

사중극자 질량 분석기를 이용한 BCl_3/Ar 유도결합 플라즈마 특성 진단

論 文
55C-4-8

Diagnostics of Inductively Coupled BCl_3/Ar Plasma Characteristics Using Quadrupole Mass Spectrometer

金 瓏 河* · 金 昌 日†
(Gwan-Ha Kim · Chang-II Kim)

Abstract - In this study, we investigated the ion energy distributions in a chlorine based inductively coupled plasma by quadrupole mass spectrometer with an electrostatic ion energy analyzer. Ion energy distributions are presented for various plasma parameters such as BCl_3/Ar gas mixing ratio, RF power, and process pressure. As the BCl_3/Ar gas mixing ratio and process pressure decreases, and RF power increases, the saddle-shaped structures is enhanced. The reason is that there are ionized energy difference between BCl_3 and Ar, change of plasma potential, alteration of mean free path, and variety of ion collision in the sheath.

Key Words : Plasma Diagnostics, QMS, EEDF, ICP, Ar/ BCl_3

1. 서 론

일반적으로 플라즈마는 양이온과 음이온 그리고 중성입자가 공존하는 상태로 정의할 수 있으며, 전기적으로 중성인 기체에 외부로부터 열, 빛 혹은 전기적 에너지를 가해줌으로써 국부적으로 기체의 일부가 이온화되어 있는 상태라 할 수 있다. 이 플라즈마는 우리 주변에서 오로라, 태양의 상태, 핵융합, 번개볼 등 자연 상태에서 흔히 관찰할 수 있고, 네온사인이나 형광등 등 일상생활 주위에서 그 응용 제품을 발견할 수 있을 뿐만 아니라, 그 특성상 전기적 성질을 이용할 수 있는 코팅, 반도체 공정, 소각로 등 널리 응용이 되고 있다.

특히 현대사회의 기술적 총아라고 할 수 있는 반도체 제조공정에서 플라즈마의 이용은 그 집적도의 증가와 함께 이용도가 증대되고 있다. 반도체 공정에서 플라즈마의 광범위한 응용에도 불구하고 플라즈마 상태에 관한 진단은 매우 제한적으로 진행되어 왔는데, 이는 대부분의 플라즈마를 형성하는 장비가 밀폐용기로 구성되어 있고, 진단 장비의 삽입으로 인하여 플라즈마의 특성이 변화되기 때문이다. 따라서 플라즈마의 특성에 영향을 주지 않고 플라즈마의 특성을 추출하는 것이 중요하다 [1].

플라즈마 진단 장비는 플라즈마를 이용하는 플라즈마 식각 및 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) 증착 장비 등의 플라즈마 내에 형성되는 라디칼 혹은 화합물

의 종류 및 농도, 하전 입자의 종류 및 농도 분석에 이용된다. 이러한 입자의 특성을 측정하기 위하여 그 동안 랑뮤어 탐침 [2], quadrupole mass spectrometer (QMS) [3], optical emission spectroscopy (OES) [4], laser induce fluorescence (LIF) [5] 등이 주로 사용되어 왔다. 그러나 랑뮤어 탐침의 경우에는 플라즈마 내에 형성되는 하전 입자의 질량 및 이온에너지 분포 등은 측정이 불가능하다. 실제로 랑뮤어 탐침법을 사용하는데 있어서 탐침의 effective current-collecting 면적은 탐침의 실제 표면적이 아니라 탐침의 주위에 형성된 시이스의 표면적이기 때문에 오차가 발생한다. 또한 플라즈마 내에 위치한 탐침이 이온, 전자나 광자와의 충돌에 의해 2차 전자를 방출 할 수 있으며, 오차의 원인이 될 수 있다. 이외에 전자 포화 전류영역에서는 이온 포화 전류영역에 비하여 매우 큰 전류가 흐르게 되는데, 이런 경우에는 플라즈마가 심하게 요동될 우려가 있으며, 측정 중 플라즈마 내에서 이물질이 탐침 표면에 부착될 우려가 있으므로 이러한 문제점을 제거 할 수 있는 기술의 개발이 필요하다. 가장 큰 문제점은 탐침이 반응로 내로 삽입됨으로써 플라즈마 자체에 영향을 미칠 수 있다는 것이다 [6]. 또한 OES의 경우에는 정량적인 해석을 위해서는 종종 Ar actinometry를 사용하여 특정 파장의 세기와 Ar에 의한 파장의 세기를 고려하여야 하는 것과 검출되는 수많은 피크에 대해 아직 명확하게 해석하지 못하는 피크가 존재하는 단점이 있다 [7]. 이에 비하여 QMS는 필라멘트를 가열하여 튀어나온 열전자를 가속, 중성 입자와 충돌시켜 이온을 만들고, 각각의 극에 직류 및 교류 전압을 인가하여 특정한 질량/전하 비를 갖는 입자만 통과시키는 사중 극자로 이루어진 질량 필터를 이온이 통과하게 하여 중성 입자 및 이온의 질량을 측정한다. 저온 플라즈마에서의 가스의 질량 스펙트럼은 매우 간단하기 때문에 플라즈마 화학의 연구나 생산 공정의 제어에서 플라즈마 반응종의 양을 측정하는데 매우 유용하다. 또, 전

† 교신저자, 正會員 : 中央大學 電子電機工學部 副教授 · 工博
E-mail : cikim@cau.ac.kr

* 正 會 員 : 中央大學 電子電機工學部 博士課程
接受日字 : 2006年 2月 2日
最終完了 : 2006年 2月 13日

자와의 충돌로 해리된 이온이나, 라디칼의 밀도, 질량 및 에너지 분포를 측정하여 플라즈마 내에서의 전자와 라디칼의 해리에 대한 메커니즘을 밝히거나 공정 제어에 응용할 수 있다 [8-13].

1999년에 Sandia National Lab.에서 이온 에너지 및 flux를 측정할 수 있는 고 해상도 실시간 측정 시스템을 발표하였다. 이는 플라즈마 특성 중 가공 시료에 영향을 주는 이온의 에너지와 시료에 도달하는 이온의 flux를 측정함으로써, 그 동안 랑뮤어 탐침에 의해 측정하던 이온을 직접 측정하였음을 의미한다. 이러한 QMS의 발전으로 향후 랑뮤어 탐침 및 OES의 영역이 점점 축소되고, 이들이 QMS에 의해 주도될 것임을 보여 주고 있다.

이에 본 연구에서는 QMS를 이용하여 현재 Poly-Si, Metal 등의 식각 공정에서 많이 사용되고 있는 chlorine based 유도결합 플라즈마를 중점적으로 분석하여 라디칼 또는 이온에 의한 반응 생성물을 조절할 수 있는 기반 연구를 수행할 것이며 이를 통해 CD (critical dimension) 제어를 가능케 하여 공정을 최적화 할 수 있는 방향을 제시할 것이다. 또한, CD variation, bowing, notching 등을 최소화 할 수 있게 반응로 압력을 낮춤으로써 입자의 방향성을 증가시켜 해상도를 극대화함과 동시에 저압공정의 단점으로 지적되는 고에너지 이온충격에 의한 물리적 손상, 플라즈마 charging 손상 최소화를 위하여 QMS를 이용하여 플라즈마 내 중요 이온들에 대한 에너지 분석을 하고자 한다.

2. 실험 방법

QMS를 이용한 chlorine-based 유도결합 플라즈마 특성 진단에 사용된 장비는 Vacuum science사의 VS-ICP5000과 HIDDEN사의 EQP 510 장비이다. 그림 1은 실험에 사용된 유도결합 플라즈마 장비에 사중극자 질량 분석기가 장착된 개략도를 나타낸 그림이다. 반응로는 알루미늄 (Al) 재질로 되어 있으며 별개의 13.56 MHz 의 RF 전력을 유도 코일 전력과 직류 바이어스 전력으로 각각 사용하였다. 상부에 수냉 되는 3.5 회의 나선형 구리 (Cu) 코일을 안테나로 사용하였고 코일과 반응로를 분리시키는 24 mm 두께의 석영창 (quartz window)과 기판과의 거리는 약 65 mm이다. 진단시 반응로 압력은 Edward E2M80 mechanical pump와 Alcatel ATP 900 HPC turbo-molecular pump를 이용하여

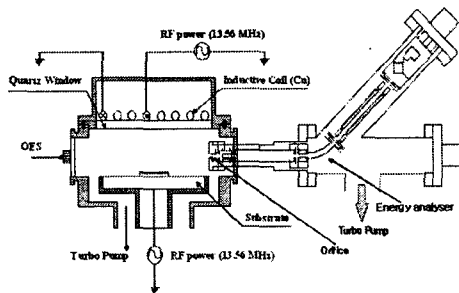


그림 1. 사중극자 질량 분석기가 장착된 유도결합 플라즈마 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic of inductively coupled plasma system with quadrupole mass spectrometer

0.5~2 Pa으로 유지하였고, MFC (mass flow controller)를 이용하여 총 가스유량은 20 sccm으로 유지하였다.

이온의 질량 및 에너지 분석은 Hiden사의 EQP 510 사중극자 질량 분석기를 이용하였으며 에너지 분석을 위하여 직렬로 정전 이온 에너지 분석기(electrostatic ion-energy analyzer : ESA)와 이차전자 증배기(secondary electron multiplier : SEM)로 구성되어 있다. 사중극자 질량 분석기는 독립된 mechanical pump 및 turbo molecular pump가 장착되어 차등배기 되도록 하였으며 탐침은 반응로의 벽을 지나 하부 전극의 가장자리에 위치하게 하였고 오리피스(orifice)는 탐침의 중앙에 위치하며 크기는 250 μm이다. 하부 전극에 도달하는 절대적의 flux와 신호 세기의 관계는 SEM에 도달하는 이온의 충돌 비율과 신호의 세기에 의해서 결정되었다. EQP는 절대적인 flux를 측정하지 못하기 때문에 상대적인 신호의 세기로 나타내었으며, 이는 중요 이온의 변화가 반도체 공정에 미치는 영향을 고려하기에는 적당하다.

플라즈마 진단 가스로는 Ar 가스에 BCl₃ 가스를 첨가하였으며 가스혼합비에 따른 이온의 변화와 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 등의 중요 이온에 대한 에너지 변화를 고찰하였으며, RF 전력 과 공정 압력 등을 변화하며 플라즈마 특성 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

BCl₃ 가스 첨가에 따라 플라즈마 내부 이온의 거동을 이해하기 위해서 QMS를 이용하여 BCl₃/Ar 플라즈마 특성을 분석하였다. 그림 2는 QMS를 이용하여 Ar 플라즈마에 BCl₃의 첨가량에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺, BCl₁⁺, BCl₂⁺ 이온의 상대적인 밀도를 구한 결과이다. 그림 2에 고찰한 바와 같이 BCl₃ 가스를 20% 첨가하였을 때 Cl⁺ 이온 밀도는 증가한다. 이는 Ar 이온은 BCl₃로부터 Cl⁺ 이온으로 해리시키는데 도움을 주나, 20% 이상 BCl₃ 가스를 첨가하였을 때는 BCl₃에 비해 상대적으로 Ar의 양이 적어지기 때문에 해리 및 이온화 시키는데 충분하지 못하여 Cl⁺ 이온이 감소한다고 판단되며, B⁺ 이온과 Cl⁺ 이온 사이에 재결합이 존재하는 것도 Cl⁺ 이온의 밀도를 적게 하는 요인이 된다고 사료된다. 또한, BCl₃ 가스가 80%까지 증가함에 따라 BCl₂⁺ 이온이 증가

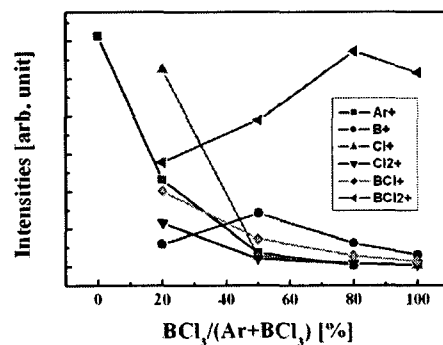


그림 2. BCl₃/Ar 플라즈마에서 BCl₃ 가스 첨가에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺, BCl₁⁺, BCl₂⁺ 이온의 상대적 밀도 변화

Fig. 2. Relative intensities of Ar⁺, B⁺, Cl₂⁺, BCl₁⁺, and BCl₂⁺ as a function of BCl₃ gas addition

표 1. BCl₃/Ar 플라즈마에서 화학반응에 따른 이온화 에너지
Table 1. Ionization energy as a function of chemical reaction

	Process	E _{th}
R1	BCl ₃ +e → BCl ₂ +Cl+e	4.61
R2	BCl ₃ +e → BCl+2Cl+e	5.65
R3	BCl ₃ +e → BCl ₂ ⁺ +Cl+e	12.6
R4	BCl ₃ +e → BCl ⁺ +2Cl+e	20.02
R5	BCl ₃ +e → BCl ₂ +Cl ⁺ +2e	23.45
R6	BCl ₃ +e → BCl ₂ +Cl ⁻	0.14
R7	Ar+e → Ar ⁺ +2e	15.76
R8	Cl+e → Cl ⁺ +2e	13.5

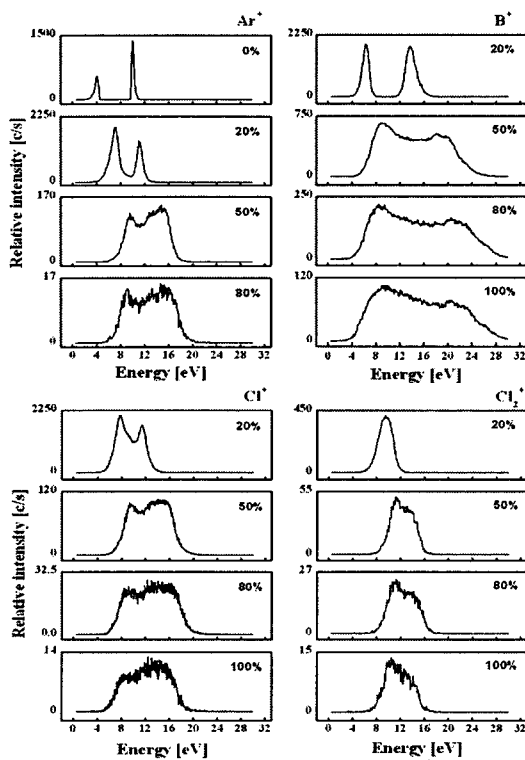


그림 3. BCl₃/Ar 플라즈마에서 BCl₃ 가스 첨가에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온의 에너지 분포 변화
Fig. 3. Ion energy distributions of Ar⁺, B⁺, Cl⁺, and Cl₂⁺ as a function of BCl₃ gas addition

하는 것은 표 1의 반응 R3의 경우 Ar의 이온화 에너지 보다도 낮은 에너지에서 이루어지기 때문에 Ar 원자의 들뜬 상태에서의 페닝 이온화가 일어나기 때문이라고 사료된다. 그림 3은 BCl₃/Ar 플라즈마에서 BCl₃ 가스 첨가에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온의 에너지 분포 변화를 나타낸다. 이때 공정변수는 700 W의 RF 전력, 1 Pa의 공정 압력, 20 sccm의 총 가스 유량으로 고정시켰다. 가스 첨가비를 변화시키면서 다른 공정 조건들을 같게 하여 QMS로 측정하였으므로 질량 분석기의 이온의 질량 의존성과 감도를 고려하면 그림 2와 마찬가지로 이온들의 상대적인 비율로도 생각할 수 있다. 그림 3에서 보듯이 BCl₃ 가스를 첨가함에 따라

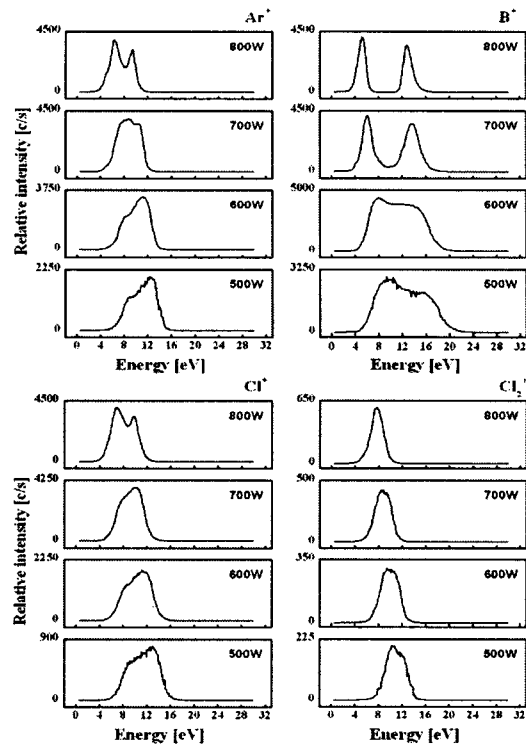


그림 4. BCl₃/Ar 플라즈마에서 RF 전력 증가에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온의 에너지 분포 변화
Fig. 4. Ion energy distributions of Ar⁺, B⁺, Cl⁺, and Cl₂⁺ as a function of RF Power

이중 피크 구조의 에너지 분포는 감소하며 평균에너지는 고 에너지로 이동이 발생하였다. 이는 BCl₃가 전자와 충돌하여 BCl₂⁺+Cl⁺, BCl⁺+2Cl로 이온화하는데 각각 높은 이온화 에너지 23.45, 20.02 eV가 필요하기 때문이라고 사료된다. Ar 가스 비율이 높은 곳에서 이중 피크 구조의 에너지 분포는 시이스에서 전하 교환 충돌(charge exchange collisions)에 의한 이온 생성 때문이다 [14, 15]. Cl₂⁺의 경우 단일 피크의 에너지 분포를 보이는 이유는 이온의 운동 에너지 손실로 시이스에서 충돌이 거의 일어나지 않고 벌크 플라즈마에서만 생성되기 때문이다 [16].

그림 4는 BCl₃/Ar 플라즈마에서 RF 전력 증가에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온의 에너지 분포 변화를 나타낸 것이다. RF 전력을 500 W에서 800 W로 증가시키에 따라 이온 에너지는 밀도는 증가함을 보이는 것은 많은 문헌들에서 제시되는 일반적인 결과로 저압 플라즈마에서 나타나는 명백한 현상이다 [17]. RF 전력이 증가함에 따라 이중 피크 구조의 이온 에너지 분포는 안테나로부터 많은 에너지가 플라즈마로 전달되어 나타나는 현상으로 공급되는 RF 전력이 증가함에 따라 반응로 내의 이온화율의 증가로 인한 플라즈마 밀도가 증가되어 전자 및 이온의 평균 자유 행정의 감소에 기인하여 이온의 에너지는 낮게 되고 반응로 내 이온의 증가로 시이스를 가로질러 접지 전극에 도달하는 이온이 증가하여 에너지 피크의 세기는 증가하는 것으로 판단된다. 그림 5는 BCl₃/Ar 플라즈마에서 공정 압력 변화에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온의 에너지 분포 변화를 나타내었다.

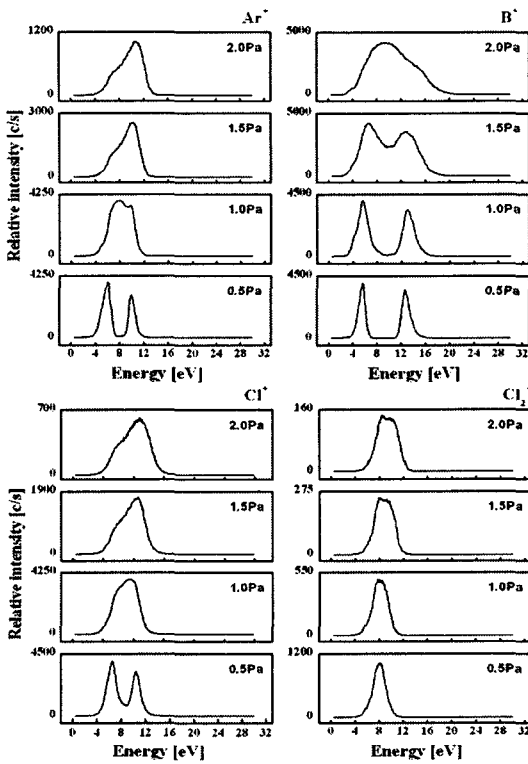


그림 5. BCl₃/Ar 플라즈마에서 공정 압력 감소에 따른 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺ 이온의 에너지 분포 변화
 Fig. 5. Ion energy distributions of Ar⁺, B⁺, Cl⁺, and Cl₂⁺ as a function of process pressure

공정 압력이 0.5 Pa에서 2 Pa로 증가함에 따라 Ar⁺, B⁺, Cl⁺의 이온 에너지 분포는 이중 피크 구조가 약화되며 피크의 세기가 감소함을 알 수 있으며, 이는 낮은 압력 플라즈마에서 나타나는 전형적인 현상이다. 공정 압력에 따른 이온 에너지 분포의 변화는 공정 압력이 증가함에 따라 반응로 내에서 전하 교환 충돌에 의해 생성된 느린 이온이 시이스를 가로질러 접지 전극으로의 도달 시간의 증가와 짧아진 전자의 평균 자유 행정으로 인하여 전자온도가 낮기 때문이다. 또한, RF 전력 소스와 접지 전극 사이의 양극성 확산(ambipolar diffusion)으로 인한 전하 중성 조건(charge neutrality conditions)의 결과로 플라즈마 전위차의 감소가 야기되어 공정 압력이 증가함에 따라 이온 에너지의 피크가 감소되는 것이다.

3. 결 론

본 연구에서 BCl₃/Ar 플라즈마의 가스 혼합비, 공정 압력의 변화에 따라 Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺, BCl₂⁺, BCl₃⁺ 이온의 상대적인 밀도 변화, Ar⁺, B⁺, Cl⁺, Cl₂⁺의 이온 에너지 분포 변화를 통해 플라즈마 이온의 거동에 대한 분석을 하였다. 소량의 BCl₃ 가스 첨가는 Ar 가스의 이온화 도움으로 Cl⁺ 이온의 증가를 야기 시키나 BCl₃ 가스의 큰 이온화 에너지로 인해 플라즈마 내의 평균 이온 에너지는 증가한다. 또한, RF 전력이 증가할수록, 공정 압력이 감소할수록 이중 이온 에너지 피크가 강하게 나타난다. 이는 이온이 시이스에서의 충돌

으로 인한 접지 전극에의 도달 메커니즘과 평균 플라즈마 전위의 변화, 공정 압력의 변화에 따른 평균자유행정의 변화에 기인한다고 판단된다. 이와 같은 chlorine based 플라즈마 특성은 BCl₃/Ar 플라즈마가 사용되는 Al 등의 전극 식각이나 GaAs MESFET (metal semiconductor FET) 등의 응용에서 식각 특성과 식각 손상 등의 메커니즘 규명 및 최적 공정 개발 등에 활용될 수 있을 것이다 [18].

감사의 글

본 결과물은 교육인적자원부와 산업자원부의 출연금 및 보조금으로 수행한 산학협력중심대학육성사업의 연구결과입니다.

참 고 문 헌

- [1] I.H. Hutchinson, "Principles of Plasma Diagnostics", Cambridge University Press, PP. 1-10, 2002.
- [2] F. Gaboriau, M.C. Peignon, G. Cartry, L. Rolland, D. Eon, C. Cardinaud, and G. Turban, "Langmuir probe measurements in an inductively coupled plasma : Electron energy distribution functions in polymerizing fluorocarbon gases used for selective etching of SiO₂", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 20, Issue 3, PP. 919-927, 2002.
- [3] P.H. Dawson, "Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications", AIP Press, PP. 1-8, 1995.
- [4] I.P. Herman, "Optical Dagnostics for Thin Film Processing", Academic Press, PP. 1-56, 1996.
- [5] 김정훈, "레이저 유기 형광법을 이용한 플라즈마내의 밀도 및 전계 측정에 관한 연구", 서울대학교 박사학위논문, PP. 1-3, 2001.
- [6] R.J. Shul, S.J. Pearton, "Handbook of advanced plasma processing techniques", Springer, PP. 146-166, 2000.
- [7] R. Chen, H. Huang, and C.J. Spanos, M. Gatto, "Plasma etch modeling using optical emission spectroscopy", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14, Issue 3, PP. 1901-1906, 1996.
- [8] J.K. Olthoff, R.J. Van Brunt, S.B. Radovanov, and J.A. Rees, "Use of an ion energy analyser-mass spectrometer to measure ion kinetic-energy distributions from RF discharges in argon-helium gas mixtures", IEE Proc.-Sci. Mens. Technol., Vol. 141, No. 2, PP. 111-117, 1994.
- [9] R. Foest, J.K. Olthoff, R.J. Van Brunt, E.C. Benck, and J.R. Roberts, "Optical and mass spectrometric investigations of ions and neutral species in SF₆ radio-frequency discharges", Physical Review E, Vol. 54, No. 2, PP. 1876-1887, 1996.
- [10] N. Takahashi, K. Yanagishita, T. Hayashi, H. Akimichi, and Y. Tuzi, "Development of the quadruple mass spectrometer with bessel-box type energy analyzer for

- the accurate measurement of partial pressures", Applied Surface Science, Vol. 169-170, No. 15, PP. 752-756, 2001.
- [11] K. Okada and S. Komatsu, "Mass spectrometric studies of low pressure CH₄, CH₄/H₂, and H₂ plasma beams generated by an inductively coupled radio frequency discharge", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 20, Issue 6, PP. 1835-1839, 2002.
- [12] Y. Jin, C. Takahashi, and T. Ono, "Real-time etching monitor using argon quadrupole mass spectrometry for 100 nm class WSiN gate fabrication", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 21, Issue 5, PP. 1589-1594, 2003.
- [13] P. Chabert, R.W. Boswell, and C. Davis, "Investigation of a SF₆ helicon plasma", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 16, Issue 1, PP. 78-86, 1998.
- [14] C. Wild and P. Koida, "Ion and electron dynamics in the sheath of radio-frequency glow discharge", J. Appl. Phys., Vol. 69, Issue 5, PP. 2909-2922, 1991.
- [15] B.A. Huber, "Charge transfer of Ar²⁺ in He, Ne, and Ar", J. Phys. B : Atom. Mole. Phys., Vol. 13, Issue 4, PP. 809-818, 1980.
- [16] S.G. Walton, D. Leonhardt, D.D. Blackwell, R.F. Dernsler, D.P. Murphy, and R.A. Meger, "Ion energy distributions in a pulsed, electron beam-generated plasma", J. Vac. Sci. Technol. A 19, Issue 4, PP. 1325-1329, 2001.
- [17] Z.Y. Fan and N Newman, "Kinetic energy distribution of nitrogen ions in an electron cyclotron resonance plasma", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 16, Issue 4, PP. 2132-2139, 1998.
- [18] Alfred Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication from Fundamentals to Applications" IEEE Press, PP. 230-231, 1993.

저 자 소 개



김 관 하 (金 瓊 河)

1976년 3월 23일생. 2002년 중앙대 전자전기공학부 졸업. 2004년 동 대학원 전자전기공학부 졸업(석사) 2004년~현재 동 대학원 전자전기공학부 박사과정
Tel : 02-812-9681
Fax : 02-812-9651
E-mail : kim@gwanha.com



김 창 일 (金 昌 日)

1960년 7월 13일생. 1984년 중앙대 전기공학과 졸업. 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1997년~현재 중앙대 전자전기공학부 부교수
Tel : 02-820-5334
Fax : 02-812-9651
E-mail : cikim@cau.ac.kr