

UV/O₃을 이용한 Si Contact Hole 건식세정에 관한 연구

10-1-2

Dry Cleaning of Si Contact Holes using UV/O₃ Method

최진식*, 고용득*, 구경완**, 김성일**, 천희곤*

(Jin-Sik Choi, Yong-Deuk Ko, Kyung-Wan Koo, Sung-Il Kim and Hui-Gon Chun)

Abstract

The UV/O₃ dry cleaning has been well known in removing organic molecules. The UV/O₃ dry cleaning method was performed to clean the Si wafer surfaces and contact holes contaminated by organic molecules such as residual PR. During the cleaning process, the Si surfaces were analyzed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscope (AFM) and ellipsometer. When the UV/O₃ dry cleaning at 200°C was performed for 3 minutes, the residual photoresist was almost removed on Si wafer surfaces, but Si surfaces were oxidized. For UV/O₃ application of contact hole cleaning, the contact string were formed using the equipment of ISRC (Inter-university Semiconductor Research Center). Before Al deposition, UV/O₃ (at 200°C) dry cleaning was performed for 3 minutes. After metal annealing, the specific contact resistivity was measured. Because UV/O₃ dry cleaning removed organic contaminants in contact holes, the specific contact resistivity decreased. Each contact hole size was different, but the specific contact resistivities were all much the same. Thus, it is expected that the UV/O₃ dry cleaning method will be useful method of removal of the organic contaminants at smaller contact hole cleaning.

Key Word (중요 용어) : UV/O₃, Dry cleaning(건식세정), Organic contaminant(유기오염물)

1. 서 론

반도체 산업에서 실리콘 웨이퍼 상의 제거 대상 물로서는 입자성 오염, 이온성 오염 그리고 자연산화막 등이 있으며¹⁾ 이들 오염물의 존재는 소자의 신뢰성과 수율을 저하시키는 직접적인 원인이 되고 있다.²⁾ 소자의 미세화가 진전됨에 따라 오염방지에 대한 요구조건이 더욱 엄격해지고 있다. 또한 소자의 고집적화에 따라 콘택 홀(contact hole) 크기는 계속적으로 감소하고 있으며, Aspect Ratio는 증가하고 있다. 따라서 세정기술 및 작업환경의 개선이 요구되고, 공정의 자동화와 Wafer의 대구경화로 Single Wafer Process가 행해지고 있다. 공정장비의 Cluster화로 기존의 습식세정은 연속공정의 어려움과 사용된 막대한 양의 Chemical과 Cleaning Agent 등의 처리 및 이들에 의한 재오염

문제 등으로 건식세정기술에 대한 요구가 증대되고 있다.³⁾

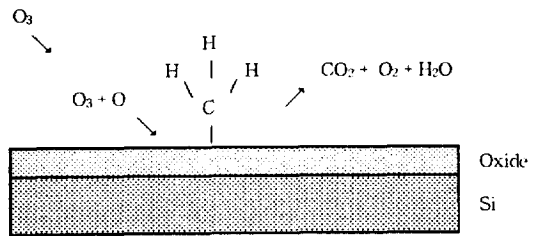


그림 1. 유기오염물의 제거 메카니즘

Fig. 1. Mechanism of Organic Contaminant Removal

건식세정기술로는 UV(Ultraviolet), Remote Plasma, Gas Vapor 등을 이용하는 방법이 연구되어지고 있으며, 이들 중 UV를 이용하는 방법은 고속이온 발생이 없고, 저온에서의 공정이 가능하므로 공정적용에 장점이 있다. UV의 유기물 분해능력은 이미 잘 알려져 있으며, 저압 수은등에서 생성되는 UV의 주요 파장은 184.9 nm와 253.7 nm 이

* : 울산대학교 공과대학 재료공학과

** : 영동공과대학 전자공학부

접수일자 : 1996년 7월 19일

심사완료 : 1996년 10월 20일

다⁴⁾. 이중 184.9 nm는 산소에 흡수되어 오존을 형성하며, 253.7 nm는 오존과 유기물에 흡수되어 발생기 산소의 생성과 유기물 분해의 기능을 나타내고, 분해된 유기물과 생성된 오존 및 발생기 산소와의 반응을 통하여 유기성 오염물의 제거가 이루어지는 것으로 알려져 있다³⁾. UV/O₃에 의한 유기물 오염의 세정과정을 도식적으로 그림 1에 나타내었다.

본 연구는 이러한 UV/O₃의 특성을 이용한 실리콘 웨이퍼 상의 유기물 오염을 제거한 후 XPS, AFM, Ellipsometer를 통해 분석하였으며 각각 1.5 μm, 2.0 μm, 3.0 μm인 콘택 홀로 구성된 접촉고리(contact string)를 형성하여 UV/O₃ 건식세정을 행한 후 접촉저항 측정을 통하여 콘택 홀에서의 UV/O₃의 유기물 제거 능력을 검토하였다.

2. 실험

2.1. UV/O₃를 이용한 건식세정장치

본 실험에서 사용된 UV/O₃ 건식세정장치는 그림 2에 개략적으로 나타내었다. 산소 가스가 오존 발생장치를 거쳐 반응기 내로 공급된다. 오존의 라이프 타임이 짧기 때문에 오존발생장치와 반응기의 거리를 최소화 하였다. 램프에서 조사되는 UV 강도는 거리에 따라 급속히 감소하므로 시료와의 거리를 5mm이하로 유지될수 있도록 설치하였다³⁾. 또한 시료의 가열을 위해 고순도 석영판으로 제작된 시편홀더(Sample holder) 아래 할로젠 램프를 설치하였으며, 반응기는 SUS 316으로 만들어져 유입된 오존이 대기중으로 누설되지 않도록 구성하였다.

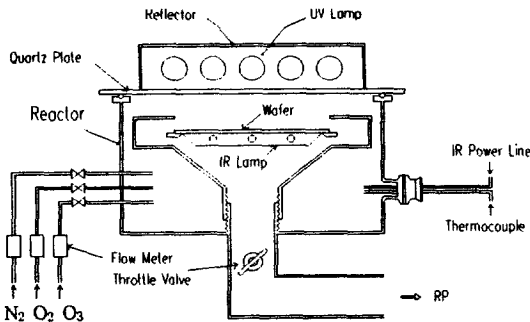
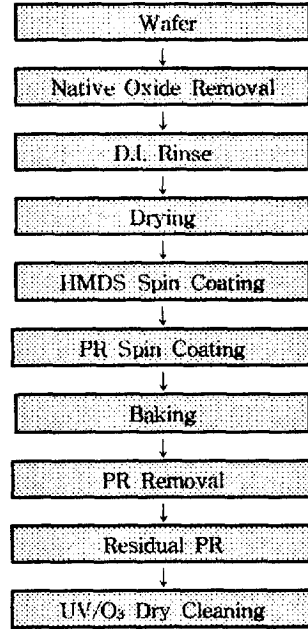


그림 2. UV/O₃ 건식세정장치의 개략도
Fig. 2. Schematic Diagram of UV/O₃ Dry Cleaning System

2.2. UV/O₃를 이용한 건식세정의 표면분석

건식세정의 표면분석을 위한 시료제작 공정순서를 표1에 나타내었다.

표 1. 잔류PR의 시료제작 공정
Table 1. Processes of Residual PR Cleaning

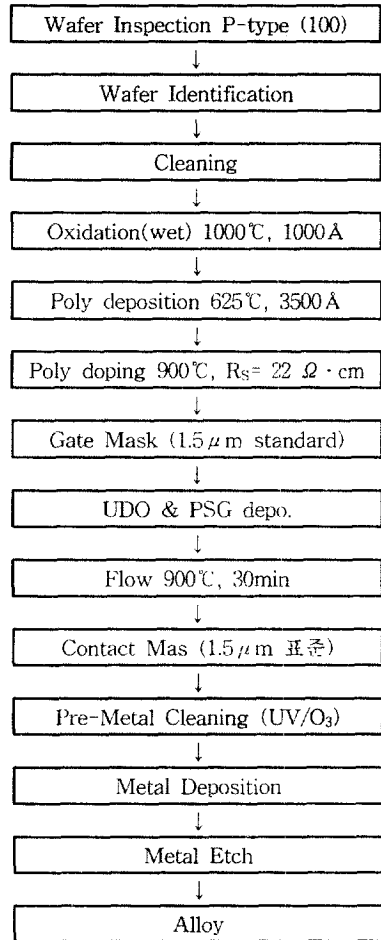


사용한 전처리 세정시약으로써 반도체 등급의 HF, H₂O₂, H₂SO₄를 사용하였으며, PR은 AZ5206 Positive PR를 사용하였다. 실험에 사용된 가스는 99.999%의 Ar, N₂, O₂를 사용하였고, 물은 18 MΩ의 탈이온수를 사용하였다. 시료준비 및 건식세정은 시료의 산화방지를 위해 N₂로 채워진 글러브 박스(Glove Box) 내에서 행하였으며, 시료는 HF + H₂O₂ + H₂O (5% HF + 7% H₂O₂) 용액으로 상온에서 1분간 처리하여 산화막을 제거한 뒤, 탈이온수로 린스 하였고, 고순도 Ar 가스로 건조하였다. PR의 접착력을 좋게 하기 위하여 먼저 HMDS를 스핀 코팅 한 후 Positive PR을 스핀 코팅 하였다. 그 뒤 120°C에서 30분간 가열한 후, 상온에서 황산 용액에 10분간 처리하였으며, 탈이온수로 린스하고 고순도 Ar 가스로 건조시킴으로서 실리콘 웨이퍼 표면에 미량의 PR이 잔류하도록 시료를 준비하였다.

잔류 PR이 존재하는 시료를 글러브 박스 내에 설치된 UV/O₃ 건식세정장비에서 행하였으며, 이들 시료는 참고문헌[5]에서와 같이 대기중의 노출 없이 Vacuum tunnel (10⁻⁶)을 이용하여 in-line으로

표 2. 접촉고리 형성공정

Table 2. Precesses for Contact String Formation



콘택홀 크기는 1.5 μm, 2.0 μm, 3.0 μm 이었다. 그림 4와 5는 형성된 접촉고리 패턴 사진과 단면구조 개략도이다.

전체 공정이 모두 끝난 웨이퍼는 각각의 접촉고리의 UV/O₃ 세정능력을 평가하기 위하여 HP-4145를 이용하여 접촉저항을 측정하였으며, 콘택홀 세정공정순서를 표 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV/O₃를 이용한 유기오염물 제거

잔류 PR로 오염된 시료를 준비한 후 상온과 200°C에서 UV/O₃ 진식세정을 각 시간별로 행하여 그에 따른 XPS 분석결과를 그림 6과 7에 각각 나타내었다.

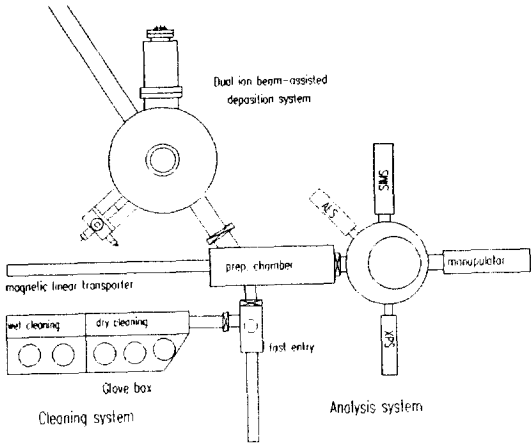


그림 3. 표면분석장치와 글러브 박스의 개략도
Fig. 3. Schematic Diagram of Surface Analysis System & Glove Box

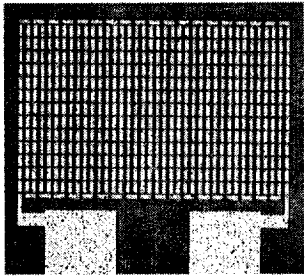
Vacuum Science Workshop (VSW)에서 제작된 다목적 표면 분석장비에 장착하였으며, 표면분석은 X-ray source가 Al K α 의 1486.6 eV X-ray beam을 이용해 Au의 4f_{7/2}의 84.0 eV의 binding energy를 기준으로 하는 XPS를 이용하여 분석하였다. 실험에 사용된 글러브 박스와 표면분석장치에 대한 개략도를 그림 3에 나타내었다.

이들 시편은 Gartner사의 에립소메터와 Park Scientific Instruments (PSI)사의 AutoProbe LS 주사탐침현미경을 이용하여 UV/O₃ 진식세정시 발생하는 실리콘 웨이퍼 표면의 산화막 두께와 표면의 거칠기를 측정하였다.

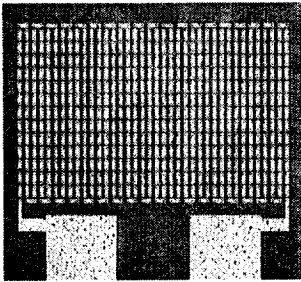
2.3. 콘택 홀 세정실험

접촉고리(contact string)형성을 위한 시료제작은 서울대학교 반도체공동연구소(ISRC)의 공정장비를 이용하여 행하였으며, 표 2는 접촉고리 형성공정을 나타내었다.

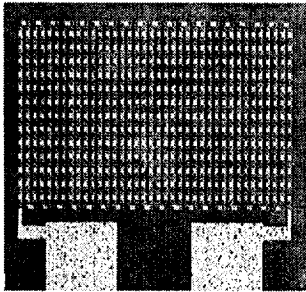
사용된 실리콘 웨이퍼는 비저항이 13 ± 2 Ω·cm로 보론이 주입된 p-type 실리콘 웨이퍼(4 inch)이다. 공정순서는 웨이퍼 상에 습식산화로 SiO₂층을 100 nm 형성 후 poly-Si를 350 nm 증착하였으며, 900°C에서 POCl₃로 도핑하여 비저항이 22 Ω·cm였다. UDO와 BPSG를 사용하여 1 μm 두께의 절연층을 형성하였으며, 에칭으로 콘택 홀을 형성한 다음 각각의 세정공정을 적용하였다. 세정공정이 끝난 웨이퍼는 Sputtering으로 Al을 700 nm 증착하였으며 Al 에칭후 1064개의 콘택 홀로 구성되는 접촉고리를 형성하였다. 형성된 각각의 접촉고리의



(a) $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$



(b) $2.0\mu\text{m} \times 2.0\mu\text{m}$



(c) $3.0\mu\text{m} \times 3.0\mu\text{m}$

그림 4. 접촉고리 사진

Fig. 4. Photographs of Contact String

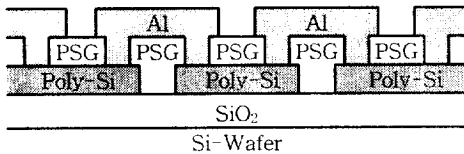


그림 5. 접촉고리 단면도

Fig. 5. Schematic Diagram of Contact String Cross Section

상온에서 UV/O₃ 처리에 의한 시료표면의 PR 잔류량은 감소 하였으나, 완전히 제거 되지 않고 잔류하고 있음을 확인 하였다. 이는 UV/O₃ 처리만으로 잔류 PR을 산화시켜 탈착이 용이한 반응 생성

표 3. 콘택 홀 세정공정

Table 3. Precesses of Contact Hole Cleaning

공정순서	
공정 A	HF dip → DI rinse → UV/O ₃ (200°C, 3분)
공정 B	HF dip → DI rinse
공정 C	UV/O ₃ (200°C, 3분) → HF dip → DI rinse

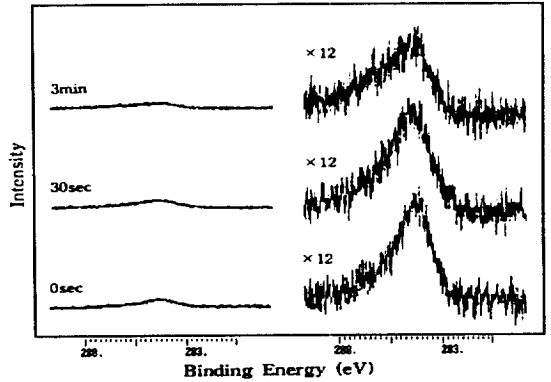


그림 6. 실리콘 표면의 잔류 PR에 대한 XPS 1s 스펙트럼 : UV/O₃ 처리, 상온

Fig. 6. XPS C 1s Spectra of Residual PR on Si : UV/O₃ treated at room temperature

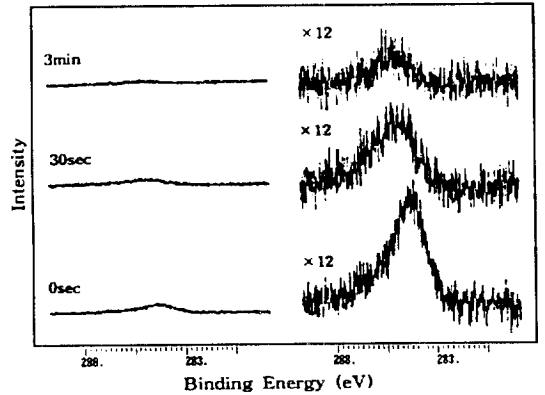


그림 7. 실리콘 표면의 잔류 PR에 대한 XPS 1s 스펙트럼 : UV/O₃ 처리, 200°C

Fig. 7. XPS C 1s Spectra of Residual PR on Si : UV/O₃ treated at 200°C

물 형성과 반응생성물 탈착에 필요한 에너지 공급이 효과적으로 이루어지지 않았음을 나타낸다.

200°C에서의 UV/O₃ 처리 3분이후 잔류 PR이 거의 제거되어 짐을 알 수 있었고, XPS C_{1s}의 결합 에너지가 4.4 eV까지 증가됨을 관찰할수 있었다.

이는 PR이 제거되는 과정에서 -CH₂- (285 eV), -CH₂O- (286.5 eV), =C=O (288 eV), -COO- (289 eV) 등이 형성된다는 것을 알 수 있었다.^{6,7)} UV/O₃ 처리시, 200℃로 가열함에 따라 표면의 산화반응이 활발해질 뿐만 아니라 용이하게 산화된 반응생성물들이 탈착되도록 하는 것으로 사료된다.

그림 8은 표면의 잔류 PR을 200℃에서 3분간 UV/O₃ 처리한 후 AFM을 이용하여 관찰한 것으로 실리콘 표면에서 잔류 PR이 용이하게 분해되어 제거됨과 동시에 표면거칠기가 변화하는 것을 관찰하였다. bare Si 웨이퍼를 사용한 실험에서 표면의 표면거칠기(rms roughness)가 0.1nm에서 전처리 및 200℃, UV/O₃ 처리를 3분간 행한 경우 0.25 nm로 증가한 것으로 미루어 보아, 이는 시료를 제작하는 과정에서 H₂SO₄를 사용함에 따라 초기 거칠기가 발생한 것이 표면거칠기를 증가시키는 원인이 된 것으로 추정된다.⁵⁾

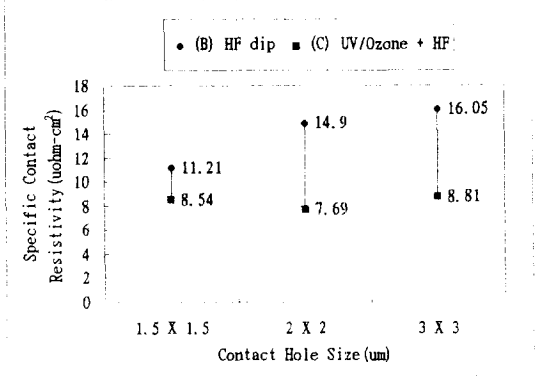


그림 9. 접촉고리의 접촉저항 (공정 B-공정 C)
 Fig. 9. Specific Contact Resistivity of Contact String
 (B) HF Dip → DI rinse
 (C) UV/O₃ (200℃, 3min) → HF Dip → DI rinse

표 4. UV/O₃에 의한 산화막 두께
 Table 4. Oxide Thickness by UV/O₃
 (단위: nm)

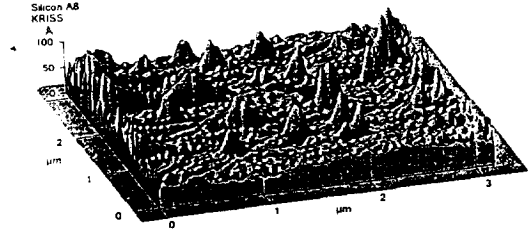


그림 8. 잔류 PR 제거후 실리콘 표면 형상
 : UV/O₃ 처리, 3분-200℃
 Fig. 8. AFM 3D Images of Si Surface after Removal of Residual PR
 : UV/O₃ treated for 3 minutes at 200℃

	Thickness	Roughness
Native Oxide	2.1	0.1
R.T. UV/O ₃ 3min	1.4	0.13
100℃ UV/O ₃ 3min	1.42	0.17
200℃ UV/O ₃ 3min	1.4	0.25
250℃ UV/O ₃ 3min	1.56	0.43

접촉고리 형성을 끝낸후 콘택 홀 세정공정 B와 C에 따른 접촉저항을 그림 9에 나타내었으며, 두 세정공정의 접촉저항 값의 차이는 유기물에 의한 것으로 콘택홀 크기가 적어질수록 유기물에 의한 접촉저항이 감소됨을 나타내고 있다. 콘택 홀 via 및 내의 유기오염은 HF dip에 의해 제거될 수 있으나 유기오염이 HF의 콘택 홀 via의 산화막 제거를 방해하는 것이 더욱 지배적인 것으로 사료된다. 따라서 UV/O₃ 처리 후, HF dip 처리를 행하였을 때 접촉저항은 콘택 홀 크기가 변화하여도 유사한 값을 나타내었다. 이는 UV/O₃을 이용한 건식세정방법이 콘택 홀 크기 감소에도 유효함을 나타낸다.

후 시료를 UV/O₃ 분위기에서 3분간 유지하며, 각각 상온, 100℃, 200℃, 250℃의 산화막 두께와 표면거칠기를 엘립소메터와 AFM으로 측정하였다.

측정된 산화막 두께와 표면 거칠기(rms roughness)값을 표 4에 나타내었다. 산화막의 두께는 온도상승에 따라 약간의 변화가 있으나 표면거칠기는 온도상승에 따라 증가했으며, 200℃ 이상에서 다소 많은 변화가 있었다. 이는 시편 준비과정에서 형성된 초기 거칠기로 인하여 온도상승시, 국부적인 산화반응에 기인한 것으로 사료된다.⁸⁾

3.2. UV/O₃에 의한 산화막 형성

물은 HF용액으로 표면의 자연산화막을 제거한

공정 A와 공정 C의 세정공정에 따른 접촉고리의 접촉저항값을 그림 10에 나타내었으며, 각각의 콘택 홀 크기에서 세정공정에 따른 접촉저항 값의 차이가 콘택홀 크기의 줄어들음에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이는 공정 C에서는 유기물 제거 후 산화막 제거를 행하므로써 공정 A보다 좋은 급속-poly Si 집합을 형성한 것으로 사료된다. 그러나 공정 A의 경우 HF dip에 의해서 제거되지 않은 유기물에 의해 유기물 아래의 콘택 홀 via의 산화막이 제거되지 않고 남아있을 수 있으며, 또한 UV/O₃ 건식세정공정에 의한 poly-Si의 산화에 의한 영향으로 접촉저항이 높은 것으로 설명될 수 있다.

2. 콘택 홀에서의 200°C, UV/O₃ 를 이용한 건식세정에서 콘택홀 크기가 1.5 μ m \times 1.5 μ m에서도 유기물 오염제거가 유효하며 이를 접촉저항 측정을 통하여 확인하였다.
3. UV/O₃를 이용한 건식세정시 웨이퍼 표면은 산화되며, 콘택 홀 또한 산화에 의한 접촉저항의 증가를 확인하였다.

※ 본 연구는 95년도 “교육부 반도체분야 학술 연구조성비 ISRC 95-E-1021”와 ETRI의 “선행기초기술연구 사업”의 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Waranabe와 3인, "Cleaning Engineering for Semiconductor Fabrication", 반도체 제조기술 특집, 일본논평 Vol, 71, No. 5, pp. 39-45, 1989
2. 서동량, "반도체 제조공정의 오염제거기술 및 사례", 제9회 Cleaning Room 기술 세미나, pp. 85-96, 1993
3. J. R. Vig, "UV/Ozone Cleaning of Surface" J. Vac. Sci. Tech., A3 (3), pp. 1027-1034, 1985
4. Calvert, J. G., and Pitts, J. N. Jr., Photochemistry, John Wiley & Sons, pp. 205-209, pp. 687-705, 1966
5. 이경우 외 6인, 한국진공학회지, *in-line* XPS와 AFM을 이용한 유기물의 UV/Ozone 건식세정 과정연구, Vol.4, No. 3, p. 261-269, 1995
6. D. Briggs and M. P. Seah, Practical Surface Analysis, Vol. 1, 2nd edition, John Wiley & Sons, pp. 437, 1990
7. J. Sagiv, Organized Monolayers by Adsorption. 1. Formation and Structure of Oleophobic Mixed Monolayers on Solid Surfaces, J. Am. Chem. Soc., Vol. 102, No. 1, 1980
8. 이 경우, 석사학위논문, UV/O₃을 이용한 실리콘 웨이퍼의 건식세정과 *in-line* 표면분석에 관한 연구, pp. 72, 1994

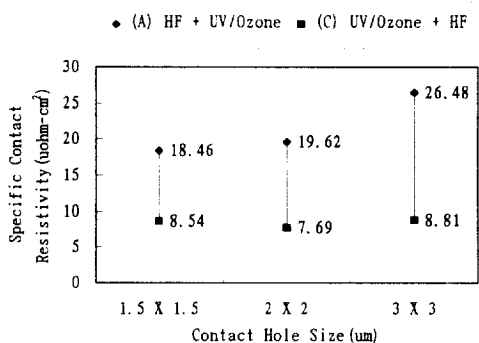


그림 10. 접촉고리의 접촉저항 (공정 A-공정 C)
Fig. 10. Specific Contact Resistivity of Contact String

(A) HF Dip → DI rinse → UV/O₃ (200°C, 3 min)

(C) UV/O₃ (200°C, 3 min) → HF Dip → DI rinse

4. 결 론

UV/O₃ 을 사용한 건식세정 기술의 콘택 홀 적용에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 잔류 PR에 대한 UV/O₃을 이용한 건식세정효과를 확인하였으며, 200°C로 가열해 주었을 때 -CH₂ -, -CH₂O -, =C=O, -COO - 등이 형성되어 효과적으로 제거되며, 200°C 이상의 경우 실리콘 웨이퍼의 산화속도가 증가하며 또한 표면 거칠기가 증가하는 것을 확인하였다.