

## SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> 혼합비에 따른 실리콘 식각 특성 고찰

논문  
13-2-4

### A Study on the Silicon Etching Characteristics in ECR using SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> Gas Mixtures

이상균\*, 강승열\*\*, 권광호\*\*\*, 이진호\*\*, 조경익\*\*, 이형중\*

(Sang-Kyun Lee\*, Seung-Youl Kang\*\*, Kwang-Ho Kwon\*\*\*, Jin Ho Lee\*\*, Kyoung Ik Cho\*\*, and Hyung-Jong Lee\*)

#### Abstract

Etch characteristics of SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> electron cyclotron resonance(ECR) plasmas have been investigated. Surface reaction of gas plasma with polysilicon was also analysed using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). At the same time, the relationship between surface reaction and the etched profile of polysilicon was examined using XPS. The etch rate of polysilicon and oxide increases with increasing flow rate of SF<sub>6</sub> in the SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> gas mixture, and its selectivity also increases. It was also found that as increasing flow rate of SF<sub>6</sub> in the SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> gas mixture, the atomic% of chlorine detected at surface region decrease, but F and S contents increase. At the same time, when the mixing ratio of SF<sub>6</sub> gas increases, the anisotropy of etched polysilicon is sharply decreased in the 0%~10% range of the SF<sub>6</sub> mixing ratio, but is rarely varied in the range over 10%, in spite of the large variations in flow rates. It can be explained that the bonding of S-Si due to SiS<sub>x</sub>(x≤2) compound formed on the etched surface suppress the formation of Si-Cl and/or Si-F bonding in the silicon etching.

**Key Words(중요용어)** : Anisotropy(비등방성), Cl<sub>2</sub> gas, SF<sub>6</sub> gas, polysilicon, ECR, XPS, FED

#### 1. 서 론

Field emission display(FED) 소자는 차세대 디스플레이 소자로 각광받고 있다. 이러한 FED 소자를 제작하는데 있어 silicon-tip의 사용이 점점 증가하고 있다[1]. FED 소자의 제작에 있어 tip의 형성은 매우 중요한 공정으로, 가공된 tip의 형상에 따라 tip에서 방출되는 전자 효율에 커다란 영향을 미치기 때문이다. 이는 FED tip에서 효율적인 전자 방출을 위하여, tip의 가공시 적절한 식각 단면의 조절이 요구됨을 의미한다. 한편 다결정 실리콘의 비등방성 식각을 위하여 염소화합물을 이용한 플라즈마

식각이 주로 이용된다[2~3]. 그러나 Cl<sub>2</sub>, BCl<sub>3</sub> 등의 염소 화합물을 이용하여 다결정 실리콘을 식각하는 경우, 식각단면의 조절이 어렵다는 단점이 있다. 한편 Cl<sub>2</sub> 가스에 의한 실리콘 표면 반응은 많이 연구되었으나[4~5], Cl<sub>2</sub>와 불소 화합물 플라즈마에 의한 실리콘의 표면 반응은 거의 연구되지 않은 상태이다. 본 연구에서는 식각단면의 조절을 용이하게 하기 위하여, Cl<sub>2</sub> 가스에 불소 화합물을 첨가하여 다결정 실리콘의 식각 특성(식각 속도, 식각 선택비 및 식각 단면의 변화 등)을 추출하였다. 또한 SF<sub>6</sub> 가스의 첨가시, 다결정 실리콘의 식각 특성과 실리콘 표면 반응의 상관관계를 조사하였다. 이를 위해 플라즈마 밀도가 높고, 고진공(1~10mTorr)에서도 고밀도 플라즈마를 유지할 수 있는 전자 회전 공명 플라즈마(electron cyclotron resonance plasma, ECR) 장비를 이용하였으며, SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> 가스 혼합비에 따라 실리콘 표면에 형성되는 잔류막을 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)로 분석하였다. 한편 식각 가스의 변화에 따른 식각 단면의 변화는 SEM으로 관찰하였다.

\* : 전남대학교 물리학과  
(광주 광역시 북구 용봉동 300, E-mail : leesk@chonnam.chonnam.ac.kr)

\*\* : 한국전자통신연구원 회로소자기술연구소

\*\*\* : 한서대학교 전자공학과

1999년 5월 21일 접수, 1999년 12월 28일 심사완료

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 플라즈마 식각 장비를 그림 1에서 개략적으로 나타내었다. ECR 플라즈마 source(ASTeX 1500)는 stainless steel chamber의 윗 부분에 설치되었다.

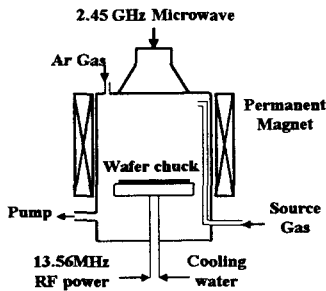


그림 1. ECR 플라즈마 식각 장비의 개략도  
Fig. 1. A schematic illustration of ECR plasma etching system

Stainless steel chamber 내벽은 anodized Al 막이 코팅되어 있으며, 챔버 외벽에는 다중극을 갖는 영구 자석을 설치하여, 플라즈마의 균일도를 향상시키고자 하였다. 2.45GHz의 마이크로 파인 source power는 3-stub로 이루어진 impedance matching회로를 통해 챔버에 인가된다. 13.56MHz인 RF power는 웨이퍼로 RF bias를 제공하기 위해 정전 chuck에 인가하였다. 시료는 정전 chuck 위에 위치하고, 식각시 정전 chuck의 온도는 25℃로 유지되었다. 본 실험에서는 플라즈마와 전극사이에 형성되는 DC bias voltage가 -150V로 유지되도록 하였다. 따라서 시료의 표면에 가해지는 ion bombardment effects는 동일한 것으로 판단된다. 식각 챔버는 300 l/s의 터보 분자 펌프에 의해  $5 \times 10^{-7}$  Torr에 도달된 후 식각 가스가 식각 챔버내로 주입되도록 하였다. 식각에 사용되는  $Cl_2$ 와  $SF_6$  가스의 유량은 각각 mass flow controller(MFC)를 통해 조절되었으며,  $Cl_2$  가스의 유량은 7~20sccm까지 변화되었고,  $SF_6$  가스의 유량은 0~13sccm까지 변화되었다. 챔버 압력은 capacitance manometer를 사용해서 측정되었으며, 4mTorr로 유지하였다. 또한 ECR source power는 900W로 고정하였다.

이 실험에서 사용된 시료는 n형 Si (100) (5 in.

diam.) 기판을 사용하였으며, 열산화막을 약 1000 Å 두께로 성장한 후 low pressure chemical vapor deposition(LPCVD)방법으로 약 1.6 $\mu$ m의 두께의 다결정 실리콘을 증착하였다. 다결정 실리콘의 식각시 마스크층을 위하여, 약 4000 Å 두께의 LTO(Low Temperature Oxide) 막을 형성하였다. 마스크 층의 패턴을 형성하기 위하여, lithography 공정을 수행후, applied materials사의 P-5000 식각 장비를 이용하여 산화막을 식각하고, barrel type의 plasma stripper를 이용하여 감광막을 제거하였다. 감광막을 제거한 후 다결정 실리콘을 식각하여 실리콘 tip을 형성하였다. 다결정 실리콘막과 산화막의 식각률은 ECR 플라즈마 식각 장비로 식각한 후 nanospec(model : Leitz ERGOLUX)을 이용하여 식각 전후의 두께를 측정하여 구하였다. 이때 다결정 실리콘의 식각속도를 추출하기 위하여, 산화막위에 형성된 약 4000 Å 두께의 다결정 실리콘 막이 사용되었다.

시료의 표면반응을 조사하기 위한 XPS 분석은 VG Scientific의 ESCALAB 200-R System을 사용하였으며, x-ray source로는 260W의 Al K $\alpha$  (1486.6eV)가 이용되었다. Survey spectra는 100eV의 pass energy를 사용하였으며, 검출되는 원소에 대한 narrow scan 분석에는 20eV의 pass energy가 사용되었다. 한편 실리콘을 식각한 후 시료를 vacuum carrier(carrier를  $10^{-3}$ Torr로 유지)에 담아서 이동하여, 식각 후 시료의 공기 노출에 따른 시료 표면의 변화를 최소화하였다. 시료 단면의 관찰을 위하여 Hitachi SEM이 이용되었으며, anisotropy는 다음 식을 이용하여 계산하였다[6].

$$Anisotropy = 1 - \frac{R_v}{R_l}$$

여기서  $R_l$ 은 횡방향의 식각 속도,  $R_v$ 는 종방향의 식각 속도이다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 플라즈마내에 공급되는  $SF_6$  가스 혼합률에 따른 undoped poly-Si 및 산화막의 식각 속도 변화를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 FED tip을 형성하기 위하여 산화막을 undoped poly-Si의 식각 마스크로 사용하였으며, 따라서 산화막의 식각 선택비는 FED tip을 형성하는데 있어 중요한 공정 변수이다. 그림을 살펴보면,  $SF_6$  가스의 유량이 증가함에 따라 산화막 및 다결정 실리콘의 식각 속도가

SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> 혼합비에 따른 실리콘 식각 특성 고찰……이상균, 강승열, 권광호, 이진호, 조경익, 이형중

증가함을 보인다. 이러한 SF<sub>6</sub> 가스 유량의 변화에 따른 다결정 실리콘의 식각 속도 변화는 식각 가스에 의해 플라즈마내에서 형성되는 Cl radical 및 F radical과 다결정 실리콘의 반응 속도 및 반응 생성물의 증기압 차이에 기인하는 것으로 판단된다. F radical의 경우에는 실리콘과의 반응이 Cl radical 보다 더 용이하고, 식각 생성물인 SiF<sub>4</sub>(-144.0℃ @ 1mmHg)가 SiCl<sub>4</sub>(-63.4℃ @ 1mmHg)보다 더 증기압이 높아 식각 표면에서 이탈이 용이한 것으로 알려져 있다[7]. 한편 그림으로부터 SF<sub>6</sub> 가스의 유입량 증가에 따른 산화막의 식각 속도 선택비도 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 산화막을 다결정 실리콘의 식각 마스크로 사용하는 경우, Cl<sub>2</sub> 가스 유량이 상대적으로 적은 경우에 FED tip의 형성에 유리함을 알 수 있다.

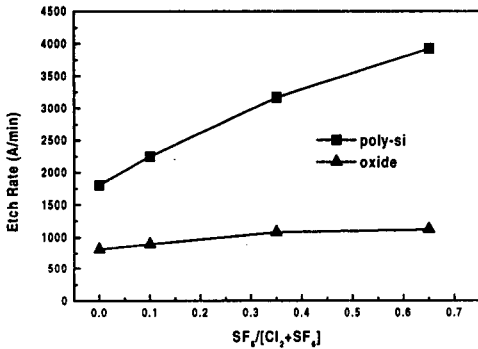


그림 2. 폴리실리콘과 옥사이드 식각률에서 SF<sub>6</sub> 혼합비의존성

Fig. 2. The SF<sub>6</sub> mixing ratio dependence of polysilicon and oxide etching rate

그림 3은 식각 가스의 혼합비에 따른 다결정 실리콘의 식각 단면 변화를 나타낸 것이다. 식각 단면의 변화는 anisotropy의 변화로 나타내었다. 그림을 살펴보면 SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 증가함에 따라 다결정 실리콘 막의 anisotropy는 SF<sub>6</sub> 가스의 유량비가 10%인 경우까지는 급격히 변화되나, 10% 이상에서는 SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 변화됨에도 불구하고, 거의 일정함을 보인다. SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 10% 이상에서 anisotropy가 거의 변화되지 않는 것은 플라즈마내에서 형성되는 plasma species에 의한 표면 반응의 변화와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

이상에서 언급한 시료 표면의 반응의 변화가 식각

특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 식각 가스에 따른 실리콘 표면의 변화를 XPS로 분석하였다.

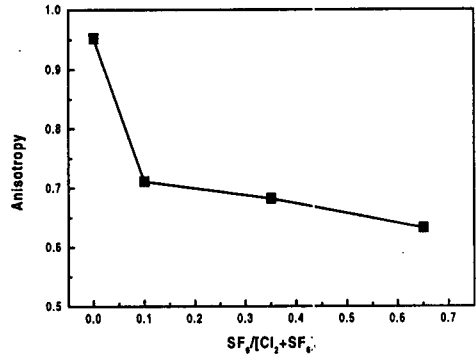


그림 3. 식각가스의 혼합비에 따른 폴리실리콘의 식각 단면 변화

Fig. 3. The SF<sub>6</sub> mixing ratio dependence of polysilicon and oxide etching rate

표 1. SF<sub>6</sub> 유량비에 따른 각 원소의 Atomic % 변화

Table 1. Atomic % changes as a function of SF<sub>6</sub> flow rate

SF <sub>6</sub> /(Cl <sub>2</sub> +SF <sub>6</sub> )	Si	C	O	F	Cl	S
0.35	49.850	2.865	44.835	1.454	0.498	0.498
0.65	50.154	5.427	42.561	1.009	0.534	0.315
0.90	55.676	5.704	36.520	0.874	1.167	0.059
1.00	81.812	3.557	10.903	0	3.728	0

표 1은 식각 가스의 혼합비에 따른 실리콘의 표면에 검출되는 원소의 atomic %을 나타낸 것이다.

일반적으로 Cl<sub>2</sub> 가스에 의해 식각된 실리콘 웨이퍼를 XPS 분석하는 경우, 시료의 표면에서 Cl 원소가 거의 검출되지 않는다. 이는 공기중의 H<sub>2</sub>O가 시료 표면에 존재하는 Cl 원자와 반응하여, HCl의 화합물을 형성하고, 이들이 시료의 표면에서 이탈되기 때문으로 알려져 있다[4]. 그러나 본 실험에서는 실리콘 웨이퍼를 식각 후 vacuum carrier를 이용하여, 공기중의 수분과의 반응을 최소화한 결과, Cl 원소가 뚜렷하게 검출되었다. SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> 가스를 이용하여 실리콘을 식각한 시료의 표면에서는 Si, C, O, F, Cl 및 S 원소가 검출되었다. 표를 살펴보면, SF<sub>6</sub> 가스의 혼합비가 감소함에 따라 Cl atomic%는 증가하고, F

및 S atomic%는 감소함을 알 수 있다. 이는 플라즈마내에 공급되는 SF<sub>6</sub> 및 Cl<sub>2</sub> 가스 분압의 변화와 일치하는 경향을 보인다. 한편 Cl<sub>2</sub> 가스의 혼합비가 증가함에 따라 시료의 표면에서 검출되는 산소의 atomic%는 점점 감소함을 보인다.

이러한 원소의 변화 원인을 살펴보기 위하여 각 원소의 narrow scan analysis가 수행되었다. 그림 4는 Ar sputtered 실리콘 웨이퍼에서 추출한 Si 2p 스펙트럼과 Cl<sub>2</sub> 식각된 실리콘 웨이퍼에서 추출한 Si 2p 스펙트럼을 나타내었다. 그림을 살펴보면, Ar sputtered 실리콘 웨이퍼의 경우에는 99.3eV에서 피크가 뚜렷하게 형성되며, 이는 Si-Si 결합에 해당한다. 이러한 Ar sputtered sample에 비해 Cl<sub>2</sub> 가스에 의해 식각된 시료의 경우, Si-Si 결합보다 낮은 결합 및 높은 결합에너지에서 2개의 피크가 존재함을 확인할 수 있다. Si-Si 결합 에너지보다 높은 결합에너지, 즉 약 102eV에서 검출되는 피크는, SiCl, SiCl<sub>2</sub>, 및 SiCl<sub>3</sub> 화합물에 의한 Si-Cl 결합에너지가 100.15, 101.22 및 102.34eV[4]에 해당함을 감안하면, SiCl<sub>x</sub>(x<4) 화합물에 기인한 Si-Cl 결합에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 SiO<sub>2</sub> 화합물에 의한 Si-O 결합의 경우에는 약 103.3eV에서 검출되는 것으로 알려져 있으며, 표 1에서 나타난 atomic %를 고려하면, SiO<sub>x</sub>(x<2)인 화합물에서 검출되는 Si-O 결합이 존재해 있는 것으로 판단된다.

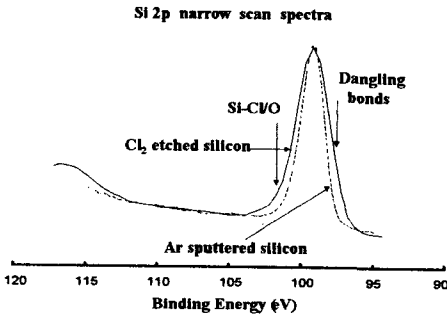


그림 4. 시료 표면에서 검출되는 Si 2p 스펙트럼 변화(실선-Cl<sub>2</sub>로 식각된 실리콘, 점선-Ar sputtered 실리콘)  
Fig. 4. Si 2p spectra of Cl<sub>2</sub>-etched Si(solid line) and Ar-sputtered-cleaned Si(dashed line)

한편 Si-Si 결합보다 낮은 결합에너지에서 검출되는 피크는 실리콘 dangling bond에 기인하는 것

으로 알려져 있다[4].

그림 5는 가스 혼합비에 따라 시료의 표면에서 검출되는 Si 2p spectra 변화를 나타낸 것이다.

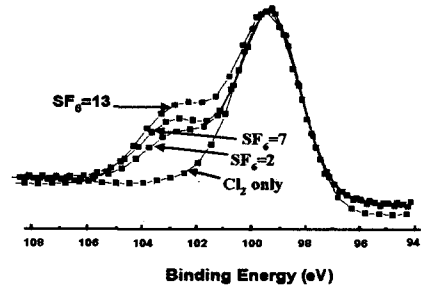


그림 5. 식각후 시료의 표면에서 검출된 Si 2p 스펙트럼  
Fig. 5. Si 2p spectra with SF<sub>6</sub> flow rate after etching

실리콘 결합상태의 상대적인 변화를 조사하기 위하여 각 spectra intensity를 동일하게 나타내었다. 그림을 살펴보면 SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 증가함에 따라 약 103.2eV에서 피크가 점점 증가함을 보인다. 한편, 표 1에 나타난 atomic%의 변화를 고려하면 103.2eV에서 검출되는 결합은 주로 oxygen과 결합된 실리콘(Si-O결합) 및 약간의 fluorine과 결합된 실리콘(Si-F결합)에서 검출되는 것으로 판단된다.

그림 6은 식각후 시료의 표면에서 검출되는 F 1s spectra를 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 SF<sub>6</sub> 가스의 혼합비가 변화함에도 불구하고 F 1s 스펙트럼은 전혀 변화를 보이지 않음을 알 수 있다. 이는 식각 가스의 조성이 변화하여도 불소의 결합 상태는 변화되지 않음을 의미한다. 한편 불소의 결합은 687 eV에서 피크가 형성됨을 보여 주며, 이는 F-Si 결합에 해당한다.

이러한 결과로부터 시료의 표면에서 불소는 거의 모두 실리콘과 결합함을 하고 있음을 알 수 있다. 이는 불소가 실리콘과 결합하여 SiF<sub>x</sub>(x<4) 화합물의 형태로 식각이 진행되는 과정에서 형성된 결합으로 판단된다. 한편 SF<sub>6</sub> 가스의 혼합비가 증가함에 따라 F 1s intensity는 증가함을 알 수 있다. 이는 SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 증가함에 따라 시료 표면에서 검출되는 F 원소가 증가함을 보여준다. 이러한 결과는 그림 2에 나타난 바와 같이, SF<sub>6</sub> 가스의 혼합비가 증가함에 따라 실리콘의 식각 속도가 증가하는 현상을 설명해 준다.

SF<sub>6</sub>/Cl<sub>2</sub> 혼합비에 따른 실리콘 식각 특성 고찰.....이상균, 강승열, 권광호, 이진호, 조정익, 이형중

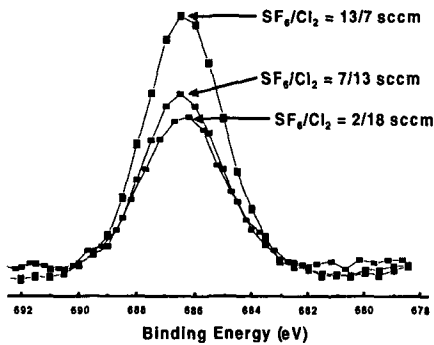


그림 6. 식각후 시료의 표면에서 검출된 F 1s 스펙트럼

Fig. 6. F 1s spectra with SF<sub>6</sub> flow rate after etching

그림 7은 식각후 시료의 표면에서 검출되는 S 2p 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 SF<sub>6</sub> 가스의 혼합비가 증가함에 따라 161.9eV에 해당하는 피크가 증가함을 알 수 있는데, 이 결합에너지는 SiS<sub>x</sub>(x<2)화합물에 기인한 S-Si 결합에 해당한다.

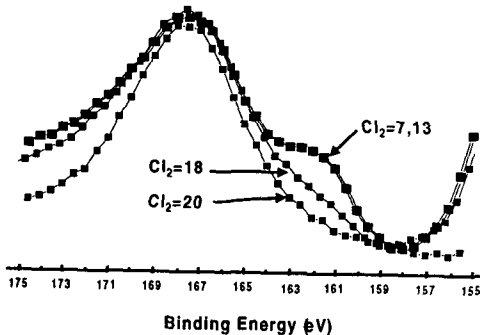


그림 7. 식각후 시료의 표면에서 검출된 S 2p 스펙트럼

Fig. 7. S 2p spectra with SF<sub>6</sub> flow rate after etching

이는 실리콘의 표면에 sulfur가 잔존하고, 이들 sulfur는 대부분 실리콘과 결합되어 있음을 보여준다. 이러한 실리콘과 sulfur의 화합물은 (SiS<sub>2</sub>의 melting point : 1090℃ [7]) 시료 표면에서 쉽게 이탈되지 않는다[7]. 따라서 sulfur 결합은 실리콘

표면에서 Si-Cl 혹은 Si-F 결합의 형성을 억제하는 결과를 초래할 것으로 판단된다. 한편 그림 6의 결과는 SF<sub>6</sub>가스의 혼합비가 증가함에 따라, 시료 표면에서 실리콘과 불소의 반응이 증가됨을 보였다. 그러나, 그림 3에 나타난 바와 같이, SF<sub>6</sub>의 혼합비가 10% 이상인 경우, 혼합비가 증가하여도 anisotropy는 거의 일정하였다. 이러한 결과는 시료 표면에 형성되는 S-Si 결합과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 또한 Si 2p 스펙트럼에서는 Si-S 결합을 확인하지 못했다. 이러한 결과는 SiS<sub>2</sub> 화합물에 의한 Si-S 결합 에너지가 103.4eV에서 검출되며, 이는 앞에서 언급한 Si 2p 스펙트럼에서 103.2eV에서 형성되는 피크와 binding energy가 거의 일치하기 때문이다. 따라서 SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 증가함에 따라 Si 2p의 103.2eV에서 검출되는 피크는 Si-F, Si-O 및 Si-S 결합이 동시에 검출된 결과로 해석된다.

#### 4. 결 론

SF<sub>6</sub>와 Cl<sub>2</sub>의 가스 혼합비에 따라 ECR 플라즈마 식각 장비를 이용하여, 다결정 실리콘 식각 특성을 추출하였으며, XPS를 이용하여 식각된 실리콘 웨이퍼의 표면 반응을 관찰하였다. SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 증가함에 따라 산화막 및 다결정 실리콘의 식각 속도가 증가하였으며, 산화막의 식각 속도 선택비도 역시 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 원인은 SF<sub>6</sub> 가스의 혼합비가 증가함에 따라 시료의 표면에서 검출되는 Cl atomic%는 감소하고, F 및 S atomic%가 증가하는 것으로부터, 불소 radical의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

한편 SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 증가함에 따라 다결정 실리콘 막의 anisotropy는 SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 10%인 경우까지는 급격히 변화되나, 10% 이상에서는 SF<sub>6</sub> 가스의 유량이 변화됨에도 불구하고, 거의 일정한 값을 확인하였다. 이는 실리콘 표면에서 검출되는 SiS<sub>x</sub>(x<2)화합물에 기인한 S-Si 결합과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 즉 SF<sub>6</sub> 가스의 혼합비가 증가함에 따라 시료 표면에서 S-Si 결합이 증가되고, 이러한 S-Si결합은 실리콘 표면에서 Si-Cl 혹은 Si-F 결합의 형성을 억제하는 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. M. R. Rakhshandehroo and S. W. Pang, "Fabrication of Si field emitters by dry etching and mask erosion", J. Vac. Sci.

- Technol. **B 14**, pp. 612-616, 1996.
2. Jane P. Chang and Herbert H. Sawin, "Kinetic study of low energy ion-enhanced polysilicon etching using Cl, Cl<sub>2</sub>, Cl<sup>+</sup> beam scattering", J. Vac. Sci. Technol. **A 15**(3), pp. 610-615, 1997.
  3. D. Allred, S. Jackel, C. Mazure, H. J. Barth, H. Cerva, and W. Hosler, "Film redeposition on vertical surfaces during reactive ion etching", J. Vac. Sci. Technol. **B 7**(3), pp. 505-511, 1989.
  4. N. Layadi, V. M. Donnelly, and J. T. C. Lee, "Cl<sub>2</sub> plasma etching of Si(100): Nature of the chlorinated surface layer studied by angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy", J. Appl. Phys. **81**(10), pp. 6738-6748, 1997.
  5. D. E. Hanson, A. F. Voter, and J. D. Kress, "Molecular dynamics simulation of reactive ion etching of Si by energetic Cl ions", pp. 3552-3559, J. Appl. Phys. **82**(7), 1997.
  6. D. M. Manos, and D. L. Flamm, *Plasma Etching : An Introduction*, Academic Press, p. 56, 1989.
  7. D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC press, pp. 6-69, pp. 4-95 74th ed.