



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0053282  
(43) 공개일자 2010년05월20일

(51) Int. Cl.

H01L 21/302 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0112326

(22) 출원일자 2008년11월12일

심사청구일자 2008년11월12일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

임상우

서울특별시 강남구 압구정2동 481 구현대아파트  
92동 1004호

이영환

서울특별시 마포구 연남동 229-68 102호

전체 청구항 수 : 총 7 항

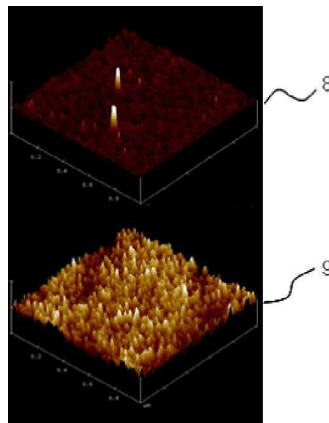
(54) 반도체 소자제작을 위한 요오드-알코올을 이용한 게르마늄 웨이퍼 세정 및 산화 방법

(57) 요약

본 발명은 i) 게르마늄 웨이퍼 표면에 수소 중단표면을 형성하는 단계; ii) 상기 단계 i)의 수소 중단표면이 형성된 게르마늄 웨이퍼 표면을 요오드를 용해시킨 알코올을 이용하여 세정함과 동시에 적정두께의 양질의 산화막을 형성하는 단계를 포함하는 게르마늄 웨이퍼 표면 세정 및 산화방법을 제공한다.

이를 통하여 뛰어난 세정효과를 얻음과 동시에 원자단위로 균질한 표면을 가진 적절한 두께의 산화막을 형성하는 세정 및 산화법을 제공하여 게르마늄 웨이퍼 상에 고유전체를 원자층 증착에 유리한 적정두께의 게르마늄 산화막을 제공한다.

대표도 - 도2



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- i) 게르마늄 웨이퍼 표면의 자연산화막 또는 산화막을 제거하여 수소 종단표면을 형성하는 단계;
- ii) 상기 단계 i)의 수소 종단표면이 형성된 게르마늄 웨이퍼 표면을 요오드를 용해시킨 알코올을 이용하여 세정과 동시에 적정두께의 양질의 산화막을 형성하는 단계를 포함하는 게르마늄 웨이퍼 표면 세정 및 산화방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 단계 i)의 게르마늄 수소 종단표면을 형성하는 데 있어, 섭씨 0 내지 30도의 온도에서, 0.1 내지 10 중량%의 불산 및 불산계 수용액에, 5 내지 20분간 침지하는 단계를 포함하는 상온 이하의 저온에서 10중량% 이하의 낮은 농도의 불산 및 불산계 수용액에 20분 이하의 적은 시간동안 침지하는 것을 특징으로 하는 세정 및 산화의 전처리로서의 자연산화막 제거방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 게르마늄 웨이퍼 표면 세정 및 산화방법을 통한 적정두께의 양질의 산화막에 의하여 게르마늄 기반의 반도체 소자 제작에 유리한 표면을 얻는 방법.

### 청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 단계 iv)의 수소 종단표면이 형성된 게르마늄 웨이퍼 표면을 요오드를 용해시킨 알코올을 이용하여 세정과 동시에 적정두께의 양질의 산화막을 형성하는 단계를 포함하는 게르마늄 웨이퍼의 표면 세정 및 산화방법.

### 청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 요오드를 용해시킨 알코올을 포함하여, 요오드를 주요 구성성분으로 하는 물질을 알코올계 유기용매에 용해시키거나 반응시킨 혼합물을 포함한 요오드를 함유한 알코올을 이용하는 것을 특징으로 하는 게르마늄 웨이퍼 표면의 세정 및 산화방법.

### 청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 요오드를 용해시킨 알코올은 용액 중 요오드의 농도는 요오드 원자의 농도를 1.0 밀리 몰 이상으로 하는 것을 특징으로 하는 게르마늄 웨이퍼 표면 세정 및 산화방법.

### 청구항 7

제 4항에 있어서,

상기 요오드를 용해시킨 알코올의 알코올계 유기용매와 요오드 원자와의 반응을 위하여 요오드를 주요 구성성분으로 하는 화합물을 알코올계 유기용매에 용해한 후, 2 내지 10분 이상의 반응시간 후 세정 및 산화용액으로 사용하는 것을 특징으로 하는 게르마늄 웨이퍼 표면 세정 및 산화방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

- [0001] 본 발명은 게르마늄 산화막, 특징적으로 게르마늄 산화막의 형성과 게르마늄 웨이퍼 표면 세정에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 게르마늄 웨이퍼 상에 수소 중단 표면을 형성시킨 뒤 요오드를 용해시킨 알코올에 침지하여 게르마늄 웨이퍼 상에 적정한 두께의 게르마늄 산화막을 형성하면서 게르마늄 웨이퍼 상의 파티클과 유기오염물을 제거하는 세정방법에 관한 것이다.
- [0002] 반도체 산업이 지속적으로 발전해 가기 위해서는 현재 실리콘 소자의 한계를 해결하고, 시스템 반도체 분야의 취약성을 극복해야 한다. 상기 문제를 해결하는 방법으로서 제시되고 있는 것이 저소비전력의 고성능 차세대 게르마늄 기반 반도체의 개발이다. 최근 게르마늄 기반 반도체 제작을 위한 게르마늄에 관한 여러 선행 기초연구가 진행되고 있다.
- [0003] 게르마늄은 실리콘에 비하여 높은 정공 이동속도를 나타내므로 차세대 고성능 소자의 재료로 주목받고 있다. 게르마늄을 소자 재료로 응용하기 위해서는 표면을 효과적으로 조절하고 분석하는 기술이 필요하며, 특히 고성능 소자에 응용하기 위해서는 표면을 원자층 단위로 조절하고 분석하여야 한다.

#### 배경기술

- [0004] 게르마늄을 고성능 소자로 응용하기 위해서는 안정적인 양질의 게이트 산화막 또는 계면 산화막을 제작하는 것이 필요하다. 현재까지 보고된 바에 의하면, 게르마늄 산화막을 형성시키는 방법으로는 과산화수소 용액이나 질산 용액에 의한 액상법과 대기, 원자상태로 여기된 산소, 순수산소, 오존 가스에 의한 기상법이 있다. 그러나 이들 방법 중 과산화수소 용액에 의한 산화막과 질산 용액에 의하여 형성된 산화막은 화학적인 구조상 불포화 산화막의 형태를 이루고 있으므로 추가적인 자연산화막의 형성에 취약하다는 단점이 있다. 특히, 질산 용액은 산화과정에서 표면 산화막의 결정핵 생성을 유발하므로, 게르마늄 웨이퍼의 표면에 미세한 굴곡을 형성하여 표면을 원자층 단위로 거칠게 만들 수 있다. 대기에 의한 산화는 추가적인 오염에 취약하다는 단점이 있다. 원자상태로 여기된 산소, 순수산소, 오존 가스에 의한 방법은 기상법의 특성상 웨이퍼와 분위기의 온도, 기체의 압력과 유입량 등 공정을 제어하는 요인이 많으므로 이의 조절이 어렵다는 단점이 있다.
- [0005] 한편, 현재까지 알려진 반도체 웨이퍼의 세정방법으로는 기체 상의 세정가스, 혹은 세정혼합가스로 세정하는 방법, 액체 상의 세정수, 혹은 세정용액을 이용하여 세정하는 방법, 세정수, 혹은 세정액에 기체를 용해시킨 세정용액을 사용하는 세정법 등이 있는바, 이러한 일례로서, 대한민국특허공개 특1998-072271호에는 불화수소증기, 질소가스 및 수증기의 혼합물로 이루어진 기체 상의 세정혼합가스로 세정하는 방법이 개시되어 있고, 대한민국 특허공개제 10-2006-0096062에는 불포화 디카르본산 및 에틸렌 요소를 포함하는 반도체용 세정액 조성물에 의한 세정방법이 개시되어 있다.
- [0006] 그러나 전술한 방법에 의한 세정방법은 진공상태의 조절, 가스분압의 조절 및/또는 온도의 조절 등 공정조건을 조절하는 것이 필요하므로 공정이 복잡하거나, 중화반응에 의한 반응열로 인하여 웨이퍼가 손상될 수 있다는 문제점이 있다. 또한 전술한 방법에 의한 세정방법은 실리콘 웨이퍼에 한정되는 것으로서, 현재까지 게르마늄 웨이퍼의 세정방법으로 제시된 것은 전혀 없다.

#### 발명의 내용

##### 해결 하고자하는 과제

- [0007] 게르마늄 표면을 세정하거나, 산화막을 포함한 중단표면을 형성하는데 있어서, 게르마늄 웨이퍼는 실리콘 웨이퍼와 달리 화학적으로 쉽게 반응하므로 원자층 단위의 평탄한 표면 상태를 유지하는 것이 어렵다. 고성능의 소자를 제작하는 데 있어 표면의 평탄도는 매우 중요한 요소이므로, 게르마늄 표면을 처리하는 데 있어 급격한 반

응을 지양하고 적절한 반응속도를 유지하는 것이 필수적이다.

- [0008] 특히, 세정과 산화막의 형성 등의 여러 차례의 공정을 거칠수록 표면의 오염에 대한 노출이 야기되므로, 가급적 공정 횟수를 줄이면서 복잡한 공정 없이 양호한 표면상태를 유지하는 방법이 요구된다.
- [0009] 또한, 고유전체의 원자층 증착을 통한 게르마늄 기반의 게이트 스택 형성시, 게르마늄과 고유전체와의 계면은 소자의 성능을 좌우하는 중요한 요인이 된다. 지나치게 두꺼운 게르마늄 산화막이 계면에 존재하게 되면 유전율은 향상되나 전체적인 고집적화를 곤란하게 하며, 게르마늄 산화막이 없이 순수한 게르마늄과 고유전체가 맞닿아있으면 고집적화에는 유리하나 유전율이 저하되고 전류손실이 발생하게 된다.
- [0010] 본 발명은 전술한 문제점을 극복하고 요구사항을 충족하기 위하여 도출된 것으로서, 게르마늄 웨이퍼상에 수소 종단표면을 형성한 후, 충분한 양의 요오드를 용해시킨 알코올에 침지하여 뛰어난 세정효과를 얻음과 동시에 원자단위로 평탄한 표면을 가진 적절한 두께의 산화막을 형성하는 세정 및 산화법을 제공하는 것에 기술적 과제가 있다.

**과제 해결수단**

- [0011] 적절한 용액을 사용하여 게르마늄 웨이퍼의 파티클 및 유기물을 세정하면서 표면이 양호한 적절한 두께의 산화막을 형성한다면 게르마늄 기반의 고성능 소자를 제작하는데 있어서 유용한 세정공정을 제공할 것이다. 또한, 원자층 증착에 앞서 적절한 용액을 사용하여 게르마늄 웨이퍼 상에 적절한 두께의 산화막을 형성한다면 게르마늄 기반 소자의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0012] 이에, 본 발명에 따른 발명자들은 전술한 문제점을 극복하고 요구사항을 충족하기 위하여 게르마늄 표면에 대한 기초 연구를 거듭하던 중 충분한 양의 요오드를 용해시킨 알코올을 이용하여 게르마늄 웨이퍼 표면을 세정하여 뛰어난 세정효과를 얻음과 동시에 양호한 표면 상태를 가진 적절한 두께의 산화막을 형성하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

**효 과**

- [0013] 본 발명은 게르마늄 웨이퍼 상에 파티클 및 유기오염물을 효과적으로 제거하면서 게르마늄 기반 게이트 스택 형성 및 고성능 소자를 제작하기에 알맞은 원자층 단위로 매끄러운 표면을 가진 게르마늄 산화막을 적정 두께만큼 형성할 수 있는 효과가 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0014] 본 발명은 i) 게르마늄 웨이퍼 표면에 수소 종단표면을 형성하는 단계; ii) 상기 단계 i)의 수소 종단표면이 형성된 게르마늄 웨이퍼 표면을 요오드를 용해시킨 알코올을 이용하여 세정과 동시에 적정두께의 양질의 산화막을 형성하는 단계를 포함하는 게르마늄 웨이퍼 표면 세정 및 산화방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명에 따른 게르마늄 웨이퍼 세정 및 산화에 쓰이는 용액은 요오드를 함유한 알코올 이외에도 요오드를 주요 구성성분으로 하는 화합물과 메탄올, 에탄올을 대표로 하는 알코올과의 혼합용액, 혹은 그 반응에 의한 용액이라면 어떠한 것이라도 본 발명의 세정 및 산화 용액을 의미한다.
- [0016] 여기서, 상기 요오드를 용해시킨 알코올, 요오드를 주요 구성성분으로 하는 화합물과 메탄올, 에탄올을 대표로 하는 1가 알코올과의 혼합용액, 혹은 그 반응에 의한 용액을 통틀어 요오드-알코올이라 지칭하기로 한다.
- [0017] 본 발명에 따른 게르마늄 산화막은 요오드-알코올에 의하여 생성되는 것으로서, 그 두께는 요오드-알코올의 총량에 의하여 조절될 수 있다.
- [0018] 이하, 본 발명에 대하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 하기의 설명은 오로지 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로 하기 설명에 의해 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

- [0019] 도 1은 본 발명에 따른 원자층 단위로 평탄한 적정 두께의 게르마늄 산화막을 형성시키면서 게르마늄 웨이퍼 위에 파티클, 유기오염물을 세정하는 방법을 나타내는 공정도로서 이를 통하여 본 발명의 예를 구체적으로 설명한다.
- [0020] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 파티클, 유기오염물이 세정된 적정 두께의 양질의 게르마늄 산화막을 형성방법, 특징적으로 요오드-알코올을 이용한 세정 및 산화방법을 설명하면 다음과 같다.
- [0021] 먼저 i) 게르마늄 웨이퍼 표면에 수소 종단표면(5)을 형성하는 단계;
- [0022] ii) 상기 단계 i)의 수소 종단표면(5)이 형성된 게르마늄 웨이퍼 표면을 요오드-알코올을 이용하여 세정함과 동시에 적정두께의 양질의 산화막(6)을 형성하는 단계로 구성된다.
- [0023] 단계 i)의 게르마늄 웨이퍼 표면에 수소 종단표면(6)을 형성하는 단계는 게르마늄 웨이퍼 상에 존재하는 자연 산화막 또는 산화막(4)을 에칭함과 동시에 게르마늄 웨이퍼 상에 화학적 개질이 용이한 수소 종단표면(6)을 얻기 위한 것으로서, 사용되는 용액으로는 불산을 함유하는 용액은 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 섭씨 0 내지 30도의 온도에서, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%의 불산 및 불산계 수용액에, 바람직하게는 5 내지 20분간 침지하는 단계로 이루어질 수 있다. 이때, 저온에서 낮은 농도의 불산 및 불산계 수용액에 적은 시간 동안 침지하는 것이 원자층 단위로 매끄러운 표면을 얻기에 유리하다.
- [0024] 단계 ii)의 수소 종단표면(6)이 형성된 게르마늄 웨이퍼 표면을 요오드-알코올을 이용하여 세정함과 동시에 적정두께의 양질의 산화막(7)을 형성하는 단계는 알코올의 세정력을 이용하여 게르마늄 웨이퍼 상의 잔존 파티클과 유기오염물을 완벽하게 제거함과 동시에 적절한 반응속도에서 원자층 단위로 매끄러운 표면상태를 가진 적정 두께의 양질의 산화막을 얻기 위한 것으로서, 충분한 양의 요오드를 함유한 알코올은 어떠한 것을 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 밀리 몰의 요오드를 함유한 알코올계 유기용매, 바람직하게는 무수 메탄올을 사용하여, 바람직하게는 섭씨 0 내지 30도의 온도에서, 바람직하게는 5 내지 20분간 침지하는 단계로 이루어질 수 있다.
- [0025] 상기 요오드를 함유한 알코올은 요오드와 알코올의 사전 반응을 유도하여 반응물을 통하여 게르마늄 기관의 세정력과 산화력을 제공하는 것이므로, 세정 및 산화용액으로 사용하기에 앞서 충분한 시간, 바람직하게는 2 내지 10분간 반응시간을 가지는 것이 좋다. 여기서 요오드를 함유한 알코올은 요오드를 용해시킨 알코올류 유기용매에 한정되는 것이 아니라, 요오드를 주요 구성성분으로 하는 물질을 메탄올, 에탄올을 포함하는 1가 알코올계 유기용매에 용해시키거나 반응시킨 혼합물을 의미하며, 전술한 바와 같이 바람직하게는 요오드를 무수 메탄올에 용해시켜 반응시킨 것이 좋다. 여기에서, 용액 중 요오드의 농도는 알코올류 유기용매의 분자 수만큼 포함되어 존재하는 모든 알코올류 유기용매 분자와 반응하도록 하는 것이 비포화 게르마늄 산화막의 형성을 억제할 수 있으며, 미반응 잔존 알코올류 유기용매는 형성된 게르마늄 산화막을 용해하므로 원자층 단위의 매끄러운 표면을 얻기에 곤란하다. 따라서 바람직하게는 요오드 원자의 농도를 1.0 밀리몰 이상으로 한다. 이때, 요오드를 함유한 알코올을 이용한 세정과 산화는 게르마늄 웨이퍼에 한정되며, 실리콘 웨이퍼에는 사용하기에는 곤란하다. 이는 실리콘 웨이퍼 표면에 요오드를 함유한 알코올을 이용할 경우, 탄소와 산소로 이루어진 메톡시 종단표면이 형성되어 추가적인 표면의 개질이 어렵게 되기 때문이다.
- [0026] 게르마늄표면상에 탄소와 산소로 이루어진 메톡시 종단표면 이외에, 본 발명에 따른 원자층 단위로 평탄한 적정 두께의 산화막을 이용하여 고유전물질을 증착할 경우, 원자층단위로 평탄한 계면의 형성으로 게르마늄기반 게이트 스택의 전기적인 효율을 향상시킬 수 있으며, 적정두께의 산화막으로 게르마늄 기반 게이트 스택의 고집적화를 용이하게 할 수 있다.
- [0027] 도 2에 도시된 바와 같이, 전술한 방법으로 얻어진 게르마늄 산화막의 표면(8)은 원자층 단위로 매끄러운 표면을 가지게 되며, 비교를 위하여 나타난 10중량% 과산화수소 수용액에서 산화된 게르마늄 산화막(9)과의 평탄도가 크게 대조된다. 구체적으로 본 발명에 의한 게르마늄 산화막 표면의 제곱평균일차 거칠기(RMS)는 3.7과 7.1으로 크게 차이가 난다. 전술한 바와 같이, 원자층 단위로 평탄한 표면은 게르마늄 기반 게이트 스택 형성시, 고유전물질의 증착을 용이하게 하며 고유전물질과 게르마늄과의 계면상태를 고르게 형성시켜 높은 전기적 효율을 얻을 수 있다.
- [0028] 도 3에 도시된 바와 같이, 비교를 위하여 나타난 10중량% 과산화수소 수용액에서 형성된 게르마늄 산화막의 적

외선 흡광 스펙트라(10)의 강도는 본 발명을 통하여 얻어진 게르마늄 산화막의 적외선 흡광 스펙트라(11)의 강도와 10배 이상의 차이를 나타낸다. 게르마늄 산화막의 적외선 흡광 스펙트라의 강도는 게르마늄 산화막의 두께를 직접적으로 나타내므로, 본 발명에 의하여 형성된 게르마늄 산화막의 두께는 기존의 산화막 형성방법에 비교하여 매우 얇은 게르마늄 산화막임을 확인할 수 있다. 또한, 게르마늄 산화막의 적외선 흡광스펙트라의 강도가  $5.0 \times 10^{-2}$  이하의 흡광을 나타내고 있으므로, 수 원자층으로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 전술한 바와 같이, 적정두께의 얇은 게르마늄 산화막은 게르마늄 기반 게이트 스택 형성시 고집적도 소자 제작에 유리하므로, 소자의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0029] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 일 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

**도면의 간단한 설명**

[0030] 도 1은 본 발명에 따라 게르마늄 웨이퍼 위에 파티클, 유기오염물을 세정하며 양질의 표면상태를 가진 적절한 두께의 산화막을 형성시키는 공정을 나타내는 공정도이다.

[0031] 도 2는 본 발명에 따라 형성된 게르마늄 산화막과 기존의 과산화수소 용액에서 형성된 게르마늄 산화막의 원자 힘현미경 (AFM) 사진이다.

[0032] 도 3은 본 발명에 따라 형성된 게르마늄 산화막과 기존의 과산화수소 용액에서 형성된 게르마늄 산화막의 FT-IR 흡광스펙트라이다.

[0033] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

[0034] 4 : 게르마늄 웨이퍼상에 존재하는 자연산화막 또는 산화막

[0035] 5 : 게르마늄 웨이퍼의 순수한 게르마늄층

[0036] 6 : 게르마늄 웨이퍼상의 게르마늄-수소 종단표면

[0037] 7 : 본 발명에 따른 양질의 게르마늄 산화막

[0038] 8 : 본 발명에 따른 양질의 게르마늄 산화막 사진

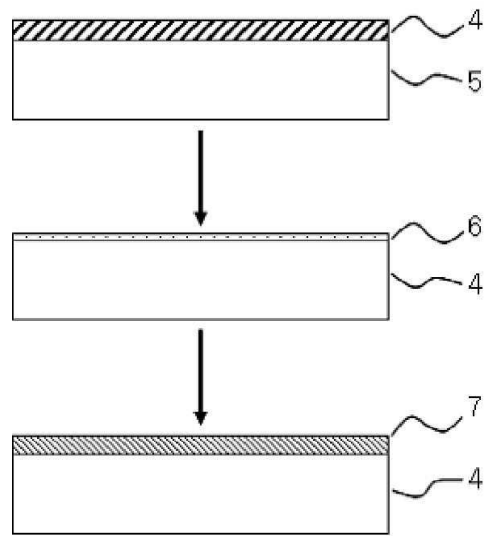
[0039] 9 : 10중량% 과산화수소 용액에서 형성된 게르마늄 산화막 사진

[0040] 10 : 10중량% 과산화수소 용액에서 형성된 게르마늄 산화막의 흡광스펙트라

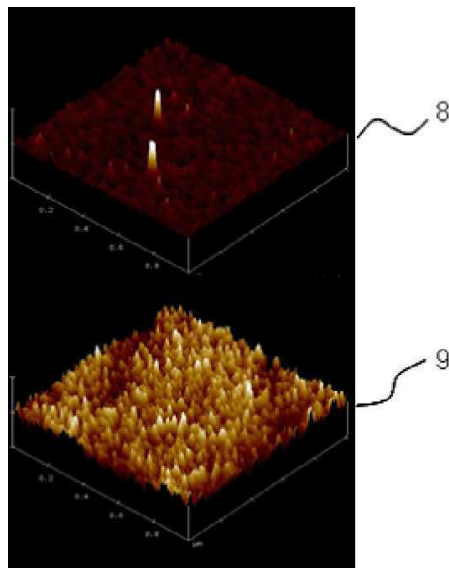
[0041] 11 : 본 발명에 따른 양질의 게르마늄 산화막의 흡광스펙트라

도면

도면1



도면2



도면3

