

論文93-30A-1-5

CHF₃/C₂F₆ 반응성이온 건식식각에 의한 실리콘 표면의 오염 및 제거에 관한 연구

(A study on the Silicon surface and near-surface
contamination by CHF₃/C₂F₆ RIE and its removal
with thermal treatment and O₂ plasma exposure)

權光虎*, 朴滢浩*, 李秀珉*, 郭柄和*, 金輔佑*, 權五準*, 成英權**

(Kwang Ho Kwon, Hyung Ho Park, Soo Min Lee, Byong Hwa Koak,
Bo Woo Kim, Oh Joon Kwon, and Yung Kwon Sung)

要約

실리콘 산화막을 CHF₃/C₂F₆ 혼합가스를 사용하여 반응성이온 건식식각(RIE)을 행할때 실리콘 표면에 형성되는 잔류막과 불순물 침투층에 미치는 저항가열 및 O₂ 플라즈마 효과를 X-선 광전자 분광기(XPS)와 이차이온 질량 분석기(SIMS)를 사용하여 조사하였다. 저항가열에 의해 폴리머 잔류막은 200-300 °C부터 분해가 시작되고, 400 °C 이상의 가열에서는 graphite형태의 탄소 결합체를 형성하여 분해됨을 알았다. 급속열처리를 통해 800 °C 이상에서 잔류막의 분해가 완료되고, 실리콘내 침투된 불순물 원소가 기판 외부로 확산됨을 알았다. 또한 O₂ 플라즈마에 의해 잔류막이 제거되고 이들을 구성하는 원소의 화학적 결합상태가 이후의 습식세척공정에서 용이하게 제거되어질 수 있는 F-O, C-O등으로 변화되고, 실리콘 격자내로 침투된 불순물의 양이 감소됨을 알았다.

Abstract

Thermal behavior and O₂ plasma effects on residue and penetrated impurities formed by reactive ion etching (RIE) in CHF₃/C₂F₆ have been investigated using X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and secondary ion mass spectrometry(SIMS) techniques. Decomposition of polymer residue film begins between 200-300 °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 above 800 °C under nitrogen atmosphere and out-diffusion of penetrated impurities is observed. The residue layer has been removed with O₂ plasma exposure of etched silicon and its chemical bonding states have been changed into F-O, C-O etc.. And O₂ plasma exposure results in the decrease of penetrated impurities.

I. 序 論

*正會員, 韓國電子通信研究所

(E T R I)

**正會員, 高麗大學校 電氣工學科

(Dept. of Electrical Eng., Korea Univ.)

接受日字: 1992年 8月 18日

실리콘위에 형성된 실리콘 산화막을 탄소 및 불소가 함유된 가스 플라즈마를 사용하여 반응성 이온 건식식각하는 기술은 미세패턴 형성 등의 공정이 수반되는 고집적 소자(VLSI) 제조에 널리 이용되고 있는

며, 이는 실리콘 산화막과 실리콘의 높은 식각 선택비에 기인한다. 실리콘 산화막을 탄소와 불소의 화합물 가스로 식각하는 경우 산화막에 존재하는 실리콘은 불소와 결합하여 휘발성의 실리콘 불소 화합물(SiF₄ 등)을 형성하고, 산소는 탄소와 반응하여 CO, CO₂ 등을 형성하여 제거된다.¹ 이에 반해 실리콘 식각의 경우는 플라즈마 성분중 탄소가 표면에서 효과적으로 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 식각 속도는 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 않다.¹² 또한 플라즈마 가스 성분(C, F, 및 H)이 이온상태로 실리콘 기판에 주입되어 불순물 침투층(impurity penetrated layer)을 형성하므로 carrier lifetime 및 contact resistance 등의 소자 특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹³ 반도체 소자의 크기가 감소해 가는 추세에 따라, 이들은 소자 특성에 점점 심각한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 이에따라 건식식각후 형성되는 실리콘 표면의 오염 및 손상에 대한 이해 및 이의 제거에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 이는 반도체 소자의 고집적화에 따라 극복해야 할 과제로 대두되고 있다. 이런 연구들 중 실리콘 표면 잔류막을 구성하는 성분 중의 하나인 탄소가 산소와 결합하여 CO, CO₂ 등으로 쉽게 제거되는 특성과 관련, 잔류막을 O₂ 플라즈마 분위기에서 처리 또는 O₂ 분위기하에서의 저온 산화(~400 °C) 등을 통하여 제거하고자 하는 시도가 있었다.¹ 그러나 이 경우 O₂ 분위기 하에서의 처리로 인한 기판 실리콘의 산화, 생성된 실리콘 산화물의 제거를 위한 wet-etching 공정의 도입 등을 통해 소자 구성요소의 크기변화가 수반되어, 소자의 전기적 특성변화를 야기하게 되며, 또한 손상층을 형성하는 불순물 원소의 제거가 용이하지 않다는 점이 지적되어 왔다. 한편 불순물 침투층을 제거하기 위해 O₂ + CF₄ 가스를 이용한 downflow asher로 실리콘 표면을 깎아내어 제거하는 방법등이 연구되었으나,¹⁴ 이는 얇은 접합 깊이의 형성 추세를 감안하면 바람직한 방법이라 할 수 없다. 또한 실리콘 손상층의 회복과 관련, O₂ 분위기 하에서 잔류막 제거공정후 1, 100 °C에서의 급속열처리 공정을 도입하여 실리콘 표면손상층을 재결정화하는 시도가 있었으나¹⁶ 1,100 °C의 급속열처리는 고온 공정으로 소자 특성에 영향을 미치는 단점이 있다.

본 연구에서는 실리콘 반응성이온 건식식각에 의해 생성되는 잔류막의 조성 및 화학적 결합 특성을 연구하였으며 비파괴 분석을 통하여 잔류막내 각 화학 결합상태의 분포를 밝히고자 하였다. 또한 실리콘 격자내에 침투된 미량의 불순물 원소의 깊이분석을 통해 불순물 침투층의 존재를 확인하였고 잔류막이 탄소와 불소를 함유하는 폴리머인 것으로 부터 고진공하에서의 저항 가열(resistive heating)을 통해 각 결합상태의 열적 거동을 연구하여 열처리를 통한 잔류막의 제거가능성을 살펴보고자 하였다. 또한 급속열처리 과정을 도입하여 이에따른 잔류막 및 불순물 침투층의 열적거동을 연구하였다. 잔류막의 효과적 제거를 위해 O₂ 플라즈마 공정을 도입, O₂ 플라즈마 처리에 따른 잔류막의 거동을 살펴보았으며 이후 세척과정과 열처리 과정을 도입, 불순물 침투층의 회복과정을 살펴보았다.

II. 實驗

본 실험에서는 P형, (100)면, 0.85~1.15 Ωcm 인 5인치 실리콘 웨이퍼위를 H₂SO₄+H₂O₂ 및 HF+H₂O용액으로 세척한 후 BTU LPCVD System으로 420 °C에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용하여 약 600 nm 두께의 저온산화막을 증착하였다. 실리콘 기판위에 증착된 저온산화막을 Drytek QUAD 484 Dry Etcher로 RF power 480 watts, 압력 600 mTorr, 식각가스 CHF₃/C₂F₆의 유량비가 50/25 sccm인 조건에서 식각한 후, overetch를 위하여 다시 RF power 500 watts, 압력 700 mTorr 및 CHF₃/C₂F₆=80/20 sccm인 조건에서 80초 동안 식각하였다. 실리콘 산화막의 식각시 end-point detection은 laser interferometry로 수행하였다. 또한 식각 챔버의 전극간격은 6.35 mm였으며, 하부 전극의 온도는 20 °C였다.

고진공(10⁻⁹ Torr)하에서의 열처리의 경우 heating element가 sample holder 내에 내장되어 있는 heatable stub를 사용하여 25 - 700 °C의 범위에서 실험하였다. 시료의 부착에는 indium 이 사용되어 졌으며 시료의 온도는 optical pyrometer를 사용하여 고온부의 온도를 측정하였고, 저온부의 온도는 heatable stub의 A-T(Ampere-Temperature) 비례관계를 이용, 전류를 조정하여 원하는 온도를 얻었다. 이러한 in-situ heating에서 각 결합상태의 열적거동 연구를 위한 X-선 광전자 분석기에 의한 분석은 일정 온도에서 시료를 20분간 가열한 후 상온으로 냉각시킨 다음 행하여졌다. 급속열처리에 의한 잔류층과 불순물 침투층의 열적거동 연구는 질

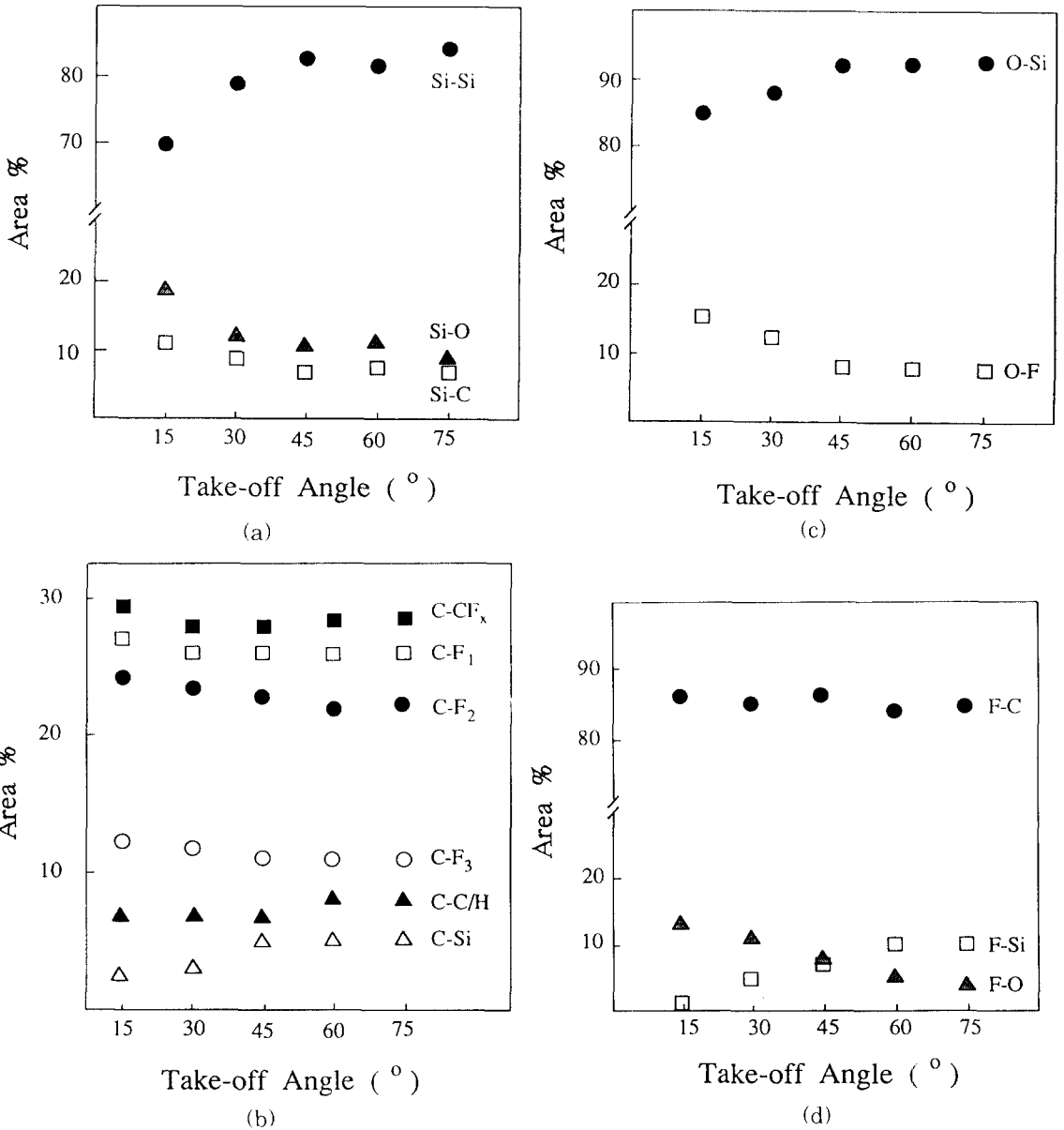


그림 1. 결합상태의 이륙각 의존성

(a)Si 2p, (b)C 1s, (c)O 1s 및 (d)F 1s

Fig. 1. Take-off angle dependency of observed bonding species.

(a)Si 2p, (b)C 1s, (c)O 1s and (d)F 1s.

소 분위기하에서 500 - 1,100 ℃의 온도구간에 대해 이루어졌으며, 각 온도에서 1분씩 행하여졌다. 시료의 O₂ 플라즈마 처리는 barrel type의 photoresist stripper를 사용하였으며, 챔버압력은 0.9 Torr, RF power는 700 watts, O₂ 유량은 1,000 sccm 및 챔버온도는 80 ℃인 조건에서 10초에서 60분까지

처리하여 그 효과를 살펴보았다.

제작된 시료의 잔류막 조성 및 화학적 결합상태 분석은 VG Scientific의 ESCALAB 200-R X-선 광전자 분광기로 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Mg Kα(1253.6 eV) radiation을 사용하였고, 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan

survey는 100 eV의 pass energy를 사용하여 얻어졌으며 검출되는 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan survey는 pass energy = 20, 50 eV로 수행하였다. 잔류막 원소의 상대적인 분포를 조사하기 위하여 angle-resolved 분석을 take-off angle 15° 에서 75° 까지 구간에서 행하였으며 원소의 여러 화학적 상태 분석은 Gaussian 과 Lorentzian functions를 이용한 least square fitting technique으로 행하였다. 불순물 침투층을 형성하는 불순물 원소의 깊이에 따른 분포는 CAMECA IMS-4F 이차 이온 질량 분석기(SIMS)를 이용하여 이루어졌으며, source로는 O₂가 사용되어졌고, primary ion energy는 8 KeV, beam current는 30 nA, raster size는 125 X 125 μm²였다. 또한 식각후처리에 따른 동일원소의 침투된 상대적인 양 변화는 SIMS depth profile의 secondary ion counts를 200 nm까지 적분하여 구한 secondary ion counts 적분치를 이용하여 상호 비교하는 방법으로 조사하였다.

III. 結果 및 考察

1. 표면 잔류막 및 불순물 침투층의 구성

CHF₃/C₂F₆ 가스 플라즈마를 사용하여 실리콘을 반응성이온 건식식각하는 경우 실리콘 표면에 형성되는 잔류막은 주로 탄소, 불소, 산소 및 실리콘으로 구성되어 있고, 탄소는 C-Si, C-C/H, C-CF_x(x≤3), C-F1, C-F2 및 C-F₃의 결합상태를, 불소는 F-Si, F-C 및 F-O의 결합, 산소는 O-Si 및 O-F결합, 실리콘은 Si-C, Si-O 및 Si-Si결합상태로 나타남이 이전의 연구에서 밝혀진 바 있다.^[1]

잔류막의 구성 및 잔류막내 화학적 결합상태의 분포를 조사하기 위하여, XPS분석에서 사용되는 비파괴 깊이분포연구 방법인 angle-resolved technique으로 take-off angle 변화에 따른 각 원소 결합상태의 상대적인 양 변화를 검출하였다. 그림 1의 (a) - (d)에 15-75° 구간의 take-off angle 변화에 따르는 각 원소의 결합상태 변화를 나타내었다.

일반적으로 XPS 분석시 검출되는 광전자는 시료 표면에서, $3\lambda\sin\theta$ 의 깊이까지 분포되어 있는 원소로부터 방출된다. * 여기서 λ 는 물질내에서 광전자의 비탄성 자유행로(inelastic mean free path)에 해당하고 θ 는 시료표면과 광전자의 방출경로 즉 detector와의 이륙각(take-off angle)에 해당한다. 따라서 θ 가 증가함에 따라 시료내부에 존재하는 원소의 검출이 가능하고 적은 θ 값에서는 오직 표면부에 존재하는 원소의 검출만이 허용된다. 그러므로 take-off

angle 변화에 따른 각 원소내 여러 화학적 결합상태의 상대적 intensities 변화를 비교하므로써 결합상태의 깊이에 따른 분포를 알 수 있는 것이다. 그림 1의 (a)에 나타난 바와 같이 실리콘의 경우 angle이 커짐에 따라 Si-Si 결합상태의 area %(면적비) 증가가 관찰되고 Si-O 및 Si-C의 area %는 감소함을 알 수 있다. 이는 실리콘 기판에서 검출되는 Si-Si 결합이 가장 내부에 존재하며 Si-O보다 감소 경향이 완만한 Si-C가 Si-O 결합층 내부에 존재함을 의미한다. 그림 1의 (b)에 나타난 탄소의 경우, C-CF_x(x≤3)와 C-F_y(y=1,2,3) 결합은 angle 증가에 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. 그러나 XPS 분석을 위해 시료가 공기중에 노출되면 대기 오염에 의해 불순물인 탄소 C-C결합이 표면에서 형성됨을 고려할 때, C-Si와 C-C/H 결합의 분포는 angle에 따라 C-Si의 증가가 C-C/H의 경우보다 더욱 크더라도 C-C/H의 경우 최외곽층에 존재하는 오염에 의한 C-C 결합의 기여에 의해 기울기 변화가 완만해질 것이므로 그 절대적 분포를 단정할 수 없게 된다. 따라서 탄소의 경우 각 결합상태의 깊이에 따른 분포는 잔류층의 주성분으로 여겨지는 탄소와 불소의 화합물인 C-F 폴리머가 많은 양으로 표면부에 존재하며 C-C/H결합과 탄소와 실리콘의 결합층이 내부에 소량 존재하는 형태임을 알 수 있다. 산소의 경우는 그림 1의 (c)에, 그림 1의 (d)에는 불소의 take-off angle변화에 따른 결합상태별 변화가 나타나 있다. 불소의 경우 F-C 결합이 관찰 angle구간에서 거의 일정하게 나타나고, F-O 결합은 산소의 경우 O-F결합과 마찬가지로 감소하므로 표면에, F-Si의 경우 F-C결합 밑에 존재함을 알 수 있다. 그림 1의 (c)와 (d)에서 관찰되는 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 $\lambda_{O1s} > \lambda_{F1s}$ 가 되어 F-Si 층이 O-Si 층 아래까지 분포되어 있는 형태임을 알 수 있다. 그림 2는 앞에서 나타난 잔류막내 원소의 결합상태 분포를 동일 결합물질의 깊이분포가 같도록 나타낸 결과이다. 한편 반응성이온 건식식각후 실리콘 기판표면에 형성되는 불순물 침투층의 구성원소와 침투깊이 등을 알아보기 위해 조사한 SIMS 결과를 그림 3에 나타내었다. 표면부에서 50 nm내외까지 플라즈마 가스의 주성분인 탄소와 불소가 기판 실리콘내로 침투해 들어가 불순물 침투층을 형성하였음을 알 수 있다.

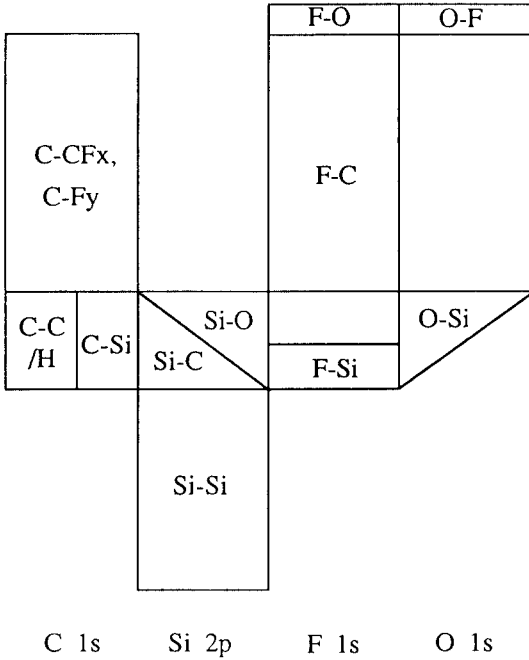


그림 2. 각 결합상태의 준 정량화에 따른 분포비교
Fig. 2. Semi-quantitative distribution diagram of bonding species.

2. 온도에 따른 표면 잔류막 및 불순물 침투층의 열적 거동

그림 4에는 관찰되는 각 원소의 고진공하에서의 in-situ resistive heating에 따른 조성변화를 나타내었다.

200 °C까지는 원소의 atomic %(조성비)가 거의 일정하게 유지되고 200 - 300 °C구간에서 조성의 변화가 일어남을 알 수 있다. 불소의 atomic %는 200 - 300 °C부터 감소가 시작되고 그 이후 계속적으로 감소하였다. 이러한 불소 조성비의 감소는 잔류막을 구성하는 폴리머의 분해로 인한 증발에 기인하는 것으로 여겨진다. 한편 탄소의 경우 오히려 상대적인 조성이 증가함으로 부터 폴리머가 분해되더라도 탄소는 결합의 형태를 바꾸어 실리콘 기판 표면에 잔존함을 알 수 있다. 산소의 조성비는 완만하게 증가함을 알 수 있는데, 이는 열처리에 의해 실리콘 표면 잔류막의 두께감소로 인하여 상대적 산소 검출량이 증가되는 것으로, 이러한 잔류막의 열분해에 따른 두께감소는 실리콘 조성비의 증가에서도 확인할 수 있다.

그림 4에서 관찰되는 탄소내 6가지 결합상태의 온도에 따른 area %의 변화를 그림 5에 나타내었다.

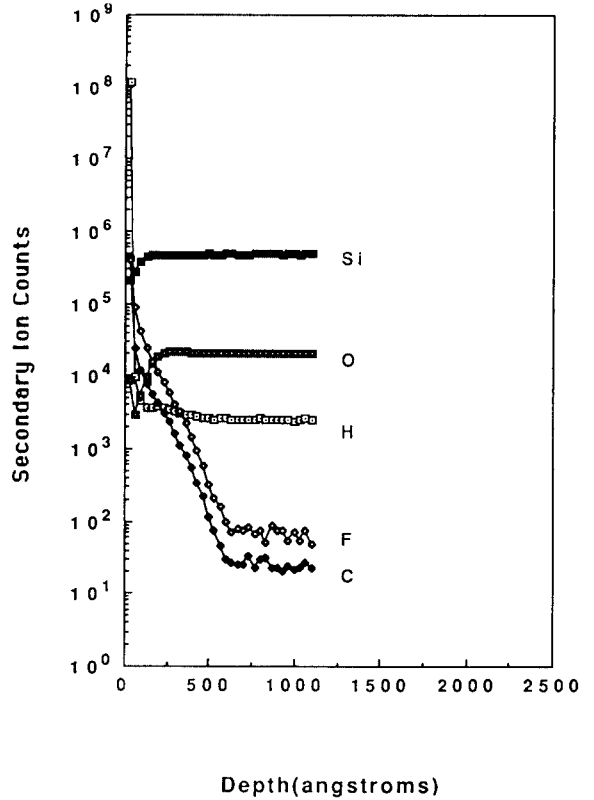


그림 3. 전식식각된 시료의 SIMS 깊이분포
Fig. 3. SIMS depth profile analysis after CHF₃/C₂F₆ reactive ion etching.

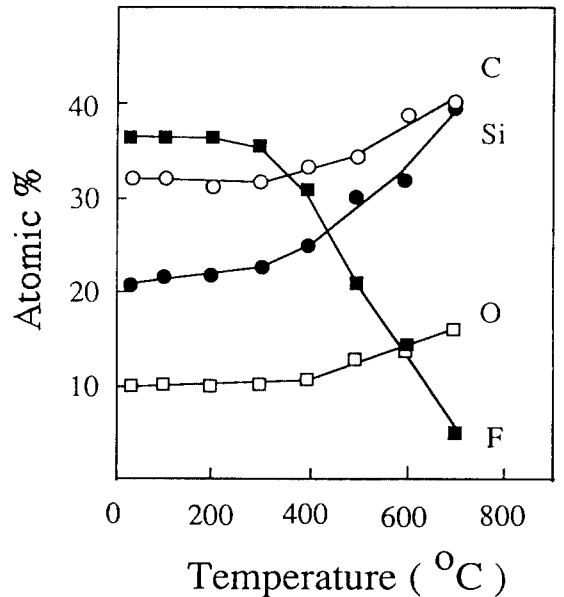


그림 4. in-situ 열처리후 조성의 변화
Fig. 4. The change of relative composition ratio after in-situ anneal.

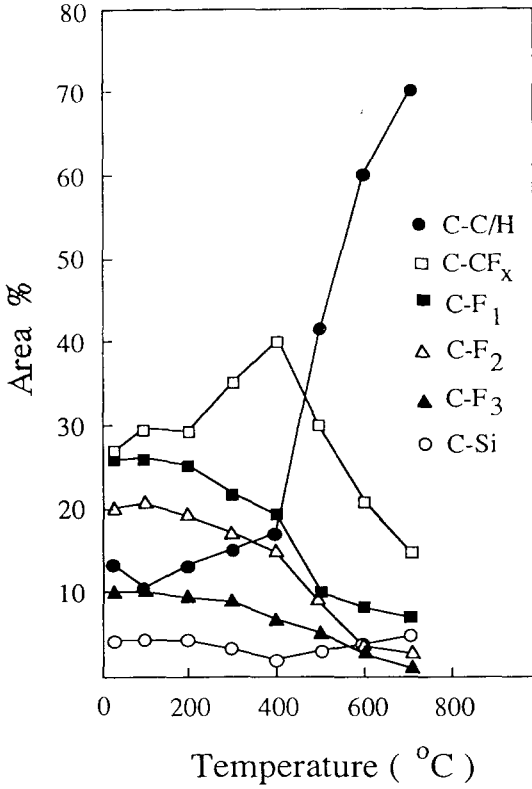


그림 5. in-situ 열처리후 C 1s내 각 결합상태의 변화
 Fig. 5 The change of C 1s distributions after in-situ anneal.

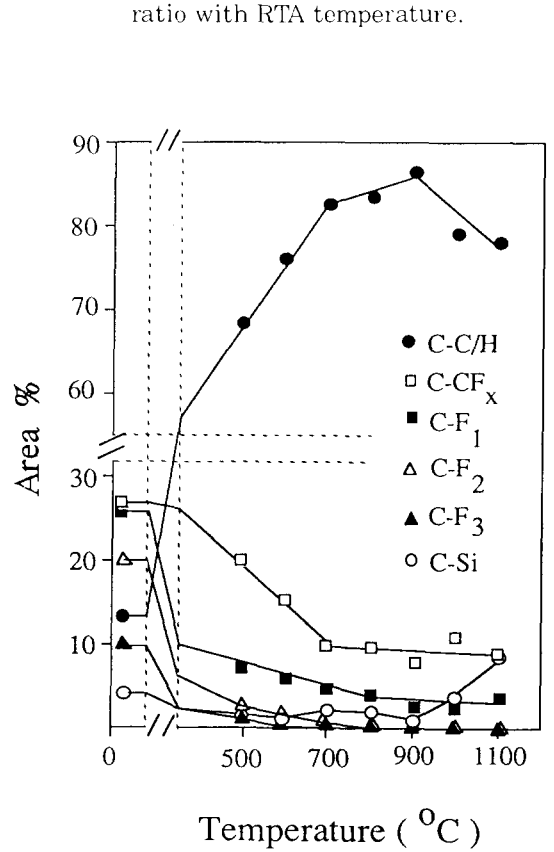


그림 7. RTA처리후 C1s 내 각 결합상태의 변화
 Fig. 7. The change of C 1s distributions with RTA temperature.

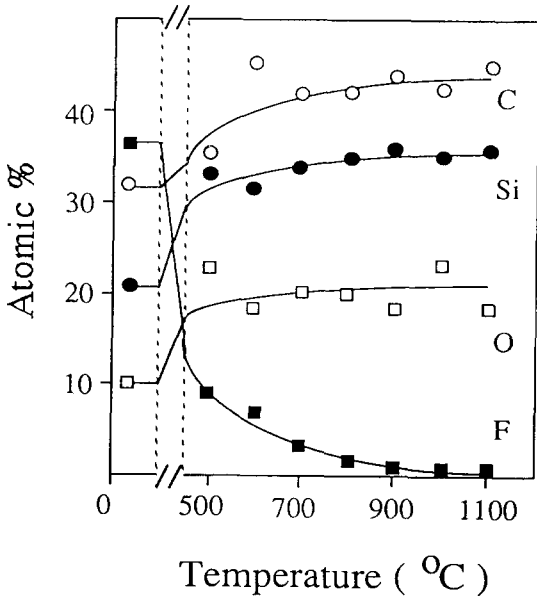


그림 6. RTA처리온도에 따른 조성변화
 Fig. 6. The change of relative composition

200 °C까지는 거의 아무런 변화없이 동일한 상태를 유지하나 200-300 °C부터 탄소와 불소의 결합체 (C-F_y; y=1, 2, 3)가 분해되어 감소하기 시작함을 알 수 있다. 이러한 감소 경향은 전 실험온도 구간에 걸쳐 나타나며, 200-300 °C구간에서는 C-F_y 결합이 분해되어 C-CF_x 및 C-C/H 결합들을 형성, 위 결합들의 area %가 증가함을 알 수 있으며, 400 °C부터는 C-CF_x 결합 역시 감소하여 오직 C-C/H (주로 graphite) 결합만이 증가되는 형태임을 알 수 있다. 다만 생성되는 graphite(탄소)와 기판 실리콘과의 결합이 일부 형성되어 C-Si 결합이 소량 증가하는 형태가 된다. 따라서 일반적으로 폴리머는 200 °C 이하에서 열분해가 이루어지는데 반하여, 그림 4에서 관찰된 잔류막의 조성비가 200-300 °C까지 거의 일정하게 유지되는 것은 반응성이온 건식식각시 준안정 (meta-stable)상태로 형성된 잔류막이 이 온도구간에서 열에너지에 의해 분해되지 않고 안정한 결합상태로의 원자 재배열이 일어나는 것으로 해석된다. 한

편 불소의 경우 400 °C부터 F-Si 결합의 area %가 증가함이 관찰되는데⁽¹⁰⁾ 이는 잔류층을 형성하는 폴리머 층의 분해시 일부 불소가 Si와 결합하여 SiF₄ 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. 이상의 결과는 표면 잔류막이 resistive heating에 의해 열분해되기 위해서는 300 °C이상의 온도가 요구됨을 의미한다.

그림 6에는 급속열처리 온도변화에 따라 관찰되는 각 원소의 조성비를 나타내었다. 급속열처리는 질소 분위기하에서 1분간 수행되었다.

급속열처리 온도가 증가함에 따라 불소의 atomic %는 급속히 감소하고, 그 이외 원소의 atomic %는 거의 일정함을 알 수 있다. 시료를 급속열처리하는 경우가 in-situ resistive heating(그림 4)하는 것과 비교하여 열처리시간이 짧음에도 불구하고 잔류막의 분해가 효과적으로 진행됨을 알 수 있다. 800 °C 이후에는 불소의 경우 1%내외로 검출되고 모든 조성이 일정하게 유지되는 것으로 부터 잔류막의 열적분해는 거의 완료되었음을 알 수 있다.

급속열처리 온도에 따라 구성원소의 결합상태 변화를 조사하기 위해 탄소에 있어 화학결합 상태의 area %변화를 그림 7에 나타내었다.

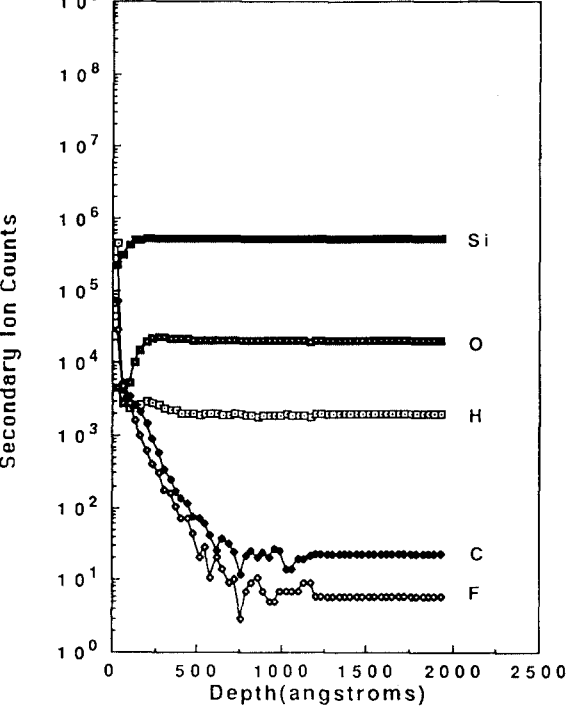
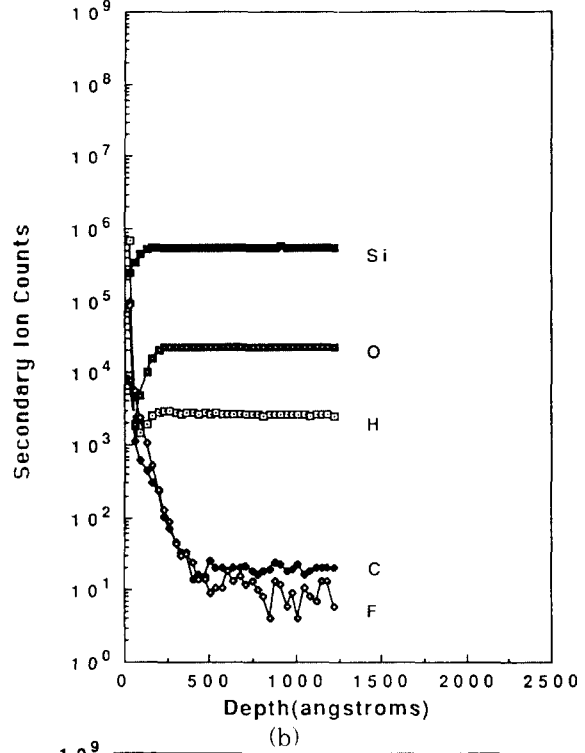
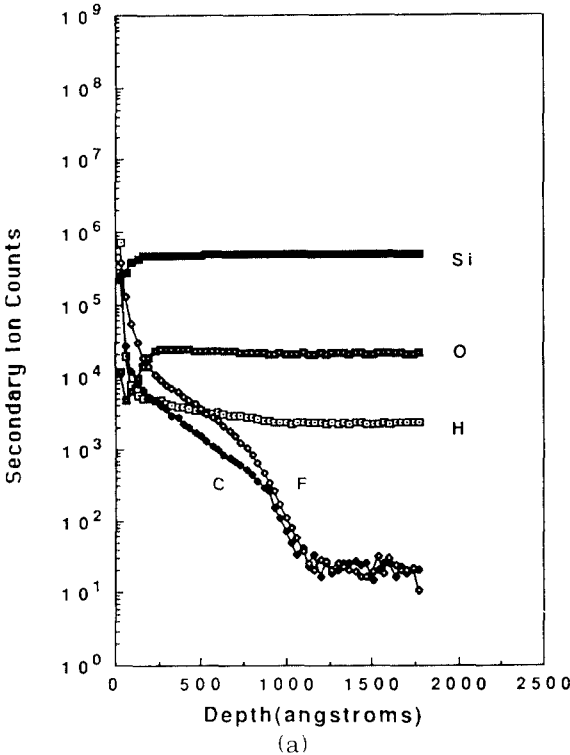


그림 8. SIMS 깊이분포 (c)
(a)600°C RTA 1분.(b)800°C RTA 1분 및
(c)1,100°C RTA 1분

Fig. 8. Depth profile analysis by SIMS
(a)600°C RTA for 1min.(b)800°C RTA
for 1min and (c)1,100°C RTA for 1min

온도가 증가함에 따라 C-CF_x, C-F1, C-F2 및 C-F3가 감소하고, C-C/H가 급격히 증가함을 보여 준다. 800 °C 이상에서는 탄소와 불소로 이루어진 모든 결합상태의 area %는 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있으며 다만 900 °C 이상에서 C-C/H로 표현되는 graphite와 기판 실리콘과의 반응으로 인한 C-C/H 결합의 감소와 C-Si 결합의 증가만이 관찰됨을 알 수 있다. 한편 불소의 경우에는 온도가 증가함에 따라 atomic %가 감소하였는데 이는 탄소결합중 C-CF_x, C-F1, C-F2 및 C-F3결합의 분해가 이루어지고, 이들 결합을 이루고있던 불소가 이탈된 결과임을 알 수 있다.

급속열처리에 따라 실리콘내로 침투된 불순물의 변화를 알아보기 위하여 반응성이온 건식식각후 600 °C, 800 °C 및 1,100 °C에서 급속열처리를 행한 시료들의 SIMS depth profile 결과를 그림 8에 나타내었다.

반응성이온 건식식각후 실리콘 기판 약 50 nm 깊이까지 탄소 및 불소의 침투에 의해 불순물 침투층이 형성되어짐은 앞에서 언급하였다. 그림 8 (a)에 나타난 600 °C의 급속열처리 시료에서 탄소 및 불소가 약 100 nm 깊이까지 실리콘 기판 내부로 확산되어 들어가고 있고, (b)에 나타난 800 °C의 경우는 탄소 및 불소가 30 - 40 nm 깊이까지에서만 관찰되는 것을 알 수 있다. 이는 그림 6의 잔류층의 급속열처리에 의한 제거가 800 °C 이상에서 완료되는 것으로부터 예상되어지는 결과인데 800 °C이하의 열처리에서는 실리콘 기판 표면에 존재하는 잔류층의 열분해에 의한 제거가 불완전하여 C-F 폴리머의 잔류층이 잔존, 불순물 원소의 실리콘 기판 내부로의 확산을 유도하게 되며 그 이상의 온도에서는 C-F 폴리머 잔류층의 열분해 속도가 빨라 잔류층의 소멸에 따른 침투된 불순물 원소의 외부확산을 유도하게 되는 것이다. (b)에 나타난 800 °C의 경우 탄소 및 불소의 깊이분포를 그림 3 및 그림 8 (a)의 경우와 비교할 때 탄소와 불소의 농도분포가 반전되어 감을 알 수 있는데 이는 잔류막이 열분해될 때 탄소는 graphite형태로 남아 불순물 침투층내 탄소의 외부확산을 억제해 주기 때문이다. (c)에 나타난 1,100 °C에서는 800 °C의 경우와 비교, 탄소 및 불소의 상대 농도분포가 그림 3에 나타난 반응성이온 건식식각후의 분포에 비해 완전히 반전되었음을 보여준다. 이는 1,100 °C 급속열처리시 탄소의 외부확산이 불소에 비해 느리게 진행됨을 의미한다. 급속열처리에 따른 불소와 탄소의 확산속도 차이는 실리콘 표면에서 탄소와 불소의 잔류량 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 그림 6에 나타난 바와같이 급속열처리에 의해 잔류막을 구성하고

있는 불소는 빠른 속도로 분해되어 제거되는 반면, 탄소의 조성비는 거의 일정하게 유지되는데 이는 급속열처리에 의해 탄소는 제거되지 않고 실리콘 표면에 잔존함을 의미한다. 잔존하는 탄소는 그림 7에서 알 수 있듯이 graphite형태 혹은 SiC화합물을 형성하여 실리콘 표면에 분포되며 이들 물질에 의해 실리콘내 탄소의 외부확산이 억제되는 것이다. 이때 형성되는 SiC 화합물은 급속열처리 온도와 시간에 따라 형성되는 양이 증가함이 확인되었다.⁶⁹ 또한 이러한 탄소와 불소의 상대 농도 분포 변화는 급속열처리 온도의 증가에 따라 지속적으로 나타난 결과이며 분포 곡선의 반전이 개시되는 온도는 800 °C이었다.

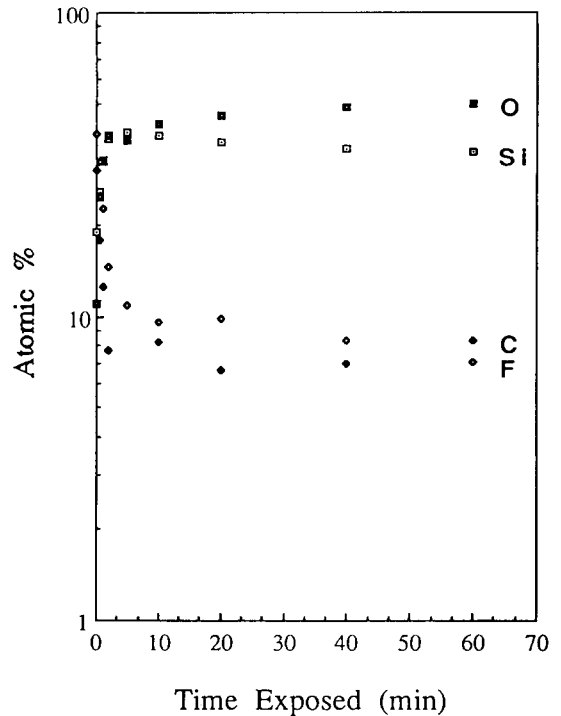


그림 9. O₂ 플라즈마 처리후 조성변화
Fig. 9. The change of relative composition ratio after O₂ plasma treatment.

3. 식각후 처리에 따른 불순물 오염의 제거

앞에서 열처리 공정을 통해 실리콘 격자내 침투된 불순물의 제거는 800 °C 이상의 고온 열처리를 통해서 이루어질 수 있음을 알았으나, 표면 잔류막의 존재가 불순물 침투층의 제거에 중요한 역할을 함을 알 수 있었다. 이는 불순물 침투층 및 손상층 제거를 위한 회복공정인 열처리 공정을 도입하기전 잔류막 층의 제거가 선행되어야 함을 의미한다. 본 연구에서는 일반적으로 실리콘 소자를 제조하는데 있어 감광막을 마스크 물질로 하여 웨이퍼 상의 특정 부위를 선택한

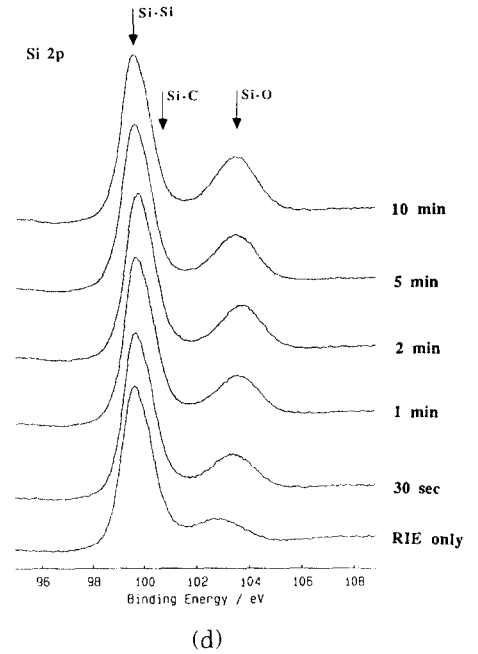
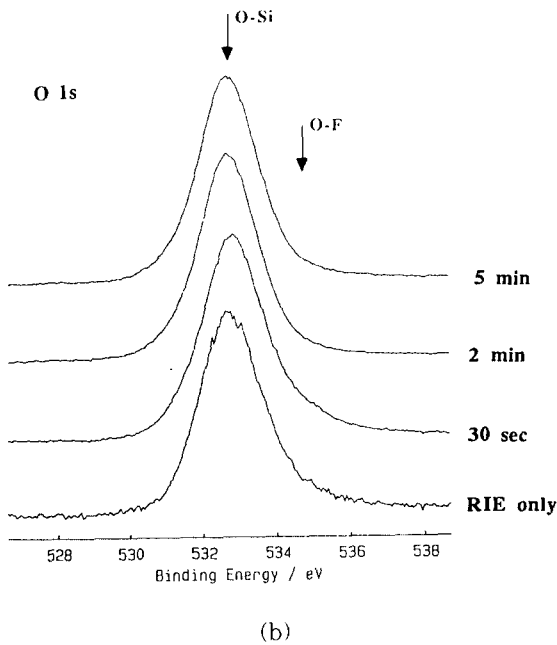
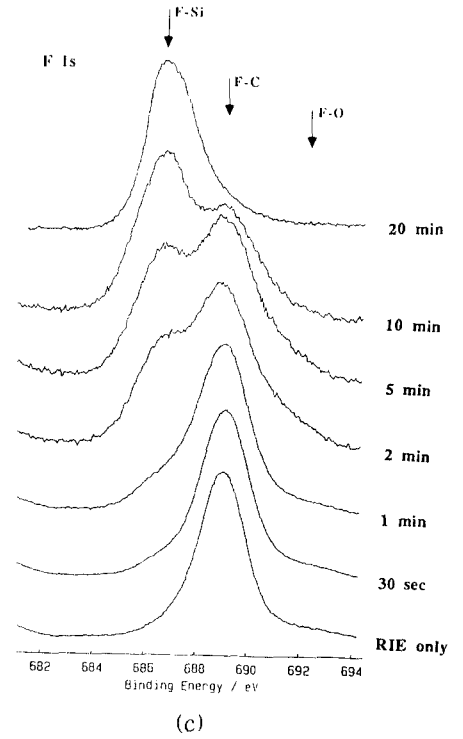
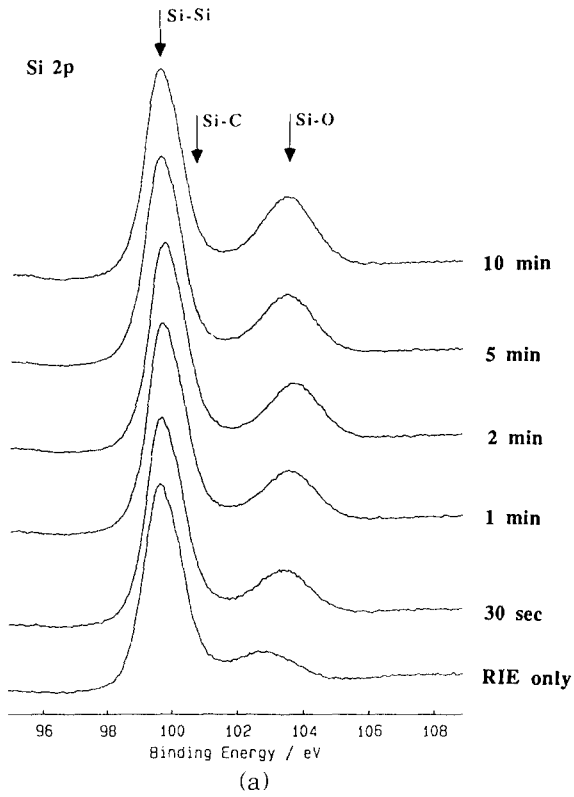


그림 10. O₂ 플라즈마 처리시간에 따른 (a)Si 2p, (b)O 1s, (c)F 1s 및 (d)C 1s peak 변화
 Fig. 10. Influence O₂ plasma treatment on (a) Si 2p, (b) O 1s, (c) F 1s and (d) C 1s.

후, 전식식각공정이 수행되고, 이후 불필요한 감광막 제거를 위해 O₂ 플라즈마 공정이 수반된다는 것으로부터 C-F 폴리머로 구성된 잔류막에 미치는 O₂ 플라즈마 공정의 효과를 살펴본 것이다.

그림 9는 O₂ 플라즈마 처리시간에 따른 실리콘 표면조성의 변화를 나타내었다.

2분 정도의 O₂ 처리시까지 탄소와 불소의 함량은 급격히 감소하고(약 10 %의 상대적 조성까지) 산소는 증가하며, 이후 10분 정도의 O₂ 처리이후 표면조성은 거의 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이는 O₂ 플라즈마에 생성된 활성화된 산소에 의해 C-F 폴리머가 분해되어 제거되며, 실리콘과 산소의 결합에 의한 실리콘 산화반응은 일정시간동안 진행되고 그 이후에는 더 이상 일어나지 않음을 말해준다. 따라서 O₂ 플라즈마에 기인한, 실리콘 산화에 의한 실리콘의 손실은 극히 제한적임을 알 수 있으며, 이때 형성된 SiO₂층의 두께는 약 3 - 4 nm정도임을 확인할 수 있었다.

그림 9에 나타난 원소의 결합상태 변화를 조사하기 위해 각 원소의 XPS narrow scan spectra를 그림 10에 나타내었다.

(a)는 실리콘의 경우로 앞에서 언급한 바와같이 Si-Si, Si-C 및 Si-O 결합으로 이루어져있다. 그림에서 99.6 eV 근처에서 검출되는 Si-Si 결합 및 100.9 eV peak에 해당하는 Si-C 결합은 거의 변화가 없는 반면, 102.6 eV 근처에서 관찰되는 Si-O 결합이 변화됨을 알 수 있다. 102.6 eV에서 관찰되는 Si-O 결합은 실리콘 잔류막에서 관찰되는 실리콘 산화막이 SiO₂ 조성을 갖는 산화물이 아닌 SiO_x(x<2) 혹은 SiO_{2-y}Ay(y<2; A=C, H 등)의 형태로 존재하는, 즉 uncomplete oxidation에 의해 형성되는 Si-O 결합으로 사료된다.¹³⁾ O₂ 플라즈마 처리가 진행됨에 따라 102.6 eV에서 관찰되던 peak이 높은 결합에너지로 천이됨을 알 수 있다. 또한 Si-O 결합 area %는 O₂ 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 계속 증가함을 보인다. 이런 현상은 처리시간이 10분을 지나면서 거의 일정하게 유지됨을 확인하였다. 이는 그림 9의 O₂ 조성변화에서 관찰된 바와같이 10분의 O₂ 플라즈마 처리로 기판 실리콘의 산화반응이 거의 완료되었음을 의미한다.

(b)는 산소의 결합상태 변화로, 변화가 관찰되는 30초, 2분 및 5분에서 peak 변화를 나타내었다. 처음 30초까지는 534.8 eV 근처에서 관찰되는 O-F 결합의 상대적 분포가 약간 증가하나 2분동안 O₂ 플라즈마 처리를 수행하면 전체 산소조성 및 O-Si 결합의 상대적 증가로 다시 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 한편 2분 이후에는 peak shape이 전혀 변화되지

않았다.

(c)는 불소의 변화를 나타낸 것으로, F-O 결합은 초기에는 약간 증가하고, 2분 이후에는 거의 일정하게 유지되며, 687.1 eV 근처에서 관찰되는 F-Si 결합은 처리시간의 증가에 따라 계속적으로 증가한다. 처리시간에 따른 불소 농도의 지속적인 감소를 고려할 때 F-O 결합의 분포가 일정하게 유지되는 것은 실질적인 F-O 결합의 감소를 의미하며 F-Si 결합의 증가는 F-C 결합의 분해에 따른 불소의 기판 실리콘과의 결합을 나타낸다. 이러한 F-Si 결합의 증가는 실리콘 결합중 Si-O 결합 peak이 전형적인 SiO₂의 103.4 eV보다 높은 104 eV에서 관찰되는 것과 일치한다. 한편 F-C 결합이 2분 이후 거의 소멸되어 F-Si 결합이 주로 관찰됨을 알 수 있다.

이는 (d)에 나타난 탄소의 경우 관찰되는 C-F_y(y = 1, 2, 3) 결합의 소멸과도 일치한다. O₂ 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 C-F_y(y = 1, 2, 3) 결합에 해당하는 peak은 점점 감소하여 이후 10분 정도 처리후에는 거의 소멸되고, C-CF_x(x<3)의 경우 2분 정도 처리시까지는 지속적으로 감소하며 그 이후에는 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 또한 O₂ 처리 처음부터 약 285.6 eV 근처에서 peak이 성장함을 알 수 있는데 이는 C-C 결합보다 약 1.23 eV 높은 에너지 위치에서 관찰되는 C-O 결합¹⁴⁾과 C-C/H 결합의 합성에 의한 peak으로 판단된다.

O₂ 플라즈마 처리후 H₂SO₄+H₂O₂ 및 HF+H₂O 용액을 이용하여 습식세척한 시료와 비교하여 C-O 결합의 존재를 확인할 수 있다. 그림 11은 습식세척 전후의 C 1s spectrum을 포개어 비교한 것이다.

그림 11의 (a)는 식각후, (b)는 O₂ 플라즈마에서 40분간 처리후의 C 1s spectrum이며, (c)는 O₂ 플라즈마 처리후 습식세척한 시료에서 얻은 spectrum이다. (a)와 (b)를 비교해 보면 O₂ 플라즈마에 의해 285.6 eV 근처에서, C-C/H와 C-O peak의 합성에 의한 peak이 뚜렷이 형성되고, 이후 습식세척(c)에 의해 285.6 eV에서 형성된 peak이 전형적인 C-C/H peak의 위치인 284.8 eV로 변화됨을 알 수 있다. 이는 285.6 eV 근처에서 형성된 C-O 결합이 습식세척과정을 통하여 제거되고 284.8 eV에서 관찰되는 C-C/H 결합만이 잔존한 형태임을 알 수 있다. 한편 O₂ 플라즈마에 의해 형성되는 C-O 결합의 위치는 C-CF_x(x<3) 위치와 거의 일치하며 이로 인해 C-CF_x(x<3) 결합에 기인한 peak이 2분까지는 지속적으로 감소하다 그 이후에는 거의 일정하게 유지되는 것으로 판단된다.

O₂ 처리시간에 따른 실리콘에 침투된 불순물 원소의 거동을 살펴보기 위하여, O₂ 처리시간에 따른 탄

소, 불소 및 산소의 secondary ion counts 적분치 변화를 그림 12에 나타내었다.

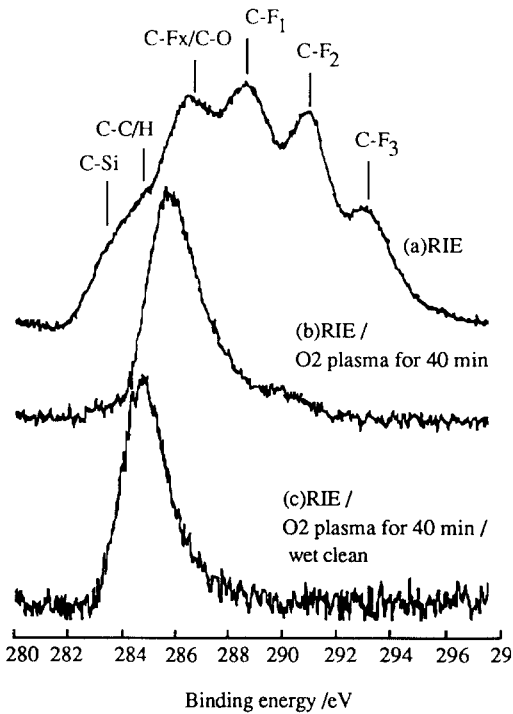


그림 11. O₂ 플라즈마처리후 습식세척공정을 행한 시료의 C 1s 피크 변화
(a) RIE only. (b) RIE + O₂ plasma 40 min, 및 (c) RIE + O₂ plasma + wet cleaning

Fig. 11. Influence of O₂ plasma treatment+ wet cleaning on C 1s.
(a) RIE only. (b) RIE + O₂ plasma 40 min, 및 (c) RIE + O₂ plasma + wet cleaning.

5분간 O₂ 처리에 의해 불소 및 탄소의 적분치가 크게 감소하며, 산소는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 O₂ 플라즈마 처리가 실리콘 표면 잔류막 제거 뿐이 아니라 실리콘에 침투된 불소 및 탄소의 제거에도 기여함을 의미한다. 또한 5분 이상의 O₂ 플라즈마 처리시간 증가에 따라 침투된 불소, 탄소 및 산소의 양이 거의 변화가 없음을 알 수 있는데 이는 O₂ 플라즈마 처리시간에 따라 침투된 불소 및 탄소의 변화는 수분이내에 일어나며, 이는 그림 9의 결과와 일치함을 알 수 있다.

그림13은 이렇게 처리한 시료를 500 °C에서 급속 열처리한 이후의 SIMS 깊이분포이다. 잔류막을 제거

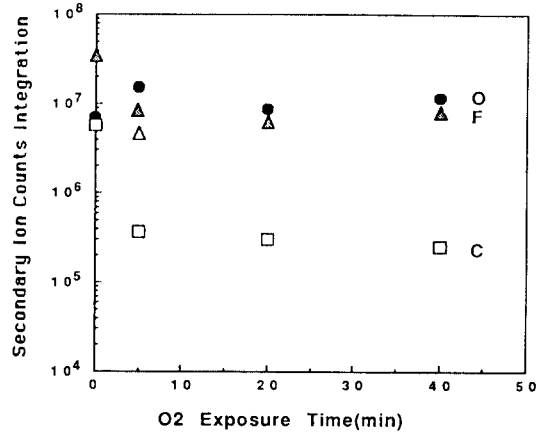


그림 12. O₂ 플라즈마 처리시간에 따른 불순물 주입량의 변화
Fig. 12. The change of impurity penetrated quantity with O₂ plasma treatment time by SIMS

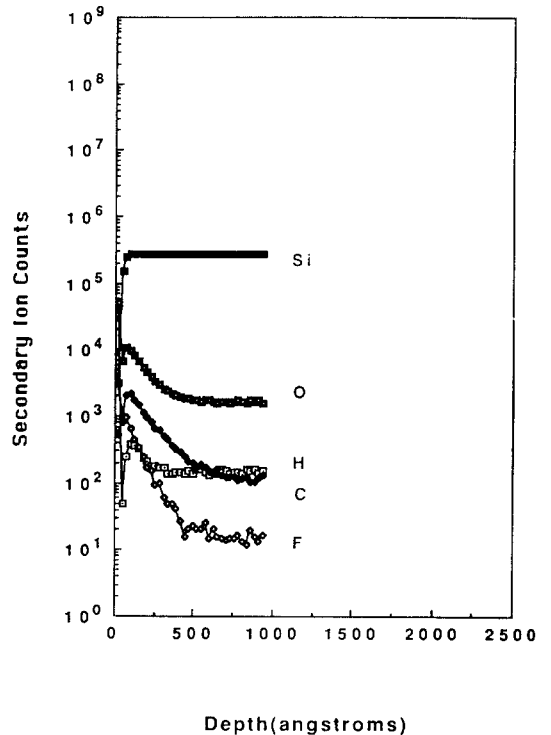


그림 13. 식각/O₂ 플라즈마/습식세척/RTA(500 °C, 1분) 처리후 SIMS 깊이분포
Fig. 13. Depth profile by SIMS after RIE/O₂ plasma/wet clean/RTA at 500 °C for 1 min.

하지 않은 상태에서 저온 금속열처리를 하여 불순물이 실리콘 격자내로 확산, 침투가 일어나는 그림 8(a)의 경우와는 달리 불순물 원소 침투층이 내부로 확산되지 않고 또한 그림 3의 반응성이온 건식식각후 깊이분포 결과에 비해서도 침투농도가 감소하여 나타남을 알 수 있다.

즉 이렇게 표면 잔류층 제거후에는 저온 금속열처리를 통해서도 불순물 침투층의 회복을 유도할 수 있으며 회복공정을 위해서는 잔류층의 제거가 선행되어야 함을 알았다.

IV. 結 論

X-선 광전자 분광기를 사용한 고진공하에서의 저항가열의 경우 잔류층을 형성하는 C-F 폴리머 박막의 열적분해가 200-300 °C부터 관찰되었다. 400 °C까지는 C-F_y(y=1, 2, 3) 결합의 분해가, 400 °C 이상에서는 모든 C-F결합이 분해하여 오직 graphite 형태의 C-C/H 결합을 형성함을 알았다. 금속열처리에 의한 잔류막과 불순물 침투층의 열적거동 연구를 통해 잔류막의 분해는 800 °C 이상에서 완료됨을 알았고 실리콘 격자내의 탄소와 불소 역시 800 °C 이상에서 실리콘 기판 외부로 확산이 일어남을 알았다. 800 °C 이하의 열처리시 불순물 침투층내의 탄소와 불소가 기판 내부로 확산되어 들어감이 관찰되었는데 이는 미분해된 잔류막이 확산원으로 작용하기 때문이다.

O₂ 플라즈마 처리에 의해, 불소의 폴리머로 구성된 잔류막의 화학적 결합상태가 이후의 wet cleaning 공정에서 용이하게 제거되어질 수 있는 F-Si, C-O 등으로 변화됨을 알았으며, 이러한 과정을 통해 저온 금속열처리 (500 °C 이상)도 실리콘 격자내로 침투된 불순물의 제거에 효과적이 될 수 있음을 알았다.

參 考 文 獻

[1] J. W. Coburn and E. Kay. "Some chemical aspects of the fluorine-carbon plasma etching of silicon and its compound," *IBM J. Res. Develop.*, 23 (1), pp. 33, 1979

[2] G. S. Oehrlein and Y. H. Lee. "Reactive ion etching related Si surface

and subsurface damage: their relationship to fundamental etching mechanisms." *J. Vac. Sci. Technol.*, A5 (4), pp. 1585, 1987

- [3] S. J. Fonash. "Damage effects in dry etching," *Solid State Technology/April* pp. 201, 1985
- [4] G. S. Oehrlein, J. G. Clabes and P. Spirito. "Investigation of reactive-ion-etching-related fluorine-carbon film deposition onto silicon and a new method for surface residue removal," *J. Electrochem. Soc.*, 133(5), pp. 1002, 1986
- [5] H. Sakaue, K. Asami, S. Iseda, and Y. Horiike. "Atomic layer controlled digital etching of silicon," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 29, pp. 2648, 1990
- [6] S. J. Fonash, R. Singh, A. Rohatgi, P. Rai-Choudhury, P. J. Caplan and E. H. Poindexter. "Silicon damage caused by CCl₄ reactive ion etching: its characterization and removal by rapid thermal annealing," *J. Appl. Phys.*, 58(2), pp. 862, 1985
- [7] 권광호, 박형호, 이수민, 강성준, 권오준, 김보우, 성영권, "CHF₃/C₂F₆ 플라즈마에 의한 실리콘 표면 잔류막의 특성," *J. K. Vac. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 1450, 1992
- [8] D. Briggs. *Practical Surface analysis*, p. 362. D. Briggs and M. P. Seah ed., John Wiley and Sons Ltd, 1983
- [9] 박형호, 권광호, 광병화, 이수민, 권오준, 김보우, 성영권, "CHF₃/C₂F₆ 반응성이온 건식식각에 의해 변형된 실리콘 표면의 열적거동에 관한 연구," *K. J. of Mater. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 35, 1992
- [10] M. Takakura, T. Sunada, S. Miyazaki and M. Hirose. "In-depth profiling of suboxide compositions in the SiO₂/Si interface by Angle Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy," 21st Int. Conf. on Solid State devices and Materials, Tokyo, pp. 389, 1989
- [11] D. Briggs. *Practical Surface analysis*, pp. 385. D. Briggs and M. P. Seah ed., John Wiley and Sons Ltd, 1983

著者紹介



權 光 虎(正會員)

1959年 6月 18日生. 1985年 2月고려대학교 전기공학과 학사. 1987年 2月 고려대학교 전기공학과 석사. 1987年 2月~ 현재 한국전자통신연구소 단위공정 개발실 선임연구원

郭 柄 和(正會員)

1955年 1月 10日生. 1982年 2月 경희대학교 대학원 물리학과 석사. 1985年 2月~ 현재 한국 전자통신연구소 물성분석연구실 선임연구원 주관심 분야는 SIMS 분석기술 및 확산현상 등임.

朴 濬 浩(正會員)

1981年 2月 한양대학교 금속공학과 학사. 1984年 2月 한국과학기술원 재료 공학과 석사. 1988年 프랑스 보르도 1대학 재료과학 박사 1988年 7月~1989年 9月 프랑스 보르도 CNRS고체화학연구소 연구원. 1989年~ 현재 한국전자통신 연구소 물성분석 연구실 선임 연구원.

金 輔 佑(正會員) 會誌 第 18卷 9號 參照

현재 한국전자통신 연구소 실장

成 英 權(正會員) 英文誌 第 3 卷 2號 參照

현재 고려대학교 전기공학과 교수

權 五 準(正會員)

1951年 7月 18日生. 1977年 2月경북대학교 전자공학과 학사. 1989年 2月 경북대학교 반도체 공학 석사. 1977年 2月~ 현재 한국 전자통신 연구소 물성분석 연구실장 주관심 분야는 반도체 물성분석 등임.



李 秀 垠(正會員)

1965年 1月 23日生. 1987年 2月 한양대 무기재료 공학과 졸업. 1990年 2月 한국과학기술원 재료 공학과 졸업. 1990年 3月~ 현재 한국 전자통신연구소 연구원. 주관심 분야는 반도체 공정에서 건식식

각분야 등임