

CHF₃/C₂F₆ 반응성이온 건식식각에 의해 변형된 실리콘 표면의 열적거동에 관한 연구

박형호, 권광호, 광병화, 이증환, 이수민, 권오준, 김보우, 성영권*

한국전자통신연구소 반도체연구단, *고려대학교 전기공학과

Thermal behavior of modified silicon surface by CHF₃/C₂F₆ reactive ion etching

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

Kwon, Bo-Woo Kim and 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 손상층의 열적거동을 X-선 광전자 분광기(XPS)와 이차이온 질량 분석기(SIMS)를 사용, 연구하였다. 저항가열을 통한 in-situ 분석에 의해 폴리머 잔류막은 200°C부터 분해가 시작되고 400°C 이상의 가열에서는 graphite 형태의 탄소 결합체를 형성하며 분해됨을 알았다. 질소 분위기하의 급속 열처리를 통해 잔류막의 열분해는 800°C 이상에서 완료되고 손상층을 형성하는 침투 불순원소의 기판 외부로의 확산이 관찰되었다.

Abstract Thermal behavior of residue and damaged layer formed by reactive ion etching (RIE) in CHF₃/C₂F₆ were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and secondary ion mass spectrometry(SIMS) techniques. Decomposition of polymer residue film begins at 200°C and above 400°C carbon compound as graphite mainly forms by in-situ resistive heating. It reveals that thermal decomposition of residue can be completed by rapid thermal anneal treatment above 800°C under nitrogen atmosphere and out-diffusion of carbon and fluorine of damaged layer is observed.

1. 서 론

미세패턴 형성 등의 공정을 수반하는 고집적 소자(VLSI) 제조시 탄소 및 불소 등을 함유하는 가스 플라즈마를 사용하여 반응성이온 건식식각(RIE)을 행할 때, 실리콘 표면에 탄소와 불소를 주성분으로 하는 폴리머 잔류층(residue layer)의 생성과 실리콘 기판 내부 수십 nm에 걸친 격자결함 등을 포함하는 손상층(damaged layer)의 형성은 이전의 연구 결과⁽¹⁾에서 밝혀진 바 있다. 이러한 수 nm 두께를 갖는 잔류층 및 플라즈마 가스성분의 침투로 형성되는 수십 nm의 손상층은 소자특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져⁽²⁻⁶⁾ 이의 제거에 관한 연구 또한 활발히 진행되어

왔다⁽⁷⁻⁹⁾. 이에 는 탄소와 불소를 포함하는 실리콘 산화막의 반응성이온 건식식각에서 실리콘은 불소와 결합, 실리콘 불소 화합물(SiF₄ 등)의 형태로, 산소는 탄소와 결합 CO, CO₂ 등으로 쉽게 제거되는 특성과 관련하여 잔류막을 O₂ 플라즈마 분위기에서 처리 또는 O₂ 분위기하에서의 저온 산화(~400°C) 등을 통하여 잔류층의 탄소는 산소와의 결합을 통해 불소는 실리콘 등과 결합시켜 제거하고자 하는 시도^(7, 8)가 있었다. 허나 이 경우 O₂ 분위기하에서의 처리로 인한 기판 실리콘의 산화, 생성된 실리콘 산화물의 제거를 위한 wet-etching 공정의 도입등을 통해 소자 구성요소의 크기변화가 수반되어, 소자의 전기적 특성 변화를 야기하게 되며 또한 손상층을 형성하

는 불순원소의 제거가 용이하지 않다는 점이 지적되어 왔다. 또한 실리콘 손상층의 회복과 관련, O₂ 분위기 하에서 잔류막 제거공정후 1,100°C에서의 급속열처리 공정을 도입하여 실리콘 손상층 표면을 재결정화하는 시도⁽⁹⁾가 있었으나 1,100°C의 급속열처리는 소자제작시 공정온도(900°C)를 넘어서는 고온이라는 단점이 있다.

본 연구에서는 잔류막이 탄소와 불소를 함유하는 폴리머인 것으로부터 고진공하에서의 저항가열(resistive heating)을 통해 각 결합상태의 열적거동을 연구하여 열처리를 통한 잔류막의 제거 가능성을 살펴보고자 하였다. 또한 급속열처리 과정을 도입하여 이에따른 잔류층 및 손상층의 열적거동 또한 연구하였다.

2. 실험

반응성이온 건식식각에서의 시료제작 및 분석조건은 이전의 연구결과⁽¹⁾에 자세히 기술되어 있다. 고진공하에서의 resistive heating의 경우 heating element가 sample holder내에 내장되어 있는 heatable stub을 사용, 700°C까지 시료를 가열하였다. 시료의 부착에는 indium이 사용되어졌으며 시료의 온도는 optical pyrometer를 사용, 고온부의 온도를 측정하였고 저온부의 온도는 heatable stub A-T(Ampere-Temperature) 비례관계를 이용, ampere를 조절하여 원하는 온도를 얻었다. 이러한 in-situ heating에서 각 결합상태의 열적거동 연구를 위한 X-선 광전자 분석기(XPS)에 의한 분석은 일정온도에서 시료를 20분간 가열한 후 상온으로 냉각시킨 다음 행하여졌다. 급속열처리에 의한 잔류층과 손상층의 열적거동 연구는 질소 분위기하에서 500-1,100°C의 온도구간에 대해 이루어졌다. 급속열처리는 각 온도에서 1분씩 행하여졌으며 가열시간에 따른 변화를 위해서는 특정온도에서 1-5분간의 열처리를 행하였다. 손상층내에 침투되어있는 불순원소의 급속열처리에 따른 열처리거동연구를 위한 깊이분석에는 이차이온 질량분석기(SIMS)가 O₂⁺를 source로 하여 이용되었으며 사용 beam current는 30nA, net bombarding energy는 8keV이었다.

3. 결과 및 고찰

CHF₃/C₂F₆ 혼합가스를 사용한 반응성이온 건식식각에서 실리콘의 표면에 형성되는 잔류층은 주로 탄소와 불소를 함유하는 폴리머로 구성되어 있고 XPS를 사용한 narrow scan analysis를 통해 실리콘은 Si-Si, Si-C 및 Si-O의 3가지 결합상태를, 탄소는 C-Si, C-C/H, C-CF_x(x≤3), C-F₁, C-F₂ 및 C-F₃의 6가지 결합상태를 나타내고 산소와 불소는 각각 O-Si 및 O-F와 F-Si, F-C 및 F-O의 결합을 포함하고 있음을 이전의 연구결과⁽¹⁾를 통해 알 수 있었다. 그림 1에는 관찰되는 각 원소의 고진

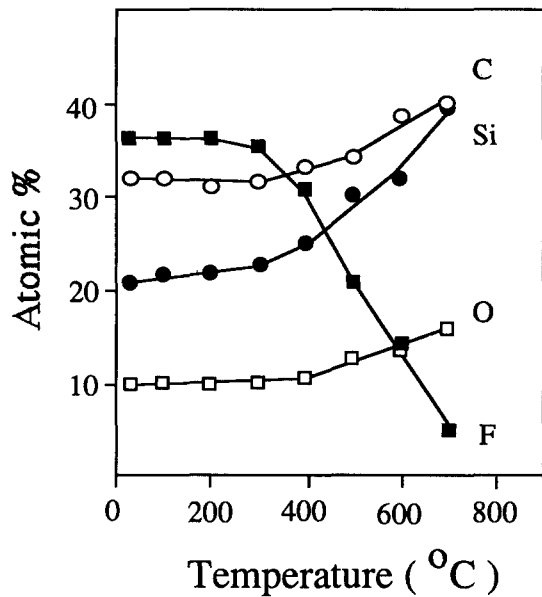


Fig. 1 The change of relative composition ratio after in-situ anneal

공하에서의 in-situ resistive heating에 따른 조성변화를 나타내었다. 300°C까지는 원소의 조성비가 거의 일정하게 유지되고 300-400°C 구간에서 조성비의 변화가 일어남을 알 수 있다. 불소의 경우는 실험온도 구간에서 계속적으로 감소하고 그 이외의 원소의 상대적 조성은 증가하게 된다. 불소 조성의 감소는 잔류층을 구성하는 폴리머의 분해로 인한 증발에 기인하는 것으로 여겨지며 같은 구성원소인 탄소의 경우는 오히려 상대조성이 증가함으로부터 폴리머가 분해되더라도 탄소는 결합의 형태를 바꾸어 실리콘기판 표면에 잔존함을

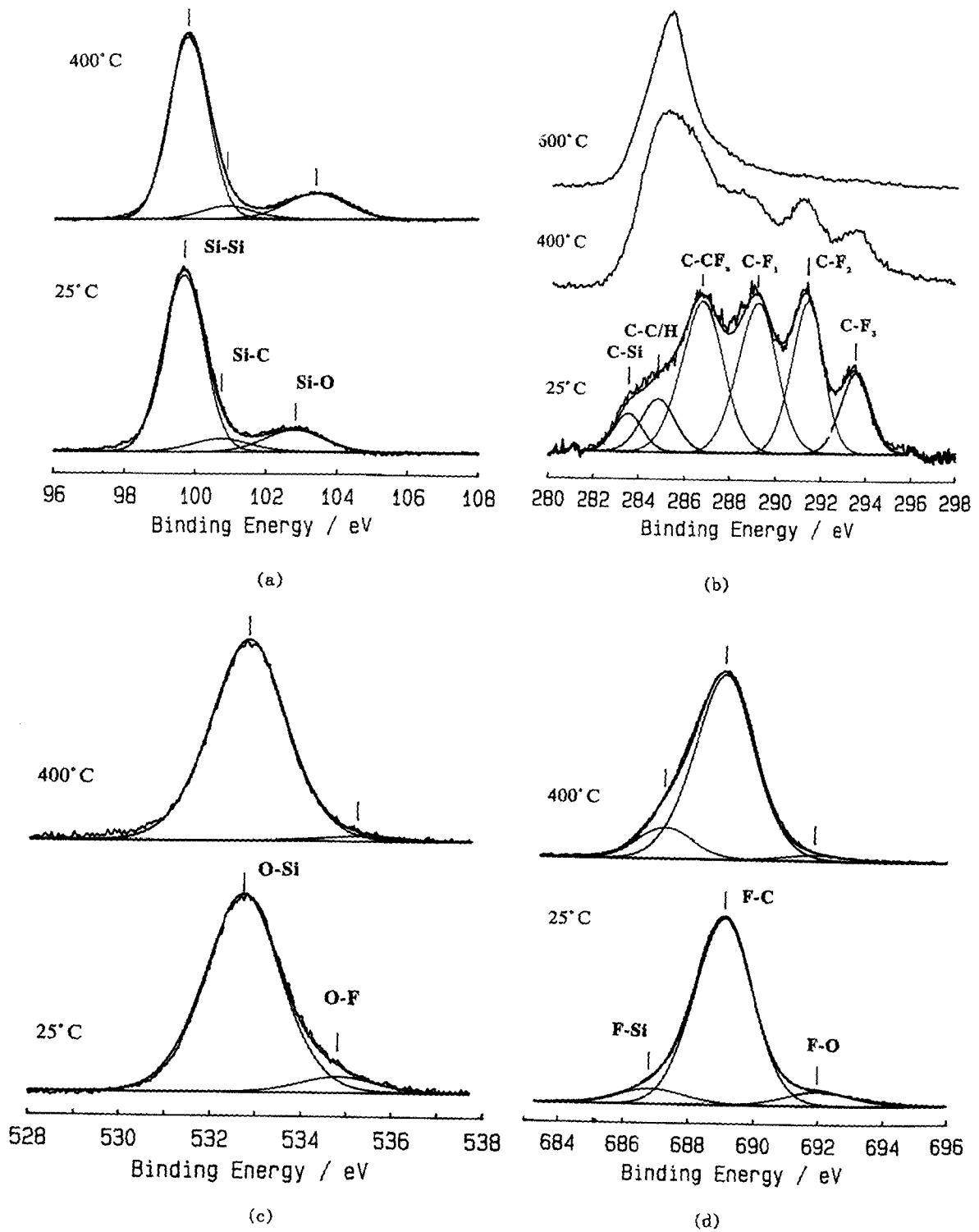


Fig.2 Influence of in-situ heat treatment at various temperatures on the (a) Si 2p (b) C 1s (c) O 1s and (d) F 1s distributions

알 수 있다. 실리콘의 경우 상대적 증가가 가장 큰 것은 잔류층의 분해에 따른 두께감소에 기인하기 때문이다. 관찰되는 원소의 가열에 따른 열적거동을 더욱 자세히 이해하기 위해 각 원소의 결합상태 변화를 curve fitting하여 그림 2(a)-(d)에 나타내었다. 그림 2(a)는 실리콘의 경우로 상온(25°C)과 400°C 열처리후의 결과를 나타내었다. 상온에서 300°C까지는 거의 변화가 관찰되지 않았으며 400°C 이후 700°C까지는 400°C에서 나타난 변화가 지속적으로 관찰되었다. 가열전 실리콘에서 나타나는 Si-O 결합은 peak binding energy가 102.6eV에서 관찰되는 $SiO_x(x < 2)$ 혹은 $SiO_{2-y}A_y$ ($y < 2$: A=C, F, H 등)의 화합물 형태에서 나타날 수 있는 Si-O 결합이었으나⁽¹⁾ 400°C로의 열처리를 통해 peak binding energy가 103.4eV로 변화, 관찰되는 것으로 부터 순수 SiO_2 (Si^{4+}) 형태로 혹은 $SiO_{2-y}A_y$ 에서 A site에 불소 이온과 같은 가장 전기음성도가 큰 원소의

함량증가 등의 형태로 변화되었음을 알 수 있다. 그림 2(b)에서 관찰되는 탄소의 경우는 6개의 각 결합상태의 온도에 따른 area %의 변화를 그림 3에 나타내었다. 200°C까지는 거의 아무런 변화없이 동일한 상태를 유지하나 200°C부터 탄소와 불소의 결합체 ($C-F_y$; $y = 1, 2, 3$)가 분해, 감소하기 시작함을 알 수 있다. 이러한 감소 경향은 전 실험온도 구간에 걸쳐 나타나며 400°C에서는 감소의 기울기가 급격히 증가한다. 200°C부터의 C-F_y 결합의 분해는 C-CF_x 및 C-C/H 결합들을 형성, 위 결합들의 area %가 증가함을 알 수 있으며 이후 400°C부터는 C-F_y 결합의 급격한 분해에 의해 C-CF_x 결합 역시 감소, 오직 C-C/H (주로 graphite) 결합만이 증가하는 형태임을 알 수 있다. 다만 생성되는 graphite(탄소)와 기판 실리콘과의 결합이 일부 형성되어 C-Si 결합이 소량 증가하는 형태가 된다. 그림 2(c)나 (d)에는 산소와 불소의 상온과 400°C에서의 분석결과를 나타내었다. 앞에서 언급한 실리콘에서와 같이 400°C부터 결합상태의 상대적 area %변화가 나타나며 이후의 가열에서 이러한 경향은 유지된다. 산소의 경우 잔류층 표면에 존재하는 O-F 결합⁽¹⁾이 감소함을 알 수 있으며 이러한 경향은 불소의 경우에서도 동일하게 관찰된다. 다만 불소의 경우 400°C부터 F-Si결합의 area %가 증가함이 관찰되는데 이는 잔류층을 형성하는 폴리머층의 분해시 일부 불소가 Si와 결합, SiF_4 등의 화합물의 형태로 제거되는 과정에서 관찰되는 것이거나 혹은 실리콘 산화물 형태의 화합물에서 anion site를 점유하는 불소이온의 증가로 인한 Si-F 결합수의 증가로도 설명되어질 수 있을 것이다. 이는 앞의 실리콘의 경우에서 Si-O 결합으로 대표되어지는 peak의 위치가 400°C의 가열로 102.6eV에서 103.4eV로 천이하는 경우에 관한 설명과도 일치한다.

그림 4(a)에는 질소분위기하에서 1분간 급속열처리후 관찰되는 각 원소의 조성비를 나타내었다. 800°C 이후에는 불소의 경우 1% 내외로 검출되고 모든 조성이 일정하게 유지되는 것으로 부터 잔류막의 열적분해는 거의 완료되었음을 알 수 있다. 관찰되는 탄소 peak에서의 여러 화학결합 상태의 area %를 그림 4(b)에 나타내었는데 800°C 이상에서

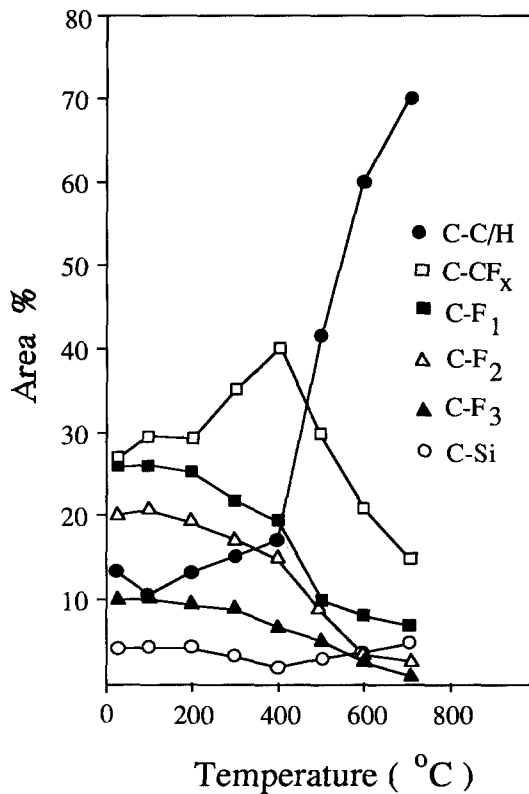
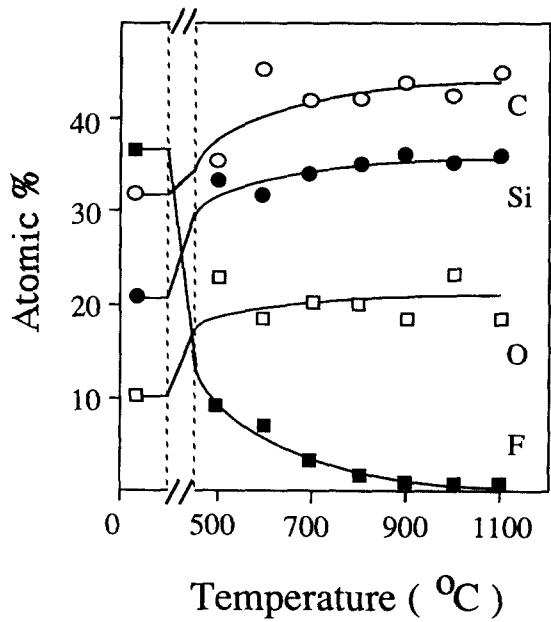
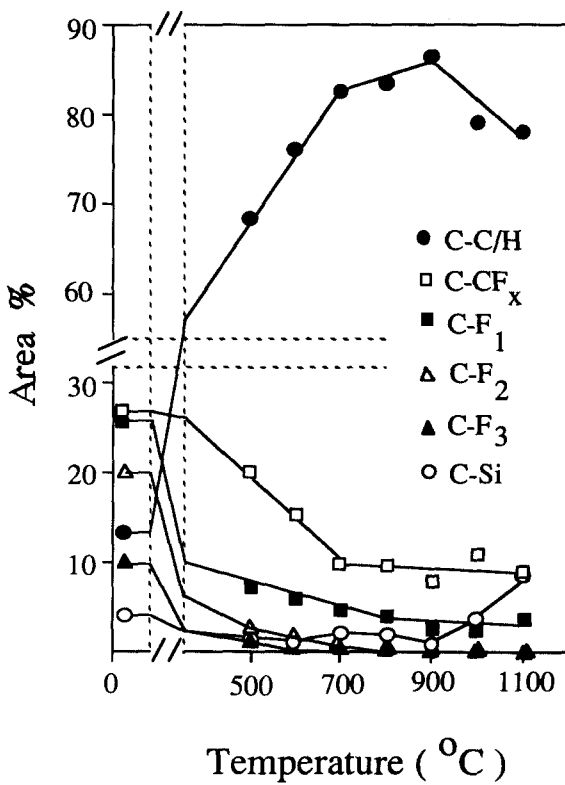


Fig.3 The change of C 1s distributions after in-situ anneal



(a)



(b)

Fig.4 The change of relative composition ratio(a) and C 1s distributions(b) after RTA

탄소와 불소로 이루어진 모든 결합상태의 area %는 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있으며 다만 900°C 이상에서 C-CH로 표현되는 graphite와 기판 실리콘과의 반응으로 인한 C-CH 결합의 감소와 C-Si 결합의 증가만이 관찰됨을 알 수 있다. Si-C 결합의 증가는 1,000°C 및 1,100°C에서의 급속열처리시 열처리시간을 변화시킴으로써 또한 관찰할 수 있었다. 그림 5는 일정온도에서 일정시간의 급속열처리를 행하였을 때 관찰되는 Si-C의 절대 결합량을 나타낸 결과이다. 이때 전체적인 조성이나 다른 결합상태의 변화는 관찰되지 않았다.

그림 6에 반응성이온 건식식각을 행한 시료(a)와 반응성이온 건식식각후 600°C에서 급속열처리를 행한 시료(b) 및 800°C에서 급속열처리를 행한 시료(c)의 SIMS depth profile 결과를 나타내었다. 반응성이온 건식식각후 실리콘기판 약 60nm 깊이까지 탄소 및 불소의 침투에 의해 손상층이 형성되어집은 이전의 연구결과⁽¹⁾를 통해 알 수 있었다.(그림 6(a)). 그림 6(b)에 나타난 600°C의 급속열처리 시료에서 탄소 및 불소가 약 100nm 깊이까지 실리콘기판 내부로 확산되어 들어가 있고 (c)에 나타난 80°C의 경우는 탄소 및 불

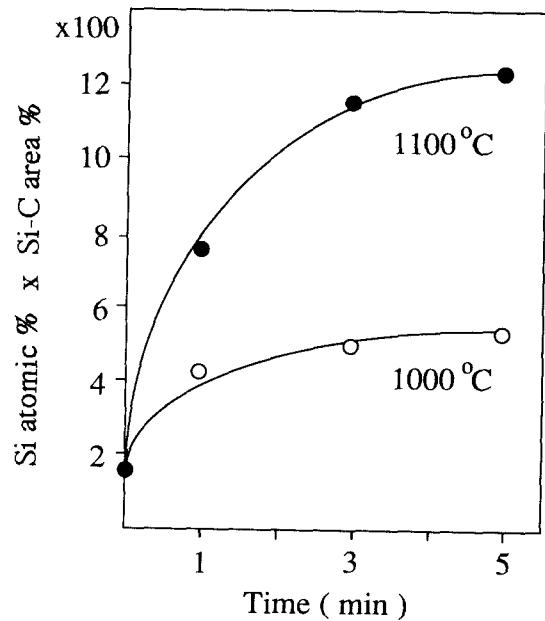
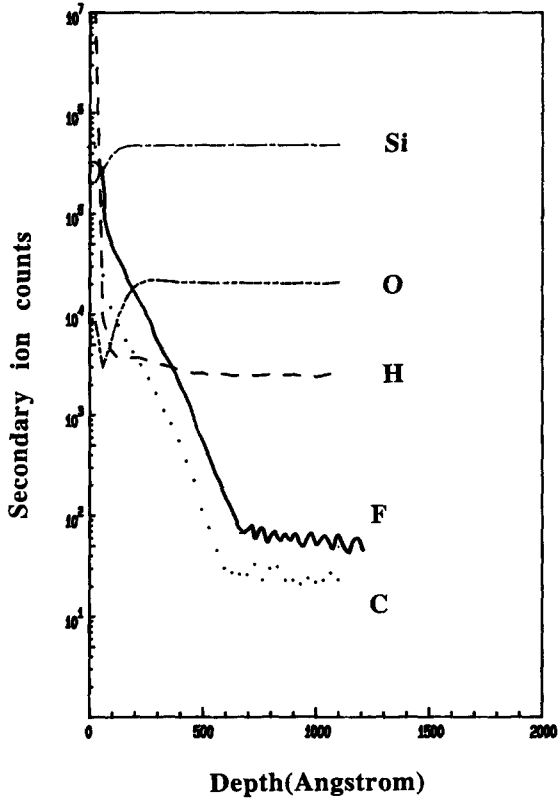
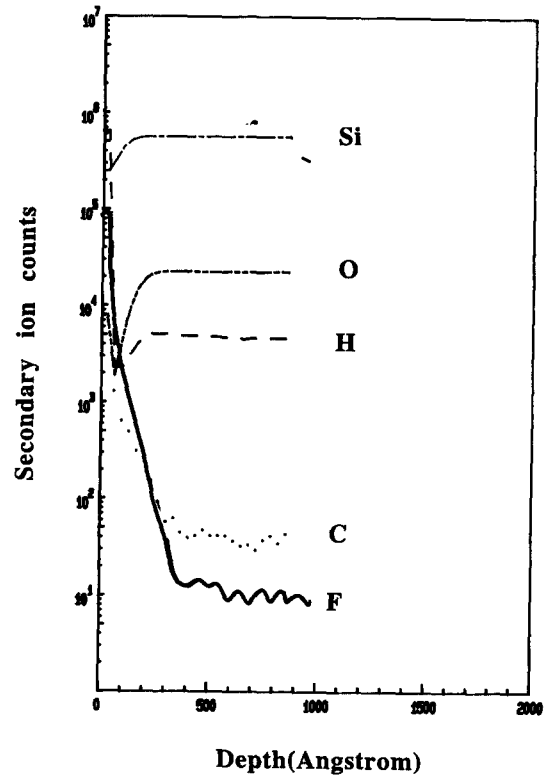


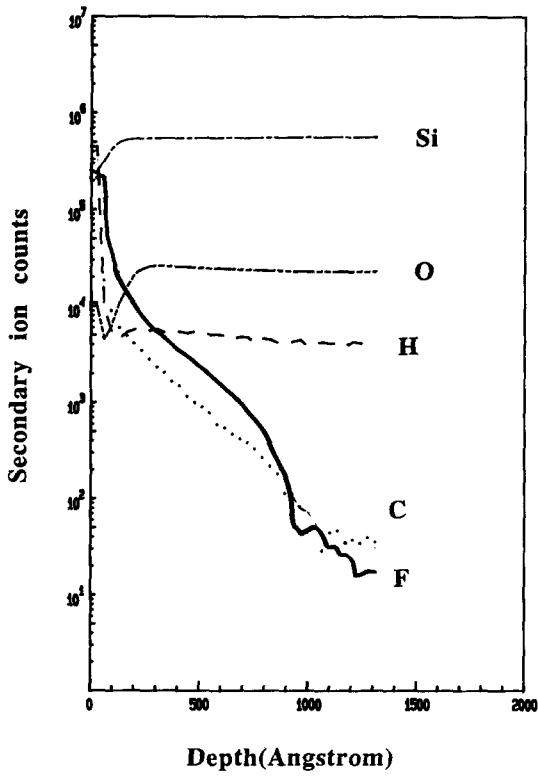
Fig.5 Formation of SiC depending on the anneal time



(a)



(c)



(b)

Fig.6 Depth profile analysis by SIMS
(a) after reactive ion etched
(b) after RIE+RTA treated at 600°C for 1 min
(c) after RIE+RTA treated at 800°C for 1 min

소가 30-40nm 깊이까지에서만 관찰되는 것을 알 수 있다. 이는 그림 4(a)의 잔류층의 급속열처리에 의한 제거가 800°C 이상에서 완료되는 것으로 부터도 예상되어지는 결과인데 800°C 이하의 열처리에서는 실리콘기판 표면에 존재하는 잔류층의 열분해에 의한 제거가 불완전하여 C-F 폴리머의 잔류층이 잔존, 불순원소의 실리콘기판 내부로의 확산을 유도하게 되며 그 이상의 온도에서는 C-F 폴리머 잔류층의 열분해 속도가 빨라 잔류층의 소멸에 따른 침투불순원소의 외부확산을 유도하게 되는 것이다. 그림 6(c)에 나타난 800°C의 경우 탄소 및 불소의 깊이분포를 (a)와 (b)의 경우와 비교할 때 탄소 및 불소의 농도분포가 반전되어감을 알 수 있는데 이는 잔류막이 열분해될 때 탄소는 graphite 형태로 남아 손상층내 탄소의 외부확산을 억제해 주기 때문이다. 그림 7에는 1,100°C에서 1분간 급속열처리를 행하였을 때의 SIMS depth profile 결과

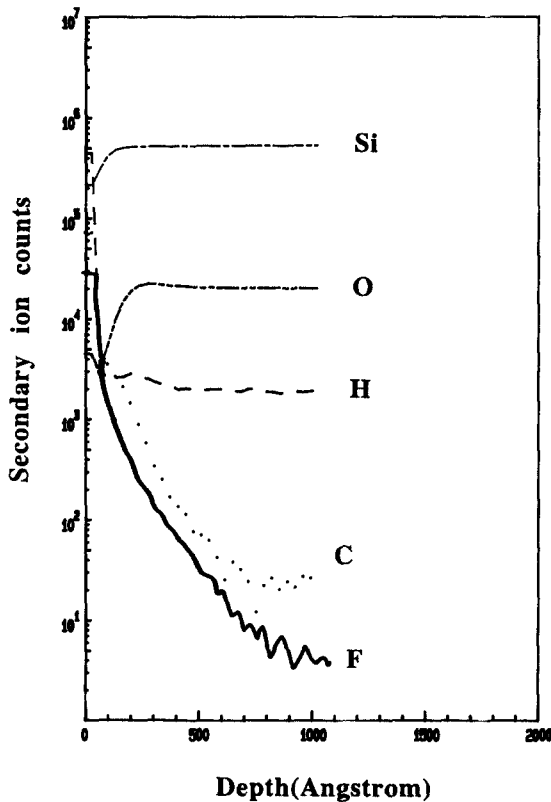


Fig.7 SIMS depth profile after RIE and RTA treated at 1,100°C for 1 min

를 나타내었다. 800°C의 경우와 비교, SiC 화합물 및 graphite 형성에 기인하는 실리콘 표면에서의 탄소의 거동으로 인해 탄소 및 불소의 상대 농도분포가 그림 6(a)에 나타난 반응성이온 건식식각후의 분포에 비해 완전히 반전되어 있음을 알 수 있다. 이 변화는 급속열처리 온도의 증가에 따라 지속적으로 나타난 결과로 분포곡선의 반전이 개시되는 온도는 800°C이었다.

4. 결 론

X-선 광전자 분광기를 사용한 고진공하에서의 저항가열의 경우 잔류층을 형성하는 C-F 폴리머 박막의 열적분해가 200°C부터 관찰되었다. 400°C까지는 C-F_y(y=1, 2, 3) 결합의 분해가, 400°C 이상에는 모든 C-F 결합이 분해하여 오직 graphite 형태의 C-C/H 결합을 형성함을 알았다. 급속열처리에 의한 잔류막과 손상층의 열적거동 연구를 통해 잔류막의 분해는 800°C에서 완료됨을 알았고 손상층내의 탄소와 불소 역시 800°C 이상에서 실리콘 기판 외부로 확산이 일어남을 알았다. 800°C 이하의 열처리시 손상층내의 탄소와 불소가 기판 내부로 확산되어 들어감이 관찰되었는데 이는 미분해된 잔류막층이 확산 source로 작용하기 때문이다.

참 고 문 헌

1. 박형호, 권광호, 광병화, 이수민, 권오준, 김보우, 성영권, KJMR, 1(4), 214(1992)
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. Fonash, J. Electrochem. Soc., 137(12), 3885(1990)
7. G.S. Oehrlein, G.J. Scilla and S.J. Jeng, Appl. Phys. Lett., 52(11), 907(1988)

8. G.S. Oehlein, J.G. Clabes and P. Spirito, J. Electrochem. Soc., 133(5), 1002(1986)
9. S.J. Fonash, R. Singh, A. Rohatgi, P. Rai-Choudhury, P.J. Caplan and E.H. Poindexter, J. Appl. Phys., 58(2), 862 (1985)