

CF₄와 O₂ 혼합 가스를 이용한 산화막과 질화막의

논문
8-1-14

선택적 식각에 관한 연구

Selective Etch of Silicon Nitride, and Silicon Dioxide upon O₂ Dilution of CF₄ Plasmas

김주민*, 원태영*

(Ju-Min Kim, Tae-Young Won)

Abstract

Reactive Ion Etching(RIE) of Si₃N₄ in a CF₄/O₂ gas plasma exhibits such good anisotropic etching properties that it is widely employed in current VLSI technology. However, the RIE process can cause serious damage to the silicon surface under the Si₃N₄ layer. When an atmospheric pressure chemical vapor deposited(APCVD) SiO₂ layer is used as a etch-stop material for Si₃N₄, it seems inevitable to get a good etch selectivity of Si₃N₄ with respect to SiO₂. Therefore, we have undertaken thorough study of the dependence of the etch rate of Si₃N₄ plasmas on O₂ dilution, RF power, and chamber pressure. The etch selectivity of Si₃N₄ with respect to SiO₂ has been obtained its value of 2.13 at the RF power of 150 W and the pressure of 110 mTorr in CF₄ gas plasma diluted with 25% O₂ by flow rate.

Key Words(중요용어) : Anisotropic etching(비등방성 식각), Etch-stop material(식각의 한계점으로 사용되는 물질), Etch selectivity(식각의 선택도).

1. 서 론

CF₄/O₂ 가스의 혼합을 이용한 Si₃N₄의 식각은 매우 우수한 비등방성 특성을 나타내기 때문에, 미세소자의 제조에 필수적인 기술인 slide wall 형성에 중요하게 사용되어질수 있다. 이중 다결정실리콘 공정을 이용한 고속 동작용 Si/Si₃N₄/Ge_x Hetero-junction Bipolar Ttransistor(HBT)의 공정개발을 위한 단위공정으로서 side wall 형성은 필수적이다¹⁾. 본 연구에서는 side wall로 사용되는 Si₃N₄ 아래의 SiGe 층이 RIE공정에 의해 손상받지 않도록하기 위하여, 완충대로 사용할 산화막과 side wall 물질인 질화막의 식각 선택도를 높이기 위한 연구를 수행하였다. 실리콘의 표면위의 물질을 RIE 식각할때, 대부분이 실리콘 표면에 원치않는 손상이 야기된다. 이를 방지하기 위하여 사용하는 방법으로서, 실리콘의 표면위에 완충의 역할을 할수 있는 산화막을 이

용할수 있다. Si₃N₄를 이용한 side wall 형성시에도 건식식각 공정으로 인하여 기관인 실리콘 표면의 손상이 야기될수 있다. 이를 해결하기 위하여 APCVD SiO₂의 막막을 Si₃N₄의 식각의 끝점(etch stop)으로 사용할 경우에 질화막과 상압증착된 산화막과의 식각 선택도가 매우 중요한 문제로 대두된다. 이에 본 연구에서는 CF₄/O₂ 혼합 가스를 사용한 질화막의 RIE 공정에서 전체 유량은 55 sccm으로 고정시킨 후, 산소 유량비와 RF 전력, 그리고 압력에 대한 Si₃N₄/SiO₂의 식각의존성을 연구하여 최적의 식각 선택도를 얻고자 하였다.

Fluorocarbon 플라즈마에서 생성되는 불소원자는 질화막, 산화막, 다결정 실리콘 그리고 단결정 실리콘 등과 반응하여 휘발성 물질인 SiF₄ 및 여러가지 반응물질을 형성시키면서 식각에 기여하게 된다. 현재 실리콘 소자 제조공정에 있어서 가장 많이 사용되고, 연구되어지고 있는 가스 소스는 CF₄이다. CF₄는 그 자체만으로도 식각 소스로서 사용되지만, O₂ 혹은 H₂와 같은 가스와의 혼합으로도 많이 사용한다. 본 연구에서는 Drytek사의 DRIE-284 시스템을 사용하여, CF₄와 O₂의 혼합 가스를 식각 소스로 사

* : 인하대학교 공대 전자재료공학과

접수일자 : 1994년 8월 19일

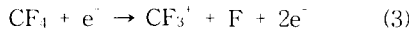
심사완료 : 1994년 10월 6일

용하여 실험하였다. CF₄와 O₂의 전체 유량을 55 sccm으로 고정시키고 O₂의 유량비를 전체의 5%에서 30%로, RF 전력을 150 W에서 250W까지 변화시켜서 산화막과 질화막의 식각율을 측정하였다. 마지막으로 압력에 대한 산화막과 질화막의 식각율의 의존성을 조사하였다. 박막의 두께는 Nanometrics Nanospec/AFT를 사용하여 식각 전후에 각각 측정하였다.

II. 실험내용 및 결과

실험에 사용된 웨이퍼는 P-type, <100> 4인치 실리콘 웨이퍼였으며, 산화막 식각 실험을 위해서는 실리콘 웨이퍼 위에 APCVD SiO₂를 3000Å 증착시킨 시료이며, 질화막 식각실험을 위해서는 1000Å의 열산화막 위에 2000Å의 질화막을 형성시킨 시료를 사용하였다. 모든 실험에서 CF₄/O₂ 혼합 가스의 전체 유량은 55 sccm으로 고정시키고, RF 전력과 압력 및 전체 가스에서 산소의 유량비에 따른 질화막과 산화막의 식각 의존성 및 식각 선택도를 조사하였다.

CF₄ 가스에 기반을 둔 대부분의 반응물(reactant)은 Fluorocarbon의 조각(fragment)이다. 이는 가스와 전자의 충돌에 의해 다음과 같은 반응으로 생성된다^{2,3)}.



RF전력이 높을수록 플라즈마 내의 전자가 가지는 평균에너지가 증가하게 된다. 이로써 (1)-(3)과 같은 반응이 더욱 활성화 되어 중성 가스 분자로 부터 시료와 반응할 수 있는 원자나 라디칼의 생성이 증가되어 식각율이 높아지게 된다. 산화막의 경우에는 위와 같은 반응으로 형성된 원자 및 라디칼이 산화막 표면에 흡수되어진후 이 영역에 전자의 충돌이 가해지면 산화막의 식각이 이루어진다. 전자의 표면 충돌이 식각율에 크게 기여하는 산화막의 경우와는 달리, 질화막은 불소(F)원자와 같은 반응물과의 반응이 식각에 더욱 중요하게 작용한다⁴⁾.

그림 1에서 보인 바와 같이 RF 전력을 250W에서 150W로 변화시켰을 때 변화가 급격한 그래프가 산화막의 식각율을 나타낸 것이다. RF 전력을 낮추면 표면에 충돌하는 이온들의 에너지가 감소되며, 플라즈마내의 전자의 평균 에너지가 감소하게 된다. 그러므로 산화막과 질화막 모두에서 식각율의 감소를

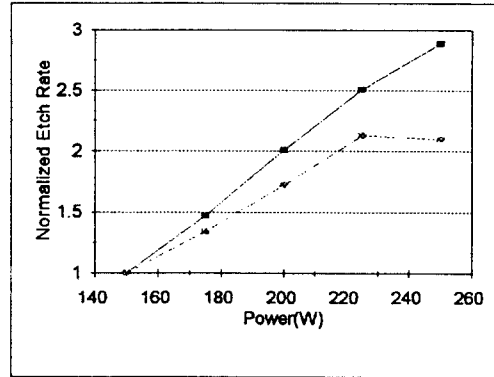


그림 1. 압력 150mTorr, 25%의 O₂ 유량비에서 RF 전력의 변화에 따른 질화막과 산화막의 규정화된 식각율

Fig. 1. Etch Rate of Si₃N₄ and SiO₂ as a function of RF power normalized to the minimum etch rate at 150 mTorr in CF₄ gas plasma diluted 25% O₂ by flow rate.

볼 수 있다. 그림 1에서 산화막의 식각율의 감소가 질화막의 식각율의 감소보다 급격한 것은, 산화막의 식각율이 충돌하는 이온의 에너지에 더욱 의존적이라는 사실을 보여주는 것이다. 위의 결과로 질화막과 산화막의 식각 선택도를 높이기 위해서는 RF 전력을 낮추어야 할 것이다.

그림 2에 압력이 150mTorr 이고 전체 가스의 유

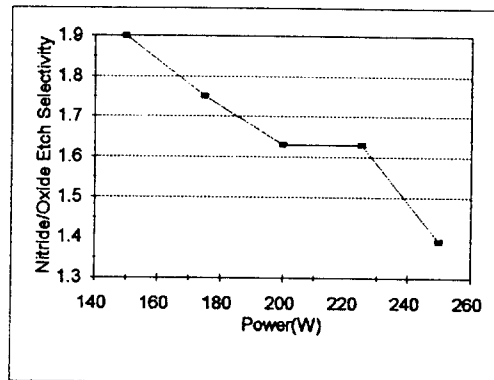


그림 2. 압력 150mTorr, 25%의 O₂유량비에서 RF 전력의 변화에 따른 질화막 대비 산화막의 식각 선택도

Fig. 2. Etch selectivity of Si₃N₄ over SiO₂ as a function of RF power at 150 mTorr in CF₄ gas plasma diluted 25% O₂ by flow rate.

량중 산소의 비율이 25%일때 250W에서 150W로의 RF 전력변화에 따른 질화막 대비 산화막의 식각선택도를 도시하였다. 그림 2에 보인바와 같이 RF전력이 250W일때 질화막 대비 산화막의 식각 선택도가 1.39:1인 반면에 RF 전력이 150W일때는 1.81:1로서 많은 식각선택도의 향상을 낮은 RF 전력에서 얻을 수 있었다.

물질의 식각율을 변화 시키는 또다른 요인으로는 압력을 들 수 있다. 압력을 최적 상태에서 증가시키면 플라즈마가 형성될때까지는 식각이 일어나지 않으며, 플라즈마의 형성후에는 전자의 평균자유경로가 너무 짧아져서 가스분자를 이온화 시킬수 있는 에너지를 얻지 못하는 임계 압력까지는 식각율이 압력에 비례하게 증가한다. 그러나 임계압력 이후에는 가스의 이온화율이 떨어져서 식각율이 감소하게 된다⁵⁾.

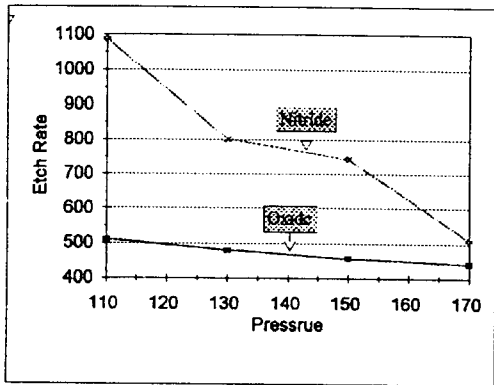


그림 3. RF전력 150W, 25%의 O₂유량비에서 압력의 변화에 따른 질화막과 산화막의 식각율

Fig. 3. Etch Rate(Å/min) of Si₃N₄ and SiO₂ as a function of pressure at 150W in CF₄ gas plasma diluted with 25% O₂ by flow rate.

그림 3에서는 RF 전력을 150W로 고정시키고, 전체 가스중에서 산소의 유량비를 25%로 고정시킨 다음, 압력을 170mTorr로 감소시킴에 따른 질화막과 산화막의 식각율을 도시하였다. 그림 3으로부터 본 실험에서 제한한 압력의 영역은 앞서 논의한 압력의 임계값이 넘어선 영역이라고 여겨진다. 그러므로 압력이 170mTorr부터 낮아질 경우 플라즈마내의 운동 전자가 가스원자를 이온화 시킬만한 큰 에너지를 제공하므로, 반응 라디칼이나 이온의 수가 증가하게 된다. 이로써 각각의 식각율이 압력에 음의 상관관

계를 가지고 있음을 설명할 수 있다.

그림 4의 압력에 따른 질화막과 산화막 각각의 식각 변화율을 나타낸 그래프에서, 압력에 따른 변화가 급격한 그래프가 질화막의 식각율에 관계된 것이다. 질화막의 식각율은 압력이 170mTorr에서 110 mTorr로 변화하였을때, 110% 이상 더 증가하였다. 반면 산화막의 식각율은 위와같은 압력변화에서 17%의 증가에 머물렀다. 이는 압력의 변화에 따른 전자 에너지의 증가가 산소와 CF₄의 반응을 더욱 촉진시켜 질화막의 식각율에 더욱 영향을 준 것으로 보인다.

위의 결과로부터 질화막 대비 산화막의 식각 선택

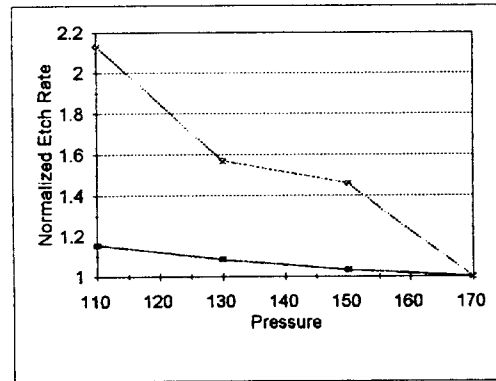


그림 4. RF 전력 150W, 25%의 O₂유량비에서 압력의 변화에 따른 질화막과 산화막의 규정화된 식각율

Fig. 4. Etch Rate of Si₃N₄ and SiO₂ as a function of pressure normalized to each minimum etch rate at 250W in CF₄ gas plasma diluted with 25% O₂ by flow rate.

도는 압력에 강한 의존성을 보이는 것으로 관찰되었다.

질화막의 식각율을 변화시키는 중요한 요인으로는 CF₄가스를 희석시키는 O₂의 유량비가 잘 알려져 있다. 위의 실험 결과를 바탕으로 질화막 대비 산화막의 식각 선택도가 가장 높아질수 있는 조건인 150W의 RF 전력과 110 mTorr의 압력에서 산소 유량비에 따른 질화막과 산화막의 식각율의 변화를 측정하여 그림 5에 그래프로 나타내었다.

그림 5에서 보인바와 같이 산화막의 식각율이 산소 유량의 변화에 그리 민감하게 반응하지 않지만, 질화막의 식각율은 매우 민감하게 반응한다. 이는 질화막과 산화막의 식각에 기여하는 반응물이 서로 같지 않다는 것을 나타낸다. 그림 6로부터 CF₄

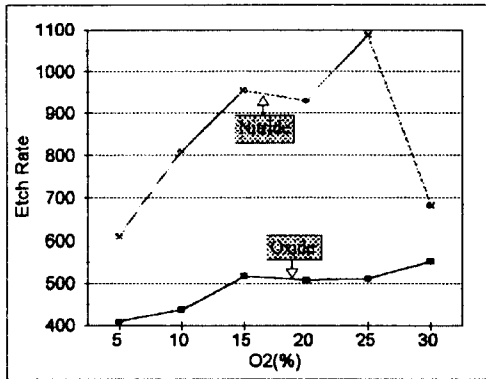
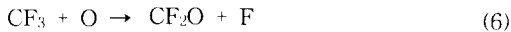
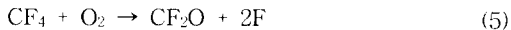
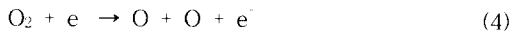


그림 5. 압력 110mTorr, RF 전력 150W에서 O₂의 유량비에 따른 질화막과 산화막의 식각율
 Fig. 5. Etch Rate(Å/min) of Si₃N₄ and SiO₂ as a function of O₂ dilution by flow rate at 250W and 110 mTorr.

가스를 O₂가스로 희석시키면 산화막은 5%의 산소가스가 포함되었을 때 비하여 식각율이 30% 증가되었으나, 질화막의 경우는 80%가 증가되었다는 사실을 알 수 있다. 이는 전체 가스에서 산소의 유량비가 높아짐에 따라, 특히 질화막과 잘 반응하는 불소(F)원자의 농도가 다음과 같은 반응으로 인하여 높아지기 때문으로 보인다.



질화막에 이온의 충돌이 없을 경우에, Si₃N₄와 F의 반응 활성화에너지는 0.17eV로서 그리 크지 못하다. 그러므로 (5), (6)식의 반응에 의하여 F원자의 농도가 증가하면, 질화막의 식각에 큰 영향을 주게 된다. 전체 가스의 유량내의 산소 유량비에 따른, 질화막과 산화막의 각각 규정화된 식각율의 변화를 그림 6에 도시하였다.

그림 7에 압력이 110 mTorr이고 RF 전력이 150W인 경우에 산소유량의 변화에 따른 질화막 대비 산화막의 식각 선택도를 나타내었다. 전체 가스의 유량중 산소의 유량비가 5%일때 질화막 대비 산화막의 식각선택도는 1.49:1로 측정되었으며, 산소의 유량비가 25%일때 2.13:1로 가장 높은 식각 선택도를 나타내었다. 산소의 유량비가 30%일때는 다시 1.24:1로 식각 선택도가 감소됨을 알 수 있다. 30%의 산소유량비에서 질화막의 식각율이 감소하는 것은 CF₄가 O₂와 반응하여 안정한 물질이되는 한계점

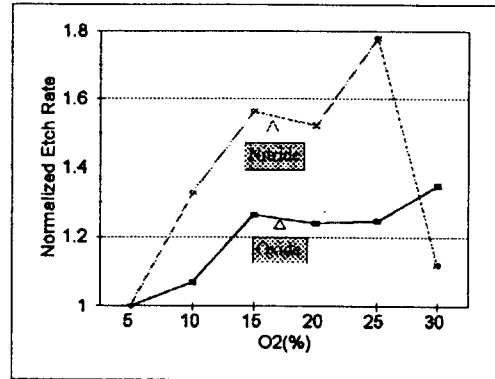


그림 6. 압력 110mTorr, RF 전력 150W에서 O₂의 유량비에 따른 질화막과 산화막의 규정화된 식각율
 Fig. 6. Etch Rate of Si₃N₄ and SiO₂ as a function of O₂ dilution by flow rate at 250W and 110 mTorr normalized to each minimum etch rate.

을 넘어 있기 때문인 것으로 생각된다. 본 실험에서는 25%의 산소 유량비에서 식 (4)-(6)의 반응이 가장 활발하게 일어나는 것으로 나타났음을 알 수 있다.

앞서 논의한 모든 실험결과를 토대로 RF 전력을 150W로, 압력을 110 mTorr로, 전체 가스유량중 산

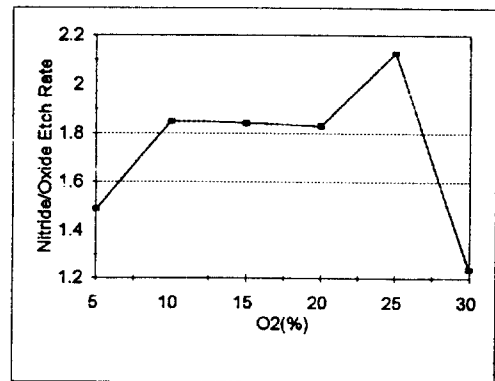


그림 7. 압력 110mTorr, RF 전력 150W에서 O₂의 유량비에 따른 질화막 대비 산화막의 식각 선택도
 Fig. 7. Etch selectivity of Si₃N₄ over SiO₂ as a function of O₂ dilution by flow rate at 250W and 110mTorr.

소의 유량비를 25%로 하였을때 질화막 대비 산화막의 식각 선택도 2.13:1을 얻을 수 있었다. 이때 질화

막의 식각율은 1087.2Å/min 이며, 산화막의 식각율은 510.8Å/min 이었다. 이는 RF 전력이 250W이고 압력이 150 mTorr, 산소의 유량비가 10%인 경우의 식각 선택도 1.3:1 보다 매우 향상되었음을 알 수 있다.

III. 결 론

본 연구에서는 압력, RF 전력 및 CF₄와 O₂의 가스 혼합비에 따른 질화막과 산화막의 식각율을 조사하여, 최적의 질화막 대비 산화막의 식각 선택도를 얻고자 하였다. 압력이 110 mTorr이고 RF 전력이 150W일때 질화막과 산화막의 식각 선택도가 각각 가장 높은 값을 가짐을 알 수 있으며, 산소의 유량비가 25%일때 높은 식각 선택도를 얻을 수 있었다. 본 실험 결과를 토대로, 압력이 110 mTorr이고 RF 전력이 150W이며, 전체 가스내의 산소유량비가 25%일 경우에 2.13:1의 질화막 대비 산화막의 식각 선택도를 얻었다. 또한 질화막 대비 산화막의 식각 선택도를 높이기 위해서는 표면에 충돌하는 이온의 에너지를 감소시키고, 반응원자간의 화학적 반응으로 인한 식각을 증가시켜야 한다는 결론을 얻을수 있었다.

※ 본 연구는 '94 한국통신 장기기초 연구, 인하대학교 및 과학재단, 학술진흥재단 지원으로 연구 진행되었다.

IV. 참 고 문 헌

1. 이제희, 원태영, 윤의준, 황기웅, "고속 동작용 Si/SiGe 이중 접합 바이폴라 트랜지스터의 주파수 특성과 전력 특성," 대한 전자공학회 1993년도 씨에이디 및 VLSI 설계, 반도체 재료 및 부품, 전자 연구회 합동 학술 발표회 논문집, 제 11권 1호, pp. 205-207, 1993년 5월 22일, 한양대학교.
2. Paul E. Riley and David A. Hanson, "Comparison of etch rates of silicon nitride, silicon dioxide, and polycrystalline silicon upon O₂ dilution of CF₄ plasmas," J. Vac. Sci. Technol. B7(6), pp. 1352-1356, 1989.
3. Young H. Lee and Mao-Min Chen, "Silicon etching mechanism and anisotropy in CF₄ + O₂ Plasma," J. Appl. Phys. 54(10), pp. 5966-5973, 1983.
4. C. J. Mogab, A. C. Adams, and D. L. Flamm, "Plasma etching of Si and SiO₂ - The effect of oxygen additions to CF₄ plasmas," J. Appl. Phys. 49(7), pp. 3796-3803, 1978.
5. Ch. Steinbrücker, H. W. Lehmann, and K. Frick, "Mechanism of Dry Etching of Silicon Dioxide," J. Electrochem. Soc. 132, pp. 180-186, 1985.

저자소개



김주민

1970년 9월 27일생. 1993년 3월 인하대학교 전자재료 공학과 졸업. 1994년 현재 인하대학교 전자재료 공학과 대학원 재학중 (석사과정).



원태영

1959년 2월 21일생. 1981년 2월 서울대학교 전자공학과 졸업. 1983년 2월 한국과학기술원 전기 및 전자공학과 졸업(석사). 1986년 1월-1989년 8월 미국 Univ. of Illinois at Urbana-Champaign 전자공학과 졸업(공학). 1989년 9월-1990년 8월 미국 State Univ. of New York 조교수로 근무. 1991년 9월- 현재 인하대학교 전자재료 공학과 조교수로 재직중.