

레이저 유도 형광법을 이용한 유도 결합 플라즈마내의 CF, CF₂ 라디칼의 거동에 관한 연구

김정훈 · 이호준* · 황기웅 · 주정훈**

서울대학교 공과대학 전기공학부 플라즈마 실험실

*위덕대학교 전자공학과

**군산대학교 재료공학과

(1999년 12월 10일 접수)

A study on the behavior of CF, CF₂ radicals in an inductively coupled plasma using Laser Induced Fluorescence

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

School of Electrical Engineering, Seoul National University

**Uiduk University*

***Kunsan National University*

(Received December 10, 1999)

요 약 - 유도 결합에 의해 생성된 C₄F₈ 플라즈마내의 CF 및 CF₂ 라디칼을 레이저 유도 형광법(Laser-Induced Fluorescence)을 이용하여 관측하였다. 251.9 nm UV 레이저를 이용하여 CF₂ 종을 여기시킨 후, 유도 형광되는 265.2 nm 파장의 빛으로 CF₂ 라디칼을 모니터링하였으며, CF 라디칼의 경우는 파장 232.9 nm의 레이저를 이용해서 여기시킨 후, 파장 240.0 nm의 유도 형광되는 빛으로 관측하였다. 기판 근처의 CF₂ 라디칼밀도 분포를 관측한 결과, 기판에 가까워질수록 CF₂ 라디칼의 양이 증가하는 것으로 관측되었다. 그러나 CF 라디칼 밀도는 기판에서 10 mm정도 떨어진 지점에서 최대값을 가졌고, Actinometry 방법을 통해 관측된 플루오린 원자의 밀도 분포는 기판에서 멀어질수록 약간 증가하는 것으로 나타났으며, 이러한 차이는 기판에 형성되는 폴리머와 밀접한 관계를 갖는 것으로 사료된다. 바이어스 전압을 증가시켰을 경우, CF 및 CF₂ 라디칼은 감소를 하였으나, 플루오린의 양은 어느 정도 증가하다가 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 바이어스 전력에 의한 이온화 및 해리에 의한 것으로 사료된다.

Abstract - CF & CF₂ radicals in a C₄F₈ inductively coupled plasma were observed with laser induced fluorescence. 251.9 nm UV laser was used for the CF₂ excitation and 265.2 nm UV emitted light for the detection, which had the maximum intensity among many induced fluorescence lights. In the case of CF radical detection, 232.9 nm UV laser was used for the excitation and 247.6 nm for the detection. CF₂ radical density increased toward substrate, while CF radical had its maximum at about 10 mm away from the substrate. The atomic fluorine density which was studied by the actinometry increased as the position moves away from the substrate. This phenomena was thought to have a close relation with the polymer growth on the wafer. When the bias voltage increased, CF₂, CF radicals decreased while the atomic fluorine increased to some extent and then decreased, which was thought to be due to the change in the ionization and dissociation.

1. 서 론

반도체 소자의 집적도가 높아짐에 따라 소자의 제작에 요구되는 선폭이나 컨택홀의 크기가 sub-micron의 영역으로 감소하였다. 그러나 기존의 플라즈마 장비로는

높은 동작 압력과 낮은 이온화율로 인하여 초고집적 소자의 제작에 필요한 미세 패턴을 식각하는 데 어려움을 겪고 있다. 이러한 이유로 동작 압력이 기존의 식각 플라즈마보다 낮고 이온화율은 높은 고밀도 플라즈마를 사용하여 고집적화된 반도체 공정의 요구 사항에 부합

하고자 하는 연구가 진행되고 있다 [1-4].

이러한 고밀도 플라즈마 장치는 바이어스를 독립으로 가하게 되어 있어, 이미 주 전력에 의해 형성된 플라즈마 내의 라디칼과 하전 입자들이 기관으로 이동하여 일어나는 반응을 조절하게 된다. 따라서 식각 현상을 이해하는데 있어서 기관 부근에서의 종의 거동이 중요한 열쇠를 제공한다. 그러나 플라즈마에 영향을 주지 않으면서 공간적인 해상도를 가지는 진단 기술의 부재로 기관 근처에서 라디칼 종의 거동에 대한 이해가 완전하지 못한 상태에 있다.

CF 및 CF₂ 라디칼은 Fluoro-carbon 계열의 가스를 사용하는 플라즈마 내에서 폴리머 형성에 중요한 역할을 하는 precursor로 알려져 있으며 [2-4], 고선택비 산화막 식각을 하는데 중요한 역할을 한다. 따라서 CF 및 CF₂ 라디칼의 기관 근처에서의 거동을 살피는 것은 폴리머 형성 및 이와 관련된 현상을 관측하는데 중요한 단서를 제시할 수 있다.

본 연구에서는 공간적 해상도를 갖는 레이저 유도 형광법(Laser Induced Fluorescence) 장비 및 actinometry 분광 분석법을 이용하여, C₄F₈ 유도 결합 플라즈마내의 기관 근처에서의 CF 및 CF₂ 라디칼 및 플루오린 원자의 밀도 분포를 관측하였다. 또한 바이어스 전력에 따른 이런 종의 행동 양식 변화를 관측한 결과 기관에 형성되는 폴리머 층과 밀접한 관련을 갖고 있음을 알 수 있었다.

2. 실험 장치

그림 1은 본 연구에서 사용된 유도 결합 플라즈마를 이용한 전식 식각 장치와 측정 장치의 개략도이다. 챔버(지름 32 cm, 높이 15 cm) 상단의 쿼츠창 위에 설치된 4 turn 평판형 코일의 안테나에 13.56 MHz의 RF를 250 W 인가하여 플라즈마를 형성하였다. 또한 쿼츠창으로부터 11 cm 떨어진 기관에 13.56 MHz의 바이어스가 0-200 W 인가되었다. 동작 압력은 터보 펌프로 공정 중에 2 mTorr로 유지하였으며, 챔버의 측면 인입구로 30 sccm의 C₄F₈ 주 식각 가스가 유입되었다.

그림 2는 레이저 유도 형광(Laser Induced Fluorescence) 장치의 개략도이다. 1064 nm의 Nd:YAG laser의 3차 하모닉인 355 nm의 레이저로 Dye laser를 펌핑하여 504 nm 및 464 nm의 레이저를 얻었다. 이 빛은 BBO 결정체를 통해 파장이 251.9 nm 및 232.1

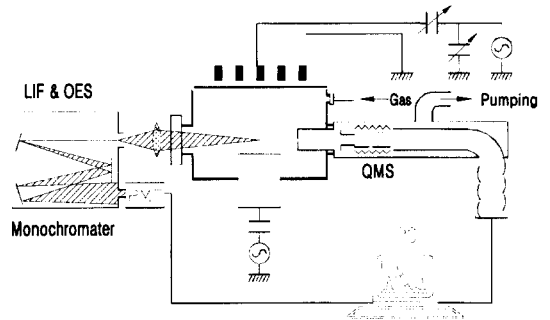


그림 1. 전체 시스템 개략도.

nm의 레이저(10 Hz, on 10 nsec, 0.1 mJ/cm²)로 변환된 후 2개의 렌즈와 4개의 거울을 이용하여 석영창을 통해 기관에 평행하게 챔버내로 입사하였다.

유도 형광된 빛은 입사광과 수직된 위치에 있는 초점 거리 7.5, 30 cm의 렌즈와 광섬유를 통해 Monochromater에 입사되어 파장별로 분해되고, 다시 광증폭기(Photo Multiplier Tube)를 걸쳐 레이저와 동기화된 Boxcar Averager에 전달되어 노이즈 제거 및 신호의 증폭이 이루어졌다.

플루오린 원자 종을 관측하기 위해 입사되는 레이저 없이 플라즈마로부터 발광되는 703.7 nm의 빛을 집광 렌즈를 상하로 움직여 관측하였다. 정확한 플루오린의 양을 관측하는 Actinometry법을 위하여 3 sccm의 아르곤 가스를 첨가한 후 Ar에 의한 분광빛인 750.3 nm의 빛도 관측하여 두 빛의 세기의 비로써 정확한 플루오린 종의 밀도를 관측하였다 [8].

또한, 챔버의 측면에 4극 질량 분석기를 설치하여 CF(m/e = 31), CF₂(m/e = 50), CF₃(m/e = 69)의 라디칼

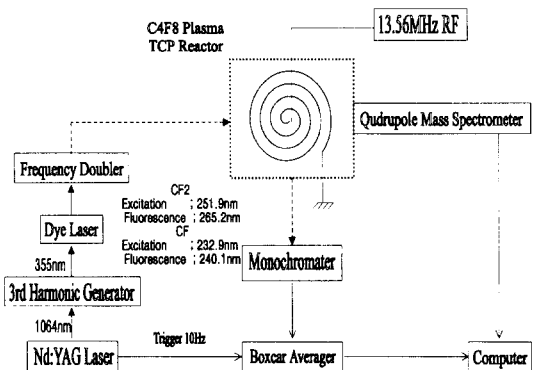


그림 2. 레이저 유도 형광법(Laser Induced Fluorescence) 시스템 개략도.

종을 관측하였다. 라디칼 종을 관측할 때는 Appearance mass spectrometer(AMS) 기술을 이용하여, 각 종의 신호가 합쳐지는 것을 방지하였다 [9]. 이 때 사용한 CF, CF₂, CF₃의 라디칼 종의 전자 충돌 에너지는 각각 11 eV, 13 eV, 15 eV이었다.

3. 실험 결과

그림 3은 챔버 내로 입사되는 레이저의 파장을 251.9 nm ($\tilde{A}(0, 0, 0) \rightarrow \tilde{X}(0, 5, 0)$) [5]로 고정을 하고, 관측된 빛의 파장을 관측한 그림이다. 이 때 사용한 조건은 주전력 250 W, 압력 1.5 mTorr, C₄F₈ 가스 유량 30 sccm, 바이어스 전력 0 W이었다. 관측된 빛의 파장을 살펴보면, 각각 251.9 nm ($\tilde{A}(0, 5, 0) \rightarrow \tilde{X}(0, 0, 0)$), 256.23 nm ($\tilde{A}(0, 5, 0) \rightarrow \tilde{X}(0, 1, 0)$), 260.85 nm ($\tilde{A}(0, 5, 0) \rightarrow \tilde{X}(0, 2, 0)$), 265.19 nm($\tilde{A}(0, 5, 0) \rightarrow \tilde{X}(0, 3, 0)$), 270.19 nm ($\tilde{A}(0, 5, 0) \rightarrow \tilde{X}(0, 4, 0)$), 275.24 nm($\tilde{A}(0, 5, 0) \rightarrow \tilde{X}(0, 5, 0)$), 280.12nm ($\tilde{A}(0, 5, 0) \rightarrow \tilde{X}(0, 6, 0)$)로 CF₂ 라디칼의 발광 파장과 일치한다는 것을 알 수 있다. 이 중 발광정도가 가장 큰 251.9 nm의 관측 빛은 CF₂ 라디칼에 의한 여기 발광과 입사 빛의 단순 산란의 합이므로, 이하 CF₂ 라디칼 측정 실험에서는 두 번째로 발광 정도가 큰 265.19 nm의 빛을 사용하였다.

그림 4은 CF 라디칼을 관측하기 위해, 챔버 내로 입사되는 레이저의 파장을 232.9 nm($A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$) [2]로 고정을 하고, 발광된 빛을 파장별로 관측한 그림이다. 그림 4의 신호의 크기는 그림 3에 비해 상당히 작은 것을 알 수가 있는데, 이는 CF의 여기 확률이 CF₂에 비해 작고, 사용 빛의 파장이 짧아

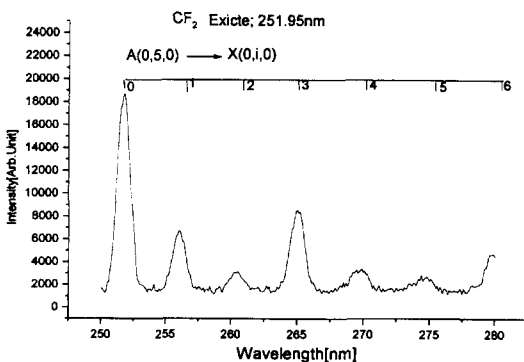


그림 3. CF₂ 라디칼 유도 형광된 빛(여기 파장; 251.9 nm, 방전 조건; 250 W, 2 mT, C₄F₈ 30 sccm, 0 W Bias, 10 mm position)

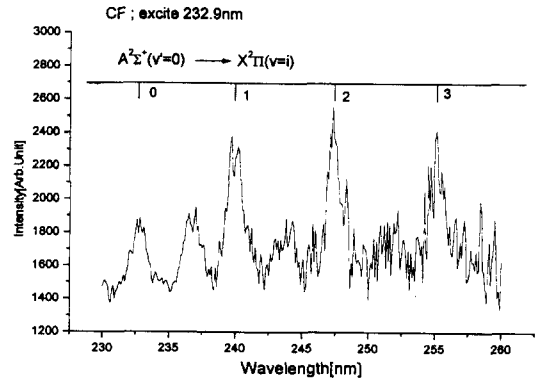


그림 4. CF 라디칼 유도 형광된 빛(여기 파장; 232.9 nm, 방전 조건; 250 W, 2 mT, C₄F₈ 30 sccm, 0 W Bias, 10 mm position).

중간 손실이 크며, 실제 챔버내의 입자의 수가 작기 때문으로 사료된다. 관측된 빛의 파장을 살펴보면, 각각 232.9 nm($A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=0)$), 240.0 nm ($A^2\Pi^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=1)$), 247.6 nm($A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=2)$), 255.5 nm($A^2\Sigma^+(v=0) \rightarrow X^2\Pi(v=3)$)로 CF 라디칼의 발광 파장과 일치한다는 것을 알 수 있다. 그러나 236.9 nm와 243.9 nm의 예상외의 파장 또한 관측이 되었다. 이는 CF 라디칼의 발광 빛은 아니나, K. Ninomiya *et al.* [7]의 실험에서도 관측된 것으로 보아, CF계열의 다른 종으로부터 여기된 것으로 사료된다. 이하 CF 라디칼 관측 실험에서는 240.0 nm의 여기 발광 빛을 사용하였다.

그림 5는 기관으로부터의 거리에 대한 CF, CF₂ 라디칼과 플루오린 원자 밀도의 변화를 보여준다. CF₂ 라디칼의 경우는 기관으로부터의 거리 6 mm보다 큰 영역에서 계속 감소하여 30 mm 위치에서 대략 30%정도

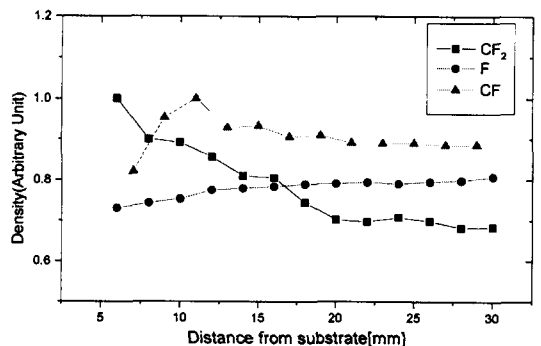


그림 5. 기관 거리에 따른 CF, CF₂, F 종들의 밀도(방전 조건; 250 W, 2 mT, C₄F₈ 30 sccm, 0 W Bias).

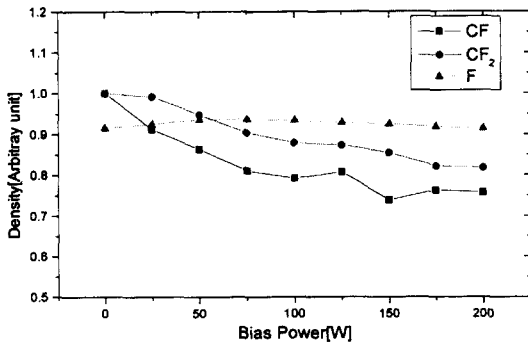


그림 6. 바이어스 전력에 따른 CF, CF₂, F 종들의 밀도(양전 조건: 250 W, 2 mT, C₄F₈ 30 sccm, 0 W Bias).

감소했다. 이에 비해 CF 라디칼은 기관으로부터의 거리가 10 mm 정도에서 최고값을 가진 뒤 다시 감소하는 경향을 보였다. 그러나 감소폭은 30 mm 위치에서 15% 이내로 CF₂에 비해 현저히 적은 편이었다. 한편, Actinometry로 관측된 플루오린 원자는 약간 증가하는 경향을 보이나, 그 변화 폭은 10%이내이었다.

그림 6은 바이어스 전력에 따른 CF, CF₂ 라디칼과 플루오린 원자의 변화를 보여주고 있다. 바이어스 전력이 증가함에 따라 CF, CF₂ 라디칼은 감소하는데 비해, 플루오린 원자는 얼마간 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다.

4. 토 의

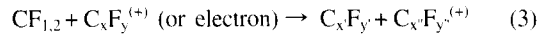
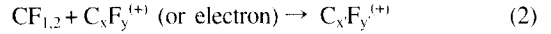
기관 부근에서의 CF, CF₂ 라디칼 및 플루오린 원자의 분포에 영향을 주는 인자를 고려하여 보면, 우선 벌크 플라즈마로부터의 확산 현상을 생각할 수 있다. 이런 확산의 현상이 입자 분포에 주 인자라면, 분포도는 기관에 가까워져도 거의 변화가 없거나, 약간 감소하는 형태를 갖게 된다. 플루오린의 분포를 고려하여 볼 때, 플루오린은 이런 확산 현상에 의해서 기관 부근의 분포 형태를 갖는다고 할 수 있으나, CF, CF₂ 라디칼의 경우는 이러한 확산 현상에 의한 것이라고 만든 보기가 힘들다.

두 번째로 고려할 수 있는 현상은 식(1)과 같은 반응이다.

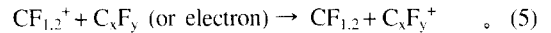


C₄F₈ 플라즈마에 의해 기관 위에 형성된 폴리머가 CF, CF₂ 라디칼의 형태로 재스퍼터링되는 현상이다. 그

러나 벌크 플라즈마로부터의 확산과 폴리머의 재스퍼터링만으로는 CF₂ 라디칼의 분포 형태가 실험에서 관측된 CF₂ 라디칼의 분포도와 같이 될 수 없다. 그외의 다른 반응으로서는 손실 반응이 기관 부근에서 일어날 수 있다.



식 (2), (3)의 재결합이나 이온화 반응에 의한 손실을 고려하는 경우, CF₂ 라디칼의 분포 형태와 같이 기관에 가까워질수록 밀도가 증가하는 형상이 나타날 수 있다. 특히 이 경우는 폴리머로부터 재스퍼터링되는 양이 상당하다는 것을 암시한다. 그러나, CF 라디칼의 분포와 같은 형태는 기관 부근에서의 라디칼의 생성을 고려하지 않고는 설명하기가 어렵다.



식 (4), (5)의 해리 반응이나, 전하 교환 반응 등에 의해서 기관 부근에서 상당히 잘 일어나고 있기 때문에 CF 라디칼의 밀도가 기관에서의 거리가 10 mm에서 최고의 값을 갖는 것으로 사료되며, CF₂ 라디칼의 밀도 분포도 6 mm 이전 (측정 범위 밖)에서 최고치를 갖는 분포를 이룰 것으로 생각된다. 즉, 폴리머로부터 재스퍼터링되는 형태는 식 (1)의 CF나 CF₂라기보다는 C_xF_y 형태의 종이며, 스퍼터링된 C_xF_y가 기관에서 멀어짐에 따라 식 (4), (5)에 의해 CF나 CF₂ 라디칼로 변화하여서 증가하게 된다. 그러나 거리가 더 멀어지면, 식 (4), (5)의 생성 반응보다 식 (2), (3)의 손실 반응이 우세해서 다시 감소하게 된다.

즉, CF, CF₂ 라디칼의 분포를 결정하는 입자로서는 벌크 플라즈마로부터의 확산 외에 폴리머로부터 재스퍼터링되는 현상과 기관 부근에서의 종들의 손실 및 생성이 중요한 인자로 작용하며, CF₂ 라디칼의 경우 CF 라디칼보다 생성 에너지가 작기 때문에 기관에 더 가까운 곳에서 최고치를 가질 것으로 추측된다.

기관에 인가되는 바이어스 전력이 증가하면 기관 부근에서 이온화와 해리가 더 잘 일어난다. 그림 6에서 보는 바와 같이, 이런 현상은 플루오린 종의 행동 양식에서 엿볼 수 있는데, 입력 전력이 100 W까지는 약간 증가하다가 다시 감소하는 것을 관측할 수 있다. 이는

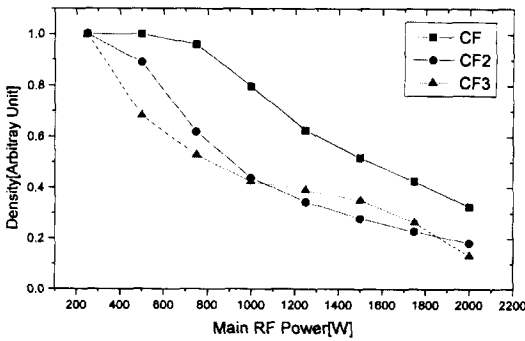


그림 7. 4극 질량 분석기로 측정된 주 입력 전력에 따른 CF, CF₂, CF₃ 라디칼의 밀도 (방전 조건: 2 mT, C₄F₈ 30 sccm).

낮은 바이어스 전력에서는 해리 반응의 우세로 플루오린 종의 증가를 초래하였지만, 어느 전력 이상에서는 플루오린 종으로의 해리 현상보다는 플루오린 종의 이온화 현상으로 감소하게 된 것으로 사료된다. 그러나 그 변화량은 CF, CF₂ 라디칼에 비하여 상당히 작은 양이다. CF, CF₂ 라디칼은 바이어스 전력이 증가함에 따라 감소하였다. 만일 폴리머의 재스퍼터링된 종의 손실 및 재생성 현상만을 생각한다면 라디칼 밀도의 최대치를 갖는 거리는 기판에 가까게 되며, 바이어스 전력이 증가함에 따라 라디칼의 밀도는 증가할 확률이 높다. 그러나 그림 7에서 볼 수 있듯이 C₄F₈ 플라즈마는 거의 100% 해리가 된 상태이어서 주 입력 전력의 증가에 대해서는 라디칼의 밀도가 감소하며 이온화된 종으로 변화된다. 즉, 바이어스 전력이 벌크 플라즈마에 미치는 영향은 주 입력 전력의 증가가 미치는 영향과 같이 기판 부근의 벌크 플라즈마 내의 CF, CF₂ 라디칼의 감소를 초래한다. 즉, 주 라디칼의 이온화나 해리의 현상으로 바이어스에 대해서 라디칼 감소 현상이 기판 부근에서 확인이 되었으며, 이로부터 바이어스가 벌크 플라즈마에 상당한 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 플루오린 원자의 변화가 상대적으로 미미한 것은 플루오린의 생성 및 소멸에 필요한 에너지가 CF, CF₂, CF₃ 라디칼들에 비해서 크고, 또한 플루오린 원자는 다른 종들의

최종 해리 단계의 라디칼이기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

공간적 분해능이 우수한 레이저 유도 형광법 장치를 유도 결합 플라즈마 장치에 장착하여 기판 부근에서의 CF, CF₂ 라디칼 밀도의 분포도를 관측한 결과, 기판에서 멀어짐에 따라 대체로 감소하며, 특히 CF 라디칼은 기판에서 10 mm 지점에서 정점을 이루는 것을 관측하였다. 그리고 이는 벌크 플라즈마로부터의 라디칼의 확산외에 기판 폴리머로부터의 재스퍼터링과 기판 부근에서 생성 및 소멸의 현상임을 제안하였다. 또한 바이어스 전력을 증가시켰을 때, CF, CF₂ 라디칼은 감소하였는데, 이는 라디칼 종들의 이온화 및 해리에 의해 감소되기 때문이다. 라디칼 밀도의 변동과 다르게 플루오린 입자의 변화량은 상대적으로 적었는데, 이는 플루오린 종의 생성 및 소멸의 에너지가 라디칼의 것에 비해 상대적으로 크기 때문인 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] H. J. Lee, J. H. Kim, J. H. Joo and K. W. Whang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1007 (1996).
- [2] H. H. Doh, J. H. Kim, S. H. Lee and K. W. Whang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1088 (1996).
- [3] Y. Chinzei, H. Shindo and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, 3585 (1996).
- [4] Y. Horiike, K. Kubota, H. Shindo and T. Fukasawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 801 (1995).
- [5] D. S. King, P. K. Schenck and J. C. Stephenson, *J. Mol. Spec.* **78**, 1 (1979).
- [6] T. L. Porter, D. E. Mann and N. Acquista, *J. Mol. Spec.* **16**, 228 (1965).
- [7] K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu and O. Okada, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 1986, 1791.
- [8] G. S. Selwyn, *Optical Diagnostic Techniques for Plasma Processing*, AVS Press, 1993.
- [9] H. Sugai and H. Toyoda, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**(4), 1992, 1193-1200.