의 p⁺이다.

Table 2에서 보는 바와 같이 n⁺와 p⁺ 표면은 다음과 같이 제조된다.: (i) 5000 Å의 PSG 필름과 BSG 필름을 CVD 공정에 이용한다. (ii) 1000 °C에서 30분 동안 확산시킨다. (iii) BHF로 PSG 필름과 BSG 필름을 에칭한다.

Table 3은 시료 기판이 어떻게 제조되었는가를 설명하고 있다. 기판은 그들이 DHF, DHF-H₂O₂나 BHF에서 일정시간 동안 흡수되기 전에 RCA 세척으로 처리했다. RCA 세척 후 기판 표면의 초기 금속 오염의 정도는 표준 오염 기판에 조정된 TRXRF의 오염 한계 수준인 2 × 10¹⁰ atom/cm² 보다 적었다. 그 다음 기판은 초순수로 행구고 난 후 마지막으로 초순수 질소가스로 건조시켰다.

TRXRF는 제조된 기판의 표면에서 금속 농도를 측정하기 위해 쓰여졌다. AFM은 각각 실리콘 표면의 미세 거칠을 평가하기 위하여 이용되었다. 에칭율을 측정하기 위해 기판 표면의 반은 유기-형태의 패시부 필름으로 코팅하였고 전체 표면은 DHF, DHF-H₂O₂나 BHF로 씻었다. 패시부 필름을 제거한 후, 기판의 두 반쪽 사이의 산화물 두께는 접촉각측정기로 측정하였다.

Table 2. Procedure of Sample Wafer Preparation

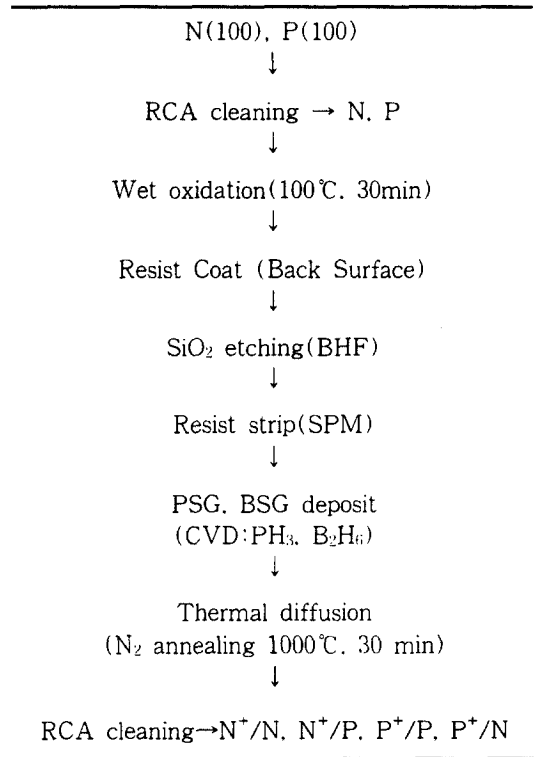
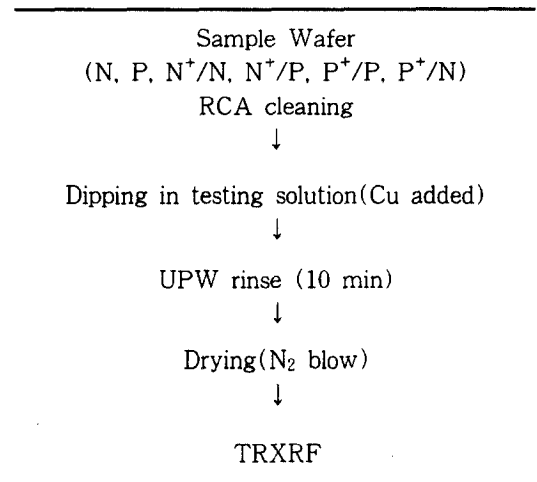


Table 3. Experimental Procedure



3. 실험결과 및 고찰

3-1. DHF에서 구리의 분리

Fig. 2는 DHF 농도의 함수로서 구리 전착성

을 나타내었다. 이 실험에서 다양한 실리콘 기판은 10분동안 10 ppb의 구리 이온으로 DHF에서 흡착시켰다. 수직 축은 DHF로부터 기판 표면에 전착한 구리의 농도를 나타내는 반면, 수평축은 DHF의 농도를 나타내고, "n"은 n-형 실리콘 표면을 나타낸다. DHF에서 구리 농도는 10 ppb로 고정되어 있는 반면 HF 농도는 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5%로 변화시켰다. HF의 농도를 변화시켜도 모든 실리콘 표면에 구리 전착에는 별 차이를 보이지 않았다. n⁺-형 실리콘 표면으로의 구리 전착은 특이할만 하였다. 10분동안 10ppb의 구리이온으로 n⁺-형 실리콘 표면이 DHF에서 전착될 때 약 10¹²atom/cm² 정도에서 구리로 오염되었다.

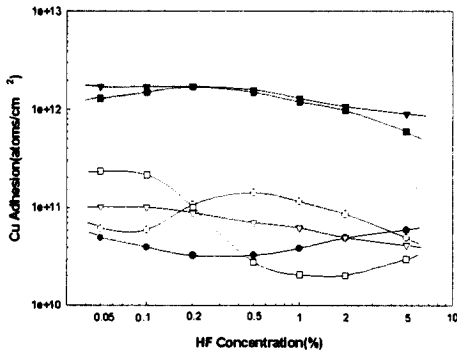


Fig. 2. Cu segregation at the six different Si surfaces as a function dependent of HF concentration under the illuminated ambient.

● : n, ▼ : n⁺/n, ■ : n⁺/p, ○ : p, ▽ : p⁺/p, □ : p⁺/n

Dipping time : 10min

Initial concentrations of Cu : 10ppb

본 연구에서는 표면에 따른 p⁺/p와 p⁺/n사이 그리고 n⁺/p와 n⁺/n사이에는 중요한 차이가 없다는 것을 알 수 있었다. 기판 표면의 금속 오염을 1×10¹⁰ atom/cm² 이하로 억제하기 위해서는 DHF 내의 금속 불순물을 적어도 10 ppt로 낮추어야 한다.

3-2. DHF-H₂O₂ 내에서 구리의 분리

Table 1에 나타난 일반적인 HCl-H₂O₂-H₂O 세척은 실리콘 기판에서 금속 불순물을 제거하

는 것이다. 이 방법에서 기판에 전착된 금속은 이온화되어 제거된다. NH₄OH-H₂O₂-H₂O 세척은 실리콘 기판에 이 세척으로 인하여 조금 에칭 되듯이 흡수된 금속을 제거하는 데 어느 정도는 효과적이다. 그러나 두 세척법에서 용액은 약 90°C로 가열되어야 한다.

HF-H₂O₂ 세척은 상온에서 실리콘 기판 표면에 흡수된 금속 오염물질을 제거하는 여러 가지 방법이 제시되었다[12~15]. 이 방법은 HF가 산화물을 에칭할 때 H₂O₂가 동시에 실리콘 표면에 같은 산화물을 형성시키는 메카니즘을 가지고 있다. 이 용액은 그것이 실리콘 기판을 에칭할 때 흡수된 금속을 제거한다.

Fig. 3~Fig. 5는 다양한 실리콘 기판 중에서 DHF-H₂O₂의 구리 제거 효과를 비교한 것이다. 이 실험에서 n-형과 p-형 기판은 금속 산화물을 제거하도록 1분 동안 0.5% DHF에 흡수시킨 후 초순수로 행구었다. 다음 이 기판은 1 ppm의 구리와 함께 10분 동안 순수에 담근 후 약 10분 동안 초순수로 행구었다. 이런 식으로 기판의 전체 표면은 10¹³~10¹¹ atom/cm² 정도의 구리로 오염시켰다. 이 정도의 구리 오염은 기판 세척전의 초기 오염수준이었다.

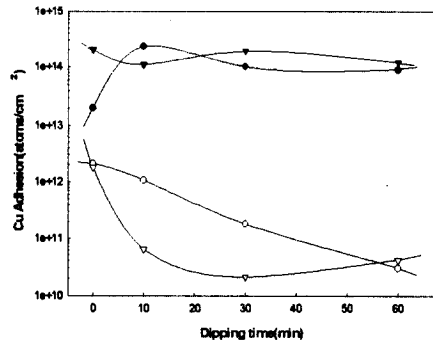


Fig. 3. Removal efficiency of Cu contamination on the Si[n-Si(100)] wafer surface by HF(0.5%)-H₂O₂(2%) and HF(0.5%)-H₂O₂(10%) solution dependent on the dipping time.

● : before cleaning HF(0.5%)-H₂O₂ (2%).

○ : after cleaning HF(0.5%)-H₂O₂(2%).

▼ : before cleaning HF(0.5%)-H₂O₂ (10%).

▽ : after cleaning HF(0.5%)-H₂O₂(10%)

Dipping(Cu 1ppm) time : 10min

Initial concentration of Cu : No added

Fig. 3은 n-형 실리콘 기판이 DHF-H₂O₂ 용액 중 DHF:0.5%, H₂O₂:2%인 것과 DHF:0.5%, H₂O₂:10%인 것의 혼합비율로 처리되었을 때 구리 전착농도의 분포를 나타낸 결과이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 이 성분을 함유한 DHF:0.5%, H₂O₂:2%의 혼합액에서는 구리 전착농도가 10¹⁴ atom/cm²에서 10¹⁰ atom/cm²로 감소시키는 데 60분이 소요되었고, DHF:0.5%, H₂O₂:10%의 혼합액에서는 10분으로 감축되었다. 이는 H₂O₂의 농도의 증가가 기판에서 구리를 제거시키는데 더욱 단축시키는 결과를 가져왔다.

Fig. 4는 n-형과 p-형 실리콘 기판이 1 ppm의 구리이온을 함유한 DHF:0.5%, H₂O₂:10% 혼합액으로 처리되었을 때 구리의 전착농도의 변화성을 나타낸 것이다. 이는 비록 1ppm의 구리이온이 혼합액에 포함되어 있어도 구리는 n-형이나 p-형 실리콘 기판을 교차 오염시키지 않고 표면으로부터 제거됨을 알 수 있었다. 이것은 실제적인 제조공정에서 DHF-H₂O₂ 용액(DHF:0.5%, H₂O₂:10%)은 실리콘 표면을 세척하는데 효율적이며, 젖음 세척공정 중에 그것을 카세트내의 전후기판 교차 오염으로부터 보호해준다는 것을 의미한다.

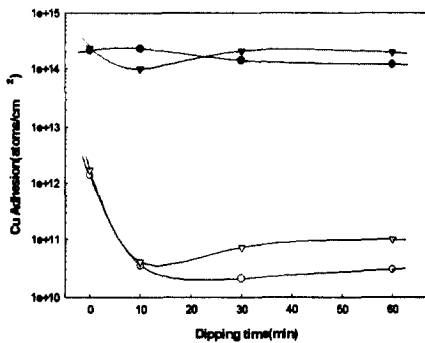


Fig. 4. Removal efficiency of Cu contamination on the Si[n and p-Si(100)] wafer surface by HF(0.5%)-H₂O₂ (10%) solution with Cu dependent on the dipping time.

- : n-type before cleaning.
- : n-type after cleaning HF(0.5%)-H₂O₂(10%).
- ▼ : p-type before cleaning.
- ▽ : p-type after cleaning HF(0.5%)-H₂O₂(10%)

Dipping(Cu 1ppm) time : 10min
Initial concentration of Cu : 1ppm

Fig. 5와 Fig. 6은 다양한 기판이 구리 이온을 함유한 DHF-H₂O₂ 용액에 10분 동안 담길 때 기판으로의 구리 흡착을 나타낸 것이다. 이 실험에서 구리 농도는 10 ppb로 고정되어 있는 반면 DHF-H₂O₂ 용액의 조성은 변화시켰다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이, DHF-H₂O₂ 용액이 10 ppb의 구리 이온을 함유하고 있더라도 n-형과 p-형 표면은 구리로 오염되지 않았다. 이 결과는 Fig.5로부터 예견할 수 있었다. 그러나 n-형과 p-형 표면은 그들을 용액에 10분 동안 담그었을 때는 10¹²-10¹³ atom/cm² 정도로 구리에 의해 오염되었다.

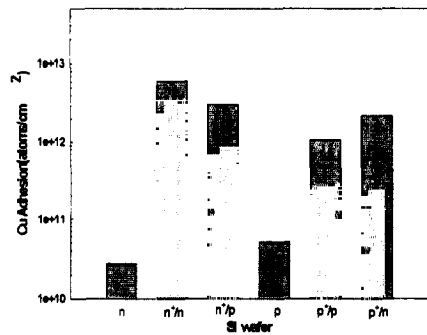


Fig. 5. Cu segregation at the six different Si surfaces by HF(0.5%)-H₂O₂(10%) solution.

Dipping time : 10min
Initial concentration of Cu : 1ppm

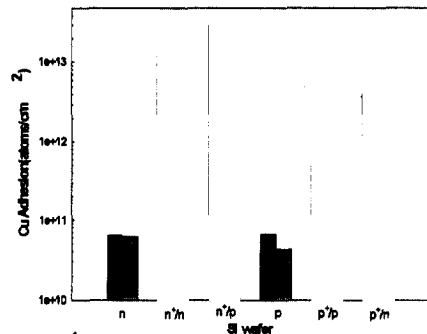


Fig. 6. Cu segregation at the six different Si surfaces by HF(0.5%)-H₂O₂(1%) and HF(5%)-H₂O₂(10%) solution.

■ : HF(0.5%)-H₂O₂(1%),
▨ : HF(5%)-H₂O₂(10%)
Initial concentration of Cu : 1ppm
Dipping time : 10min

Fig. 6의 실험에서, H₂O₂의 농도는 Fig. 5의 실험보다 1/10로 낮추었다. n-형, p-형, p⁺-형 표면의 구리 흡착은 H₂O₂의 농도가 1/10로 낮추어졌더라도 거의 변화하지 않았다. 그러나 n⁺-형 기판의 경우에 구리 흡착은 H₂O₂의 농도가 감소됨과 동시에 증가했다. DHF-H₂O₂ 용액(HF:5%, H₂O₂:10%)을 사용했을 경우는 HF 농도를 0.5%로 했을 때와 비교해 보면 n-형과 p-형 표면으로의 구리 흡착에는 큰 변화가 없었다. 그러나 n⁺-형과 p⁺-형 표면의 경우에는 HF의 농도가 5%일 때 구리 흡착이 감소했다.

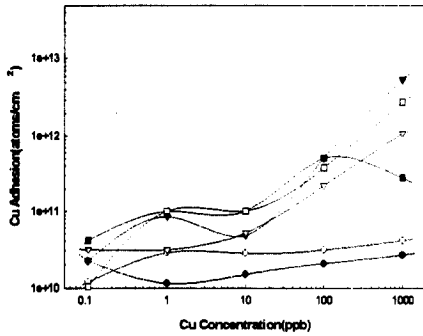


Fig. 7. Cu segregation at the six different Si surfaces by HF(0.5%)-H₂O₂(10%) solution as a function of Cu concentration.

● : n, ▼ : n⁺/n, ■ : n⁺/p, ○ : p, ▽ : p⁺/p, □ : p⁺/n
Dipping time : 10min

Fig. 7는 다양한 농도의 구리를 함유한 DHF-H₂O₂ 용액(DHF:0.5%, H₂O₂:10%)에 여러 실리콘 기판이 10분 동안 잠길 때 실리콘 기판으로의 구리 흡착을 나타낸 것이다. n-형과 p-형 기판은 DHF-H₂O₂ 용액에서 구리로 전혀 오염되지 아니하였다. 그러나 n⁺-형과 p⁺-형 표면의 경우, DHF-H₂O₂ 용액내의 구리 전착농도는 n-형과 p-형 표면과 같은 정도에서 표면에 구리 흡착을 억제시킬 정도인 0.1 ppb 이하로 낮춰져야 한다.

3-3. 실리콘 기판 표면에 BHF를 가한 계면활성제 내에서 금속 불순물의 제거

BHF는 일반적으로 증착된 이중층 필름과 같은 두꺼운 산화물을 에칭하는데 사용된다. 따라

서 드러낸 실리콘 표면은 에칭의 마지막 단계에서 생성된다. 만일 BHF가 드러낸 실리콘 표면으로 쉽게 분리되는 구리와 같은 금속을 포함하고 있으면, 이러한 금속은 BHF 용액으로부터 실리콘 표면으로 분리된다.

만일 BHF에 적절한 계면활성제를 첨가하면, 실리콘 기판의 습식성이 향상되고 실리콘사이의 에칭속도의 선택도가 높아진다[16,17]. 우리는 BHF와 계면활성제가 첨가된 BHF에서 실리콘 기판 표면으로의 구리 분리에 대하여 검토하였다.

BHF (BHF:63%, HF:6%, NH₄F:30%)와 다양한 농도의 계면활성제를 제조하였고, 실리콘 기판은 BHF에서 30분 동안, 그리고 초순수에서 30초 동안 담겼다. 기판을 건조시켰다. 실리콘 표면의 금속 전착농도는 TRXRF로 측정하였다. 모든 실험에서 BHF에 10 ppb의 구리를 첨가했다. 본 실험에서 이용한 계면활성제는 탄화수소형 계면활성제였다.

Fig. 8은 다양한 계면활성제가 첨가된 BHF 용액 중에서 실리콘 표면에서의 구리 분리를 비교하였다. n-형, p-형, n⁺-형 실리콘 기판의 경우에는, BHF(계면활성제를 포함하지 않은 경우)가 사용되었을 때 10¹² atom/cm²의 구리 오염이 관찰되었다. 계면활성제의 농도가 높아짐에 따라 n-형 p-형 실리콘 기판에서는 더 적은 구리 오염이 감지되었다. 그러나 n⁺-형 실리콘

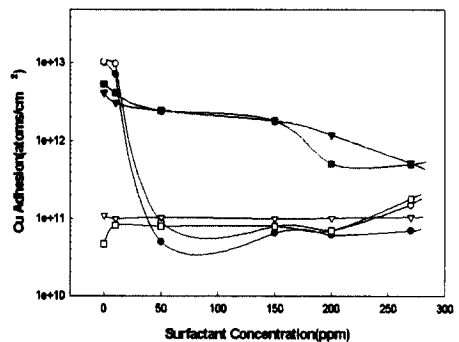


Fig. 8. Cu segregation at the six different Si surfaces in BHF63 as a function hydrocarbon surfactant concentration.

● : n, ▼ : n⁺/n, ■ : n⁺/p, ○ : p, ▽ : p⁺/p, □ : p⁺/n
Dipping time : 30min
Initial concentration of Cu : 10ppb

기판의 경우에는 계면활성제의 농도가 높아지더라도 구리 오염을 억제할 수 없었다.

계면활성제는 금속 불순물의 n-형, p-형 표면 전착 방지에 효과적인 것으로 알려졌다. 이것은 계면활성제가 금속 불순물보다 빨리 실리콘 표면에 흡수되어 반응하기 때문에 일어난 것으로, 본 실험에서 사용한 계면활성제는 초순수로 헹구어 완전히 제거될 수 있다.

p⁺-형 실리콘 기판은 계면활성제가 첨가되지 않은 BHF에서도 구리에 의해 소량만이 오염되었다. 계면활성제가 첨가된 BHF에서는 오염되지 않았다.

3-4. 실리콘 기판과 미세 거친 표면에서 화학적 처리결과

여러 실리콘 기판과 미세 거친 표면에서 여러 화학적 처리에 의한 에칭율을 table 4에 나타내었다. 즉, table 4는 다양한 실리콘 기판에서 DHF-H₂O₂ (HF:0.5%, H₂O₂:10%), BHF (HF:6%, NH₄F:30%), 계면활성제가 첨가된 BHF (HF:6%, NH₄F:30%, 200 ppm의 탄화수소 계면활성제)와 DHF (HF:0.5%)의 에칭율을 나타내었다. 이때 에칭율의 단위는 Å/min이고, "N. D."는 감지한계이하의 결과를 의미한다(약 1 Å).

n⁺-형 표면에서의 DHF-H₂O₂ (HF:0.5%, H₂O₂:10%)의 에칭율은 70Å/min에서 특히 높은 것으로 나타났다. 또한 p⁺-형 표면에서의 에칭율은 n-형과 p-형 표면에서의 것보다 높다는 것이 드러났다. n⁺-형 표면에서 BHF의 에칭율은 다른 표면에서의 것보다 높았다. n⁺-형 표면에서 계면활성제가 첨가된 BHF의 에칭율은 또한 다른 표면에서의 것보다 높았다. n⁺-형 표면에서 계면활성제가 첨가된 BHF의 에칭율은 계면활성제가 함유되지 않은 BHF보다 조금 높았다.

Table 5는 DHF-H₂O₂ (HF:0.5%, H₂O₂:10%) 용액에서 10분동안 담근 다양한 실리콘 기판의 표면 미세 거침을 나타낸 것이다. "Ra"는 평균 표면미세거침을 나타낸다. "P-V"는 "peak-to-valley"를 가르킨다.

n-형 기판 위의 p⁺-형 표면과 n⁺-형 표면의 표면미세거침은 표면이 DHF-H₂O₂ (HF: 0.5%, H₂O₂:10%) 용액에 10분 동안 잠겼을 때 증가한다. 반면에 p-형 기판 위의 p⁺-형 표면이나 p-형 표면과 p-형 기판의 경우는 표면미세거침이 증가하지 않는 결과를 얻었다.

Table 4. Etching Rate of Various Chemicals for the Six Different Si Surfaces at Room Temperature

Evaluated Comp.	N	N ⁺ /N	N ⁺ /P	P	P ⁺ /P	P ⁺ /N
HF/H ₂ O (0.5%/10%)	1.0	74.9	67.1	<1	5.8	6.6
BHF63	<1	1.8	3.5	<1	N. D.	N. D.
BHF63 with surfactant ^a	<1	4.6	4.2	<1	N. D.	N. D.
DHF (0.5%)	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.

^a Hydrocarbon surfactant : 200ppm

Table 5. The Surface Microroughness of the Six Different Si Surface After Dipping into HF(0.5%)-H₂O₂(10%) Solution for 10 min

After RCA cleaning	Ra (nm)	P-V (nm)	After HF/HO (0.5%/10%)	Ra (nm)	P-V (nm)
CZ-n(100)	0.22	3.07	CZ-n(100)	0.21	3.01
CZ-p(100)	0.16	2.16	CZ-p(100)	0.18	2.31
			CZ-n ⁺ /n(100)	0.57	7.17
			CZ-n ⁺ /p(100)	0.53	7.04
			CZ-p ⁺ /p(100)	0.20	2.22
			CZ-p ⁺ /n(100)	0.48	7.32

IV. 결 론

실리콘 기판 표면의 금속오염은 반도체 장치에 치명적인 손상을 일으킨다. 장치 특성의 저하를 막기 위해서는 실리콘 기판의 금속 전착농도를 TRXRF의 감지한계인 10¹⁰ atom/cm² 이하로 낮추어야 한다. 현재 습식공정에서의 정밀한 세척은 실리콘 표면의 금속 불순물을 충분히 제거하기에 필요한 공정이다. 또 초순수에 담긴 금속불순물과 화학물질은 기판 표면을 오염시키지 않아야 한다.

n-형과 p-형 표면의 경우, 상온에서 실리콘 표면과 직접적으로 결합하는 금속불순물을 제거하는데는 DHF-H₂O₂ 세척이 효과적이다. 이 방법은 감지할 수 있는 교차 오염을 가져오지 않는다. 어떠한 표면미세거침도 감지되지 않는다.

따라서 DHF-H₂O₂ 세척은 n-형과 p-형 실리콘 기판의 최적 세척법이다.

그러나 n⁺-형과 p⁺-형 기판은 DHF-H₂O₂ 용액에서도 구리 교차오염되기 쉽다. n-형 기판 위의 n⁺-형 표면과 p⁺-형 표면의 표면미세거침은 DHF-H₂O₂ 용액 내에서 증가한다.

n⁺-형 실리콘 표면에서 DHF-H₂O₂ 용액의 에칭율은 다른 실리콘 표면의 것보다 높았다. DHF-H₂O₂ 세척은 상당한 청결을 요구하는 n-형과 p-형 실리콘 표면에서 금속불순물을 제거하는데 효과적이다. 그러나 DHF-H₂O₂ 세척은 n⁺-형과 p⁺-형 표면을 가진 기판을 세척하는데는 적절치 않다. 현재 이러한 기판에서 금속불순물을 제거하는 데는 NH₄OH-H₂O₂-H₂O 세척과 HCl-H₂O₂-H₂O 세척이 요구되고 있다.

실리콘 표면의 습식성을 향상시킬 BHF에 첨가된 탄화수소계 계면활성제는 n-형, p-형, 그리고 p⁺-형 기판 표면 위의 구리 침적을 억제시키는 데 효과적이다.

최종 세척단계에서 적용되는 초순수와 DHF-H₂O₂ 용액 내에서는, 실리콘과 전기 전하를 교환함으로써 침적시킬 수 있는 구리와 같은 금속은 ppt 단위 이하로 억제시킬 필요가 있다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. T. Ohmi, in *Processings of 8th Workshop on ULSI Ultra Clean Technology*, pp. 5-15(1990)
2. R. W. Rosenberg, M. Itano, I. Kawanabe, F. W. Kern, Jr., M. Miyashita, and T. Ohmi, in *Microcontamination '90 Conference Proceedings*, pp. 273-291, Santa Clara, CA., Oct., 1990.
3. M. Itano, F. W. Kern, Jr., M. Miyashita, I. Kawanabe, and T. Ohmi, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.*, SM-5, 114(1992)
4. S. Ojima, K. Kubo, M. Kato, M. Toda and T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, **144**(4), 1482(1997)
5. M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami and M. Ohwada, *J. Appl. Phys.*, **68**, 1272(1990)
6. M. Miyawaki, S. Yoshitake, and Y. Ohmi, *IEEE Electron Device Lett.*, EDL-11, 448 (1990).
7. T. Ohimi, M. Miyashita, M. Itano, T. Imaoka and I. Kawanabe, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-39, 537(1992)
8. M. Miyashita, T. Tsuga, K. Makihara and T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2133 (1992)
9. a) N. Tsutiya, M. Tanaka, M. Kageyama, A. Kubota, and Y. Matsushita, in *Extended Abstracts of the 22nd (1990 International) Conference on Solid State Devices and Materials*, pp. 1131-1134(1990)
b) T. Shimono, M. Morita, Y. Muramatsu, and M. Tsuji, in *Proceedings of 8th Workshop on ULSI Ultra Clean Technology*, pp. 59-68(1990)
10. N. Anzai, Y. Kureishi, S. Shimisu, and T. Nitta, in *Proceedings of first Workshop on ULSI Ultra Clean Technology*, pp.75-94(1989)
11. N. Miki, T. Yonezawa, A. Watanabe, M. Maeno, I. Kawanabe, and T. Ohmi, in *Proceedings of 10th Annual Semiconductor Pure Water Conference*, pp.335-353(1991)
12. M. Sano, in *Proceedings of 10th Workshop on ULSI Ultra Clean Technology*, pp.55-65 May 17, 1991.
13. T. Ohmi, T. Imaoka, I. Sugiyama, and T. Kezuka, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3317 (1992).
14. T. Imaoka, T. Kezuka, J. Takano, M. Kogure, T. Isagawa, H. Shimada, and T. Ohmi, in *Chemical Proceedings of Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference*, pp.162-190, Feb, 1992.
15. T. Shimono and M. Tsuji, Abstract 200, p. 278, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol.91-1, Washington, DC, May 5-10, 1991.
16. H. Kikuyama, N. Miki, K. Saka, J. Takano, I. Kawanabe, M. Miyashita, and T. Ohmi, *Trans. Semicond. Manuf.*, SM-3, 99 (1990).
17. H. Kikuyama, N. Miki, K. Saka, J. Takano, I. Kawanabe, M. Miyashita, and T. Ohmi, *Trans. Semicond. Manuf.*, SM-4, 26 (1991)