



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월28일  
(11) 등록번호 10-1858448  
(24) 등록일자 2018년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/324 (2017.01)  
H01L 21/67 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 21/02046 (2013.01)  
H01L 21/324 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0155638  
(22) 출원일자 2016년11월22일  
심사청구일자 2016년11월22일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020070089082 A\*  
JP08045948 A\*  
JP2006052426 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국기술교육대학교 산학협력단  
충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)  
(72) 발명자  
김영철  
충청남도 천안시 서북구 한들2로 88 105동 1503호  
(백석동, 백석푸르지오아파트)  
이동덕  
경기도 용인시 수지구 만현로 25, 107동 2003호  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 6 항

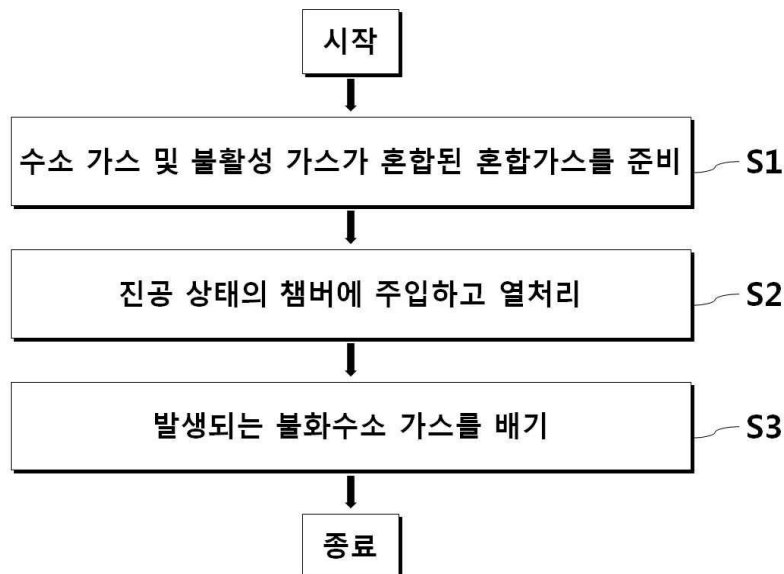
심사관 : 이언수

(54) 발명의 명칭 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법 및 이의 장치

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 수소 가스 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 준비하는 단계(단계 1); 및 상기 혼합가스를 진공 상태의 챔버에 주입하고 열처리하는 단계(단계 2);를 포함하고, 할로젠화물 처리된 실리콘 기판이 상기 단계 2의 챔버 내부에 구비된, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*H01L 21/67034* (2013.01)

*H01L 21/67098* (2013.01)

(72) 발명자

**김지수**

전라남도 광양시 금영로 182 나동 803호 (광영동,  
상아아파트)

**김기영**

충청남도 청양군 대치면 청산로 671-34

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016-0228

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산학협력 선도대학(LINC)육성사업

연구과제명 전산모사를 이용한 반도체 표면 미량 할로겐 원소(F, Cl)제거 연구

기 여 율 1/1

주관기관 한국기술교육대학교

연구기간 2016.06.01 ~ 2016.12.30

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

수소 가스 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 준비하는 단계(단계 1); 및  
상기 혼합가스를 진공 상태의 챔버에 주입하고 열처리하는 단계(단계 2);를 포함하고,  
표면에 불소 작용기를 포함하는 실리콘 기판이 상기 단계 2의 챔버 내부에 구비되고,  
상기 단계 1의 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 체적비는 1 : 4000 내지 8000인, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 단계 2의 혼합가스 주입 전 진공 챔버의 압력은,  
 $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-1}$  Torr인 것을 특징으로 하는 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 단계 2의 열처리 온도는,  
200 °C 내지 300 °C인 것을 특징으로 하는 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법.

#### 청구항 5

수소 가스 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 준비하는 단계(단계 i); 및  
상기 혼합가스를 진공 상태의 챔버에 주입하고 열처리하는 단계(단계 ii);를 포함하고,  
표면에 불소 작용기를 포함하는 실리콘 기판이 상기 단계 ii의 챔버 내부에 구비되며,  
상기 단계 i의 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 체적비는 1 : 4000 내지 8000이고,  
상기 열처리 이후 발생되는 불화물 가스를 배기하는 단계(단계 iii)를 더 포함하는, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,  
상기 단계 iii의 배기는,  
 $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-1}$  Torr의 압력으로 수행되는 것을 특징으로 하는 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거

방법.

## 청구항 7

수소 가스 및 불활성 가스가 1 : 4000 내지 8000의 체적비로 혼합되는 혼합부;

상기 혼합부로부터 연통되는 챔버;

외부로부터 상기 챔버 내부에 표면에 불소 작용기를 포함하는 실리콘 기판을 전달하는 이송유닛;

상기 챔버를 개방 및 밀봉하는 개폐부;

상기 챔버를 가열하는 히터;

상기 챔버와 연통되는 저진공 펌프; 및

상기 챔버와 연통되고 불화물 가스를 배출하는 배기 펌프;를 포함하는, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거장치.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법 및 이의 장치에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 저진공 상태의 챔버에 혼합가스를 주입하고 열처리하는 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법 및 이의 장치에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 반도체 제작 과정에서 세정과 식각 공정을 진행한 반도체 표면에는 미량의 잔류물이 남게 된다. 최근 반도체 공정기술이 10 nm 대로 고집적화되면서 표면 잔류물이 반도체 성능에 영향을 미치게 되었고, 표면 잔류물에 대한 관리가 더욱 엄격해지고 있다. 표면의 세정과 식각에 널리 사용되는 염소나 불소를 포함하는 화합물은 반도체 표면에 미량의 할로젠 원자를 남길 수 있다. 반도체 성능을 향상시키기 위해서는 잔류물을 최대한 제거하는 것이 요구된다.

[0005] 한국 공개특허 10-2008-0048541에는 기판에서 불소계 폴리머를 제거하기 위한 플라즈마를 생성하는 장치를 개시하고 있으며, 전력 공급 전극(powered electrode); 제 1 유전체층; 상기 전력 공급 전극과 상기 제 1 유전체층 사이에 배치된 제 1 와이어 메쉬; 접지 전극; 및 상기 플라즈마를 제공하여 상기 불소계 폴리머를 제거하는 오리피스를 포함하고, 상기 플라즈마는 상기 전력 공급 전극과 상기 접지 전극 사이에 생성되며, 상기 제 1 와이어 메쉬는 상기 플라즈마가 존재할 때, 상기 제 1 유전체층에 의해 상기 플라즈마로부터 차폐되며, 상기 기판을 플라즈마 챔버 내에 배치하기 전에 상기 기판을 로드 락으로 삽입할 때 상기 제거를 위해 상기 플라즈마가 상기 기판에 인가되고, 상기 로드 락은 상기 플라즈마 챔버 및 기판 이송 장치 사이에 배치된, 플라즈마 생성 장치를 제공하고 있다.

[0007] 또한, 한국 공개특허 10-2010-0056645에는 반도체 기판의 잔류물 제거방법으로 트랜치가 형성된 반도체 기판 및 마스크를 불산을 이용해서 상기 마스크를 제거하는 불산을 이용한 마스크 제거 단계; 상기 불산을 이용한 마스크 제거 단계에서 상기 반도체 기판 위에 남아있는 불산을 제거하기 위해 린스를 수행하는 제 1 린스 단계; 상기 불산을 이용한 마스크 제거 단계를 수행한 후, 발생된 미세 파티클 및 잔류물을 제거하기 위해 표준세정-1을 이용하여 세정을 하는 표준세정-1 단계; 상기 표준세정-1 단계에서 상기 반도체 기판 위에 남아있는 표준세정-1의 혼합액을 제거하기 위해 린스를 수행하는 제 2 린스 단계; 및, 상기 제 2 린스 단계 수행 후, 상기 반도체 기판 상에 남아있는 잔류물을 제거하기 위해 이소프로필 알콜을 이용하여 건조하는 이소프로필 알콜 건조 단계를 수행하는 것을 특징으로 하는 반도체 기판의 잔류물 제거 방법을 개시하고 있다.

[0009] 상기와 같은 불소 처리방법 이외의 방법으로, 반도체 표면의 잔류물의 제거에 대해 기존에 연구된 방식 중 잔류물을 거의 완벽하게 제거할 수 있는 방법은 초고진공 상태에서 700 ℃로 가열하여 잔류물을 제거하는 방법이 있

다. 상기 방식은 초고진공( $1 \times 10^{-8}$  Torr 이하)이 필요한데, 초고진공을 만들기 위해서는 고가의 장비가 필요하고 많은 시간과 비용이 요구된다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 10-2008-0048541  
(특허문헌 0002) 한국 공개특허 10-2010-0056645

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 초고진공의 장치를 구비할 필요 없이, 저진공의 장치를 통해 실리콘 표면의 할로젠 성분을 효과적으로 제거하는 방법을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0014] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 일 측면은 수소 가스 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 준비하는 단계(단계 1); 및 상기 혼합가스를 진공 상태의 챔버에 주입하고 열처리하는 단계(단계 2);를 포함하고, 할로젠화물 처리된 실리콘 기판이 상기 단계 2의 챔버 내부에 구비된, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법을 제공한다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 할로젠화물 처리된 실리콘 기판은 불화수소 처리된 실리콘 기판일 수 있고, 표면에 불소 작용기를 포함할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 불활성 가스는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 1의 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 체적비는 1 : 1000 내지 1 : 10000일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 혼합가스 주입 전 진공 챔버의 압력은  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지 0.1 Torr일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 혼합가스 주입은 상기 진공 챔버의 압력이 0.1 Torr 내지 10 Torr가 되도록 수행될 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 열처리 온도는 200 °C 내지 300 °C일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 2의 열처리 시간은 1 분 내지 5 분 동안 수행될 수 있다.
- [0022] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 다른 일 측면은 수소 가스 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 준비하는 단계(단계 i); 및 상기 혼합가스를 진공 상태의 챔버에 주입하고 열처리하는 단계(단계 ii);를 포함하고, 할로젠화물 처리된 실리콘 기판이 상기 단계 2의 챔버 내부에 구비되며, 상기 열처리 이후 발생하는 할로젠화물 가스를 배기하는 단계(단계 iii)를 더 포함하는, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법을 제공한다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 단계 iii의 배기는  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-1}$  Torr의 압력으로 수행될 수 있다.
- [0024] 또한, 상기와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 또 다른 일 측면은 수소 가스 및 불활성 가스가 혼합되는 혼합부; 상기 혼합부로부터 연통되는 챔버; 외부로부터 상기 챔버 내부에 실리콘 기판을 전달하는 이송유닛; 상기 챔버를 개방 및 밀봉하는 개폐부; 상기 챔버를 가열하는 히터; 상기 챔버와 연통되는 저진공 펌프; 및 상기 챔버와 연통되고 할로젠화물 가스를 배출하는 배기 펌프;를 포함하는, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거장치를 제공한다.

## 발명의 효과

- [0026] 본 발명의 일 측면에 따르면, 실리콘 기판 표면의 오픈 사이트(open site)의 농도를 높여, 효과적으로 실리콘 표면 기판 표면의 할로겐 잔류물을 제거할 수 있다. 또한, 10 nm 내지 20 nm의 고집적화된 반도체 제작 과정에서 실리콘 기판 표면의 할로겐 잔류물을 저진공 장치로도( $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-1}$  Torr) 제거할 수 있는 장점이 있다.
- [0027] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

## 도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 실리콘 기판 표면의 잔류 할로겐 제거방법의 일례를 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 실리콘 기판 표면의 잔류 할로겐 제거방법의 다른 일례를 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 실리콘(001) 표면 상에 불소 원자 하나가 결합된 구조에서 반응 및 에너지 장벽을 나타낸 그림이다.
- 도 4는 실리콘(001) 표면 상에 불소 원자 하나 및 수소 원자 하나가 결합된 구조에서 반응 및 에너지 장벽을 나타낸 그림이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 의한 실리콘 기판 표면의 잔류 할로겐 제거장치의 일례를 나타낸 모식도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0031] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0032] 그러나, 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있고, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0033] 나아가, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0035] 본 발명의 일 측면은,
- [0036] 수소 가스 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 준비하는 단계(단계 1)(S10); 및
- [0037] 상기 혼합가스를 진공 상태의 챔버에 주입하고 열처리하는 단계(단계 2)(S20);를 포함하고,
- [0038] 할로겐화물 처리된 실리콘 기판이 상기 단계 2의 챔버 내부에 구비된, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로겐 제거방법을 제공한다.
- [0040] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 기판 표면의 잔류 할로겐 제거방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0042] 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 기판 표면의 잔류 할로겐 제거방법에 있어서, 상기 단계 1(S10)은 수소 가스 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 준비한다.
- [0043] 상기 단계 1의 불활성 가스는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있고, 바람직하게는 아르곤 또는 질소일 수 있다.
- [0044] 상기 단계 1의 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 시, 혼합 체적비(수소 : 불활성가스)는 1 : 1000 내지 1 : 10000일 수 있고, 바람직하게는 1 : 2000 내지 1 : 8000일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1 : 4000 내지 1 : 8000일 수 있다. 상기 단계 1에서 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 체적비가 1 : 1000 미만이라면, 상대적으로 수소 가스의 분압이 높아 하기 단계에서 실리콘 표면 할로겐 성분 제거 시, 오픈 사이트(open site)의 농도가

줄어들고 이에 따라 실리콘 표면의 할로젠 성분의 제거 효율이 저하될 우려가 있다. 상기 단계 1에서 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 체적비가 1 : 10000 초과라면, 상대적으로 수소 가스의 분압이 현저하게 낮아 하기 단계에서 실리콘 표면에 잔류 할로젠 성분이 많이 남아있는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 하기 단계에서 실리콘 표면의 오픈 사이트의 농도를 유지하되, 효과적으로 실리콘 표면의 할로젠 성분을 제거하기 위해서는 상기의 혼합 체적비를 유지하는 것이 바람직하다.

[0046] 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법에 있어서, 상기 단계 2(S20)는 상기 혼합 가스를 진공 상태의 챔버에 주입하고 열처리한다.

[0047] 상기 단계 2의 혼합가스 주입 전 진공 챔버의 압력은  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-1}$  Torr일 수 있고, 바람직하게는  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $8 \times 10^{-2}$  Torr일 수 있으며, 더욱 바람직하게는  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $5 \times 10^{-2}$  Torr일 수 있다. 상기 단계 2에서 혼합가스 주입 전 진공 챔버의 압력이  $1 \times 10^{-2}$  Torr 미만이라면, 고 진공의 펌프가 필요하게 되고, 공정비용 및 시간의 상승을 초래하게 될 수 있다. 상기 단계 2에서 혼합가스 주입 전 진공 챔버의 압력이 0.1 Torr 초과라면, 하기 단계에서 실리콘 기판 표면에 혼합가스를 주입하여 반응시킨다 하더라도 실리콘 기판 표면의 할로젠 성분이 다량 남아있는 문제가 발생할 수 있다.

[0048] 상기 단계 2는 챔버 내부에 할로겐화물 처리된 실리콘 기판이 구비되어 있을 수 있다.

[0049] 상기 할로겐화물 처리된 실리콘 기판은 불화수소(HF) 처리된 실리콘 기판일 수 있고, 염화물 처리된 기판일 수도 있다. 이에, 실리콘 표면 일부에 불소 작용기나, 염소 작용기 등을 포함할 수 있다. 반도체 성능을 향상시키기 위해서는 상기 할로젠 잔류물을 최대한 제거하는 것이 요구된다. 본 발명의 일 측면에서는 상기 할로젠 잔류물을 최대한 제거하기 위해 수소 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 표면 일부에 할로젠 작용기를 포함하는 실리콘 기판에 반응시켜 실리콘 기판 표면의 할로젠 성분을 제거하고, 할로겐화물 가스를 생성시킨다.

[0050] 상기 단계 2의 혼합가스 주입은 상기 진공 챔버의 압력이 0.1 Torr 내지 10 Torr가 되도록 수행될 수 있고, 바람직하게는 상기 진공 챔버의 압력이 0.2 Torr 내지 8 Torr가 되도록 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.2 Torr 내지 5 Torr가 되도록 수행될 수 있다. 상기 단계 2에서 진공 챔버의 압력이 0.1 Torr 미만이면 되도록 혼합 가스가 주입된다면, 처리되지 못하는 실리콘 표면 내 할로젠 성분들이 많이 남아있는 문제가 발생할 수 있고, 상기 단계 2에서 진공 챔버의 압력이 10 Torr 초과가 되도록 혼합가스가 주입된다면, 실리콘 표면의 오픈 사이트 농도가 저하되어 실리콘 표면의 할로젠 제거 효율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 실리콘 표면 내 할로젠 성분들을 효과적으로 처리하면서 실리콘 표면의 오픈 사이트 농도를 적절히 유지할 수 있는 상기의 진공 챔버의 압력 범위로 혼합가스를 주입하는 것이 바람직하다.

[0051] 상기 단계 2의 열처리 온도는 200 °C 내지 300 °C일 수 있고, 바람직하게는 220 °C 내지 280 °C일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 230 °C 내지 280 °C일 수 있다. 상기 단계 2의 열처리 온도가 200 °C 미만이라면, 챔버 내 유입된 수소 가스와 실리콘 표면의 할로젠 성분이 충분히 반응하지 못할 우려가 있고, 상기 단계 2의 열처리 온도가 300 °C 초과라면, 실리콘 표면의 할로젠 성분과 수소 가스를 반응시키는 데 있어 과도한 에너지의 낭비가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 단계 2의 열처리는 챔버 내 유입된 수소 가스와 실리콘 표면의 할로젠 성분이 충분히 반응하도록 하고 에너지 낭비를 최소화하는 상기의 열처리 온도 범위로 수행되는 것이 바람직하다.

[0052] 상기 단계 2의 열처리 시간은 1 분 내지 5 분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 2 분 내지 5분 동안 수행될 수 있다. 상기 단계 2의 열처리 시간이 1 분 미만이라면, 챔버 내 유입된 수소 가스와 실리콘 표면의 할로젠 성분이 충분히 반응하지 못할 우려가 있고, 상기 단계 2의 열처리 시간이 5 분 초과라면, 실리콘 표면의 할로젠 성분과 수소 가스를 반응시키는 데 있어 과도한 에너지의 낭비가 발생할 수 있고, 실리콘 표면의 할로젠 성분과 수소 가스가 반응하여 형성되는 할로겐화물 가스에 의해 다시 실리콘 기판 표면에 할로젠 잔류물이 형성될 수 있는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 단계 2의 열처리는 챔버 내 유입된 수소 가스와 실리콘 표면의 할로겐화물이 충분히 반응하도록 하고 할로젠 잔류물의 재성성을 방지하며 에너지 낭비를 최소화하는 상기의 열처리 시간 범위로 수행되는 것이 바람직하다.

[0054] 본 발명의 다른 일 측면은,

[0055] 수소 가스 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 준비하는 단계(단계 i)(S1); 및

[0056] 상기 혼합가스를 진공 상태의 챔버에 주입하고 열처리하는 단계(단계 ii)(S2);를 포함하고,

[0057] 할로겐화물 처리된 실리콘 기판이 상기 단계 2의 챔버 내부에 구비되며,

- [0058] 상기 열처리 이후 발생하는 할로젠화물 가스를 배기하는 단계(단계 iii)(S3)를 더 포함하는, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법을 제공한다.
- [0060] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0062] 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법에 있어서, 상기 단계 i(S1)는 수소 가스 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 준비한다.
- [0063] 상기 단계 i의 불활성 가스는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있고, 바람직하게는 아르곤 또는 질소일 수 있다.
- [0064] 상기 단계 i의 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 시, 혼합 체적비(수소 : 불활성가스)는 1 : 1000 내지 1 : 10000일 수 있고, 바람직하게는 1 : 2000 내지 1 : 8000일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1 : 4000 내지 1 : 8000일 수 있다. 상기 단계 i에서 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 체적비가 1 : 1000 미만이라면, 상대적으로 수소 가스의 분압이 높아 하기 단계에서 실리콘 표면 할로젠 원자 제거 시, 오픈 사이트(open site)의 농도가 줄어들고 이에 따라 실리콘 표면의 할로젠 원자 제거 효율이 저하될 우려가 있다. 상기 단계 i에서 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 체적비가 1 : 10000 초과라면, 상대적으로 수소 가스의 분압이 현저하게 낮아 하기 단계에서 실리콘 표면에 잔류 할로젠 원자가 많이 남아있는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 하기 단계에서 실리콘 표면의 오픈 사이트의 농도를 유지하되, 효과적으로 실리콘 표면의 할로젠 원자를 제거하기 위해서는 상기의 혼합 체적비를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0066] 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법에 있어서, 상기 단계 ii(S2)는 상기 혼합가스를 진공 상태의 챔버에 주입하고 열처리한다.
- [0067] 상기 단계 ii의 혼합가스 주입 전 진공 챔버의 압력은  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지 0.1 Torr일 수 있고, 바람직하게는  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $8 \times 10^{-2}$  Torr일 수 있으며, 더욱 바람직하게는  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $5 \times 10^{-2}$  Torr일 수 있다. 상기 단계 ii에서 혼합가스 주입 전 진공 챔버의 압력이  $1 \times 10^{-2}$  Torr 미만이라면, 고 진공의 펌프가 필요하게 되고, 공정비용 및 시간의 상승을 초래하게 될 수 있다. 상기 단계 ii에서 혼합가스 주입 전 진공 챔버의 압력이 0.1 Torr 초과라면, 하기 단계에서 실리콘 기판 표면에 혼합가스를 주입하여 반응시킨다 하더라도 실리콘 기판 표면의 할로젠 원자가 다량 남아있는 문제가 발생할 수 있다.
- [0068] 상기 단계 ii는 챔버 내부에 불화물 처리된 실리콘 기판이 구비되어 있을 수 있다.
- [0069] 상기 불화물 처리된 실리콘 기판은 불산(HF) 처리된 실리콘 기판일 수 있고, 실리콘 표면 일부에 불소 작용기를 포함할 수 있다. 반도체 성능을 향상시키기 위해서는 상기 불소 잔류물을 최대한 제거하는 것이 요구된다. 본 발명의 일 측면에서는 상기 불소 잔류물을 최대한 제거하기 위해 수소 및 불활성 가스가 혼합된 혼합가스를 표면 일부에 불소 작용기를 포함하는 실리콘 기판에 반응시켜 실리콘 기판 표면의 불소를 제거하고, 불화수소 가스를 생성시킨다.
- [0070] 상기 단계 ii의 혼합가스 주입은 상기 진공 챔버의 압력이 0.1 Torr 내지 10 Torr가 되도록 수행될 수 있고, 바람직하게는 상기 진공 챔버의 압력이 0.2 Torr 내지 8 Torr가 되도록 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.2 Torr 내지 5 Torr가 되도록 수행될 수 있다. 상기 단계 ii에서 진공 챔버의 압력이 0.1 Torr 미만이면 되도록 혼합가스가 주입된다면, 처리되지 못하는 실리콘 표면 내 불소들이 많이 남아있는 문제가 발생할 수 있고, 상기 단계 ii에서 진공 챔버의 압력이 10 Torr 초과가 되도록 혼합가스가 주입된다면, 실리콘 표면의 오픈 사이트 농도가 저하되어 실리콘 표면의 불소제거 효율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 실리콘 표면 내 불소들을 효과적으로 처리하면서 실리콘 표면의 오픈 사이트 농도를 적절히 유지할 수 있는 상기의 진공 챔버의 압력 범위로 혼합가스를 주입하는 것이 바람직하다.
- [0071] 상기 단계 ii의 열처리 온도는 200 °C 내지 300 °C일 수 있고, 바람직하게는 220 °C 내지 280 °C일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 230 °C 내지 280 °C일 수 있다. 상기 단계 ii의 열처리 온도가 200 °C 미만이라면, 챔버 내 유입된 수소 가스와 실리콘 표면의 할로젠 원자가 충분히 반응하지 못할 우려가 있고, 상기 단계 ii의 열처리 온도가 300 °C 초과라면, 실리콘 표면의 할로젠 원자와 수소 가스를 반응시키는 데 있어 과도한 에너지의 낭비가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 단계 ii의 열처리는 챔버 내 유입된 수소 가스와 실리콘 표면의 할로젠 원자가 충분히 반응하도록 하고 에너지 낭비를 최소화하는 상기의 열처리 온도 범위로 수행되는 것이 바람직하다.

- [0072] 상기 단계 ii의 열처리 시간은 1 분 내지 5 분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 2 분 내지 5분 동안 수행될 수 있다. 상기 단계 ii의 열처리 시간이 1 분 미만이라면, 챔버 내 유입된 수소 gas와 실리콘 표면의 할로젠 원자가 충분히 반응하지 못할 우려가 있고, 상기 단계 2의 열처리 시간이 5 분 초과라면, 실리콘 표면의 할로젠 원자와 수소 gas를 반응시키는 데 있어 과도한 에너지의 낭비가 발생할 수 있고, 실리콘 표면의 할로젠 원자와 수소 gas가 반응하여 형성되는 할로젠화물 gas에 의해 다시 실리콘 기판 표면에 할로젠 잔류물이 형성될 수 있는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 단계 ii의 열처리는 챔버 내 유입된 수소 gas와 실리콘 표면의 할로젠 원자가 충분히 반응하도록 하고 할로젠 잔류물의 재성성을 방지하며 에너지 낭비를 최소화하는 상기의 열처리 시간 범위로 수행되는 것이 바람직하다.
- [0074] 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법에 있어서, 상기 단계 iii(S3)는 상기 열처리 이후 발생하는 할로젠화물 gas를 배기한다.
- [0075] 상기 단계 iii의 배기는  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-1}$  Torr의 압력으로 수행될 수 있고, 바람직하게는  $5 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-1}$  Torr의 압력으로 수행될 수 있다. 상기 단계 iii의 배기 시  $1 \times 10^{-2}$  Torr 미만의 압력으로 수행된다면, 할로젠화물 gas 배기에 있어 과도한 에너지 낭비가 발생하여 공정비용이 상승하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 단계 iii의 배기 시  $1 \times 10^{-1}$  Torr 초과 압력으로 수행된다면, 할로젠화물 gas 잔량이 남아있을 수 있어 실리콘 기판의 에칭 및 잔류 할로젠이 재성성되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0077] 상기의 방법(단계 1 및 단계 2, 단계 i 내지 iii)을 통해 처리된 실리콘 기판의 표면은 처리 전 불화물 처리된 실리콘 기판 대비 70 % 내지 90 %의 불소 제거율을 나타낼 수 있다.
- [0079] 본 발명의 또 다른 일 측면은,
- [0080] 수소 gas 및 불활성 gas가 혼합되는 혼합부(11);
- [0081] 상기 혼합부로부터 연통되는 챔버(21);
- [0082] 외부로부터 상기 챔버 내부에 실리콘 기판을 전달하는 이송유닛(미도시);
- [0083] 상기 챔버를 개방 및 밀봉하는 개폐부(22);
- [0084] 상기 챔버를 가열하는 히터(31);
- [0085] 상기 챔버와 연통되는 저진공 펌프(23); 및
- [0086] 상기 챔버와 연통되고 할로젠화물 gas를 배출하는 배기 펌프(24);를 포함하는, 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거장치(100)를 제공한다.
- [0088] 이하, 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거장치(100)를 도 5를 참조하여 설명한다.
- [0090] 상기 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거장치(100)는 상기 혼합부와 연통되고 수소 gas를 공급하는 수소 gas 저장부(13); 및 상기 혼합부와 연통되고 불활성 gas를 공급하는 불활성 gas 저장부(14);를 더 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 혼합부(11)는 상기 수소 gas 저장부(13) 및 불활성 gas 저장부(14)로부터 혼합 체적비(수소 : 불활성 gas)가 1 : 1000 내지 1 : 10000이 되도록 공급받을 수 있고, 바람직하게는 1 : 2000 내지 1 : 8000, 더욱 바람직하게는 1 : 4000 내지 1 : 8000이 되도록 공급받을 수 있다. 상기 혼합 체적비가 1 : 1000 미만이라면, 상대적으로 수소 gas의 분압이 높아 하기 챔버에서 실리콘 표면 할로젠 성분 제거 시, 실리콘 표면의 오픈 사이트(open site)의 농도가 줄어들고 이에 따라 실리콘 표면의 할로젠 성분 제거 효율이 저하될 우려가 있다. 상기 혼합 체적비가 1 : 10000 초과라면, 상대적으로 수소 gas의 분압이 현저하게 낮아 하기 챔버에서 실리콘 표면에 잔류 할로젠이 많이 남아있는 문제가 발생할 수 있다.
- [0092] 상기 혼합부(11)는 상기 혼합부와 연통된 펌프(12)를 더 포함할 수 있고, 이로 인해 상기 혼합부의 압력을 조절할 수 있다.
- [0094] 상기 챔버(21)는 상기 이송유닛(미도시)로부터 개폐부(22)를 개방하여 실리콘 기판을 수용할 수 있다.
- [0095] 상기 챔버(21)는 실리콘 기판 수용 후 개폐부(22)를 닫아 밀봉하고, 챔버와 혼합부(11) 간의 흐름을 밸브를 통해 차단한 다음, 상기 저진공 펌프(23)를 통해 진공도를 조절할 수 있다. 상기 진공도는  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times$

$10^{-1}$  Torr일 수 있고, 바람직하게는  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $8 \times 10^{-2}$  Torr일 수 있으며, 더욱 바람직하게는  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $5 \times 10^{-2}$  Torr일 수 있다. 상기 진공도가  $1 \times 10^{-2}$  Torr 미만이라면, 고 진공의 펌프가 필요하게 되고, 공정비용 및 시간의 상승을 초래하게 될 수 있다. 상기 진공도가  $1 \times 10^{-1}$  Torr 초과라면, 챔버 내 실리콘 기판 표면에 혼합가스를 주입하여 반응시킨다 하더라도 실리콘 기판 표면의 할로젠 성분이 다량 남아있는 문제가 발생할 수 있다.

[0097] 상기 히터(31)는 도 5에 나타난 바와 같이 상기 챔버(21) 하부에서 열을 전달할 수 있고, 챔버 내부에 위치할 수도 있으며, 상기 히터의 위치는 챔버로 열을 전달할 수 있다면 도 5와 같이 제한하는 것은 아니다.

[0098] 상기 히터(31)는 상기 챔버(21) 내부에 혼합가스 주입 시, 챔버 내부 온도가 200 °C 내지 300 °C가 되도록 가동될 수 있고, 바람직하게는 220 °C 내지 280 °C, 더욱 바람직하게는 230 °C 내지 280 °C가 되도록 가동될 수 있다. 상기 챔버 내부에 혼합가스 주입 시 챔버 온도가 200 °C 미만이 된다면, 챔버 내 유입된 수소 gas와 실리콘 표면의 할로젠 성분이 충분히 반응하지 못할 우려가 있고, 상기 챔버 내부에 혼합가스 주입 시 챔버 온도가 300 °C 초과가 된다면, 실리콘 표면의 할로젠과 수소 가스를 반응시키는 데 있어 과도한 에너지의 낭비가 발생할 수 있다.

[0100] 상기 배기 펌프(24)는 상기 챔버(21)에서 혼합 gas와 실리콘 표면의 할로젠 원자가 반응한 후 발생하는 불화수소 가스를 배기할 수 있다. 상기 배기 펌프(24)의 불화수소 배기 시 압력은  $1 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-1}$  Torr일 수 있고, 바람직하게는  $5 \times 10^{-2}$  Torr 내지  $1 \times 10^{-1}$  Torr일 수 있다. 상기 배기 시 압력이  $1 \times 10^{-2}$  Torr 미만이라면, 생성된 할로젠화물 가스 배기에 있어 과도한 에너지 낭비가 발생하여 공정비용이 상승하는 문제가 발생할 수 있고, 상기 배기 시 압력이  $1 \times 10^{-1}$  Torr 초과인 압력이라면, 챔버 내 할로젠화물 가스 잔량이 남아있을 수 있어 실리콘 기판의 에칭 및 잔류 할로젠이 재생성되는 문제가 발생할 수 있다.

[0102] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0104] <실시예 1> 단계 i 혼합 체적비 1 : 5000 // 단계 ii 주입 전 진공 챔버 압력  $1 \times 10^{-2}$  Torr // 단계 ii 열처리 온도 300 °C

[0105] 단계 i : 수소 가스 및 아르곤 가스가 1 : 5000의 체적비(수소 : 아르곤)로 혼합된 혼합가스를 준비하였다.

[0106] 단계 ii : 챔버에 불산(HF) 처리된 실리콘 기판을 장입한 후 밀봉하고, 상기 챔버의 진공도를  $1 \times 10^{-2}$  Torr 압력으로 조절한 다음, 상기 혼합가스를 챔버에 주입하여 주입 후 압력이 1 Torr가 되도록 하였으며, 이후 300 °C의 온도로 2 분 동안 열처리하였다.

[0107] 단계 iii : 상기 열처리 이후 발생된 불화수소 가스를  $1 \times 10^{-2}$  Torr의 압력으로 배기하였다.

[0109] <실시예 2> 단계 i의 혼합 체적비 1 : 1000

[0110] 상기 실시예 1에서, 단계 i의 혼합 체적비를 1 : 1000으로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0112] <실시예 3> 단계 i의 혼합 체적비 1 : 10000

[0113] 상기 실시예 1에서, 단계 i의 혼합 체적비를 1 : 10000으로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0115] <실시예 4> 단계 ii의 주입 전 진공 챔버 압력  $1 \times 10^{-1}$  Torr

[0116] 상기 실시예 1에서, 단계 ii의 주입 전 진공 챔버 압력을  $1 \times 10^{-1}$  Torr로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0118] <실시예 5> 단계 ii의 주입 전 진공 챔버 압력  $5 \times 10^{-2}$  Torr

[0119] 상기 실시예 1에서, 단계 ii의 주입 전 진공 챔버 압력을  $5 \times 10^{-2}$  Torr로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1

과 동일하게 수행하였다.

- [0121] <실시예 6> 단계 ii의 열처리 온도 250 ℃
- [0122] 상기 실시예 1에서, 단계 ii의 열처리 온도를 250 ℃로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0124] <실시예 7> 단계 ii의 열처리 온도 200 ℃
- [0125] 상기 실시예 1에서, 단계 ii의 열처리 온도를 200 ℃로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0127] <비교예 1> 단계 i의 혼합 체적비 1 : 500
- [0128] 상기 실시예 1에서, 단계 i의 혼합 체적비를 1 : 500로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0130] <비교예 2> 단계 i의 혼합 체적비 1 : 15000
- [0131] 상기 실시예 1에서, 단계 i의 혼합 체적비를 1 : 15000로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0133] <비교예 3> 단계 ii의 열처리 온도 150 ℃
- [0134] 상기 실시예 1에서, 단계 ii의 열처리 온도를 150 ℃로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0136] <비교예 4> 단계 ii의 열처리 온도 400 ℃
- [0137] 상기 실시예 1에서, 단계 ii의 열처리 온도를 150 ℃로 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하였다.
- [0139] 상기 실시예 및 비교예들을 표 1에 나타내었다. 표 1에는 실시예 1을 기준으로 변경된 조건을 표시하였다.

표 1

[0141]

| 구분    | 단계 i    | 단계 ii                           |
|-------|---------|---------------------------------|
| 실시예 1 | 1:5000  | $1 \times 10^{-3}$ Torr / 300 ℃ |
| 실시예 2 | 1:1000  | -                               |
| 실시예 3 | 1:10000 | -                               |
| 실시예 4 | -       | 0.1 Torr                        |
| 실시예 5 | -       | $1 \times 10^{-2}$ Torr         |
| 실시예 6 | -       | 250 ℃                           |
| 실시예 7 | -       | 200 ℃                           |
| 비교예 1 | 1:500   | -                               |
| 비교예 2 | 1:15000 | -                               |
| 비교예 3 | -       | 150 ℃                           |
| 비교예 4 | -       | 400 ℃                           |

- [0143] <실험예 0>
- [0144] 불화물 처리된 실리콘(001) 기판 표면에서의 수소 가스 반응에 대해 밀도범함수 이론을 이용하여 계산하였다. 계산에 사용한 표면은 도 3과 같이 실리콘 표면 위에 불소 원자 하나가 결합된 구조와, 도 4와 같이 수소 원자 1개, 불소 원자 1개가 결합해 있는 구조 2 가지에 대해 비교하였다.
- [0145] 도 3의 표면에서 실리콘 위에 불소 원자 하나가 결합된 구조에서, 비어있는 자리를 오픈 사이트(open site)라고 한다. 불화물 처리된 실리콘(001) 기판 표면과 수소 분자가 반응하면 표면에 부착되어 있던 불소 원자와 수소 분자가 반응하여 불화수소(HF) 가스가 발생하고, 이 반응으로 인해 표면의 잔류 불소가 제거된다.
- [0146] 계산 결과를 보면 표면에 오픈 사이트가 있는 표면이 오픈 사이트가 없는 표면보다 반응에 필요한 에너지 장벽이 더 작은 것을 알 수 있으며, 반도체 표면의 잔류 불소를 제거하는데 오픈 사이트의 농도가 높을수록 유리하

다는 것을 알 수 있다.

[0148] 지금까지 본 발명의 일 측면에 따른 실리콘 기판 표면의 잔류 할로젠 제거방법 및 이의 장치에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.

[0149] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

[0150] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등과 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

### 부호의 설명

[0152] 100 : 잔류 할로젠 제거장치

11 : 혼합부

12 : 펌프

13 : 수소 저장부

14 : 불활성 가스 저장부

21 : 챔버

22 : 개폐부

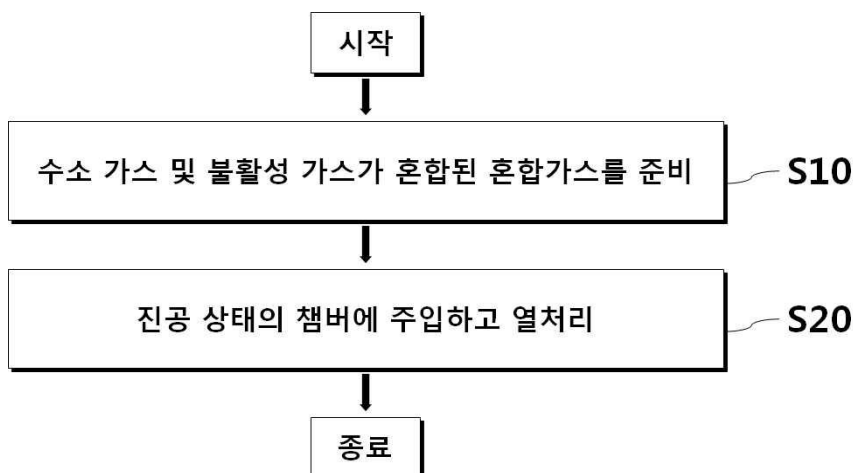
23 : 저진공 펌프

24 : 배기 펌프

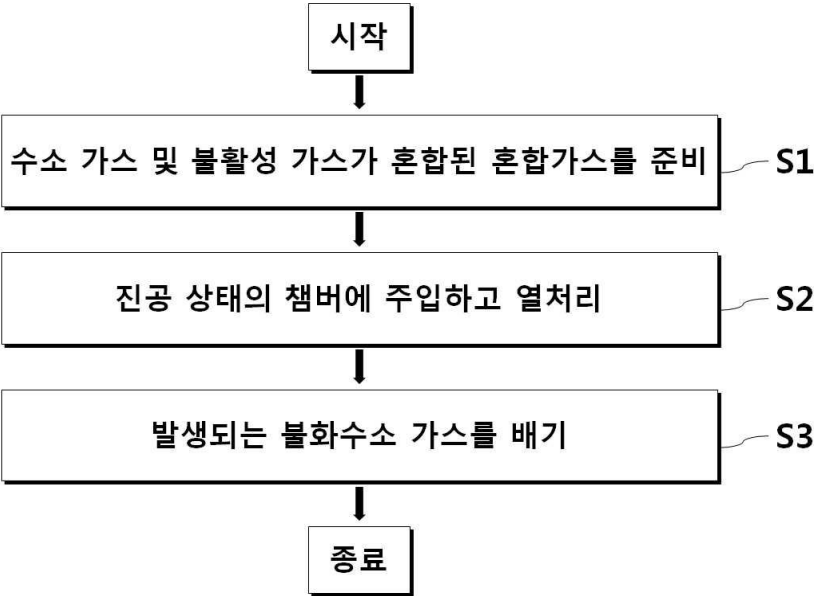
31 : 히터

### 도면

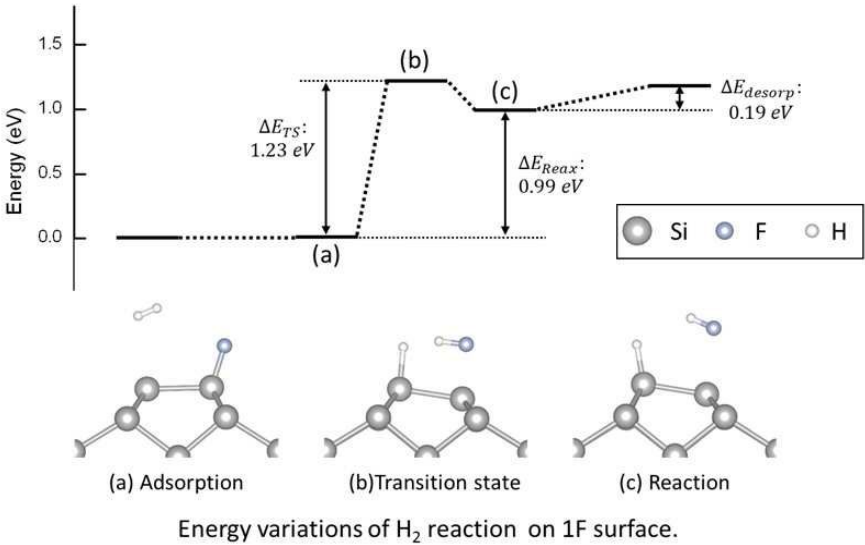
#### 도면1



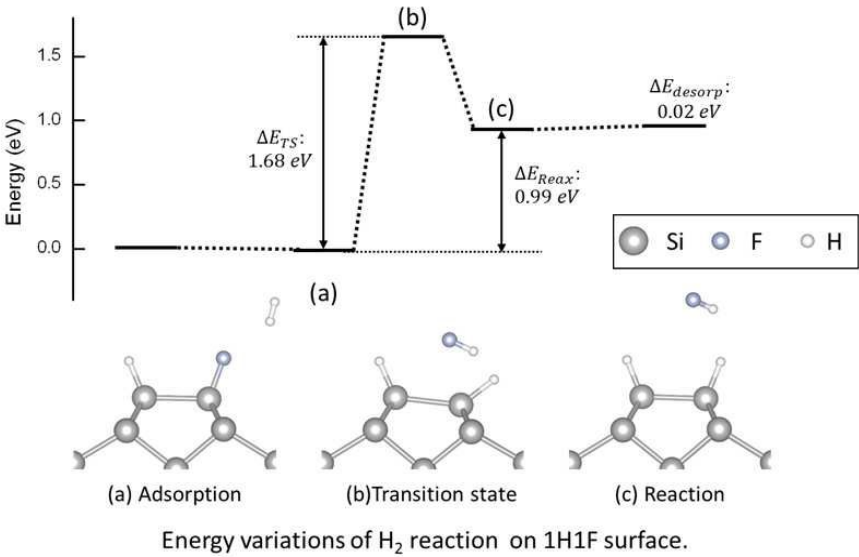
도면2



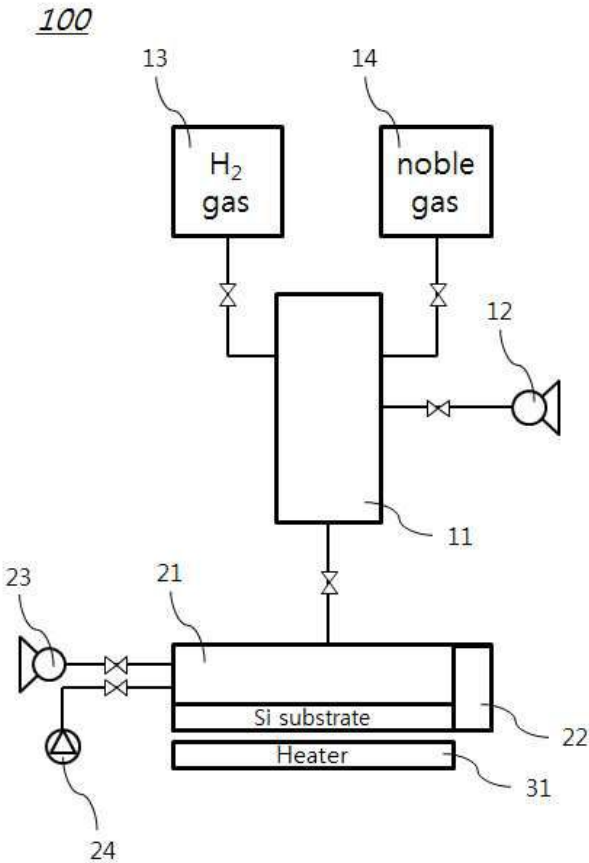
도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

상기 단계 1의 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 체적비는

【변경후】

상기 단계 i의 수소 가스 및 불활성 가스의 혼합 체적비는