

저압 플라즈마 세정가스에 따른 세정특성 연구

구희준*, 고광진, 정찬교

*수원대학교 환경청정기술연구센터, 수원대학교 환경공학과

A Study on the Cleaning Characteristics according to the process gas of Low-Pressure Plasma

H.J. Koo*, K.J. Ko, C.K. Chung

*Center for Env. & Clean Tech., Dept. of Env. Eng., The Univ. of Suwon

요 약

플라즈마를 발생시키는 반응기체의 종류에 따라 실리콘 산화막 세정에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 연구하였다. 압력 (100mTorr), 전력 (300 W, 500 W), 전극간 거리 (5, 8, 11.5 cm), 세정시간 (90초, 180초), 가스유량 (50sccm) 등의 변수들을 고정시키고 CHF₃, CF₄, 아르곤, 산소 등의 세정가스를 변화시키며 세정성능을 비교하였다. 세정결과 아르곤 플라즈마는 단지 물리적인 스퍼터링 효과만으로 세정속도가 느렸다. 산소 플라즈마는 5cm 전극거리, 300W, 180초 세정시 좋은 세정효과를 내었으나, 표면거칠기가 증가하였다. CF₄ 플라즈마의 경우 가장 좋은 세정효과를 얻었다. CHF₃ 플라즈마는 CF_x/F의 비율을 낮출 수 있는 첨가기체가 필요함을 알 수 있었다. CHF₃에 아르곤을 첨가하였을 경우에는 원활한 세정효과를 얻을 수 없었으나, 산소를 첨가하였을 경우 좋은 세정효과를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT : A silicon oxide cleaning characteristic and its mechanism were studied in RF plasma cleaning system with various gases such as CHF₃, CF₄, Argon, oxygen and mixing gas. The experimental parameters - working pressure (100 mTorr), RF power (300 W, 500 W), electrode distance (5 cm, 8 cm, 11.5 cm), cleaning time (90, 180 seconds), gas flow (50 sccm) were fixed to compare cleaning efficiency by gas types. The results were as follows. First, the argon plasma is retaining only physical sputtering effect and etch rate was low. Second, the oxygen plasma showed good cleaning efficiency in electrode distance of 5cm, 300 W, 180 secs, but surface roughness increased. Third, CF₄ Plasma could get the best cleaning efficiency. Fourth, CHF₃ plasma could know that addition gas that can lower the CF_x/F ratio need. We could not get good cleaning efficiency in case of added argon to CHF₃. But, we could get good cleaning efficiency in case added oxygen.

1. 서 론

지난 20년 동안 플라즈마 공정은 반도체소자의 제조와 개발에 있어 중요한 기술로 자리잡게 되었다. 기상 플라즈마는 박막의 스퍼터링과 기상화학증착, 식각, Resist stripping, 이온주입 공정의 이온소스 등으로 사용되어 왔으며, 실리콘 기반의 집적회로 제조 공정에서 가장 널리 쓰이는 기술중의 하나이다. 현재의 반도체 기술을 대변하는 CMOS의 Design rule (gate length)은 1.5 μm 에서 0.5 μm , 0.15 μm 로 적용되어 사용되고 있으며 이로 인한 관련 기술도 함께 변화되어 적용되고 있다. 소자의 집적도가 증가할수록 접촉구멍의 크기도 이에 비례하여 작아지므로 낮은 접촉저항을 갖는 안정적인 전기적 접촉을 형성하기가 더욱 어려워진다[1]. 접촉저항은 금속층과 실리콘의 전기적 접촉의 질에 의해서 좌우되므로 양질의 전기적 접촉을 얻기 위해서는 표면의 거칠어짐이나 격자 결함을 발생시키지 않고 실리콘 표면 위의 자연산화막과 탄소화합물층을 재오염 없이 제거하는 것이 필요하다. 그러나 형성된 불화탄소화합물층은 화학적이거나 열적으로 매우 안정하여 접촉구멍 바닥의 실리콘 위에 매우 안정적으로 존재하므로 그 제거가 어렵다고 알려져 있다[2].

현재까지 실리콘 표면의 오염물질을 제거하기 위해 여러 가지 세정 기술들이 개발되었다[3]. 여러 가지 세정 방법들 중 0.1 μm 급의 작은 패턴을 세정할 수 있고 공정의 일체화가 가능한 건식세정 기술이 최근에 많은 관심을 모으고 있다[4-5]. 이는 세정이 식각, 증착, 마스크 형성 등과 함께 다양한 전자 소자 제조에서 가장 핵심을 이루는 공정가운데 하나이지만, 세정의 경우 부속공정의 개념을 지니고 있으므로 상대적으로 연구개발이 다른 공정기술에 비하여 동한시되어왔고, 또한 아직까지 처리품질이나 선택도, 생산성, 그리고 안정성 측면에서 기존의 화학액을 이용한 습식세정이 세정공정의 대부분을 차지하고 있어 미세패턴이나 공정의 일체화를 위해서는 건식세정이 필수적이기 때문이다.

특히 환경친화적인 플라즈마 건식세정 기술은 습식세정의 환경문제, 안전성 문제, 재오염문제 등을 모두 해결할 수 있고 변수를 통해 응용범위를 넓힐

수 있는 장점이 있다. 플라즈마 세정은 반응기 외부에서 가해주는 전기적인 힘에 의해 반응기 내부에서 발생하는 기체의 방전을 이용하는 기술로서, 중성원자와 라디칼에 의한 물리적인 Sputtering에 의한 물리적 세정과 전기장을 통해 가속되는 반응성 이온에 의한 화학적 세정, 그리고 이 두 요소의 상호작용을 이용하여 높은 비등방도를 얻는 세정기구에 의해 세정이 수행된다. 그러나 세정속도, 비등방도, 마스크에 대한 선택도, 균일성 등이 반응기체의 종류, 반응기의 형태, 압력, 인가 전력, 세정대상의 기하학적 형태, 마스크의 형태 및 화학적 조성 등 수 많은 변수에 의해 영향을 받으므로 세정 공정을 정확히 제어하는 것은 매우 어려운 일이다. 따라서 이러한 각 공정변수들이 세정에 미치는 영향력을 연구하는 것이 플라즈마 세정의 주요한 연구과제 중 하나로 자리잡고 있으며 아직도 이들의 개별적, 복합적인 영향은 완전히 이해되고 있지 않다.

그러므로 본 연구에서는 이러한 다양한 공정변수들 중에서 플라즈마를 발생시키는 반응기체의 종류에 따라 세정에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 연구하였다. 이를 위해 먼저 p-type 실리콘 웨이퍼 위에 임의로 1000 Å ~ 4000 Å의 산화막을 성장시켜, 성장된 산화막이 플라즈마 소스에 따라 어떻게 처리되는지에 대한 결과를 연구 범위로 하였다. 사용된 반응 가스로는 아르곤, 산소, CF_4 , CHF_3 와 이를 혼합한 가스들이 사용되었으며, 이러한 가스와 함께 전극간 거리, RF power 등의 공정변수들을 변화시키면서 세정 성능에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 연구하였다.

2. 플라즈마 공정의 특징

2.1 플라즈마 특성

플라즈마 또는 이온화 된 기체는 제 4의 물질 상태라고 불리는 일종의 전기방전이다. 이것은 일반적으로 일정 부피의 기체에 전기장을 걸어 생성되지만, 극 고온의 상태가 쓰이기도 한다. 전기장은 기체를 거의 실온에서 이온화시킨다. 플라즈마는 전자와 이온, 다양한 중성 입자들로 구성되어 있다. 거시적

으로 볼 때 플라즈마는 전기적으로 중성이다. 그러나 미시적으로 보면 지역적인 전하의 불균형이 일어난다. 많은 종류의 플라즈마 입자가 존재하는데, 이들은 전자의 농도 (n_e), 평균 전자 에너지 (kT_e) 등으로 구분할 수 있다. 예를 들어 고압의 아크 (Arc)는 $n_e \cong 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $kT_e \cong 0.5 \text{ eV}$ 인 반면 우주공간을 채우고 있는 플라즈마의 경우는 $n_e \cong 10 \text{ cm}^{-3}$, $kT_e \cong 25 \text{ eV}$ 정도이다. 박막 공정에 사용되는 플라즈마의 경우 저압 방전 상태로 일반적으로 라디오주파수 (RF : Radio-Frequency)나 마이크로파 전기장에 의해 여기되어 발생한다. 이러한 플라즈마의 압력은 0.1 mTorr 에서 10 Torr , 전자의 농도는 $10^8 \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, 전자의 에너지는 1에서 10 eV 정도이다. 이러한 글로우 방전을 비 균일 플라즈마라고 부르는데, 이는 T_e 가 이온 온도 (T_i)보다 매우 크기 때문이다. 일반적으로 $T_e/T_i > 10$ 이고 $T_e < 500 \text{ K}$ 이다. 글로우 방전은 약하게 이온화되어 있기 때문에 중성입자에 대한 전자의 농도는 $10^4 \sim 10^6$ 이다. 따라서 원자, 라디칼 (radical), 분자 등은 이온에 비해 상대적으로 높은 농도를 보이며, 식각과 증착에서 중요한 역할을 담당하고 있다. 그러나 ECR(Electron cyclotron resonance) 플라즈마와 같은 고 밀도 방전의 경우 이온화된 입자의 밀도가 중성 입자의 10 %에 이르기기도 한다[6].

글로우의 강도는 여기전자의 농도와 에너지에 의존한다. 쉬스 내에서는 전자의 농도가 낮으므로 글로우는 약하게 나타난다. 쉬스의 전기장을 통해 이온이 가속되어 높은 운동에너지를 얻기 때문에 쉬스는 플라즈마 공정에서 매우 중요한 부분이다.

쉬스는 도체에서도 성립하는 데 특히 전극에 RF를 거는 경우, 전극에 교류파가 반복되는 동안 전위가 음전위 쪽으로 이동하여 전자에 의한 전류는 줄어들고 이온에 의한 전류는 늘어나게 된다. 그러므로 정상상태에서는 전극의 전위가 낮은 쪽으로 이동하고 전자에 의한 전류와 이온에 의한 전류의 양은 같게 되는데 이러한 현상을 Self-bias라고 한다. 보통 접지되어 있는 전극의 전위를 기준전위로 잡는데, Self-bias의 크기는 전극의 넓이가 작을수록 커진다고 알려져 있다[7]. 이렇게 RF를 걸어 전위차가 생성된 전극의 주위를 부도체의 경우와 마찬가지로 쉬스라고 부른다. RF전극에 생성된 쉬스는 부도체의 쉬스

보다도 훨씬 높은 전위차를 가지므로 높은 이온 운동에너지를 필요로 하는 RIE (reactive ion etching)나 Sputtering 등에 주로 이용된다.

2.2 세정가스 특성

일반적인 플라즈마 소스기체로는 CFx 계열, 염소, 산소, 수소, 아르곤 등이 많이 사용되는데 이는 가스에 따라 서로 다른 특성을 이용하기 때문이다. 아르곤의 경우 전기장에 의해 가속되어 기판에 큰 질량으로 입사되는 물리적 Sputtering의 제거기구를 주로 이용하고, 반응성 활성 라디칼이 생성되는 수소, 산소, CFx 계열의 가스들은 이러한 물리적 스피터링도 물론 제거에 기여하지만 주요한 제거기구는 활성종들의 화학반응을 이용하는 것이다. 또한 세정의 경우 산소나 수소를 소량 첨가하여 공정을 수행하는 첨가가스 종류와 양에 따른 다양한 변화가 나타난다.

실리콘 산화막의 경우 다음과 같은 일반적인 특성을 지니므로 먼저 비정질의 실리콘 산화막의 특성을 분석하여 이에 따른 제거방안을 도출해야 한다.

실리콘 산화막 세정의 경우에는 주로 사용되는 가스는 할로젠 원소로서 이중 염소와 불소가 많이 사용되는데 원자반경의 차이가 세정결과물의 차이로 나타난다. 불소의 경우에는 원자반경이 작아 쉽게 실리콘 내부로 침투하므로 세정속도는 빠르지만 비등방성 세정이 어렵고 염소의 경우에는 이의 반대경우로 나타난다. 그러므로 좁고 깊은 홀 세정에는 염소가 많이 사용되는 이유가 여기에 있다. 또한 불소의 이러한 과도 세정을 방지하기 위해 소량의 수소를 첨가함으로써 불소가 수소와 반응하여 반응물의 양을 줄이는 효과와 함께 불산을 형성하므로 Si와 SiO₂의 선택비를 향상시킨다. 그러므로 대상 가스를 선별하고 양을 조절하는 일은 무척 중요하다. 다음은 일반적으로 적용되고 있는 세정가스의 예이다.

실리콘 산화막 뿐만아니라 여러 가지 물질들의 세정용도로 사용되는 이러한 가스들은 이론과 경험을 병행하여 필요에 따라 사용하고 있다. 산소 플라즈마의 경우 세정시 실리콘 기판의 산화로 실리콘의 손실과 세정전후의 접촉구멍의 크기가 변하는 단점

Table 1. General characteristics of SiO₂ film

DC resistivity($\Omega \cdot \text{cm}$), 25°C	$10^{14} \sim 10^{16}$	Melting point(°C)	~1700
Density(g/cm ³)	2.27	Molecular weight	60.08
Dielectric constant	3.8~3.9	Molecules/cm ³	2.3×10^{22}
Energy gap(eV)	~8	Specific heat(J/g · °C)	1.0
Etch rate in buffered HF(nm/min)	100	Stress in film on Si(N/m ²)	$2 \sim 4 \times 10^8$
Infrared absorption peak(μm)	9.3	Thermal conductivity (W/cm · °C)	0.014
Linear expansion coefficient(°C ⁻¹)	5×10^{-7}		

Table 2. Plasma gases used for cleaning of different materials

Material	Gases
Silicon	CF ₄ , CF ₄ /O ₂ , CF ₃ Cl, SF ₆ /Cl, SF ₆ /O ₂ , SiF ₄ /O ₂ , NF ₃ , ClF ₃ , CCl ₃ F ₅ , C ₂ ClF ₅ /SF ₆
SiO ₂	CF ₄ /H ₂ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈ , CHF ₃ /O ₂
Si ₃ N ₄	CF ₄ /O ₂ , CF ₄ /H ₂ , C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈
Organic Solids	O ₂ , O ₂ +CF ₄ , O ₂ +SF ₆
Aluminum	BCl ₃ , CCl ₄ , SiCl ₄ , BCl ₃ /Cl ₂ , CCl ₄ /Cl ₂ , SiCl ₄ /Cl ₂
W, WSi ₂ , Mo	CF ₄ , CF ₄ /O ₂ , C ₂ F ₆ , SF ₆
TaSi ₂	SF ₆ /Cl ₂ , CF ₄ /Cl ₂
Au	C ₂ Cl ₂ F ₄ , Cl ₂ , CClF ₃

이 있다. 아르곤 플라즈마의 경우에는 아르곤 이온의 운동량 전달을 통하여 비교적 짧은 시간에 비등방성이 우수하고 동작기구가 간단하여 모사가 용이하나 Delfino[2] 등은 ECR 아르곤 플라즈마로 불화탄소화합물층을 완전히 제거하였다고 보고한 바가 있으나

그러나 이러한 무거운 아르곤 입자의 경우에는 기관의 격자결함이 유발된다고 알려져 있어 해결해야 할 문제로 남아 있다. 또한 수소 플라즈마를 이용하는 경우 세정후 잔류물이 없고 재오염도 방지되나 표면 거칠기와 취급이 쉽지 않다는 문제점을 안고 있다.

Table 3. Reactions in plasma chamber

Reactions	생성 입자	생성 반응
Gas Reactions	전자-양이온	<ul style="list-style-type: none"> • 화학반응 • Excited atoms • Thermal ionization • Radiation • Positive ion collision • Electron collision
	음이온	<ul style="list-style-type: none"> • Radiative attachment • Ion-pair production • Associative attachment • Dissociative attachment
Surface Reactions	전자	<ul style="list-style-type: none"> • 화학반응 • 전계방출(field emission) • Electron impact • Positive ion bombardment • Radiation (photoemission) • Thermionic emission
	음이온	<ul style="list-style-type: none"> • Electron emission

이렇게 플라즈마 소스로 사용되는 가스들이 전기장에 의해 가속되어 방전이 되면, 플라즈마를 구성하는 하전입자들의 생성반응은 가스 상태에서의 플라즈마 반응과 플라즈마에 접촉하고 있는 고체 표면에서 일어나는 반응으로 나타나며 이를 정리하면 다음과 같다.

3. 실험 및 고찰

3.1 실험장비

플라즈마 세정장비는 Figure 1.과 같이 CCP (Capacitively Coupled Plasma) 장비에서 수행되었다. 반응기의 재질은 스테인레스로 윗전극에서 13.56 MHz의 RF를 걸어주고 밑의 전극이 접지되어 있다.

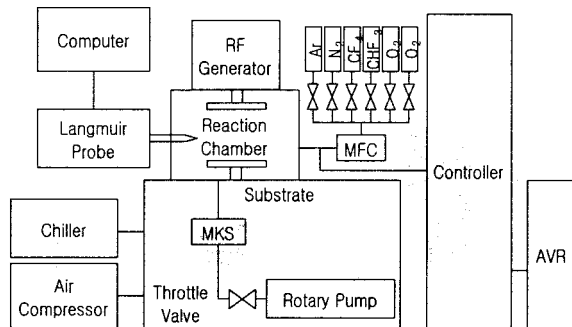


Fig. 1. A Schematic of plasma cleaning system.

본 실험에는 1 kW 용량의 RF발생기 (Hüttinger PFM 1500A)가 사용되었고 반응기의 내경은 400 ϕ 스테인레스로 되어있다. 가스 공급은 MFC (mass flow controller)를 통해 반응기로 유입되며, 반응기 윗 부분의 41개의 홀 (내경 0.5 ϕ)이 뚫려 있는 shower head를 통해 큰 반응기 내부에 균등하게 가스가 공급되도록 한다. 반응기 내부의 시편을 놓는 아래 전극은 300 ϕ 이며, 상하이동과 회전이 가능하도록 제작하였다. Pumping은 1200 l/min의 로터리 펌프로 1×10^{-3} Torr의 기저압력을 유지시키고, Chiller를 아래전극과 반응기 벽면, 그리고 RF발생기에 연결하여 냉각과 온도조절이 가능하도록 하였다. 반응기 내부에는 시편 온도를 측정할 수 있는 k-type 열전대와 플라즈마 상태를 진단할 수 있는 Langmuir Probe가 연결되어 있다.

3.2 실험

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼에 산화막을 성장시킨 후 가스종 변화에 따른 플라즈마 세정을 통하여 산화막의 변화를 분석하기 위하여 실험하였다. 그러므로 먼저 붕소가 주입된 p-type 웨이퍼에 산화막을 열성장시키는 공정을 수행하였다. 열산화물을 위한 전처리(유기물, 자연산화막 제거)로 Wet station을 수행하였고, 열산화는 1000 $^{\circ}$ C에서 습식 (수소기체와 산소기체 동시 공급)으로 열산화하였다. 이렇게 열산화된 산화막의 두께는 Nanometrics사의 박막두께측정기 (Nanospec AFT 200)를 이용하여 측정하였다. 성장시키려 했던 산화막의 두께는 4500 Å , 1500 Å , 1000 Å 이었으나 실제 측정결과 평균적으로 4786 Å , 1638 Å , 1009 Å 이었다. 열산화시킨 웨이퍼를 Dicing saw를 이용하여 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 정사각형의 시편을 제작하였다.

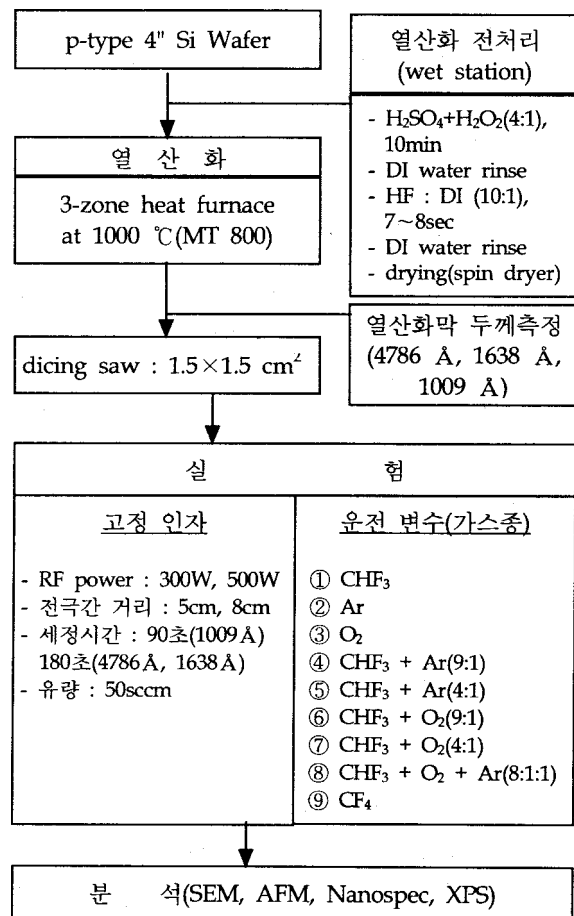


Fig. 2. A experimental flow of oxidation and cleaning.

산화막의 세정 본실험을 위하여 가스종을 제외한 다른 변수들은 거의 동일하게 고정시켰다. 고정된 인자들은 300 W RF Power, 전극간의 거리는 5 cm, 가스유량은 50 sccm, 세정시간은 180초 (4786 Å, 1638 Å)로 고정하여 실험하였다. 이외에도 전극간격을 11.5 cm와 8 cm 등으로 변경하였고 세정시간을 90초 (1009 Å)으로 실험하거나 500 W RF Power에서 병행하여 실험을 수행하였다.

세정시간의 변화는 4786 Å과 1638 Å의 경우 시각적으로 변화가 관찰되어 세정속도를 구하기 위하여 시간을 짧게 하였다. 또한 300 W로 RF Power를 고정시킨 이유는 100 W에서 600 W까지 변화시키며 실험을 수행한 결과 300 W에서 안정적인 플라즈마가 발생하였기 때문이다. 위의 인자들은 모두 고정시킨 상태에서 3가지 종류의 시편 (4786 Å, 1638 Å, 1009 Å)에 대하여 가스종을 변화시키며 실험하였다. 실험된 가스종은 4가지이고 혼합의 경우 4가지로 동일 두께의 시편마다 세정시간에 따라, 인가된 RF Power에 따라, 전극간 거리에 따라 세정가스를 변화시키며 실험을 수행하였다.

3.3 실험결과 및 고찰

세정후 시편은 먼저 Nanospec을 이용하여 산화막 두께를 측정하였다. 두께 측정은 시편의 여러지점을 측정하여 평균값을 취하였다. 또한 표면성분 분석을 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)로 분석하였고 표면 거칠기 측정을 위하여 AFM(Atomic force microscopy)을 이용하여 분석하였다.

3.3.1 아르곤 가스 세정 결과

아르곤 가스의 경우 세정 시간이 길수록 오히려 증착되는 결과를 유발하였고, 전극간 거리가 멀수록 기판에 영향을 주지 못하기 때문에 증착이나 세정되는 영향이 줄어들었다. 또한 세정 시간이 길수록 증착되므로 180초 이내에서 세정이 수행되어야 한다. 또한 RF Power가 높을수록 세정 속도가 증가하는데 이는 높은 전력에서 아르곤에 고 에너지가 주어지고 이 고 에너지를 가진 아르곤 입자가 기판으로 입사되므로 세정이 수행되기 때문이다. 그러므로 아르곤

가스의 경우 500 W의 전력으로 전극간 거리가 5 cm, 세정 시간이 180 초일 경우가 가장 높은 세정 성능을 발휘하였다. 그러나 아르곤 가스만으로 산화막을 세정하는 것은 화학적인 반응을 유도하지 못하므로 효율이 떨어진다.

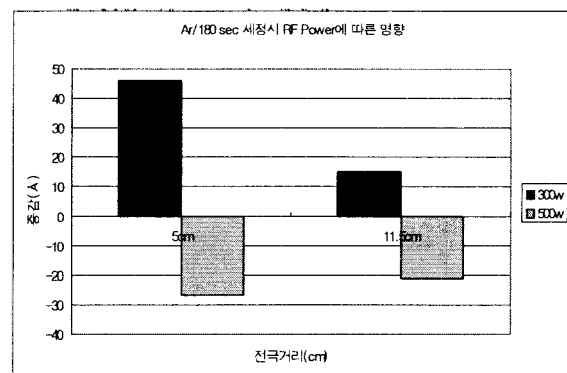
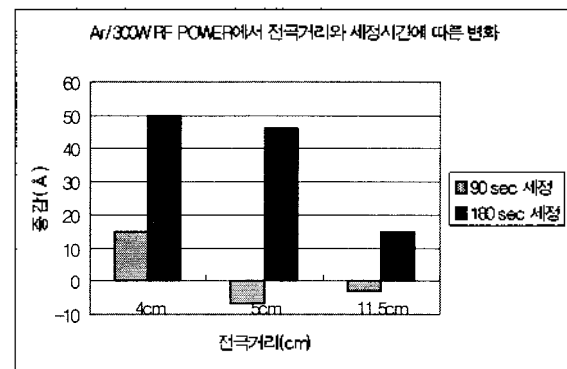


Fig. 3. A result of cleaning by argon plasma in various operating conditions.

3.3.2 산소 가스 세정 결과

산소 가스의 세정 실험 결과로 세정은 되지 않고 증착만이 이루어졌다. 처음에는 반응성이 높은 산소가 반응기 내의 산소 농도 정도에 의한 산소 원자의 이동에 의한 확산일 것으로 사료되었다. 그러나 이에 대한 XPS 분석 결과 예상과는 다른 원인으로 규명되었다. 즉, 증착 원인은 산소에 의한 영향이 아니라 반응기 벽면에 증착되어 있던 CFx 폴리머에 의한 영향으로 판명되었다. 증착되는 양은 전극간 거리가 멀수록 더욱 많은데 이는 반응기의 벽면이 그만큼 많이 노출되기 때문에 이에 따른 많은 CFx 폴리머가 반응기 벽면에서 떨어져 나오기 때문이다. 또한

RF Power가 높을 수록 증착되었는데 이는 산소 입자가 고 에너지를 얻어 그만큼 높은 반응성을 유도할 수 있기 때문에 반응기 벽면의 많은 양의 폴리머들이 떨어져 나왔기 때문이다. 그러나 세정시간의 경우 별다른 변화가 없는 것은 산소 입자에 의한 반응기 벽면의 폴리머 탈착 효과가 초기에 많이 이루어지고 반응 후기에는 벽면의 폴리머 농도가 적어지기 때문이다.

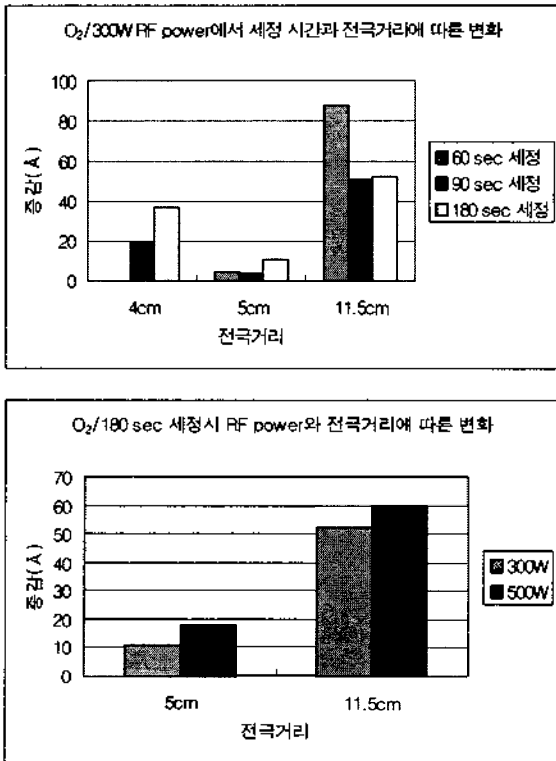


Fig. 4. A result of cleaning by oxygen gas in various operating conditions.

Figure 5와 같이 실험전의 시료와 산소가스로 300 W, 180 sec, 11.5 cm에서 실험한 후의 XPS 분석 결과 산소 피크는 감소하였고 탄소 및 F 피크가 출현하였다. 실험시에는 F를 사용하지 않았으나 이전 실험에서 사용된 C와 F 원자가 벽면에 증착되어 있다가 산소 플라즈마와 반응하여 다시 웨이퍼에 증착되었기 때문에 F 원자의 농도가 검출된 것이다. 이는 실험 전후에 반응기 세정을 수행하지 않고 실험을 연속적으로 실험하였기 때문에 이같은 문제가 발생하였다.

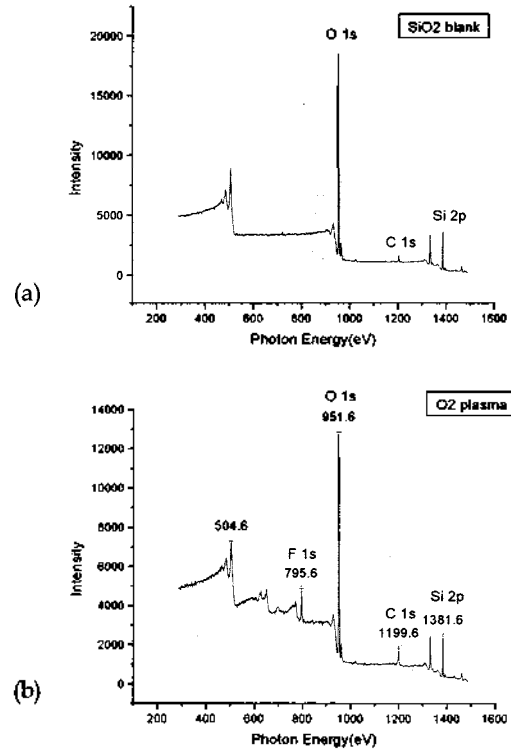


Fig. 5. Analysis of XPS (a)before and (b)after oxygen plasma cleaning.

산소가 제거되는 메커니즘은 F 원자에 의한 세정반응으로 웨이퍼 상에 SiO₂로 결합되어 있던 Si가 SiF₄의 형태로 휘발되어 제거되고 이때 산소는 기체나 화합물의 형태로 휘발되어 제거되는 것으로 감소된 산소와 Si 피크를 설명할 수 있다. 결과적으로 웨이퍼가 증착된 성분은 반응하여 휘발되지 못하고 남아있는 CF_x 폴리머가 주된 증착 요인으로 반응기 벽면에 있던 CF_x 폴리머에 의해 웨이퍼가 재오염되었음을 알 수 있다[8].

그러므로 이에 대한 검증을 위해 먼저 반응기를 산소 플라즈마로 3분간 세정한 후 실험하였다. 그 결과 증착되지 않고 세정이 수행되었다. 세정 결과 전극간 거리가 짧을수록 세정속도가 빠르게 수행되었다. 그리고 반응기 세정시에는 최대 3분 이상에서는 별 효과가 없음을 산소 세정실험을 통하여 알 수 있다. 왜냐하면 반응기 세정전에 산소 플라즈마로 세정시 증착되는 양이 3분 이상의 세정시간에도 별다른 변화가 없기 때문이다.

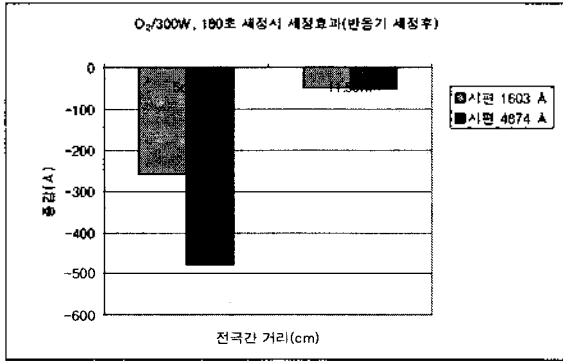


Fig. 6. A result of cleaning by oxygen plasma after chamber cleaning for 3 minutes.

3.3.3 CF₄ 가스 세정 결과

CF₄ 가스를 이용하여 세정한 결과 전극거리가 가까울수록 세정 속도가 증가하였고, RF Power가 높을 수록 오히려 세정 속도는 감소하여 300 W에서 효과적으로 세정되었다. 이는 너무 많은 전력으로 세정시 활성화되는 탄소의 양이 많아지므로, 오히려 세정

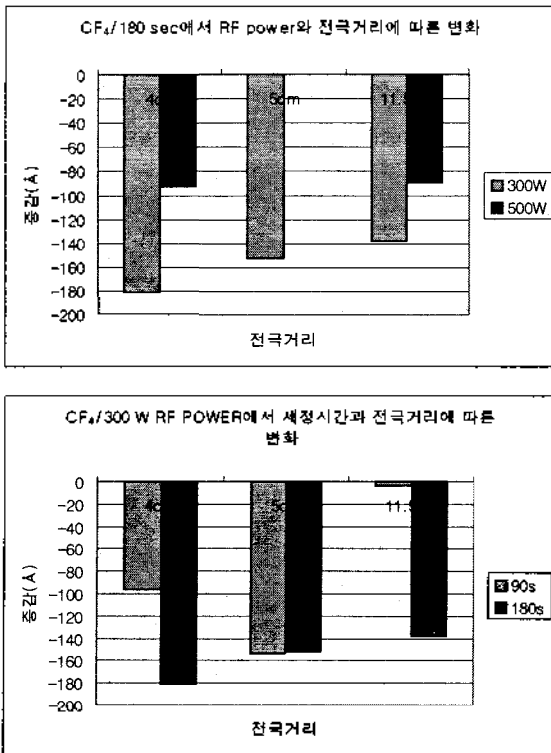


Fig. 7. A result of cleaning by CF₄ plasma in various operating conditions.

을 방해하는 inhibitor 생성물이 형성됨을 XPS 결과를 통해 확인할 수 있다. 또한 세정시간이 길수록 세정 속도가 증가하였으나 세정 시간보다는 전극간 거리에 의한 영향이 더 큰 변수임을 전극과 세정시간을 변화시킨 실험을 통해 알 수 있다. 실험 결과 4cm 전극간 거리에서 300 W RF Power, 180 초 동안 세정시 가장 큰 세정 효과를 얻을 수 있었다.

CF₄ 가스의 300 W, 180 sec, 4 cm에서 실험한 XPS 분석결과 산소 피크는 감소하였고, 탄소 및 F 피크는 미량 증가하였다. 이는 F 원자에 의한 세정반응으로 산소가 제거되고, 반응후 남은 탄소와 불소의 식각 잔류물이 불화탄소화합물로 증착되어 있는 것으로 사료된다.

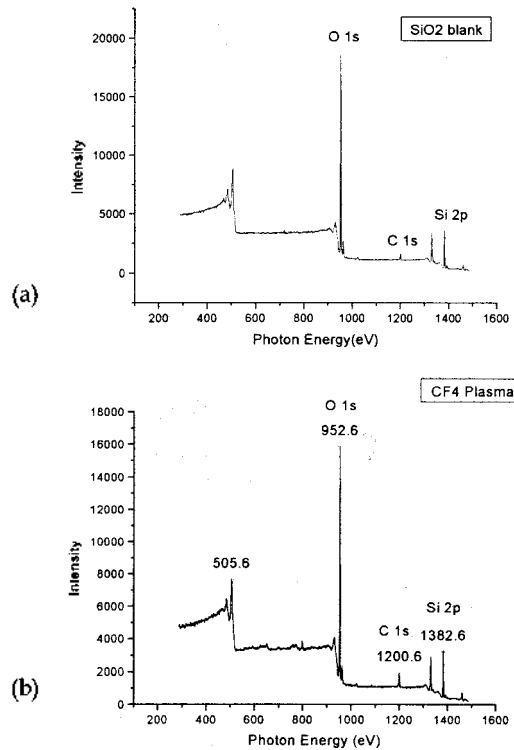


Fig. 8. Analysis of XPS (a)before and (b)after CF₄ plasma cleaning.

3.3.4 CHF₃ 가스 세정 결과

CHF₃로 세정한 결과 전부 증착이 되었다. 전극거리가 가까울수록 증착 속도가 증가하여 5 cm에서 최대로 증착되었고, RF Power에 별다른 변화 없이 증착되고 세정시간이 길수록 증착량은 증가하였다.

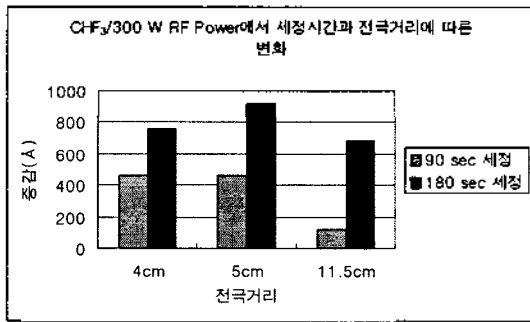


Fig. 9. A result of cleaning by CHF₃ plasma in various operating conditions.

CHF₃ 가스의 경우 증착된 이유는 XPS 분석결과를 통하여 이해할 수 있는데 300 W, 180 sec, 11.5 cm에서 실험한 결과의 XPS 분석결과 F 농도가 크게 증가하였으며, 탄소 농도가 증가하고 실리콘과 산소 농도는 크게 감소하였다. 즉, 증착 원인은 세정에 기여하는 F 원자가 세정에 기여하지 못하고, 수소원자에 의한 F 원자의 스캐빈징 (scavenging)으로 HF로

결합되어 SiO₂를 제거하고, CF_x 폴리머의 형태로 기판에 증착되는 것으로 사료된다. 왜냐하면 HF의 경우 실리콘보다 SiO₂와의 선택도가 매우 높기 때문에 [13] 실리콘이 제거된 양에 비해 상대적으로 매우 많은 산소의 양이 감소하게 된다. 따라서 HF에 의해 상대적으로 많은 양의 실리콘 산화막이 제거되고 플라즈마내의 F 농도가 감소하므로 F/C 비율은 감소하게 되고, 세정에 기여하는 F 보다 불포화종인 CF_x 폴리머가 증가하여 세정보다는 증착이 수행되었다는 것을 탄소와 F의 높은 피크를 통해 알 수 있다.

그러므로 이러한 증착 효과를 없애기 위해서는 일반적으로 수소나 산소와 같은 첨가 가스를 첨가하여[11-12-14] 세정하여야 하나, 본 연구 장비의 경우 수소를 첨가가 어려워 산소와 아르곤만을 첨가하여 실험하였다.

3.3.5 CHF₃와 첨가기체에 의한 세정 효과

CHF₃에 아르곤 가스를 4 : 1과 9 : 1로 첨가하여 실험한 결과 역시 모두 증착되었으나 CHF₃만으로 실험한 결과보다는 증착되는 양이 적었다. 증착된 양이 적어진 이유는 증착되는 CHF₃ 가스 자체의 양이 적어졌기 때문이다. 아르곤을 첨가한 경우에는 세정시간이 짧을 수록, RF Power가 낮을 수록, 아르곤 가스의 비율이 높을수록, 전극간 거리가 멀수록 증착량이 저감되었다.

그러나 CHF₃에 산소 가스를 아르곤의 경우와 마찬가지로 4 : 1과 9 : 1로 첨가하여 실험한 결과 높은 세정 효과를 얻을 수 있었다. 9 : 1의 비율로 실험한 경우보다 4 : 1의 비율로 실험한 결과 더 높은 세정효과를 얻었고, 전극간 거리가 너무 멀면 세정효과가 거의 없거나 오히려 증착되는 결과를 나타내었다. 이는 전극간 거리가 너무 멀 경우 활성화된 입자들이 평균자유행로에 비해 전극거리가 멀어, 기판에 고 에너지를 가지고 입사되지 못하기 때문이다. CHF₃ 가스에 산소를 혼합한 경우 4 : 1의 비율로 혼합하고, 전극간 거리가 4 cm와 5 cm에서 전력이 300 W일 때 가장 좋은 세정 효과를 얻었다.

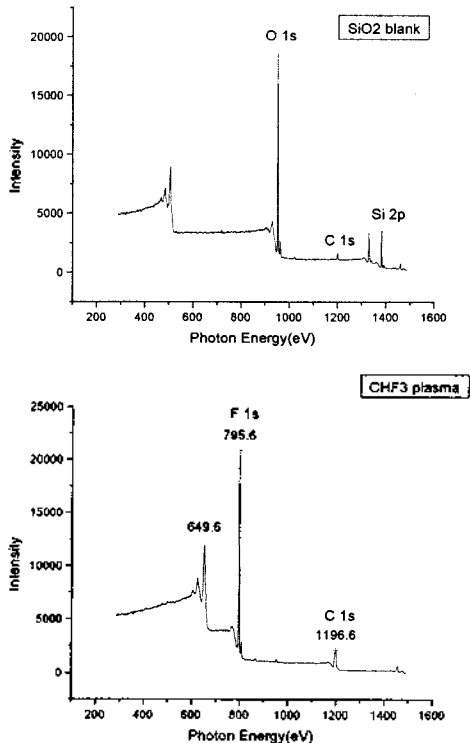


Fig. 10. Analysis of XPS (a)before and (b)after CHF₃ plasma cleaning.

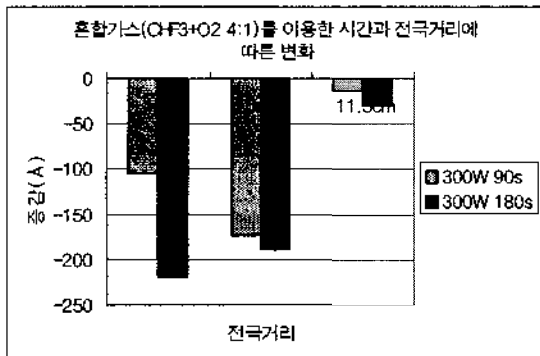
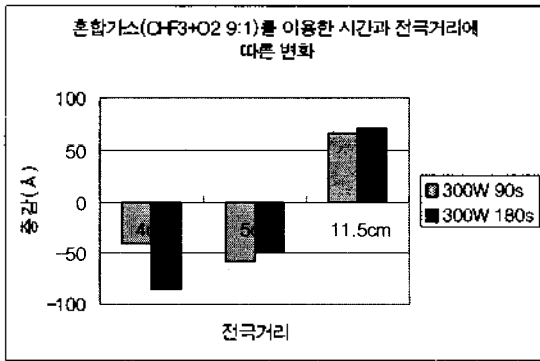


Fig. 11. A result of cleaning by plasma that add oxygen to CHF₃ under various operating conditions.

CHF₃에 O₂를 4 : 1로 혼합하여 300 W, 180 sec, 5 cm 전극간 거리에서 실험한 시편의 XPS 분석 결과, 실리콘 및 산소 농도가 감소하였고, F 및 탄소 농도는 약간 증가하였다. 이는 수소가 F 원자를 스캐빈징하지 않고 산소와 반응하여, F가 세정에 기여할 수 있으므로[15] 실리콘 산화막이 세정되면서 동시에 CFx 폴리머가 증착된 것으로 사료된다.

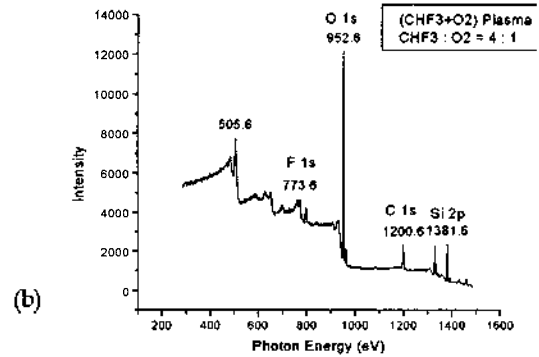
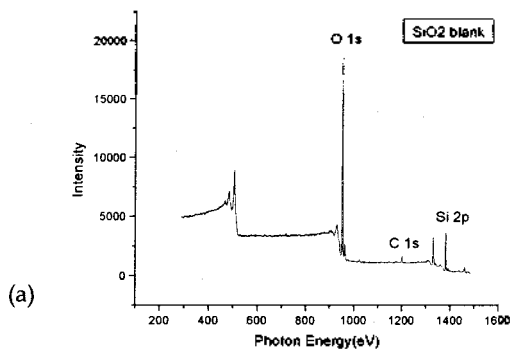


Fig. 12. Analysis of XPS (a) before and (b) after mixing gas (CHF₃ : O₂ = 4 : 1) plasma cleaning.

3.3.6 표면 거칠기 분석 결과

플라즈마 세정시 가장 문제가 되는 것중의 하나가 표면 거칠기의 증가이다. Figure 13.은 실험을 통하여 가장 큰 변화를 나타낸 CHF₃와 산소 시편에 대하여 AFM으로 분석한 결과이다. AFM은 표면 거칠기를 측정하기 위하여 사용하였는데 scan size는 1 × 1 μm²이고 측정결과는 3차원 그림으로 표시하였다. 측정 결과 평균 거칠기, RMS 거칠기, 산-마루 높이, 평균 높이, 중간 높이 등의 통계 자료를 얻을 수 있었다. RMS 거칠기의 경우 다음의 식으로 구할 수 있다. 시편 표면에 대한 법선 방향을 z 방향으로 한다면,

RMS 거칠기(Root-mean-square roughness) R_{rms}

$$= \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (z_k - \bar{z})^2}{n-1}} \quad (\bar{z} : \text{평균 } z \text{ 높이})$$

CHF₃의 Rave, R_{rms} , Rp-v 값은 각각 0.13 Å, 0.36 Å, 6.52 Å이고 산소의 경우에는 1.92 Å, 2.74 Å, 27.9 Å으로 산소가 훨씬 거친 표면을 나타낸다. 이는 원자반경이 크고, 반응성이 큰 산소 라디칼이 고에너지를 가지고 시편표면에 입사하여 물리적인 스퍼터링이 일어났기 때문으로 사료되므로 산소를 세정 가스로 사용시에는 산소세정 효과를 억제시키기 위하여 첨가가스를 넣어 주거나(수소 등), RF-Power를 적게하여 입사에너지를 줄일 필요가 있다.

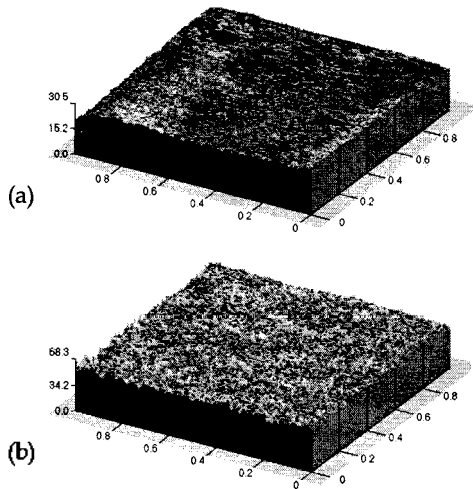


Fig. 13. AFM pictures after (a)CHF₃ and (b)O₂ plasma cleaning.

4. 결 론

플라즈마 세정의 많은 변수중 큰 영향을 미치는 세정가스를 변화시키면서 실리콘 웨이퍼의 산화막 제거실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 아르곤 플라즈마로 세정 결과 주요 세정 기구가 물리적인 스퍼터링에 의한 세정이므로 500 W의 높은 전력에서만 세정이 수행되었고 전극간 거리의 경우 5 cm에서 보다 많이 세정되었다. 그러나 아르곤 가스의 경우 물리적인 반응만을 기대할 수 있으므로 전체 세정 속도는 낮았다.

둘째, 산소 플라즈마 세정 결과 전극간 거리가 짧을수록 세정 시간이 길수록 세정효과가 커져 5 cm의 전극간 거리에 300 W에 180 초 동안 세정시 가장 좋은 세정 효과를 보였다. 그러나 반응성이 높은 산소에 의한 영향으로 기판의 표면거칠기는 증가하여, 이에 대한 보완으로 첨가 gas와 전극간 거리 조절, 그리고 입사에너지의 조절이 필요함을 알 수 있었다.

셋째, CF₄ 플라즈마 세정 결과 전극간 거리가 가까울수록, 전력이 낮을수록 높은 세정 효과를 나타내어 300 W의 전력에 180 초 동안 세정시 가장 좋은 세정효과를 얻었다. 전력의 경우 500 W로 실험한 결과 너무 높은 입사에너지로 인하여 오히려 세정 효과가 저감되었고, 전극간 거리가 11.5 cm에서 실험

한 결과 F에 의한 세정 효과를 기대하기 위해서는 오랜 세정 시간이 필요함을 알 수 있었다.

넷째, CHF₃ 플라즈마로 실험한 결과 전부 증착이 되었다. 이는 HF가 생성되어 SiO₂에 대한 Si의 선택도가 증가되어 SiO₂는 세정이 수행되었으나, 세정의 방해자로 작용하는 CF_x 폴리머가 증착되어 오히려 높이가 증가하는 양상을 띄었다. 그러므로 CF_x/F의 비율이 너무 높으므로 이를 낮출수 있는 첨가 gas가 필요함을 알 수 있었다.

다섯째, CHF₃에 첨가 기체로 아르곤과 산소를 첨가하여 실험하였다. 아르곤을 첨가 기체로 실험한 결과 CHF₃ 가스의 분율을 낮춰 증착되는 높이를 약간 감소시키고 이온화를 촉진하는 역할밖에 수행하지 못하였다. 산소를 첨가 기체로 실험한 결과 효과적인 세정 효율을 얻을 수 있었는데, 300 W의 전력에 전극간 거리를 4 cm에서 180 초 동안 실험한 결과가 가장 높은 세정 효과를 나타내었고, 세정시간이 길수록, 전극간 거리가 가까울수록, 산소 분율이 높을수록 세정효과가 높게 나타났다. 이는 CHF₃의 수소 원자가 F 원자와 반응하여 HF를 형성하지 못하도록 산소가 억제해 하므로 상대적으로 많은 F 원자들이 세정에 참가하였기 때문이다.

본 연구를 통하여 가장 좋은 세정 효과는 CF₄ 가스를 통하여 얻을 수 있었고, CHF₃의 경우 산소와 같은 첨가 가스를 이용하여 혼합된 가스로서 공정을 수행할 필요가 있음을 알 수 있었다. 또한 앞선 실험에서 수행된 gas와 성분이 다른 가스를 이용하여 실험할 경우 챔버 벽면에서의 재오염을 방지하기 위해서는 반드시 반응기를 산소 플라즈마로 세정할 필요가 있으며, 표면 거칠기를 줄이기 위해서는 되도록 낮은 전력에서 공정을 수행할 필요가 있으므로, 300 W가 가장 적절한 것으로 도출되었다. 전극간 거리의 경우 멀수록 표면 거칠기의 영향은 없으나 너무 멀면 반응이 일어나기 어려우므로 4 ~ 5 cm의 전극간 거리가 가장 적절한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 논문은 환경청정기술연구센터(과학기술부 · 한국과학재단 지정 RRC)의 연구비 지원에 의하여

수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. H. Sumi, T. Yanagida, Y. Sugano, J. N. Sasserath, New contact process using soft etch for stable ohmic characteristics and its applications to 0.1 micron CMOS devices, International Electron Device Meeting, San Francisco, Dec. 11-14, 113, 1994.
2. M. Delfino, S. Salimian, D. Hodul, Removal of fluorocarbon residue on Si with an electron cyclotron resonance excited Ar plasma, J. Appl. Phys. 70, 1712, 1991.
3. W. Kern, Handbook of semiconductor wafer cleaning technology, Noyes Pub., 1993.
4. J. Ruzyllo, Evaluating the feasibility of dry cleaning of silicon wafers, Microcontamination 6, 39, 1988.
5. T. K. McNab, Cluster tools, part 1: emerging processes, Semiconductor International, Aug., 58, 1990.
6. G. S. Mathad, D. W. Hess, and M. Meyyappan, Plasma processing for silicon-based integrated circuits, The Electrochemical Society Interface, 1999.
7. B. Chapman, Glow Discharge Processes, John Wiley & Sons, 1980.
8. Seiichi Watanabe, Plasma Cleaning by Use of Hollow-Cathode Discharge in a $\text{CHF}_3\text{-SiO}_2$ Dry-Etching System, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31, 1992.
9. Riccardo d'Agostion, Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers, Academic press, 1990.
10. K. Sakuma, K. Machida, K. Kamoshida, Y. Sato, K. Imai, and E. Arai, Silicon surface cleaning by oxidation with electron cyclotron resonance oxygen plasma after contact hole dry etching, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 902, 1995.
11. R. Jackson, A. J. Pidduck and M. A. Green, Removal of surface contamination after reactive ion etching of silicon dioxide, Vacuum, 45, 519, 1994.
12. K. H. Hwang, E. Yoon, K. W. Whang, J. Y. Lee, Surface roughness and defect morphology in electron cyclotron resonance hydrogen plasma cleaned (100) silicon at low temperatures, Appl. Phys. Lett. 67, 3590, 1995
13. Riccardo d'Agostion, Plasma-surface Interactions, Plasma Processing of Semiconductors pp221-242, 1997
14. Michael A. Lieberman, Allan J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, John Wiley & Sons, 1994
15. 이호준, 자화유도결합 플라즈마의 전식 식각 특성에 관한 연구, 서울대학교 박사학위논문, 1996.
16. 도현호, 전자회전공명 플라즈마 식각장치에서의 산화막 식각특성 및 식각구조에 관한 연구, 서울대학교 박사학위논문, 1997