

CHF₃/C₂F₆ 반응성이온 건식식각에 의한 실리콘 표면의 변형에 관한 연구

박형호, 권광호, 곽병화, 이수민, 권오준, 김보우, 성영권*

한국전자통신연구소 반도체연구단, *고려대학교 전기공학과

A study on a silicon surface modification by CHF₃/C₂F₆ reactive ion etching

Hyung-Ho Park, Kwang-Ho Kwon, Byong-Hwa Koak, Soo-Min Lee, Oh-Joon Kwon,

Bo-Woo Kim, Yung-Kwon Sung*

Semiconductor Technology Division, ETRI

*Dept. of Electric Eng., Korea university

초 록 실리콘 산화막을 CHF₃/C₂F₆ 혼합가스를 사용하여 반응성이온 건식식각을 행할 때 실리콘 표면에 형성되는 잔류막과 손상층을 X-선 광전자 분광기(XPS)와 이차이온 질량 분석기(SIMS)를 사용, 연구하였다. 실리콘, 탄소, 산소 및 불소의 angle-resolved XPS 분석기술을 이용한 비파괴적 화학 결합상태의 깊이분포 분석을 통하여 잔류막의 표면부에 O-F 결합이 존재하며 잔류막은 주로 탄소와 불소의 결합체인 C-F 폴리머로 구성되어져 있고 Si-O, Si-C 및 Si-F 결합 등이 존재함을 알았다. 손상층은 실리콘 표면에서 약 60nm 깊이까지 탄소와 불소의 침투에 의해 형성되어져 있음을 알았다.

Abstract The effects of SiO₂ reactive ion etching(RIE) in CHF₃/C₂F₆ on the surface properties of the underlying Si substrate were studied by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and secondary ion mass spectrometry(SIMS) techniques. Angle-resolved XPS analysis was carried out as non-destructive depth profile one for investigating the chemical bonding states of silicon, carbon, oxygen and fluorine. The residue layer consists of C-F polymer. O-F bond was found on the top of the polymer layer and Si-O, Si-C and Si-F bonds were detected between Si substrate and polymer film. A 60nm thick damaged layer of silicon surface mainly contains carbon and fluorine.

1. 서 론

실리콘 위에 형성된 실리콘 산화막을 탄소 및 불소가 함유된 가스 플라즈마를 사용하여 반응성이온 건식식각(RIE) 시키는 방법은 미세패턴 형성 등의 공정이 수반되는 고집적 소자(VLSI) 제조에 널리 이용되고 있다. 이는 실리콘 산화막과 실리콘과의 높은 식각 선택비에 기인하는 것으로 실리콘 산화막을 탄소와 불소의 화합물 가스로 식각하는 경우 실리콘은 불소와 결합하여 휘발성의 실리콘 불소 화합물(SiF₄ 등)을 형성하여 제거되고 산화막에 존재하는 산소는 탄소와 반응하여 CO, CO₂ 등을 형성하기 때문이다¹⁾. 실리콘의 경우는

플라즈마 성분중 탄소가 표면에서 제거되지 않고 따라서 이러한 탄소 및 플라즈마 가스의 탄소, 불소 화합물이 표면에 증착하여 잔류막(residue layer)을 형성하게 되어 식각반응의 진행을 방해하게 된다. 따라서 실리콘 산화막의 식각속도는 높지만 실리콘의 식각속도는 크게 감소하게 되어 높은 실리콘 산화막/실리콘 식각 선택비를 얻을 수 있는 것이다. 그러나 식각후 잔류막은 수 nm 두께로 실리콘 표면에 그대로 남아 제거가 용이하지 않고 또한 플라즈마 가스 성분(C, F 및 H)이 실리콘 격자 수십 nm 깊이까지 침투, 격자결함을 포함하는 손상층(damaged layer)을 형성하여 소자의 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려

져 있다^{2~6)}.

본 연구에서는 실리콘의 반응성이온 건식식각에 의해 생성되는 잔류막의 조성 및 화학적 결합 특성을 연구하였으며 비파괴 깊이분석을 통하여 잔류막내 각 화학결합 상태의 분포를 밝히고자 하였다. 또한 실리콘 격자내에 침투된 미량의 불순원소의 깊이분석을 통해 손상층의 존재를 확인하였다.

2. 실험

0.85-1.15 Ω cm의 저항을 나타내는 p형 실리콘 웨이퍼를 표준세척방법에 의해 세척한 후 420°C에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압화학 증착법(LPCVD) 방식에 의해 실리콘 산화막을 600nm 증착시켰다. 이후 이 실리콘 산화막을 QUAD 484 Dryteck 시스템을 사용하여 RF power 480 watts, 압력 600mTorr 및 식각가스 CHF₃/C₂F₆의 유량비가 50/25sccm인 조건에서 식각한 후 식각조건을 RF power 500w, 압력 700mTorr 및 CHF₃/C₂F₆=80/20sccm으로 변화시켜 80초간 overetch 시켰다. 실리콘 산화막의 식각시 end-point 측정은 laser interferometry로 수행하였다. 제작된 시료의 잔류막 조성 및 화학적 결합상태 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 200R X-선 광전자 분광기로 수행하였다. 에너지원으로는 300w의 MgK α (1253.6eV) radiation을 사용하였으며 시료의 표면조성 분석을 위한 wide scan survey는 pass energy(E_p) 100eV로, 검출 원소의 화학적 결합 상태 분석을 위한 narrow scan survey는 E_p=50eV로 수행하였다. 잔류막의 화학적 결합상태 해석을 위한 curve fitting은 Gaussian과 Lorentzian functions를 사용한 least square fitting technique으로 행하였으며 결합상태의 비파괴 깊이분포 연구는 take-off angle 15°에서 75°구간에 걸친 angle-resolved XPS technique으로 이루어졌다. 손상층을 형성하는 미량 불순원소의 깊이 따른 분포는 CAMECA IMS-4F 이차이온 질량 분석기(SIMS)로 분석되어 졌는데 source로는 Cs⁺가 사용되어졌고 beam current는 5nA, net bombarding energy는 14.5KeV이었다.

3. 결과 및 고찰

반응성이온 건식식각후 실리콘 표면에 존재하는 원소를 검출하기 위한 wide scan survey 결과를 그림 1에 나타내었다. 실리콘 2p 및 2s 광전자가 결합에너지 약 100, 150eV에서, 탄소의 1s 광전자와 KVV Auger 전자가 289eV 및 985eV에서, 산소의 1s 및 KVV Auger 전자가 688eV 및 600-647eV 구간에 나타나 있음을 알 수 있다. 따라서 위의 wide scan survey analysis를 통해서 실리콘 표면에는 실리콘, 탄소, 산소 및 불소 등이 존재함을 알 수 있다.

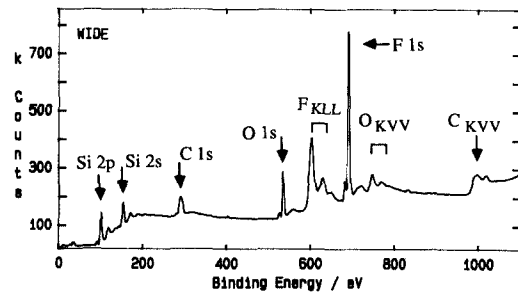


Fig. 1. Wide scan survey of CHF₃/C₂F₆ reactive ion etched sample

이렇게 검출되는 원소의 화학적 결합상태를 관찰하기 위해 take-off angle 75°에서 각각 원소의 특정 광전자 peaks(Si 2p, C 1s, O 1s 및 F 1s)에 대해 narrow scan analysis를 수행한 결과를 그림 2에 나타내었다. 실리콘의 경우 그림 2(a)에 나타난 바와 같이 3가지 화학결합 상태를 가짐을 알 수 있는데 99.6eV는 Si-Si 결합, 100.9와 102.6eV는 각각 Si-C 및 Si-O 결합에 해당한다. 102.6eV에서 나타나는 Si-O 결합은 잔류막에서 검출되는 실리콘 산화물이 SiO₂ 조성을 갖는 산화물이 아닌 SiO_x(x<2) 혹은 SiO_{2-y}A_y(y<2 : A=C,F,H 등)의 형태로 존재하는 것으로 사려되는 바 이는 원래 실리콘 산화물(SiO₂; Si⁴⁺)에서 관찰되는 Si-O 결합은 103.4eV에서 peak이 관찰되는데 비해 M.Takakura 등⁷⁾의 연구결과에서 나타난 바와 같이 실리콘의 산화상태에 따라 Si-Si metallic(99.6eV)에서 부터 Si⁴⁺-O(103.4eV)까지 실리콘의 산화상태에 따라 거

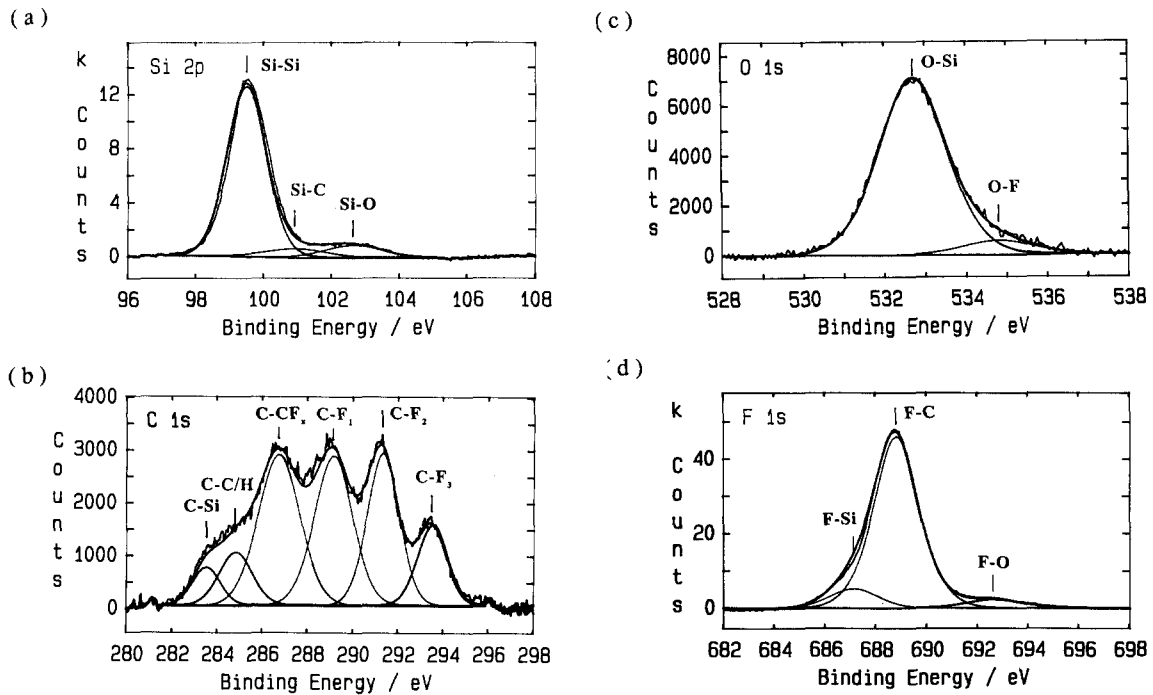


Fig. 2. Deconvolution of narrow scan survey of $\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{F}_6$ reactive ion etched sample (a) Si 2p (b) C 1s (c) O 1s (d) F 1s

의 균등한 간격의 chemical shift를 나타내기 때문이다. 그림 2(b)에는 C 1s narrow scan analysis의 fitting 결과를 나타내었다. 283.5eV에서 나타나는 C-Si에 의한 peak와 293.5eV에서 관찰되는 C-F₃사이에 C-C/H, C-CF_x($x \leq 3$), C-F₁, C-F₂ 등 모두 6가지의 화학결합 상태가 존재한다. 산소와 불소의 결합상태 분석결과는 각각 그림 2(c) 및 (d)에 나타내었다. 산소의 경우 532.7eV에서 O-Si에 의한 peak이, 534.8eV에서는 전기음성도가 큰 원소와의 결합에 기인하는 peak이 관찰됨을 알 수 있다. 불소의 경우도 마찬가지로 692.6eV에서 불소와 전기음성도가 큰 원소와의 결합에 의한 peak이 나타남⁸⁾을 알 수 있는데 이는 산소와 불소의 공유성 결합에 기인하는 것으로 사려된다. 이는 그림 3(a)에 나타난 반응성이온 건식식각을 행한 시료를 O₂ 플라즈마 분위기 하에서 40분간 처리한 시료의 F 1s peak의 fitting 결과에서 확인할 수 있었는데 O₂ 플라즈마 처리로 인한 F-O 결합에 해당하는 peak(결합 에너지 692.6eV)의 증가와 peak broadening 효과가 뚜렷이 관찰됨을 알

수 있다. 또한 O₂ 플라즈마 처리를 한 시료의 경우 687.1eV에서 관찰되는 F-Si 결합에 의한 peak이 나타나지 않음을 알 수 있는데 이는 O₂ 플라즈마 처리에 의해 실리콘이 산소와 결합, 실리콘 산화물을 형성하기 때문이다. 이러한 실리콘 산화막의 생성은 Si 2p peak의 Si-O 결합의 급격한 intensity 증가로 부터 확인할 수 있었다(그림 3(b)).

표 1은 위에서 관찰된 원소들의 화학 결합 상태를 규명하기 위한 fitting 결과로 각 결합 상태별 peak 위치(peak binding energy), full width at half maximum(FWHM) 및 면적비(% of area)를 나타내었다. 여기서 peak 위치 및 FWHM은 각 원소의 결합상태에 따라 결정되어지는 값이다. 잔류막의 구성 및 잔류막 내 화학적 결합상태의 분포연구는 비파괴 깊이분포연구 방법인 angle-resolved technique을 사용하여 take-off angle 변화에 따른 각 원소의 결합상태의 상대적인 양의 변화를 peak fitting하여 구함으로써 알 수 있다. 따라서 fitting analysis에서 peak binding energy 및 FWHM은 일정한 값으로 유지되어야 한다.

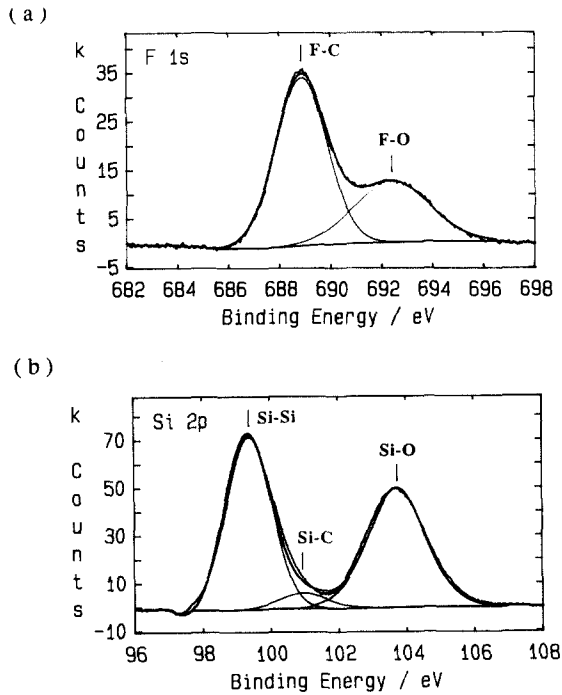


Fig. 3. Deconvolution of X-ray photoelectron spectra of fluorine 1s (a) and silicon 2p (b) after CHF₃/C₂F₆ RIE+O₂ plasma etching

Table 1. Decomposition of the C 1s, Si 2p, O 1s and F 1s core level distributions

	peak attribution	peak binding energy (eV)	FWHM (eV)	% of area
Si 2p	Si-Si	99.6	1.40	84
	Si-C	100.9	2.21	8
	Si-O	102.6	2.00	8
C 1s	C-Si	283.5	1.48	5
	C-C/H	284.8	1.76	8
	C-CF _x	286.7	2.24	29
	C-F ₁	289.1	2.04	26
	C-F ₂	291.3	1.71	22
	C-F ₃	293.5	1.61	11
	O 1s	O-Si	532.7	2.02
O-F		534.8	2.10	8
F 1s	F-Si	687.1	2.39	10
	F-C	688.8	2.16	84
	F-O	692.6	2.60	6

Angle-resolved XPS 분석시 시료는 X-선에 장시간(약 30분)노출되어야 하므로 이에 따

른 각 원소의 X-선에 의한 손상여부를 노출 시간에 따라 관찰하여 그림 4에 나타내었다. 노출로 인한 불소 peak의 감소와 실리콘 peak의 상대적 증가가 관찰되나 본 분석에서 요구하는 노출시간에서는 1% 이내의 변화만이 일어나고 이에 따른 화학결합 상태의 변화는 거의 관찰되지 않으므로 angle-resolved XPS 분석시 X-선 노출에 의한 잔류막의 성분 및 특성변화는 고려하지 않았다.

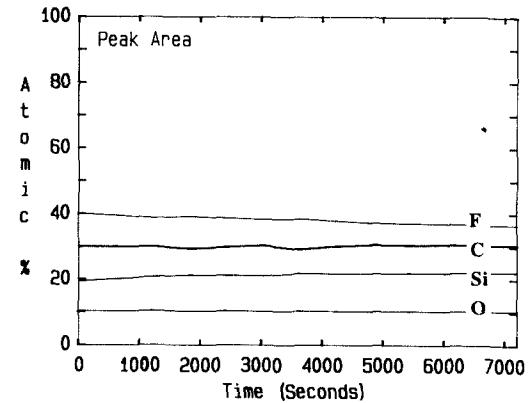


Fig. 4. Degradation of residue layer by an X-ray irradiation

그림 5의 (a)-(d)에 15-75° 구간의 take-off angle 변화에 따르는 각 원소의 결합상태의 변화를 나타내었다. 일반적으로 XPS 분석시 검출되는 광전자는 시료표면에서 $3\lambda\sin\theta$ 의 깊이까지 분포되어 있는 원소로부터 방출이 된다⁹⁾. 여기서 λ 는 물질내에서 광전자의 비탄성 자유행로(inelastic mean free path)에 해당하고 θ 는 시료표면과 광전자의 방출경로 즉 detector와의 사잇각(take-off angle)에 해당한다. 따라서 θ 가 증가함에 따라 시료내부에 존재하는 원소의 검출이 가능해지며 적은 θ 값에서는 오직 표면부에 존재하는 원소의 검출만이 허용된다. 그러므로 take-off angle 변화에 따른 각 원소의 여러 화학적 결합상태의 상대적 intensities 변화의 비를 비교함으로써 결합상태의 깊이에 따른 분포를 알 수 있는 것이다. (a)에 나타난 실리콘의 경우 Si-Si 결합상태는 angle이 커짐에 따라 관찰되는 area %가 증가하고 Si-O 및 Si-C는 감소함을 알 수 있다. 따라서 Si-Si 결합으로 표현되는

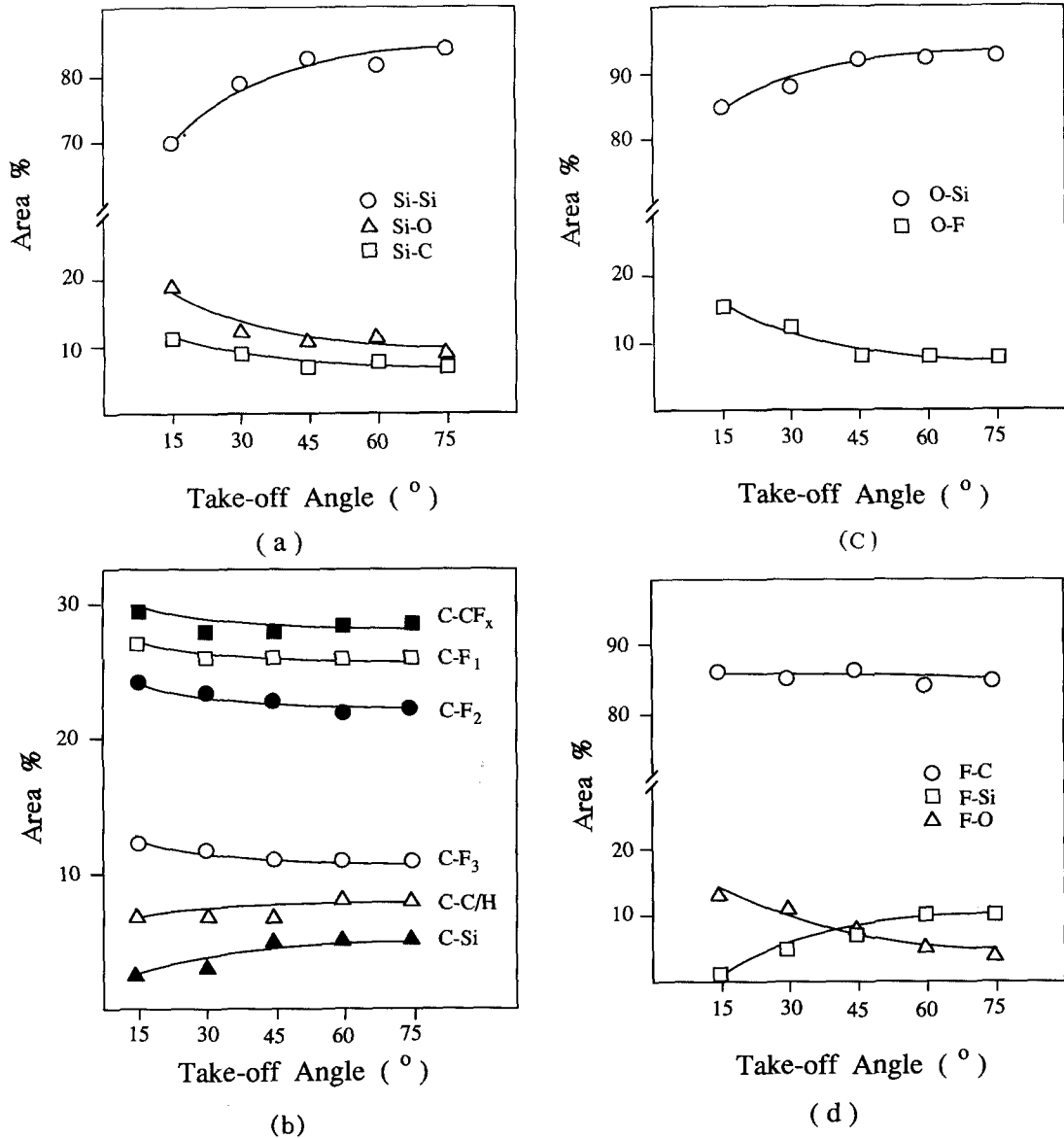


Fig. 5. Take-off angle dependency of observed bonding species (a) Si 2p (b) C 1s (c) O 1s (d) F 1s

실리콘 기판이 가장 내부에 존재하며 Si-O보다 감소 경향이 완만한 Si-C가 Si-O 결합층 내부에 존재함을 알 수 있다. 위 결과를 도식적으로 나타낸 것이 그림 6(a)에 해당한다. 그림 5(b)에 나타난 탄소의 경우, C-CF_x(x ≤ 3)와 C-F_y(y=1,2,3) 결합은 angle 변화에 따라 측정되는 area %가 거의 균일하게 소량 감소함을 알 수 있고, C-C/H 및 C-Si의 경우 angle 변화에 따라 소량 증가하는 경향을 나타내며 그 증가폭은 C-Si가 C-C/H보다 조금

더 큼을 알 수 있다. 따라서 탄소의 경우 각 결합상태의 깊이에 따른 분포는 그림 6(b)에 나타난 바와같이 잔류층의 주성분으로 여겨지는 탄소와 불소의 화합물인 C-F 폴리머가 많은 양으로 표면부에 존재하며 이후 C-C/H 결합이 내부로, 탄소와 실리콘과의 결합층이 더욱 깊은 내부에서 소량 존재하는 형태임을 알 수 있다. 산소의 경우는 그림 5(c) 및 6(c)에, 그림 5(d) 및 6(d)에는 불소의 take-off angle 변화에 따른 결합상태별 변화가 나타

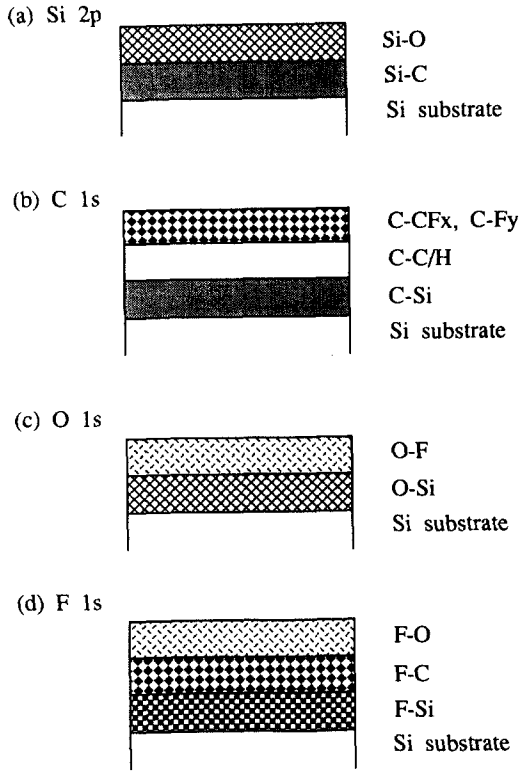


Fig. 6. Distribution of bonding species in residue layer (a) Si 2p (b) C 1s (c) O 1s (d) F 1s

나 있다. 불소의 경우 F-C 결합이 관찰 angle 구간에서 거의 일정하게 나타나고 F-O 결합은 산소의 경우 O-F 결합과 마찬가지로 감소하므로 표면에, F-Si의 경우 F-C 결합 밑에 존재함을 알 수 있다.

그림 7은 앞에서 나타난 잔류막내 원소의 결합상태 분포를 동일 결합물질의 깊이분포가 같도록 나타낸 결과이다. 그림 6에 나타난 4가지 원소의 결합상태에서 (a)의 Si-O와 (c)의 O-Si, (a)의 Si-C와 (b)의 C-Si, (b)의 C-CFx, C-Fy와 (d)의 F-C 및 (c)의 O-F와 (d)의 F-O는 각각 동일한 물질에 해당한다. C 1s의 take-off angle 75° 일때 검출되는 탄소의 양과 fitting 결과에서 나타난 각 화학결합상태의 area %를 고려하여 왼쪽으로 부터 도식하였으며 Si 2p의 경우 동일한 결합상태인 Si-C를 C-Si와 동일한 높이분포로 나타내었다. F 1s는 F-C와 C-CFx, C-Fy를 O 1s는 O-F와 F-O 및 O-Si와 Si-O를 동일한 분포로하여 나타낸 것이다. 그림 5의 (c)와 (d)에서 관찰되

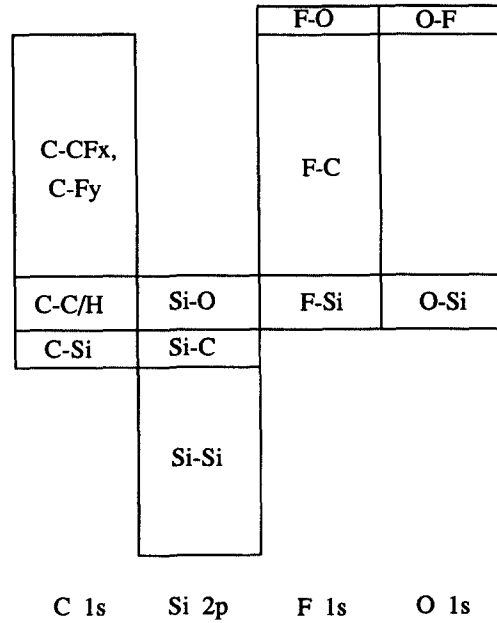


Fig. 7. Semi-quantitative distribution diagram of bonding species

는 O-Si와 F-Si 결합의 경우 angle에 따른 증가가 동일하게 나타나는데 광전자의 inelastic mean free path λ 가 광전자의 운동에너지에 비례($\lambda \propto E^{1/2}$)하는 것으로 부터 $\lambda_{O\ 1s} > \lambda_{F\ 1s}$ 가 되어 Si-F 층이 Si-O 층아래까지 분포되어 있는 형태임을 알 수 있다. 이상의 결과를 고려한 잔류막의 구성도를 그림 8에 나타내었다.

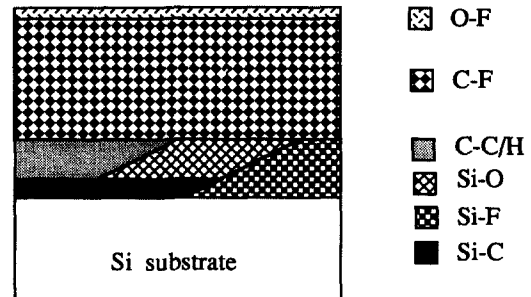


Fig. 8. Schematic diagram of residue layer structure

그림 9는 반응성이온 건식식각후 실리콘 기판표면에 형성되는 손상층(damaged layer)의 구성원소와 침투깊이 등을 알아보기 위한 SIMS 결과이다. 표면부에서 60nm 내외까지

플라즈마 가스의 주성분인 탄소와 불소가 기판 실리콘내로 침투해 들어가 손상층을 형성하였음을 알 수 있다.

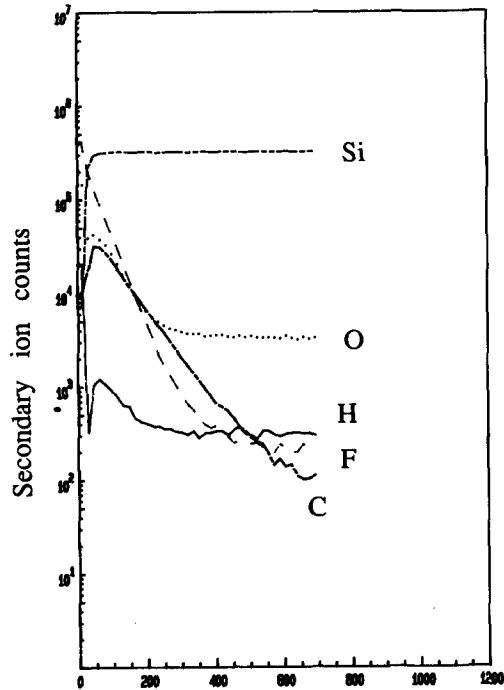


Fig. 9. SIMS depth profile analysis after $\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{F}_6$ F_6 RIE

4. 결 론

$\text{CHF}_3/\text{C}_2\text{F}_6$ 플라즈마 가스를 사용한 반응성 이온 건식식각후 형성되는 잔류층은 표면에 O-F 결합이 존재하며 대부분 C-F 결합의 폴리머 형태로 이루어져 있고 이 폴리머와 기판

사이에 Si-O, Si-F와 Si-C 결합등이 존재함을 알았다. 본 잔류층의 XPS 분석연구를 통하여 O-F(F-O) 결합을 형성하는 O 1s와 F 1s peaks의 존재를 확인하였으며 그 binding energy는 각각 534.8eV 및 692.6eV이었다. SIMS 분석을 통해 확인된 손상층은 기판 실리콘 표면에서 60nm 정도의 깊이까지 주로 탄소와 불소를 함유하며 형성되어져 있음을 알았다.

참 고 문 헌

1. S.J.Fonash, J.Electrochem.Soc., 137(12), 3885(1990)
2. G.S.Oehrlein, R.M.Tromp, J.C.Tsang, Y.H. Lee and E.J.Petrillo, J.Electrochem. Soc., 132(6), 1441(1985)
3. D.J.Vitkavage and T.M.Mayer, J.Vac.Sci. Technol., B4(6), 1283(1986)
4. R.M.Robertson, M.J.Rossi and D.M.Golden, J.Vac.Sci.Technol., A5(6), 3351 (1987)
5. C.Cardinard, A.Rhounna, G.Turban and B. Grolleau, J.Electrochem. Soc., 135(6), 1472 (1988)
6. S.J.Yun, S.J.Park, M.C.Paek and J.Y.Lee, J. Electrochem.Soc., 137(8), 2634 (1990)
7. M.Takakura, T.Sunada, S.Miyazaki and M. Hirose, 21st Int. Conf. on Solid state Devices and Materials, Tokyo, 389(1989)
8. G.S.Oehlein, J.G.Clabes and P.Spirito, J. Electrochem.Soc., 133(5), 1002(1986)
9. D.Briggs, Practical surface analysis, pp362, D.Briggs and M.P.Seah ed., John Wiley and Sons Ltd.(1983)