

UV/O₂ 가스상 세정을 이용한 실리콘 웨이퍼상의 PEG 반응기구의 관찰

Investigation of PEG(polyethyleneglycol) Removal Mechanism during UV/O₂ Gas Phase Cleaning for Silicon Technology

권성구^{1,a}, 김도현², 김기동¹, 이승현¹
(Sung-Ku Kwon^{1,a}, Do-Hyun Kim², Ki-Dong Kim¹, and Seung-Heun Lee¹)

Abstract

An experiment to find out the removal mechanism of PEG(polyethyleneglycol) by using UV-enhanced O₂ GPC (gas phase cleaning) at low substrate temperature below 200 °C was executed under various process conditions, such as substrate temperature, UV exposure, and O₂ gas. The possibility of using UV/O₂ GPC as a low-temperature in-situ cleaning tool for organic removal was confirmed by the removal of a PEG film with a thickness of about 200 nm within 150 sec at a substrate temperature of 200 °C. Synergistic effects by combining photo-dissociation and photo-oxidation can only remove the entire PEG film without residues within experimental splits. In UV/O₂ GPC with substrate temperatures higher than the glass transition temperature, the substantial increase in the PEG removal rate can be explained by surface wave formation. The photo-dissociation of PEG film by UV exposure results in the formation of end aldehyde by dissociation of back-bone chain and direct decomposition of light molecules. The role of oxygen is forming peroxide radicals and/or terminating the dis-proportionation reaction by forming peroxide.

Key Words : Mechanism, PEG, Gas phase cleaning, UV/O₂, Silicon

1. 서 론

실리콘 웨이퍼의 표면세정은 고밀도, 고성능, 고신뢰도의 초고집적 회로의 제작을 위한 가장 중요한 공정중의 하나이다. 회로 선폭이 100 nm 이하로 감소함에 따라, 웨이퍼 세정공정은 수율 개선과 신뢰도 향상에 있어서 중요성이 더욱 커지고 있다. 유기 오염물은 주로 웨이퍼 저장이나 운반, 단위공정, 및 생산환경으로부터 기인한다. 공정 중에 발생하는 유기오염물의 예로는 감광막[1-3], 반응성

이온식각 공정에서 발생하는 공정잔류물[4-6], 파기타 공정에서 발생하는 미량의 탄화수소 [7] 등이 있다. 고품질의 게이트 절연막의 성장[8,9] 이나 소자제조용 실리콘 또는 실리콘게르마늄 에피박막의 성장[10-12]을 위해서는 이러한 유기오염물이 공정 전에 허용농도 이하로 제거되거나, 완전히 제거되어야 한다. 게이트 절연막 내에 유기물이 포함되면, 계면이나 막내에 결함밀도가 증가되어 캐리어의 이동속도를 저하시키거나 또는 결함 내에 포획되어 문턱전압을 크게 변화시킨다[7]. 이외에도 표면 유기 오염물은 실리콘 산화막내에 공공을 유발함으로써, 유전막의 파괴강도를 저하시키기도 한다[13].

가스상 세정공정은 반응물의 흡착, 표면반응, 웨이퍼 표면으로부터 반응 부산물의 탈착 및 제거 과정에서 액상공정에 비해 높은 확산도와 우수한

1. 군산대학교 신소재공학과
(전북 군산시 미룡동 산 68)
2. 한국과학기술원 생명화학공학과
a. Corresponding Author : skkwon@kunsan.ac.kr
접수일자 : 2006. 8. 25
1차 심사 : 2006. 9. 22
심사완료 : 2006. 10. 2

제어특성을 가진다. 이 외에도 초순수와 약액의 과다소모와 발생된 폐약액의 처리를 위한 높은 환경비용의 문제를 해결하는 친환경적이고, 경제적인 방안을 제공하여 줄 뿐 만 아니라 저압 공정과의 정합성이 뛰어나기 때문에, 저압의 다중집적공정시스템을 이용한 초정정의 신공정 개발 및 적용에도 가스상 세정장치가 필수적일 것이다.

고품질의 실리콘이나 실리콘게르마늄 에피박막의 저온성장은 초고집적회로의 제작을 위한 핵심 기술 중의 하나이다. 이러한 초고집적 회로를 위한 저온의 실리콘 또는 실리콘게르마늄 에피박막의 증착을 위한 가장 중요한 기술적 요소는 원자수준의 평탄도와 순수한 표면의 확보라 할 수 있다. 이를 위해서는 유·무기 불순물을 저온에서 결합유발을 억제하면서 고선택비로 제거할 수 있는 가스상 세정공정 기술이 확보되어야 한다. 특히 유기 오염물은 200 °C 이하의 온도에서 제거되어야 하며, 이 과정에서 산화막의 성장을 억제하는 것이 중요하다.

177 °C 이상의 기판온도에서는 실리콘 표면에 흡착된 CH₄ 가 표면실리콘과 반응하여 Si-CH₃을 형성하는데, 이러한 생성물은 수소라디칼 반응이나 강력한 이온충돌 공정으로도 제거가 용이하지 않다[14]. 실리콘 웨이퍼 표면에 형성된 Si-CH₃ 는 온도가 증가함에 따라 Si-CH₂을 거쳐서 Si-CH 로 분해되며[15], 800 °C 이상의 온도에서는 β-SiC 가 되는데, 이 경우는 1200 °C 이상으로 가열을 하여야만 제거할 수 있다[16]. 다른 한편 Nakamura [17]에 따르면, 약 350 °C 의 낮은 온도에서 오존 산화에 의해 형성된 실리콘 산화막의 HF 습식 식각속도는 고온 열산화 공정에 의해 형성된 산화막과 거의 같은 특성을 나타내었다. 따라서, 낮은 온도에서 유기물세정에 의해 청정한 실리콘 표면을 얻지 못한다면, 우수한 품질의 게이트절연막이나 실리콘 에피막을 얻을 수 없을 것이다.

저온에서 표면오염물질을 제거할 수 있는 대표적인 건식 세정공정으로는 자외광 여기 가스상 세정공정과 플라즈마를 이용한 가스상 세정 공정 등이 있다. 그러나 플라즈마를 이용한 웨이퍼 세정 공정은 이온충돌로 인한 웨이퍼 표면상의 물리적 결합 생성, 반응기내부 재질에 기인하는 금속불순물 오염, 그리고 낮은 식각선택비 등의 단점으로 어려움을 겪고 있다. 이온충돌로 유발될 수 있는 실리콘 표면 결함으로는 실리콘 내로 불순물의 침투, Si-H 화합물, 실리콘 공공, 격자 틈으로의 실리콘 원자의 침투, 표면결함, 표면층의 비정질화, 유기오염물로 인한 불균질 표면산화 등이 있다. 이

러한 결함이나 화합물들은 후속공정 중에 합체되어 미세공극이나 전위를 유발하며[18], 이러한 결함은 실리콘 에피박막의 품질을 저하시키는 결정적인 역할을 한다. 플라즈마 세정공정 중에 발생하는 이러한 결함들은 고온의 열처리를 통해서만 제거될 수 있다. 예를 들어, Si-H 결합체, 표면 종단된 수소나 침입수소원자의 경우에는 약 400~450 °C의 온도에서 제거되기 시작하며, 표면 온도가 600~650 °C가 되어야 완전히 제거된다[4,19,20]. 더욱이, 실리콘 공공이나 실리콘 침투원자, 비정질층이나 미세 공극과 선형결함의 경우에는 온도가 증가함에 따라 감소되다가 1200 °C로 가열되어야만 완전히 제거된다[21]. 따라서, 고품질의 게이트절연막 형성이나, 실리콘 또는 실리콘게르마늄 에피박막을 이용한 초고집적회로의 제작을 위해서는 저온공정이 필수적이므로, 공정온도가 낮고, 결합의 유발이 적으며, 고선택 세정이 가능한 광화학을 이용한 가스상 세정공정이 플라즈마를 이용한 세정공정에 비하여 더욱 유리하다고 할 수 있다. 더욱이, 자외광을 이용한 가스상 세정공정에 주로 사용되는 저압 수은램프로부터 방출되는 184.8 nm (6.7 eV)와 253.7 nm (4.89 eV) 파장의 자외선 에너지는 실리콘의 격자변위 에너지(약 15.7 eV)[22]보다 훨씬 작기 때문에 자외광 조사로 인한 실리콘의 격자결함이 거의 유발되지 않는 것으로 알려져 있으며, 실제 유기물 제거, 금속오염물제거, 및 산화막제거 공정 등에 널리 활용되는 것으로 보고되고 있다.

최근에는 집축창 내의 습식세정과 미세 선폭의 습식세정에서 약액의 젖음현상 개선이나, 입자 재부착 억제, 막의 흡착력 개선 등을 위하여 다양한 계면활성제들이 습식 세정약액, 감광막, 현상액 등에 첨가되고 있으며, 이외에도 CMP 공정에 사용되는 슬러리나 전기도금공정에 사용되는 도금액 같은 다양한 약 액에도 계면활성제들의 사용이 증가되고 있다. 이와 같이 초고집적 회로공정에서 계면활성제 사용의 증가와 활용의 중요성에도 불구하고, 이러한 계면활성제들의 세정에 대한 연구보고가 많지 않으며, 특히 광화학을 이용한 가스상 세정공정에서 자세한 반응기구에 대한 연구가 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 논문에서는 가장 범용적인 계면활성제인 PEG에 대하여 자외광을 이용한 가스상 세정실험을 연구하였으며, 자세한 반응기구를 조사하였다. 자외광을 이용한 PEG의 제거반응 기구를 조사하기 위하여 특히 기판온도, 반응가스, 그리고 자외

광 조사의 영향을 각 변수를 분리하여 실험함으로써 각 변수의 역할에 대해서도 조사하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 실리콘 웨이퍼는 (100)의 결정면을 가지며, 4인치 직경의 붕소가 주입된(22~38 Ω-cm) prime급 P형 실리콘 웨이퍼를 2×2 cm² 크기의 조각으로 나누어 실험에 사용하였다. 절단된 조각시편은 먼저 초음파 세척기 내에서 아세톤으로 10분간 세척하고, 초순수로 린스 후에 계속해서 에탄올에서 10분간 세척하고, 다시 초순수로 린스한 다음 마지막으로 고순도 질소를 불어선 건조함으로써, 웨이퍼 표면을 준비하였다. 유기오염물로 실험에 사용된 PEG는 평균 분자량이 200,000이고, 유리전이 온도가 약 56~63 °C이며, 상온에서 흰색의 고체상태이다. PEG 용액은 아세토니트릴(acetonitrile) 용매에 2 wt%의 농도로 PEG를 녹여서 준비하였으며, 시료상에 2,000 RPM에서 30초 동안 스핀코팅을 한 후에, 100 °C의 온도에서 15분간 대기에서 건조하여 유기박막을 준비하였다. 계속해서 α-step profiler로 두께를 측정된 결과 형성된 유기박막의 두께는 약 170 nm 가량 되었으며, 매우 균일한 두께를 나타내었다. 반응가스와 시료표면에 대한 자외광 조사가 동시에 이루어지도록 반응기 내부에 UV 램프를 설치하였으며, 기판온도는 시편정치대(substrate holder)에 내장된 PBN(Pyrolytic Boron Nitride) 히터와 N형 열전쌍을 이용하여 제어하였다. 반응기 내부 환경을 일정하게 유지하기 위하여 load-lock chamber가 부착된 자체 제작된 가스상 저압 반응기에서 세정실험을 진행하였으며, 실험에 사용된 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었다.

PEG의 열분해 및 광흡수 특성을 TGA 분석과 UV 흡광분석을 통하여 확인하였다. 계속해서 PEG 제거에 있어서 자외광 조사와 반응가스의 영향 및 기판온도의 역할을 상세히 조사하기 위하여 4가지의 실험을 진행되었다. 실험에 사용된 UV 램프의 규격은 2.54 cm 떨어진 위치에서 185 nm와 254 nm의 파장의 출력이 각각 2.9~3.6 mW/cm²과 4.0~5.0 mW/cm²인 저압수은램프를 사용하였다. PEG 유기박막의 두께는 α-step에 의하여 측정되었으며, 자외광 조사 가스상 세정 실험 전후 유기박막의 화학적 결합상태의 정성적/정량적 변화를 분석하기 위하여 FTIR(MB154)를 사용하였다. 그림 2에 본 연구를 위한 실험절차를 나타내었다.

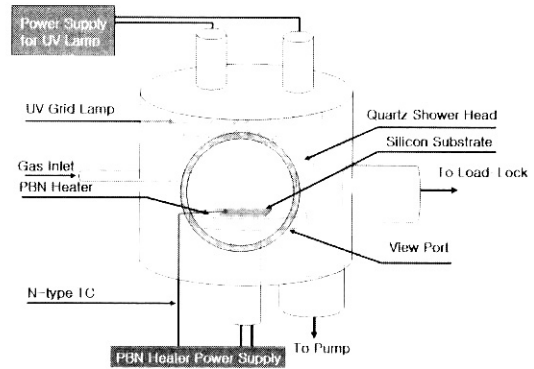


그림 1. UV-GPC 반응기의 개략도.

Fig. 1. Schematic diagram of the UV-GPC reactor.

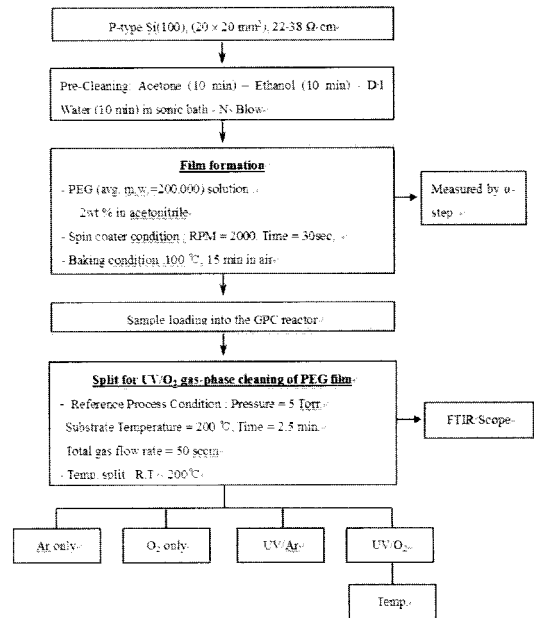


그림 2. 실험절차 계통도.

Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

3.1 PEG의 열적 안정성

PEG 박막의 자외광 조사에 의한 광분해 특성과 열분해 특성을 구분하기 위하여, TGA를 이용하여 질소분위기하의 상온에서 600 °C까지 10 °C/min의

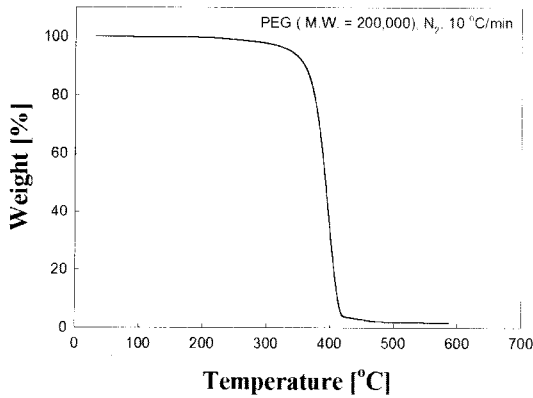


그림 3. 온도에 따른 PEG의 TGA 분석 그래프.
 Fig. 3. TGA spectrum of PEG as a function of temperature at a heating rate of 10 °C/min in a N₂ ambient (PEG Avg. M.W. = 200,000).

승온 속도로 시료를 가열하면서 PEG의 열분해특성을 살펴보았다. 그림 3에 TGA분석 결과를 나타내었다. 측정 결과 PEG의 열분해는 약 340 °C에서 시작되어 415 °C정도에 거의 완전히 분해되며, 소량의 왁스성분을 남김을 알 수 있다. PEG는 약 340 °C 이전에는 열적으로 매우 안정된 특성을 나타내기 때문에, 본 연구의 실험범위인 상온에서 200 °C 까지의 온도구간에서 PEG 열분해는 매우 미미할 것으로 판단된다.

본 실험에 사용된 PEG는 H-(OCH₂CH₂)_n-OH의 단순선형 체인구조를 가진 열가소성 고분자로서, 분자량이 200,000정도이며, n이 평균 약 4544정도였다. 산화공정에 중요한 O/C 원자조성비는 약 0.5024이며, 주쇄의 결합은 -C-O-와 -C-C-의 두 가지이고, (-C-O-)/(-C-C-)의 결합 구성비는 2로 -C-O-가 전체의 약 66 %정도이다. PEG에 포함된 탄소결합은 주쇄의 -C-O-, -C-C-와 주쇄의 탄소와 결합된 -H가 있으며, 각 결합에너지는 각각 3.6 eV, 3.56 eV, 와 4.33 eV로 -C-O-, -C-C-의 결합에너지는 거의 같고, 모두 자외광에너지 보다 작기 때문에 자외광 조사에 의해 쉽게 분해되나, -C-H 결합에너지는 다른 결합에 비해 높기 때문에, 직접적인 광분해보다는 2차적인 재배열과 화학반응에 참여할 것으로 판단된다. PEG 재료의 성질과 결합에너지는 표 1과 표 2에 정리되어 있다.

표 1. PEG 박막의 성질.

Table 1. Properties of a PEG film.

Property	PEG (polyethyleneglycol)
Molecular Structure	H-(OCH ₂ CH ₂) _n -OH, n ≈ 4,544
Avg. Molecular Weight	200,000
T _g (°C)	56-63
Dissociation Temperature (°C) and Dissociation Characteristics	>400, Back-bond break. Waxes residues
O/C Ratio	0.5024
H/C Ratio	2.0049
Absorption Wavelength (nm)	<280-400

표 2. 결합에너지[23].

Table 2. Bond energy (D)[23].

Bond	Energy(eV)	Remark
H-C	4.33	λ ₁ = 184.9 nm = 6.71 eV
C-C	3.56	
C-O	3.60	λ ₂ = 253.7 nm = 4.89 eV
C=C	6.33	
C=O	7.68	

따라서, PEG의 열분해는 주로 주쇄인 -C-O-, -C-C-에서 발생하며, 결합에너지가 거의 비슷하기 때문에, 매우 좁은 온도범위에서 열분해가 일어남을 쉽게 이해할 수 있으며, 주된 분해생성물은 CO_xH_y, H₂, 와 H₂O 일 것으로 판단된다.

UV/O₂ 가스상 세정을 이용하여 유기물이 존재하지 않는 표면을 만들기 위해서는 기관의 온도를 200 °C 이내로 제한하여 열분해나 표면반응이 발생하지 않도록 제어하는 것이 바람직하다.

3.2 PEG 세정실험결과

먼저 자외광 조사, O₂ 산화, 단순 열분해의 영향을 구분하여 조사하기 위하여, 기관을 200 °C로 놓고, 반응기 압력을 5 Torr, 총가스 유량을 50 sccm, 공정시간을 150 sec로 고정한 후에, 1) argon 가스만을 흘린 경우 (열분해 특성), 2) 산소 가스만을 흘린 경우 (열산화 특성), 3) UV/Ar (광분해 특성), 마지막으로 4) UV/O₂ (광분해 및 광산화 특성)의 4가지 조건에서 PEG의 세정 실험을 실시하였다.

그림 4는 시료에 도포된 PEG의 기준 FTIR 측정 그래프와 상기의 4가지 조건에서 실험된 각 시료의 FTIR 측정 그래프를 나타낸 그림이다. PEG 박막의 기준그래프를 보면, 1100 cm⁻¹ 부근에서

C-O 결합의 stretching 에 기인한 peak 와 1300~1500 cm^{-1} 사이의 영역에서 CH_2 의 stretching peak, 2870 cm^{-1} 에서의 CH stretching peak이 나타나며, 약 720 cm^{-1} 부근에 주쇄에서 기인하는 CH_2 peak 이 나타남을 알 수 있다. 첫 번째 경우인 Ar 가스만을 공급한 경우의 측정 그래프를 보면, 주쇄에 기인하는 CH_2 peak 의 미소한 감소와 C=O stretching peak의 출현 외에는 거의 변화가 나타나지 않았음을 알 수 있다. C=O stretching peak의 출현은 고분자인 PEG의 미소량의 열분해에 기인하는 것으로 판단된다. 그림 3의 TGA 분석 결과에 의해서도 알 수 있었던 바와 같이, Ar 가스만을 공급한 경우의 FTIR 측정 그래프를 기준 그래프와 비교하면 PEG는 340 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 불활성 분위기에서 거의 열분해가 발생하지 않는다는 것을 다시 확인할 수 있었다. 두 번째 경우인 O_2 가스만을 공급한 경우에는 720 cm^{-1} 부근의 CH_2 peak와 2870 cm^{-1} 부근의 CH peak 이 사라졌으며, 1100 cm^{-1} 부근의 C-O peak 의 감소와 C=O peak 이 생성되었다는 사실로부터 PEG 내의 주쇄 영역의 탄소가 거의 산화되거나 분해되었다는 것을 알 수 있다. 이러한 측정 결과로부터, PEG의 주쇄를 구성하는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ 의 거의 대부분이 산소와 반응하여 $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2\text{OOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, 와 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 등으로 변환된 것으로 추측된다. 그러나, 그래프에 여전히 남아있는 C-O peak를 볼 때, PEG 막이 작은 분자량의 휘발성화합물로 완전히 분해되지는 않은 것으로 판단되며, 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 기판 온도에서 산소분자의 공급만으로는 PEG 막막의 완전제거는 주어진 시간 내에 가능하지 않음을 알 수 있었다. 세 번째 경우인 UV/Ar 조건에서의 주요 반응기구는 소량의 열분해와 광분해 반응이다. FTIR 측정 결과를 보면, 말단기가 $-\text{CHO}$ 로 구성되는 주쇄영역의 광분해에도 불구하고, C-H 의 peak 이 여전히 크게 나타나는 것을 볼 때, PEG 막막이 산소원자, 활성산소분자, 또는 오존 등의 산화제의 도움 없이는 휘발성의 작은 분자로 반응이 완료되지 못함을 알 수 있다. 마지막으로 UV/ O_2 의 경우, 150초라는 짧은 시간 내에 아주 소량의 C-O peak 만이 관찰된 채 거의 대부분의 PEG가 완전히 제거된 것을 알 수 있으며, 시료표면을 광학 현미경으로 관찰한 결과 PEG 잔류물의 흔적을 관찰할 수 없었다. 이러한 결과로부터, 선형 주쇄구조의 열가소성 특징을 가지는 PEG의 제거에 자외광에 의한 막의 광분해와 자외광에 의해 활성화된 산화제와의 산화반응이 동시에 진행될

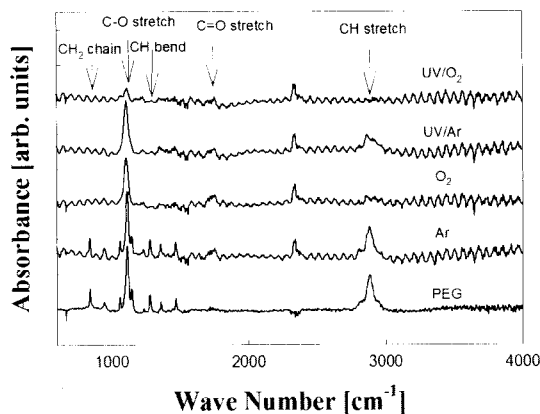


그림 4. 알곤, 산소, 자외광(Ar), 그리고 자외광(O_2)의 각 조건에서 실험된 시료표면의 FTIR 그래프와 PEG 기준 그래프.

Fig. 4. FTIR spectra of Ar, O_2 , UV/Ar, and UV/ O_2 -treated surface and PEG reference at a process condition of pressure 5 torr and O_2 flow rate 20 sccm at 200 $^{\circ}\text{C}$ for 2.5 min.

경우, 상승효과에 의해 낮은 공정온도에서도 매우 효과적으로 유기물 제거 반응이 진행될 수 있음을 알 수 있었다.

본 실험을 통해 관찰한 결과, 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 PEG의 열분해는 저압 하에서도 크지 않은 것으로 나타났으며, O_2 분위기에서 산화반응이 활발히 진행되었으나, 휘발성의 저분자로의 완전산화 반응에는 이르지 못함을 알 수 있었다. UV/Ar 을 이용한 PEG 광분해의 경우, 주쇄의 분해가 활발히 진행되나, 말단기의 재결합이 활발히 진행되기 때문에 휘발성의 저분자로의 분해에는 한계가 있었으며, 탄소성 잔류물질을 표면에 많이 남기는 것으로 나타났다. UV/ O_2 의 경우에는 자외광 조사에 의한 유기물의 광분해와 자외광 여기에 의해 생성된 산소원자나 활성산소분자 또는 오존과의 산화반응이 활발히 진행될 뿐 만 아니라 분해된 고분자의 재결합이 억제되어 휘발성의 유기화합물 형성이 용이하여 짐에 따라 빠른 속도로 유기물이 제거되는 것으로 나타났다. 따라서 자외광을 이용한 유기물 세정 공정의 경우, 광분해와 광산화반응의 상승작용이 매우 중요한 반응기구를 알 수 있었다.

그림 5에 그림 4에서 보여진 FTIR 측정 그래프의 각 peak의 면적을 분석하여 막대그래프로 나타내었다. 본 실험에서는 PEG의 분해와 산화반응 정

도를 확인하기 위한 방법으로 공정 후에 시편에 남아있는 반응잔류물의 FTIR 분석자료에서 산소와 결합된 탄소의 양과 수소와 결합된 탄소의 양의 비율 조사함으로써, 산화반응과 분해반응의 정도를 간접적으로 예측하는 방법을 사용하였으며, 그림 5에 $\{(C-O)+(C=O)/(C-H)\}$ 를 함께 나타내었다. 면적비는 다음과 같은 순서로 나타났다. : $UV/O_2 (9.33) > O_2 (6.17) > UV/Ar (2.90) > Ar (1.71) > reference (0.88)$. 그림 5로부터, PEG 박막의 열분해(Ar only)시 면적비는 기준시료의 1.94배로 약 94 %가량 산소와 결합된 탄소의 비율이 높아졌는데, 이는 C-H 피크의 감소와 함께 C=O의 생성과 C-O의 증가에 기인한다. 이러한 C=O 및 C-O의 증가는 박막의 열분해와 불균화 반응에 의한 -CHO 및 -COOH의 생성과 반응기 내에 잔류하던 미량의 물과 산소가 박막과 반응하였기 때문으로 판단된다. PEG 박막의 자외광 분해 반응(UV/Ar)의 경우는 면적비가 기준시료의 약 3.3배로 산화비율이 매우 높아졌는데, 이는 PEG가 -CHO 또는 -COOH 등으로 광분해 되었기 때문인 것으로 판단된다. Ar only 경우보다 더 많은 C-H 결합이 C=O와 C-O로 변환되었으나, PEG 박막의 여전히 많은 부분이 휘발성의 저분자로 분해되어 제거되지 않은 채로 존재함을 알 수 있다. PEG의 열산화(O_2 only)시에는 면적비가 약 6.17로 단순 광분해에 비하여 2배 이상으로 산화도가 증가되었으며, 많은 양이 휘발성의 저분자로 산화 분해되어 제거되었음을 남아있는 C-H의 양과 전체 탄소화합물의 양을 통해서 알 수 있었다. 이는 PEG 막 자체의 O/C 원자조성비가 약 0.5024로 박막 자체의 산소 조성만으로 광분해에 의하여 박막 전체를 저분자량의 휘발성 생성물로 전환하기에는 박막 자체의 산소가 부족하기 때문에 산화반응이 완료되기 위해서는 외부로부터 산화제의 추가적인 공급이 필요함을 나타내는 것이다. 마지막으로 광분해와 광산화반응의 결합인 UV/O_2 의 경우, PEG의 광분해, 재결합 억제 및 활발한 산화반응의 촉진으로 작은 휘발성 물질인 CO_2 , CO, H_2O , HCHO 등이 활발히 생성되는 상승효과가 나타나서 대부분의 유기물이 제거되었으며, 남아있는 잔류물도 C-O, C=O의 비율이 C-H에 비하여 9배 이상의 높은 비율로 존재하여 활발한 산화분해반응이 발생하였음을 알 수 있으며, 탄소성 잔류물이 거의 존재하지 않았다.

UV/O_2 조건에서 기판온도의 영향에 대한 실험을 실시하였다. 그림 6에 기판의 온도에 따른 세정

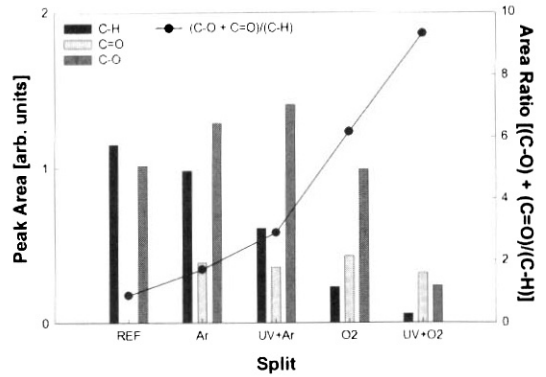


그림 5. 그림 4의 FTIR 그래프에서 C-O, C=O, 와 C-H 의 면적 막대그래프와 $\{(C-O) + (C=O)/(C-H)\}$ 면적비 그림.

Fig. 5. Bar graph which drawn from the peak area data obtained from analysis of the spectra in Fig. 4 and peak area ratio $\{(C-O) + (C=O)/(C-H)\}$.

(Temp. = 200 °C, O_2 flow rate = 50 sccm, Pressure = 5 torr, Time = 150 sec)

실험 후, 잔막의 FTIR 분석 결과를 기준시료의 그래프와 함께 나타내었다. 상온에서 UV/O_2 실험을 실시한 경우는 기준시료의 그래프와 비교하였을 때 어떠한 화학적 결합의 변화도 나타나지 않았다. PEG의 유리전이온도 이하에서는 박막 내부의 광분해로 생성된 말단 라디칼의 유동성이 매우 낮아서 다시 재결합되는 경우가 많기 때문에(cage effect) 표면에서만 산화반응이 활발히 진행되면서 식각이 진행되므로 FTIR의 분석그래프 상에서는 변화가 거의 나타나지 않은 것으로 판단된다. 이는 720 cm^{-1} 의 피크가 사라지지 않고 그대로 존재함을 통해서도 확인할 수 있었다. 이 경우, 광분해와 광산화 반응은 표면부근에서만 진행되기 때문에, 매우 낮은 식각속도 특성을 나타낸다. $100\text{ }^\circ\text{C}$ 의 기판온도의 경우, 720 cm^{-1} 에서의 피크가 UV/O_2 세정 후에 거의 완전히 사라졌는데, 이는 PEG가 유리전이 온도인 $56\sim 63\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서는 유동성이 증가하기 때문에 광 분해된 PEG가 재결합하지 않고, 표면이나 박막 내부로 확산된 산소와 반응하거나 불균질 반응에 의한 주쇄의 분해가 활발히 진행되었기 때문으로 판단된다. 그러나, 여전히 불충분한 유동성에 기인한 케이지 효과(cage effect) 때문에 표면 및 막내에서의 산화반응 속도

가 낮아져서 필름의 식각속도는 완만하게 증가하였다. 기판 온도를 유리전이 온도의 약 3배 이상인 200 °C로 증가시키면, 활발한 유동성과 막 전체적인 주름의 형성으로 박막 전체에서 분해반응과 산화반응이 동시에 진행되어 150초라는 매우 짧은 시간 내에 170 nm 두께의 PEG 막이 광학적으로 거의 완전히 제거되어 매우 빠른 식각 속도를 나타내었으며, FTIR 분석 결과에서도 미소한 C-O 피크만이 관찰되어 광학적 관찰결과와 일치함을 알 수 있었다. PEG 박막 표면의 주름을 관찰하기 위하여 약 30~50초 사이의 UV/O₂ 조사 실험 후, 시료표면을 관찰한 결과 표면에 많은 주름이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 급격한 식각속도의 증가는 앞에서 언급한대로 높은 막의 유동성으로 인한 표면 주름의 형성이 산화제의 막 내로의 물질전달 속도를 증가시킴에 의해 막의 표면과 내부에서의 활발한 광화학 반응에 기인하는 것으로 여겨진다.

PEG의 표면 웨이브의 형성은 유리전이 온도 이상의 기판온도에서 광분해와 광산화에 의해 짧아진 주쇄로 인하여 PEG의 유동성이 크게 증가됨에 따라 내부에너지를 최소화하기 위한 과정에서 생성되는 것으로 판단된다. 물론 유리전이 온도보다 낮은 온도에서는 유동성이 매우 낮아지기 때문에 표면 주름이 형성되지 못한다. 표면 주름의 영향은 계면 저항이 거의 없이 가스상과 접하고 있는 액막으로의 물질전달에 관한 고전적인 실험결과로부터 유추할 수 있다[24]. 그들의 실험 결과에 따르면, 기상에서 액상으로의 물질전달 속도는 표면에 주름이 형성되면, 2~3배가량 증가한다는 실험 결과를 보여주었다. 그러므로 PEG 막 내로의 산화제의 용해도는 유리온도이상으로 기판온도가 증가함에 따라 표면 주름이 형성되면서 급격히 증가하는 것으로 판단된다. 따라서 표면 주름의 형성은 산소 원자나 여기된 산소분자와 PEG 박막의 반응을 촉진시키는 것으로 여겨진다. 유리전이온도 이상의 높은 기판온도에서의 막의 높은 유동성과 활발한 산화반응은 또한 분해된 고분자 라디칼의 재결합을 억제하는 역할을 한다. 높은 기판 온도는 또한 CH₄, C₂H₆, HCHO, HCOOH, H₂, H₂O, CO, CO₂, 등등의 작은 분자로 산화되거나 분해된 반응부산물들의 표면 탈착을 촉진시키는 역할도 한다.

그림 7은 기판 온도에 따라 PEG 박막의 UV/O₂ 처리 후에 표면에 남아있는 유기 잔류물의 C-O, C=O, 그리고 C-H의 각각의 피크면적과 C-H 피크의 면적에 대한 C-O와 C=O의 면적의 합을

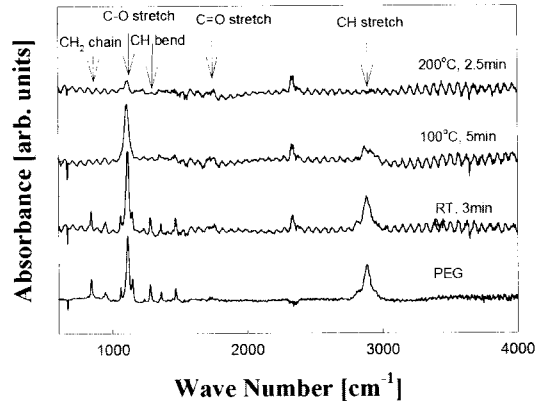


그림 6. 압력 3 torr, 산소유량 50 sccm의 공정조건에서, 기판온도에 따라 UV/O₂로 처리한 시료 표면의 FTIR 그래프.

Fig. 6. FTIR spectra of UV/O₂-treated surface and PEG reference as functions of substrate temperature for process conditions of 5 torr and a 50 sccm O₂ flow rate. The PEG film's thickness was 1,700 Å.

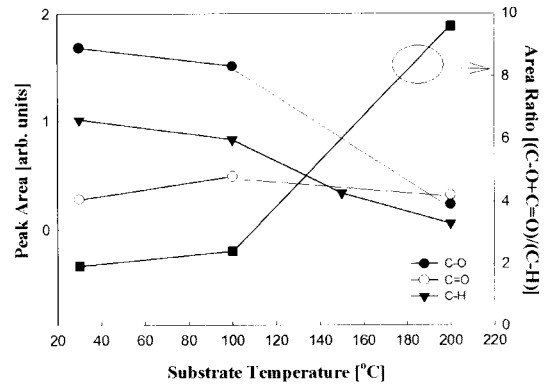


그림 7. 그림 6의 FTIR 그래프에서 C-O, C=O, 와 C-H의 피크 면적과 ((C-O) + (C=O))/(C-H) 면적비.

Fig. 7. Areas of the C-O, the C=O, and the C-H peaks, and peak area ratio((C-O + C=O)/C-H) as functions of substrate temperature. (Time = 5 min, Pressure = 5 torr, UV/O₂)

나타내었다. 기판 온도가 증가함에 따라 C-H 피크의 면적은 주쇄의 분해와 산화에 의해 감소하고, C=O 피크의 면적은 약간 증가하는 결과를 나타내

었다. 산화 정도를 나타내는 $(C-O+C=O)/(C-H)$ 면 적비는 100 ℃의 기판온도까지는 느리게 증가하였는데, 이온도까지는 막의 유동성이 충분히 증가하지 않음에 따라 물질전달 속도가 낮아서 표면부근에서 주로 산화반응이 진행되었기 때문으로 여겨지며, 200 ℃로 기판 온도가 증가함에 따라 산화도가 급격히 증가하였는데, 이는 유동성이 크게 증가함에 따라 활발한 표면주름의 생성과 빠른 물질 전달로 막 전체에서 광화학반응이 빠르게 진행되었기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

UV/O₂ 가스상 세정에 의한 PEG의 제거기구를 조사하기 위하여, 200 ℃이하의 기판온도범위에서 자외광을 이용한 가스상 세정실험이 진행되었다. 각각의 역할을 분리적으로 파악하기 위하여 실험은 200 ℃의 기판온도, 5 Torr의 공정압력, 50 sccm의 유량, 그리고 약 150초의 공정 시간 동안 Ar only, UV/Ar, O₂ only, UV/O₂의 4가지 조건에서 PEG 제거 실험을 실시한 결과 열분해, 광분해, 및 열 산화 등의 단일제거기구만을 사용한 경우에는 낮은 식각속도나, 탄소과잉의 잔류물이 남는 등의 단점이 존재하는 반면, PEG의 광분해와 광산화 반응을 모두 사용하는 UV/O₂ 공정의 경우에는 상승효과로 인하여 PEG의 분해와 산화가 박막 전체에 걸쳐서 매우 빠르게 진행되어 170 nm 두께의 PEG가 약150초 이내에 거의 완전히 제거되는 우수한 세정특성을 나타내었다.

UV/O₂ 세정공정에서, PEG의 유리전위온도보다 기판 온도가 높아짐에 따라 제거속도가 급격히 증가하게 되는데, 이는 박막의 광분해와 높은 막 유동성으로 인하여 표면에 주름이 형성되며, 이러한 주름이 물질전달을 용이하게 하여 박막 전체의 산화반응 촉진과 필름내의 재결합을 억제하는 등의 역할을 하여 결과적으로 식각속도를 급격히 증가시킨다는 것을 확인하였으며, 이러한 표면 주름생성이 유기물 식각 반응의 중요한 기구로 작용함을 최초로 확인하였다.

PEG 박막의 식각에서 자외광 조사의 역할은 박막의 광분해에 의한 주쇄의 분해, 불균질 반응에 의한 알데하이드의 형성, 그리고 지속적인 분해에 의한 휘발성 저분자의 생성이다. 산소의 역할은 과산화 라디칼의 형성, 재결합 억제, 및 과산화물의 형성에 의한 불균질화 반응을 종료시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 군산대학교 새만금 환경연구센터의 지원에 의해 수행된 결과로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] M. Hirose, S. Yokoyama, and Y. Yamakage, "Characterization of photochemical processing", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 3, No. 5, p. 1445, 1985.
- [2] M. C. Sun, D. H. Kim, and S. K. Kwon, "Effect of UV-O₂, NF₃/H₂ surface preparation on the crystalline defects in silicon homoepitaxy (Part I. A study on photochemical surface preparation in series)", J. Crystal Growth, Vol. 237/239, p. 1399, 2002.
- [3] K. Choi, S. Ghosh, J. Lim, and C. M. Lee, "Removal efficiency of organic contaminants on Si wafer by dry cleaning using UV/O₃ and ECR plasma", Appl. Surf. Sci., Vol. 206, p. 355, 2003.
- [4] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda, and Y. Nagasawa, "The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and HF etching", J. Appl. Phys., Vol. 64, p. 3516, 1988.
- [5] S. K. Kwon, K. N. Kim, C. W. Nam, and S. I. Woo, "Effect of CO and CO₂ addition to the CF₄/O₂ gas system on the etching of a low-pressure chemical vapor deposition tungsten film", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 13, No. 3, p. 914, 1995.
- [6] S. K. Kwon, K. H. Kwon, B. W. Kim, J. M. Park, S. W. Yoo, K. S. Park, Y. K. Bae, and B. W. Kim, "Characterization of via etching in CHF₃/CF₄ magnetically enhanced reactive ion etching using neural networks", ETRI J., Vol. 24, p. 211, 2002.
- [7] G. S. Oehrlein and Y. H. Lee, "Reactive ion etching related Si surface residues and subsurface damage: Their relationship to

- fundamental etching mechanisms”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 5, No. 4, p. 1585, 1987.
- [8] P. K. Boyer, G. A. Roche, W. H. Ritchie, and G. J. Collins, “Laser-induced chemical vapor deposition of SiO₂”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 40, p. 716, 1982.
- [9] T. Iwamoto and T. Ohmi, “Ultra thin gate oxide reliability enhanced by carbon contamination free process”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 117/118, p. 237, 1997.
- [10] H. W. Kim, Z. H. Zhou, and R. Reif, “Room temperature wafer surface cleaning by in-situ ECR(electron cyclotron resonance) hydrogen plasma for silicon homoepitaxial growth”, *Thin Solid Film*, Vol. 302, p. 169, 1997.
- [11] H. M. Buschbeck, A. Erhart, Y. Goeggel, C. Rosenblad, S. Wiltsche, J. Ramm, A. Dommann, and M. Kummer, “Production-ready dry cleaning and deposition for low-temperature Si and SiGe epitaxy”, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 224, p. 36, 2004.
- [12] S. K. Kwon, D. H. Kim, and J. T. Baek, “Silicon epitaxial film growth on silicon substrate exposed to UV-excited NF₃/H₂ gas for native oxide removal”, *J. Crystal Growth*, Vol. 198/199, p. 1039, 1999.
- [13] S. I. Raider, “Carbon impurities at a Si-SiO₂ interface”, *Microelectronic engineering*, Vol. 22, No. 1, p. 29, 1993.
- [14] H. Gutleben, S. R. Lucas, C. C. Cheng, W. J. Choyke, and J. T. Yates, Jr., “Thermal stability of the methyl group adsorbed on Si(100): CH₃I surface chemistry”, *Surf. Sci. Lett.*, Vol. 257, No. 1-3, p. A566, 1991.
- [15] M. L. Colaianni, P. J. Chen, H. Gutleben, and J. T. Yates, Jr., “Vibrational studies of CH₃I on Si(100)-(2×1): adsorption and decomposition of the methyl species”, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 191, No. 6, p. 561, 1992.
- [16] R. C. Henderson, R. B. Marcus, and W. J. Polito, “Carbide contamination of silicon surfaces”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 42, No. 3, p. 1208, 1971.
- [17] K. Nakamura, S. Ichimura, A. Kurokawa, K. Koike, G. Inoue, and T. Fukuda, “Ultrathin silicon oxide film on Si(100) fabricated by highly concentrated ozone at atmospheric pressure”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 17, No. 4, p. 1275, 1999.
- [18] K. Asai, K. Komachi, K. Kamei, and H. Katahama, “Hydrogen plasma irradiation and postannealing effects on crystalline quality at vicinal Si (100) surface”, *Applied Surf. Sci.*, Vol. 153, No. 2-3, p. 134, 2000.
- [19] C. G. Van de Walle, “Energies of various configurations of hydrogen in silicon”, *Phys. Rev. B*, Vol. 49, No. 7, p. 4579, 1994.
- [20] M. K. Weldon, V. E. Marsico, Y. J. Chabal, A. Agarwal, D. J. Eaglesham, J. Sapjeta, W. L. Brown, D. C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Christman, and E. E. Chaban, “On the mechanism of the hydrogen-induced exfoliation of silicon”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 15, No. 4, p. 1065, 1997.
- [21] H. Bracht, N. A. Stolwijk, and H. Mehrer, “Properties of intrinsic point defects in silicon determined by zinc diffusion experiments under nonequilibrium conditions”, *Phys. Rev. B*, Vol. 52, No. 23, p. 16542, 1995.
- [22] H. Flicker, J. J. Loferski, and J. scott-Monck, “Radiation defect introduction rates in n- and p-type silicon in the vicinity of the radiation damage threshold”, *Phys. Rev.*, Vol. 128, No. 6, p. 2557, 1962.
- [23] H. Okabe, “Photochemistry of small molecules”, John Wiley & Sons Inc., USA, 1978.
- [24] R. E. Emmert and R. L. Pigford, “A study of gas absorption in falling liquid films”, *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 50, p. 87, 1954.