

사중극자 질량분석기(QMS)를 이용한 Ar/Cl₂ 유도결합 플라즈마 분석

김종규, 김관하, 이철인*, 김창일
 중앙대학교 전자전기공학부, *안산공대 전기과

Inductively Coupled Ar/Cl₂ Plasma Analysis with Quadrupole Mass Spectrometer (QMS)

Jong Gyu Kim, Gwan Ha Kim, Cheol In Lee*, and Chang Il Kim

Chung Ang Univ. Electrical and Electronical Engineering, *Ansan College of Tech. Electrical Engineering

Abstract - Cl₂ 플라즈마에 있어서 Ar 가스의 첨가에 의한 효과를 보기 위해 Ar 첨가 비율, rf 전력, 반응로 압력을 변화시키며 그 에너지와 질량을 분석하였다. Ar 첨가 비율에 따른 각 입자들의 질량 분석을 통해서, Ar의 비율이 80%일 때 물리적, 화학적 반응이 최대가 되는 것을 확인하였다. 또한 Ar 첨가 비율에 따른 각 이온들의 에너지 분석을 통해, Ar 가스의 첨가에 의해 Cl⁻나 Cl₂⁻ 이온들의 이온 선속은 증가하나 그 에너지가 감소하는 것을 확인하였다. 반응로 압력과 rf 전력의 제어할 수 있음을 확인하였고, Ar 첨가 비율을 변화시키면서 전자 밀도 분포 함수의 변화를 관찰하여 이를 통해 Ar 비율에 따른 이온화 비율과 전자 온도, 밀도 등의 관계를 확인하였다.

Ar/Cl₂ 플라즈마에서의 정확한 식각 메커니즘에 대하여 규명하고자 하였다. 플라즈마내의 전자온도 및 이온 에너지 분포, mass count ratio의 변화는 QMS (Quadrupole Mass Spectrometer)를 이용하여 관찰 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 ICP와 QMS의 장비 구조는 그림 1에 나타내었다. 원통형 반응로의 재질은 Al이고, 하부 전극은 Al₂O₃로 어노다이징 되었고, 반응로의 내경은 26 cm이다. ICP 플라즈마를 형성하기 위한 안테나는 3.5 턴을 가지는 구리코일 형태이고, 13.56 MHz 주파수를 가지는 1.2 kW rf 전원이 연결 되었다. 안테나는 24 mm 두께의 석영으로 반응로와 분리되어 있다. 플라즈마가 발생하는 유효 높이는 9 cm 이다. 그리고 기판에 도달하는 이온의 에너지를 조절하기 위하여 하부에 13.56 MHz의 rf 전원이 연결 되었다. 반응로는 mechanical pump와 터보 분자 펌프를 이용하여 base 압력을 10⁻⁵ Torr 이하로 유지하였다. 직경이 250 μm인 orifice와 연결된 sampling tip은 스테인리스 강으로 구성되었으며, ICP에서 QMS까지 연결되었다. 플라즈마 영역에서 분석하려는 입자들을 검출하기 위해, sampling tip은 반응로 측벽을 통해 하부 전극 가장자리까지 삽입되었다.

1. 서 론

1920년대에 들어서 기체의 방전 현상에 대한 연구가 활발해지며 방전에 의해 만들어진 기체의 이온화된 상태를 Irving Langmuir가 플라즈마라고 이름을 붙였고, 그 이후 약 80년 동안 연구되어왔다. 50년대에 선진국을 중심으로 플라즈마를 이용한 핵융합에 관한 연구가 활발해져 지금까지 이어져 오고 있으며, 1997년대 이후로 미세 전자회로 가공을 위해서 플라즈마를 이용하는 건식식각 및 박막 증착 공정들이 산업에 응용되면서 산업현장에서도 중요한 역할을 하기 시작했다. 건식 식각 공정에 있어서, Fluorine-based 플라즈마와 Chlorine-based 플라즈마가 주로 사용되어 왔고, 이 중 Chlorine-based 플라즈마의 경우 금속이나 doping된 poly-silicon의 식각 공정에서 많이 사용되었다. 특히 Ar/Cl₂ 플라즈마는 금속 또는 금속 화합물, Sr, Bi, Ta, Ba, Ti과 같은 물질을 포함하는 강유전체 식각 공정 [1, 2]에 많이 사용되어왔다. 아르곤 입자에 의한 물리적인 식각의 증가 [3, 4] 또는 염소 입자와 아르곤 입자의 상호작용에 의한 염소 분자 해리의 새로운 채널 형성 [5] 등이 몇몇 저자에 의해 제시되었고 각각의 가스에 대한 분석은 많은 부분 진행되어진 상태이나, 실제 공정에서 사용되는 Ar/Cl₂ 플라즈마에 있어서는 그 정확한 메커니즘에 대한 분석이나 플라즈마의 정량적 분석은 많은 부분 미흡한 편이다.

본 논문에서는 Ar/(Ar+Cl₂) 플라즈마에서의 가스 혼합비, rf 전원, 반응로의 압력을 각각 변화시키며 이에 따른 이온 에너지 분포, 전자 에너지 분포의 변화와 함께 이온과 중성입자의 mass count ratio의 변화를 관찰하여

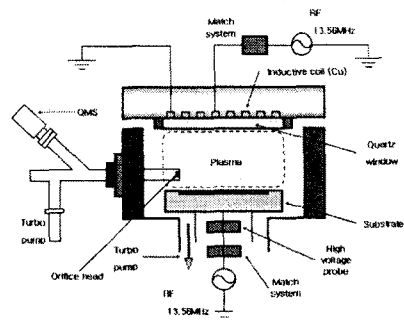


그림 1. ICP, QMS 장비 구조도

모든 실험에서 가스 총유량은 20 sccm으로 고정하였

고, Ar은 Cl₂ 플라즈마에 0% - 100%로 첨가, rf 전력은 600 W - 900 W로 변화, 반응로 압력은 0.5 Pa - 2.0 Pa까지 변화시키며 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

ICP 플라즈마에서의 특성을 관찰하기 위하여 Ar 가스 첨가비의 변화에 대한 이온들과 중성 입자들의 상대적인 count ratio를 QMS를 이용하여 측정하였다.

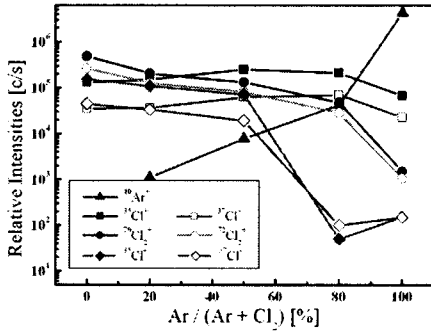


그림 2. Ar 가스 첨가비의 변화에 따른 이온 count ratio의 상대적인 변화

그림 2는 Cl₂ 플라즈마에 첨가된 Ar 량에 대한 Ar 이온, Cl 이온 및 Cl₂ 이온의 상대적인 count ratio 변화를 나타낸다. 위 그림에서 Cl⁺ 이온의 경우 거의 변화를 보이지 않고 Cl⁻ 이온의 경우 감소하는 반면 Ar 이온의 경우 비율이 증가함에 따라 그 intensity가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Ar 이온에 의해 Cl 입자와 다른 입자들 사이의 화학적, 물리적 반응이 증가되는 것을 의미한다. Ar 이온이 증가하고 Cl⁻ 이온이 감소하는 것을 볼 때, Ar 가스의 비율이 증가함에 따라 플라즈마 내부의 전자밀도가 증가할 것이라고 예측 가능하다. 전자와 음이온에 의한 결과는 해리 흡착을 통한 비율의 감소로 이어지고, 이는 동시에 음이온의 생성과 전자의 감소를 야기하는 하나의 공급원으로 작용한다. 따라서 Ar/Cl₂ 플라즈마에서의 식각율은 Ar 가스의 비율이 80% 일 때 최대가 될 것이라고 예상할 수 있다.

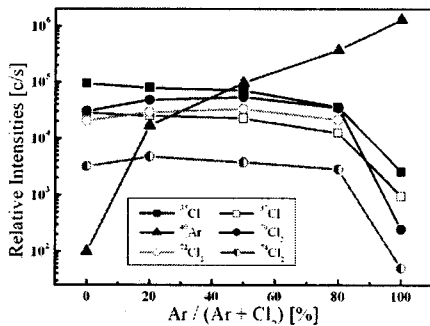


그림 3. Ar 가스 첨가비의 변화에 따른 중성 입자 count ratio의 상대적인 변화

그림 3은 Cl₂ 플라즈마에 첨가된 Ar 량에 대한 Ar 원자, Cl 원자 및 Cl₂ 분자의 상대적인 count ratio 변화를 나타낸다. Ar 비율이 높아짐에 따라 Cl 원자와 Cl₂ 분자의 경우 그 intensity가 거의 변화를 보이지 않거나 소량 감소하는 것에 비해 Ar 원자의 경우 급속도로 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 Ar의 비율이 80%일 때 Cl 원자 및 Cl₂ 분자의 비율이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다.

이는 Cl과 Cl₂ 입자의 해리를 Ar 입자가 가속시킴으로써, 상대적으로 검출되는 중성 입자의 intensity를 낮추는 것이다.

그림 4는 Cl₂ 플라즈마에 첨가된 Ar 량에 대한 각 이온들의 이온 에너지 분포 (IEDs)를 나타낸다. Ar 가스의 비율이 증가함에 따라 Cl₂⁺의 IEDs는 그 모양이 거의 변화가 없고 intensity만이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 이온 선속은 증가하고 이온 에너지는 감소하는 것으로 볼 수 있다. 이것은 charge transfer에 의해 결정되는 감소 법칙, Penning ionization에 의한 증가 법칙과 일치한다. Cl⁻의 경우, 그 형태가 좀 더 넓게 퍼져있는 것을 볼 수 있는데 이는 Cl₂⁻에 비해 상대적으로 작은 질량에 의한 것이다.

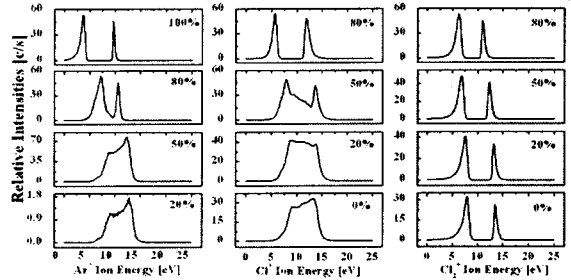


그림 4. Ar 가스 첨가비에 대한 Ar⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온 에너지의 변화

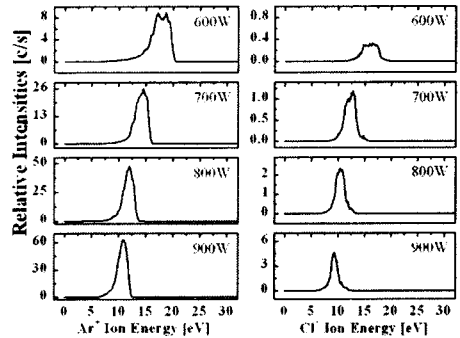


그림 5. rf 전원에 대한 Ar⁺, Cl⁺ 이온 에너지의 변화

그림 5는 rf 전력의 변화에 따른 각 이온들의 IEDs를 나타낸 것이다. rf 전력이 증가함에 따라 이온 에너지와 이온 전류밀도가 모두 변하는 것을 볼 수 있다. 이는 유도 결합 플라즈마의 장점 중 하나인, 이온 에너지와 이온 전류밀도의 독립적인 제어가 가능하다는 것을 검증해주는 것이다. rf 전력의 증가로 인해 플라즈마 밀도가 증가하고 이로 인해 반응성이 좋은 라디칼이나 이온들의 증가를 야기할 것이라고 예측 가능하다.

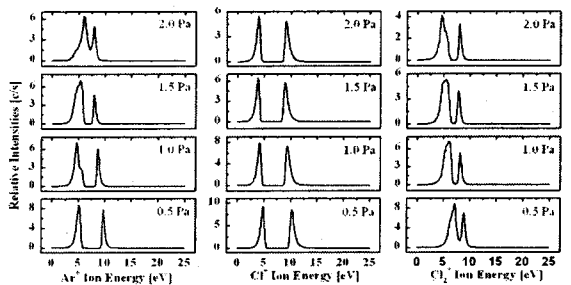


그림 6. 반응로 압력에 대한 Ar⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온 에너지의 변화

그림 6은 반응로 압력의 변화에 따른 각 이온들의 IEDs를 나타낸 것이다. 그림 6에서 압력이 증가함에 따라 평균에너지가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 에너지의 감소는 전자온도의 감소에 의한 것이고 따라서 압력이 증가할수록 플라즈마 전압이 감소하는 것을 말한다. [6, 7] 압력이 낮아질수록 이온의 평균이동거리가 증가하게 되어 이온에너지가 높아지게 된다. 이로 인해 높은 에너지를 가지는 Ar 이온이 더 많은 Cl 이온이나 원자, 라디칼을 생성하게 된다. 또한 위 그림에서 각각 두 개의 피크를 볼 수 있는데, 이는 압력이 높아질수록 겹쳐지는 성향을 보인다. 이는 두 가지 방법으로 이온화가 진행되는 것을 말하고 몇몇 연구 집단에서도 이와 비슷한 결과를 얻었다. [8, 9]

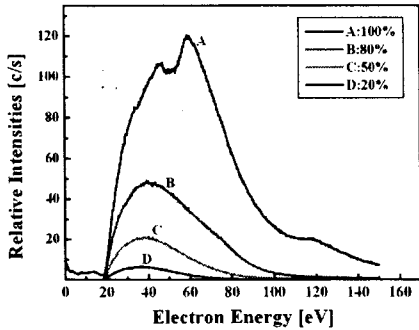


그림 7. Ar 가스 첨가비에 대한 전자 온도 및 밀도의 변화

그림 7은 Cl₂ 플라즈마에 첨가된 Ar 량에 따른 각각의 전자에너지 분포함수 (EEDF)를 나타낸 것이다. Ar 가스의 비율이 증가할수록 전자의 에너지와 그 intensity가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 염소 가스 및 불활성 가스의 혼합에서 전형적으로 나타나는 “transparency” 효과에 의한 것이다. 전자충돌에 의한 이온화나 여기에 있어서 Ar 원자가 상대적으로 더 높은 threshold 에너지를 필요로 하고 따라서 Ar 가스의 비율이 증가할수록 fast electron의 수가 증가하게 되고 전자온도를 더 높게 만드는 것이다. 따라서 더 높은 전자 에너지는 이온화 비율을 증가시키고 더 많은 radical들을 형성하게 된다.

4. 결 론

본 실험에서 Cl₂ 플라즈마에 대한 Ar 첨가 비율, 반응로 압력, rf 전력의 변화가 플라즈마 상태 (이온 에너지, 전자 온도 등)에 어떻게 영향을 미치는지에 대하여 QMS를 이용하여 관찰하였다. 이를 통해 Ar 가스의 비율이 변함에 따라 전자 밀도 뿐만 아니라 이온의 밀도 역시 변한다는 것을 알 수 있었다. 반응로 압력의 변화 시킴으로써 이온 에너지와 이온 선속을 더 높게 만들 수 있고, 이를 식각 공정에서 적용한다면 좀 더 쉬운 공정을 얻을 수 있을 것으로 보인다. 전자온도와 밀도 모두 Ar 가스의 비율에 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해, Ar/Cl₂ 플라즈마에 있어서 Ar 가스의 첨가는 단지 물리적인 이점 뿐만 아니라 Ar 입자에 의한 화학적 보조역할 역시 할 수 있고 또한 상호 작용에 의해 여러 가지 플라즈마 변수를 변화시킬 수 있음을 확인시켜주고 있다.

[참 고 문 헌]

[1] S. K. Choi, D. P. Kim, C. I. Kim, and E. G. Chang,

“Damage in etching of (Ba Sr)TiO thin films using inductively coupled plasma,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, p. 1063, 2001.

- [2] W. J. Lee, H. R. Han, J. Lee, and G. Y. Yeom, “A study of lead zirconate titanate etching characteristics using magnetized inductively coupled plasmas,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 131, p. 157, 2000.
- [3] Y. B. Hahn, J. W. Lee, G. A. Vawter, R. J. Shul, C. R. Abernathy, D. C. Hays, E. S. Lambers, and S. J. Pearton, “Reactive ion beam etching of GaAs and related compounds in an inductively coupled plasma of Cl₂-Ar mixture”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 17, p. 334, 1999.
- [4] T. Shibano, K. Nakamura, T. Takenaga, and K. Ono, “Platinum etching in Ar/Cl₂ plasmas with a photoresist mask” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 17, p. 799, 1999.
- [5] E. M. Vrublevsky, A. V. Gusev, and A. G. Zhidkov, “Chemical composition and etch rates of mono-Si for Cl₂ - Ar plasma,” *High Energy Chem.*, vol. 24, p. 356, 1990.
- [6] J. R. Woodworth, M. E. Riley, P. A. Miller, C. A. Nichols, and T. W. Hamilton, “Ion distribution functions in inductively coupled radio frequency discharges in argon - chlorine mixtures”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, p. 3015, 1997.
- [7] C. A. Nichols, J. R. Woodworth, and T. W. Hamilton, “Ion energy distribution functions in inductively coupled radio-frequency discharges - Mixtures of Cl₂/BCl₃/Ar”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 16, p. 3389, 1998.
- [8] W. M. Holber and J. Forster, “Ion energetics in electron cyclotron resonance discharges”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 8, p. 3720, 1990.
- [9] N. Sadeghi, T. Nakano, D. J. Trevor, and R. A. Gottscho, “Ion transport in an electron cyclotron resonance plasma”, *J. Appl. Phys.* vol. 70, p. 2552, 1991.