

## 식각 용기 가열에 의한 라디칼 손실 제어가 고선택비 산화막 식각에 미치는 영향

김정훈 · 이호준 · 주정훈\* · 황기웅

서울대학교 전기공학과 및 반도체 공동연구소  
\*군산 대학교 재료공학과  
(1996년 1월 29일 접수)

### Effect of the radical loss control by the chamber wall heating on the highly selective SiO<sub>2</sub> etching

J. H. Kim, H. J. Lee, J. H. Joo\* and K. W. Whang

Department of Electrical Engineering and Inter-university Semiconductor Research Center  
Seoul National University

\*Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University  
(Received January 29, 1996)

**요 약** - 초고집적회로의 집적도 증가에 따라 건식 식각 공정의 식각 선택도, 비등정도, 균일도 등과 같은 특성이 보다 개선되어지는 것이 요구되고 있으나, 현재 식각 공정에서 널리 이용되는 용량 결합 플라즈마 (Capacitively coupled plasma) 장치가 이들 특성을 만족하지 못함에 따라 고밀도 플라즈마 장치를 식각에 응용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 산화막 식각에 있어서 고밀도 플라즈마 장치의 높은 해리율로 인하여 주로 이용되는 CF 계열의 가스 방전에서 F의 과다 생성으로 SiO<sub>2</sub>/Si의 높은 식각 선택도를 얻고자 하는 데에 어려움을 겪고 있다. 본 연구에서는 챔버 벽면의 온도를 조절하여, CF<sub>x</sub> 라디칼의 주요 손실 채널중의 하나인 용기 벽면 폴리머막 형성을 제어하고, 산화막 식각에서 실리콘에 대한 선택도를 향상시킬 수 있는 방법을 제안하였다. Appearance Mass Spectroscopy(AMS)와 Optical Emission Spectroscopy(OES)를 이용하여 챔버 벽면의 온도에 따라 기관에 입사하는 라디칼 및 플라즈마 내의 라디칼 증가와 F 원자의 감소를 확인하였으며, 그 결과 챔버 벽면의 온도를 150°C로 가열함을 통해 C/F 비가 큰 가스에 대해서 40% 정도의 식각 선택도 개선을 얻을 수 있었다.

**Abstract** - The applications of the high density plasma sources to the etching in semiconductor fabrication process are actively studied because of the more strict requirement from the dry etching process due to shrinking down of the critical dimension. But in the oxide etching with the high density plasma sources, abundant fluorine atoms released from the flurocarbon feed gas make it difficult to get the highly selective SiO<sub>2</sub>/Si etching. In this study, to improve the SiO<sub>2</sub>/Si etch selectivity through the control of the radical loss channels, we propose the wall heating, one of methods of controlling loss mechanisms. With appearance mass spectroscopy(AMS) and actinometric optical emission spectroscopy(OES), the increase of both radicals impinging on the substrate and existing in bulk plasma, and the decrease of the fluorine atom with wall temperature are observed.

As a result, a 40% improvement of the selectivity was achieved for the carbon rich feed gas.

### 1. 서 론

일반적으로 플라즈마 식각 장치에서 주로 조절되고 있는 변수들인 전력, 유량, 압력, 유입되는 가스의 종류

등은 플라즈마 내의 화학종의 종류와 상태를 결정하게 되며, 기관의 전압이나 전력이 기관에 입사하는 이온의 에너지 및 플럭스를 조절하게 된다. 플라즈마를 이용한 식각 반응은 기관에로의 이온의 양과 에너지 뿐만 아니

라 라디칼 종류 또한 중요한 역할을 하는데, 후자를 조절하기 위해서는 플라즈마 내의 화학종을 바꾸어야 하며, 지금까지는 이를 위해 플라즈마 생성적인 면에서 연구가 진행되어 왔다[1].

공정에 사용되는 플라즈마는 생성과 손실의 평형 상태를 이루고 있다고 할 수 있는데, 만일 플라즈마 내의 화학종을 바꾸고자 한다면 생성을 조절하는 것 이외에 손실을 조절하는 것 또한 가능하다. 그러나 지금까지 손실에 대한 중요성은 그리 크게 생각되어져 오지 않았으며, 이는 손실을 수치화하는 것이 어렵기 때문인 것으로 사료된다. 손실에는 펌프 배기 손실과 챔버 벽면으로 증착되는 손실로 생각할 수 있다. 펌프로 배기되는 손실은 펌프의 속도 등을 조절함으로써 조절이 가능하나, 이는 압력이나 유량등의 변수와 맞물려 있기 때문에 독립 변수로 조절하기 힘들며 하드웨어 고정적이다. 챔버 벽면 손실은 챔버 벽면의 상태에 따라 크게 달라지는데, 챔버의 온도 및 챔버 표면 상태에 크게 의존한다[2]. 챔버 표면에 존재하는 입자는 그 전에 수행된 process에 의해 주로 정해지므로, 같은 표면 조건이 얻어지는 process를 한 후 식각 실험을 수행한다면 같은 표면 조건에서 단지 벽면 온도만이 독립변수로 존재하게 되어서 식각에 미치는 영향을 잘 살펴볼 수 있다. 본 연구에서는 식각 챔버 표면의 가열에 의한 챔버 벽면으로의 라디칼 손실의 제어를 통한 SiO<sub>2</sub>의 Si에 대한 식각 선택도를 향상시키는 연구를 수행하였다.

## 2. 실험 장치 및 실험

본 연구는 새로이 제안된 자화된 평면 유도 결합 고밀도 플라즈마 장비에서 실험이 수행되었으며, 장비의 개략도는 그림 1에 보여진다. 외부 자장이 인가되면 방전 효율을 높여주고, 하전 입자의 손실을 억제하며 식각 특성의 개선을 기대할 수 있다[3]. 주요 실험 변수는 표 1에 나타나 있다. 식각 용기의 벽면 온도는 외부에서 열선을 감아서 조절하였으며, 벽면 외부 일정한 곳에 thermocouple 온도계를 설치하여 온도를 읽었다. 압력의 측정에는 penning 게이지와 Capacitance monometer를 사용하였으며, 실험 전에 항상 보정을 하여서 사용하였다. 터보 펌프에 의해 배기되는 챔버는 7×10<sup>-6</sup> Torr의 기저 압력을 얻을 수 있다. 챔버 벽면의 온도를 독립 변수로 취하여 챔버내 벽면에서 라디칼의 손실이 미치는 영향을 보기 위해서 매 실험 전 산소 방전을 3분간하여 챔버

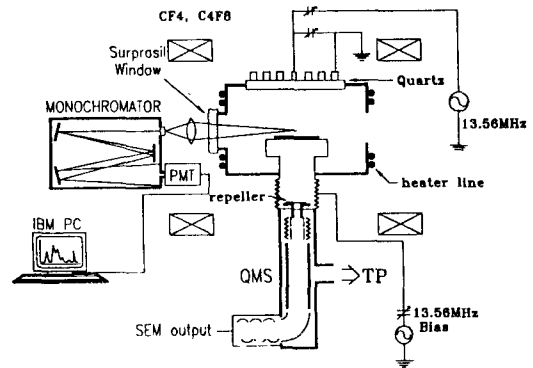


그림 1. 시스템 개략도.

표 1. 주요 실험 변수

사용한 가스	CF <sub>4</sub> , C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> (Octa-fluoro-cyclo-butene)
자장	9 Gauss
주 방전 전력	1.1 kW
주 방전 주파수	13.56 MHz
바이어스 전압	-100 V
바이어스 주파수	13.56 MHz
유량	20 sccm

벽면에 증착되는 증착막을 제거하였다.

또한, 전극에 입사하는 라디칼을 조사하기 위하여 냉각이 되는 전극에 직경 1 mm 정도의 orifice를 뚫어서 중성입자를 취한 뒤에 appearance mass spectrometry(AMS) [4]를 이용하여 라디칼의 변화를 조사하였다. AMS와 주 방전 챔버는 서로 다른 펌핑 시스템을 갖추고 있으며, AMS의 기저 압력은 3×10<sup>-7</sup>Torr, 측정 압력은 1×10<sup>-6</sup> Torr이었다. 중성입자와 더불어 이온 입자도 많이 취하게 됨으로 이온 저지를 위해 중성입자를 이온화하기 전에 (+) 전압을 가함으로 이온에 의한 신호를 배제하였다. 또, 중성 입자를 이온화 하는 에너지를 15eV로 고정하여서 각각 CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>에 의한 신호만을 취하였다[5].

Optical emission spectroscopy(OES) 실험은 각 식각 가스에 actinomer로 아르곤(Ar)을 소량(2sccm)을 첨가한 방전 플라즈마를 surprasil window를 통하여 CF<sub>2</sub>(251.9 nm)와 F(703.7 nm), 그리고 Ar(750.4 nm)의 신호를 취하였다. 렌즈를 통하여 기관 윗부분의 빛을 집광하였다.

식각 실험은 냉각수에 의해 냉각이 되는 기관에서 폴리 실리콘과 7wt% SiO<sub>2</sub>(phosphor silica glass)를 동시에 1분간 식각하였으며, 식각 속도는 식각 후에 spec-

troscopic ellipsometer(SE)를 이용하여 잔류 산화막의 두께를 측정하여 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

챔버 벽면으로의 라디칼 손실은 챔버의 상태와 플라즈마내의 라디칼들의 상대적인 밀도 분포에 따라 달라지는데, 수소가 많은 경우 F의 손실이 많아지지만, F가 많은 경우 CF<sub>x</sub> 계열의 손실이 많아진다[2]. 또한 챔버의 어느 부분이나에 따라 각각 달라진다. 방전이 강하게 일어나는 부분인 챔버의 윗부분에서는 손실이 많은 반면, 챔버의 밑부분의 경우는 상대적으로 적다. 또한 펌핑이 되는 부분에서 가까운 벽면으로의 손실이 많다. 이는 입자들의 밀도와 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 챔버 온도 효과를 보기 위해서 일정한 챔버 상태를 유지하여야 하고, 측정 부분의 위치가 일정하여야 한다. 이를 위해 매 실험전 일정 시간 산소 방전을 하여 챔버의 내벽에 증착되는 폴리머막을 제거하여 깨끗한 표면이 유지되도록 했으며, 실험후 챔버의 내벽에 쌓이는 폴리머의 증착 속도를 조사하였다. 벽면에 쌓이는 폴리머의 양은 챔버 중간 부분 높이의 내벽에 1 cm<sup>2</sup> 크기의 정사각형 실리콘 웨이퍼를 붙친 뒤, 1분 방전 후 꺼내서 spectroscopic ellipsometer(SE)로 측정하였다. 두께를 측정하는 경우 SE는 그 물질의 굴절률 데이터를 가지고 있어야 하지만, 폴리머의 굴절률을 SiO<sub>2</sub>의 것으로 사용하였을 때, 그 두께가  $\alpha$ -step으로 측정된 경우와 그리 차이가 없었으므로 폴리머막의 두께는 SE로 측정시 굴절률을 SiO<sub>2</sub>의 값을 사용하였다. 이 결과 그림 2에서 볼 수 있듯이, 카본이 많은 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>의 경우는 벽면 온도 30°C에서 1548Å/min의 증착속도로 폴리머를 형성하였으나, 벽면 온도를 150°C로 올린 경우 752Å/min 정도로 감소하였다. 이에 반해 폴리머를 적게 형성시키는 CF<sub>4</sub>의 경우 30°C에서 273Å/min이었으나, 150°C에서는 114Å/min 정도이었다. 줄어든 비율은 비슷하더라도, 절대적인 양은 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>방전의 경우가 월등히 많이 줄어들음을 알 수가 있다. 따라서 온도에 따른 압력 변화를 살펴보면, (그림 3) 벽면 손실이 적은 CF<sub>4</sub> 방전의 경우가 같은 유량(20 sccm)과 같은 펌핑 속도임에도 불구하고 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 방전의 경우보다 압력이 높으며, 온도가 높아감에 따라 후자의 압력이 점점 증가하는 것이 뚜렷이 보이는 반면, 전자의 경우는 거의 압력 변화를 살펴 볼 수가 없었다. 이로부터 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>과 같이 폴리머 형성을 잘하는 가스의 경우 폴리

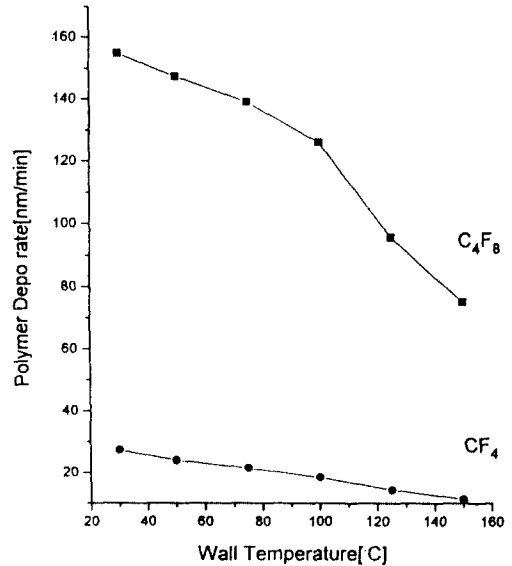


그림 2. 폴리머 증착 속도.

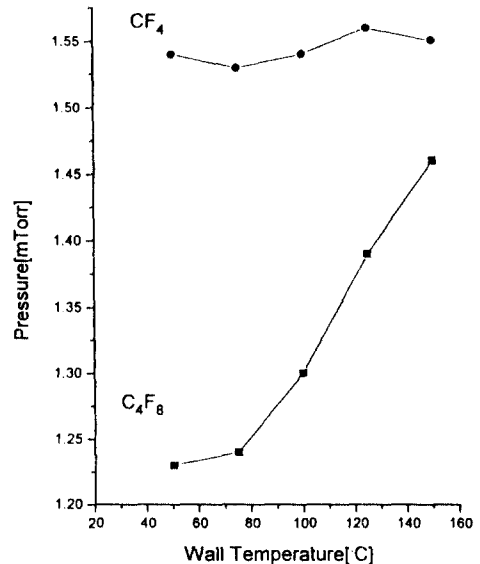


그림 3. 온도에 따른 압력 변화.

머 precursor들의 벽면으로의 손실이 상당한 양이라는 것을 알 수가 있다.

이러한 결과로 벽면 온도가 올라감에 따라 벽면 폴리머를 구성하는 CF<sub>x</sub> 계열의 라디칼의 손실이 줄어들고 동시에 bulk 플라즈마 내의 라디칼의 증가를 예상할 수 있으며, 따라서 기판에 입사하는 라디칼의 양이 증가함을

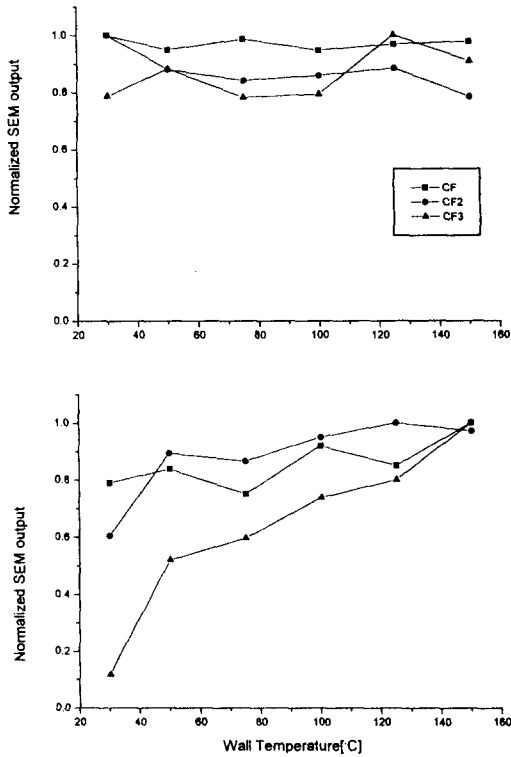


그림 4. AMS에 의해 측정된 CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 라디칼 밀도 변화 (a) CF<sub>4</sub> 가스 방전의 경우 (b) C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 가스 방전의 경우.

생각할 수 있다. 그림 4는 AMS를 이용하여 벽면의 온도 변화에 따른 기관에 입사하는 라디칼의 양의 변화를 조사한 것인데, 그림 (a) CF<sub>4</sub> 방전의 경우와 (b) C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 방전의 경우가 상당한 차이를 나타내고 있다. CF<sub>4</sub>의 경우 어떤 경향성을 찾아 보기 힘든 반면, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>의 경우 CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 모두 증가하는 경향을 보여 주고 있다. C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>의 경우 모 가스로부터 해리될 수 있는 입자 중에서 C<sub>4</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>등 더 무거운 종들이 존재할 수 있고, 이러한 종들도 벽면 온도에 의해서 손실이 줄어들 것이다. 그러나 이러한 종들의 문턱에너지(threshold energy)가 알려져 있지 않아서, AMS로 이러한 라디칼만을 구별하여 측정할 수 있지는 않으나, 이러한 무거운 종들의 손실도 적게 되리라고 생각되며, 플라즈마 내에 존재하는 시간이 길어져 CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>와 같은 비교적 간단한 라디칼로 분해될 확률이 크고 그 결과 구조가 비교적 복잡한 라디칼의 손실 감소의 영향이 CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>의 신호에 섞여서 나왔다고 할 수 있다. 즉, CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>의 신호의 증가는 CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 라디칼의 손실과 이것들의 모 가스(parent gas)의 손실이 감소

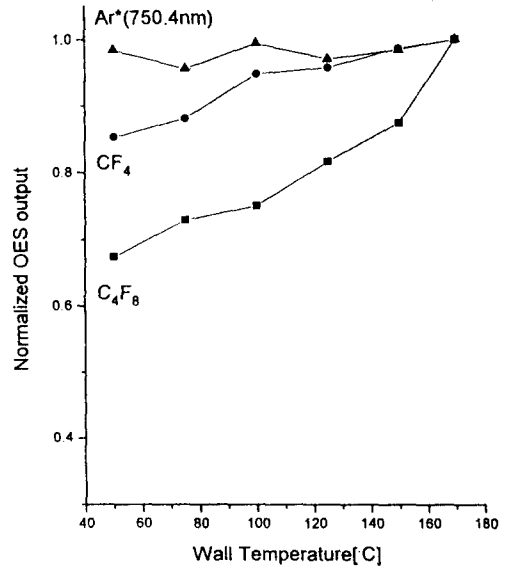


그림 5. OES에 의해 측정된 CF<sub>2</sub>(251.9 nm) 라디칼의 상대적 밀도 변화.

함을 나타낸다고 할 수 있다.

플라즈마로부터 나오는 스펙트럼의 발광 강도는 다음과 같이 표시된다.

$$n \int n_e(E) v_e \sigma dE$$

(n; 입자의 농도, n<sub>e</sub> 전자의 농도, v<sub>e</sub>; 전자의 속도, σ, 여기될 확률, E; 에너지)

벽면 온도가 전자의 분포함수에 크게 영향을 미치지 않는다고는 생각되지 않으며, 이것은 거의 일정한 Ar\*(750.4 nm)의 신호로 간접적으로 확인할 수 있다. 따라서 위에서 의하여 CF<sub>2</sub>(251.9 nm) 신호의 변화는 입자의 농도 변화를 나타낸다고 생각할 수 있고, 이는 AMS의 결과와도 잘 일치하고 있다. 이 optical emission spectroscopy(OES) 결과에서도 폴리머를 잘 증착시키는 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 가스의 경우가 그렇지 못한 CF<sub>4</sub> 가스의 경우보다 훨씬 많은 양의 CF<sub>2</sub>의 증가를 보여주어주고 있다.

그림 6은 OES에 의해서 F\*(703.7 nm)의 변화를 온도에 대해 살펴본 것이다. 여기서 온도가 올라감에 따라 F\* 신호가 감소함을 볼 수가 있다. 이 경우 온도가 올라감에 따라 F 원자의 벽면으로의 손실이 많아짐에 따라 bulk 플라즈마 내의 F 원자가 적어졌다고 생각하기는 힘들다. 이러한 영향이라기 보다 다음과 같은 이유 때문이라고 생각된다. A를 라디칼, B를 F 원자, C를 비

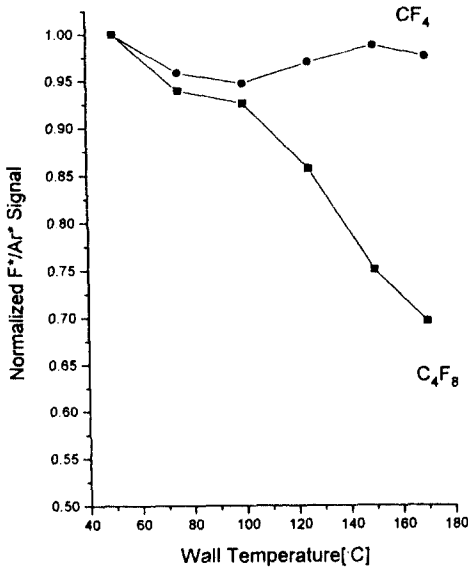


그림 6. OES에 의해 측정된 F(703.7 nm) 원자의 상대적 밀도 변화.

활성인 중성입자라고 한다면, 플라즈마 내는  $A + B \rightleftharpoons C$  와 같은 평형 상태가 불안정하게 성립한다. 물론 플라즈마 내의 화학종은 무척 많아서 단순한 이러한 평형식으로 생각하기 힘든 면도 있으나, 개념상 이러한 식으로 표현을 한다면, 챔버 벽면 온도가 올라감에 따라 B와 C는 변화가 거의 없게 된다. 다만, A의 증가만이 있는데, 이 평형식에서 A가 증가하게 되면, 평형식을 만족하기 위하여 C가 증가하며, 이에 따라 B가 감소한다. 따라서 F 원자의 감소를 예상할 수 있으며, 라디칼의 증가가 많은 가스의 경우에 F 원자의 감소가 더 뚜렷하리라고 예상되며, 그림 6의 결과가 이에 잘 보여주고 있다. 이 결과는 Sugai *et al.*[6]의 결과와는 다소 다른 결과인데, 이는 압력에 의한 영향으로 사료된다. 즉 Sugai *et al.*의 결과는 F 원자의 감소가 거의 보이지 않고 유지되는 경향을 보이고 있는데, 그들이 사용한 장비는 capacitively coupled RF(압력; 100mTorr, 전력; 100 W) 방전 장치로 비활성 중성입자가 무척 많기 때문에 라디칼의 손실 감소로 인한 bulk 플라즈마 내의 증가가 위의 화학 평형식에 그리 크게 기여를 못하는 영역으로 생각된다. 즉 평형 상수  $\frac{1}{k} = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c}$  에서 [C]의 값이 상대적으로 무척 커서 [A]의 증가가 [C]의 증가나 [B]의 감소에 크게 기여하지 못하는 경우로 생각된다.

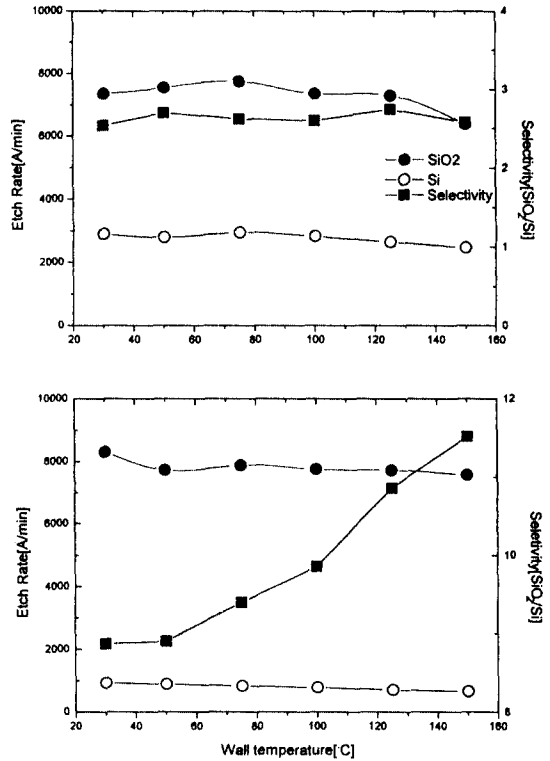


그림 7. 벽면 온도에 따른 식각 속도 (a) CF<sub>4</sub> 가스 방전의 경우 (b) C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 가스 방전의 경우.

이상으로 챔버 벽면 온도를 올림으로 bulk 플라즈마 내의 라디칼의 양이 늘어나고 F 원자의 농도를 줄였음을 보였다. 이 결과로 CF<sub>4</sub>/F의 비가 상당히 증가하였기 때문에, SiO<sub>2</sub>/Si의 선택도가 개선됨을 예상할 수 있다. 그림 7은 이러한 결과를 보여 주는 것으로, 그림 (a) CF<sub>4</sub>의 경우 SiO<sub>2</sub>의 식각 속도는 7500Å/min에 SiO<sub>2</sub>/Si 식각 선택도 2.5정도로 벽면 온도에 따른 변화가 거의 없었다. 이에 반하여 그림 (b) C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>의 경우 상당한 변화를 보이고 있다. 즉, 벽면 온도가 30°C의 경우 SiO<sub>2</sub>의 식각 속도 8311Å/min에 SiO<sub>2</sub>/Si 식각 선택도 8.87이었지만, 온도를 150°C로 올린 경우 SiO<sub>2</sub> 식각 속도 7570Å/min에 SiO<sub>2</sub>/Si 식각 선택도 11.52로 향상되었다. 이 경우 F 원자의 감소로 SiO<sub>2</sub>의 식각 속도도 약간 감소하나, Si의 식각 속도가 더 많이 감소하여 SiO<sub>2</sub>/Si 선택도의 개선이 일어났다.

#### 4. 결 론

챔버 벽면의 온도를 올림으로서 플라즈마 내의 라디

칼의 손실을 막음과 동시에 벽면에 증착되는 폴리머를 감소시킴으로써 해서 챔버 오염을 줄일 수 있었으며, 라디칼 손실이 줄어들음으로써 해서 bulk 플라즈마의 라디칼 양을 늘려 선택적인 식각이 되도록 하였다. 즉,  $CF_4/F$ 의 비를 증가하므로 해서  $SiO_2/Si$ 의 선택적인 식각을 얻을 수가 있었으며, 이러한 현상은 폴리머를 잘 유발시키는  $C_4F_8$  가스에서 뚜렷이 일어나며, 그렇지 않은  $CF_4$  가스에서는 찾아보기 힘들었다.

### 참고문헌

1. K. Kubota, H. Matsumoto, H. Shindo, S. Shingubara and Y. Horiike, Jpn. J. Appl. Phys. Vol **34**, 2119 (1995).
2. T. Nakano and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. Vol **31**, 2919 (1992).
3. H. J. Lee, I. D. Yang, J. H. Joo and K. W. Whang, *Proceeding of the 12th Symposium on Plasma Processing*, 485 (1995).
4. H. Sugai and M. Toyoda, J. Vac. Sci. Technol. **A 10**(4), 1193 (1992).
5. Y. Hikosaka and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. Vol **32**, 3040 (1993).
6. S. Ito, K. Nakamura and H. Sugai, Jpn. J. Appl. Phys. Vol **33**, L1261 (1994).