

원거리 플라즈마에 의한 Photo-Resist 세정과 In-situ 표면 분석

소 현 · 전형탁* · 김영채†

한양대학교 화학공학과, *금속공학부
(2002년 2월 26일 접수, 2002년 4월 17일 채택)

In-situ Surface Analysis and Photo-Resist Cleaning by Remote Plasma

Hyun Soh, Hyeongtag Jeon* and Young Chai Kim†

Department of Chemical Engineering, *Divisions of Material Science & Engineering,
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received 26 February 2002; accepted 17 April 2002)

요 약

원거리 산소, 수소 플라즈마를 이용하여 실리콘 웨이퍼 표면에 7,000 Å 두께의 감광제(Photo-Resist: PR)를 제거하는 건식 세정을 수행하였다. 실시간 질량분석과 in-situ XPS 분석으로 분해되는 유기화합물의 기상 및 표면 변화특성을 관찰하였으며, 표면온도, 유량, 플라즈마 출력과 노출시간의 공정변수 영향을 조사하였다. 최소공정 조건(130 °C, 10 sccm, 100 W와 180초)에서 PR 분해속도가 4,500 Å/min을 나타내었다. 산소 플라즈마는 유기화합물인 PR을 산화시켜 휘발성 물질로 전환시키는데 효과적이었으나 산소 라디칼이 실리콘 표면과 반응하여 산화막을 성장시키는 문제를 초래하였다. 따라서, 산소 플라즈마의 에칭(ashing)과정을 질량분석기로 모니터링하여 감광제를 제거한 후 수소 플라즈마를 적용하는 2단계 세정공정으로 실리콘 표면 위에 존재하는 유기화합물을 XPS 검출한계 이하로 제거하였다. 건식세정 후 평균 표면조도(RMS)가 2.93 Å의 평탄한 표면을 확인하였고, 물리, 화학적 변화가 없는 세정이 가능하였다.

Abstract – Removal of photo-resist(PR) with the thickness of about 7,000 Å on Si wafer was carried out by dry cleaning with using remote oxygen and hydrogen plasmas. During the removal process, the changes of surface and gas composition were monitored by real-time mass spectroscopy and in-situ XPS. Effect of process parameters such as surface temperature, flow rate, plasma power and exposure time has been investigated. The results showed that decomposition rate of PR was accelerated upto 4,500 Å/min by the minimum process condition(130 °C, 10 sccm, 100 W and 180 sec). Oxygen plasma effectively oxidized the PR into gaseous volatile compounds. However, oxygen radicals caused the growth of oxide layer. Therefore, two step process is proposed. Oxygen plasma ashing upto thin PR layer remained is followed by a subsequent cleaning with hydrogen plasma. The two step process removed carbon contaminants below the XPS detection limit, and substantially flat surface with mean surface roughness of 2.93 Å.

Key words: Plasma, Photo-Resist, Cleaning, Mass Spectroscopy and XPS

1. 서 론

실리콘을 기반으로 한 직접회로 제조는 현재 극미세 패턴에 도달하였으며 회로선 폭이 0.5 μm 이하영역에 돌입했다. 반도체 소자가 초고집적화 되면서 증착과 식각공정의 반복으로 제조공정 수는 증가되었고 공정 후에는 소량의 잔여물이 표면에 남게 되어 불순물을 제거하는 세정공정의 중요성은 더욱 부각되고 있는 추세이다[1]. 세정공정의 중요한 목적은 실리콘 표면에 어떠한 화학적 변화나 물리적 손상 없이 목적하는 불순물을 효과적으로 제거하는가에 달려있다. 세정공정은 화학용액을 기반으로 수행되는 습식세정을 기초로 현재까지 많이 사용되어지고

있다. 습식세정은 세정효과가 뛰어나 그 신뢰성 및 재현성이 우수한 것이 장점이지만 반도체 소자가 고집적화 되면서 기타 문제점들이 부각되고있다[2]. 독성이 강한 강산, 강염기를 다량으로 처리하기 힘들고 환경적인 측면에서 공해문제를 야기시킬 수 있으며 용액으로부터 표면이 재 오염될 수 있는 가능성을 지니고 있다. 또한, ex-situ 세정이므로 공정이 끝난 후 대기 중 노출과 이송에 의해 불순물이 유입될 가능성이 크다[3]. 반면, 건식세정은 저온공정을 바탕으로 하여 기상의 화학적 반응물이 표면과 반응하므로 습식세정으로 제거하기 어려운 small geometry 까지 잔류 오염물을 제거할 수 있는 장점과 진공시스템 내에서 외부 노출 없이 in-situ로 진행되므로 공정의 신뢰성을 향상시킬 수 있다[4]. 습식세정을 대체할 건식세정은 다양한 방법과 형태로 연구되어 오고 있으며 DC 플라즈마[5], ECR 플라즈마[6]를 응용하여 연구되었으나 고 밀도 에너지로 인한 표면 손상 문제로 인해 저온 원거리 플라즈마로 화

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yckimy@hanyang.ac.kr

학적 특성을 지닌 반응종 기체와 표면에 존재하는 불순물을 반응시켜 휘발성 기체로 전환시켜 세정하는 원리를 이용하고 있다[7, 8]. 또한, 표면손상을 고려하여 플라즈마 원으로부터 일정거리를 유지하면서 물리적 힘을 최소화하려는 방법[9]과 환경친화성 기체를 선택하여 반응 후 환경적 요인을 최소화 하려는 연구도 진행되고 있다[10]. 플라즈마 세정속도, 선택도 그리고 균일한 반응성은 반응기체의 종류, 반응기 형태, 공정조건과 기판의 오염물 조성 등 많은 변수에 의해 영향을 받을 수 있으므로 세정공정을 정확하게 제어하고 메카니즘을 규명하는 일은 매우 어렵고 변수의 개별적, 복합적인 영향은 아직 완전히 이해되고 있지 않다. 노광공정(lithography)에 필수적인 감광제(photo-resist: PR)성분은 유기코분자로서 비교적 쉬운 산화반응을 일으키지만 공정 중 경화되어 잔여유기물로 존재하므로 현재 건식세정 후 습식세정을 병행해서 진행하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 원거리 rf 산소, 수소 플라즈마를 이용하여 실리콘 표면의 PR을 효과적으로 제거하는 실험을 수행하였다. 플라즈마에 의한 세정 효과는 초기 감광제의 두께에서 줄어든 감광제의 두께를 측정함으로써 공정변수 영향을 관찰하였으며 공정 중 휘발성 기체로 전환되는 기상종을 실시간 in-line 질량분석을 통해 세정 상태를 예측하였다. 세정에 필요한 최소 공정변수를 적용하여 실리콘 표면에 존재하는 PR의 물리, 화학적 표면특성을 in-situ XPS와 AFM으로 측정하여 감광제 유기성분의 제거 효율 변화를 확인하였다.

2. 실험 및 방법

2-1. 실험방법

실험에 사용된 표면은 P-type(100)의 결정 방향을 가지며 비저항이 5-10 Ω-cm인 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 실리콘 웨이퍼는 Novalok resin과 Diazide 성분[12]으로 이루어진 감광제(photoresist, PR)를 3,000 rpm 속도의 스핀 코팅으로 7,000 Å 두께를 형성 시켰고 코팅 후 습식세정 과정은 거치지 않았다. 시편의 크기는 1 cm² 크기로 잘랐으며 플라즈마 세정은 고진공(base pressure: 3×10⁻⁷ torr) 챔버에서 진행되었다. 표면에 존재하는 PR을 산화시키기 위해 산소기체의 유량을 조절하여 반응 압력을 유지시켰다. 13.56 MHz의 주파수를 지닌 원거리 플라즈마는 외경 5 cm quartz 관에 코일을 감아 시편으로부터 플라즈마 영역을 수직으로 조절하였으며 플라즈마 조건을 변화시키며 제거효과를 관찰하였다. 표면온도는 PR제거의 최소 온도인 130 °C로 고정하였다. 산소 플라즈마 처리 후 산화막 형성과 잔여 유기물의 처리 및 표면의 안정화를 위해 수소 플라즈마 처리시 온도를 변화시키면서 실험하였으며 전체적인 조건은 Table 1에 나타났다.

2-2. 분석

분석은 대기 중 노출 없이 초고진공(base pressure : 1×10⁻¹⁰ torr) 환경의 분석 챔버로 이송하는 시스템을 사용하였으며 Fig. 1에 도식화하였다. PR 세정을 위해 적용된 산소와 수소기체를 방전 하였을 때 세정 챔버 내 기체종 변화를 in-line으로 확인하기 위해 시편 위 1.5 cm 위치에 질량분석기(Mass spectroscopy, Balzers QMS 200) input line을 연결하였다. 플라즈마에 의해 이온화된 기체종의 영향과 PR이 휘발성 물질인 CO_x(x=0, 1, 2), H₂O(y=1, 2)와 CH_z(z=1, 2, 3, 4)로 전환될 때의 연속

Table 1. Parameters of plasma cleaning condition

Parameters	Gases	
	Oxygen	Hydrogen
Flow rate(SCCM)	5-20	5-20
Surface temperature(°C)	30-200	30-200
Exposure time(sec)	0-300	0-700
Plasma power(W)	50-300	50-300

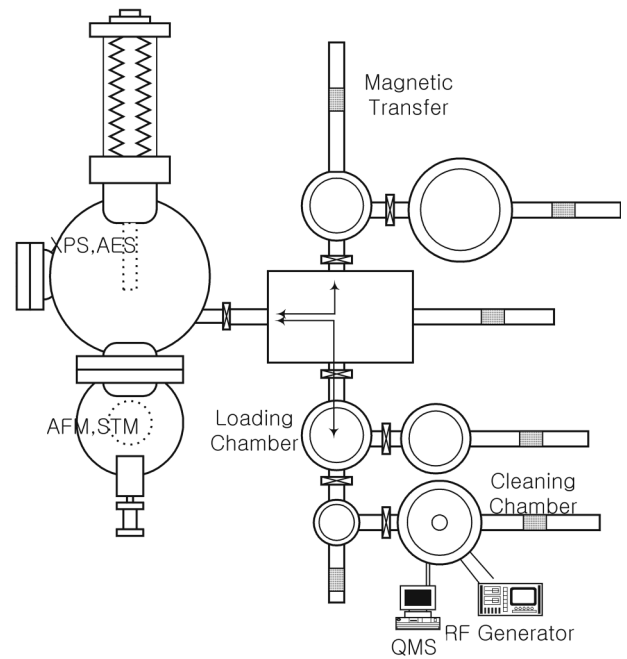


Fig. 1. Schematic of the integrated UHV system including cleaning and surface analysis chambers.

적인 변화과정을 측정하였다.

줄어든 PR의 두께측정(Nanospec, Samsung Electronics)과 실시간 질량분석으로 공정 중 세정상태와 최적 공정 변수를 예측하였다. 또한, 세정으로 인한 화학적, 물리적 표면특성을 확인하기 위해 진공 이송하여 in-situ XPS(x-ray photoelectron spectroscopy: OMICRON-UHV, VG) 분석으로 세정 후 표면의 화학적 조성변화를 관찰하였으며 깊이에 따른 성분 변화는 ex-situ AES(Auger electron spectroscopy: PHI-MATLAB)를 통해 분석하였다.

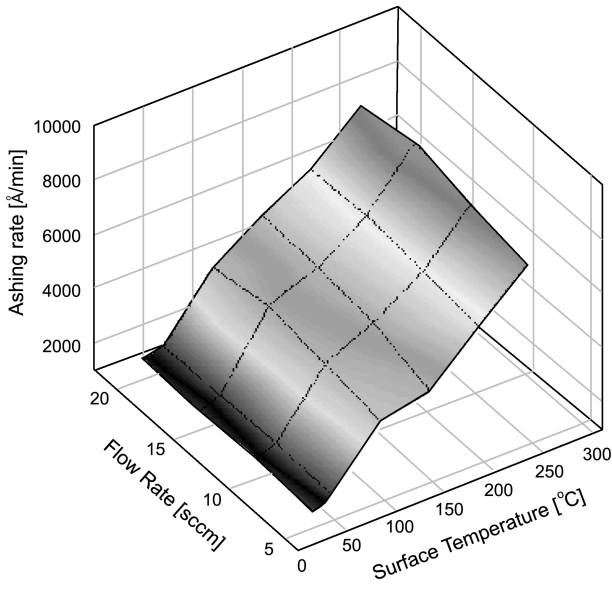
플라즈마에 의한 물리적 표면손상 영향은 AFM(atomic force microscopy: Omicron-Vacuum AFM)으로 표면 형상을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

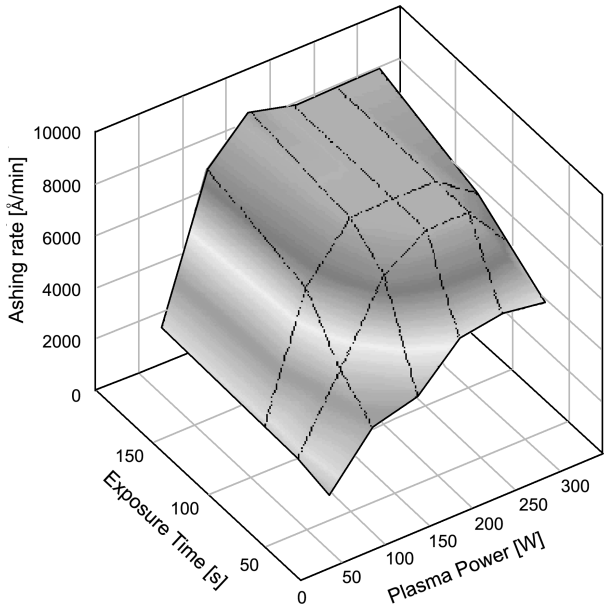
3-1. 플라즈마 공정변수 영향

플라즈마 공정 변수 변화에 따른 산소 플라즈마 적용으로 제거된 PR 두께를 측정하였다. 반응시간에 의해 줄어든 두께는 에싱속도(ashing rate: Å/min)로 환산하였고 공정변수 변화에 따른 에싱속도를 비교하였다. 에싱속도에 영향을 미치는 공정변수로는 표면온도, 유량, 플라즈마 출력과 노출시간을 선정하였고 측정된 에싱속도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 반응시간과 플라즈마 출력을 100초와 100 W로 고정한 상태에서 표면온도와 유량에 따른 에싱 속도를 측정하였고 Fig. 2(b)는 유량을 10 sccm과 130 °C로 고정한 상태에서 플라즈마 노출시간과 출력변화를 비교한 결과이다.

PR은 유기 화합물로서 열에 비교적 약하므로 표면온도에 가장 민감한 반응을 보이지만 높은 온도(250 °C)에서 경화되는 현상이 있고 경화된 고분자는 실리콘 표면과 반응하여 실리콘 카바이드(SiC)를 형성하므로 난분해성 물질의 원인이 될 수 있다[12]. 표면 온도를 증가시키기에 따라 에싱속도가 증가하는 경향이 뚜렷하나 Fig. 2(a)의 100-150 °C 온도 구간에서 증가 경향이 다소 정체되는 것을 보인다. 이런 현상은 이 온도구간에서 PR제거의 활성화 에너지가 변화되었기 때문이라는 추론이 가능하며 또 다른 가능성은 상승된 온도에서 PR 표면의 구조가 변화를 일으켰기 때문이라고 사료된다. 따라서, PR의 물성이 변하지 않는 범위



(a) Flow vs Temp.



(b) Time vs Power

Fig. 2. Change of ashing rate with respect to plasma parameters; (a) flow rate and surface temperature at 100 sec, 100 W, (b) exposure time and plasma power at 10 sccm, 130 °C.

에서 제거에 필요한 가장 낮은 표면 온도는 130 °C로 추정하였고 다른 변수 영향을 측정할 때 고정된 값으로 사용하였다. 유량의 영향[Fig. 2(a)]은 플라즈마 상태에서 활성 이온종의 증가를 유도하지만, 본 실험에서 적용된 공정변수 중 가장 민감도를 지녔으며 플라즈마 sheath를 일으키지 않는 범위에서는 모두 1,500 Å/min 정도의 에칭속도를 나타냈다. 50 W씩 증가시킨 플라즈마 출력은 150 W까지 선형적으로 증가하다가 200 W부터 에칭속도가 다시 감소한다. 이러한 원인은 출력이 증가하면서 플라즈마 영역이 넓어지게 되어 이온종이 5 cm quartz 관 벽 쪽으로 이온 밀도가 증가하면서 관 벽과의 부 반응을 일으키고 PR 표면에서 반응보다 관 벽에 의한 에너지 손실 원인으로 보여진다.

따라서, 공정변수에 의한 에칭속도의 영향으로 PR을 세정하기에 필요한 최소 공정조건은 기판온도 130 °C, 출력 100 W, 유량 10 sccm 그

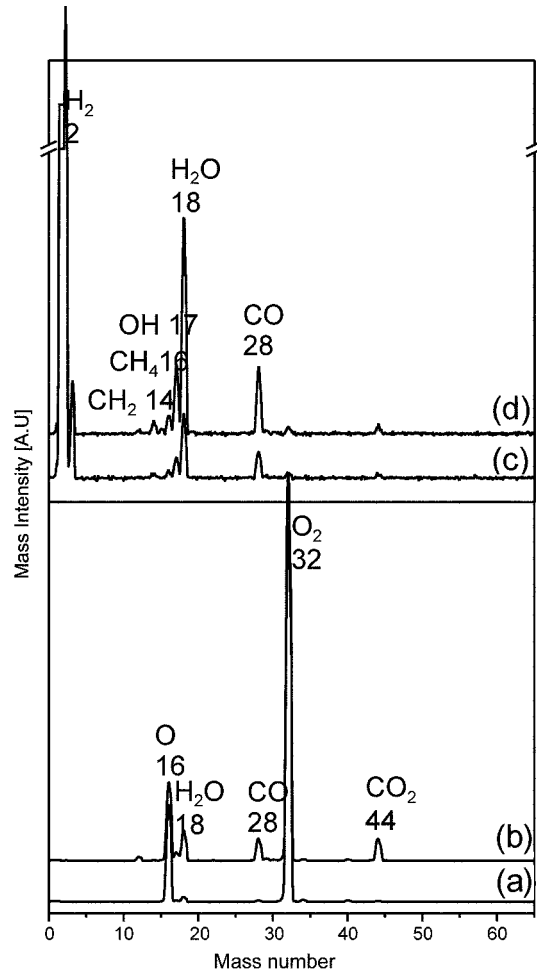


Fig. 3. Mass spectroscopy spectra obtained at different conditions such as (a) simple oxygen flowing, (b) oxygen plasma treatment with minimum condition, (c) simple hydrogen flowing, (d) hydrogen plasma treatment.

리고 반응시간이 180초의 조건으로 PR을 실리콘 표면에서 제거할 수 있을 것으로 예상된다.

3-2. 건식 세정에 의한 기상 변화

PR이 7,000 Å 두께로 스펀 코팅 된 실리콘 표면을 산소와 수소가스로 각각 10 sccm의 유량으로 유입하여 최소 공정조건으로 플라즈마를 방전시켰다. Fig. 3은 플라즈마에 의한 표면반응이 일어날 때 발생하는 기체를 in-line 질량분석기로 측정된 결과이다. Fig. 3(a)는 산소를 유입할 경우 질량분석기에 의해 검출된 질량 16과 32 amu의 전형적인 산소 스펙트럼으로 O⁺와 O₂⁺ 이온화 성분만이 검출되었고 Fig. 3(b)는 최소 공정 조건인 130 °C에서 100 W를 적용할 때의 결과로 질량 12, 16, 17, 18, 28, 32와 44 amu는 각각 C⁺, O⁺, OH⁺, H₂O⁺, CO⁺, O₂⁺과 CO₂⁺에 해당하는 원소로 탄소 산화물이 검출되었다. 또한, Fig. 3(c)와 (d)는 수소 기체를 유입 할 경우와 방전시켰을 때의 질량분석 결과를 나타내며, 질량 13, 14, 15, 16, 17과 18 amu는 CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺, CH₄⁺, OH⁺과 H₂O⁺에 해당하는 원소를 나타낸다. Fig. 3에서 보이는 플라즈마 적용 전, 후의 반응에서 예측할 수 있는 결과는 PR이 산소 플라즈마에 의해 발생하는 휘발성 기체로 CO_x, H_yO(x=0, 1, 2, y=1, 2) 성분의 중간 기상종으로 표면에서 탈착되며 수소 플라즈마에 의해 CH_x, H_yO(x=1, 2, 3, 4, y=1, 2)로 분해되어진다고 사료된다.

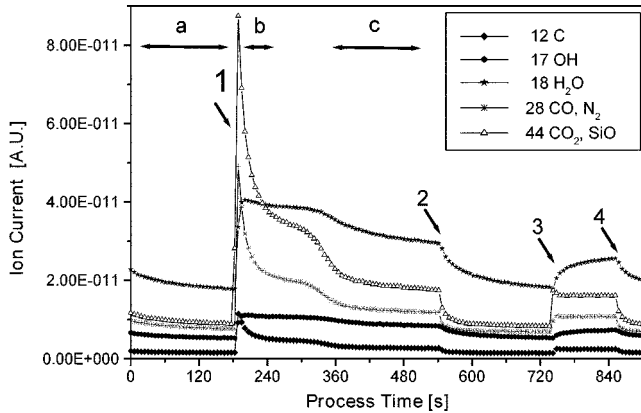


Fig. 4. Mass spectroscopy signals over time of oxygen plasma treatment. The selected masses are measured by equipped with a tube.

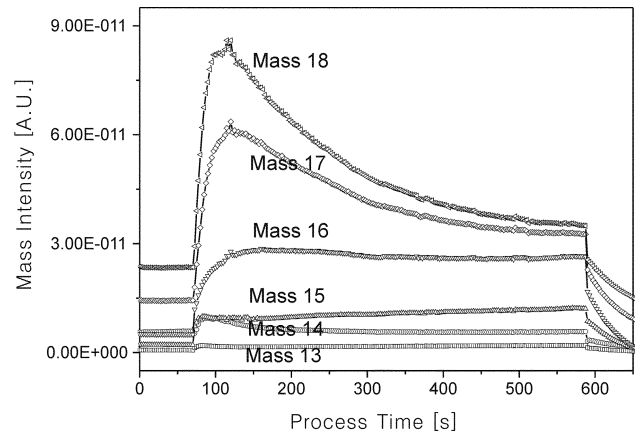
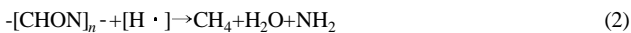


Fig. 5. Mass spectroscopy signals over time of hydrogen plasma treatment.

탄화수소 형태의 PR은 플라즈마에 의해 여기된 각각의 $[O \cdot]$ 와 $[H \cdot]$ 라디칼에 의해 식 (1)과 (2)와 같은 분해반응으로 탈착되어 휘발성 물질로 전환되는 메커니즘을 지닌다.



산소 플라즈마의 세정상태를 예측하기 위해 반응시간에 따른 기체종 변화를 연속적으로 측정하였다. Fig. 4는 산소 10 sccm, 압력 150 mtorr 에서 100 W의 출력으로 방전하여 PR을 세정할 때 반응기내 기상변화를 측정 한 결과이다. 초기 180초 동안은 산소를 유입하고 플라즈마를 ON(1)하면 $CO_x(x=0, 1, 2)$ 의 중간 기상종인 C^+ , CO^+ , CO_2^+ 성분과 H_2O ($y=1, 2$)의 OH^+ , H_2O^+ 의 순간적인 증가를 나타낸다. 플라즈마 방전이 진행되면서 기상종은 감소하기 시작하고 방전 후 180초가 지난 지점에서 일정한 신호를 유지하였다. 플라즈마를 OFF(2)하면 초기 유입과 같은 상태로 돌아가고 다시 ON(3)하였을 때 약간의 증가를 나타내지만 이것은 플라즈마 방전으로 인한 기체의 열적 활성화 과정으로 baseline으로 간주할 수 있다. 질량분석 신호의 증가는 표면에서 탈착되어 배출되는 것으로 최소 공정조건으로 180초의 반응시간이 필요하다고 보여진다. 따라서, 연속 질량분석과정에서 일정신호를 유지하는 지점에 도달하면 실리콘 표면의 PR이 제거 되었다고 판단할 수 있다. Baseline에 도달한 상태는 PR이 제거된 실리콘 표면과 산소 라디칼이 반응하여 산화막 형성을 유도할 수 있으므로 PR이 완전 제거되지 않은 방전 후 60초 지점까지 산소 플라즈마를 적용하고 그 후, 수소 플라즈마를 적용하는 것이 효과적인 것으로 판단된다.

Fig. 5는 60초 동안 산소 플라즈마 세정 후 표면에 잔존할 수 있는 유기화합물을 제거하고 표면의 안정화를 위해 수소 플라즈마를 적용할 때 생성된 기상 반응물로 수소 라디칼과 반응하여 질량 13, 14, 15, 16 amu (CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+)와 17, 18 amu(OH^+ , H_2O^+)의 검출 변화를 나타낸다. 산소 플라즈마와 비교하여 반응시간이 300초가 지난 지점에서 baseline을 이루고있다. 수소는 산화반응이 아닌 수소화 반응으로 CH_x 를 형성하기 때문에 사료된다.

실리콘 표면에 존재하는 자연 산화막은 600 °C 이상의 표면온도가 필요[13]하므로 본 연구에서 적용된 낮은 온도에서는 질량분석에 의해 SiO 나 SiO_2 성분은 검출되지 않았으며 수소 플라즈마로 산화막을 제거하지는 못하였다. PR세정은 산소 플라즈마 적용만으로 가능하나 미량의 잔존 유기물들의 제거와 실리콘 표면의 안정화를 위해 수소 플라즈마를 적용하여 리프트-오프 방식에 의해 완전히 제거할 수 있을 것으로 예상된다.

3-3. 건식세정에 의한 물리, 화학적 표면 특성

반응시간에 따른 연속 질량분석 과정을 세 단계로 구분하여 표면의 화학적 특성을 관찰하였다. PR을 플라즈마 처리 전[Fig. 4(a)], 반응시간 60초[Fig. 4(b)]와 반응시간 300초[Fig. 4(c)] 동안 산소 플라즈마 처리한 상태의 표면을 3,000 eV의 Ar^+ 이온에너지로 스퍼터링 하면서 표면 깊이 에 대한 조성을 *ex-situ* AES depth profile을 측정하였다. Fig. 6(a)는 실리콘 표면 위에 PR을 7,000 Å 코팅한 상태로 표면 조성 중 탄소 성분의 PR 층이 형성된 상태이고 9분의 스퍼터링에 의해 산화막과 벌크 실리콘의 계면이 나타났다. 계면의 조성은 실리콘 표면에 수십 Å로 여겨지는 자연산화막이 형성된 상태에서 감광제를 코팅하였음을 보여준다. 질량분석에서 급격한 기상물질이 방출된 60초 동안 산소 플라즈마 처리한 표면은 Fig. 6(b)와 같이 탄소 성분이 급격히 감소된 상태이지만 미량의 유기물이 남아 있음을 나타내고 잔여유기물 층의 두께가 대략 600-1,000 Å정도로 예상된다. 그러나, 산소 플라즈마를 오랜 시간 반응시킬 경우[Fig. 6(c)] 계면에 미량 존재하던 C는 AES 기기검출 한계(100 Å) 이하 범위까지 실리콘 표면에서 완전히 제거 되는 반면, 산화막은 더욱 성장해서 3,000 Å 정도로 증가함을 확인하였다. 이러한 결과는 PR이 제거되면서 계면의 실리콘과 산소 라디칼이 반응하여 산화되는 현상으로 열산화막과 같은 효과를 나타낼 수 있으므로 차후에 다시 세정 해야 하는 부분이다[14]. 따라서, 산소 플라즈마 세정시 미량의 탄소성분이 남아 있는 상태에서 수소 플라즈마를 적용하여 잔여 유기물을 완전히 제거 하는 방법을 제안한다. 표면에 존재하는 PR 성분이 산소, 수소 플라즈마와 반응 후 *in-situ* XPS 측정으로 대기 중 노출 없이 진공 이송하여 극 표면의 화학적 조성변화를 측정하였다. Fig. 7은 플라즈마 처리 전과 후의 표면 C_{1s} 성분과 O_{1s} 성분을 나타낸 것으로 화학적 상태변화를 비교한 결과이다.

PR은 혼합물이므로 넓은분포(≈ 4.5 eV)의 피크로 검출되었다. 따라서, Fig. 7은 Gaussian 함수방법[15]에 의해 aromatic C-H, aliphatic C-C, C-H와 carboxylic C-O의 상태에 따른 에너지 차이로 각각 284.5 eV, 285 eV와 286.24 eV의 결합에너지에 해당하는 C_{1s} 를 세분화하였으며 1,2,3으로 표시하였다. 또한 O_{1s} 는 carboxylic C-O와 single bonded oxygen O-O, O-H 상태로 각각 532.33 eV와 533.97 eV로 a, b로 표현하였다.

유기 방향족 화합물로 형성된 PR층은 *in-situ* XPS 분석으로 C_{1s} 피크면적분율을 기준으로 환산 aromatic, aliphatic과 carboxylic 탄소의 조성비가 각각 42%, 37%와 23%이었으며 단량체 구조식[12]과 유사한 값을 지닌다.

산소 플라즈마를 60초 처리한[Fig. 7(b)] 표면은 전체적인 피크가 급격히 감소하였으며 특히, aromatic carbon, aliphatic carbon이 상당히 줄어들었으나 carboxylic 탄소는 잔존하였다. 산소 플라즈마를 300초 처

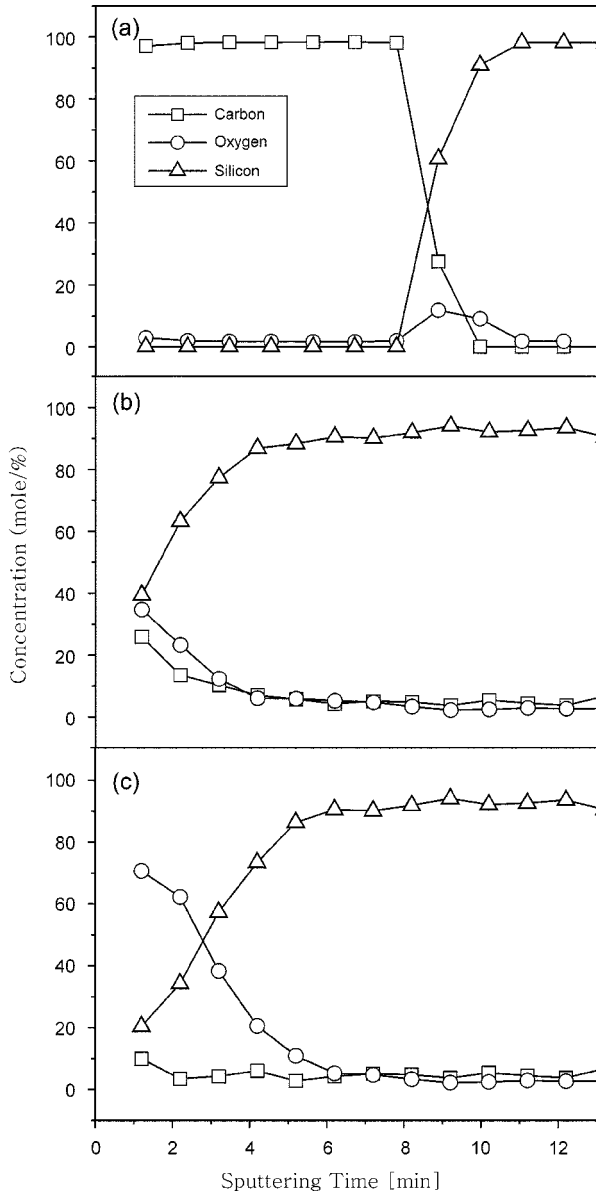


Fig. 6. AES depth profiles of photoresist surface before and after plasma treatment; (a) photoresist on surface, (b) treated by oxygen plasma for 60 sec, (c) treated by oxygen plasma for 300 sec.

리한[Fig. 7(c)] 표면은 극미량의 탄소성분이 존재함을 확인하였다. 반면, 산소 플라즈마를 60초 동안 처리한 후 수소 플라즈마를 적용했을 때 [Fig. 7(d)] 탄소 성분은 검출한도 이하로 완전히 제거 되어짐을 *in-situ* XPS 결과로 확인하였다.

표면에 존재하는 O_{1s} 성분은 PR 자체의 carboxylic oxygen 성분이 산소 플라즈마 처리에 의해 오히려 증가하는 경향을 보인다. PR의 제거 방법이 산소 라디칼에 의한 산화 반응을 유도한 결과 잔존한 유기화합물의 극 표면 또한 산화되었기 때문이다. 특히, 300초 동안 산소 플라즈마에 노출된 표면은 산화막 형성으로 높은 피크 강도를 나타내었다. 그러나, 60초 동안 처리한 후 수소 플라즈마를 적용했을 때 O_{1s} 전체적인 피크강도가 일정하며 표면의 형태가 single bonded oxygen으로 안정화 되었음을 확인하였다.

산소 플라즈마 처리 후 수소 플라즈마에 의해 안정화 시킨 표면의 형상을 AFM 측정결과 확인할 수 있었으며 측정 결과를 Fig. 8에 나타내었

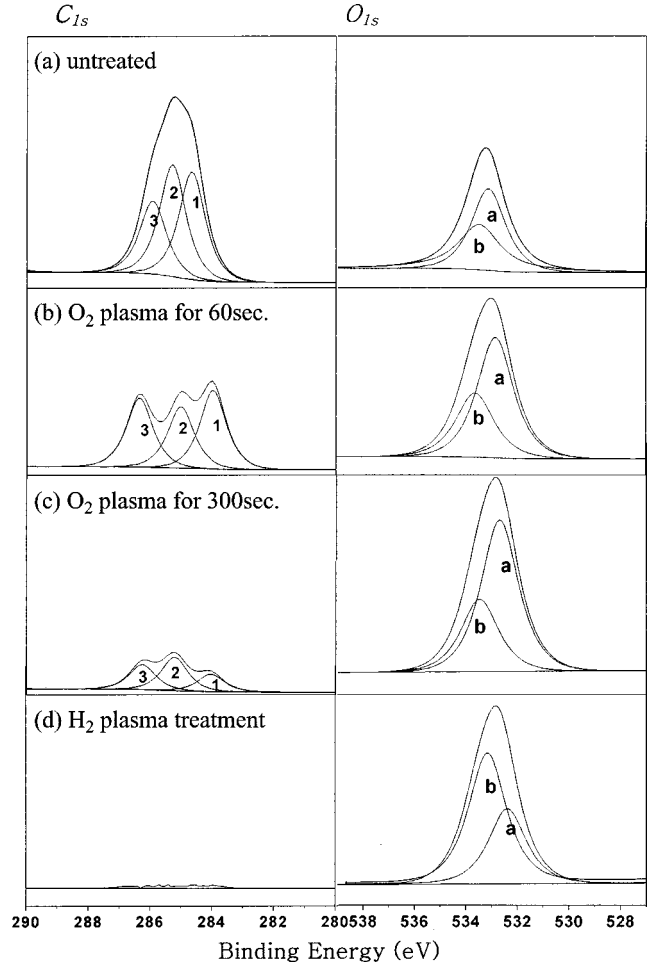
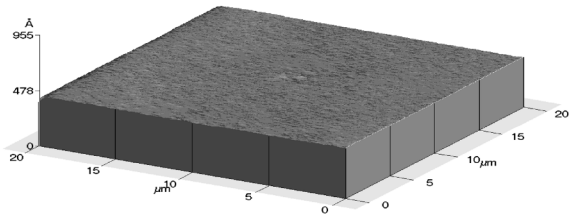


Fig. 7. *In-situ* x-ray photoelectron C_{1s} and O_{1s} signals; (a) untreated PR, (b) oxygen plasma treatment for 60 sec., (c) oxygen plasma treatment for 300 sec, (d) hydrogen plasma treatment after oxygen plasma.

다. Fig. 8(a)는 PR을 3,000 rpm의 속도로 스핀 코팅하여 PR이 7,000 Å의 두께를 지닌 표면으로 RMS(root mean square)값이 2.4 Å의 평탄한 상태를 보이지만 60초 동안의 산소 플라즈마를 처리 후 표면은 잔여 유기물 성분으로 표면 조도가 536 Å으로 상당히 증가한 형상을 나타낸다. 산소 라디칼과 PR의 반응이 완전히 진행되지 않은 상태 [Fig. 7(b), Fig. 4(b)]임을 확인할 수 있었으며 잔여 유기물을 300초 동안 산소 플라즈마와 반응 한 후 표면 조도는 5.87 Å의 값을 나타낸다. Fig. 8(c)의 형상은 표면의 화학적 성분과 비교하여 실리콘의 산화막 형성에 의한 SiO 성분으로 예측된다. 이러한 산화막 형성의 부반응을 방지하기 위해 두 단계 플라즈마 처리한 표면 형상이 Fig. 8(d)로 RMS값이 2.93 Å 값으로 물리적 표면손상과 화학적 변화 없이 안정한 상태로 PR을 제거 할 수 있었다. 실리콘 표면의 PR 건식세정을 산소 플라즈마 처리 후 수소 플라즈마 처리의 두 단계 방법으로 XPS 검출한계 이하로 완전히 제거하였다.

4. 결 론

플라즈마 공정변수의 영향을 조사하기 위하여 표면온도, 플라즈마 출력, 반응시간과 유량을 변화시킬 때 줄어든 PR 두께를 측정하여 예상 속도를 측정하였다. 탄화수소 성분의 PR은 표면온도에 따라 지수적인 예상속도를 나타내지만 화학적인 경화를 야기할 수 있어 최소 온도인 130°C로 고정하여 10 sccm, 150 mtorr, 100 W, 180초의 최소 공정조건



(a) PR 7000Å - RMS 2.4Å

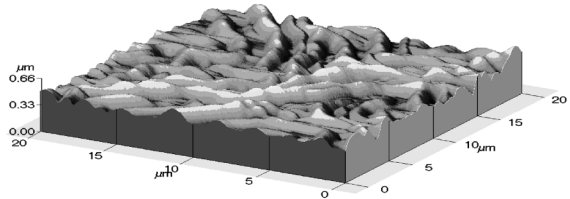
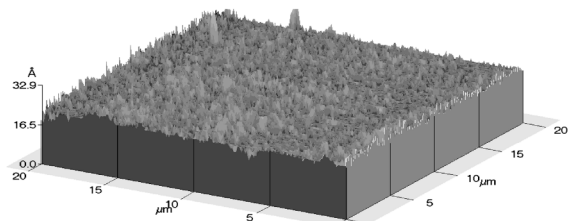
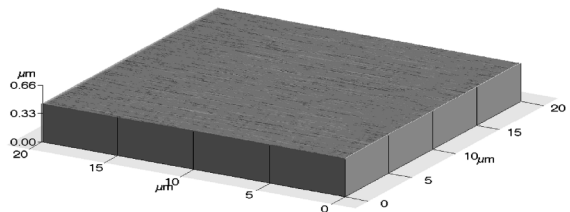
(b) O₂ plasma for 60sec. - RMS 536Å(c) O₂ plasma for 300sec. - RMS 5.87Å(d) H₂ plasma after O₂ plasma for 60sec. - RMS 2.93Å

Fig. 8. AFM images of the surface after plasma treatment; (a) PR spin coated with thickness 7,000 Å, (b) oxygen plasma treated for 60 sec., (c) oxygen plasma treatment for 300 sec, (d) hydrogen plasma treated for 300 sec.

을 확인하였다. 세정공정 중 실시간 질량분석(QMS200)과 *in-situ* XPS 측정으로 표면에서 분해되는 유기화합물의 기상 및 표면 변화 특성은 산소 라디칼이 PR의 탄화수소를 산화시켜 표면으로부터 CO_x(x=0, 1, 2)와 H₂O(y=1, 2)의 기상종으로 산소 플라즈마의 60초 처리에서 급격한

감소로 제거되었으며 반응시간을 길게 할 경우 실리콘 표면과 산화막 형성을 초래하여 화학적으로 O_{1s} 증가를 확인하였다. 따라서, 산소 플라즈마를 60초 반응시킨 후 수소 플라즈마를 적용하는 2단계 방법으로 잔여 탄화수소를 CH_z(z=1, 2, 3, 4), H₂O(y=1, 2) 기상종으로 탈착시켜 표면의 C_{1s}는 기기검출 한계 이하까지 제거하였고 표면형상은 RMS 값이 2.9Å의 평탄한 표면으로 완전한 PR을 제거하였다.

감 사

이 논문은 1999년 한양대학교 교내연구비 지원으로 연구되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ruzyllo, J.: "Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology," Noyes Publication, New Jersey, 201(1993).
2. Saga, K. and Hattori, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3279(1996).
3. Morinaga, H., Suyama, M. and Ohmi, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2834(1994).
4. Ying, H.: Ph. D. Dissertation, North Carolina State Univ., U.S.A (1998).
5. Kim, H. C.: Ph. D. Dissertation, U.C.L.A., Los Angeles, U.S.A(1998).
6. Kim, H. W. and Reif, R.: *Thin Solid Films*, **289**, 192(1996).
7. Kafader, U., Sirringhaus, H. and Kanel, H.: *Appl. Surf. Sci.*, **90**, 297 (1995).
8. Omori, N., Matsuo, H., Watanabe, S. and Puschmann, M.: *Surf. Sci.*, **352**, 988(1996).
9. Oehrlein, G. S.: *Surf. Sci.*, **386**, 222(1997).
10. Kasper, E., Bauer, M. and Oehme, M.: *Thin Solid Film*, **321**, 148 (1998).
11. Amorim, J., Maciel, H. S. and Sudano, J. P.: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 362(1991).
12. Lee, W. M.: "A Proven Sub-micron Photoresist Stripper," EKC Technology, Inc. California, U.S.A(1996).
13. Kopf, H., Gotsmann, B., Vieth, T. and Fuchs, H.: *Appl. Surf. Sci.*, **150**, 19(1999).
14. Ramm, J., Beck, E., Zuger, A., Dommann, A. and Pixley, R. E.: *Thin Solid Films*, **222**, 126(1992).
15. Siegbahn, K.: "ESCA Applied to Free Molecular," North-Holland Publication, Amsterdam(1967).