# 실리콘 표면 유기물과 산화막 제거를 위한 플라즈마 효과

소 현, 김의열, 조일래, 전형탁*, 김영채
한양대학교 화학공학과, *한양대학교 금속공학부

# Effect of plasma for the removal of organic and oxide layer on Si surface

Hyun Soh, Ui Yeol Kim, Il Lea Cho, Hyeongtag Jeon*, Young Chai Kim
Department of Chemical Engineering, Hanyang University
*Divisions of Material Science & Engineering Hanyang University

## 서론

최근의 소자 제조 기술은 sub-micro의 디자인 법칙을 넘어서서 양자적 소자의 개발을 위한 나노 소자의 구현에 이르고 있다[1]. 이러한 극미세 소자의 개발을 위해 무엇보다도 요구되는 것이 초청정 표면(ultra clean surface) 구현이며 이를 위해서 기판에 존재하는 다양한 오염물의 제거와 표면의 미세 거칠기에 대한 제어가 필수적으로 요구되고 있다[2]. 또한, 제거하고자 하는 오염물의 화학적, 전기적 특성에 대한 이해가 필요하고 표면과의 반응 메카니즘에 대한 분석이 필요하다. 기존의 소자 제조 공정에서 적용되어온 습식공정(wet porcess)은 오염물 제거 효과와 공정의 편이성으로 인해 널리 활용되었으나 최근의 미세 제조 공정도입에 따른 고단차 구조에서 오염물이 완벽히 제거되지 않는 문제점들을 보이고 있으며 , 특히 다량의 화학용액 사용으로 인한 비용상승의 문제가 최근의 300mm 대면적 웨이퍼 도입에 따라 심각해지고 있다[3]. 습식공정 후에 발생하는 폐액과 이의 처리에 따르는 환경문제 역시 부각되고 있다. 따라서, 이들 문제를 해결할 수 있는 새로운 친환경적인 공정의 연구와 도입이 요구되고 있다.

고단차 구조에서 화학용액과 pattern 사이의 표면장력으로 인해 좁은 contract hole의 바닥까지 용액이 침투하지 못하여 잔류물을 남기는 문제점이 보고되고 있으며 이런 현상은 contact hole의 지름이 더욱 감소함에 따라 해결해야할 문제점으로 예상된다[4]. 따라서. 습식 공정을 건식 공정으로 대체할 수 있는 방법을 제안하기 위해 본 연구에서는 반도체 건식 공정(dry process) 중 원거리 플라즈마를 이용한 장비를 개발하여 contact hole 형성을 위한 건식 식각 중 잔존하는 유기오염물과 산화막 제거에 적용하고 그 제거 효과와 메커니즘을 고찰하였다. 이를 위해, 실리콘 표면에 산화막과 감광막(photoresist)을 입힌 뒤 반응 이온 식각 장치(Reactive Ion Etching, RIE)를 이용하여 패턴을 형성하고 이후 잔류하는 유기물과 산화막의 형성을 확인하였으며 이 오염물들을 원거리 산소와 수소 플라즈마를 적용하였다. 산소와 수소 플라즈마를 이용한 혼합 공정 효과를 공기중의 재오염을 방지하기 위해 플라즈마 장비와 in-situ로 연결된 표면 분석장비를 이용하여 효과를 분석하였다. 산소 플라즈마의 경우 고분자 잔류물을 제거하는 데는 효과적이었으나 산소 플라즈마에 의해 발생하는 산소 라디컬이 실리콘 표면과 반응하여 산화막을 형성하는 문제를 초래할 가능성이있다. 따라서, 자연 산화막의 형성을 최소화하고 효과적인 오염물 제거를 위해 수소 플라즈마를 이용하는 2단계 혼합 공정을 통하여 기존의 습식공정을 대체할 수 있는 가능성을 확인하였다.

## 실험

건식 식각 반응 후의 잔류물 제거에 대한 실험으로 non-pattern 시편과 pattern 시편을 각각 제작하였다. 실험에 사용된 실리콘 기판은 B(boron)으로 도핑된 p-type을 사용하

였고 (100)결정방향을 지닌 실리콘 표면으로 감광막을 스핀 코팅방법으로 입인 시편과 패턴 형성을 위해 산화막을 1.5μm 성장 후 감광막을 형성시켜 노광 공정을 실시한 두 종류의 시편을 반응 이온 식각공정 (reactive ion etching, RIE)을 적용하였다. RIE 공정 조건은 $CHF_3$, $C_4F_8$, $O_2$, CO, AR의 혼합기체를 35mtorr에서 1500W의 플라즈마 출력으로 4분 정도 식각하였다. 식각으로 2000Å의 두께가 감소하였고 남은 감광막의 두께는 5000Å이었다. 플라즈마 반응기는 RF(radio frequency)의 원거리 플라즈마 장비로서 Fig. 1은 플라즈마 반응기의 개략도를 나타낸다. RF 코일은 챔버의 상단에 설치되어 있으며 상단의 기체 유입으로 반응기의 압력을 조절하였다. 특히 플라즈마 공정 시스템은 공기에 노출되지 않도록 분석이 가능한 in-situ로 표면 분석 장비와 연결되어 있고 시편이 진공 내에서 이송이 가능하여 시편의 정확한 세정 효과 분석이 가능하다. 산소 플라즈마에 대해서는 공정변수를 표면온도, 유량, 플라즈마 출력, 플라즈마 노출 시간에 의해 설정하였다. 산소 플라즈마 세정 이후에는 수소 플라즈마를 이용하여 기판의 잔류물을 제거하였다. 수소 플라즈마의 경우는 플라즈마 노출시간과 기판온도를 제외한 모든 조건은 고정하였다.

## 본론

1. Reactive Ion Etching(RIE)공정 전과 후의 표면변화

플라즈마 공정이 진행되는 과정을 실시간을 측정하여 반응이 일어나는 시간동안 기상 화합물을 측정하여 플라즈마로 인한 감광막의 제거 반응에 대한 경향을 관찰할 수 있다. PR 단량체 분자는 다량의 C과 H 소량의 N과 O로 이루어 졌으며 $O_2$ 플라즈마에 의해 식(1)과 같이 휘발성기체로 산화되어 실리콘 표면에서 제거되고, 실리콘 기판에 남은 잔여유기물 및 산화막은 $H_2$기체에 의해 환원시키는 과정이 식(2)와 같은 상태로 진행될 것으로 예상한다[5,6].

$$-[CHONS]n- + [O\cdot] \rightarrow CO_2 + H_2O + NO_2 + SO_2 \quad \cdots(1)$$

$$-[CHONS]n- + [H\cdot] \rightarrow CH_4 + H_2O + N_2 + H_2S \quad \cdots(2)$$

그림 2와 그림 3은 RIE 식각 전과 후의 AES, XPS 측정결과로 표면의 화학적 성분을 나타낸다. RIE 식각 전의 스핀 코팅된 감광막에서는 탄소와 산소 성분만이 존재하였으나 RIE 후의 감광막 성분운 기존 탄소와 산소 성분 이외의 불소성분이 존재함을 나타내고 있다. 이들은 에칭 기체로 유입된 것으로 $C-CF_x$, C-F, $C-F_2$의 탄소와 불소 결합에 의한 것으로 극 표면의 불소화(fluorination) 되었음을 보여준다. 식각 후에는 감광막이 non-pattern 과 pattern 시편에 대해 공히 약 2000Å 정도 식각 되었으며 이 식각 반응 중에 표면에는 약 30Å 정도의 불소계열의 고분자가 박막을 형성하였음을 알 수 있었다. 이 측정 결과로부터 식각 후 형성된 불소계의 고분자 막은 균일한 분포를 보이고 있다고 사료된다.

2. 산소 플라즈마를 이용한 감광막과 불화탄소막 제거

산소 플라즈마 공정조건은 온도140℃, 20sccm, 200W, 1min의 공정변수에 의해 에싱 속도가 증가하는 경향을 나타낸다. Fig. 4의 AFM과 SEM 분석에서 표면 거칠기를 나타내는 평균조도 값은 플라즈마 출력 증가에 따라 582A에서 8.95Å까지 감소하였다. 플라즈마 출력이 100W와 300W 인 시편에 대한 $C_{1s}$와 $O_{1s}$의 XPS 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 100W의 출력으로 에싱한 시편은 C-C, C-O,그리고 C-F 결합으로 이루어진 다중 결합 피크가 존재하였다. 이것은 $CF_x$의 고분자 막이 상당히 제거된 반면 C-O결합은 산소 플라즈마의 노출에 의해 오히려 증가하였음을 알 수 있다. C-O 결합은 Fig. 5에 첨부된 $O_{1s}$ 피크에서도 존재하였다. 300W 의 플라즈마 출력으로 에싱한 시편은

C-O, C-F결합이 거의 제거되어 나타나지 않았다. 또한 $O_{1s}$ 피크도 C-O결합은 상당히 감소하여 거의 나타나지 않았고 O-O결합은 플라즈마에 의한 산화로 증가하였음을 나타낸다.

3. 수소 플라즈마를 이용한 잔류 고분자와 산화막 제거

Fig. 6은 산소 플라즈마를 표준조건에서 30초간 처리한 시편과 산소 플라즈마 처리 이후 수소 플라즈마를 500℃의 기판온도에서 10분간 처리한 시편에서의 탄소 성분을 비교한 것이다. 산소 플라즈마를 30초간 처리하면 감광막의 두께는 감소되어 얇은 박막형태로 표면에 존재하게 된다. 산소 라디칼은 실리콘 표면과 급속히 반응하여 수십 Å의 산화막을 형성할 수 있으므로 잔류 감광막이 실리콘 표면의 보호막 역할을 하여 산화막의 형성을 방지하는 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 또한 수소 플라즈마만으로는 두꺼운 감광막을 빠른 시간 내에 제거 할 수 없기 때문에 감광막 효율을 높이기 위해서 산소 플라즈마의 처리가 필요하다. 수소 플라즈마 처리 이후에 잔류 감광막과 탄소 오염물은 XPS 검출한계 이하로 완전히 제거 되었음을 관찰하였다. 수소 플라즈마는 수소 원자 라디칼이 산화막내의 산소와 반응하여 휘발성 생성물을 만드는 반응이 고온에서 우세하기 때문에 이와 더불어 미량의 탄소 또한 표면에서 제거 되어진다고 여겨진다.

이상의 결과에서 산소와 수소 플라즈마를 혼용한 혼합 공정법으로 건식 식각 이후의 감광막과 잔류 고분자 막을 성공적으로 제거하였으며 에싱 과정에서 형성되는 산화막 형성을 최소화하고 일부의 산화막 내의 산소를 제거함으로써 향후 건식 식각 후의 세정에 새로이 도입 될 수 있는 방법의 가능성을 보여주었다.

## 결론

원거리 산소와 수소 플라즈마를 실리콘 표면의 오염물을 제거하였다. 산소 플라즈마의 경우 고분자 잔류물을 제거하는데는 효과적이었으나 산소 라디칼과 실리콘의 반응으로 자연 산화막을 형성하는 문제를 초래하였다. 따라서 수소 플라즈마를 이용하여 미소량의 잔류 감광막과 산화막의 형성을 최소화하였다. 이러한 산소 수소 플라즈마를 이용한 혼합 공정으로 표면손상을 줄이고 RIE 이후의 잔류 오염물들을 산화막 형성을 최소화하면서 효과적으로 제거 할 수 있었다.

## 참고문헌

1. M. Grunder, and H. Jacob, J. Appl. Phys., **A39**, 73(1986)
2. K. saga, and T. Hattori, J. Electrochem. Soc., **143**, 3279(1996)
3. Gottlieb S.Oehrlein. Surface Science. **386**, 222(1997)
4. H. Morinaga, and T. Ohmi, J. Electrochem, Soc., **141**, 283 (1994)
5. H. Aomi, F. Derouin, and T. Ohmi, Mat. Res. Soc. Proc., **315**, 333(1993)
6. T. Ohmi, I. Sugiyama, and T. Kezuka, J.Electrochem. Soc., **139**, 3317(1992)

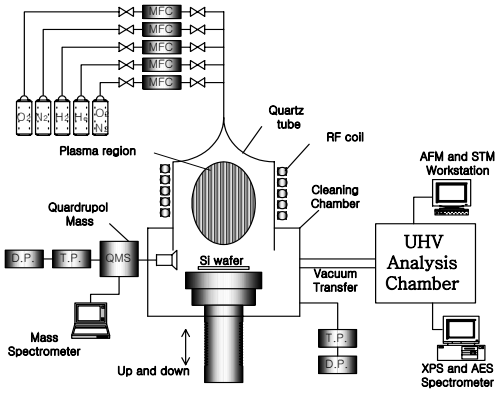


Fig. 1 Schematic diagram of reactor

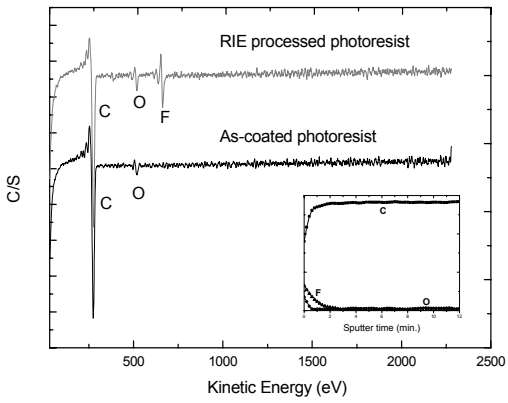


Fig. 2 AES spectra of PR and RIE process

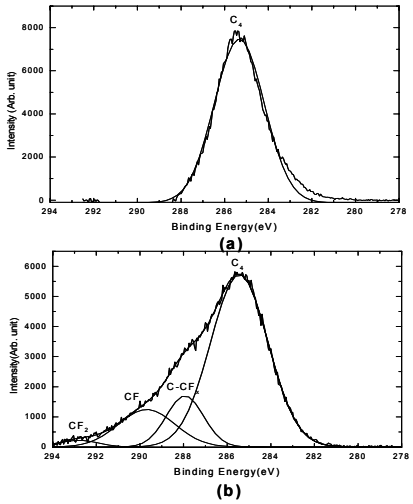


Fig. 3 XPS of PR and RIE process

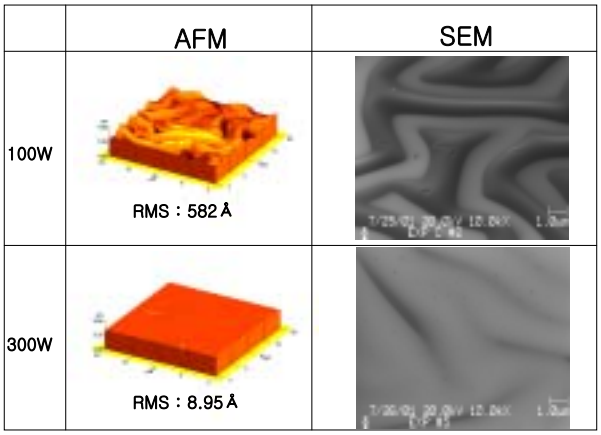


Fig. 4 AFM and SEM images by plasma effect

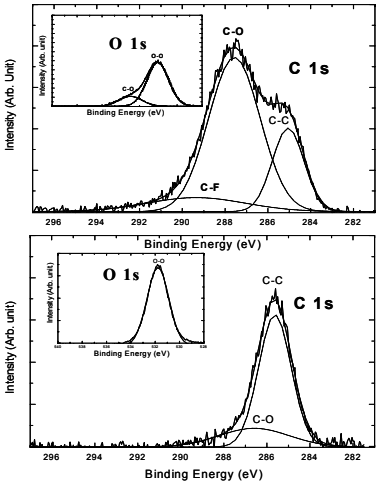


Fig. 5 XPS spectra by $O_2$ plasma effect

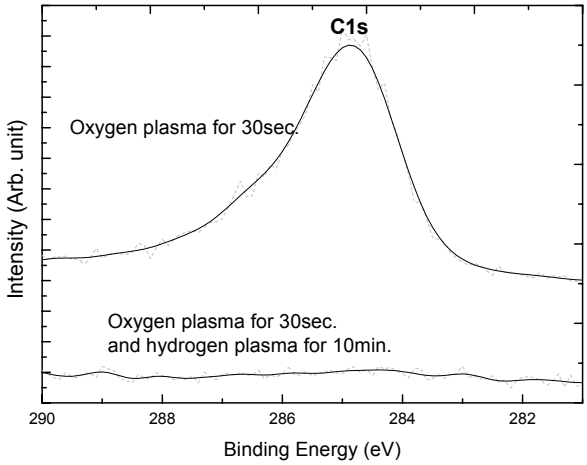


Fig. 6 XPS spectra by plasma effect