(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
H01L 21/306

(45) 공고일자 1998년12월01일
(11) 등록번호 특0157139
(24) 등록일자 1998년07월28일

(21) 출원번호 특1995-005335
(22) 출원일자 1995년03월15일
(65) 공개번호 특1995-027986
(43) 공개일자 1995년10월18일
(30) 우선권주장 94-049547 1994년03월18일 일본(JP)

(73) 특허권자 후지쓰 가부시끼가이샤 세끼자와 다다시
일본국 가나가와껭 가와사끼시 나가하라구 가미고다나까 1015반찌
(72) 발명자 끼꾸찌 준
일본국 가나가와껭 가와사끼시 나가하라구 가미고다나까 1015반찌 후지쓰 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인 문기상, 조기호

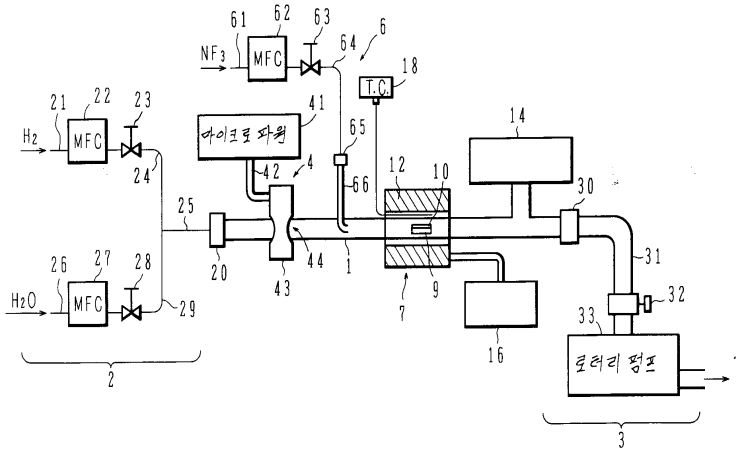
심사관 : 박형식

(54) 반도체장치의 제조방법과 제조장치

요약

본 발명은 (a) HF증기 및 H_2O 또는 알코올증기로 기판을 처리하는 공정 ; (b) 수소함유 가스흐름에 여기에너지를 인가하여 수소함유 가스를 플라즈마 상태로 여기시키는 공정 ; (c) 플라즈마 보다 더 하류측 위치에서 수소함유 가스에 플루오르화질소함유 가스를 첨가하는 공정 및 (d) 상기 플루오르화질소함유 가스 첨가의 위치보다 더 하류측 위치에서 플루오르화질소함유 가스가 첨가된 가스에 상기 공정(a)을 행한 기판을 노출시키는 공정으로 된 것이 특징인 반도체장치 제조방법에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

반도체장치의 제조방법과 제조장치

[도면의 간단한 설명]

제1도는 수소 플라즈마 다운플로우 처리 시스템의 구조를 나타내는 개략 부분단면도.

제2a,2b도는 제1도의 처리 시스템으로 처리된 실리콘칩의 구조를 나타내는 개략 횡단면도.

제3도는 제1도의 처리 시스템의 해석에 사용한 구조를 나타내는 개략 횡단면도.

제4a,4b도는 실시예와 비교하기 위하여 다르게 처리한 실리콘칩의 구조를 나타내는 개략 횡단면도.

제5a,5b도는 제3도의 시스템을 각각 사용한 실시예와 비교예의 비교결과를 나타내는 그래프.

제6a~6d도는 자연 산화막을 제거한 후의 실리콘 표면의 잔류물과, 더 처리한 후의 실리콘 표면의 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 나타내는 그래프.

제7a,7b도는 자연 산화막을 제거한 후에 처리된 반도체 표면의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 그래프.

제8도는 자연 산화막을 제거한 후의 처리예를 나타내는 개략 횡단면도.

제9a~9c도는 HF증기 처리를 사용하는 실리콘 웨이퍼 표면 처리 시스템의 구조를 나타내는 개략 횡단면도.

제10도는 대량생산에 적합한 실리콘 웨이퍼 표면 처리를 나타내는 개략 횡단면도.

제11도는 실리콘 웨이퍼 표면 처리 시스템과 막형성 시스템을 결합한 제조시스템의 예를 나타내는 개략 블록도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 실리콘 기판상의 자연 산화막을 제거하는데 특히 적합한 반도체장치 제조기술에 관한 것이다. 본 명세서에서는 자연 산화막(native oxide film)이라는 용어는 열산화막 외에도 불완전 산화막을 의미하는데 사용된다.

많은 반도체와 금속의 표면은 공기중에서 쉽게 산화되어 그 위에 자연 산화막이 형성된다. Si기판의 표면상에 형성된 자연 산화막의 두께는 약 2㎚(편광해석법으로 측정)이고, 이는 불완전 실리콘 산화막으로 불린다.

실리콘 산화막은 절연재이다. 만약 실리콘 산화막이 Si기판의 표면상에 잔존하면 Si기판내의 도전성 영역에 접속된 전극의 접촉저항이 증가한다.

Si기판 표면상의 자연 산화막은 불완전한 결정화도를 가지며 또한 열산화된 Si기판에 비해 막 특성이 열등한 실리콘 산화막이다. MOSFET의 크기가 작아짐에 따라 게이트 산화막은 10㎚이하로 얇아진다. 예컨대 5㎚두께의 게이트 산화막이 형성될 경우 만약 2㎚두께의 열등한 자연 산화막이 Si기판의 표면상에 잔존하면, 그 결과로서 생기는 게이트 산화막이 전체적으로 막 특성을 악화시킬 것이다.

Si기판상의 자연 산화막을 제거하는 처리로는 희석한 불산을 사용하는 습식처리가 주지되어 있다(G.S. Higashi et al., Appl. Phys. lett., 56, p. 656, 1990). 즉 희석한 불산 수용액중에 담그면 Si기판 표면상의 자연 산화막은 용해되어 Si기판을 노출시키고, Si기판 표면에서 수소원자가 댕글링 본드(dangling bond)하여 종단화된다.

희석한 불산을 사용하여 산화막을 제거함으로써 (1 1 1)면상에 안정한 Si기판이 형성되지만, 한편 (1 0 0)면상에 안정성이 낮은 기판이 형성된다. 따라서 희석한 불산을 사용하는 습식 처리는 직접 다음의 건식 처리를 계속하는데 어려움을 유발시키는데 이는 건식 처리 시스템으로 기판을 운반하는 중에 상기 Si기판의 표면이 다시 산화될 수 있다는 문제점이 있기 때문이다.

Si기판상의 자연 산화막을 제거하는 다른 방법으로는 수소 플라즈마(plasma)를 사용하는 건식 처리가 주지되어 있다(A. Kishimoto et al., Jpn. J. Appl. Phys., 29, p.2273, 1990). 이러한 Si기판상의 자연 산화막을 제거하는 건식 처리는 다음의 건식 처리로 반드시 또한 용이하게 넘어간다. 그러나 플라즈마중에서 노출된 Si기판에 이온, 전자 등의 고에너지 입자가 충돌하기 때문에 Si기판 표면이 손상할 위험이 있었다.

Si기판상의 자연 산화막을 제거하는 또 다른 방법으로는 수소원자(라디칼)를 사용하는 건식 처리가 주지되어 있다(T. Takahagi et al., J. Appl. Phys., 68, p.2187, 1990). 수소원자(라디칼)를 사용하는 이러한 건식 처리는 Si기판 표면을 손상시킬 위험성은 없지만, 처리속도가 늦고 또한 Si기판 표면상의 자연 산화막을 제거하는 데는 한 시간 이상 걸린다.

상술한 바와 같이 반도체장치 제조공정중 원하는 시간에 반도체기판 표면상의 자연 산화막을 효과적으로 제거하는 것이 반드시 용이하지는 않다.

본 발명의 목적은 반도체기판 표면상의 자연 산화막을 효과적으로 제거할 수 있는 반도체장치 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 반도체기판 표면상의 자연 산화막을 효과적으로 제거할 수 있는 반도체장치의 제조장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 건식 처리를 사용하여 반도체기판 표면상에 어떠한 손상을 주지 않으면서 용이하게 반도체기판 표면상의 자연 산화막을 효과적으로 제거할 수 있는 반도체장치 제조기술을 제공하는 것이다.

본 발명에 의하면 (a) HF증기 및 H_2O 또는 알코올증기로 기판을 처리하는 공정 ; (b) 수소함유 가스흐름에 여기에너지를 인가하여 수소함유 가스를 플라즈마 상태로 여기시키는 공정 ; (c) 수소함유 플라즈마 보다 더 하류측(downstream)위치에서 플루오르화질소함유 가스를 첨가하는 공정 및 (d) 상기 첨가의 위치보다 더 하류측위치에서 플루오르화질소함유 가스가 첨가된 가스에 상기 공정(a)을 행한 기판을 노출시키는 공정으로 된 반도체장치 제조방법이 제공된다.

또한 본 발명에 의하면 배기가능한 내산처리실(acid-proof process chamber) ; 내산처리실에 HF증기 및 H_2O 또는 알코올증기를 공급하는 수단 ; 플라즈마 발생영역 및 플라즈마 발생영역으로부터 하류측에 위치한 첨가 가스 도입영역을 포함하고 배기가능한 가스유동통로 ; 가스유동통로에 수소함유 가스를 공급하는 수단 ; 가스유동통로의 플라즈마 발생영역에 플라즈마 여기에너지를 인가하는 수단 ; 가스유동통로의 첨가 가스 도입영역에 플루오르화질소함유 가스를 공급하는 수단 ; 가스유동통로로부터 하류측위치에 접속되고 또한 배기가능한 다운플로우 처리실 ; 및 내산처리실과 다운플로우 처리실을 연결시키기 위한 배기가능한 운반통로로 된 반도체장치의 제조장치가 제공된다.

자연 산화막은 HF증기 및 H_2O 또는 알코올증기로 효과적으로 제거할 수 있다.

수소함유 플라즈마 가스는 수소이온 및 라디칼을 발생시킨다. 또한 플라즈마 발생영역으로부터 하류측위치에서 플루오르화질소를 첨가함으로써 수소 라디칼을 증가시킬 수 있음이 발견되었다. 기판 표면상의 HF처리 반응 생성물은 수소 라디칼 함유 가스로 기판을 처리하여 효과적으로 제거할 수 있다.

또한 자연 산화막은 HF증기처리를 행하여 제거할 수 있다. 수증기 첨가된 수소 플라즈마로부터 하류측위치에서 NF_3를 첨가하고, 반도체기판을 더 하류측위치에 위치시키는 방법으로 반도체기판 표면상에 잔류하는 반응 생성물을 효과적으로 제거할 수 있다. 이렇게 자연 산화막을 제거한 반도체기판을 수소원자로 종단처리한다. 이러한 처리로 깨끗한 반도체 표면을 얻을 수 있다.

이하에서는 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

제1도는 예비실험에 사용되는 수소 플라즈마 다운플로우 처리 시스템의 구조를 나타낸다. 상기 실험은 수소 라디칼을 사용하여 실리콘 기판상의 자연 산화막의 제거효과를 연구하기 위한 것으로, 상기 처리 시스템은 간단한 형태로 구성되었다.

내경이 약 9㎜인 석영관의 열린 단부가 각각 (수소+수증기)도입 시스템(2) 및 배기 시스템(3)에 연결되어 있다. (수소+수증기)도입 시스템(2)은 수소 파이프(21)에 접속된 대량유동 제어기(22), 대량유동 제어기(22)의 하류측에 접속된 밸브(23), 혼합점까지 뻗어 있는 파이프(24), 수증기 파이프(26)에 접속된 대량유동 제어기(27), 대량유동 제어기(27)의 하류측에 접속된 밸브(28), 혼합점까지 뻗어 있는 파이프(29), 및 혼합점으로부터 조인트(joint)까지 혼합가스를 공급하는 파이프(25)를 포함한다. 원하는 혼합비를 갖는 H_2+H_2O 혼합가스를 대량유동 제어기(22,27)를 조절하여 조인트(20)로 공급할 수 있다.

배기 시스템(3)은 석영관(1)에 접속된 조인트(30), 파이프(31), 밸브(32) 및 회전 펌프(33)를 포함한다. 밸브(32)를 조절함으로써 석영관(1)의 내부를 원하는 정도의 진공상태로 만들 수 있다. 용량 압력계(14)는 상기 석영관(1)의 하류측 단부 근처의 석영관(1)에 접속되어 있으며 상기 석영관(1) 내의 진공의 정도를 측정한다.

가스 여기 시스템(4)은 마이크로파원(41) 및 마이크로파원(41)에서 마이크로파 캐비티(cavity)(43)로 마이크로파를 인도하는 도파수단(42)을 포함한다. 이 실시예에서의 도파수단(42)은 동축 케이블이다. 시스템의 크기가 큰 경우에는, 공동의 도파관을 도파수단(42)으로 사용할 수 있다. 마이크로파 캐비티(43)는 2부분으로 분리할 수 있고 접합하여 석영관(1)을 둘러싼다. 마이크로파 캐비티(43)로 둘러싸인 석영관(1)의 영역은 플라즈마 발생영역(44)이다. 첨가 가스 도입 시스템(6)은 마이크로파 캐비티(43)로부터 약 20㎝ 떨어진 하류측 위치에서 상기 석영관(1)에 접속되어 있다. 상기 첨가 가스 도입 시스템(6)은 NF_3파이프(61)에 접속된 대량유동 제어기(62), 상기 대량유동 제어기(62)의 하류측에 접속된 밸브(63), 상기 밸브(63)의 하류측에 접속된 파이프(64), 조인트(65), 및 상기 석영관(1)에 접속된 연결석영관(66)을 포함한다. NF_3가스는 상기 대량유동 제어기(62)를 조절하여 원하는 유동량으로 첨가할 수 있다.

자연 산화막(10)을 갖는 실리콘칩(9)이 놓여지는 석영관(1)의 처리부(7)는 첨가 가스 도입 시스템(6)으로부터 약 80㎝ 하류측에 위치하고 있다(단 제1도에서 상기 처리부(7)는 상기 첨가 가스 도입 시스템(6)에 가까이 도시되어 있다). 가열기(12)는 상기 처리부(7)를 둘러싸고 있다. 상기 석영관(1)의 외주 온도는 열전대(18)로 측정한다. 상기 가열기(12)에는 전원(16)으로부터의 제어전류를 공급받는다.

먼저 첨가 가스 도입 시스템(6)을 상기 플라즈마 발생영역(44)으로부터 약 20㎝ 하류측 위치에 설치하는 이유에 대하여 설명한다. (H_2+H_2O)가스가 상기 가스 도입 시스템(2)에서 도입되고 또한 마이크로파 캐비티(43)에서 마이크로파를 조사시킴으로써 플라즈마 발생영역(44)에서 플라즈마를 발생시키면, 발생된 플라즈마는 가스 흐름에 의해 운반되어 하류측으로 흐른다. 상기 플라즈마는 고에너지의 수소이온 및 전자를 함유한다. 이러한 고에너지 입자들은 첨가 플루오르화질소 가스와 반응하여 불소 라디칼을 발생시킬 위험이 있다. 그러나 상기 플라즈마 발생영역(44)에서 약 20㎝ 하류측 위치에서는 고에너지 입자(이온 및 전자)는 거의 완전히 소멸된다고 생각된다.

NF_3가스는 (H_2+H_2O)가스에 첨가된다. 플라즈마가 발생하거나 여전히 남아 있는 위치에 NF_3가스를 도입할 경우의 실험결과는 좋지 않았다. 이러한 이유 때문에 플라즈마 발생영역(44)에서 약 20㎝ 하류측 위치에 상기 첨가 가스 도입 시스템(6)을 접속시킨다.

실리콘칩상의 자연 산화막을 제거하는 데는 (H_2+H_2O)혼합가스의 플라즈마의 고에너지 입자가 소멸되는 영역에 NF_3가스를 도입하는 것이 효과적이라는 것이 실험적으로 확인되었다. 제3도에 나타낸 구조를 사용하여 첨가 가스 도입 시스템(6)의 하류측 어떠한 위치가 실리콘칩을 배치하는데 효과적인가에 대하여 연구를 행하였다.

전자 스핀 공명(electron spin resonance)(ESR)측정기구(11)를 석영관(1)내의 수소 라디칼을 검출하기 위해 첨가 가스 도입 시스템(6)으로부터 하류측 위치에 설치한다. 첨가 가스 도입 시스템(6)과 ESR측정기구간(11)의 거리를 약 40㎝, 60㎝, 80㎝로 변화시켰다. 상기 거리를 길게 설정할수록 검출된 수소 라디칼의 농도가 증가하였다. 이로써 플라즈마 상태 내의 수소 가스(또는 그 유도체)와 NF_3가스가 아마도 서로 화학적 반응을 하여 수소 라디칼이 증가한다고 생각된다. 이러한 화학적 반응에 의한 반응 생성물은 실리콘칩상의 자연 산화막을 에칭(etching)하는데 효과적이라고 밝혀졌다.

충분한 반응을 행하기 위해서 첨가 가스 도입 시스템(6)으로부터 약 80㎝ 하류측 위치에 처리부(7)를 설치했다.

가스 도입 시스템(2)에서 수소가스 외에 수증기를 도입하는 이유는 다음과 같다. 수소가스 만을 도입하고 플라즈마를 발생시킨 조건하에서는, 플라즈마 내의 수소 라디칼은 석영관(1) 내에서 플라즈마 가스가 하류측으로 흐름에 따라 급격히 감소했다. 수소가스와 수증기의 혼합가스를 도입한 경우에는, 수소 라디칼

의 감소 속도가 대단히 줄어 들었다. 즉 수증기를 도입하면 석영관(1)의 내벽상에 수증기막이 형성되어 이 수증기막이 상기 석영관(1) 내벽에서의 수소 라디칼의 반응을 감소시킨다. 따라서 가능한 한 플라즈마 내의 수소이온과 전자를 소멸시키고 또한 가능한 한 하류측으로 수소 라디칼을 흘리기 위해서, (H_2+$H_2$0)혼합가스를 도입하고 또한 첨가 가스 도입 시스템(6)을 플라즈마 발생영역으로부터 약 20㎝ 하류측의 위치에 설치했다.

상기와 같이 설치하면, (H_2+$H_2$0)혼합가스를 가스 도입 시스템(2)으로부터 도입하고, 플라즈마 발생영역(44)에서 마이크로파 플라즈마를 발생시키고 또한 NF_3가스를 첨가 가스 도입 시스템(6)으로부터 도입함으로써 실용적인 에칭속도로 실리콘칩(9)상의 자연 산화막(10)을 에칭할 수 있다.

이 자연 산화막 제거 시스템은 건조 처리를 사용하기 때문에, 상기 자연 산화막 제거 시스템은 다른 건조 처리 시스템과 용이하게 결합시킬 수 있다. 예컨대 이 산화막 제거 시스템을 화학증착(CVD) 시스템, 스퍼터링(sputtering) 시스템 등의 막형성 시스템의 예비 처리용으로 사용할 수도 있다.

수소가스 및 수증기의 혼합가스를 상기 실험에서 사용하였으나, 플라즈마 발생영역에서 $H_2$0를 발생시키는 다른 가스를 사용하여도 좋다. 예컨대 산소원자를 1개 이상 함유하는 분자를 사용할 수 있다.

채임버(chamber)를 구성하는 석영관(1)은 산화실리콘을 함유하는 다른 재료로 만들어도 좋다.

자연 산화막이 제거된 후에는 실리콘칩 표면상에 댕글링 본드가 노출된다. 바람직하게는 수소 또는 다른 원자로 댕글링 본드를 종단화한다.

다음에는 수소원자로 댕글링 본드를 종단화하는 처리에 대하여 설명한다.

제1도에 나타낸 수소 플라즈마 다운플로우 처리 시스템을 사용하고, 제2a도에 나타낸 바와 같이 실리콘칩(9)에 약 1.3㎚ 두께의 산화막(10)을 갖는 것을 샘플(sample)로 사용하였다. 종래 기술과의 비교를 용이하게 하기 위해, (1 1 1)평면을 갖는 실리콘칩(9)을 사용했다.

또한 상기 실리콘칩(9)은 제1도에 나타낸 처리 시스템의 처리부(7)내에 배치했다. 그 후 석영관 또는 채임버(1)의 내부를 배기 시스템(3)으로 배기시켰다. 상기 채임버(1)의 내부를 배기시키면서, 가스 도입 시스템(2)으로부터 상기 석영관(1)으로 80sccm의 유량으로 수소가스를 도입한다.

다음에 마이크로파 캐비티(43)를 통하여 마이크로파 발생영역(44)속으로 주파수가 2.45GHz인 마이크로파를 약 20W의 출력으로 도입한다. 그 결과 플라즈마 발생영역(44)내의 수소가스는 전리되어 수소이온, 전자 및 라디칼을 생성한다. 플라즈마가스는 플라즈마 발생영역(44)의 근처에만 존재하고 또한 하류측의 첨가 가스 도입 시스템(6)의 위치까지는 흐르지 않는다. 수소 라디칼은 가스 흐름에 의해 운반되어 하류측의 첨가 가스 도입 시스템(6)까지 흐른다.

첨가 가스 도입 시스템(6)으로부터 채임버(1)내로 NF_3가스를 90sccm의 유량으로 도입한다. 이 NF_3가스는 혼합되어 수소 라디칼을 함유하는 수소가스와 혼합되어 반응한다.

그 후 가스 도입 시스템(2)으로부터 20sccm의 유량으로 수증기를 더 도입하여 $H_2$0를 수소 플라즈마에 첨가한다. 상기 채임버(1)내의 압력은 약 3Torr로 제어한다.

만약 $H_2$0를 첨가하지 않으면, 플라즈마 발생영역으로부터 하류측으로 흐르는 활성화 가스내의 대부분의 수소 라디칼은 석영관(1)의 내벽에서의 재결합을 통해 수소 분자로 변화하게 된다. 만약 $H_2$0를 첨가하면, 수소 라디칼의 감소가 상당히 억제되어, 무시할 수 없는 양의 수소 라디칼이 하류측의 첨가 가스 도입 시스템(6)까지 흐르게 된다. 수소 라디칼함유 활성화된 가스와 NF_3를 함유하는 활성화된 가스는 하류측의 석영관(1)내로 흐름에 따라 어느 정도의 화학적 반응에 의해 서로 반응한다.

이러한 상태가 15분간 지속하면, 제2b도에 나타낸 바와 같이 실리콘칩(9)상의 자연 산화막(10)이 제거되고, 수소원자가 실리콘칩(9)의 표면상에서 댕글링 본드에 결합되어 수소종단화처리가 된다.

자연 산화막이 존재하는지는 실리콘기판 표면이 친수성 또는 소수성인가에 따라 판단한다. 즉 친수성인 경우에는 자연 산화막(10)이 존재하고, 소수성인 경우에는 자연 산화막(10)이 제거되었다고 판단한다.

자연 산화막 제거 처리를 종료시키기 위해서, 수증기 및 NF_3의 공급을 차례대로 중단시켰다. 그 후 마이크로파의 공급을 중단시켜 플라즈마의 발생을 종료시키고, 수소 공급을 중단시켰다.

상기의 처리에 의하면, 수소 라디칼로 자연 산화막을 15분 이하의 시간으로 제거할 수 있는데 이는 종래 기술에서는 1시간 이상 걸린 것에 비하면 대단히 짧은 시간이다.

또한 NF_3가스가 첨가되는 위치보다 더 하류측의 위치에서 실리콘칩을 처리하는데, NF_3가스가 첨가되는 위치는 플라즈마 발생영역에서 발생된 플라즈마가 거의 소멸하는 영역보다 더 하류측이다. 따라서 라디칼에 의한 화학반응이 현저하게 되어 고에너지 입자에 의해 야기된 실리콘칩의 손상이 억제된다. 또한 수소원자에 의해 실리콘 표면상의 댕글링 본드가 종단화된다고 고려되므로 실리콘 표면이 화학적으로 안정하게 된다.

처리 순서로는, 수소가스를 도입하고, 플라즈마를 발생시키고, NF_3 가스를 도입하고, 그 후 H_2 0를 도입하고, 또한 이 순서와 역으로 이 가스들의 공급을 중단시키는 것이 좋다. 예컨대 수증기의 공급을 마지막으로 중단시키면, 이 수증기로 인해 실리콘칩상에 산화막이 형성될 염려가 있다.

또한 NF_3가스를 첨가하지 않고 에칭시험했다. NF_3가스를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 처리 조건으로 실리콘칩을 처리했다. 상기 처리를 60분 이상동안 행할 경우에도 자연 산화막을 충분히 제거할 수는 없었다. 제4a도에 나타낸 샘플은 에칭되지 않은 자연 산화막(10a)을 갖는 것으로 고려되

는 제4b도에 나타낸 샘플로 변화했다.

또한 NF_3가스를 플라즈마 발생영역의 위치에서 석영관(1)으로 도입할 경우에는, 자연 산화막을 제거할 수 없고 실리콘 표면상에 손상이 생기게 되었다.

이러한 원인을 조사하기 위해 처리부(7)에서의 수소 라디칼의 양을 제3도에 나타낸 구성을 사용하여 측정했다. 상술한 처리와 같은 방법으로 활성화된 가스가 흘렀고, 제5a도에 나타낸 스펙트럼을 얻었다. 가로좌표는 가우스(Gauss) 단위의 자기장 세기를 나타내고, 세로좌표는 임의의 단위의 신호 세기를 나타낸다.

상기와 동일한 가로좌표 및 세로좌표를 제5b도에 나타낸 결과는 NF_3가스를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예와 같은 조건으로 처리한 비교예이다. 이러한 상하 피크(peak)간의 차이는 수소원자의 수에 대략 비례한다고 고려된다.

상기의 실험 결과로부터, 상기 처리의 쪽이 수소원자의 수가 비교예의 경우보다 더 큼을 알 수 있다. 상기의 반응은 분명하지는 않으나, 아마도 NF3가스의 첨가가 수소 라디칼을 증가시키는 반응을 발생시킨다고 고려된다. 또한 NF_3가스와 수소가스(수소 라디칼 함유)간의 반응은 아마도 자연 산화막을 제거하는 반응을 촉진시킨다고 고려된다.

상기의 처리에 의해 실리콘칩상에 어떠한 손상을 주지 않으면서 짧은 시간에 자연 산화막을 제거할 수는 있지만, 자연 산화막이 제거된 후에는 실리콘칩의 표면상에 반응 생성물이 존재할 수 있다.

제6a도는 자연 산화막 제거 처리 후의 실리콘칩 표면상에 존재하는 반응 생성물의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 상기 측정은 감쇄전반사(ATR)방법으로 행한다. 제6a도에서 가로좌표는 파수(cm^{-1})를 나타내고, 세로좌표는 흡수강도를 나타낸다. 제6a도에 나타낸 바와 같이, 적외선 스펙트럼의 흡수 피크는 3200~3600cm^{-1}의 파수에서 나타난다. 이 흡수 피크는 실리콘에 의한 흡수에 의한 것이 아니고, 실리콘칩상의 반응 생성물에 의한 흡수에 의한 것이다.

이러한 반응 생성물은 실리콘칩 자체를 약 12시간 동안 어떠한 처리도 행하지 않고 방치하면 소멸하게 된다. 그러나 자연 산화막 제거 처리 후에 약 12시간 동안 실리콘칩을 방치하는 것은 제조 처리량의 관점에서 보면 좋지 않으며, 또한 상기 12시간 방치중에 실리콘칩 표면이 다시 산화할 가능성이 있다. 그러므로 짧은 시간에 반응 생성물을 제거하는 것이 바람직하다.

예컨대 가열 또는 세정에 의해 반응 생성물을 제거할 수 있다.

제1도에 나타낸 수소 플라즈마 다운플로우 처리 장치는 처리부(7)의 외주 영역에 가열기(12)가 배치되어 있어 실리콘칩을 원하는 온도로 가열할 수 있다. 자연 산화막을 제거한 후에 실리콘칩(9)을 다양한 온도로 가열함으로써 실리콘칩 표면상에 여전히 반응 생성물이 존재하는지에 대하여 점검했다. 상기 점검의 결과, 온도를 60℃ 이상으로 승온시킬 경우 상기 반응 생성물을 제거할 수 있다는 것을 발견했다. 한편 대량생산의 관점에서 볼 때 온도를 80℃로 승온시키는 것이 바람직하다.

자연 산화막을 제거한 후에 약 3분 동안 100℃에서 가열한 경우의 실리콘칩의 FT-IR 스펙트럼을 제6b도에 나타냈다. 또한 약 3분동안 80℃에서 가열한 경우의 실리콘칩의 FT-IR 스펙트럼을 제6c도에 나타냈다. 또한 약 3분동안 60℃에서 가열한 경우의 실리콘칩의 FT-IR 스펙트럼을 제6d도에 나타냈다. 즉 3분간 60℃에서 가열하는 것도 반응 생성물을 제거하는 데 효과적이라고 보여진다. 또한 제6a도와 비교하여 볼 때, 3350cm^{-1}파수 근처에서의 흡수 피크는 제6b도 및 제6c도에서는 거의 완전히 소멸함을 알 수 있다. 한편 온도를 약 80℃로 승온시킬 때, 짧은 시간에 반응 생성물을 제거할 수 있음을 알 수 있다. 그러므로 자연 산화막 제거 처리의 처리량이 줄어듬이 없이 상기 반응 생성물을 제거할 수 있고, 또한 깨끗한 실리콘 기판 표면을 얻을 수 있다.

가열 후의 실리콘 기판 표면의 FT-IR 스펙트럼을 자세히 관찰하면 제7a도에 나타낸 바와 같은 흡수 구조를 볼 수 있다. 또한 제7a도의 세로좌표상의 흡수강도는 제6a도 및 6b도에 나타낸 흡수강도의 1/50임을 알 수 있다.

제7a도에 나타낸 바와 같이, 2020~2150cm^{-1} 파수의 범위에서 3개의 적외선 흡수 피크가 나타난다. 이러한 피크들은 제7a도에서 왼쪽부터 오른쪽으로 각각 $Si-H_3$, $Si-H_2$ 및 Si-H에 대응된다. 그러므로 실리콘칩 표면상의 실리콘 댕글링 본드가 수소원자에 의해 종단화된 것이라고 생각된다.

상기한 반응 생성물의 제거를 위한 가열처리에 있어서는, 실리콘칩을 수소 분위기에 놓는다. 상기 수소 분위기 대신에 실리콘 표면을 손상시키지 않는 질소, 아르곤 등의 다른 가스를 사용하여도 좋고, 고진공 분위기를 사용하여도 또한 좋다.

실리콘 표면에 부착된 반응 생성물은 물로 세정하여 제거할 수 있다. 실리콘칩 표면상의 자연 산화막을 상기의 처리로 제거한 후에 상기 처리 시스템 밖으로 상기 실리콘칩(9)을 꺼내어 용존산소량을 저감시킨 맑은 물을 함유하는 제8도에 나타낸 것과 같은 수세조(13)중에서 헹군다. 용존산소량은 예컨대 800ppb이다. 실리콘칩(9) 표면상의 반응 생성물은 예컨대 약 2분간의 세정을 통해 제거할 수 있다.

한편 세정시간이 너무 길 경우에는 실리콘칩 표면을 다시 산화시킬 위험성이 있다. 그러므로 세정시간을 30분 이하로 설정하는 것이 바람직하다. 또한 용존산소량을 저감처리한 맑은 물을 사용하는 것이 좋다. 통상적인 맑은 물은 약 1ppm의 용존 산소량을 포함한다. 또한 실용적으로는 1M DRAM기판에 대해서는 용존산소량을 10~100ppb로 하는 것이 좋고, 4M DRAM기판에 대해서는 용존산소량을 20~50ppb로 하는 것이 좋다.

이러한 세정처리 후의 실리콘칩의 표면을 ART 적외선 분광법으로 관찰했다. 제6b도에 나타낸 스펙트럼과 유사하게 반응 생성물의 흡수 피크는 소멸했다. 더욱 상세하게 흡수 구조를 관찰한 결과 제7b도에 나타낸 스펙트럼을 얻었다.

제7b도에서 가로좌표는 제7a도와 유사하게 파수를 나타내고, 세로좌표는 흡수강도를 나타내며 제7a도 보다 더 큰 크기를 갖는다.

제7b도에 나타낸 바와 같이, 2050~2100㎝$^{-1}$의 파수범위에서 Si-H결합을 나타내는 1개 피크가 나타났다. 제7a도의 가열처리 후의 3개의 피크와 비교하면, 세정후에는 단지 1개의 피크만이 나타난다. 이러한 결과로부터, 실리콘칩 표면상의 원자층의 배열에 凹凸이 존재하여 가열처리 후에는 다양한 결정면이 생겼기 때문이라고 고려되나, 이것에 대해 세정 후의 실리콘칩의 표면은 원자층의 평면에 대해 균일화된 평면(1 1 1)을 갖는 것으로 고려되기 때문이다.

실리콘칩상의 반응 생성물은 용존산소량을 저감시킨 맑은 물을 사용하여 약 2분간 세정함으로써 효과적으로 제거할 수 있다는 것이 발견되었다. 또한 이러한 세정처리를 행할지라도 자연 산화막을 제거하는 데 필요한 전체 시간은 그렇게 연장되지는 않았다. 그러나 세정처리는 습식처리이기 때문에 직접 다음의 건식 처리로 연결시키는 데는 어려움이 있다.

제7a 및 7b도에 나타난 스펙트럼으로부터, 상기 반응 생성물의 처리 후의 실리콘칩의 표면은 수소원자에 의해 종단화되었다고 고려된다. 만약 산화막이 실리콘칩 표면상에 존재하면, 2250㎝$^{-1}$의 파수에서 강한 피크가 발생한다. 그러나 가열처리 후의 실리콘칩상에는 거의 피크가 나타나지 않으므로, 이 경우에는 산화막이 거의 존재하지 않는다고 고려된다.

세정처리 후의 실리콘칩 표면상의 스펙트럼은 2250㎝$^{-1}$의 파수에서 흡수 피크를 갖는다. 그러나 이 경우의 피크는 그렇게 강하지 않으므로 잔존하는 산화막은 무시할 수 있는 것으로 고려할 수 있다.

한편 실리콘 산화막은 HF로 제거할 수 있음이 잘 알려져 있다. 제9a~9c도는 실리콘 산화막을 제거하기 위해 HF증기를 사용하는 처리 시스템을 나타낸다. 제9a도에 나타낸 처리 시스템에서, HF용액(102)은 폴리테트라플로오로에틸렌(테플론(Teflon):상표명)으로 된 용기(101)내에 넣어져 있고, 테플론으로 된 지그(jig)(103)는 HF용액(102)의 표면보다 약 20㎜ 높은 위치에서 웨이퍼(104)를 고정시킨다. 예컨대 10V% HF 수용액을 HF용액(102)으로 사용할 수 있다. 또한 HF알코올 용액을 HF용액(102)으로 사용해도 좋다. 알코올로는 CH_3OH, C_2H_5OH 또는 $C_2H_{7}OH$를 사용할 수 있다. 또한 알코올과 물의 혼합 용매를 사용할 수도 있다.

10V% HF용액으로, 황산과 과산화수소를 혼합한 수용액에 의해 형성된 1.3㎚의 산화막을 약 3분동안 제거했다.

HF용액을 사용하지 않고 순 건조공정에서 HF를 사용할 수도 있다. 제9b도는 HF증기를 사용하는 처리 시스템을 나타낸다. 실리콘 웨이퍼(104)는 테플론으로 된 지그(106)에 의해 지지시켜, 테플론으로 된 기밀용기(105)내에 놓는다. HF, H_20 및 N_2의 혼합 가스를 상기 기밀용기(105)의 상부로부터 상기 기밀용기(105)로 도입하여, 상기 기밀용기(105)의 하부로 배기한다. 다른 적절한 가스와 혼합한 HF증기를 공급하여, 웨이퍼(104)상의 자연 산화막을 쉽게 제거할 수 있다. 다음에는 HF증기로 자연 산화막을 제거한 실리콘 웨이퍼(104)를 제9c도에 나타낸 다운플로우 처리 시스템 내에 놓는다. 제9c도에 나타낸 이 시스템은 이론적으로는 제1도에 나타낸 처리 시스템과 같다. 그러나 본 실시예에서는 제9c도에 나타낸 처리 시스템은 반응 잔류물을 제거하는 데 사용되고, 대량생산에 적합한 구조로 약간 수정된 것이다.

석영관(1)의 주위에 마이크로파 캐비티(44)를 배치하여 마이크로파를 석영관(1)의 내부로 도입한다. 석영관(1)의 상부로부터 (H_2+H_20)증기를 도입하면, 마이크로파 캐비티(44)에 의해 둘러싸인 영역에서 플라즈마가 발생된다. 플라즈마가 도달하지 않는 플라즈마 발생영역으로부터 하류측 위치에 첨가 가스 도입 석영관(66)이 석영관(1)에 연결되어 있다.

첨가 가스 도입 석영관(66)으로부터 NF_3가스를 공급한다. 다운플로우 처리실(110)은 더 하류측 위치에서 석영관(1)과 연결되어 있다. 가열기로 가열할 수 있는 서스셉터(susceptor)(112)를 다운플로우 처리실(110)의 하측 영역에 배치되어 석영관(1)으로부터 공급된 활성화된 가스는 서스셉터(112)의 상부 표면으로 흘러내린다. 배기 시스템(113)이 다운플로우 처리실(110)에 연결되어 있다.

이 실시예에서는 HF증기로 자연 산화막을 제거한 실리콘 웨이퍼(104)를 다운플로우 처리실(110)내의 서스셉터(112)상에 놓는다. HF증기로 자연 산화막을 제거한 실리콘 웨이퍼(104)에는 그 표면상에 불소 등의 반응 생성물이 약간 잔류한다.

수소가스를 흘려서 압력을 5Torr로 설정한다. 다음에 2.45GHz의 마이크로파를 약 50W 마이크로파 캐비티(44)에 공급하여 플라즈마 발생영역내에서 플라즈마를 발생시킨다. 다음에 플라즈마로부터 약 20㎝의 하류측 위치에서 NF_3가스를 90sccm으로 공급한다. 그 후 수소 플라즈마에 H_20증기를 20sccm으로 공급한다. 이 때 석영관(1)내의 압력은 5Torr로 설정한다. 이러한 조건하에서 약 5분동안 처리를 계속한다. 그 후 수증기(H_20)와 NF_3의 공급을 차례대로 중단시켜, 플라즈마의 발생을 중단시킨다. 그 후 단지 수소가스만을 100sccm 공급하면서, 웨이퍼(104)를 1Torr의 압력하에서 100℃로 3분간 가열한다.

이러한 다운플로우 처리로 실리콘 웨이퍼 표면상의 잔류하는 반응 생성물을 제거한다. 실리콘 웨이퍼 표면상의 약간의 잔류하는 또는 새로 생긴 자연 산화막은 전술한 다운플로우 처리에 의해 제거할 수 있다.

제9a,9b도에 나타낸 처리 시스템에 의해 HF처리를 행한 후의 실리콘 웨이퍼의 표면과, 제9c도에 나타낸 처리 시스템에 의해 수소 라디칼 처리를 행한 후의 실리콘 웨이퍼의 표면을 XPC에 의해 잔류하는 불소를 관찰하였다. 이 때 제9c도에 나타낸 처리 시스템에 의해 수소 라디칼 처리를 행한 후의 실리콘 표면상의 불소의 양은 감소한 것으로 관측되었다.

제10도는 대량생산에 적합한 HF증기 처리 시스템의 구성예를 나타낸다. 실리콘 웨이퍼(104)를 HF증기 처리실(105)내에 장착된 지그(106)상에 놓는다. HF증기 처리실(105)은 테플론으로 완전히 피복된 내면을 가지고 있다. 상기 HF증기 처리실(105)의 모든 재료를 테플론으로 하여도 좋다. 상기 HF증기 처리실(105)에

는 매스플로우(mass flow) 제어기(MFC)와 밸브(V)를 거쳐서 H_2O, HF 및 H_2가스를 원하는 양만큼 공급한다.

HF증기 처리실(105)에는 밸브(V)를 거쳐 회전형 펌프(RP)가 접속되어 상기 HF증기 처리실(105)의 내부를 배기하는 것이 가능하다. 상기 HF증기 처리실(105)은 또한 게이트(gate)밸브(GV1)를 거쳐서 로드락(load-lock) 채임버(120)에 접속되어 있다.

수직 및 수평 방향으로 움직일 수 있는 웨이퍼 조작 로봇(122)이 로드락 채임버(120)내에 배치되어 있어, 웨이퍼를 HF증기 처리실(105)의 밖으로 집어낼 수 있고, 로드락 채임버(120)에 다른 게이트 밸브(GV2)를 거쳐서 접속되어 있는 다음의 다운플로우 처리실(130)로 운반할 수도 있다.

다운플로우 처리실(130)에는 가열 스테이지(131)가 배치되어 그 위에 실리콘 웨이퍼를 놓을 수 있다. 상기 가열 스테이지(131) 상방에는 플라즈마 발생실(133)이 형성되어 있고 이는 금속 메쉬(mesh)를 거쳐서 접속되어 있다. 또한 플라즈마 발생실(133)은 석영창(135)을 거쳐서 도파관(137)에 접속되어 있다. 도파관(137)은 마이크로파를 전달하여 플라즈마 발생실(133)에 공급한다. 다운플로우 처리실의 상부로부터 상기 다운플로우 처리실로 매스 플로우 제어기(MFC)와 밸브(V)를 거쳐서 NF_3가스가 공급된다.

H_2 및 H_2O가스는 매스 플로우 제어기(MFC)와 밸브(V)를 거쳐서 플라즈마 발생실(133)로 공급된다. 다운 플로우 처리실(130)의 하측에는 터보 분자 펌프(TMP)와 회전형 펌프(RP)로 구성된 배기 시스템이 밸브(V)를 거쳐서 접속되어 있다. 이러한 구성으로 로드락 채임버(120)내의 웨이퍼를 HF증기 처리실(105)로 운반하여 거기에서 HF증기처리에 의해 자연 산화막을 제거한다. 그 후 자연 산화막을 제거한 웨이퍼(104)를 다시 로드락 채임버내의 웨이퍼 조작 로봇(122)에 의해 다운플로우 처리실(130)로 운반한다.

다운플로우 처리실에서는 H_2+H_2O플라즈마와 NF_3 첨가 가스의 상승효과를 갖는 건조처리를 행하여 웨이퍼 표면에 부착된 불소 등의 반응 잔류물을 제거한다. 이렇게 반응 잔류물을 제거한 웨이퍼를 가열 스테이지(131)로 가열하여 반응 잔류물을 더 증발·제거한다. 그 후 로드락 채임버(120)를 거쳐서 상기 웨이퍼(104)를 회수한다.

제11도는 상술한 처리 시스템과 막형성 시스템을 결합한 구성을 나타낸다. 로드락 채임버(120)는 게이트 밸브(GV1, GV2, GV3)를 거쳐서 HF증기 처리실(105), 다운플로우 처리실(130) 및 막형성 시스템(140)에 접속되어 있다.

웨이퍼(104)를 먼저 로드락 채임버(120)를 거쳐 HF증기 처리실(105)로 운반하고 여기에서 HF증기 처리를 행하여 자연 산화막을 제거한다. 그 후 다운플로우 처리실(130)에서 반응 잔류물을 제거한다. 그 후 막형성 채임버(140)내에서 막을 웨이퍼(104)의 표면상에 형성한다. 이러한 방법으로 실리콘 표면상에 막을 형성한다.

상기 실시예에서는 HF증기 처리와 수소 라디칼 처리의 조합에 대하여 설명하였으나, 단지 수소 라디칼 처리(NF_3의 첨가와 함께)만을 사용하여 실리콘 웨이퍼 표면상의 자연 산화막을 제거할 수도 있다.

상기에서 본 발명을 바람직한 실시예로 설명하였으나, 본 발명이 상기 실시예에 국한하지는 않는다. 즉 본 발명의 요지를 벗어나지 않으면서 예컨대 각종 변경, 개량, 조합 등이 가능하다는 것은 당업자에게는 자명하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) HF증기 및 H_2O 또는 알코올증기로 기판을 처리하는 공정 ; (b) 수소함유 가스흐름에 여기에너지를 인가하여 수소함유 가스를 플라즈마 상태로 여기시키는 공정 ; (c) 수소함유 플라즈마 보다 더 하류측 위치에서 플루오르화질소함유 가스를 첨가하는 공정 및 (d) 상기 플루오르화질소함유 가스 첨가의 위치보다 더 하류측 위치에서 플루오르화질소함유 가스가 첨가된 가스에 상기 공정(a)을 행한 기판을 노출시키는 공정으로 된 것이 특징인 반도체장치 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공정(a) 후에 산화 분위기에 상기 기판을 노출시키지 않고 상기 공정(d)을 행하는 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 공정(d) 후에 (e1) 상기 기판을 80℃이상으로 가열하여 상기 기판상의 반응 생성물을 증발시키는 공정을 더 포함하는 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 공정(e1)을 수소, 질소, 아르곤 및 진공 중의 어느 하나의 분위기에서 행하는 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 공정(e1)은 상기 기판 표면상의 불소를 제거하는 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 이온, 전자 등의 고에너지 입자가 소멸하는 위치보다 더 하류측 위치에서 플루오르화질소함유 가스를 첨가하는 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 기판상에서 처리된 물질은 자연 산화막이고, 수소함유 가스는 수소가스 및 산소함유 분자 가스의 혼합가스인 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 산소함유 분자 가스는 H_2O인 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 여기에너지는 마이크로파인 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기공정 (b) 및 (c)의 개시는 플라즈마 발생영역에 수소가스를 도입하고, 다음에 플라즈마 발생영역보다 더 하류측 위치에서 플루오르화질소함유 가스를 첨가하고, 다음에 수소가스와 산소함유 분자 가스를 혼합하고, 다음에 상기 혼합가스를 플라즈마 발생영역에 공급하는 것을 포함하고 각각 이 순서로 반복하는 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 공정 (d) 및 (c)의 종료는 산소함유 분자 가스의 공급을 중단하고, 다음에 플루오르화질소함유 가스, 여기에너지 및 수소가스의 공급을 중단하고 각각 이 순서로 반복하는 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서, (e2) 상기 기판을 산소저감처리를 행한 맑은 물에 담그는 것이 특징인 반도체장치의 제조방법.

청구항 13

배기가능한 내산처리실 ; 내산처리실에 HF증기 및 H_2O 또는 알코올증기를 공급하는 수단 ; 플라즈마 발생영역 및 플라즈마 발생영역 하류측에 위치한 첨가 가스 도입영역을 포함하고 배기가능한 가스유동통로 ; 가스유동통로에 수소함유 가스를 공급하는 수단 ; 가스유동통로의 플라즈마 발생영역에 플라즈마 여기에너지를 인가하는 수단 ; 가스유동통로의 첨가 가스 도입영역에 플루오르화질소함유 가스를 공급하는 수단 ; 가스유동통로 하류측위치에 접속되고 또한 배기가능한 다운플로우 처리실 ; 및 내산처리실과 다운플로우 처리실을 연결시키기 위한 배기가능한 운반통로로 된 것이 특징인 반도체장치의 제조장치.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 가스유동통로는 석영으로 되고, 상기 내산처리실의 내면은 폴리테트라플루오로에틸렌 수지로 피복된 것이 특징인 반도체장치의 제조장치.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 첨가 가스 도입 영역은 이온, 전자 등의 고에너지 입자가 소멸하는 위치 보다 더 하류측 위치에 배치되어 있는 것이 특징인 반도체장치의 제조장치.

청구항 16

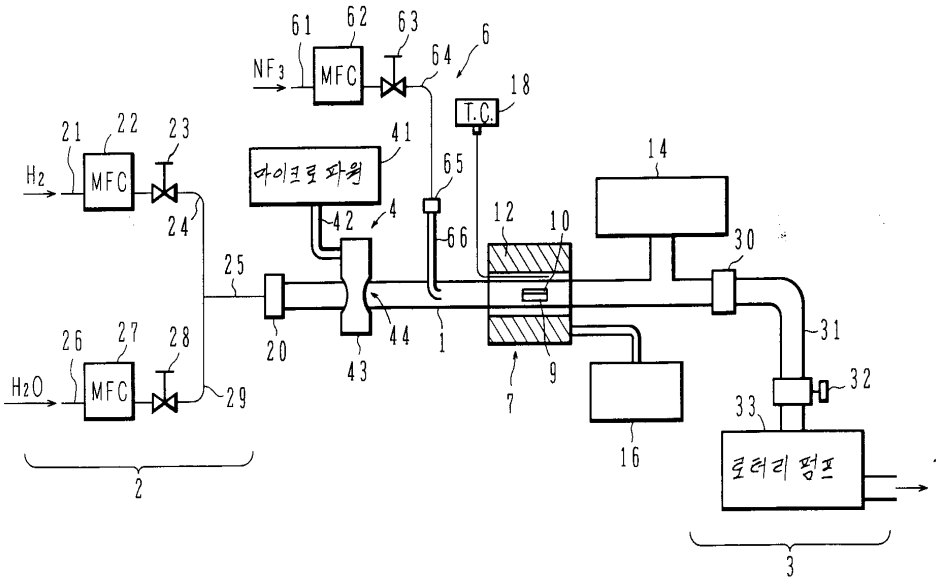
제13항에 있어서, 상기 플라즈마 여기에너지 인가 수단은 마이크로파 공급 수단인 것이 특징인 반도체장치의 제조장치.

청구항 17

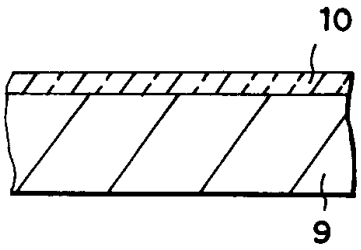
제15항에 있어서, 상기 다운플로우 처리실은 그 위에 반도체기판을 놓기 위한 서스셉터와, 상기 서스셉터상의 반도체기판을 가열하기 위한 가열수단을 포함하는 것이 특징인 반도체장치의 제조장치.

도면

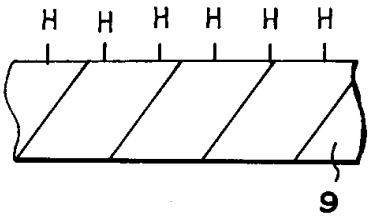
도면1



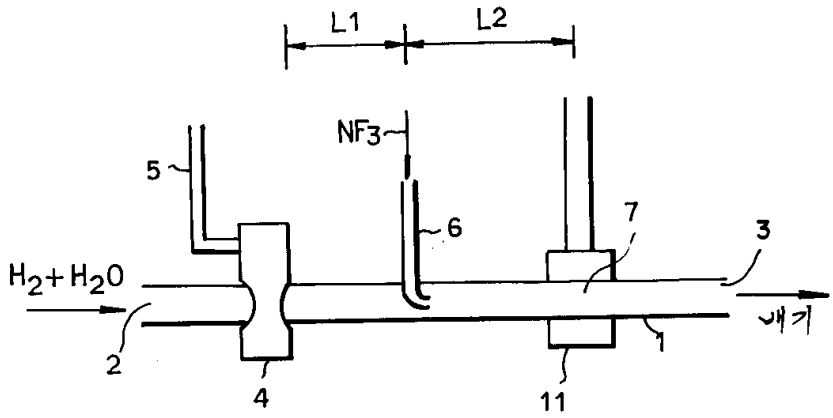
도면2a



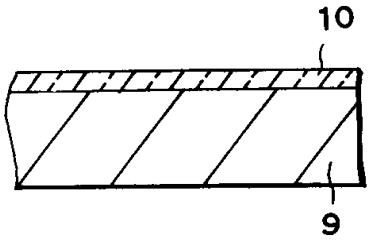
도면2b



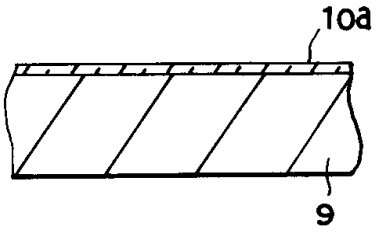
도면3



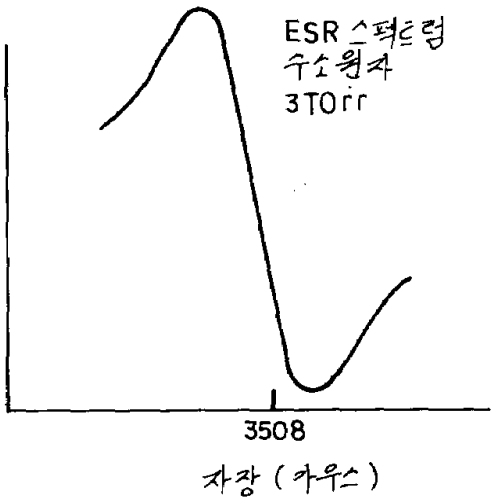
도면4a



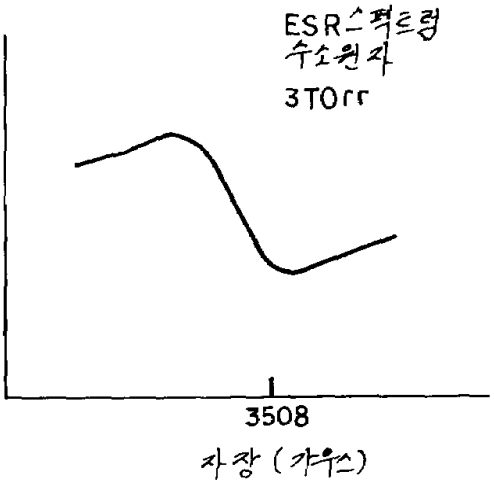
도면4b



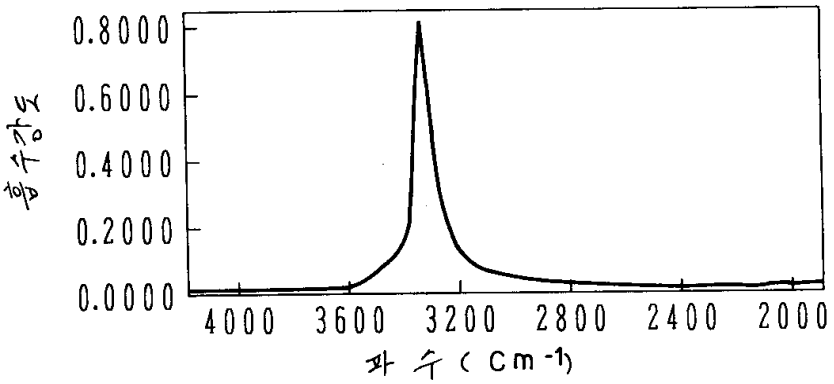
도면5a



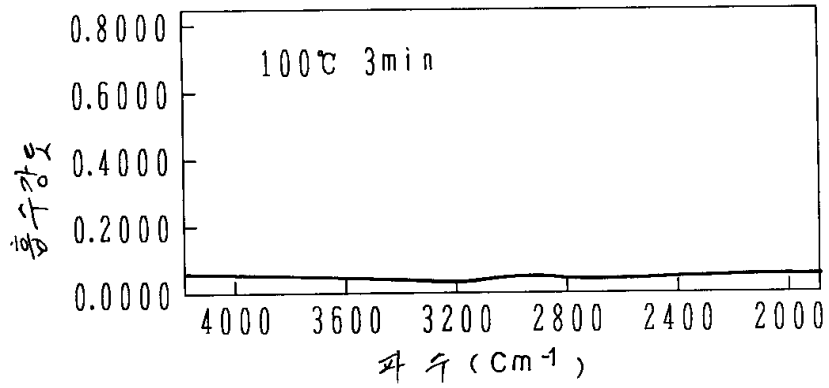
도면5b



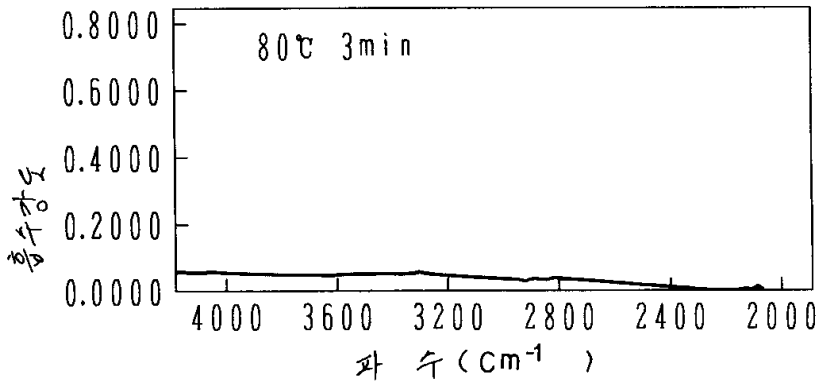
도면6a



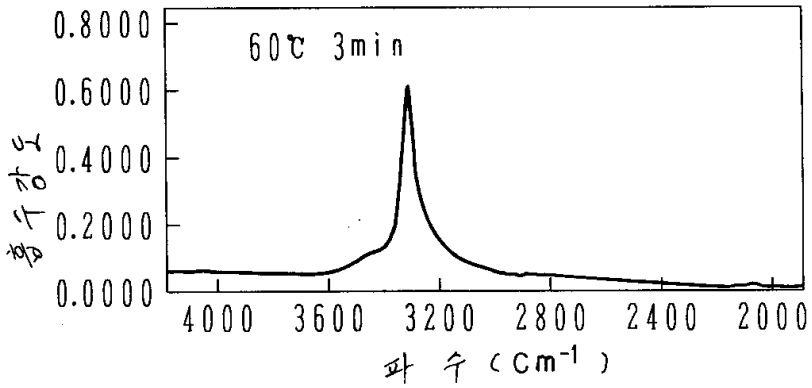
도면6b



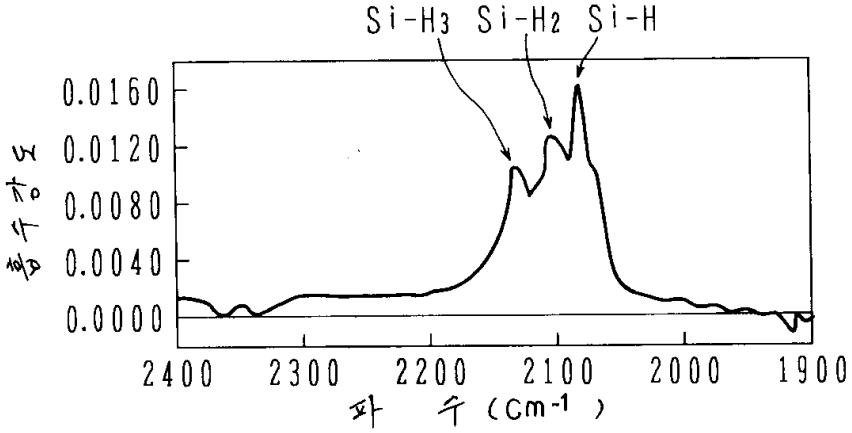
도면6c



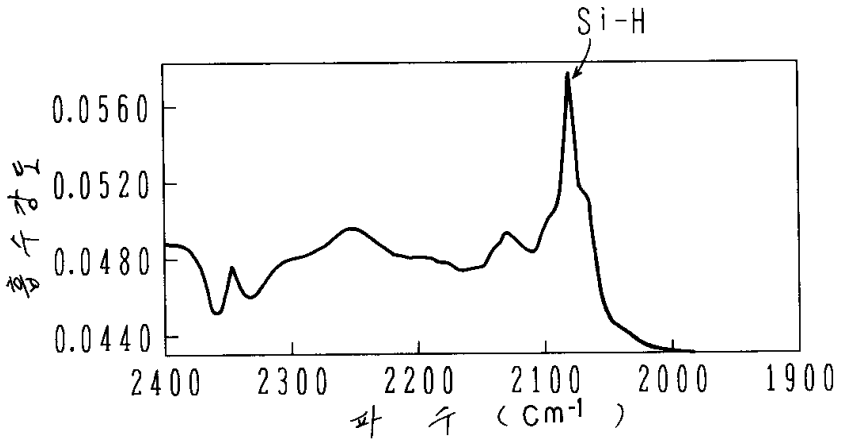
도면6d



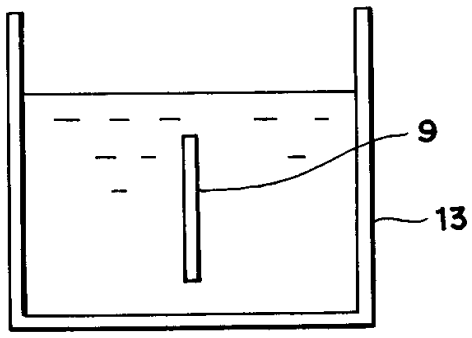
도면7a



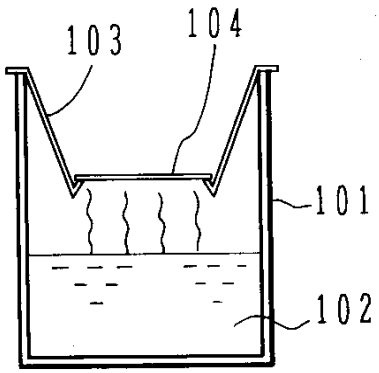
도면7b



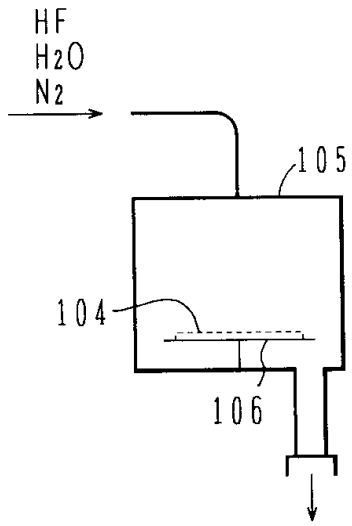
도면8



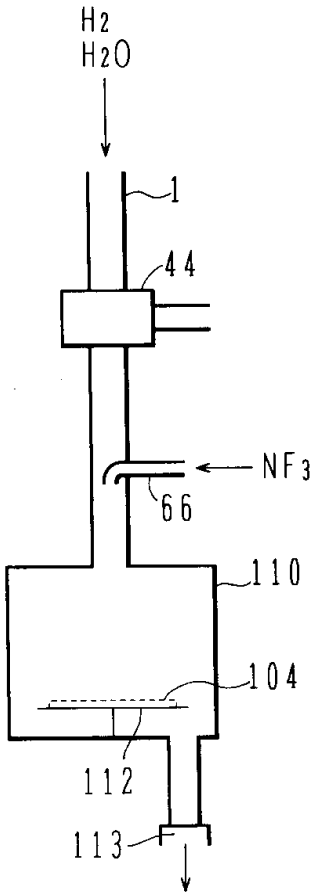
도면9a



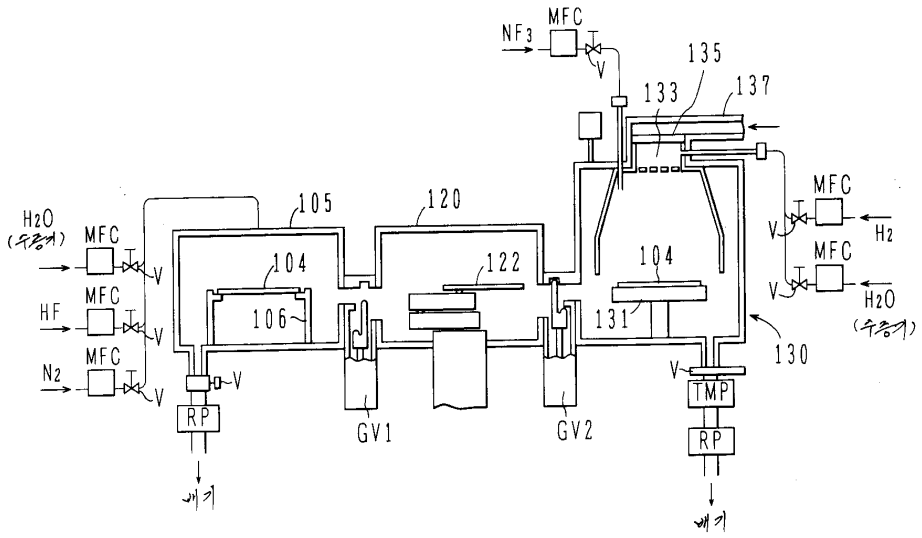
도면9b



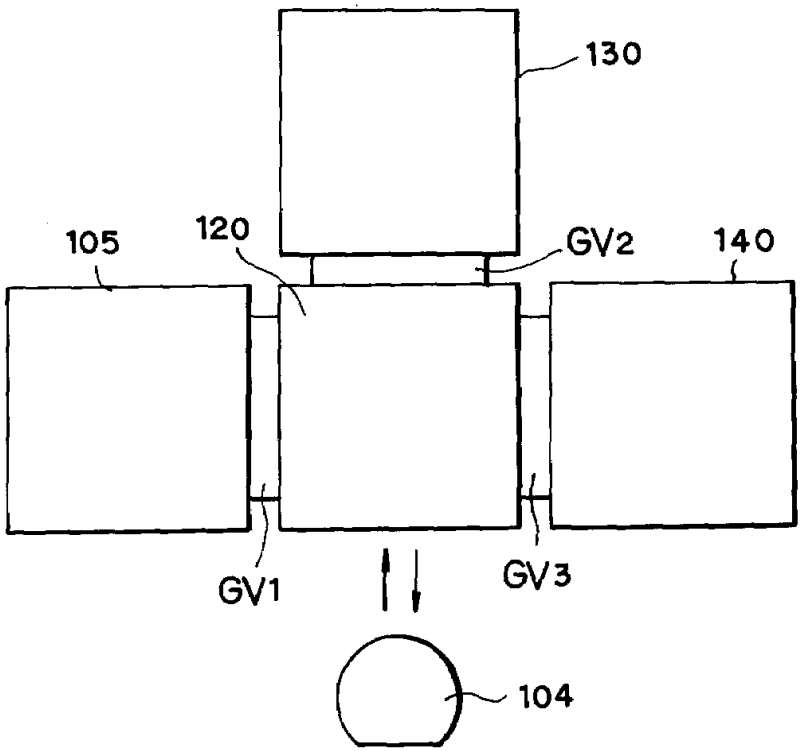
도면9c



도면10


NF3
MFC
V
135
133
137
MFC
H2
MFC
H2O
(수증기)
H2O
(수증기)
MFC
HF
MFC
N2
MFC
V
105
120
104
106
122
104
131
130
V
TMP
RP
RP
GV1
GV2
배기
배기

도면11


130
105
120
GV2
140
GV1
GV3
104