

## 전자 회전 공명 플라즈마 발생 장치에서의 $CF_4+H_2$ 가스 방전시 Appearance Mass Spectrometry와 Actinometry를 통한 플루오로카본 래디칼과 플루오린 원자의 거동에 관한 연구

도현호 · 김정훈 · \*\*이석현 · 황기웅

서울대학교 공과대학 전기공학부  
\*\*인하대학교 공과대학 전기공학과  
(1995년 8월 21일 접수)

### Behaviors of Atomic Fluorine and Fluorocarbon Radicals in $CF_4/H_2$ Electron Cyclotron Resonance Plasma Employing Actinometry and Appearance Mass Spectrometry

Hyun-Ho Doh, Jung-Hun Kim, Seok-Hyun Lee and Ki-Woong Whang

Department of Electrical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 000-000, Korea

(Received August 21, 1995)

**요 약** - 전자 회전 공명 플라즈마 발생 장치에서  $CF_4$ 를 방전시켰을 때 각종 플루오로카본 래디칼의 절대적, 상대적 밀도 변화를 수소 첨가율, 동작 압력 그리고 축방향에 따라 appearance mass spectrometry(AMS)를 통해 조사하였으며, 플루오린 원자의 상대적 밀도 변화가 actinometry법에 의해 조사되었다. 수소첨가에 따른  $CF_2$  래디칼의 거동을 actinometry와 AMS로 살펴보았을 때 서로 일치하는 경향을 얻었으며 마이크로웨이브 전력 500 W, 압력 7.5 mTorr에서  $CF_3$ 와  $CF_2$  래디칼의 밀도가 CF에 비해 높았으며 각각  $2 \times 10^{13}/cm^3$ ,  $1 \times 10^{13}/cm^3$ 의 값을 가졌다. 수소를 첨가함에 따라 플루오린 원자와  $CF_3$ 의 밀도는 감소하는 반면  $CF_2$ 와 CF의 밀도는 현저히 증가하여 수소가 40% 첨가된 경우  $CF_2$ 의 밀도가  $CF_3$ 보다 커짐을 확인하였다. 또한,  $CF_2$ 가 증가하면서  $C_2F_4$ 의 존재가 확인되었으며, 수소가 30% 첨가된 경우 축방향을 따라  $C_2F_4$  래디칼만이 증가하였고 플루오린 원자는 감소하는 반면 다른  $CF_n(x=1\sim3)$  래디칼은 거의 변화가 없었다. 이러한 실험 결과를 토대로  $CF_4+H_2$  플라즈마를 이용한 산화막 식각 특성이 설명되었다.

**ABSTRACT** - We examined the variation of the densities of fluorocarbon radicals and atomic fluorine as functions of hydrogen addition percentage, gas pressure and axial distance in a  $CF_4$  electron cyclotron resonance (ECR) plasma employing the appearance mass spectrometry (AMS) and actinometry. The behavior of  $CF_2$  radical investigated by AMS well coincides with that by actinometry. The densities of  $CF_3$  and  $CF_2$  are higher than that of CF radical and their absolute values were  $2 \times 10^{13}/cm^3$ ,  $1 \times 10^{13}/cm^3$  respectively at the microwave power of 500 W and the operating pressure of 7.5 mTorr. As the hydrogen percentage increases, the CF and  $CF_2$  radical densities increase while the  $CF_3$  radical and the atomic fluorine concentration decrease. The density of  $CF_2$  radical exceeds that of  $CF_3$  radical at the 40% of hydrogen addition. As the  $CF_2$  radical density increases,  $C_2F_4$  radical begins to be observed and its density increases. As the distance from the ECR layer increases, only the  $C_2F_4$  radical density increases among various fluorocarbon radicals and the atomic fluorine concentration decreases. The mechanism of the  $SiO_2$  etching characteristics in an ECR etcher is discussed on the basis of the experimentally observed fluorocarbon radical behavior.

### 1. 서 론

근년들어 전자 회전 공명 플라즈마와 같은 각종 저압,

고밀도 플라즈마 소스들이 반도체 공정에서의 이용 목적으로 활발히 연구되고 있다. 그런데, 이러한 소스들을 이용한 식각장치로 고집적회로를 제조할 때 산화막 식

각 공정에서 실리콘에 대한 산화막의 낮은 식각 선택도가 문제가 되어 왔으며, 최근에는 이를 해결하기 위한 여러가지 방법이 제시되고 있다[1-2]. 그러나, 선택도 뿐만 아니라 산화막 식각시 생기는 오염 입자의 생성이나 **microloading** 현상과 같은 많은 문제점들을 해결하기 위해서는 산화막 식각시에 사용되는 플루오로카본 가스가 방전될 때 생기는 각종 플루오로카본 래디칼 및 플루오린 원자의 거동 같은 플라즈마 내에서의 화학반응을 올바르게 이해해야만 여러 문제점에 대한 바른 접근이 가능하다고 할 수 있다. 이렇게 플라즈마내의 전자나 이온의 물성 뿐만 아니라, 각종 래디칼 등의 정보를 알 수 있는 진단방법으로는 레이저 형광법(LIF), 원적외선 레이저 흡수 분광법(IR Laser Absorption Spectroscopy), appearance mass spectrometry(AMS)법 등이 있다[3-5]. 이중 레이저 형광법이나 원적외선 레이저 흡수 분광법은 진단 장치가 매우 복잡하고 가격이 비싸다는 단점이 있다. AMS법은 측정하고자 하는 특정 래디칼의 ionization potential과 모(母) 가스의 dissociative ionization potential의 threshold 에너지의 차가 나는 것을 그 원리를 두고 있는데 이는 본래 하이드로카본 가스 연소시 형성되는 반응 매개자를 측정기 위한 방법이었으나[6] 최근에는 이를 각종 플라즈마 발생장치에서 fluorocarbon gas, hydrocarbon gas, silane gas 등이 방전될 때 생기는 래디칼을 측정기 위해 사용되고 있다[7, 8]. 본 연구에서는 AMS법을 사용하여 전자 회전 공명(electron cyclotron resonance, ECR) 플라즈마 발생 장치에서  $CF_4$ 와  $H_2$  가스를 방전시켰을 때 각종 플루오로카본 래디칼의 밀도 변화를 압력, 마이크로웨이브 전력, 수소 첨가율, ECR layer로부터의 거리 등을 변화시키며 살펴 보았으며, 같은 조건에서 플루오린 원자의 거동은 actinometry로 살펴보았다. 이런 래디칼과 플루오린 원자의 밀도 변화를 토대로  $CF_4+H_2$  ECR 플라즈마에서의 각종 플루오로카본 래디칼과 플루오린 원자의 거동 메커니즘과 그에 연관하여 산화막 식각 특성이 설명되었다.

## 2. 실험장치 및 구성

그림 1은 실험에 사용되어진 ECR 플라즈마 발생 장치이다. 실험에 사용된 ECR 플라즈마 장치는 주파수 2.45 GHz의 마이크로웨이브가 석영 창을 통해 지름 200 mm, 높이 200 mm의 원통형 캐비티로 전달되며 전자 회전 공명에 필요한 875 Gauss를 얻기 위한 전자석 4

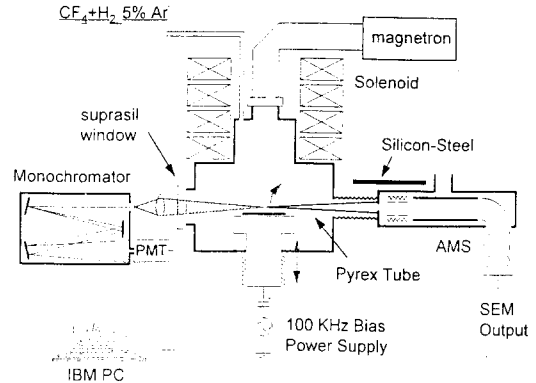


그림 1. ECR 식각 장치 및 분광 분석, AMS 진단 장치의 개략도.

조가 캐비티 주위에 장착되어 있다. 반응실에는 DC self-bias를 조절할 수 있는 주파수 100 KHz의 바이어스용 전원이 연결된 기관 지지용 전극이 있으며, 이 전극은 진공 벨로우즈 장치를 이용하여 수직 방향으로 최대 160 mm까지 움직일 수 있다. 전체 시스템의 진공 배기는 터보 분자 펌프(1300 L/sec)와 로터리 펌프(800 L/min)로 이루어져 있으며, 반응성 가스인  $CF_4$ 와  $H_2$ 는 mass flow controller(MFC)를 거쳐 반응실로 들어가게 되어 있다. 전극에 장착되는 웨이퍼의 온도는 fluoroptic 온도계(Luxtron, model 790)로 측정되었고 실제 식각 공정 시에는  $40 \pm 5^\circ C$ 로 유지되었으며, 플라즈마 진단시에는 전극에 Si이나  $SiO_2$ 와 같은 반응성 물질은 장착하지 않았다. 플루오린 원자 및  $CF_2$  래디칼의 상대적 밀도 변화를 살펴기 위해 optical emission spectroscopy(OES) 방법 중 actinometry를 사용하였다. Actinometer로 Ar (5%) 가스를 사용하였으며 여기된 플루오린 원자(F\*)의 발광 세기는 파장  $703.7 \text{ nm}(3p^2P^0 \rightarrow 3s^2P)$ , argon 여기종(Ar\*)은 파장  $750.4 \text{ nm}(4p[1/2] \rightarrow 4s[1/2]^0)$ , 여기된  $CF_2$  래디칼( $CF_2^*$ )은 파장  $251.9 \text{ nm}(A^1B_1 \rightarrow X^1A_1)$ 에서 측정하였다[9, 10].  $CF_2^*$  파장에 해당하는 빛을 채집하기 위해 200 nm에서 1000 nm 파장의 빛을 90% 이상 투과시키는 suprasil 석영창을 장착하였다. 각종 플루오로카본 래디칼 및 HF 등의 밀도 변화를 살펴보기 위해 quadrupole mass spectrometer(QMS, VG Micromass PC)가 사용되었다. QMS를 챔버에 장착할 때 진공 벨로우즈를 사용하여 축방향으로 이동이 가능토록 하였으며, AMS를 위하여 QMS의 electron energy를 조절 가능하도록 전원을 개선하여 사용하였다. QMS내 electron energy의 보정은 Ar(Argon의 ionization threshold=15.75

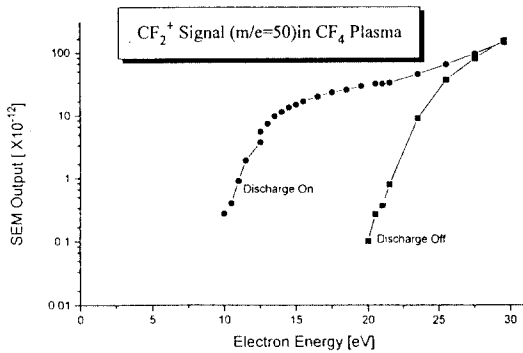


그림 2. CF<sub>4</sub> ECR 식각 장치에서 방전시와 비방전시에 QMS내 electron energy 변화에 따른 CF<sub>2</sub><sup>+</sup> 신호 변화.

eV)으로 하였으며, ECR 장치의 자장으로 인한 QMS 출력 신호의 왜곡을 막기 위해 QMS의 ionizer 부근을 silicon steel을 이용하여 자장을 차폐하였다.

일반적으로 플루오로카본 가스를 방전시키면 챔버 내부나 QMS의 filament가 오염이 되어 얻어진 데이터를 신뢰할 수 없는 경우가 있다. 이런 문제를 해결하기 위해 30분 정도 플루오로카본 가스를 방전시킨 후에는 산소를 10분 정도 방전시키고 동시에 QMS내 filament를 degassing하여 깨끗한 상태를 유지하고자 하였으며 실제 식각이나 측정에 앞서 약 5분 정도 aging을 함으로써 재현성 있는 데이터를 얻고자 하였다. 이렇게 얻어진 QMS 출력단의 신호는 약 1280번 정도의 평균값이며 실제 CF<sub>x</sub> 래디칼들의 절대값은 최대 약 25% 정도의 오차를 가진다. 또한, AMS로 래디칼의 밀도를 측정하기 위해서는 먼저 챔버내에서 이온화된 이온종이 sampling probe를 통해 유입되는 것을 막음과 동시에, 플라즈마로부터의 high energy electron이나 자외선 방사는 QMS 안에 도달한 중성 분자들을 이온화시키거나 해리시킬 수 있으므로 이런 것들 역시 QMS내로 유입되는 것을 막아야 한다. 본 실험에서는 방전을 시킨 채 QMS단의 ionizer를 끈 후 신호가 검출되는지를 살핀 결과 ionizer를 끈 상태에서는 어떤 신호도 검출되지 않음을 확인하였다. 이는 sampling probe의 끝으로부터 QMS쪽의 ionizer까지의 길이가 500 mm로 충분히 길고 축방향에 수직으로 probe를 장착했기 때문이다. 또한, 래디칼들은 매우 반응성이 강하기 때문에 sampling probe로부터 ionizer 부분까지 수송되는 동안 상호간에 재결합 등의 반응이 없도록 하여야 하는데 이는 QMS단에 turbo pump(180 L/sec)를 부착하여 differential pumping을 통

표 1. 특정 중성 분자로부터의 CF<sub>x</sub><sup>+</sup>(n=1~3) 이온들의 threshold energy

| Neutral parent  | CF <sub>3</sub> <sup>+</sup> | CF <sub>2</sub> <sup>+</sup> | CF <sup>+</sup> |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|
| CF <sub>4</sub> | 16.3 eV                      | 21.0 eV                      | 26.5 eV         |
| CF <sub>3</sub> | 10.4 eV                      | 18.0 eV                      | 21.4 eV         |
| CF <sub>2</sub> | -                            | 14.3 eV                      | 19.3 eV         |
| CF              | -                            | -                            | 13.9 eV         |

해 낮은 압력(~10<sup>-5</sup> Torr)을 유지함으로써 해결하였다. 그림 2에 electron energy에 대한 QMS 출력단의 신호크기가 m/e=50(CF<sub>2</sub><sup>+</sup>)에 대해 나타나 있다. 그림 2에서 보듯이 방전시와 비방전시 20 eV 이하에서 전형적인 hump가 나타남을 알 수 있다[11]. 표 1에는 주어진 중성 분자들의 CF<sub>x</sub><sup>+</sup>(x=1~3) 이온의 threshold energy가 나타나 있는데[12], 표 1에서 알 수 있듯이 CF로부터 CF<sup>+</sup>의 threshold는 13.9 eV, CF<sub>2</sub>로부터 CF<sub>2</sub><sup>+</sup>는 14.3 eV, CF<sub>3</sub>로부터 CF<sub>3</sub><sup>+</sup>는 10.4 eV이다. 또한, 여타 다른 분자로부터의 ionization threshold는 15 eV 이상임을 알 수 있다. 따라서, CF<sub>x</sub>(x=1~3) 래디칼의 절대 밀도를 조사할 때는 electron energy를 15 eV로 고정시키고 측정하였다. CF<sub>x</sub>(x=1~3) 래디칼의 절대 밀도 보정 및 계산은 H. Sugai 등의 방법을 따랐으며[11] 계산에 필요한 각각의 absolute cross-section 데이터는 Russel A. Bonham의 논문을 참조하였다[13].

### 3. 결과 및 토론

Actinometry로 측정코자 하는 특정한 종의 상대적 밀도를 알기 위해서는 몇 가지 제약 조건이 있다. 그 중 한 가지가 actinometer로 쓰여진 소량의 불활성 가스의 excitation threshold 및 electron impact excitation cross-section이 특정종의 그것과 비슷해야 한다는 것이다[14]. 그림 3에 나타나 있듯이 CF<sub>2</sub>의 상대적 밀도를 구하기 위해 파장 251.9 nm에서의 발광크기를 측정하였는데 actinometer로 쓰인 5% Ar의 발광 크기는 앞에서도 밝힌 바와 같이 750.4 nm에서의 크기를 재었다. 그런데, 750.4 nm에서의 Ar\*의 excitation threshold는 13.5 eV이고, 251.9 nm에서의 CF<sub>2</sub>\*의 excitation threshold는 4.5 eV이다[15]. 따라서, 이런 경우에는 F 원자의 상대적 밀도를 actinometry로 추적하는 경우와는 달리 다른 진단장치에 의한 CF<sub>2</sub> 래디칼의 변화를 actinometry에 의한 CF<sub>2</sub> 래디칼 밀도의 변화와 비교하여 그 타당성을 확인하여야 한

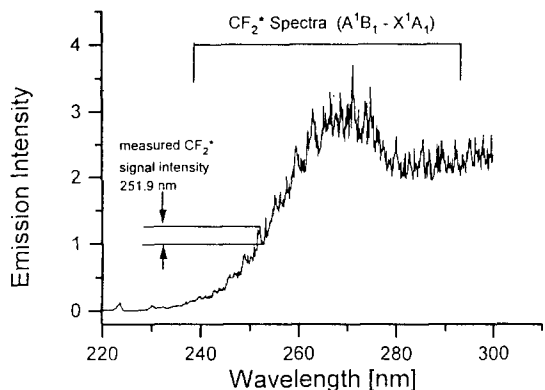


그림 3. CF<sub>2</sub>\* (A<sup>1</sup>B<sub>1</sub>→X<sup>1</sup>A<sub>1</sub>)의 발광 스펙트럼.

다. L. D. B. Kiss 등은 용량 결합형 플라즈마(capacitively coupled plasma, CCP) 발생 장치에서 압력(500~1000 mTorr)과 RF 출력(30~100 W)을 변화시키면서 CF<sub>2</sub> 래디칼의 상대적 밀도 변화를 actinometry와 레이저 유도 형광법(Laser Induced Fluorescence)으로 비교한 후 두 진단 장치에서의 결과가 서로 잘 일치함을 보인바 있다[16]. 본 연구에서는 actinometry에 의한 CF<sub>2</sub>의 밀도 변화를 수소 첨가율에 따라 조사한 것을 AMS에 의한 것과 비교하였다. 수소 첨가효과를 보는 실험에서는 가스의 총유량을 50 sccm으로 고정시켜 사용하였다. 그림 4의 (a)는 마이크로웨이브 500 W, 압력 7.5 mTorr에서 수소 첨가율에 대한 Ar\*와 CF<sub>2</sub>\*의 발광 세기의 변화이고 그림 4의 (b)는 actinometry와 AMS에 의해 조사된 CF<sub>2</sub> 래디칼 밀도의 변화이다. 두 경우 모두 수소 첨가율 40%까지는 CF<sub>2</sub> 래디칼의 밀도가 증가하다가 그 뒤로 감소하여 그 경향이 서로 잘 일치함을 보여주고 있다. 또한, 수소 40% 정도의 첨가율까지는 Ar\*의 크기가 서서히 증가하다가 50% 이상에서 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이는 수소가 첨가되면서 전자 온도가 증가하는 것에 기인하는 것으로 여겨지는데, T. Goto 등도 비슷한 견해를 밝힌 바 있다[16]. 그림 5의 (a)는 마이크로웨이브 500 W, 압력 7.5 mTorr에서 수소 첨가에 따른 CF<sub>x</sub>(x=1~3) 래디칼들의 절대 밀도 변화이고 그림 5(b)는 역시 수소 첨가에 따른 HF, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, F 원자의 변화이다. 그림 5(a)에서 알 수 있듯이 수소가 전혀 첨가되지 않은 상태에서는 CF<sub>3</sub>의 밀도가 약 2.6×10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup>으로 가장 높고 CF<sub>2</sub>, CF의 밀도는 각각 1.5×10<sup>13</sup>/cm<sup>3</sup>, 1×10<sup>12</sup>/cm<sup>3</sup> 정도이다. 수소 첨가율 40%까지 CF<sub>3</sub>의 밀도는 서서히 감소하고 CF<sub>2</sub>, CF의 밀도는 점차 증가하여 수소 첨가율

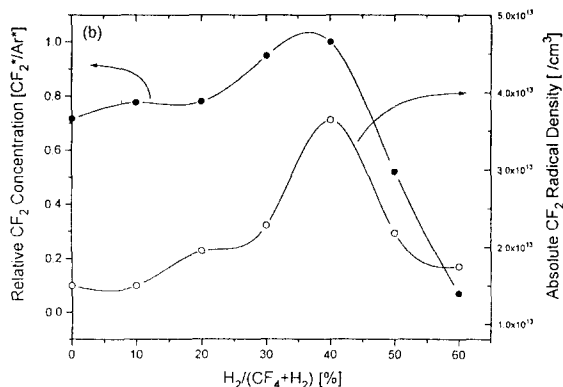
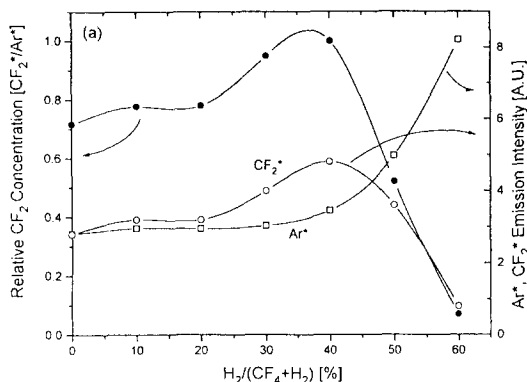


그림 4. 마이크로웨이브 500 W, 압력 7.5 mTorr에서 수소 첨가율에 따른 CF<sub>2</sub> 래디칼의 밀도 변화. (a) actinometry에 의한 CF<sub>2</sub> 래디칼 밀도의 변화. (b) AMS와 actinometry에 의해 조사된 CF<sub>2</sub> 래디칼 밀도 변화의 비교.

40%에서는 CF<sub>2</sub>의 밀도가 오히려 CF<sub>3</sub>보다 높음을 알 수 있다. 이것은 CF<sub>3</sub>+H → CF<sub>2</sub>+HF, CF<sub>2</sub>+H → CF+HF와 같은 H 원자와 F 원자의 abstraction 반응 때문이라 여겨진다. 수소 첨가율 40% 이상에서는 CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 모두 밀도가 감소하고 있는데 이는 모(母) 가스인 CF<sub>4</sub>가 끊어져서 나타나는 현상이다. 그림 5의 (b)에서 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>의 증감 경향이 CF<sub>2</sub>의 그것과 일치함을 알 수 있는데, 이는 CF<sub>2</sub>+CF<sub>2</sub>+M → C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>+M(M: third body)과 같은 단일 3-body 재결합 반응 등에 의해 생성됨을 의미한다. 그러나, ECR 플라즈마와 같이 저압에서 동작하는 플라즈마의 경우 실제 세 개의 종이 동시에 충돌하는 일은 극히 드물 것이므로 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>의 생성과정 역시 ① CF<sub>2</sub>+CF<sub>2</sub> → C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>\*, ② C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>\*+M → C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>+M과 같은 다단 반응에 의해 생성될 가능성이 더 높다[17]. 또한, 그림 5의 (b)에 수소 첨가에 따른 F 원자의 감소가 나타나 있는데, 이는

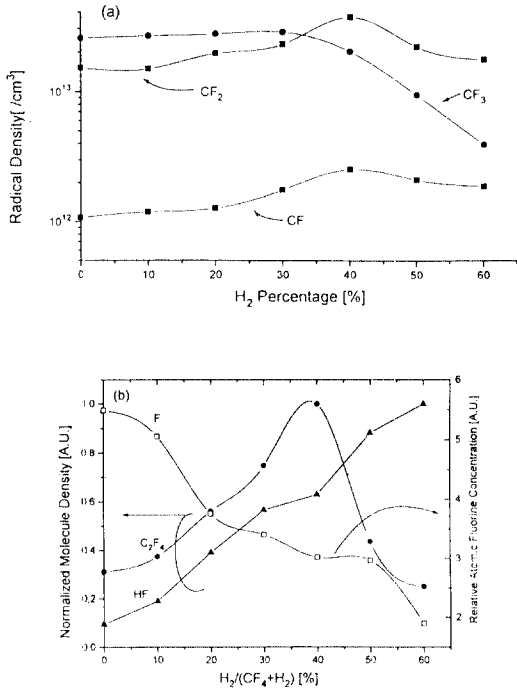


그림 5. 마이크로웨이브 500 W, 압력 7.5 mTorr에서 수소 첨가율에 따른 래디칼 및 F 원자의 밀도 변화. (a) CF<sub>x</sub>(x=1~3) 래디칼들의 변화, (b) HF, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, F 원자의 변화.

기상에서 수소가 첨가됨으로써 F 원자와 결합하는 F+H → HF와 같은 F scavenging 효과 때문이다. 따라서, 수소 첨가에 따른 F abstraction과 F scavenging 효과에 의해 반응 생성물인 HF는 수소 첨가율이 증가할수록 증가하는 것이다. 그런데, 기상에서의 이런 플루오로카본 래디칼들과 F 원자의 상대적 변화에도 불구하고, 그림 6에서처럼 같은 조건에서 수소 첨가에 따른 식각율을 살펴보면 산화막과 실리콘의 식각율에 거의 아무런 영향을 끼치지 않음을 알 수 있다.

일반적으로, CCP 식각 장치의 경우, CF<sub>4</sub>에 수소를 첨가하면 실리콘에 대한 산화막의 식각 선택도가 개선된 것은 잘 알려진 사실이며, 또한 이 경우 F scavenging에 의해 F 원자의 밀도는 줄어들고 CF<sub>2</sub>의 밀도가 증가하는 것 역시 잘 알려진 사실이다. 따라서, CCP 장치에서의 실리콘에 대한 선택적인 산화막 식각 mechanism은 F scavenging이며, 주요하게 선택도에 영향을 미치는 polymer precursor는 CF<sub>2</sub>로 알려져 있다[18-20]. 플루오로카본 래디칼과 F 원자의 상대적인 변화만 본다면 CF<sub>4</sub>

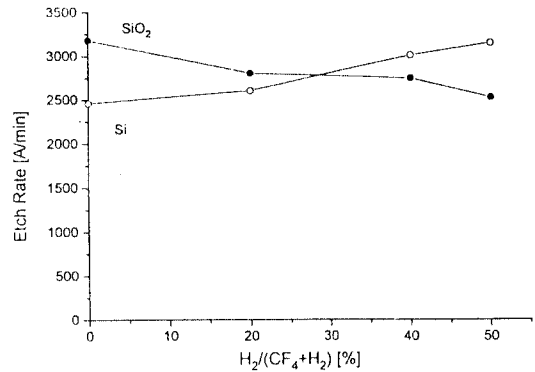


그림 6. 마이크로웨이브 500 W, 압력 7.5 mTorr에서 수소 첨가율에 따른 산화막 및 실리콘의 식각율(기타 조건 : 기판 바이어스 = -300 Vdc, 총유량 = 50 scccm).

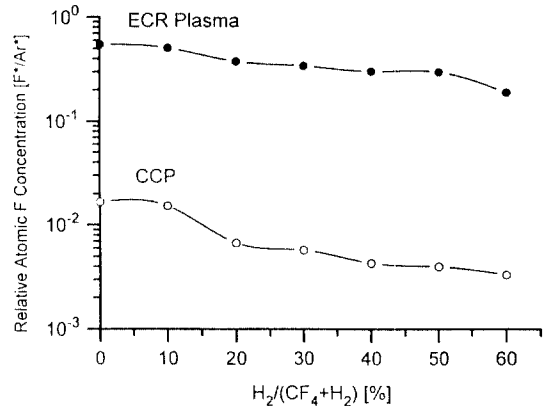
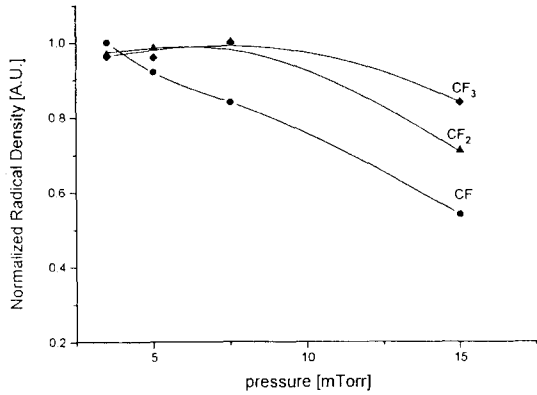
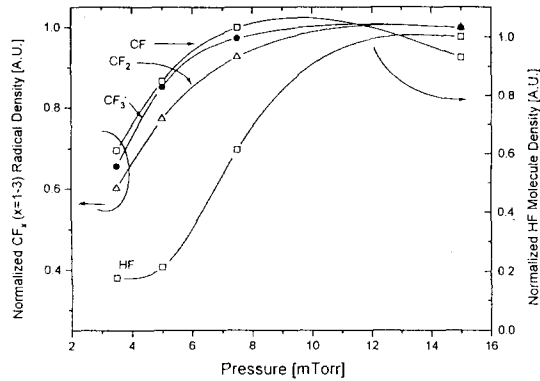


그림 7. 수소 첨가에 따른 CF<sub>4</sub> ECR 플라즈마와 CCP에서의 F 원자의 상대적 밀도 변화(기타 조건 : ECR=마이크로웨이브 500 W, 압력 7.5 mTorr, CCP=RF 300 W, 압력 300 mTorr).

ECR 플라즈마나 CF<sub>4</sub> CCP가 큰 차이가 없어 보인다. 그렇지만, H. Sugai 등이 CCP 장치에서 진단한 결과와 비교해 보면 CCP 장치에서는 수소 첨가율 10% 정도에서도 CF<sub>2</sub>의 밀도가 수소 첨가율 0%일 때 비해 100배 이상됨을 보고하였다[21]. 반면, ECR 플라즈마의 경우 수소 40%에서도 CF<sub>2</sub>의 밀도는 수소 0%보다 약 3배 정도됨을 그림 5(a)에서 알 수 있다. 또한, 그림 7에 CF<sub>4</sub> CCP 장치와 ECR 플라즈마 장치에서 수소 첨가에서 수소 첨가에 따른 F 원자의 상대적인 밀도가 semilog 스케일로 나타나 있는데, 이 때 F 원자의 상대 밀도 측정은 역시 actinometry로 하였으며, 렌즈 초점은 두 경우 모두 기판 위 2 cm 상단으로 하였다. 그림 7에서 ECR 플라즈마에



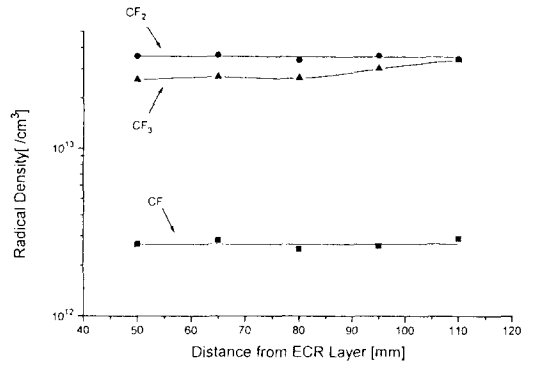
(a)



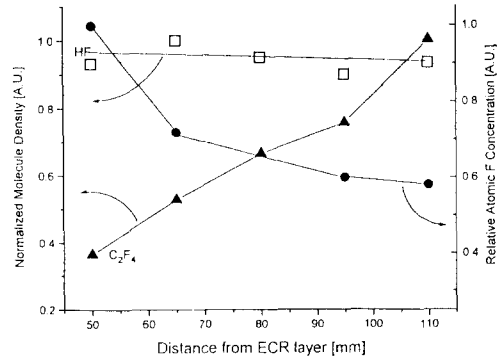
(b)

그림 8. 마이크로웨이브 500 W에서 압력에 따른  $CF_x(x=1\sim 3)$  래디칼들과 HF 밀도 변화. (a) 수소 첨가율 0%, (b) 수소 첨가율 30%.

서의 F 원자의 밀도가 CCP 장치보다 1 order 이상됨을 쉽게 알 수 있는데, 결국  $CF_4$  ECR 플라즈마 장치의 경우 CCP보다 2 order 이상 낮은 압력에서 동작함으로써 말미암아 polymer precursor인  $CF_2$ 가 수소가 첨가된다 하더라도 H와 F의 충돌에 의한 F abstraction 효과가 상대적으로 미미하여  $CF_2$ 의 증가 효과가 CCP에 비해 적을 뿐 아니라 산화막과 실리콘을 공히 식각하는 F 원자의 밀도는 CCP에 비해 상대적으로 높음으로 인해  $CF_4$  ECR 플라즈마의 경우 그림 6과 같이 식각 선택도가 낮음을 알 수 있다. 그림 8은 마이크로웨이브 500 W에서 압력에 따른  $CF_x(x=1\sim 3)$ 와 HF 밀도 변화를 나타낸 것이다. 그림 8(a)에서처럼 수소가 없는 경우에는 모든  $CF_x(x=1\sim 3)$  래디칼들의 밀도가 압력이 올라감에 따라 감소하고, 그림 8(b)에서와 같이 수소가 30% 첨가된 경우에는 반대로  $CF_x(x=1\sim 3)$  래디칼들의 밀도가 증가하



(a)



(b)

그림 9. 마이크로웨이브 500 W, 압력 7.5 mTorr, 수소 첨가율 30%에서 ECR layer와 sampling probe간의 거리가 증가함에 따른 래디칼 및 F 원자의 밀도 변화. (a)  $CF_x(x=1\sim 3)$  래디칼들의 변화, (b)  $C_xF_x$ , HF와 F 원자의 변화.

다가 7.5 mTorr 이상에서 포화되는 경향을 보이고 있다. 수소가 없을 경우  $CF_x(x=1\sim 3)$  래디칼들의 밀도의 감소는 압력이 증가함에 따라 전자 온도와 밀도가 감소하는 탓으로 여겨진다[22]. 즉,  $CF_4$ 만으로 방전시켰을 때  $CF_x(x=1\sim 3)$  래디칼들의 생성은 대부분 electron impact dissociation에 기인하는 것이기 때문에 압력에 따라 전자 에너지와 밀도가 감소하여 모가스의 양이 늘어날지라도  $CF_x(x=1\sim 3)$  래디칼들의 밀도는 낮아지는 것이다. 그러나, 수소가 첨가된 경우에는 앞서서도 밝혔듯이 래디칼의 생성 mechanism이 F abstraction 반응 등에 의해 영향을 받게된다. 더구나, 압력이 높아짐에 따라 이런 기상 반응이 더욱 활발해질 것이므로  $CF_x(x=1\sim 3)$  래디칼들의 밀도는 증가한다. 수소가 첨가된 상태에서 압력이 증가할수록 HF가 증가하고 있음이 이런 추측을 뒷받침해 준다. 그림 9의 (a)는 ECR layer로부터 QMS의

sampling probe까지의 거리가 증가함에 따라 마이크로 웨이브 500 W, 압력 7.5 mTorr, 수소 첨가율 30%에서의  $CF_x(x=1\sim3)$  래디칼들의 변화이고 그림 9의 (b)는 같은 조건에서  $C_2F_4$ , F 원자의 변화이다. ECR layer로부터 거리가 증가하여도  $CF_x$  래디칼들은 큰 변화가 없으며 F 원자의 밀도는 감소하고  $C_2F_4$ 의 밀도는 증가한다. 따라서, 축방향으로의 downstream 영역으로는 재결합 반응이 지배적이며 전자에 의한 해리 반응은 대부분 ECR layer 부근에서 일어나는 것으로 여겨진다. F 원자는 축방향으로 감소하다가 70 mm 이하에서는 포화되는 경향을 보이고 있는데 이는 F 원자의 전자 친화도로 인한  $e + F \rightarrow F^-$  과 같은 electron attachment 반응 때문이라 여겨진다. 따라서,  $CF_x$  ECR 플라즈마에서 선택적인 산화막 식각 특성을 얻으려면 수소를 첨가한 후 압력을 높이고 downstream 영역에서 식각해야 함을 알 수 있다. 그러나, 어떤 경우에도 실리콘에 대한 산화막의 식각 선택도는 2를 넘지 않았으며, 이는 앞서도 지적한 바와 같이 ECR  $CF_x$  플라즈마의 경우 CCP에 비해 전자의 온도와 밀도가 높아  $CF_x$ 가 과다하게 해리되고, 동작 압력이 낮음으로 인해 충돌 확률이 떨어져  $H_2$  첨가 등에 의한 gas chemistry의 변화가 미미하여  $CF_2/F$ 의 비가 CCP에 비하여 3 order 정도 낮음에 기인하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

ECR 플라즈마 식각 장치에서  $CF_x$ 를 방전시켰을 때 각종 플루오로카본 래디칼과 F 원자의 절대적, 상대적 밀도 변화를 수소 첨가율, 동작 압력 그리고 축방향에 따라 AMS와 actinometry를 통해 조사하였다. 수소 첨가에 따른  $CF_2$  래디칼의 거동을 actinometry와 AMS로 살펴보았을 때 서로 일치하는 경향을 얻었으며 수소를 첨가함에 따라 F 원자와  $CF_3$  밀도는 감소하는 반면  $CF_2$ 와 CF의 밀도는 증가하여 수소 첨가율 40%에서는  $CF_2$ 의 밀도가  $CF_3$ 보다 커짐을 확인하였다. 이런 플루오로카본 래디칼과 F 원자의 상대적 증감의 경향이 CCP 장치에서의 그것과 일치함에도 불구하고 실리콘에 대한 산화막의 식각 선택도는 개선되지 않았으며, 그 이유는 polymer precursor로 알려진  $CF_2$ 의 밀도가 CCP에서는 수소를 첨가함에 따라 100배 이상 증가하는 것에 비해 ECR 플라즈마의 경우 약 3배 정도만 증가하며 F 원자의 경우는 ECR의 경우 CCP에 비해 1 order 이상 높음이 확인되었다. 따라서,  $CF_2/F$ 로써 선택적 산화막 식각

특성을 설명할 때 ECR 플라즈마의 경우 CCP에 비해 3 order 정도 낮음을 알 수 있으며, 이것이 결과적으로  $CF_x$  ECR 플라즈마에서 실리콘에 대한 선택적 산화막 식각 특성을 달성할 수 없는 주된 이유임을 알 수 있었다. 압력에 대해 플루오로카본 래디칼의 밀도를 살펴본 것을 때 수소가 첨가되고 압력이 높아질수록  $CF_x(x=1\sim3)$  래디칼들의 생성 기구가 dissociation 뿐 아니라 F abstraction 등의 지배를 받음을 알 수 있으며, 축방향을 따라서는 재결합 반응이 주요함을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. S. Samukawa and S. Furuoya, *Appl. Phys. Lett.* **63**(15), 2044 (1993).
2. T. Fukasawa, A. Nakamura, H. Shindo and Y. Horiike, *Proceedings of Symposium on Dry Process*, 103 (1993).
3. S. G. Hansen, G. Luckman and S. D. Colson, *Appl. Phys. Lett.* **53**(17), 1588 (1988).
4. K. Takahashi, M. Hori and T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1088 (1993).
5. E. A. Truesdale and G. Smolinsky, *J. Appl. Phys.* **50**(11), 6594 (1979).
6. G. C. Eltenton, *J. Chem. Phys.* **15**, 455 (1947).
7. R. Robertson and A. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **59**, 3402 (1986).
8. H. Sugai, H. Kojima, A. Ishida and H. Toyoda, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2616 (1990).
9. R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. D. Benedictis and G. Ferraro, *J. Appl. Phys.* **52**, 1259 (1981).
10. W. T. Conner and H. H. Sawin, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 557 (1992).
11. H. Sugai and H. Toyoda, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 1193 (1992).
12. T. Nakano and H. Sugai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2919 (1992).
13. R. A. Bonham, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 4157 (1994).
14. G. S. Selwyn, *Optical Diagnostic Techniques for Plasma Processing* (AVS Press, 1993), Section 3.
15. L. D. B. Kiss, J. P. Nicolai, W. T. Conner and H. H. Sawin, *J. Appl. Phys.* **71**, 3186 (1992).
16. K. Miyata, K. Takahashi, S. Kishimoto, M. Hori and T. Goto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L444 (1995).
17. M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, 1994), Chap. 8.
18. R. d'Agostino, F. Cramarossa and F. Illuzzi, *J. Appl.*

- Phys. **61**, 2754 (1987).
19. S. Arai, K. Tsujimoto and S. Tachi, Jpn. J. Appl. Phys. **31**, 2011 (1992).
20. D. M. Manos and D. L. Flamm, *Plasma Etching: An Introduction* (Academic Press, 1989), Chap. 2.
21. Y. Hikosaka and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 3040 (1993).
22. 이석현, 이호준, 황기웅, 대한전기학회지 **34**, 492 (1992).