

BCl₃/Ar 식각 플라즈마에서의 이온 에너지 분포

김관하, 김창일

중앙대학교 전자전기공학부

Ion energy distributions in BCl₃/Ar etching plasma

Gwan-Ha Kim, Chang-il Kim

ChungAng University, School of Electrical and Electronics Engineering

Abstract - QMS를 이용하여 chlorine based 유도결합 플라즈마 내 이온의 거동에 대한 분석을 하였다. 플라즈마 진단 가스로는 Ar 가스에 BCl₃을 첨가하였으며 공정 압력을 변화하며 플라즈마 특성 변화를 분석하였다. 가스 혼합비에 따른 이온의 상대적인 밀도 변화에서 소량의 Ar가스의 첨가는 BCl₃ 가스의 이온화를 도와 Cl' 이온이 증가하는 현상을 보이며 Ar과 BCl₃의 이온화 에너지의 차이로 인해 BCl₃ 가스의 첨가비가 적을 수록, RF Power가 증가하며, 공정 압력이 낮을 수록 이중 피크 구조의 이온 에너지 분포를 확인 할 수 있었으며 이는 이온이 접지 전극에의 도달 시간과 평균 플라즈마 전위의 변화 때문이라고 사료된다.

1. 서 론

현대사회의 기술적 총아라고 할 수 있는 반도체 제조 공정에서 플라즈마의 이용은 그 집적도의 증가와 함께 필수적이며 이용도가 증대되고 있다. 반도체 공정에서 플라즈마의 광범위한 응용에도 불구하고 그 상태에 관한 진단은 매우 제한적으로 진행되어 왔는데, 이는 대부분의 플라즈마를 형성하는 장비가 밀폐용기로 구성되어 있고, 진단 장비의 삽입으로 인하여 진단 장비 삽입 전후에 플라즈마의 특성이 변화되기 때문이다. 플라즈마의 특성의 변화는 플라즈마를 이용하는 공정의 특성이 변화됨을 의미하므로 플라즈마의 특성에 영향을 주지 않고 플라즈마의 특성을 추출하는 것이 중요하다 [1].

플라즈마 진단 장비는 플라즈마를 이용하는 플라즈마 식각 및 PECVD 중착 장비 등의 플라즈마 내에 형성되는 라디칼 혹은 화합물의 종류 및 농도, 하전 입자의 종류 및 농도 분석에 이용된다. 이러한 입자의 특성을 측정하기 위하여 그 동안 Langmuir probe [2], quadrupole mass spectrometry (QMS) [3], optical emission spectroscopy (OES) [4], laser induce fluorescence (LIF) [5] 등이 주로 사용되어 왔다. 그러나 Langmuir probe의 경우에는 플라즈마 내에 형성되는 하전 입자의 질량 및 이온에너지 분포 등을 측정이 불가능하다. 가장 큰 문제점은 probe가 반응로 내로 삽입됨으로써 플라즈마 자체에 영향을 미칠 수 있다는 것이다 [6]. 또한 OES의 경우에는 정량적인 해석을 위해서는 종종 Ar actinometry를 사용하여 특정 과장의 세기와 Ar에 의한 과장의 세기를 고려하여야 하는 것과 검출되는 수많은 피크에 대해 아직 명확하게 해석하지 못하는 피크가 존재하는 단점이 있다 [7]. 이에 비하여 QMS는 필라멘트를 가열하여 뛰어나온 열전자를 가속, 중성 입자와 충돌시켜 이온을 만들고, 각각의 극에 직류 및 교류 전압을 인가하여 특정한 질량/전하 비를 갖는 입자만 통과시키는 사중 극자로 이루어진 질량 필터를 이온이 통과하게 하여 중성 입자의 질량을 측정한다. 저온 플라즈마에서의 가스의 질량 스펙트럼은 매우 간단하기 때문에 플라즈마 화학의 연구나 생산 공정의 제어에서 플라즈마 반

응종의 양을 측정하는데 매우 유용하다. 또, 전자와의 충돌로 해리된 이온이나, 라디칼의 밀도, 질량 및 에너지 분포를 측정하여 플라즈마 내에서의 전자와 라디칼의 해리에 대한 메커니즘을 밝히거나 공정 제어에 응용할 수 있다 [8-10].

이에 본 연구에서는 QMS를 이용하여 현재 반도체 공정에서 많이 사용되고 있는 chlorine based 유도결합 플라즈마를 중점적으로 분석하여 플라즈마 공정 중 이온에 의한 손상 감소와 식각 공정 중 정밀한 CD (critical dimension)를 제어할 수 있도록 플라즈마 내 이온의 거동에 대한 분석을 하고자 한다.

2. 실험

사중극자 질량 분석기를 이용한 Cl-based 유도결합 플라즈마 특성 진단에 사용된 장비는 Vacuum science사의 VS-ICP5000와 HIDDEN사의 EQP 510 장비이다. 그림 1은 실험에 사용된 유도결합 플라즈마 장비에 사중극자 질량 분석기가 장착된 개략도를 나타낸 그림이다. 반응로는 알루미늄 (Al) 재질로 되어 있으며 별개의 13.56 MHz 의 RF 전력을 유도 코일 전력과 직류 바이어스 전력으로 각각 사용하였다. 상부에 수냉 되는 3.5 회의 나선형 구리 (Cu) 코일을 안테나로 사용하였고 코일과 반응로를 분리시키는 24 mm 두께의 석영창 (quartz window)과 기판과의 거리는 약 65 mm이다. 진단 시 반응로 압력은 Edward E2M80 mechanical pump와 Alcatel ATP 900 HPC turbo-molecular pump를 이용하여 0.5 ~ 2 Pa으로 유지하였고, MFC (mass flow controller)를 이용하여 총 가스유량은 20 sccm으로 유지하였다. 질량분석 및 이온에너지 분석을 위한 사중극자 질량 분석기에는 독립된 turbo molecular pump가 장착되어 차동배기 되도록 하였으며 orifice 크기는 250 μm이다. 플라즈마 진단 가스로는 BCl₃ 가스에 Ar을 첨가하여 사용하였고 공정 압력 등을 변화하여 플라즈마 특성 변화를 분석하였다.

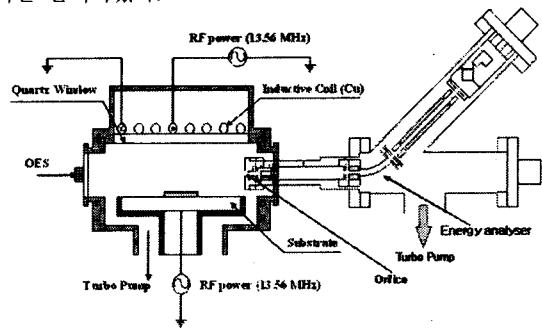


그림 1. 사중극자 질량 분석기가 장착된 유도결합 플라즈마 장치의 개략도

3. 결과 및 고찰

BCl_3 가스 첨가에 따라 플라즈마 내부 이온의 거동을 이해하기 위해서 QMS를 이용하여 BCl_3/Ar 플라즈마 특성을 분석하여 보았다. 그림 2는 QMS를 이용하여 Ar 플라즈마에 BCl_3 의 첨가량에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^+ , Cl_2^+ , BCl^+ , BCl_2^+ 이온의 상대적인 밀도를 구한 결과이다. 그림 2에 고찰한 바와 같이 BCl_3 가스를 20% 첨가하였을 때 Cl^+ 이온 밀도는 증가한다. Ar 이온은 BCl_3 로부터 Cl 라디칼로 해리 시키는데 도움을 준다. 그러나 20% 이상 BCl_3 가스를 첨가하였을 때는 BCl_3 에 의해 상대적으로 Ar의 양이 적어지기 때문에 충분히 해리 시키지 못하여 Cl 라디칼이 감소한다고 판단되며, B 라디칼과 Cl 라디칼 사이에 재결합이 존재하는 것도 Cl 라디칼의 밀도를 적게 하는 요인이 된다고 예상된다. 이는 BCl_3 80%까지 가스비가 증가함에 따라 BCl_2^+ 이온이 증가하는 것을 보아 BCl_3 가스의 이온화율이 감소하기 때문이라고 사료된다.

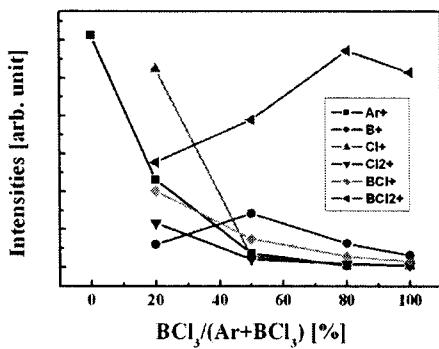


그림 2. BCl_3/Ar 플라즈마에서 BCl_3 가스 첨가에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^+ , Cl_2^+ , BCl^+ , BCl_2^+ 이온의 상대적 밀도 변화

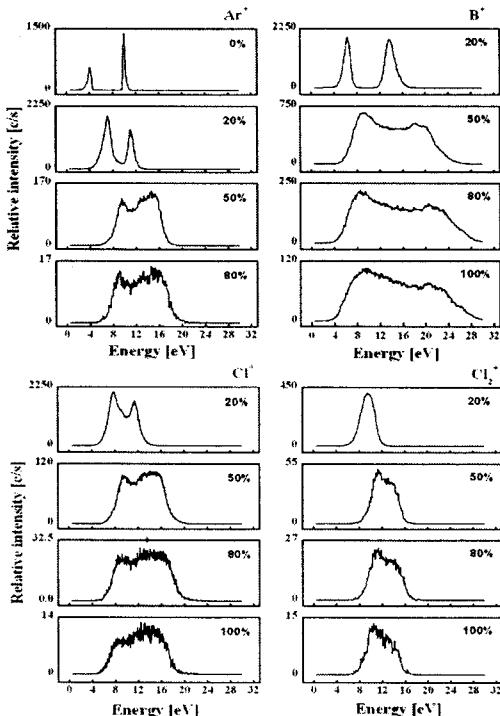


그림 3. BCl_3/Ar 플라즈마에서 BCl_3 가스 첨가에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^+ , Cl_2^+ , BCl^+ , BCl_2^+ 이온의 에너지 분포 변화

그림 3은 BCl_3/Ar 플라즈마에서 BCl_3 가스 첨가에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^+ , Cl_2^+ 이온의 에너지 분포 변화를 나타낸다. 이때 공정변수는 700 W의 RF Power, 1 Pa의 공정 압력, 20 sccm의 총 가스 유량으로 고정시켰다. BCl_3 가스를 첨가함에 따라 이중 피크 구조의 에너지 분포는 감소하며 평균에너지지는 고에너지로 피크의 이동이 발생하였다. 이는 BCl_3 가 전자와 충돌하여 BCl_2+Cl_2 , BCl_2^++Cl 로 이온화하는데 각각 높은 이온화 에너지 23.45, 20.02 eV가 필요하기 때문이라고 사료된다.

그림 4는 BCl_3/Ar 플라즈마에서 RF Power 증가에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^+ , Cl_2^+ 이온의 에너지 분포 변화를 나타낸 것이다. RF Power를 500 W에서 800 W로 증가시킴에 따라 이온 에너지는 밀도는 증가함을 보이는 것은 많은 문헌들에서 제시되는 공통된 결과이다. 또한, RF Power가 증가함에 따라 이중 피크 구조의 이온 에너지 분포가 나타나는 것은 저압 플라즈마에서 제시되는 플라즈마 특성 중의 일부로 안테나로부터 많은 에너지가 플라즈마 전달되어 나타나는 현상으로 공급되는 RF Power의 주기와 이온에 쉬스(sheath)를 가로질러 접지 전극에의 도달 시간과 비교하여 설명 할 수 있다.

표 1. BCl_3/Ar 플라즈마에서 화학반응에 따른 이온화 에너지

	Process	E_{th}
R1	$\text{BCl}_3 + \text{e} \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl} + \text{e}$	4.61
R2	$\text{BCl}_3 + \text{e} \rightarrow \text{BCl}_2 + 2\text{Cl} + \text{e}$	5.65
R3	$\text{BCl}_3 + \text{e} \rightarrow \text{BCl}_2^+ + \text{Cl} + \text{e}$	12.6
R4	$\text{BCl}_3 + \text{e} \rightarrow \text{BCl}_2^+ + 2\text{Cl} + \text{e}$	20.02
R5	$\text{BCl}_3 + \text{e} \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}^+ + 2\text{e}$	23.45
R6	$\text{BCl}_3 + \text{e} \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}^-$	0.14
R7	$\text{Ar} + \text{e} \rightarrow \text{Ar}^+ + 2\text{e}$	15.76
R8	$\text{Cl} + \text{e} \rightarrow \text{Cl}^+ + 2\text{e}$	13.5

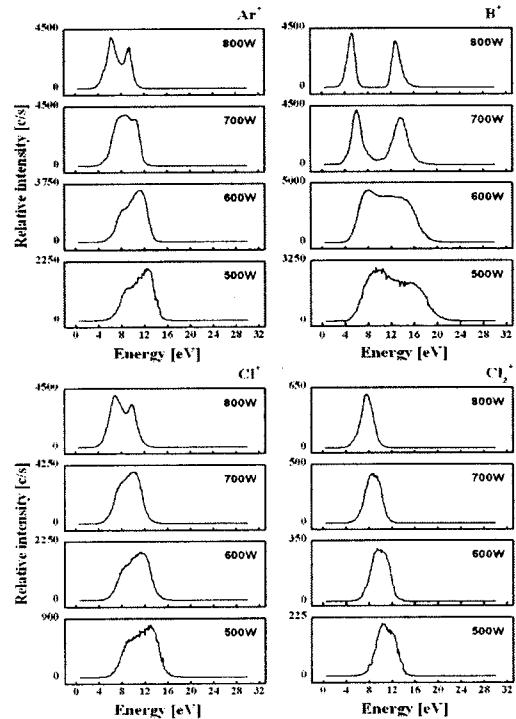


그림 4. BCl_3/Ar 플라즈마에서 RF Power 증가에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^+ , Cl_2^+ 이온의 에너지 분포 변화

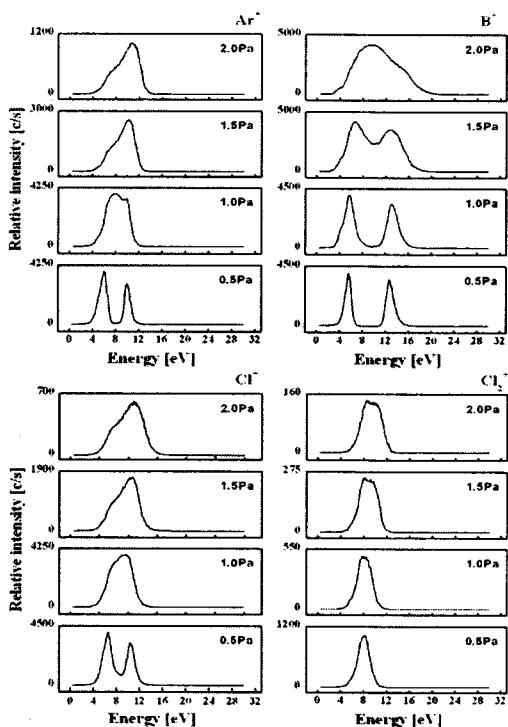


그림 5. BCl_3/Ar 플라즈마에서 공정 압력 감소에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^- , Cl_2^+ 이온의 에너지 분포 변화

그림 5는 BCl_3/Ar 플라즈마에서 공정 압력 감소에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^- , Cl_2^+ 이온의 에너지 분포 변화를 나타내었다. 공정 압력이 2 Pa에서 0.5 Pa로 감소함에 따라 Ar^+ , B^+ , Cl^- 의 이온 에너지 분포는 이중 피크 구조가 강화됨을 알 수 있으며 이는 저압력 플라즈마에서 나타나는 전형적인 현상이다. 공정 압력에 따른 이온 에너지 분포의 변화는 공정 압력이 감소함에 따라 이온의 평균 자유 행정의 증가로 인한 쉬스(sheath)를 가로질러 접지 전극으로의 도달 시간의 감소와 공정 압력에 따른 평균 플라즈마 전위의 변화에 의존하기 때문이다.

4. 결 른

본 연구에서 BCl_3/Ar 플라즈마의 가스 혼합비, 공정 압력의 변화에 따라 Ar^+ , B^+ , Cl^- , Cl_2^+ , BCl^+ , BCl_2^+ 이온의 상대적인 밀도 변화, Ar^+ , B^+ , Cl^- , Cl_2^+ 의 이온 에너지 분포 변화를 통해 플라즈마 이온의 거동에 대한 분석을 하였다. 소량의 BCl_3 가스 첨가는 Ar 가스의 이온화 도움으로 Cl^- 이온의 증가를 야기 시키나 BCl_3 가스의 큰 이온화 에너지로 인해 플라즈마 내의 평균 이온 에너지는 증가한다. 또한, RF Power가 증가할 수록, 공정 압력이 감소할 수록 이중 이온 에너지 피크가 강하게 나타난다. 이는 이온이 접지 전극에의 도달 시간과 평균 플라즈마 전위의 변화 때문이라고 사료된다.

【참 고 문 헌】

- [1] I.H. Hutchinson, "Principles of Plasma Diagnostics", Cambridge University Press, Cambridge
- [2] F. Gaboriau, M.C. Peignon, G. Cartry, L. Rolland, D. Eon, C. Cardinaud, and G. Turban, "Langmuir probe measurements in an inductively coupled plasma: Electron energy distribution functions in polymerizing fluorocarbon gases used for selective etching of SiO_2 ", J. Vac. Sci.

Technol. A 20, No. 3, 2002

- [3] P.H. Dawson, "Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications", AIP Press, New York
- [4] I.P. Herman, "Optical Diagnoses for Thin Film Processing", Academic Press, New York
- [5] 김정훈, "레이저 유기 형광법을 이용한 플라즈마내의 밀도 및 전류 측정에 관한 연구", 서울대학교 박사학위논문, 2001
- [6] R.H. Huddlestone and S.L. Leonard, "Plasma Diagnostics Techniques", Academic Press, New York
- [7] R. Chen, H. Huang, and C.J. Spanos, M. Gatto, "Plasma etch modeling using optical emission spectroscopy", J. Vac. Sci. Technol. A 14, No. 3, 1996
- [8] J.K. Olthoff, R.J. Van Brunt, S.B. Radovanov, and J.A. Rees, "Use of an ion energy analyser-mass spectrometer to measure ion kinetic-energy distributions from RF discharges in argon-helium gas mixtures", IEE Proc.-Sci. Mens. Technol., Vol. 141, No. 2, 1994
- [9] R. Foest, J.K. Olthoff, R.J. Van Brunt, E.C. Benck, and J.R. Roberts, "Optical and mass spectrometric investigations of ions and neutral species in SF_6 radio-frequency discharges", Physical Review E, Vol. 54, No. 2, 1996
- [10] N. Takahashi, K. Yanagishita, T. Hayashi, H. Akimichi, and Y. Tuzi, "Development of the quadrupole mass spectrometer with bessel-box type energy analyzer for the accurate measurement of partial pressures", Applied Surface Science, Vol. 169-170, 2001