

## 고밀도 플라즈마를 사용한 $\text{Cl}_2/\text{Poly-Si}$ 건식 식각

이 휘 건

삼성종합기술원  
(1998년 10월 15일 접수)

### Dry etching of polysilicon in high density plasmas of $\text{Cl}_2$

Whi Kun Yi

Samsung Advanced Institute of Technology  
Materials and Device Sector, Display Lab.  
(Received October 15, 1998)

**요 약** - 고밀도 플라즈마 source인 helical resonator의 특성을 알기 위해 Langmuir probe를 사용하여 특성 변수들-플라즈마 밀도, 전자 온도, 이온 전류 밀도-의 값을 측정하였다. 또한  $\text{Cl}_2/\text{poly-Si}$  시스템에서의 식각반응 메커니즘을 규명하기 위해 Si와 SiCl의 에미션 시그널을 분석하였다.  $\text{Cl}_2/\text{poly-Si}$  식각 시스템계에서는 화학식각에 의한 반응이 물리식각에 의한 반응보다 주됨을 알 수 있다. 또한 폴리 실리콘 내의 불순물 P농도가 증가함에 따라 식각의 화학반응 산출물인 SiCl의 양이 물리식각 산출물인 Si의 양보다 급격히 증가하는 양상을 보였다. 이는 표면 반응중 형성된 Si-Cl 결합을 통해 실리콘 내부의 전자들이 Cl 쪽으로 이동함으로써 Si-Cl은 더욱 이동적이며 이온화된 특성을 갖게 되고, 따라서  $\text{Cl}_2^+$ 와 같은 에천트들이 표면에 흡착될 확률이 커져 SiCl<sub>x</sub>의 형성을 용이하게 하기 때문으로 생각된다. 즉 불순물 P 농도가 증가함에 따라 표면의 Si를 제거하는데는 물리식각보다 화학식각이 더욱 큰 역할을 하는 것으로 밝혀졌다.

**Abstract** - The characteristic parameters of high density plasma source (Helical Resonator) have been measured with Langmuir probe to get the plasma density, electron temperature, ion current density, etc. Optical emission spectra of Si and SiCl have been analyzed in  $\text{Cl}_2/\text{poly-Si}$  system to elucidate etching mechanism. In this system, the main reaction to remove silicon atoms on the surface is proceeding mostly through chemical reaction, not pure physical reaction. The emission intensity of SiCl (chemical etching product) increases much faster than Si (pure physical etching product) with increasing the concentration of impurities (P). This is due to the electron transfer from substrate to the surface via Si-Cl bond. As a result, Si-Cl bond becomes more ionic and mobile, therefore the Cl-containing etchant forms SiCl<sub>x</sub> with surface more easily. Consequently, for the removal of Si atom from poly silicon surface, the chemical etching is more favorable than physical etching with increasing P concentrations.

## 1. 서 론

낮은 압력에서 고밀도 전하를 갖는 플라즈마(HDP: High Density Plasma)의 특성에 관한 연구는 고집적화, 극미세화를 요구하는 반도체 공정에서 매우 중요하며 꾸준히 검토되어 왔다. 고밀도 플라즈마는 종래의 플라즈마보다 월등히 많은 양의 이온( $\geq 10^{11}/\text{cm}^3$ )들을 발생 시킵고 동시에 이온 자체의 에너지는 낮은 것으로 알려져 있다. 또한 낮은 압력으로 갈수록 플라즈마 형성 효

율이 좋아져 이온과 라디칼의 총갯수는 절대적으로 증가하며, 이온 갯수의 상대적 비율은 라디칼보다 커지는 양상을 보인다. 이 논문 전반부에서는 helical resonator 형태의 고밀도 플라즈마 source에 관한 여러 특성들이 검토된다.

폴리 실리콘 식각에는 할로젠(F, Cl, Br 등) 화합물을 주로 사용하는데 이는 가스(etchant)의 반응성이 매우 높기 때문이다. 폴리 실리콘에 포함되어 있는 불순물인 boron(B), phosphorous(P), arsenic(As) 등의 농도는 식각

속도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. F-기를 함유한 플라즈마를 사용할 때, p-타입(불순물; B) 실리콘의 경우 불순물을 포함하지 않은 실리콘에 비해 식각 속도가 2배 정도 느린 반면, n-타입(불순물; As 혹은  $P \geq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )은 1.5배지 2배 정도 빠른 것으로 알려져 있다[1-4]. 한편 Cl-기를 포함한 화합물을 플라즈마 가스로 사용하는 경우, n-타입 (100)이나 (111)실리콘[5-7]혹은 폴리 실리콘[8]의 식각 속도는 불순물 P가 도핑되지 않은 실리콘에 비해 약 15~20배 가량 높은 것으로 밝혀 졌다. 이러한 식각 속도의 차이는 불순물 자체의 특성에 기인하기 보다는 농도에 의존하는 것으로 알려져 있다[4, 8, 9, 10].

본 논문에서는 고밀도 플라즈마 source중의 하나인 helical resonator의 특성을 살펴봄과 동시에, 불순물 P 농도 증가에 따라 식각속도가 증가하는 메카니즘 규명에 관한 증거들이 제시되고 있다.

## 2. 실험방법

본 실험 장비의 구성 요소는 크게 나누어 helical resonator 플라즈마 source, 반응 용기, 웨이퍼 이동부, 펌프, 그리고 OES, Langmuir probe 등의 계측기로 구분할 수 있다(Fig. 1). 플라즈마 반응 용기는  $\sim 10^{-7}$  Torr의 고진공을 유지하며, 높이는 11 in., 지름은 20 in.이다. 플라즈마 가스는 용기의 위로부터 여러개의 구멍을 통해 균일하게 공급되며, 용기의 내벽인 수정 튜브 밖에는 플라즈마 발생 코일이 감겨 있는 ICP(inductively coupled plasma) 형태이다. 본 실험에 사용된 코일은 지름이 1 in. 가량되며 13.56 MHz의  $\lambda/4$  되는 지점에서 공명이 발생하도록 제작되었다. 반응용기 벽의 온도를 일정하게 유지하기 위해, 용기벽 바깥쪽으로 코일을 감싸며 유액이 흐르게 되어있는데, 이는 플라즈마의 안정성을 높

여주고 source 용기 자체의 크기를 작게 제작하기 위함이다. 코일과 수정 튜브 사이에는 금속 판막의 연결로 이루어진 faraday shield라 불리는 정전 차단막(electrostatic ground shield)이 있다. 코일에 흐르는 전류에 의해 발생한 전기장은 다시 유도 자기장을 형성하는데 이들중 Fig. 1의 faraday shield와 같은 방향성(z축)을 갖는 성분만이 남게끔 하는 역할을 한다. 따라서 플라즈마내의 전자나 양이온들은 용기 내벽과 충돌하지 않게 움직이며 또한 효율적 플라즈마 발생을 위한 용량성 커플링(capacitive coupling)의 제거가 가능해진다[11-12]. 웨이퍼가 놓인 기판의 위치는 반응 용기 밑바닥에서 수 cm 위이며, 기판은 수직 방향으로 9.5 cm 가량 이동할 수 있다. 웨이퍼 전극의 온도를 일정하게 유지하기 위해 냉매와 He를 사용하였다. 본 실험 중에 사용된 식각 가스는  $\text{Cl}_2$ 이며 압력은 2~10 mT, 유량 속도는 80 sccm 근처이다.

Helical resonator 플라즈마 source에는 13.56 MHz의 rf를 공급했으며 전력 변화 범위는 1000~5000W 이고, dc(-) 바이어스 형성을 위해 기판에 별도의 13.56 MHz를 공급했다. 플라즈마의 특성을 나타내는 지표인 플라즈마 밀도(plasma density), 이온 전류 밀도(ion current density), 전자 온도(electron temperature) 등을 측정하기 위해 아르곤(Ar) 플라즈마를 형성한 후 Langmuir probe (PMT사 fast probe)를 사용하였다. 텅스텐 전극 탐침에 200 Hz의 주파수를 공급하는데, rf 소음에 의한 영향을 감소시키기 위해 바이어스 rf는 항상 끈 상태에서 Fig. 2의 측정값을 얻었다. Rf 전력을 1000에서 5000W 까지 증가할 때 이온 전류 밀도는 3.8에서 18.6  $\text{mA/cm}^2$ 으로 바뀌는데 이를 (+) 이온의 단위 면적당 흐름(flux)으로 환산해 보면  $(2.4\sim 12.0) \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 에 해당한다.

본 실험에 쓰여진 테스트 웨이퍼(지름 20 cm)는 n-타입 Si(100)이며  $\sim 250\text{\AA}$   $\text{SiO}_2$ , 500~2000 $\text{\AA}$  다결정 실리콘(polycrystalline Si) 필름을 순서대로 덮었다. 불순물 P는 LP CVD 방법으로 주입시켰으며 세가지 다른 농도의 시편을 제작하였다. XRF(X-ray fluorescence) 분광 계측기를 사용하여 측정한 P 농도는 각각  $3.7 \pm 0.5$ ,  $8.5 \pm 0.5$ ,  $13.9 \pm 1.0$  ppm에 해당하며, 각각의 면저항( $R_s$ ; sheet resistance)은 290, 85, 45  $\Omega/\text{cm}^2$ 에 해당한다.

플라즈마 반응 용기의 수정 원도우를 통해 나오는 에미션 시그널을 관측하였으며, 이를 위해 Sofic사 제품의 SEM/VU 20 모델을 사용했다. 에미션 시그널은 monochromator에서 단파장으로 걸러지고 PMT(photo-

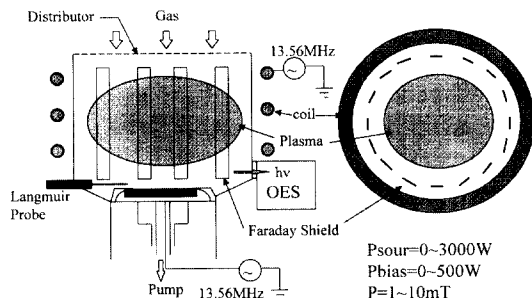


Fig. 1. 플라즈마 식각 반응장치 개요도. 왼쪽이 정면도, 오른쪽이 평면도.

multiplier tube)를 거친후 전기 시그널로 바뀌어 증폭된 후 컴퓨터 모니터 상에 나타난다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Helical Resonator 특성

웨이퍼 표면 위 1.5 cm 되는 높이에서 웨이퍼와 평행한 방향으로 전극 탐침을 발사했으며, 웨이퍼 위에서 움직인 거리는 약 8 cm에 해당한다. Rf 전력과 아르곤의 압력에 관한 함수로 플라즈마의 특성 변수를 측정했으며, 데이터의 수집 및 비교는 모두 웨이퍼 중심으로부터 약 2.0 cm 떨어진 한 지점의 것이다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이, rf 전력과 아르곤의 압력이 증가함에 따라 플라즈마 밀도는 비례하여 증가함을 알 수 있다. Rf 전력 1000~5000 W의 범위에서 플라즈마 밀도는  $(1.2\sim 7.6) \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 이고, 전자 온도는 3.5~6.0 eV이며 플라즈마 전위는 15~30 V로 측정되었다.

#### 3.2 플라즈마 source 및 바이어스 전력 변화에 따른 에미션 시그널 변화

다결정 폴리 실리콘을 Cl<sub>2</sub> 가스로 식각하면 Si와

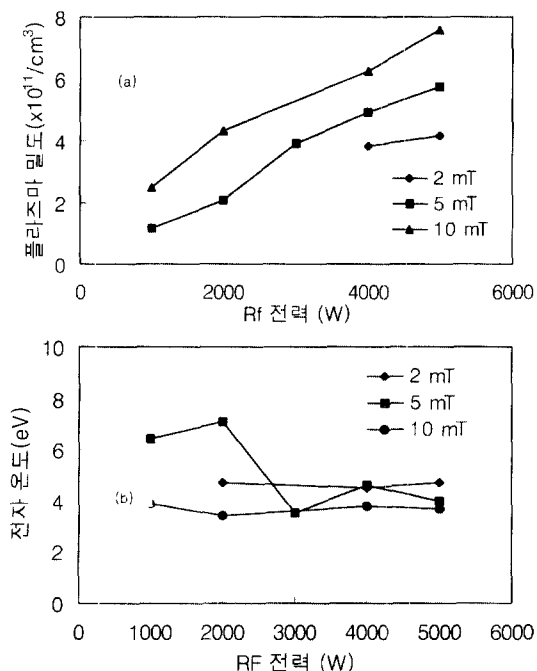


Fig. 2. Rf 전력과 Ar 가스 압력 변화에 따른 helical resonator의 플라즈마 밀도(a) 및 전자 온도(b) 측정값.

SiCl 등이 식각 산출물로 튀어 나오는데 이들의 PIE (plasma-induced emission) 스펙트럼은 282.3 nm(SiCl;  $B^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ )와 288.2 nm(Si)에서 관측할 수 있다[13-14]. 1500~4000W의 rf 출력 범위에서 측정된 Si와 SiCl 에미션 시그널 세기가 Fig. 3에 나와 있다. Langmuir probe로 측정된 Ar 가스의 이온 전류 밀도 변화도 동시에 표시하였다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 Si의 에미션 세기와 Ar의 이온 전류 밀도는 비례하여 증가하나 SiCl의 경우 고정되어 있음을 알 수 있다.

폴리 실리콘 식각시 표면에서 Si를 제거하는데는 두 가지 방식의 메카니즘이 동시에 발생하는 것으로 알려져 있다. i)플라즈마 내의 이온이나 라디칼이 실리콘 표면과 충돌함으로써 Si가 튀어 나가는 순수물리식각 (pure physical etching). ii)플라즈마 내의 양이온인 Cl<sub>2</sub><sup>+</sup> 혹은 라디칼인 Cl이 표면에 흡착하여 Si와 화학 반응을 하여 SiCl<sub>x</sub>(x=1~4)를 형성한 후 탈착되어 떨어지는 화학식각(chemical etching). 따라서 288.2 nm의 Si 시그널은 i)의 결과이고 282.3 nm의 SiCl 시그널은 ii)의 결과로 볼 수 있다. 그러나 두번째 메카니즘인 화학식각에 의해 탈착된 SiCl<sub>x</sub>의 경우 플라즈마 영역 속으로 다시 들어가 분해되어 Si와 Cl로 쪼개질 수 있음이 알려져 있다[16]. 위 현상이 발생하면 우리가 측정하는 SiCl의 에미션 세기는 원래의 화학식각 산출물의 순수한 경우보다 감소하는 효과를, 반대로 Si는 증가하는 효과를 보일 것이다. 우리의 실험에서 사용하는 OES 광 케이블의 경우 반응용기에 부착된 수정 윈도우 밖에 위치하며, 앞에는 두개의 렌즈가 설치되어 있어 렌즈에 수직하게 들어오는 에미션만을 측정할 수 있게 되어 있다. 웨이퍼 높이에 해당하는 영역 근처에서 광 케이블을 수직으로 수 cm 움직인 결과 웨이퍼 높이보다 높아질수록 SiCl의 에미션 세기가 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 참

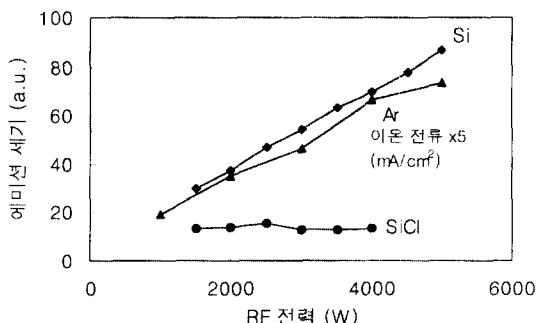


Fig. 3. Source rf 전력 증가에 따른 에미션 세기 변화.

고 문헌 16과 일치한다. 플라즈마 source에 공급하는 전력이 클수록  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}_2^+$ 와 같은 에천트의 양이 많아져 반응물인  $\text{SiCl}$  양은 증가해야 하나, 이들이 플라즈마내에서 재분해되는 현상이 발생함으로 인해 Fig. 3에서와 같이  $\text{SiCl}$ 의 에미션 세기가 일정하게 유지되는 것으로 생각된다.

플라즈마 source의 전력을 3000 W로 일정하게 유지하며 기판 전극 바이어스를 0에서 500 W까지 증가시킨 우리의 실험에서, Si와  $\text{SiCl}$ 의 절대 에미션 세기는 모두 증가하는 것으로 드러났다. 기판 전극 바이어스 증가에 따른 Si와  $\text{SiCl}$  시그널 세기의 비가 Fig. 4에 표시되었다. 주어진 영역에서  $\text{SiCl}$ 의 세기가 Si보다 상대적으로 빨리 증가함을 알 수 있다. 앞서 언급한 플라즈마내에서의 Si-Cl 재분해까지 고려하면 실제 식각 산출물인  $\text{SiCl}$ 의 증가 정도는 Fig. 4에서 보다 더욱 클 것으로 생각된다.

바이어스 전력을 증가함으로써 얻어지는 효과에 대해 생각해 보자. 바이어스 전력이 증가할수록 웨이퍼 기판에는 더 큰 (-)dc가 걸리게 된다. 따라서 웨이퍼 표면은 플라즈마 내의 (+)이온(주로  $\text{Cl}_2^+$ )에 의해 보다 높은 에너지로 충돌하며, 이 경우 앞에서 언급한 두 종류의 식각 방식-순수물리식각, 화학식각-중 전자인 순수물리식각의 역할이 상대적으로 중요할 것이다. 이 경우 물리식각의 주된 산출물인 Si의 양이 증가하게 되어 Si의 에미션 세기는  $\text{SiCl}$  보다 빠르게 증가하여야 하나 이는 Fig. 4의 결과와 일치하지 않는다.

다른 가능한 설명은 다음일 것이다; 바이어스를 증가하면 실리콘 표면 위에서  $\text{SiCl}_x$ 의 형성이 매우 용이한 것으로 생각되는데, 이는 순수물리식각보다 화학식각의 역할이 상대적으로 중요함을 의미한다. 즉 (-)dc 전위가 증가할 수록 (+)계통의 이온( $\text{Cl}_2^+$ )들이 표면에 빨리 흡착

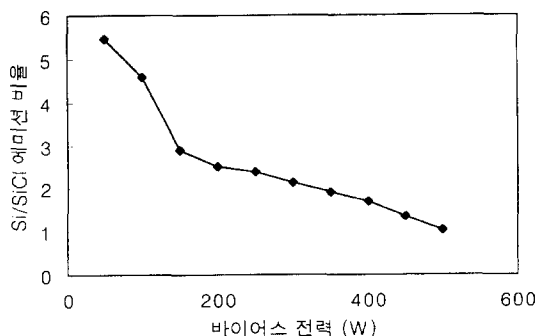


Fig. 4. 바이어스 전력 증가에 따른 Si/SiCl 에미션 세기의 비 변화.

한 후 Si와의 화학반응을 거쳐  $\text{SiCl}_x$ 의 형성을 매우 용이하게 할 것이며, 이렇게 형성된  $\text{SiCl}_x$ 는 플라즈마 내의 또 다른 이온의 충돌을 받아 쉽게 표면에서 떨어져 나가는 것으로 생각된다.

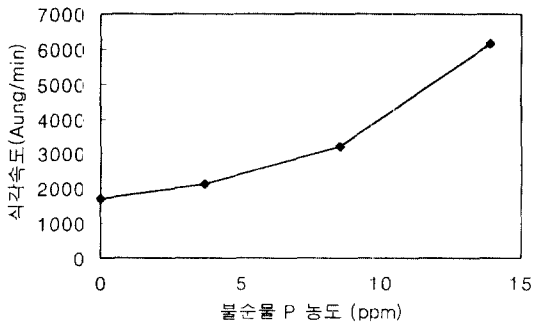
$\text{Cl}_2$ /poly-Si 플라즈마 시스템에서 형성된  $\text{Cl}_2^+$ 는 하부 막질을 식각하는 주된 에천트종의 하나이며[28-29], 적어도 다음의 역할을 수행하는 것으로 생각된다. 첫째,  $\text{Cl}_2^+$ 는 Cl-Cl 결합이 쪼개지며 흡착하여 표면의 Si와 화학 결합(dissociative chemisorption)을 하여  $\text{SiCl}_x$ 를 형성하며, 둘째로는 sheath를 통과하여 표면과 충돌하는 과정에서 자신의 운동량을 전달함으로써 표면위의 반응물  $\text{SiCl}_x$ 를 떼어내는 것이다(collision cascade mechanism).

A.E. de Vries 등이 보고한 바에 따르면[15], 50~1000 eV 정도의 운동에너지를 갖는  $\text{Cl}_2^+$  플라즈마의 경우 “Si 식각수율”은 매우 높으며, RIE(reactive ion etcher)나 본 연구에서 사용한 HDP 플라즈마 시스템일 경우 collision cascade mechanism을 적용할 수 있다고 결론내리고 있다. 그들의 논문에서 사용하는 용어인 “Si 식각수율”이란 물리 및 화학 식각을 통해 탈착되는 모든 형태의 Si를 일컫는 의미이다. 본 연구의 Langmuir probe 결과를 보면, 플라즈마 전위는 15~30 V, dc 바이어스 전위는 -30 V 근처이다. 따라서  $\text{Cl}_2^+$ 와 같은 (+1) 양이온의 경우 기판에 충돌하는 운동 에너지는 (15~30) - (-30) = (45~60) eV에 해당하므로, 대략의 collision cascade mechanism을 적용할 수 있으리라 생각한다.

다른 보고서에 따르면[16, 17],  $\text{Cl}_2^+$ 가 Cl 보다 실리콘 표면을 덮는데 더욱 중요한 역할을 하며,  $\text{Cl}_2^+$ 만으로도 실리콘 표면을 포화시키기에 충분하다고 한다. D.E. Ibbotson 등에 의하면[18], Cl기를 포함한 에천트가 표면에 흡착하는 시점이 전체 반응의 속도를 결정짓는 rate determining step(RDS)이라 한다. 즉 흡착이 이루어지기 까지 시간이 걸리지, 일단 흡착이 이루어지면 다음으로 연속되는 과정인 화학 반응과 탈착 등은 매우 쉽고 빠르게 진행됨을 의미한다. 기판 바이어스 (-)dc가 커질수록  $\text{Cl}_2^+$ 와 같은 (+)이온들이 표면에 흡착하기 더욱 용이하며, 흡착 후속과정을 거쳐 화학 식각 반응물인  $\text{SiCl}$  양이 증가한다는 우리의 실험 결과는 다른 보고서들과 일치함을 알 수 있다.

### 3.3 P 농도 증가에 따른 식각속도 및 에미션 시그널 변화

서로 다른 P 농도로 도핑한 폴리 실리콘에서 측정한



**Fig. 5.** 불순물 P의 농도 증가에 따른 폴리 실리콘 식각 속도 변화 (source 전력 1500 W, 바이어스 전력 400 W, 5mT Cl<sub>2</sub>, 유량 30 sccm).

식각속도를 Fig. 5에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 웨이퍼는 포토레지스트가 미치는 식각속도에 관한 영향을 없애기 위해 전면을 폴리실리콘으로 도포한 것을 사용하였으며, 식각 전후의 폴리실리콘 막 두께를 측정하여 식각속도를 산출하였다. Fig. 5에서 볼수 있듯이 불순물 농도를 0에서 13.9 ppm까지 증가할 때 식각속도는 ~1700 Å/min에서 ~6000 Å/min까지 증가한다. 위의 실험을 진행하며 측정된 Si와 SiCl의 에미션 시그널 변화를 Fig. 5에서 볼수 있다. 불순물 P를 0에서 13.9 ppm까지 변화할때, Si의 에미션 세기는 약간 증가하나 SiCl의 경우 4배 이상의 증가를 보이고 있다. 즉 Si의 증가보다 SiCl의 상대적 증가가 훨씬 빠름을 알 수 있다. 이러한 결과는 Cl<sub>2</sub>/poly-Si 식각 메카니즘을 규명하는 증거라 생각하며 다음장(3.4)에서 논의하겠다.

**3.4 Cl<sub>2</sub> 플라즈마에서 폴리 실리콘 식각 메카니즘**

일반적으로 생각하는 Cl<sub>2</sub>/poly-Si 식각 메카니즘의 모델은 다음과 같다;

- i) 할로겐을 포함한 에천트(본 실험의 경우; Cl<sub>2</sub><sup>\*</sup>, Cl<sub>2</sub>, Cl)가 실리콘 표면에 물리적 흡착
- ii) Cl-Cl 결합이 갈라지며 Cl-Si 결합이 생기는 화학적 흡착으로의 전환
- iii) 폴리 실리콘 내부에서 표면의 Cl로 전자 이동
- iv) 표면의 Cl이 bulk 실리콘 내부로 확산
- v) 중간 화합물로서 SiCl<sub>x</sub> 형성
- vi) 형성된 SiCl<sub>x</sub>이 플라즈마 내의 다른 이온(Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>)의 충돌을 받아 표면으로부터 탈착

Cl<sub>2</sub>/poly-Si 식각 과정에서의 표면 상태변화와 식각 산출물 분석에 관한 기존의 결과들을 살펴 보자. Si(100)

(2x1) 표면이 고진공에서 Cl<sub>2</sub>에 노출되어 포화된 경우, 표면의 Cl 농도는  $4.8 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 이며[19-21], Si 원자와 반응하여 형성된 SiCl<sub>x</sub>(x=1~4) 화합물 중 SiCl이 표면의 ~70%를 차지하며 나머지 ~30%는 반응하지 않은 Si 상태로 남아 있음이 밝혀 졌다[19]. 또 다른 실험 결과에 의하면, Si(100) 표면의 대부분은 SiCl(1ML)로 덮혀 있고, 나머지 소수는 SiCl<sub>2</sub>(0.1ML)로 구성되어 있으며 SiCl<sub>3</sub>는 전혀 관측되지 않는다고 한다[21]. 폴리실리콘을 Cl<sub>2</sub>로 식각하며 XeCl 엑사이머 레이저를 동시에 쬐어준 또 다른 실험에서 time-of-flight mass spectrometry를 이용하여 식각 산출물을 분석한 결과 SiCl이 주종으로 밝혀 졌다[23-25]. 반면에 Hyeon-Soo Kim 등이 보고한 결과에 따르면[30], SiCl보다는 SiCl<sub>x</sub>(x=2~4)가 더 많이 관측됨을 알 수 있다. ICP 형태를 사용한 실리콘 trench 식각에서 Cl<sub>2</sub> 플라즈마를 사용하여 식각 산출물을 QMS로 측정된 결과, 주된 종은 SiCl<sub>x</sub>와 SiCl라고 보고하고 있다. 본 실험조건하에서 어떠한 식각 산출물이 주종인가는, 또한 주식각 산출물들이 플라즈마 안으로 재진입하여 어느 정도 재분리되는지에 관하여 현재로서는 명확하지 않다. Optical emission spectrometer를 사용하여 플라즈마를 분석하는 경우 초기 식각산출물에 관한 정보를 쉽게 얻을수 있는 반면, 원자가 세 개 이상으로 구성되어 있는 종들에 관하여는 대부분 스펙트럼을 분석할수 없는 단점을 갖고 있다. 이는 이들의 전기적 들뜬상태가 다른 종들의 들뜬 상태와 겹침으로 인해 에너지 전환이 일어나기 때문이다. 본 실험에서는 식각 산출물들중 에미션 측정이 가능한 두 종, 즉 Si와 SiCl만을 관측하였다.

앞에서 언급한 것처럼, n-타입 폴리실리콘(불순물:P)의 경우 F-플라즈마를 사용하면 1.5~2배, Cl-플라즈마를 사용하면 15~25배 정도로 도핑되지 않은 폴리실리콘에 비해 식각 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 이러한 식각 속도의 증가에 관한 메카니즘은 중요한 연구 과제로, 우리의 실험 결과인 Fig. 6은 기존의 메카니즘 모델링에 직접적 증거를 제시하고 있다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 불순물 P 농도가 증가함에 따라 I(SiCl)의 상대적 증가는 I(Si)보다 훨씬 빠르다. 우리는 네개의 샘플, 즉 한개의 도핑되지 않은 폴리실리콘과 세가지 다른 농도로 도핑된 폴리실리콘에 대해 같은 조건 하에서 실험을 진행했다. 앞서 언급했듯이 도핑된 폴리실리콘의 식각속도는 농도에 의존하는 것으로 알려져 있는데 이에 대해 알려진 일반적 메카니즘은 Mogab

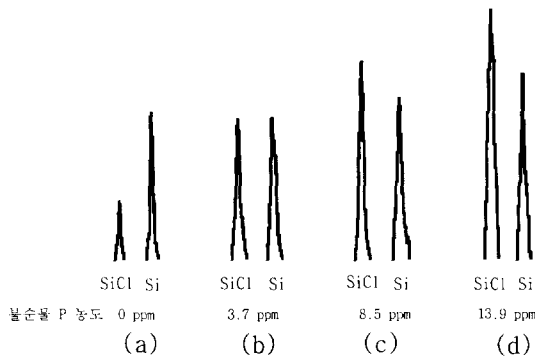


Fig. 6. 불순물 P의 농도 증가에 따른 SiCl(282.3 nm)과 Si(288.2 nm) 에미션 시그널의 세기 변화(source 전력 1500 W, 바이어스 전력 400 W, 5 mT Cl<sub>2</sub>, 유량 80 sccm).

과 Levenstein[8], 그리고 Flamm[26]이 제시한 다음의 것이다.

“Cl기를 포함한 화합물(Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl 등)이 실리콘 표면에 흡착한 후 SiCl<sub>x</sub>를 형성한다. P 도핑이 없는 경우, Cl 원자가 표면의 Si 원자와 강하게 결합함으로써, 다른 Cl 화합물이 표면에 접근하는 것을 입체적으로 방해한다(steric hindrance). (Fig. 7(a) 참조) 여기에 불순물(P 혹은

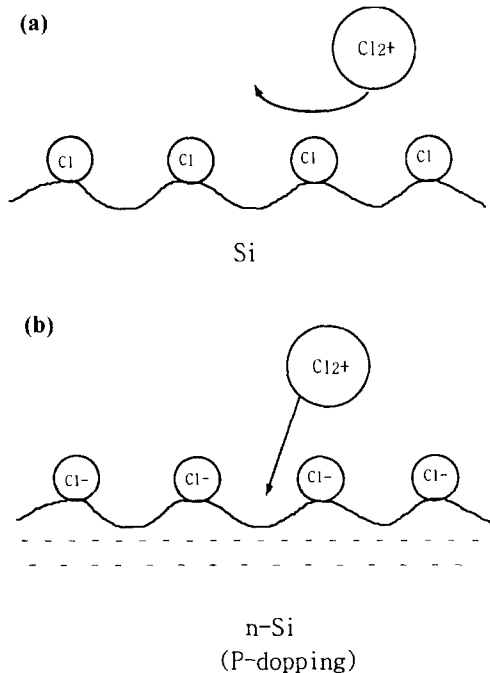


Fig. 7. 불순물이 도핑되지 않은 경우(a)와 도핑된 경우(b)의 Cl<sub>2</sub>/Poly-Si 플라즈마 식각 메커니즘에 관한 원리도.

As)을 넣어 n-타입으로 도핑하면, 실리콘내의 전체적 페르미 준위는 높아지고 따라서 내부 Si에서 표면 Cl로의 전자 이동에 관한 activation energy barrier가 낮아진다. 따라서 새로이 형성된 Si-Cl 결합은 불순물 P의 농도가 높아짐에 따라 더욱 유동적이며 이온화된 특성을 갖게 된다. 이는 내부에 위치한 Si들로부터 표면의 Cl쪽으로 전자 이동이 더욱 용이하기 때문이다. 이렇게 유동적이며 이온화된 성질의 Si-Cl 결합은 Fig. 7(b)에서 처럼 또 다른 Cl 화합물의 접근을 용이하게 하며, 동시에 표면에 흡착된 Cl이 실리콘의 내부로 쉽게 확산되는 것을 돕는다. 이와 같은 현상은 P의 농도가 증가할 수록 더욱 활발해진다”

위의 메커니즘을 받아들일 경우, P 농도 증가에 따라 실리콘 표면에는 SiCl<sub>x</sub>(주로 SiCl)가 더욱 많이 형성되어야 하며 또한 탈착이 이루어질 경우에도 순수물리식각에 의한 Si보다 화학식각에 의한 SiCl이 더 많이 탈착되어야 하는데 이는 Fig. 6의 에미션 결과와 일치하는 양상을 보이고 있다. 식각의 전체 과정 중 반응을 결정하는 rate determining step이 초기의 흡착과정일 경우, P 농도 증가에 따라 표면에 형성되는 SiCl<sub>x</sub>의 양이 많아져 탈착되는 SiCl의 에미션 세기가 Si보다 급격히 증가한다는 우리의 실험 결과는 위에서 제시한 메커니즘의 결정적 증거가 된다.

### 4. 결 론

고밀도 플라즈마 source인 helical resonator의 특성을 알기 위해 Langmuir probe를 사용하여 특성 변수들 -플라즈마 밀도, 전자 온도, 이온 전류 밀도- 의 값을 측정하였다. 또한 Cl<sub>2</sub>/poly-Si 시스템에서의 식각반응 메커니즘을 규명하기 위해 Si와 SiCl의 에미션 시그널을 분석하였다. Cl<sub>2</sub>/poly-Si 식각 시스템에서는 화학식각에 의한 반응이 물리식각에 의한 반응보다 주됨을 알 수 있다. 또한 폴리 실리콘 내의 불순물 P 농도가 증가함에 따라 식각의 화학반응 산출물인 SiCl의 양이 물리식각 산출물인 Si의 양보다 급격히 증가하는 양상을 보였다. 이는 표면 반응중 형성된 Si-Cl 결합을 통해 실리콘 내부의 전자들이 Cl 쪽으로 이동함으로써 Si-Cl은 더욱 유동적이며 이온화된 특성을 갖게 되고, 따라서 Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>와 같은 에천트들이 표면에 흡착될 확률이 커져 SiCl<sub>x</sub>의 형성을 용이하게 하기 때문으로 생각된다. 즉 불순물 P 농도가 증가함에 따라 표면의 Si를 제거하는데는 물리식각

보다 화학식각이 더욱 큰 역할을 하는 것으로 밝혀졌다.

### 참고문헌

1. Y.H. Lee, M.M. Chen and A.A. Bright, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 260 (1985).
2. Y.H. Lee and M.M. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.* **B4**, 468 (1986).
3. T. Makino, H. Nakamura and M. Asano, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 103 (1981).
4. L. Baldi and D. Beardo, *J. Appl. Phys.* **57**, 2221 (1985).
5. G.C. Schwartz and P.M. Schaible, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 410 (1979).
6. G.C. Schwartz and P.M. Schaible, *Solid State Technol.* **23**, 85 (1980).
7. G.C. Schwartz and P.M. Schaible, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 1898 (1980).
8. C.J. Mogab and H.J. Levenstein, *J. Vac. Sci. Technol.* **17**, 1721 (1980).
9. S. Berg, C. Nender, R. Buchta and H. Nostrom, *J. Vac. Sci. Technol.* **A5**, 1600 (1987).
10. M. Sekine, H. Okano and Y. Horiike, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 68 (1985).
11. J.M. Cook, D.E. Ibbotson and D.L. Flamm, *J. Vac. Sci. Technol.* **B8**, 1 (1990).
12. J.M. Cook, D.E. Ibbotson, P.D. Foo and D.L. Flamm, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 1820 (1990).
13. J.B. Jeffries, *J. Chem. Phys.* **95**, 1628 (1991).
14. Spectroscopic Data Vol. 1, *Heteronuclear Diatomic Molecules*, edited by S.N. Suchard (IFI Plenum, New York, 1975), pt. B, p. 992.
15. D.T. Oostra, R.P. van Ingen, A. Haring and A.E. de Vries, *Appl. Phys. Lett.* **50**(21), 25 May (1987).
16. C.C. Cheng, K.V. Guinn, V.M. Donnelly and I.P. Herman, *J. Vac. Sci. Technol.* **A12**(5), 2630 (1994).
17. G.C. Schwartz and P.M. Schaible, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**(2), 410 (1979).
18. D.E. Ibbotson, D.C. Flamm, J.A. Muchta and V.M. Donnelly, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 1129 (1984).
19. C.C. Cheng, Q. Gao, W.J. Choyke and J.T. Yates, jr., *Phys. Rev.* **B46**, 12810 (1992).
20. Q. Gao, C.C. Cheng, P.J. Chen, W.J. Choyke and J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **98**, 8308 (1993).
21. T.D. Durbin, W.C. Simpson, V. Chakarian, D.K. Shuh, P.R. Varekamp, C.W. Lo and J. Yarnoff, *Surf. Sci.* (in press).
22. A. Aliouchouche, J. Boulmer, B. Bourguignon, J.-P. Budin, D. Debarre, and A. Desmur, *Appl. Surf. Sci.* **69**, 52 (1993).
23. J. Baulmer, B. Bourguignon, J.-P. Budin, and D. Debarre, *Appl. Surf. Sci.* **43**, 424 (1989).
24. J. Baulmer, B. Bourguignon, J.-P. Budin, and D. Debarre, *Chemitronics* **4**, 165 (1989).
25. J. Baulmer, B. Bourguignon, J.-P. Budin, D. Debarre and A. Desmur, *J. Vac. Sci. Technol.* **A9**, 2923 (1991).
26. D.L. Flamm, P.L. Cowan, J.A. Golovchenko, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 1341 (1980).
27. D.L. Flamm, C.J. Mogab, "Reaction of Surfaces Exposed to Some Halogen Containing Plasmas" presented at the 4th IUPAC Symposium on Plasma Chemistry, Zurich Switzerland (Aug., 1979).
28. Robert J. Hoekstra and Mark J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, **79**, 2275 (1996).
29. C.C. Cheng, K.V. Guinn, V.M. Donnelly and I.P. Herman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A12**, 2630 (1994).
30. H.S. Kim, Y.J. Lee and G.Y. Yeom, *The J. Korean Vac. Sci. Technol.* **2**(2), 122 (1998).