

다결정 실리콘 식각 후처리에 대한 세정 효과 해석

이창원 · 이종대^{*,†} · 최상준 · 김재정^{**}

LG 반도체(주) 개발본부 Project Group 2

*충북대학교 화학공학과

**서울대학교 화학공학과

(1999년 5월 17일 접수, 1999년 11월 24일 채택)

The Cleaning Effect Analysis on Post Treatment of Polysilicon Etching

Chang Weon Lee, Jong Dae Lee^{*,†}, Sang Jun Choi and Jae Jeong Kim^{**}

Project Group 2, Development HQ, LG Semicon. Co., Ltd.

*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University

**Department of Chemical Engineering, Seoul National University

(Received 17 May 1999; accepted 24 November 1999)

요 약

본 논문에서는 다결정 실리콘을 $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{He}-\text{O}_2$ 혼합기체로 식각할 때 발생하는 잔류물에 대한 분석과 이를 제거하기 위한 세정 방법에 대한 효과에 대하여 연구하였다. 본 연구에서는 p-type 실리콘 기판/열산화막 1,000 Å/다결정실리콘 5,500 Å 구조를 갖는 시료를 포토레지스트로 패턴을 형성하였으며, 시료는 MERIE 플라즈마 식각장치를 이용하여 식각되었다. 이 때 발생된 잔류물의 관찰 및 성분분석을 위하여 SEM과 ESCA를 이용하였다. 잔류물을 제거하기 위하여 습식세정(SC1+SC2, BOE)과 건식세정(CHF₃/O₂, CF₄/O₂)의 방법을 적용하였으며, 그 효과에 대한 분석도 또한 SEM과 ESCA를 이용하였다. 이 연구에서 잔류물은 SiO_x의 결합을 갖는 것으로 나타났다. 적용된 습식세정과 건식세정 방법은 식각 잔류물을 제거하는데 효과적인 것으로 나타났으나, 건식세정방법은 또 다른 (CF)_x 계열의 잔류물을 표면에 남기는 것으로 나타났다.

Abstract – This paper studied the analysis of etch residue and the effects of cleaning method to remove it when polysilicon was etched by $\text{Cl}_2/\text{HBr}/\text{He}-\text{O}_2$ mixture. Samples were prepared by forming photoresist pattern in wafer with p-type Si-substrate/thermal oxide 1,000 Å/polysilicon 5,500 Å structure and etched by MERIE plasma etcher. The observation and composition analysis of etch residue is characterized by SEM and ESCA. Wet(SC1+SC2, BOE) and dry cleaning(CHF₃/O₂, CF₄/O₂) was used to remove etch residue and then the effects were analyzed by SEM and ESCA. Etch residue was considered in having SiO_x bond. The used wet and dry cleanings had an effect on removing the etch residue but, dry cleaning left a new residue such as (CF)_x on etched surface.

Key words: Polysilicon, Wet and Dry Cleaning, MERIE Plasma Etcher

1. 서 론

반도체의 제조 공정에서 식각 공정은 소자가 고집적화 되어감에 따라 습식각 방식에서 플라즈마를 이용하는 건식각 방식으로 바뀌어 왔다. 플라즈마를 이용한 건식각 방식은 플라즈마 내에서 일어나는 일련의 물리적 및 화학적인 현상에 대해 아직까지 완벽한 해석을 하지 못하지만 고집적 소자의 식각 공정에서 요구하는 이방성 및 선택비의 해결 방법으로 각광을 받고 있다. 플라즈마 건식각 장치는 반도체 소자 제조에서 요구하는 조건을 만족시키기 위하여 지속적으로 발전 돼 왔다. 식각에 참여하는 활성종들은 저압에서 용기내로 유입된 비 반응성 기체로부터 발생하며 식각될 기판물질과 반응하여 휘발성 물

질을 만들고 배기된다. 식각된 물질의 표면 분석은 기술적 과학적인 흥미를 이끌며 식각에서 발생된 잔류물 제거를 위한 가장 적합한 건식각 후세정 처리 방식과 같은 공정 기술 개발의 기술적으로 중요한 데이터를 제공할 수 있다[1]. 많은 식각 반응들은 시료 표면에서 발생하는 과정에 제한되며 때문에 특별한 공정 플라즈마에 노출된 물질의 표면에서 형성된 반응층의 특성은 플라즈마내에서 발생하는 과정의 이해를 위하여 필수적이다[2]. 식각 잔류물은 실리콘, 실리콘 산화막, GaAs 등과 같은 다양한 물질에 대해 많은 연구자들에 의하여 연구되어졌다. 많은 연구자들은 식각 표면에서의 성분과 화학 결합을 결정하기 위하여 ESCA(Electron Spectroscopy of Chemical Analysis)를 사용하였다[3-7]. 그들은 불화탄소를 포함하는 플라즈마에 의해 실리콘과 실리콘 산화막이 식각될 때 C, F 막은 C-C, C-H, C-CF, CF, CF₂와 CF₃ 결합 형태를 갖는 것으로 설명될 수 있다고 보고하였다. 실리

[†]E-mail: jdlee@cbucc.chungbuk.ac.kr

콘, III-V, 알루미늄 합금, 질화막과 다결정실리콘의 플라즈마 식각을 위해 실리콘과 실리콘 산화막 사이의 높은 선택비 및 낮은 패턴 의존성에 의하여 HBr 기체에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다[8-14]. Tsou는 HCl 플라즈마는 HBr 플라즈마에 비해 강한 패턴 의존성을 보였으며 HBr 플라즈마는 Cl원자에 비해 Br원자와 Si의 낮은 자발적인 반응 때문에 매우 낮은 측벽 식각 속도를 갖는다고 보고하였다[13].

웨이퍼 세정 공정은 1950년대부터 지금까지 발전되어 왔고 반도체가 고집적화 되어감에 따라 수율의 향상을 위하여 이들의 제어를 위해 점점 그 중요성이 커지고 있다. 습식 세정의 가장 대표적인 방식은 1965년 미국 RCA사에 의해 개발된 SC1(Standard Cleaning 1: HCl/H₂O₂/H₂O 혼합물)과 SC2(Standard Cleaning 2: NH₄OH/H₂O₂/H₂O) 세정 방법으로 현재까지 많이 사용되고 있으며 희석 HF 용액, BOE(Buffered Oxide Etchant: HF/NH₄F)용액 그리고 H₂SO₄ 등도 사용되고 있다. 습식 세정 방법은 많은 연구자들에 의하여 세정에 사용된 chemical들의 효과에 대해 지속적으로 연구되어 온[15-18] 반면, 건식 세정 공정은 RCA 세정을 산업적으로 대체할 만큼의 발전을 이루지 못하고 있다. 건식 세정 방법은 HF 증기를 이용하여 산화막, 질화막 및 플라즈마 식각 잔유물의 제거에 효과적으로 제거할 수 있다는 연구가 보고되었고[19] 많은 연구자들에 의하여 다양한 건식세정 기술이 개발되고 있다.

본 논문에서는 폴리실리콘이 HBr/Cl₂/He-O₂ 혼합 기체에 의하여 MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching) 형태의 플라즈마 식각 장치에 의하여 식각되어졌다. 표면 식각 잔류물 층은 ESCA와 SEM을 이용하여 잔류 형태 및 성분, 결합 형태를 분석하였으며, 습식 세정과 건식 세정은 식각 잔류물의 제거를 위하여 사용되어졌고, 그 표면에 대하여 ESCA와 SEM을 이용하여 세정 효과에 대하여 분석을 하였다.

2. 실험

실험을 위한 시료는 p-type[100]의 6인치 웨이퍼에 1,000 Å의 열산화막이 O₂ 분위기의 노(爐)에서 성장되었다. 또한, 연속적으로 LPCVD 방식으로 POCl₃가 도핑된 폴리실리콘 5,500 Å을 증착하였고 그 위에 포토레지스트를 이용하여 패턴을 형성하였다. 시료의 제작과정은 Fig. 1에 나타내었다. 이와 같이 준비된 시료는 Applied Material Inc.에 의하여 제작된 MERIE 형태의 플라즈마 식각 장치(모델: Precision 5000)에서 HBr/Cl₂/He-O₂ 혼합 기체를 사용하여 식각되었다. 본 실험에 사용된 장치의 개요도를 Fig. 2에 간단하게 나타내었다. 시료는 150 W RF Power, 100 mTorr, 75 Gauss, 30 sccm HBr, 30 sccm Cl₂, 9 sccm He-O₂, 25 °C의 전극온도 조건에서 식각되었다. 위의 조건에서 폴리실리콘을 식각하기 전 폴리실리콘의 식각을 방해하는 표면에 형성된 자연산화막을 제거하기 위하여 식각전 CF₄/O₂기체를 사용하여 15초간 식각되었다. 시료는 EPD(End Point Detection) 프로그램을 사용하여 식각 종말점을 결정한 후, 동일한 조건하에서 50% 정도 과다 식각되었다. 식각된 시료는 O₂ 플라즈마와 O₃/H₂SO₄를 연속적으로 사용하여 패턴 형성을 위하여 사용된 포토레지스트를 제거하였다. 이후, 시료 표면에 남아 있는 잔류물을 SEM(Hitachi S5000)을 사용하여 관찰하였고, 잔류물의 성분 및 결합은 ESCA(PERKIN-ELMER PHI5400)를 사용하여 연구하였다.

폴리실리콘을 식각할 때, 식각 표면에 남는 잔류물의 제거를 위하여 반도체 공정에 많이 적용되고 있는 습식 세정을 적용하였다. 또한, 본 실험에서는 건식 세정 방식을 적용하여 그 효과를 연구하였다. 습식 세정에는 SC1+SC2와 BOE의 케미칼을, 건식 세정에는 CHF₃/O₂, CF₄/O₂ 기체 혼합물을 사용하였다. 세정 방식에 따라 폴리실리콘 표면의 식각 잔류물에 대한 제거 효과와 특성을 조사하기 위하여 SEM과 ESCA를 사용하였다.

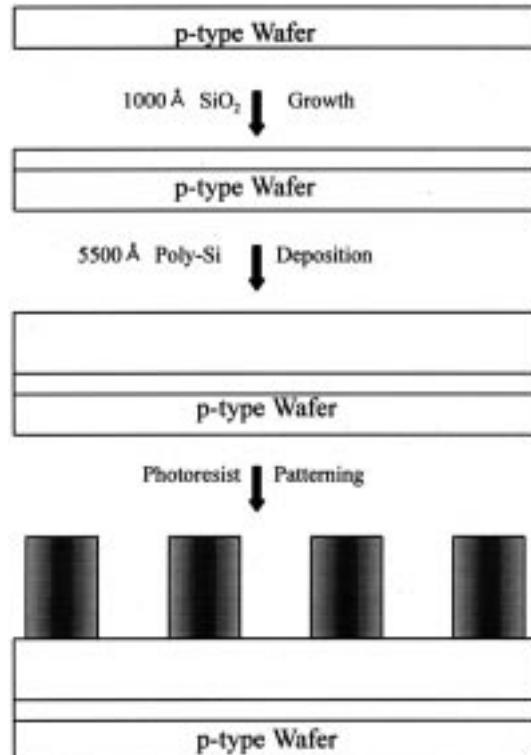


Fig. 1. Diagram of sample preparation.

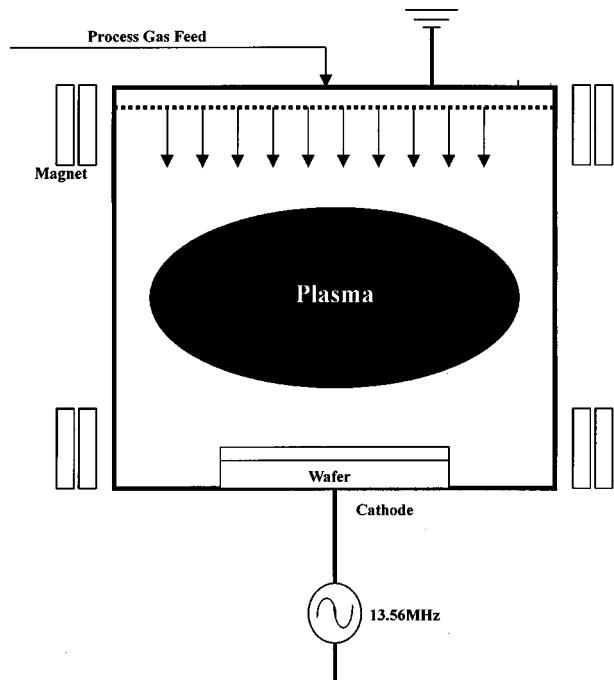


Fig. 2. A schematic diagram of MERIE plasma etcher used this experiment.

3. 결과

3-1. 폴리실리콘 식각 잔류물

폴리실리콘은 반도체에서 게이트, 캐페시터 등을 형성하는데 사용되는 대표적인 물질로서 실리콘 산화막과 같은 물질에 대한 식각 공정 특성 및 식각 잔류물에 대한 연구가 활발하게 이루어지지 않고 있

다. 본 실험에서는 폴리실리콘을 HBr/Cl₂/He-O₂ 혼합기체를 이용하여 식각하였으며 공정 조건은 150 W RF Power, 100 mTorr, 75 Gauss, 30 sccm HBr, 30 sccm Cl₂, 9 sccm He-O₂이었다. 식각공정에서 식각후 식각 표면에 남는 잔류물은 식각물질, 사용된 혼합기체, 온도, 마스크 물질(특히, 포토레지스트)에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Fig. 3은 위의 공정 조건에서 식각후 O₂ 플라즈마와 O₃/H₂SO₄를 사용하여 마스크로 사용된 포토레지스트를 제거한 상태를 보여주는 단면 SEM사진이다. 그림에서 보여지는 것처럼, 형성된 패턴의 상부에 다량의 식각 잔류물이 잔존하는 것을 보여주고 있다. ESCA를 이용한 wide scan 데이터에서 식각 표면으로부터 검출된 주성분은 Si, O 이었다. Fig. 4(a)와 (b)는 시료로부터 ESCA 장치를 통해 얻어진 Si_{2p}, O_{1s} peak의 Narrow scan 데이터를 보여준다. Narrow scan 데이터는 시료를 검출기에 대하여 15°, 45°, 75°로 take-off angle을 변화시키면서 연속적으로 분석하였다. 시료는 분석 데이터가 받아지기 전 공기노출로

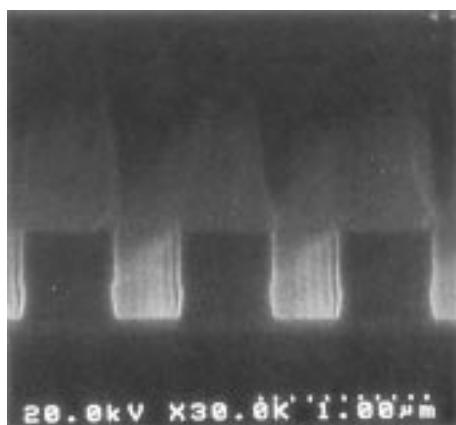


Fig. 3. SEM micrograph of sample etched by HBr/Cl₂/He-O₂ mixed gas and stripped by O₂ plasma and O₃/H₂SO₄ continuously.

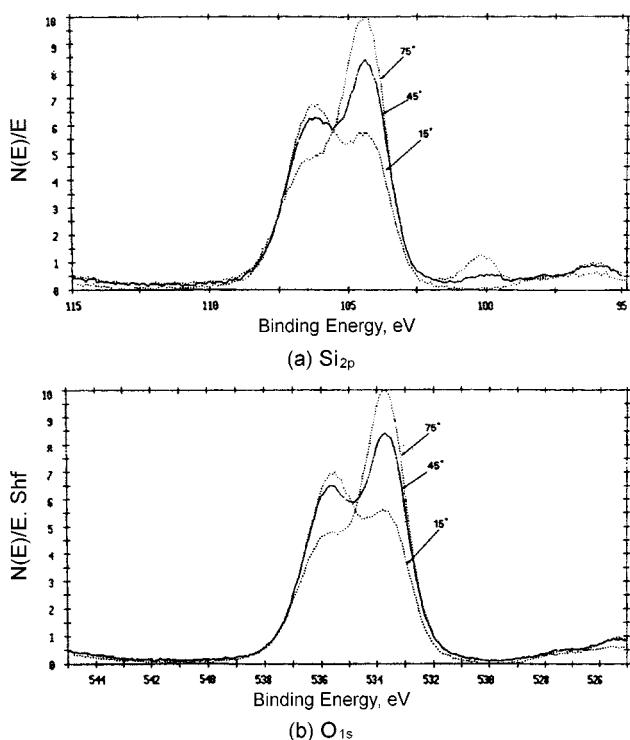


Fig. 4. Narrow scan spectrum of the sample etched by HBr/Cl₂/He-O₂ gas mixture.

인한 표면에 오염된 유기 탄소를 제거하기 위하여 Ar 원자를 사용하여 일정시간 동안 스퍼터링 식각되었다. Si_{2p} peak와 O_{1s}는 peak가 Si_{2p}의 106.2 eV, O_{1s}의 535.6 eV 결합에너지에서 나타났다. Take-off angle에 따른 peak의 변화는 Fig. 3에서 보는 것과 같이 식각 잔류물이 형성된 패턴의 상부에 대부분 존재하는 것과 일치하는 결과를 보였다. 위의 ESCA 데이터로부터 식각 잔류물은 자연산화막(SiO₂)보다 결합에너지가 높은 지역에서 주 peak를 보였다. 따라서, 폴리실리콘을 HBr/Cl₂/He-O₂ 혼합기체로 식각할 때, 형성되는 식각 잔류물은 SiO_x(x>2)의 결합 형태를 갖는 실리콘 산화막 계열의 물질로 판단된다.

3-2. 폴리실리콘 식각 잔류물의 세정 효과

3-2-1. 습식 세정 효과: SC1+SC2, BOE

식각된 폴리실리콘 시료의 표면은 ESCA 분석으로부터 식각 잔류물의 구성 성분과, 결합형태가 실리콘 산화막의 결합 형태를 갖는 것으로 확인되었다. 폴리실리콘 식각 잔류물을 제거하기 위하여 다양한 습식 세정 방법을 적용하였다. 본 연구에서는 HBr/Cl₂/He-O₂ 혼합 기체에 의하여 식각된 시료는 O₂ 플라즈마와 O₃/H₂SO₄에 의하여 포토레지스트를 제거한 후 습식 세정 방법이 사용되었다. 습식 세정을 위하여 SC1+SC2와 BOE 케미칼이 사용되었으며, 습식 세정 후 세정 효과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 것처럼, 폴리실리콘 식각 잔류물은 적용된 습식 세정 방식에 의해서 완전하게 제거된 것을 볼 수 있다. 습식 세정 처리된 시료는 ESCA를 사용하여 시료 표면에 대하여 분석하였고 SC1+SC2 세정과 BOE 세정 처리후 시료로부터 검출된 Narrow scan spectrum 데이터를 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. 습식 세정 처리 후의 시료 표면으로부터 얻어진 Si_{2p}, O_{1s} peak의 데이터는 식각 후 시

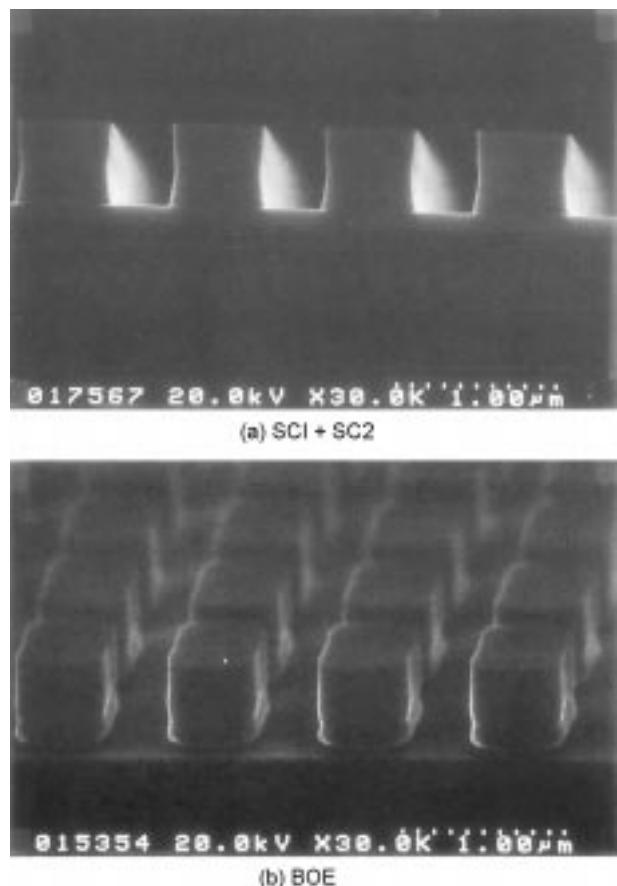


Fig. 5. SEM micrograph after (a) SC1+SC2 and (b) BOE wet cleaning of polysilicon sample etched by HBr/Cl₂/He-O₂ gas mixture.

료의 표면으로부터 얻어진 데이터와 큰 차이를 보이는 것을 Fig. 6과 7로부터 알 수 있다. SC1+SC2와 BOE 세정 처리된 시료의 ESCA 데이터는 폴리실리콘에 의한 Si-Si 결합과, 폴리실리콘 하층 물질인 실리콘 산화막에 의한 Si-O 결합만이 시료 표면에서 검출된 것을 보

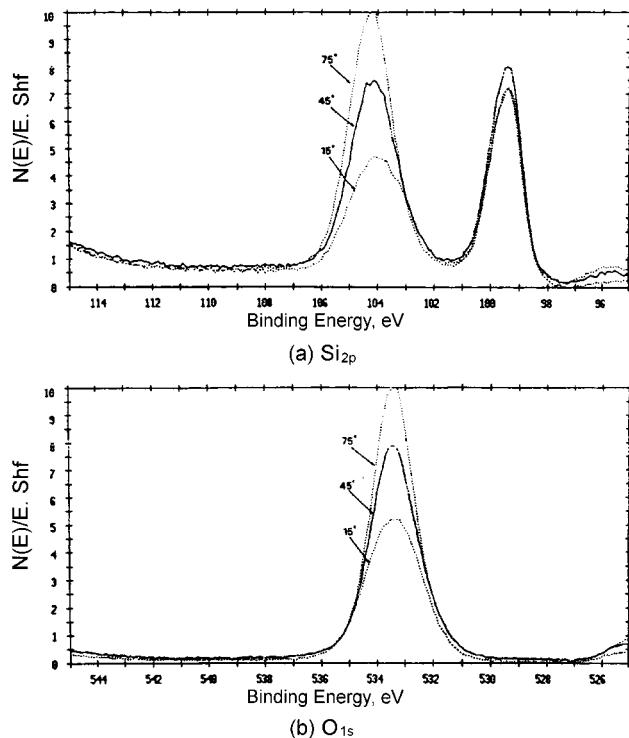


Fig. 6. Narrow scan spectrum obtained from etched sample after SC1 + SC2 wet cleaning.

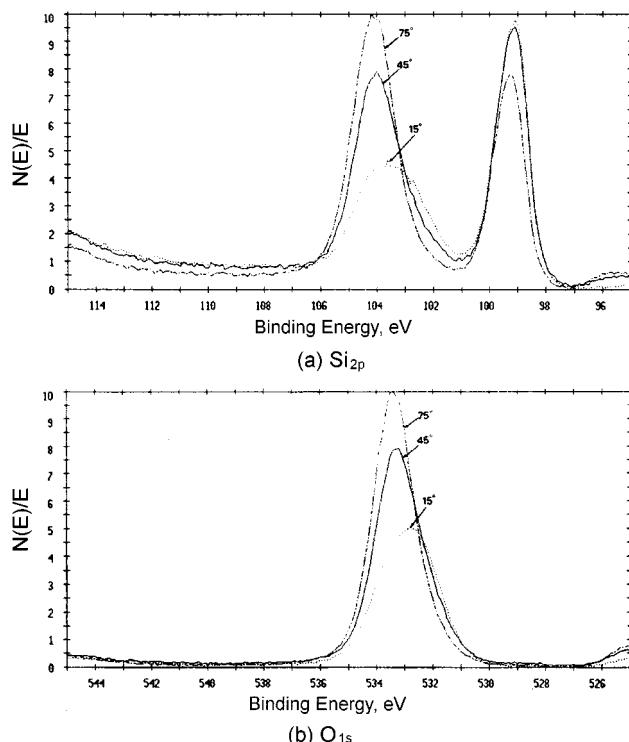


Fig. 7. Narrow scan spectrum obtained from etched sample after BOE wet cleaning.

여 주고 있다. 이것은 습식 세정 처리후 식각 표면에 있던 잔류물이 습식 세정에 사용된 케미칼과 화학 반응에 의하여 완벽하게 제거될 수 있음을 보여준다. 이것으로부터 폴리실리콘을 HBr/Cl₂/He-O₂ 기체 혼합물에 의하여 식각 표면에 남는 식각 잔류물을 적용된 습식 세정 방법이 효과적인 것임을 보여주고 있다.

3-2-2. 건식 세정 효과: CHF₃/O₂, CF₄/O₂

습식 세정 방법 외에 이 실험에서는 폴리실리콘 식각에 의하여 형성된 식각 잔류물을 제거하기 위하여 건식 세정 방법을 적용하였다. CHF₃, CF₄, C₂F₆와 같은 불화탄소 계열의 기체는 일반적으로 반도체 공정 중에서 실리콘 산화막과 같은 산화막을 식각하는데 자주 사용된다. CHF₃/O₂와 CF₄/O₂ 기체 혼합물은 폴리실리콘 식각 잔류물을 제거하기 위하여 이 실험에서 사용되었다. 특히, 건식 세정에 의한 폴리실리콘 식각 잔류물을 제거할 때, 하지층의 식각으로 인한 결함을 줄이기 위하여 CHF₃, CF₄ 기체에 O₂ 기체가 첨가되었다. 건식 세정 방식에 사용된 공정 조건은 Table 1에 나타내었다. Table 1의 공정 조건 처리 시간은 두 기체 혼합물에 대하여 90초 동안 처리되었다.

Table 1. Process condition of dry cleaning

	CHF ₃ /O ₂	CF ₄ /O ₂
Pressure(mT)	1200	1000
RF power(W)	200	200
CHF ₃ (sccm)	30	-
CF ₄ (sccm)	-	50
O ₂	470	150

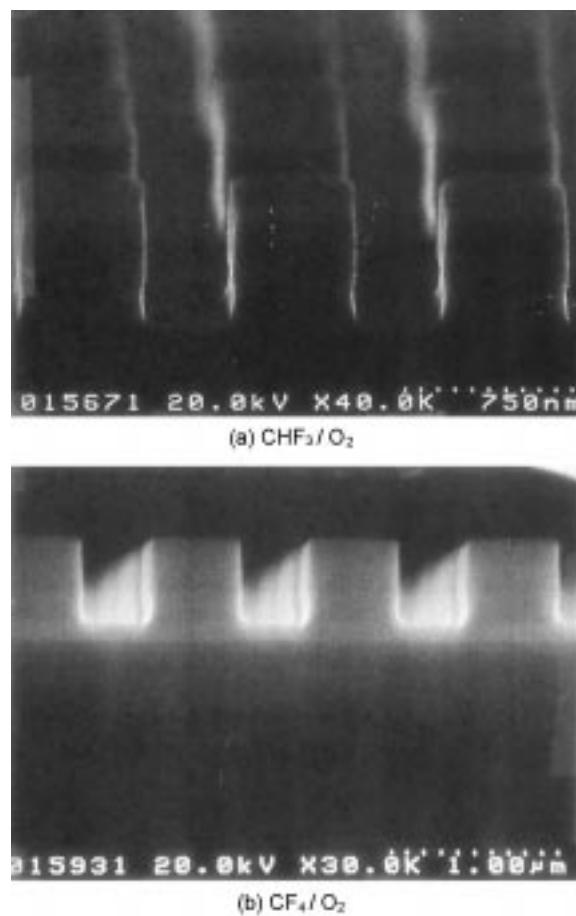


Fig. 8. SEM micrograph after (a) CHF₃/O₂ and (b) CF₄/O₂ dry cleaning of polysilicon sample etched by HBr/Cl₂/He-O₂ gas mixture.

Fig. 8은 폴리실리콘 식각후 식각 잔류물을 제거하기 위하여 CHF_3/O_2 와 CF_4/O_2 기체 혼합물에 의하여 90초 동안의 처리후 시료의 단면을 보여준다. 그림에서 보여진 것처럼, 폴리실리콘 식각 잔류물을 완벽하게 제거된 것을 볼 수 있다. CHF_3/O_2 와 CF_4/O_2 기체 혼합물에 의하여 폴리실리콘 식각 잔류물을 제거하기 위하여 처리된 시료들에 대하여 처리 표면의 특성을 확인하기 위하여 ESCA로 분석하였으며, 분석 결과를 Fig. 9와 10에 각각 나타내었다. ESCA 분석 결과는 습식 세정후 시료로부터 얻어진 데이터와 유사한 결과를 보여 주고 있다. Fig. 9와 10으로부터 폴리실리콘 식각 잔류물은 전식 세정에 의하여 완벽하게 제거된 것을 볼 수 있으며, 이것은 식각 잔류물 $\text{SiO}_x(x>2)$ 에 기인한 peak가 식각후 Si_{2p} 의 106.2 eV와 O_{1s} 의 535.6 eV 결합에너지에서 나타났으나 CHF_3/O_2 와 CF_4/O_2 를 이용한 건식 세정후 얻어진 데이터에서 식각 잔류물에 기인한 peak가 사라진 것을 통하여 알 수 있었다. 이는 Fig. 8에서 보여준 결과와 일치하는 결과를 보여주었다. 그러나, 불화탄소를 사용함으로써 건식 세정후 시료의 표면으로부터 새로운 결합 성분을 갖는 잔류물이 존재하는 결과가 얻어졌다. 건식 세정후 새로이 표면에 나타난 잔류물은 Fig. 9와 10의 C_{1s} peak로부터 CF_x 의 결합을 갖는 것을 알 수 있다. 이 결과는 Oehrlein 등에 의하여

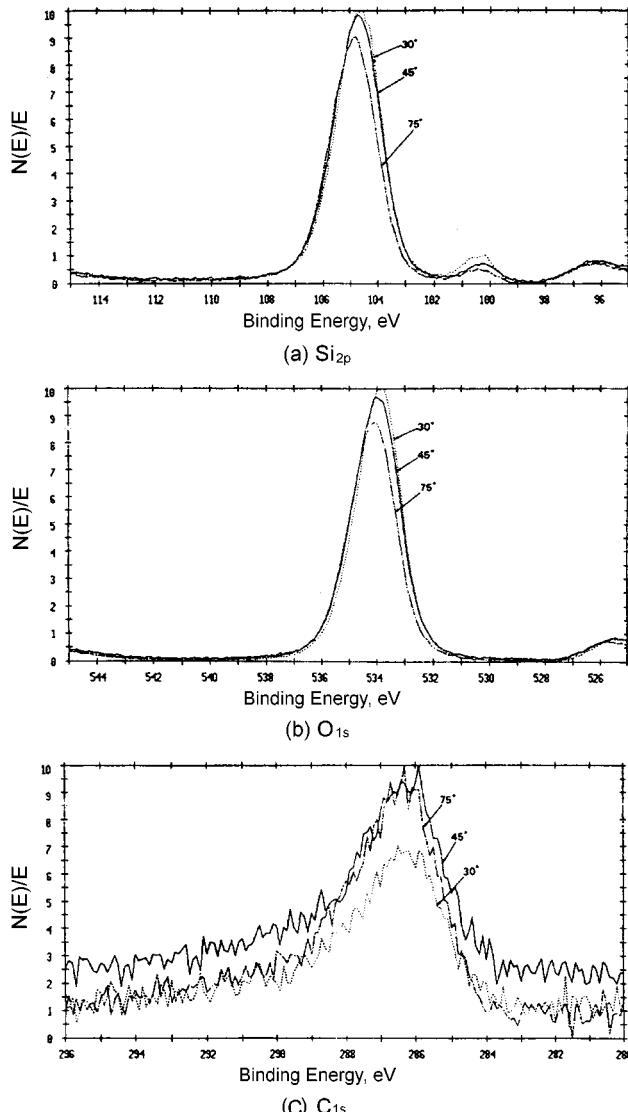


Fig. 9. Narrow scan spectrum obtained from etched sample after CHF_3/O_2 dry cleaning.

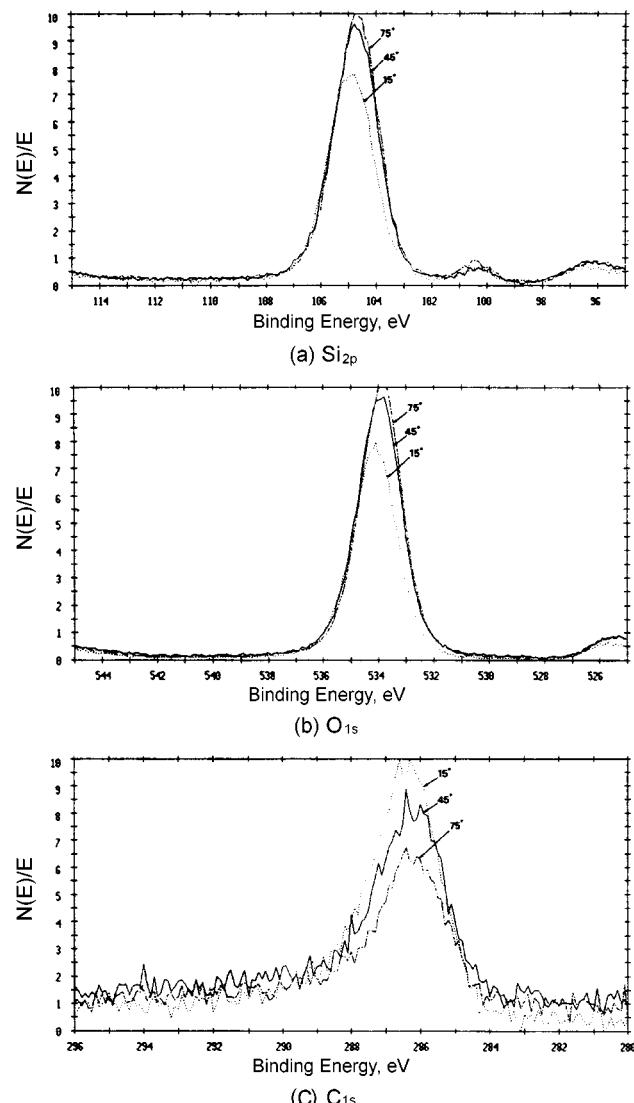


Fig. 10. Narrow scan spectrum obtained from etched sample after CF_4/O_2 dry cleaning.

연구된 결과와 일치하는 결과를 보여준다[20]. 또한, CF_x 잔류물은 CHF_3/O_2 를 사용한 건식 세정이 표면에 CF_4/O_2 를 사용한 건식 세정보다 표면에 다양한 결합과 두께를 갖는 CF_x 의 잔류물을 남기는 것을 알 수 있다.

실험결과, 건식 세정에 의한 폴리실리콘 식각 잔류물의 제거는 CF_x 의 결합을 갖는 새로운 잔류물을 표면에 남기는 문제로 인하여 추가적인 제거 방법을 필요로 하는 것으로 나타났다. 따라서, 폴리실리콘 식각 잔류물을 제거하기 위하여 CHF_3/O_2 와 CF_4/O_2 를 사용하는 건식 세정 방법은 비효과적인 것으로 나타났다.

4. 결 론

폴리실리콘을 $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{He}-\text{O}_2$ 기체 혼합물에 의해 식각될 때 형성되는 식각 잔류물은 $\text{SiO}_x(x>2)$ 의 결합을 갖는 실리콘 산화물인 것으로 나타났다. 식각후 형성된 폴리실리콘 식각 잔류물을 제거하기 위하여 SC1+SC2와 BOE의 습식 세정, CHF_3/O_2 와 CF_4/O_2 의 건식 세정이 사용되었다. 폴리실리콘 식각 잔류물은 습식 세정과 건식 세정에 의하여 완벽하게 제거되었으나, 건식 세정은 CF_x 의 결합을 갖는

새로운 잔류물을 표면에 남기는 것으로 인해 추가적인 세정이 필요 한 것으로 나타났다.

참고문헌

- Anderson, H. M., Merson, J. A. and Light, R.W.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **PS-14**(2), 156(1986).
- Oehrlein, G. S., Robey, S. W., Lindstrom, J. L., Chan, K. K., Jaso, M. A. and Scilla, G. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **136**(7), 2050(1989).
- Coburn, J. W. and Eric Kay: *Solid State Technology*, 117(1979).
- Yih, P. H. and Steckl, A. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**(6), 1813(1993).
- Simko, J. P. and Oehrlein, G. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **138**(9), 2748 (1991).
- Oehrlein, G. S., Tromp, R. M., Tsang, J. C., Lee, Y. H. and Petrillo, E. J.: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(6), 1441(1985).
- Coyle, Jr. G. J. and Oehrlein, G. S.: *Appl. Phys. Lett.*, **47**(6), 604 (1985).
- Yeom, G. Y., Ono, Y. and Yamaguchi, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(2), 575(1992).
- Ma, D. X., Lin, T. A. and Chen, C. H.: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(4), 1217(1992).
- Pearton, S. J., Chakrabarti, U. K., Lone, E., Perley, A. P., Abernathy, C. R., Hobson, W. S. and Jones, K. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(3), 856(1992).
- Fujino, K. and Oku, T.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(9), 2585(1992).
- Sparks, D. R.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(6), 1736(1992).
- Tsou, L. Y.: *J. Electrochem. Soc.*, **139**(10), 3003(1992).
- Nakamura, M., Iizuka, K. and Yano, H.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(10), 2142(1989).
- Kern, W.: Proceedings of the Symposium on Contamination Control and Defect Reduction in Semiconductor Manufacturing I, **92-21**, 3(1992).
- Grunder, M., Hahn, P. O., Lampert, I., Schnegg, A. and Jacob, H.: Proceedings of the Symposium on Contamination Control and Defect Reduction in Semiconductor Manufacturing I, **92-21**, 215(1992).
- Burggraaf, P.: *Semiconductor International*, 86(1994).
- Kimura, K., Ogata, Y., Tanaka, F., Imaoka, T., Takano, J., Isagawa, T., Kezuka, T., Kogure, M., Futatsuki, T. and Ohmi, T.: Proceedings of the Symposium on Contamination Control and Defect Reduction in Semiconductor Manufacturing I, **92-21**, 43(1992).
- Bowling, R. A., O'Brien, S. C., Loewenstein, L. M., Bonnetta, M. H. and Bohannon, B. K.: *Solid State Technology*, 61(1994).
- Oehrlein, G. S. and Williams, H. L.: *J. Appl. Phys.*, **62**(2), 662(1987).