



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0104215
 (43) 공개일자 2012년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/44 (2006.01) *C23G 5/00* (2006.01)
C23F 4/00 (2006.01) *H01L 21/3213* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7013803
 (22) 출원일자(국제) 2010년10월28일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년05월29일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/066407
 (87) 국제공개번호 WO 2011/051409
 국제공개일자 2011년05월05일
 (30) 우선권주장
 09174705.5 2009년10월30일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
솔베이(소시에떼아노님)
 벨기에왕국 비-1120 브룩셀스 튀 드 랑스비크 310
 (72) 발명자
리바, 마르셀로
 독일 30175 하노버 체펠린스트라쎄 7아
 (74) 대리인
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **F₂ 및 COF₂ 를 사용한 플라즈마 식각 및 플라즈마 챔버 세정 방법**

(57) 요약

반도체, 태양광 전지, 박막 트랜지스터 액정 디스플레이 및 마이크로-전기기계 시스템의 플라즈마-활성(plasma-assisted) 제조 및 챔버 세정을 위해, F₂ 또는 COF₂가 식각제로 적용된다. 주파수가 15 MHz 이상인 극초단파를 제공하는 플라즈마 에미터가 플라즈마를 매우 효과적으로 제공한다는 것이 밝혀졌다.

특허청구의 범위

청구항 1

F₂ 또는 COF₂를 포함하거나 이로 구성된 식각 가스를 식각제로서 제공하는 단계를 포함하는, 플라즈마 챔버 내에 있는 기판을 식각하거나, 고형체로부터 증착물을 제거하는 방법이며, 식각 또는 챔버 세정은 15 MHz 이상의 고주파를 제공하여 생성되는 플라즈마에 의해 수행되는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 플라즈마는 직접 플라즈마인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 플라즈마는 원격 플라즈마인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 식각 가스는 F₂와, F₂ 및 N₂ 및/또는 아르곤을 포함하거나 이들로 구성된 혼합물로 이루어진 식각 가스 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 식각 가스의 압력은 0.01 Bar 이상의 절대압력인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 식각 가스의 압력은 대기압 이하인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 식각 가스 내 F₂의 함량은 10 부피% 이상인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 기판을 식각하는 조작은 반도체, 태양광 전지, 박막 트랜지스터 역정 디스플레이 및 마이크로-전기기계 시스템의 제조에서 행해지는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 챔버 세정 방법인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 고주파는 약 40 MHz 내지 80 MHz에 집중되어 있는 것인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 플라즈마를 생성하도록 5000 내지 60000W, 바람직하게는 10000 내지 40000W의 전력이 인가되는 것인 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 따른 분자형 불소 또는 COF₂ - 함유 가스를 주파수가 40 내지 80 MHz인 고주파 전기장에 노출시킴으로써 얻어지는 플라즈마.

청구항 13

제12항에 있어서, 분자형 불소-함유 가스를 0.5 내지 50 Torr의 가스 압력에서 고주파 전기장에 노출하는 것인 플라즈마.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 5000 내지 60000W, 바람직하게는 10000 내지 40000W의 전력을 인가하여 생성되는 플라즈마.

청구항 15

반도체, MEMS, 평판 디스플레이 또는 태양전지 소자의 제조 공정에 사용되는 처리용 챔버를 세정하기 위한, 제 12항에 따른 플라즈마의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 2009년 10월 30일에 출원된 유럽특허출원 제09174705.5호의 우선권을 주장하며 그 전체 내용을 본원에 참조로써 통합한 본 발명은, 특히 F₂ 또는 카보닐 플루오라이드를 식각가스로 사용하여 챔버 세정 공정에서 플라즈마 식각 및 증착물 제거 방법; 및 플라즈마에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체, 태양광 전지, 박막 트랜지스터(TFT) 액정 디스플레이, 및 마이크로-전기기계 시스템(MEMS)의 제조시, 처리용 챔버에서 기관상에, 예컨대, 화학기상증착법(CVD)에 의해 물질을 연속적으로 증착시키는 단계들을 흔히 수행한다. 처리시, 기관은 처리용 챔버 내부에 구비된 지지체 상에 통상 위치되며; 처리 과정은 흔히 플라즈마에 의해 수행된다. 증착 단계시, 특히는 화학기상증착 단계들 동안, 종종 증착물은 기관 위에 뿐만 아니라 챔버의 벽들과 다른 내부 부품들 위에도 형성된다. 후속 제조 단계들이 진행되는 동안 오염 문제를 막기 위해서는 이들 증착된 물질을 제거하는 것이 적절하다.

[0003] 원치않는 증착물을 제거하는데 있어서 원소형 불소가 식각 및 챔버 세정 모두에 매우 효과적인 작용제라는 것이 관찰되었다. 이러한 종류의 방법들이 예를 들어 WO 2007/116033 (식각제 및 챔버 세정제로서 불소와 특정 혼합물의 용도에 대해 기재함), WO 2009/080615 (MEMS의 제조에 대해 기재함), WO 2009/092453 (태양전지의 제조에 대해 기재함), 및 유럽특허출원 09174034.0에 해당되는 미공개 PCT 출원번호 PCT/EP 2010/066109 (TFT의 제조에 대해 기재함)에 기재되어 있다. EP-A-1138802는 불소 가스를 사용하여 열적으로 α-실리콘(silicon) 또는 α-실리콘으로도 표시되는 비정질 실리콘을 세정할 수 있지만, 실리콘 산화물 또는 실리콘 질화물은 이 방법으로 제거할 수 없다고 개시하고 있다. 카보닐 플루오라이드(COF₂) 또한 식각제 및 챔버 세정제로서 적용될 수 있다.

[0004] 흔히, 식각 단계 또는 챔버 세정 단계는 플라즈마에 의해 수행된다. 플라즈마는 서로 마주보는 전극들 사이에 고주파 전압을 인가함으로써 생성되거나, 고주파(radio frequency) 중 상위 범위에 이르는 주파수를 가진 극초단파(microwave)를 제공하는 마그네트론에서 생성될 수 있다. 전자기파는 플라즈마 반응기 내부에 있는 가스상(gas phase)을 가열한다. 고반응성 원자, 예컨대 F 원자가 형성되며, 이들은 물질을 식각하여 휘발성 반응 생성물을 형성한다. 비정질 실리콘, 결정 실리콘 또는 미세결정 실리콘은 예를 들어 휘발성 SiF₄를 형성하며, 이는 플라즈마 반응기로부터 제거가능하다. 반응기의 내부 벽들 위의 원치않는 증착물, 예컨대 실리콘 증착물, 실리콘 질화물 증착물 등도 마찬가지로 휘발성 반응 생성물로 변환될 수 있다.

[0005] 건식 식각에 유용한 플라즈마를 제공하기 위해 고주파 및 극초단파를 인가시키는 장치가 공지되어 있다. 예를 들어, 미국특허 제4,401,054호는 파장이 2.45 GHz인 극초단파와, 파장이 13.56 MHz인 고주파를 제공한다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 과제는 고주파 플라즈마에 의해 수행된 F₂ 또는 COF₂를 사용하여 식각 및 챔버 세정에 효율적인 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 방법은 F₂ 또는 COF₂를 포함하거나 이로 구성된 식각 가스를 식각제로서 제공하는 단계를 포함하여, 플라즈마 챔버 내에 있는 기관을 식각하거나, 고형체로부터 증착물을 제거하는 방법에 관한 것으로, 식각 또는 챔버 세정은 15 MHz 이상의 고주파를 제공하여 생성되는 플라즈마에 의해 수행되며, 이때 고주파는 15 MHz 이상, 바람직하게는 30 MHz 이상, 매우 바람직하게는 40 MHz 이상이다.

- [0008] 분자형 불소 또는 COF₂로부터 활성종(reactive species), 특히 불소 라디칼이 생성된다.
- [0009] 불소는 바람직하게 식각 가스 또는 챔버 세정 가스로 적용된다.
- [0010] "분자형 불소로부터 생성(된)"이란 용어는, 구체적으로, 고주파 플라즈마를 통해, 활성종을 생성하는데 사용되는 가스에 분자형 불소(F₂)가 처음부터 존재한다는 점을 가리키는 것으로 이해하면 된다.
- [0011] 기본적으로, "고주파"의 범위는 30 kHz부터 300 GHz까지 이르는 것으로 일반적으로 여겨진다. 이들 경계 내에서, 극초단파 범위에는 300 MHz 내지 300 GHz의 주파수를 가진 파장이 속한다. 저주파수를 갖는 고주파 범위와 극초단파 범위를 구별하기 위해, 주파수가 30 kHz 내지 300 MHz인 전자기파는 종종 "고주파 파장" 또는 짧게 "고주파"로 나타내고, 주파수가 300 MHz 내지 300 GHz인 전자기파는 "극초단파"로 나타낸다. 본 발명과 관련하여, 이들 정의를 적용하기로 하며, "고주파"란 용어는 생성된 전자기장의 주파수가 30 kHz 내지 300 MHz 범위에 속한다는 것을 일반적으로 나타내며, 주파수가 300 MHz 초과 내지 300 GHz 범위에 속하는 "극초단파"는 포함하지 않는다.
- [0012] 플라즈마 가스는 F₂ 또는 COF₂로부터 생성되는 활성종을 포함한다. "활성종"이란 용어는 구체적으로 원자형 불소-함유 플라즈마를 가리키는 것으로 이해하면 된다. 바람직하게, 원자형 불소-함유 플라즈마는 플라즈마로 전환되는 가스에 처음부터 존재하는 분자형 F₂로부터 생성된다.
- [0013] 바람직하게, 고주파, 또는 다른 말로, 생성된 전기장의 주파수는 100 MHz 이하이다. 더 바람직하게, 고주파는 40 내지 100 MHz이고, 특히는 40 내지 80 MHz이다. 전형적인 주파수는 40 MHz 및 60 MHz이다. 유용한 주파수는 예를 들어 약 40.68 MHz에 집중되어 있다.
- [0014] 본 발명에 따른 방법의 제1 특정 구현예에서, 가스 압력은 일반적으로 0.5 내지 50 Torr, 종종 1 내지 10 Torr, 바람직하게는 5 Torr 이하이다.
- [0015] 본 발명에 따른 방법의 제1 특정 구현예에서, 가스의 체류 시간은 일반적으로 1 내지 180초, 종종 30 내지 70초, 바람직하게는 40 내지 60초이다.
- [0016] 본 발명에 따른 방법의 제1 특정 구현예에서, 플라즈마를 생성하기 위해 인가되는 전력은 일반적으로 1 내지 100000W, 종종 5000 내지 60000W, 바람직하게는 10000 내지 40000W이다.
- [0017] 본 발명에 따른 방법의 제2 특정 구현예에서, 가스 압력은 일반적으로 50 내지 500 Torr, 종종 75 내지 300 Torr, 바람직하게는 100 내지 200 Torr이다.
- [0018] 본 발명에 따른 방법의 제2 특정 구현예에서, 가스의 체류 시간은 일반적으로 50 내지 500초, 종종 100 내지 300초, 바람직하게는 150 내지 250초이다.
- [0019] 놀랍게도, 고주파에 의해 제공되는 고주파 플라즈마에 비해 본 플라즈마 공정의 효율은, 심지어 대등한 전력 수준 또는 에미터에서도 저주파수 범위에서 향상된다.
- [0020] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 본 발명의 방법은 반도체, 태양광 전지, 박막 트랜지스터 액정 디스플레이 및 마이크로-전기기계 시스템의 제조에서 기관을 식각하는데 특히 적합하다. "기관"이란 용어는 예를 들어 반도체; 및 붕소-도핑된 실리콘(P형 도핑)의 단결정 블록 또는 주조(cast) 실리콘 잉곳(다결정 실리콘, 붕소로 P형 도핑됨)으로부터, 벌크 재료에서 원하는 크기의 웨이퍼를 소잉(sawing)함으로써 보통 제조되는 태양 전지(이때 선택적으로는 인으로 도핑된 실리콘이 형성되어 N형 도핑 코팅을 제공함)를 가리킨다. 또한 "기관"이란 용어는 TFT; 일반적으로 마이크로미터 내지 밀리미터 범위 크기의 마이크로-전기기계 장치 또는 기계, 예를 들면, 압전 또는 열 버블 분사(thermal bubble ejection)로 작동되는 잉크젯 프린터, (예컨대, 충돌시 에어백 전개를 위한) 자동 차용 가속도계, 자이로스코프, (예컨대, 자동차 타이어 또는 혈압 모니터링을 위한) 실리콘 압력 센서, 광 스위칭 기술, 또는 의료 및 보건-관련 기술에서의 바이오-MEMS 응용을 가리킨다.
- [0021] 증착물 제거에 관한 본 발명에 따른 다른 구현예에서, 증착물은 원자형 불소와 함께 휘발성 반응 생성물을 형성하는 임의의 원소 또는 임의의 화합물을 포함할 수 있다. 특히 증착물은, 고형체로부터의, 비정질 실리콘, 미세 결정질 실리콘, 또는 결정질 실리콘, 폴리실리콘, 실리콘 질화물, 인, 실리콘 수화물(silicon hydride), 실리콘 산화물, 불소- 또는 탄소-도핑된 실리카 유리 및 SiO₂계 기타 저유전(low-k)물질, 또는 금속(예컨대, 텅스텐)을 포함할 수 있으며, 이때 고형체는 일반적으로 예를 들면 알루미늄 또는 알루미늄 합금(구체적으로, 알루미늄/마그네슘 합금), 스테인레스강 및 실리콘 카바이드와 같은 전기전도성 물질을 포함하거나 이들로

구성된다. 알루미늄 및 알루미늄 합금이 바람직하다. 바람직한 일 구현예에 의하면, 상기 고형체는 반도체, 평판 디스플레이, MEMS 또는 태양전지 소자의 제조를 위한 처리용 챔버의 실내 부품이다. 특징의 일 양상에 의하면, 상기 고형체는 CVD 공정에서 전기장을 생성하기에 적합한 전극이며, 이는 구체적으로 전술된 바와 같이 전기전도성 물질로 만들어지는 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명에 따른 방법은 태양전지 소자의 제조용으로 사용되는 공정 챔버 내의 증착물을 세정시키는데 특히 적합하다. 이들 증착물로는, 원자형 불소와 함께 휘발성 반응 생성물을 형성하는 임의의 원소 또는 임의의 화합물이 포함될 수 있으며, 이를테면 금속(예컨대, 텅스텐), 비정질 실리콘, 미세결정 실리콘, 또는 결정 실리콘, 실리콘 질화물, 실리콘 수화물, 실리콘 산화질화물, 불소- 또는 탄소-도핑된 실리카 유리 및 SiO₂계 저유전물질, 또는 금속(예컨대, 텅스텐)이 포함된다. 이 방법은 "챔버 세정 공정"으로도 지칭될 수 있다.

[0023] 바람직한 일 양상에서, 상기 가스는 분자형 불소로 구성되거나, 분자형 불소로 필수적으로 구성된다. 다른 양상에서는, 분자형 불소 및 이를테면 질소, 아르곤, 제논 또는 이들의 혼합물과 같은 비활성 가스를 포함하는 혼합물이 사용된다. 바람직하게, 식각 가스는 F₂, 및 F₂와 N₂와 선택적으로 아르곤을 포함하거나 이들로 구성된 혼합물로 이루어진 식각 가스 중에서 선택된다. 특히는, 질소, 아르곤 및 분자형 불소로 된 혼합물을 사용한다. 이 경우, 상기 혼합물 내 분자형 불소의 함량은 전형적으로 50 몰% 이하이다. 바람직하게, 상기 함량은 20 몰% 이하이다. 적합한 혼합물에 대해 예를 들면 본 출원인 명의의 WO 2007/116033에 개시되어 있으며, 그 전체 내용을 본 특허출원에 참조로써 통합한다. 특정 혼합물의 경우, 약 10 몰%의 아르곤과, 70 몰%의 질소와, 20 몰%의 F₂로 필수적으로 구성된다.

[0024] 이러한 양상의 특정 구현예에 의하면, 전술된 바와 같이 비활성 가스를 포함하는 상기 혼합물 내 분자형 불소의 함량은 50 몰%를 초과한다. 바람직하게는, 분자형 불소의 함량이 80 몰% 이상으로, 예를 들면 약 90 몰%이다. 본 특정 구현예에서, 바람직한 비활성 가스는 아르곤이다. 약 90 몰%의 분자형 불소와 약 10 몰%의 아르곤으로 구성된 혼합물이 더욱 특히 바람직하다. 이러한 양상의 본 특정 구현예에서, 전술된 바와 같이 비활성 가스를 포함하는 상기 혼합물 내 분자형 불소의 함량은 95 몰% 이하이다. 바람직하게, 가스 중 분자형 불소의 함량은 50 초과 내지 95 몰%, 바람직하게는 80 내지 90 몰%이고; 비활성 가스의 함량은 5 내지 50 몰%, 바람직하게는 10 내지 20 몰%이다.

[0025] 본 발명에 사용되는 분자형 불소는 예를 들어 플루오로니켈레이트(fluoronickelate) 또는 사불화망간과 같은 적합한 플루오로메탈레이트(fluorometallate)를 가열함으로써 생성될 수 있다. 바람직하게, 분자형 불소는 용융염 전해질의, 특히는 불화칼륨/불화수소 전해질의, 가장 바람직하게는 KF·2HF의 전기분해를 통해 생성된다.

[0026] 바람직하게, 본 발명에서는 정제된 분자형 불소를 사용한다. 본 발명에 사용되는 정제된 분자형 불소를 수득하는데 적합한 정제 조작에는, 예컨대 여과 또는 흡수를 통한 입자 제거 조작, 및 예컨대 흡수를 통한 출발물질(특히 HF)과 특히 CF₄ 및 O₂와 같은 불순물의 제거 조작이 포함된다. 보통, 본 발명에 사용되는 분자형 불소 내 HF의 함량은 10 몰ppm 미만이다. 보통, 본 발명에 사용되는 불소는 HF를 0.1 몰ppm 이상 함유한다.

[0027] 바람직한 일 구현예에서, 본 발명에 사용되는 정제된 분자형 불소는

[0028] (a) HF-함유 미정제(crude) 분자형 불소, 입자 및 선택적 불순물을 제공하기 위해 특히 전술된 바와 같은 용융염을 전기분해시키는 조작;

[0029] (b) 예를 들어 불화나트륨 상에서의 흡착과, 바람직하게는 분자형 불소 내 HF의 함량을 앞서 언급한 수치까지 감소시키는 것을 포함하여, HF 함량을 미정제 분자형 불소 내의 HF 함량에 비해 감소시키는 조작;

[0030] (c) 예를 들어 입자-함유 불소 스트림을 불화나트륨과 같은 고체 흡수체에 통과시키는 것을 포함하여, 입자 함량을 미정제 분자형 불소 내의 입자 함량에 비해 감소시키는 조작을 포함하는 방법으로 수득된다.

[0031] 특히는 앞서 언급한 바와 같이 생성되어 정제된 분자형 불소를 본 발명에 따른 방법에, 예를 들면, 이동형 용기에 제공할 수 있다. 이러한 제공 방법은, 특히 전술된 바와 같은 불소 가스와 비활성 가스의 혼합물을 본 발명에 따른 방법에서 사용할 때 바람직하다.

[0032] 대안으로, 분자형 불소는 그 제조 및 선택적 정제 과정으로부터, 예를 들면 실리콘 수화물 제거 단계와 불소 제조 및/또는 정제 단계 모두에 연결된 가스 전달 시스템을 통해, 본 발명에 따른 방법에 직접 제공될 수 있다. 본 구현예는 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 가스가 분자 불소로 구성되거나 분자 불소로 필수적으로 구성된 경우에 특히 유리하다.

- [0033] 이들 혼합물에서, F₂의 함량은 예컨대 1 부피% 내지 99 부피%로 폭넓게 변할 수 있다. 종종, F₂의 함량은 10 부피% 이상이다. 종종, F₂의 함량은 80 부피% 이하이다. F₂의 농도가 높을수록 식각 속도나 챔버 세정의 속도가 빨라지지만, 선택도는 추측건대 저하된다.
- [0034] 이들 특정 조건이 또한 본 발명에 따른 플라즈마와, 하기에 기술되는 바와 같이 본 발명에 따른 용도에도 적용된다는 점을 이해해야 한다.
- [0035] 제1 특정 구현예의 일 양상에 의하면, COF₂에 대해 유도결합된 플라즈마로 수행될 수 있는 원격 플라즈마 기법에 의해 처리를 수행한다. 본 구현예의 다른 양상에 의하면, in-situ (현장) 플라즈마를 생성한다. 예를 들어, 이러한 in-situ 플라즈마는 전술된 바와 같은 가스류로부터, 구체적으로는 특히 용량결합형 정제된 분자형 불소로부터 플라즈마를 생성하는데 적합한 장치를 포함하는 처리용 챔버 내에서 생성된다. 적합한 장치로는, 예를 들어, 고주파 전기장을 생성할 수 있는 전극 한 쌍이 포함된다.
- [0036] 원한다면, 특히 식각 조작을 위해서는 고주파(바람직하게는 주파수가 40 MHz 내지 100 MHz 범위에 속하고, 더 바람직하게는 40 MHz 내지 80 MHz 범위에 속함)를 마그네트론과 같은 극초단파 에미터와 조합할 수 있다.
- [0037] 원칙적으로, 300 MHz 내지 300 GHz의 임의의 파장을 가진 극초단파를 방사하는 마그네트론을 본 구현예에 적용시킬 수 있다. 주파수가 2.45 GHz인 파장을 방사하는 마그네트론이 바람직한데, 그 이유는 이들 마그네트론이 통상 사용되기 때문이다. 종종 사용되는 기타 다른 극초단파는 915 MHz, 5.8 MHz 및 24.125 GHz에 집중되어 있다.
- [0038] 본 발명의 방법에 적용될 수 있는 장치들은 상업적으로 입수가능하다.
- [0039] 바람직한 일 구현예에서, 본 발명은 고품체의 표면으로부터 비정질 실리콘 또는 실리콘 수화물을 제거하는 방법, 특히는 α- 실리콘, 미세결정 실리콘 및 결정 실리콘을 제거하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 고주파 플라즈마에 의해 수행된 분자형 불소로부터 생성된 활성종으로 실리콘 수화물을 처리하는 단계를 포함하며, 이때 생성된 전기장의 주파수는 바람직하게 40 내지 80 MHz 범위에 속한다.
- [0040] 놀랍게도, 분자형 불소는 비정질 실리콘과 실리콘 수화물을 제거하는데 특히 효율적이므로, 세정 효율성이 좋아지고, 세정 시간이 단축된다. 불소 가스에는 지구 온난화 지수가 없으며, 예를 들어 통상 사용되는 NF₃ 세정 가스에 비해 상대적으로 적은 에너지를 소비하여 사용될 수 있으면서, 효율적으로 실리콘 수화물 증착물과 비정질 실리콘 증착물을 제거한다.
- [0041] "실리콘 수화물"은 구체적으로 실리콘과 수소를 함유한 고품체를 가리키는 것으로 이해하면 된다. 일반적으로 상기 고상 내 수소 원자의 함량은 실리콘 1 몰당 1 몰 미만이다. 일반적으로 수소 원자의 함량은 실리콘 1 몰당 0.01 몰 이상이다. 종종 수소 원자의 함량은 실리콘 1 몰당 0.1 몰 이상이다.
- [0042] 종종, 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상 실리콘 1 몰당 0.1 내지 0.35 몰이다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 미세결정상 실리콘 1 몰당 0.03 내지 0.1 몰이다.
- [0043] "활성종"이란 용어는 구체적으로 불소-함유 플라즈마 또는 원자형 불소를 가리키는 것으로 이해하면 된다.
- [0044] "분자형 불소로부터 생성(된)"이란 용어는, 구체적으로, 고주파 플라즈마를 통해, 활성종을 생성하는데 사용되는 가스에 분자형 불소(F₂)가 처음부터 존재한다는 점을 가리키는 것으로 이해하면 된다.
- [0045] 전형적으로, 비정질 실리콘 또는 실리콘 수화물은 실란-함유 증착 가스를 사용하는 화학기상증착법으로 인해 고품체의 표면에 증착된다. 전형적으로 증착 가스는 실란과 수소를 포함한다. 적합한 실란의 예로는 SiH₄ 및 Si₂H₆가 포함된다. 실란과 수소를 함유한 증착 가스를 사용하는 경우, 증착 가스 내 실란의 함량은 일반적으로 50% 이상이고, 종종 60% 이상이다. 실란과 수소를 함유한 증착 가스를 사용하는 경우, 증착 가스 내 실란의 함량은 일반적으로 90% 이하이고, 종종 80% 이하이다.
- [0046] EP-A-1138802는 실란과 수소를 이용한 플라즈마 CVD 공정을 수행하여 비정질 실리콘층을 형성하는 것에 대해 교시하고 있다. 본 발명에서 제거대상이 되는 물질은 구체적으로 위에 정의된 바와 같은 비정질 실리콘과 실리콘 수화물이다. 실리콘 수화물의 수소 함량과 그의 결정성을 조절하기 위해 증착 공정이 수행될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 방법으로 제거될 수 있는 실리콘 수화물은 일반적으로 비정질 실리콘 수화물 및 미세결정 실리콘 수화물 중에서 선택된다. 일 양상에서, 실리콘 수화물은 비정질 실리콘 수화물로 필수적으로 구성된다. 다른 양상

에서, 실리콘 수화물은 미세결정 실리콘 수화물로 필수적으로 구성된다. 또 다른 양상에서, 실리콘 수화물은 비정질 실리콘 수화물 및 미세결정 실리콘 수화물을 포함한다.

- [0048] 본 발명에서, 분자형 불소(F₂)는 본 발명에 따른 가스의 필수 구성성분으로서 사용된다.
- [0049] 생성된 전기장의 주파수는 바람직하게 40 내지 80 MHz이다. 전형적인 주파수는 바람직하게 40 MHz내지 60 MHz이다.
- [0050] 본 발명은 또한 상기에 기재된 바와 같이 분자형 불소 또는 COF₂를 포함하는 가스, 구체적으로, 분자형 불소로 구성되거나 분자형 불소로 필수적으로 구성된 가스를 40 내지 80 MHz의 주파수를 갖는 고주파 전기장에 노출시킴으로써 얻어지는 플라즈마에 관한 것이다. 본 발명은 또한 반도체, 평판 디스플레이 또는 태양전지 소자의 제조 공정과 관련하여 기판을 식각하거나; 반도체, 평판 디스플레이 또는 태양전지 소자의 제조 공정에 사용되는 처리용 챔버를 세정하는데 있어서 이러한 플라즈마의 용도에 관한 것이다.
- [0051] 특히 바람직한 압력, 전력, 특정 가스 또는 가스 혼합물과 관련되어 본 플라즈마의 바람직한 구현에는 위에 바람직한 구현예로 언급된 것들이다.
- [0052] 바람직하게, 분자형 불소-함유 가스를 0.5 내지 50 Torr의 가스 압력에서 고주파 전기장에 노출시킨다.
- [0053] 바람직하게, 플라즈마를 생성하도록 인가되는 전력은 5000 내지 60000W, 바람직하게는 10000 내지 40000W이다.
- [0054] 본 발명의 또 다른 양상은 반도체, MEMS, 평판 디스플레이 또는 태양전지 소자의 제조 공정에 사용되는 처리용 챔버를 세정하는데 있어서, 전술된 바와 같은 플라즈마의 용도에 관한 것이다.
- [0055] 본 발명에 따른 방법과 상기 방법의 특정 구현예들에 의하면, 일반적으로 상기 처리는 표면에 있는 증착물의, 예컨대, 비정질 실리콘, α-실리콘, 미세결정 실리콘, 폴리실리콘 및 실리콘 수화물의 양을 그의 초기 함량에 비해 1% 더 적게, 바람직하게는 0.1% 더 적게 감소시키기에 충분한 시간 동안 수행된다.
- [0056] 또한 본 발명은, 제품 제조를 위해 하나 이상의 처리 단계가 처리용 챔버 내에서 수행됨에 따라 상기 처리용 챔버의 내부 부품(예를 들어, 전극) 상에 실리콘 수화물이 증착되는 제품 제조 공정에 관한 것으로, 이러한 공정은 본 발명에 따른 방법에 의해 상기 내부 부품을 세정하는 단계를 포함한다. 보통, 상기 제품 제조 공정은 비정질, 다결정 및/또는 미세결정 실리콘 또는 실리콘 수화물을 전술한 바와 같이 기판 상부로 화학기상증착시키는 단계를 하나 이상 포함한다. 전형적인 제품은 반도체, MEMS, 평판 디스플레이, 및 태양광 패널과 같은 태양전지 소자 중에서 선택된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 이하 실시예들은 본 발명을 제한하는 목적이 아닌, 본 발명을 설명하고자 제공된다.
- [0058] 실시예들
- [0059] 일반 사항: 하기 실시예들에서 H 농도는 몰퍼센트로 표시하였다. F₂, Ar 및 N₂의 퍼센트 역시 몰퍼센트로 제공하였다.
- [0060] 실시예 1: 분자형 불소를 사용한 원격 플라즈마 세정
- [0061] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄합금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리콘(silicon)-함유층을 증착시켰다. 플라즈마 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소로 필수적으로 구성된 가스를 100 mb의 절대압력에서 원격 플라즈마(RPS) 시스템(10kW)을 통해 상기 챔버 내부에 35 slm의 유량으로 투입하였다. 3분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질-Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터 실질적으로 제거되었다.
- [0062] 실시예 2: 비활성 가스가 포함된 분자형 불소 혼합물을 사용한 원격 플라즈마 세정
- [0063] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄합금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리

콘-함유층을 증착시켰다. 증착 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소(20%)와 질소(70%)와 Ar(10%)으로 구성된 혼합 가스를 200 mb의 절대압력에서 RPS 시스템(40kW)을 통해 상기 챔버 내부에 35 slm의 유량으로 투입하였다. 10분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질- Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터 실질적으로 제거되었다.

[0064] 실시예 3: 분자형 불소를 사용한 열세정(thermal cleaning)(비교예)

[0065] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄합금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리콘-함유층을 증착시켰다. 증착 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소로 필수적으로 구성되었고, 미리 200℃로 가열된 가스를 220 mbar의 절대압력에서 상기 챔버 내부에 35 slm의 유량으로 투입하였다. 2분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질- Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터 실질적으로 제거되었다.

[0066] 실시예 4: 분자형 불소를 사용한 in-situ 플라즈마 세정(비교예)

[0067] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄합금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리콘-함유층을 증착시켰다. 증착 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소로 필수적으로 구성된 가스를 5 mb의 절대압력에서 상기 챔버 내부에 10 slm의 유량으로 투입하였다. 13.56 MHz로 작동되는 In-situ 플라즈마 공급원을 가동시켜, 안정적 플라즈마를 형성하였다. 5분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질- Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터 실질적으로 제거되었다.

[0068] 실시예 5: 비활성 가스가 포함된 분자형 불소 혼합물을 사용한 In-situ 플라즈마 세정

[0069] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄합금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리콘-함유층을 증착시켰다. 증착 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소(20%)와 질소(70%)와 Ar(10%)으로 구성된 혼합 가스를 5 mb의 절대압력에서 상기 챔버 내부에 10 slm의 유량으로 투입하였다. In-situ 플라즈마 공급원을 가동시켜, 안정적 플라즈마를 형성하였다. 20분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질- Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터 실질적으로 제거되었다.

[0070] 실시예 6: 분자형 불소를 사용한 in-situ 플라즈마 세정

[0071] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄합금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리콘-함유층을 증착시켰다. 증착 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 고주파(40 MHz)로 작동되는 플라즈마 공급원 덕분에 활성 aSi:H 및 μmSi:H를 향상된 속도와 양호한 균일성으로 증착할 수 있었다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소로 필수적으로 구성된 가스를 5 mb의 절대압력에서 상기 챔버 내부에 10 slm의 유량으로 투입하였다. In-situ 플라즈마 공급원을 가동시켜, 안정적 플라즈마를 형성하였다. 3분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질- Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터 실질적으로 제거되었다.

[0072] 실시예 7: 비활성 가스가 포함된 분자형 불소 혼합물을 사용한 In-situ 플라즈마 세정

[0073] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄함금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리콘-함유층을 증착시켰다. 증착 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 고주파(40 MHz)로 작동되는 플라즈마 공급원 덕분에 활성 aSi:H 및 μmSi:H를 향상된 속도와 양호한 균일성으로 증착할 수 있었다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소(20%)와 질소(70%)와 Ar(10%)으로 구성된 혼합 가스를 5 mb의 절대압력에서 상기 챔버 내부에 10 slm의 유량으로 투입하였다. In-situ 플라즈마 공급원을 가동시켜, 안정적 플라즈마를 형성하였다. 15분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질- Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터 실질적으로 제거되었다.

[0074] 실시예 8: 비활성 가스가 포함된 분자형 불소 혼합물을 사용한 In-situ 플라즈마 세정

[0075] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄함금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리콘-함유층을 증착시켰다. 증착 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 고주파(60 MHz)로 작동되는 플라즈마 공급원 덕분에 활성 aSi:H 및 μmSi:H를 향상된 속도와 양호한 균일성으로 증착할 수 있었다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소로 필수적으로 구성된 가스를 5 mb의 절대압력에서 상기 챔버 내부에 10 slm의 유량으로 투입하였다. In-situ 플라즈마 공급원을 가동시켜, 안정적 플라즈마를 형성하였다. 2.5분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질- Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터 실질적으로 제거되었다.

[0076] 실시예 9: 비활성 가스가 포함된 분자형 불소 혼합물을 사용한 In-situ 플라즈마 세정

[0077] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄함금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리콘-함유층을 증착시켰다. 증착 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 고주파(60 MHz)로 작동되는 플라즈마 공급원 덕분에 활성 a-Si:H 및 μm Si:H를 향상된 속도와 양호한 균일성으로 증착할 수 있었다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소(20%)와 질소(70%)와 Ar(10%)으로 구성된 혼합 가스를 5 mb의 절대압력에서 상기 챔버 내부에 10 slm의 유량으로 투입하였다. In-situ 플라즈마 공급원을 가동시켜, 안정적 플라즈마를 형성하였다. 13분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질- Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터 실질적으로 제거되었다.

[0078] 실시예 10: 비활성 가스가 포함된 분자형 불소 혼합물을 사용하여 실리콘 질화물 제거를 위한 In-situ 플라즈마 세정

[0079] 실시예 10: 저함량의 비활성 가스(10% Ar)가 포함된 분자형 불소 혼합물을 사용한 In-situ 플라즈마 세정

[0080] 저함량의 비활성 가스를 포함한 불소 혼합물이 관심을 받는 이유는 순수 불소의 높은 반응성을 거의 보존하면서 (튜브 트레일러에 충전되어) 벌크 형태로 이송될 수 있기 때문이다.

[0081] 태양광 패널의 제조에 있어서, 실란 가스, H₂, 및 PH₃-함유 도핑 가스를 사용하는 화학기상증착 단계를 수행하여, 내벽이 알루미늄함금 재질로 만들어진 처리용 챔버 내부의 지지체에 장착되어 있는 패널 기판에 실리콘-함유층을 증착시켰다. 증착 조건과 반응물질의 농도에 따라, PECVD 단계 이후에, 미세결정 및/또는 비정질 Si:H 증착물이 상기 챔버의 내부 벽들과 상대 전극 상에 존재함을 관찰하였다. 실리콘 수화물 내 H의 농도는 비정질상에서는 10% 내지 25%이지만, 미세결정상에서는 3% 내지 10%였다. 고주파(60 MHz)로 작동되는 플라즈마 공급원 덕분에 활성 a-Si:H 및 μcSi:H를 향상된 속도와 양호한 균일성으로 증착할 수 있었다. 상기 패널 기판을 챔버로부터 분리하고 나서, 분자형 불소(90%)와 Ar(10%)으로 구성된 혼합 가스를 5 mb의 절대압력에서 상기 챔버 내부에 10 slm의 유량으로 투입하였다. In-situ 플라즈마 공급원을 가동시켜, 안정적 플라즈마를 형성하였다. 2.5분간의 처리가 끝났을 때, 미세결정- 및 비정질- Si:H층이 상기 챔버 벽들과 상대 전극으로부터

실질적으로 제거되었다. 순수 불소와 상기 언급된 혼합물 간의 식각율에서 어떠한 편차도 측정할 수 없었다.

[0082]

본원에 참조로 통합된 모든 특허, 특허출원 및 공개문헌의 개시물이 용어를 불명확하게 만들 수 있는 범위까지 본 출원의 명세서와 대립되면 본 명세서가 우선한다.