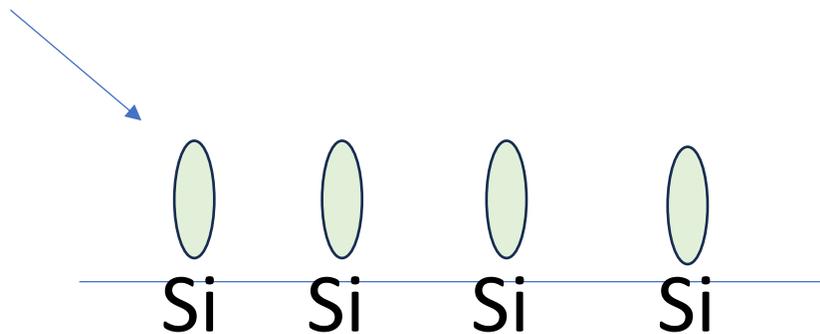


실리콘 표면: 자연산화막

실리콘 표면의 끊어진 결합

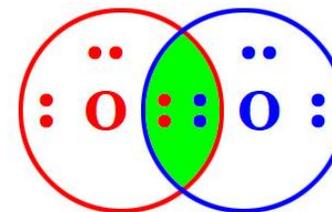
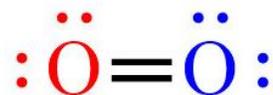
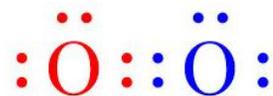


산소 원자 : $1s^2 2s^2 2p^4$



산소 원자의 루이스 구조.

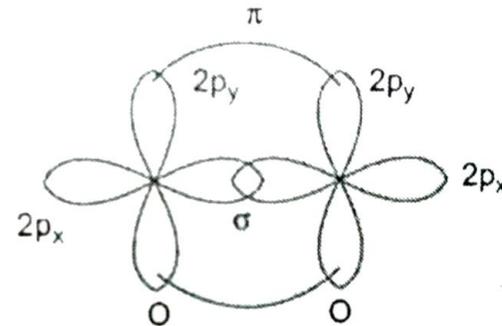
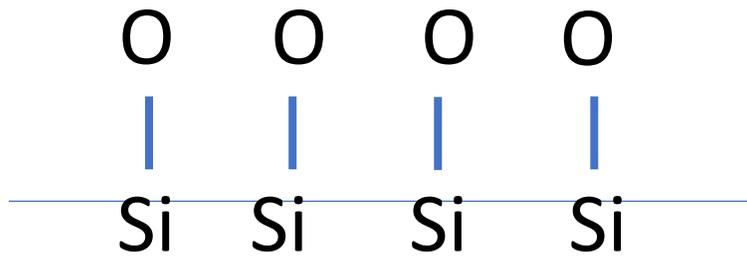
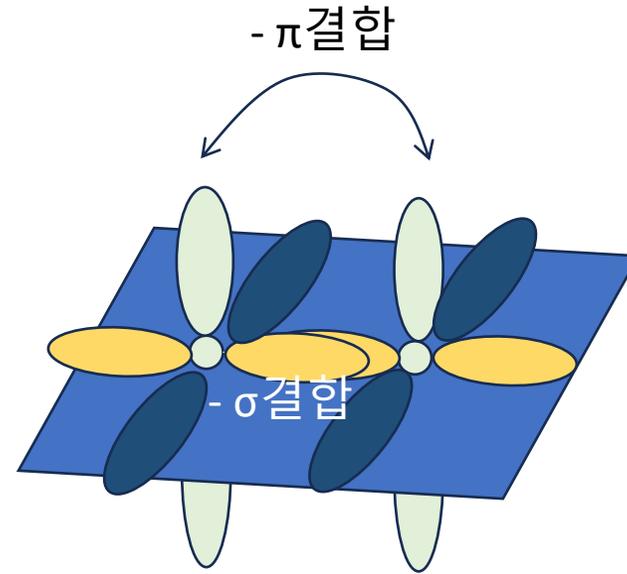
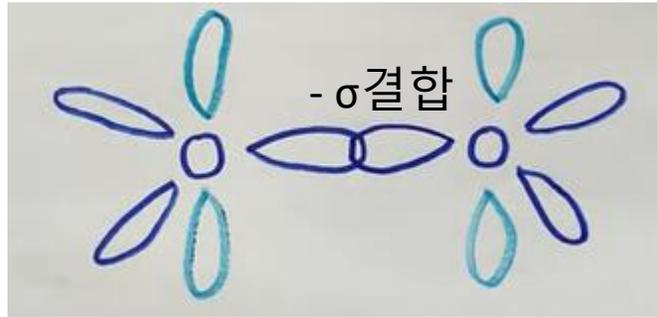
각 산소 원자는 6개의 원자가 전자를 가진다.



전자 2개씩 공유하여 이중 결합을 형성하면,

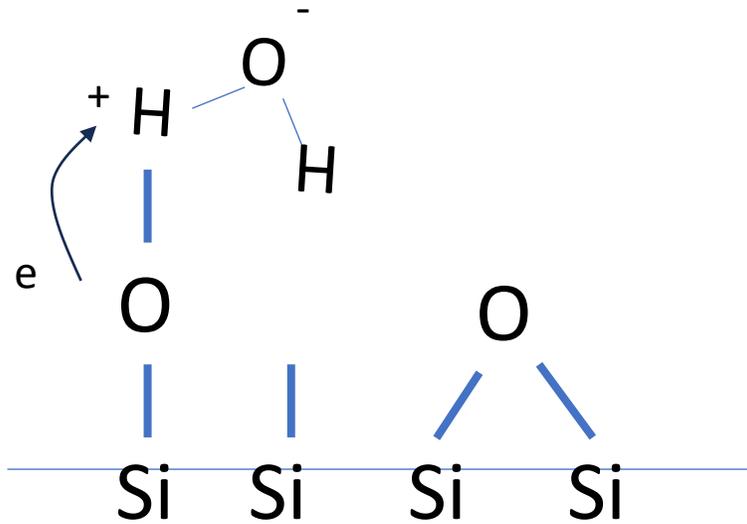
각 산소 원자는 8개의 전자를 가진다.

산소

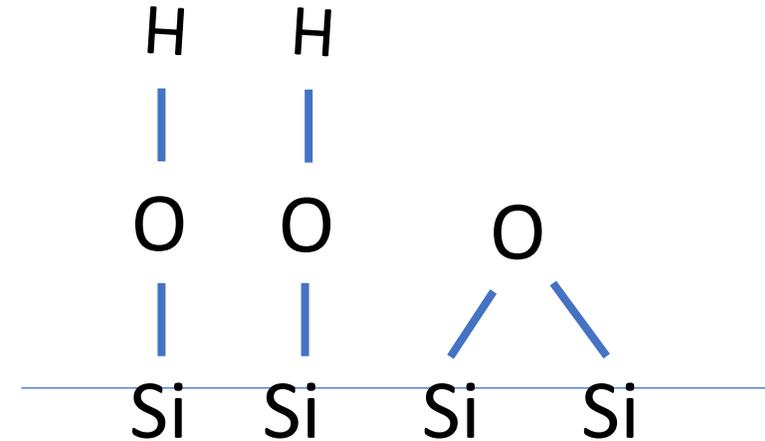


H₂O 흡착 (Adsorption) → Hydroxylation

물분자 물리적 흡착



Hydroxylation
(수산화)

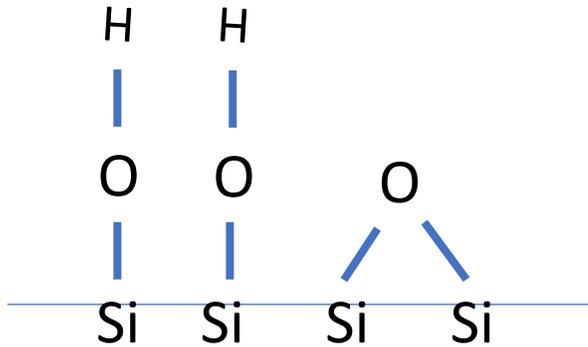


- OH : Hydroxyl group (수산화기)

흡착 물분자는 100 C 근처 열처리로 제거 됨

-OH 는 보다 고온에서 제거 됨

Hydroxyl group 제거



온도 범위	주요 변화	설명
< 100 °C	물리흡착된 물(H ₂ O) 제거	표면의 수분층이 증발하지만 Si-OH는 유지됨
150 ~ 400 °C	인접한 Si-OH 간 탈수축합 시작	Si-O-Si 결합 형성, H ₂ O 방출
400 ~ 800 °C	대부분의 Si-OH 소멸	표면이 비친수성(hydrophobic)으로 변화
> 800 °C	완전 탈수화 및 재배열	산화막 구조가 안정화되고 잔류 -OH 거의 없음

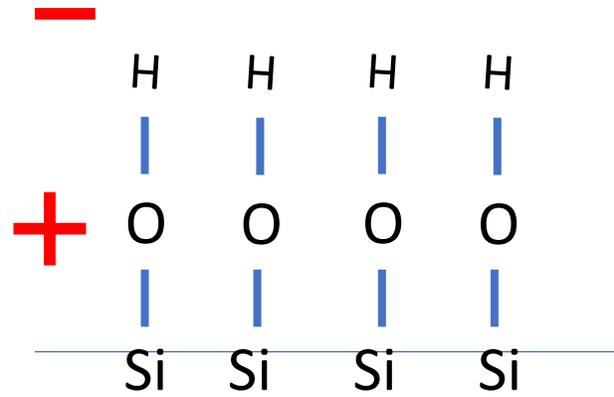
진공

온도	변화	비고
< 150 °C	물리흡착된 H ₂ O 탈착	Si-OH는 남아 있음
200 ~ 400 °C	Si-OH 간 탈수축합 시작	≡Si-O-Si 형성, H ₂ O 방출
400 ~ 600 °C	실라놀 거의 소멸	표면 소수성화(hydrophobic)
> 700 °C	완전 탈수화 + 재배열	안정한 비수산화 SiO ₂ 표면

진공 중 H₂O 탈착 온도가 높은 이유

구분	대기 중 (증발 평형)	진공 중 (결합 절단)
지배 요인	포화증기압 차	흡착 결합 에너지
필요 에너지	낮음 (0.1 eV 이하)	높음 (0.4-0.6 eV)
온도 범위	40-100 °C	120-180 °C
메커니즘	평형 이동으로 기화	결합 절단으로 탈착
결과	빠른 증발	느린 탈착 (온도 의존) ⁴

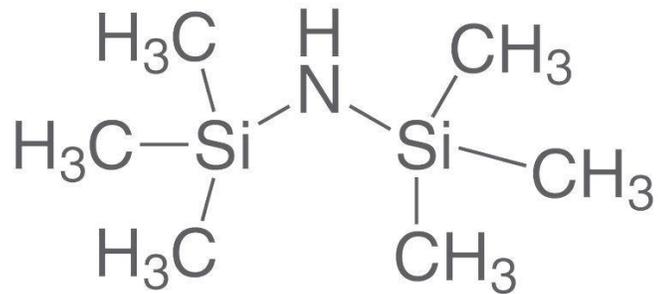
극성 결합



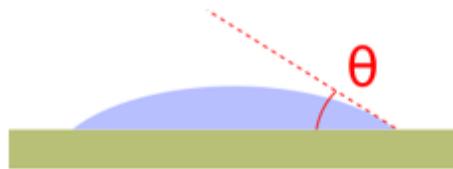
비극성인 재료와의 결합성이 좋지 않음

HMDS처리

- HMDS(Hexamethyldisilazane)의 분자식은 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 중심의 질소 원자를 기준으로 양쪽에 각각 트리메틸실릴 그룹이 결합된 대칭 구조
- 웨이퍼 표면의 친수성을 소수성으로 변환

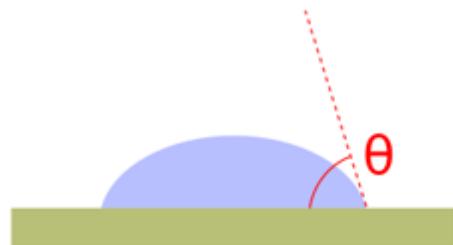
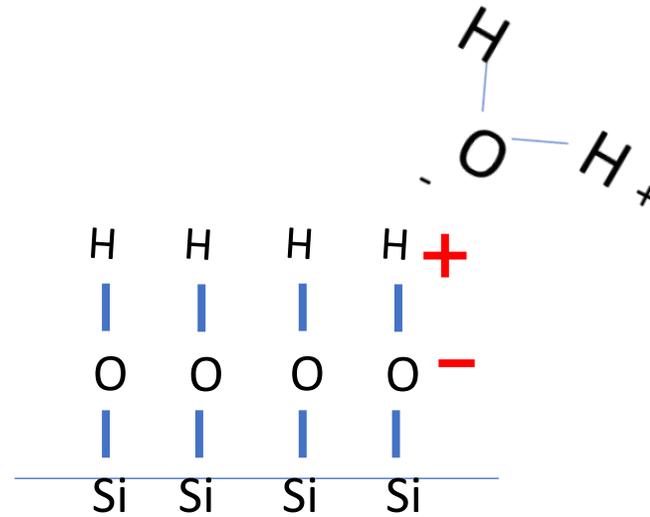


HMDS 효과



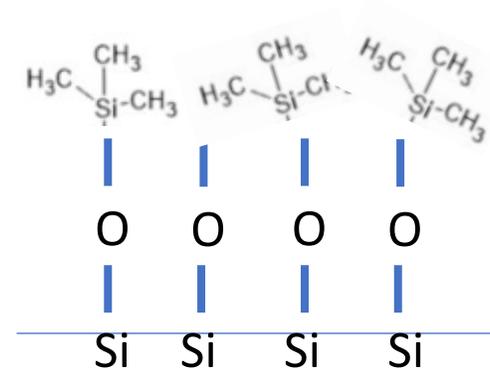
Hydrophilic surface
 - Low contact angle
 - High surface energy

친수성



Hydrophobic surface
 - High contact angle
 - Low surface energy

소수성



HMDS의 효과

적용 전

- 극성 작용기: 수산기(-OH)가 표면에 노출
- 높은 표면 에너지: 물과 강한 수소 결합 형성
- 낮은 접촉각: 물방울이 표면에 퍼짐 ($< 30^\circ$)
- PR 접착 불량: 소수성 포토레지스트와 반발

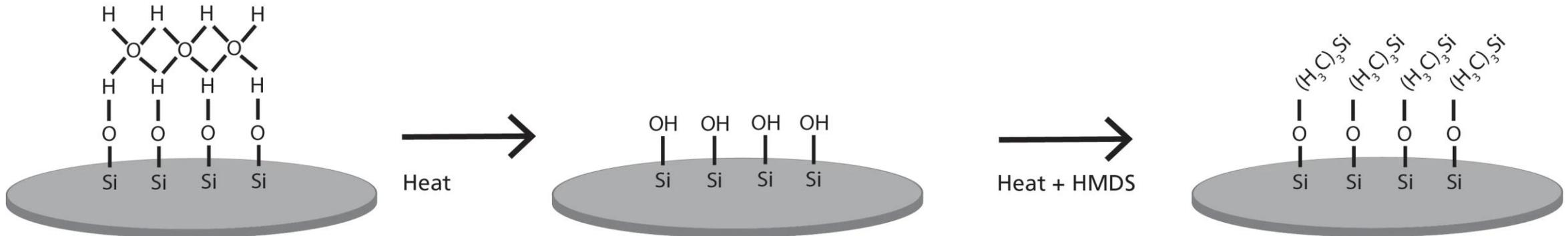
적용 후

- 무극성 작용기: 메틸기(-CH₃)가 표면을 덮음
- 낮은 표면 에너지: 물과의 상호작용 최소화
- 높은 접촉각: 물방울이 구형으로 맺힘 ($> 70^\circ$)
- PR 접착 우수: 소수성 포토레지스트와 친화력 극대화

HMDS 처리를 통해 웨이퍼 표면의 접촉각(Contact Angle)은 약 30° 미만에서 $70-90^\circ$ 로 증가

HMDS의 화학 반응 메커니즘

- HMDS 증기와 표면- 접촉 가열된 웨이퍼 표면에 HMDS 증기가 흡착. 일반적으로 150-200° C에서 수행
- 실라놀 그룹과의 반응-HMDS 분자가 표면의 실라놀 그룹(Si-OH)과 화학적으로 반응을 시작
- 트리메틸실록시 그룹 형성-수소 원자가 트리메틸실릴 그룹으로 치환되어 Si-O-Si(CH₃)₃ 결합 생성
- 암모니아 가스 방출반응의 부산물로 암모니아(NH₃) 가스가 발생하여 배기 시스템을 통해 제거



HMDS

Stage 1: Dehydration and purging oxygen from chamber		
	Function	Time
1	Vacuum (10 Torr)	1 min.
2	Nitrogen (760 Torr)	3 min.
3	Vacuum (10 Torr)	1 min.
4	Nitrogen (760 Torr)	3 min.
5	Vacuum (10 Torr)	1 min.
6	Nitrogen (760 Torr)	3 min.
Stage 2: Priming		
	Function	Time
7	Vacuum (1 Torr)	2 min.
8	HMDS (6 Torr)	5 min.
Stage 3: Purging Prime Exhaust		
	Function	Time
9	Vacuum	1 min.
10	Nitrogen	2 min.
11	Vacuum	2 min.
Stage 4: Return to Atmosphere (Backfill)		
	Function	Time
12	Nitrogen	3 min.
Total Time		27 min.

웨이퍼 로딩

클린룸 환경에서 세정된 웨이퍼를 HMDS 처리 챔버에 투입.

가열 및 진공

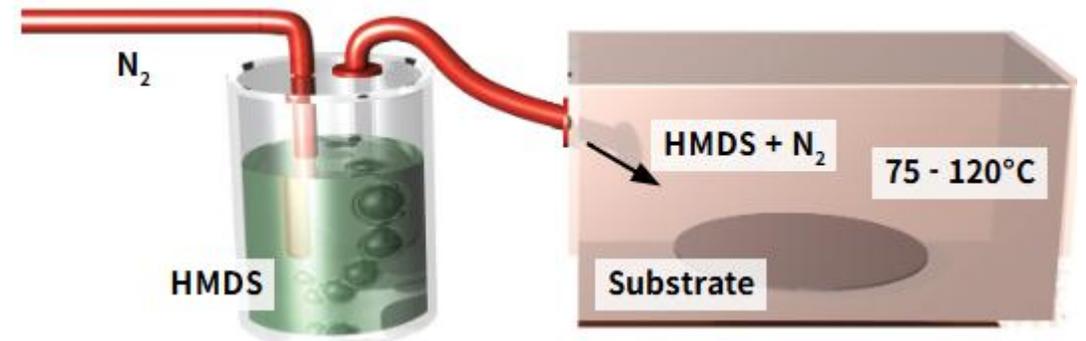
챔버를 150-200°C로 가열하고, 불순물 제거를 위해 진공 유지.

HMDS 증기 주입

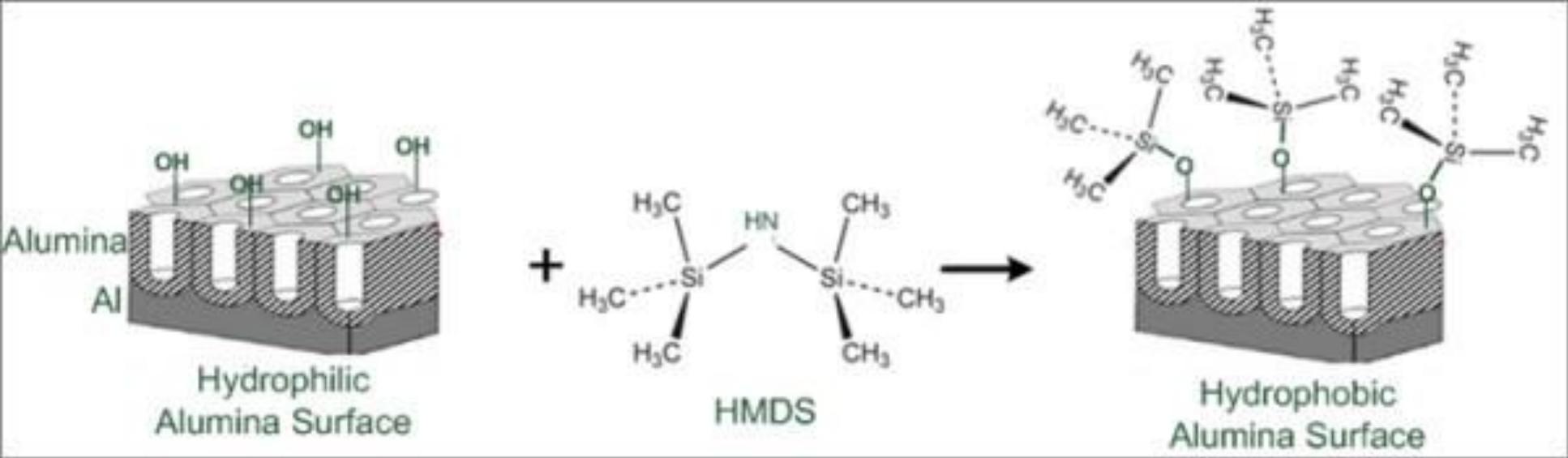
HMDS 액체를 기화시켜 챔버 내부로 주입하고, 60-90초간 반응.

퍼지 및 냉각

질소 가스로 미반응 HMDS와 암모니아를 제거하고, 웨이퍼를 냉각.



On Alumina (Al_2O_3)



접착력 개선

- 유기물(예: 폴리스티렌, PR)은 비극성 C-H, C=C로 구성되어 있어 수소결합(H-bond) 이나 이온성 상호작용이 거의 없음
- SiO₂ 표면의 -OH는 강한 극성기를 띠지만, 유기분자에는 상보적인 결합 부위가 없음 따라서 결합은 단순한 분산력(Dispersion force, London force) 수준
- 반면, -Si-CH₃로 변환(HMDS 처리) 하면 표면이 비극성이 되어 유기물과의 분산력(비극성-비극성 상호작용)이 강해지고 접착력 향상

표면 처리	표면기 구조	표면 성질	유기막 접착력
SiO ₂ (무처리)	-OH 다수	극성, 친수성	약함
O ₂ 플라즈마 처리	-OH 극대화	매우 극성, 물 젖음↑	PR 접착 불량
HMDS 처리	-OSi(CH ₃) ₃	비극성, 소수성	강함 (Polarity matching)
실란 커플링제 (Aminosilane 등)	-Si-(CH ₂) _n -NH ₂	유기기 도입	극성 유기물용 접착 향상

HMDS 스�핀 코팅 시 방법

장비가 베이퍼 프라임을 지원하지 않거나, 파일럿 라인에서 속도 우선일 때

•용액: HMDS:IPA = 1~5 vol%

•프리베이크(Dehydration): 먼저 120~150 °C, 5~10 min (수분 제거 필수)

•과열하면 표면 -OH가 줄어 실란화가 약해질 수 있으므로 120~150 °C 범위 유지, 장시간 방치 금지.

•프리베이크 후 대기시간을 최소화(가능하면 <2~5 분, N₂ 퍼지 이송)

•디스펜스/회전: 1000~3000 rpm, 30~60 s [실온~미온(척 30~60 °C)에서도 잘 됨. 너무 뜨거우면 표면 -OH가 줄어 실란화 반응 약해짐]

•포스트 HMDS 베이크: 110~150 °C, 1~2 min (잔류 용매 제거)

•주의:

- PR 도포 전 접촉각 70~80° 정도가 안정권. 90°↑는 과소수화로 코팅 불량 유발 가능
- 미세 패턴/3D 지형에서는 에지 puddling, 비균일 가능
- 로트 간 변동이 커서 SPC/모니터 웨이퍼로 주기적 접촉각/라미네이션 결함 체크 필요

스핀 코팅

- 장비가 베이퍼 프라임을 지원하지 않거나, 파일럿 라인에서 속도 우선일 때

용액

- HMDS:IPA = 1~5 vol%

프리베이크(Dehydration)

- 먼저 120~150 °C, 5~10 min (수분 제거 필수), 과열하면 표면 -OH가 줄어 실란화가 약해질 수 있으므로 120~150 °C 범위 유지, 장시간 방치 금지
- 프리베이크 후 대기시간을 최소화(가능하면 <2-5 분, N₂ 퍼지 이송)

디스펜스/회전

- 1000~3000 rpm, 30~60 s
- 실온~미온(척 30~60 °C)에서도 잘 됨. 너무 뜨거우면 표면 -OH가 줄어 실란화 반응 약해짐

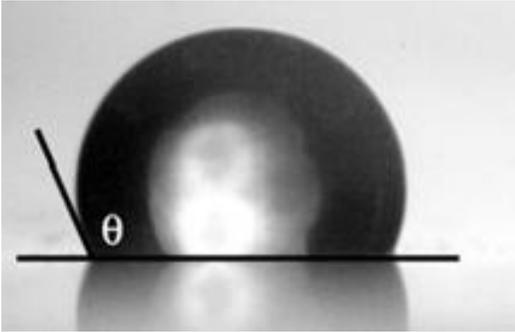
포스트 HMDS 베이크

- 110~150 °C, 1~2 min (잔류 용매 제거)

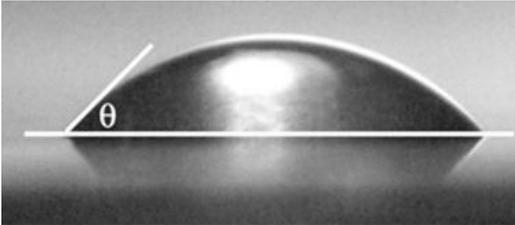
주의:

- PR 도포 전 접촉각 70~80° 정도가 안정권. 90°↑는 과소수화로 코팅 불량 유발 가능
- 미세 패턴/3D 지형에서는 에지 puddling, 비균일 가능
- 로트 간 변동이 커서 SPC/모니터 웨이퍼로 주기적 접촉각/라미네이션 결함 체크 필요

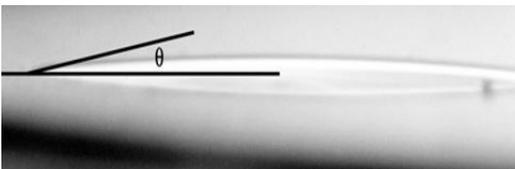
유리 기판



Halocarbon wax 코팅, 소수성 (Hydrophobic)



처리하지 않은 borosilicate 유리 기판



Plasma cleaning 한 borosilicate 유리 기판, 친수성 (Hydrophilic)