

실리콘 산화막의 플라즈마 식각에 대한 표면반응 모델링

임 연 호

전북대학교 화학공학부, 나노소재공정연구센터
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
(2006년 9월 5일 접수, 2006년 9월 26일 채택)

Surface Reaction Modeling for Plasma Etching of SiO₂ Thin Film

YeonHo Im

Nanomaterials Research Center and School of Chemical Engineering and Technology,
Chonbuk National University, 664-14, 1-ga, Duckjin-dong, Duckjin-gu, Chonju 561-756, Korea
(Received 5 September 2006, accepted 26 September 2006)

요 약

본 연구에서는 FC(fluorocarbon) 플라즈마 반응기에서 입사하는 이온에너지에 따른 고분자 증착, 식각과 증착의 경쟁반응 및 물리적 스퍼터링 등의 여러 표면 현상들을 모델링하였다. SiO₂ 식각에 대한 표면반응은 식각반응 영역을 잘 혼합된 CSTR(continuous stirred tank reactor) 가정을 도입하여 이온 도움에 의한 식각으로 모사되었다. 정상상태 고분자층을 통한 식각과 증착의 경쟁반응의 모델링은 이온 도움에 의한 고분자 생성 및 분해 메커니즘을 제안하여 수행하였다. 이러한 메커니즘은 최근 발표된 실험 및 분자동력학적 전산모사 결과에 기초하였으며, 모델 계수들은 범실험 결과 및 플라즈마 실험결과들을 이용하여 구하였다. 최종 개발된 모델의 결과들은 타당성을 검증하기 위해 문헌에 보고된 실험결과들과 비교하였다.

Abstract – A realistic surface model is presented for prediction of various surface phenomena such as polymer deposition, suppression and sputtering as a function of incidence ion energy in high density fluorocarbon plasmas. This model followed ion enhanced etching model using the “well-mixed” or continuous stirred tank reactor (CSTR) assumption to the surface reaction zone. In this work, we suggested ion enhanced polymer formation and decomposition mechanisms that can capture SiO₂ etching through a steady-state polymer film on SiO₂ under the suppression regime. These mechanisms were derived based on experimental data and molecular dynamic simulation results from literatures. The model coefficients are obtained from fits to available beam and plasma experimental data. In order to show validity of our model, we compared the model results to high density fluorocarbon plasma etching data.

Key words: SiO₂, Etching, Surface Reaction, High Density Plasma, Modeling

1. 서 론

최근 반도체 산업은 더 높은 성능의 회로 제작을 통해 초고집적화를 추구하고 있다. 이를 위해서 회로 설계의 최소 선폭과 소자 크기는 지속적으로 감소하고 있으며, 금속층 혹은 소자층간 배선 기술들의 중요성은 크게 부각되고 있다[1]. 이러한 배선 기술들은 플라즈마 공정을 이용한 유전층의 식각공정에 의존하고 있으나 플라즈마 공정의 복잡성으로 인하여 체계적이고 과학적인 접근보다는 주로 경험적인 방법에 의해 공정이 개발되고 있다. 실제 반도체 공정은 최소 선폭의 감소에 따른 높은 단차비(aspect ratio)의 비등방성 식각, 높은 식각속도 및 고 선택성 등이 요구된다. 이러한 식각 특성을 달성하기 위해서 반도체 산업은 기존 공정의 최적화와 더불어

어 차세대 플라즈마 장비 및 식각기체에 대한 개발을 활발히 진행하고 있다[2-3].

플라즈마 반응기에서 식각표면반응은 반응성 중성종들과 표면에 수직으로 입사하는 이온들의 에너지에 의해 결정된다. 특히 실리콘 산화막의 식각공정은 높은 단차비에서 비등방성 식각에 용이한 FC(fluorocarbon) 계열의 기체를 사용하고 있으며, 발생된 고분자층은 측벽(sidewall)을 보호하는 역할을 한다[2]. 아울러, 고밀도 플라즈마는 FC 고분자층의 형성에 유리하여 차세대 반도체 산업을 위해 주목받고 있으나, 그동안의 많은 연구에도 불구하고 반응기 내에서 발생하는 기상반응 및 표면반응의 복잡성으로 인하여 실제 공정을 예측하기 위한 과학적 접근이 어려운 실정이다[2-3].

그동안 보고된 플라즈마 식각에 대한 연구들은 플라즈마 식각실험, 중성과 이온종 빔(beam) 실험과 분자동력학적 전산모사 등의 다양한 접근을 통하여 발표되었다[2-10]. 특히, 실리콘 산화막의 식각

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yeonhoim@chonbuk.ac.kr

표면반응 모델링 연구들은 플라즈마 기상반응에서 발생하는 중성종들과 이온종들의 각각에 대한 빔 실험 결과에 기초하여 보고되고 있다[6-9, 11]. 이러한 모델들은 식각반응을 Langmuir 흡착등온식에 기초한 단분자층 표면반응으로 단순하게 가정하여 실제 공정의 해석을 위해 제한적으로 사용되고 있다[6-7, 9]. 최근 연구 결과들은 실리콘 산화막 표면에 FC로 이루어진 고분자층을 통한 정상상태 식각표면반응들을 제안하고 있다[2-3, 9]. 이러한 실험 결과들의 타당성을 입증하는 분자동력학적 전산모사 결과들이 발표되면서 복잡한 표면반응들이 분자 수준에서 해석되는 계기가 되고 있다[10]. Abraham-Schrauner는 실리콘 산화막의 식각모델링과 유사한 실리콘 식각반응에 대해서 이러한 문제점들을 극복하기 위해 Langmuir 흡착등온식이 적용되는 다분자층의 모델을 제안하였으나, 모델의 주요 인자인 증착 및 식각수율비를 실험 결과로부터 얻은 경험식을 사용하여 제한적인 범위내에서 타당성을 입증하였다[12]. 현재까지 보고된 연구결과들은 플라즈마 표면반응의 본질적인 복잡성으로 인해 반도체 산업현장에서 발생하는 비등방성 식각공정의 여러 현상들을 과학적으로 설명하기 어려운 실정이다.

본 연구에서는 지금까지 보고된 고밀도 플라즈마 실험 결과, 분자동력학적 전산모사 및 빔 실험 결과 등에 기초하여 실제 공정을 재해석하고 예측 가능한 표면반응 모델링을 수행하였다. 식각표면반응은 CSTR(continuous stirred tank reactor) 가정을 도입하여 FC 고분자층에서 발생하는 식각에 대한 메커니즘으로 모사되었다. 본 연구의 제안된 표면반응 모델은 CF_x , F과 이온플럭스의 변화에 따라 타당성을 검토하였으며, 최종적으로 이온에너지의 변화에 따른 식각수율에 관한 실험결과와 비교하였다.

2. 이론적 배경

최근 실리콘 산화막의 식각은 FC(fluorocarbon) 기체를 사용하며 높은 단차비의 비등방성 식각을 위해 고분자층 증착에 용이한 고밀도 플라즈마 반응기를 사용하고 있다. Fig. 1은 일반적인 고밀도 플라즈마 반응기를 나타내며 이온화(ionization), 여기(excitation) 및 해리(dissociation) 등의 기상반응을 통해서 다양한 반응종들과 이온들이 발생한다. 본 연구에서는 FC 플라즈마에서 대표적으로 발생하는 반응종들(CF_x , F)과 이온종들을 고려하였다. FC 플라즈마에서 발생하는 표면반응은 그동안 보고된 실험 결과들에 의하면 일반적으로 세 영역으로 분류할 수 있다[2, 3]. Fig. 2(a)는 기판에 입사하는 이

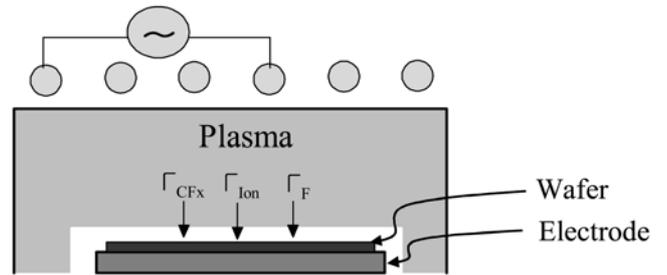


Fig. 1. Schematic of plasma-surface interactions in fluorocarbon plasma.

온에너지의 변화에 따른 증착과 식각수율의 변화를 나타내며, 그동안 보고된 연구결과들은 스퍼터링(sputtering) 영역에 대해서는 비교적 신뢰 할만하다. 그러나 증착(deposition)과 억제(suppression) 영역은 Fig. 2(b)와 같이 실리콘 산화막층 위의 FC계열의 고분자층에서 복잡한 표면반응에 의해 지배되며, 중요성으로 인해 이론적 연구가 시급한 실정이다. 특히, 억제 영역의 효과적인 모델링은 차세대 반도체 개발의 문제점으로 부각되고 있는 비등방성 식각동안 측면에서 발생하는 보잉(bowing) 현상의 합리적인 예측을 가능하게 할 것이다.

본 연구에서 억제 영역의 고분자층에서 반응종들의 농도는 CSTR 가정을 도입하여 부피평균으로 환산하여 고려하였다. 각각의 반응종들과 SiO_2 반응은 그동안 보고된 빔 실험에서 얻어진 이론적 접근방식을 사용하였다. 아울러, 최근에 발표되고 있는 분자동력학적 전산모사 결과들과 실험적인 결과들에 기초하여 억제 영역에서 SiO_2 의 플라즈마 반응종들과의 표면반응 외에 고분자층과 SiO_2 계면에서 이온 충격에 의해서 발생하는 반응경로를 제안하였다. 본 연구에서 제안한 반응경로의 반응속도식에 필요한 계수들은 보고된 플라즈마 실험 결과로부터 구하였다.

2-1. SiO_2 식각표면반응

2-1-1. 반응종들의 흡착

식각표면반응에서 반응종들의 화학흡착은 Fig. 2와 같이 플라즈마와 직접적으로 접촉하고 있는 고분자층에서 발생하며 일부는 확산하여 실리콘 산화막에서 직접적으로 발생한다. 이러한 현상은 최근에 분자동력학적 전산모사[10] 및 실험 결과[3]에서 밝혀졌으며, 본 연구에서는 CSTR 가정을 도입하여 이들 현상을 모델링하였다. F와

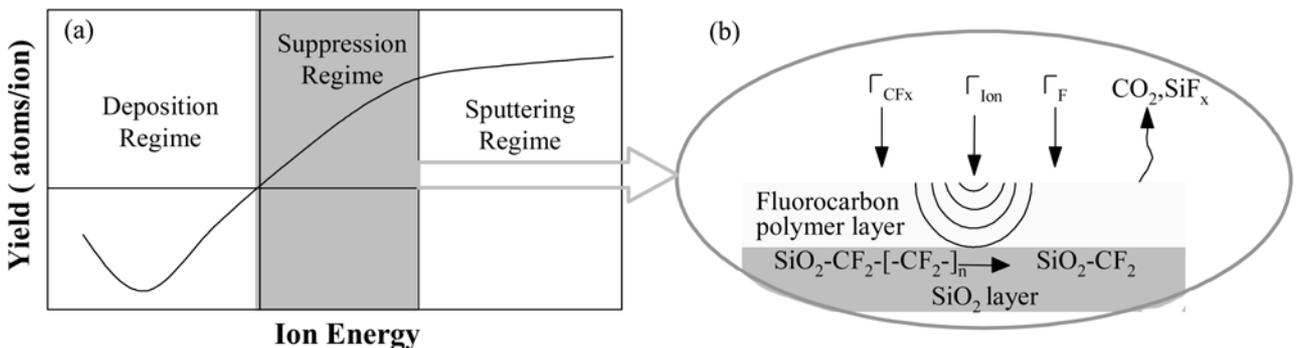


Fig. 2. (a) The etching yield as a function of ion energy based on the observed experimental trends. (b) Schematic of the model that describes the SiO_2 etching mechanism in the suppression regime.

Table 1. Reaction set for SiO₂ etching in fluorocarbon plasma

Reaction	Process	Flux dependence	Surface coverage	Rate coefficient
Reaction sets for SiO ₂ etching in ion-induced layer				
Reaction with F atoms				
[1] SiO ₂ + 2F _(g) → SiO ₂ F _{2(g)}	Neutral adsorption on clean SiO ₂	Γ _F	θ _{SiO2}	S _F
[2] SiO ₂ F _{2(g)} + 2F _(s) → SiF _{4(g)} + O _{2(g)} + 2SiO _{2(*)}	Ion-enhanced chemical etching	Γ _I	θ _F	Y _{MF}
[3] SiO ₂ -CF _{x(s)} + F _(s) → SiO ₂ + CF _{x+1(g)}	Recombination of CF _x with F	Γ _F	θ _{CFx}	K
Reactions with fluorocarbon species				
[4] SiO _{2(s)} + CF _{x(g)} → SiO ₂ -CF _{x(s)}	Neutral adsorption on clean SiO ₂	Γ _{CFx}	θ _{SiO2}	S _{CFx}
[5] SiO _{2(s)} -[CF _x] _n → SiO ₂ -CF _{x(s)}	Ion-activated polymer decomposition	Γ _I	(1-θ _T)	Y _{MS}
[6] SiO _{2(s)} -[CF _x] ₂ → SiO ₂ -[CF _x] _n	Ion-enhanced polymer formation	Γ _I	θ _{[CFx]2}	Y _{MP}
[7] SiO _{2(s)} -[CF _x] ₂ → SiO ₂ -[CF _x]	CF _x site formation by ion bombardment	Γ _I	θ _{[CFx]2}	Y _{MC}
[8] SiO _{2(s)} -[CF _x] ₂ + F _(s) → SiO ₂ -[CF _x]		Γ _I	θ _{[CFx]2}	Y _{MPF}
[9] 2SiO ₂ -CF _{x(s)} → SiF _{x(g)} + 2CO _{2(g)} + SiO _{2(*)}	Ion-enhanced chemical etching by CF _x	Γ _I	θ _{CFx}	Y _{ME}
Reaction sets for fluorocarbon deposition				
Reaction with F atoms				
[10] [CF _x] _{n(s)} + F _(s) → [CF _x] _{n-1(s)}	Ion-enhanced etching of polymer	Γ _I	θ _{F/P}	Y _{PF}
Reactions with fluorocarbon species				
[11] [CF _x] _{n(s*)} + CF _{x(s)} → [CF _x] _{n+1(s)}	Polymer deposition	Γ _{CFx}	θ _{CFx*/P}	S _{CFx}
[12] [CF _x] _{n(s)} → [CF _x] _{n-1(s)}	CF _x consumption by ion bombardment	Γ _I	θ _{CFx/P}	Y _{PC}
[13] [CF _x] _{n(s)} → [CF _x] _{n(s*)}	Ion-activated polymerization site formation	Γ _I	θ _{CFx/P}	Y _{PS}

CF_x의 실리콘 산화막 및 고분자층의 화학흡착 반응식들은 Table 1의 [1], [4]와 [11]에 나타내었다. 식각표면반응의 반응종들(F, CF_x)의 흡착속도는 덮힘분율(surface coverage, θ)과 점착계수(sticking coefficient)로 표현되며, 반응종들은 덮이지 않은 표면(1-θ)에 점착계수(S)를 가지고 흡착한다. 본 연구에서 표면에 물리흡착된 반응종들은 높은 반응성으로 인하여 화학흡착 상태가 된다고 가정하였다. 덮힘분율은 고분자층의 CSTR 가정으로 인해 부피당 평균값을 의미한다. 반응종 플럭스(Γ)에 대한 화학흡착 속도식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\Gamma_{ADS} = S\Gamma(1 - \theta) \tag{1}$$

각각의 반응식에 필요한 점착계수들은 문헌에 보고된 값들을 사용하였다. 점착계수와 관련된 연구들은 플라즈마 기상반응에서 발생한 여러 반응종들에 대한 빔(beam) 실험 결과에 기초하여 보고되고 있다[11, 13-15]. 특히, Gray 등의 실험 결과들은 식각표면반응영역을 CSTR 가정하여 점착계수 값들을 구하였고, 본 연구에서 제시한 모델에 적용하기에 적합하다. 최근 들어, Gogolides 등은 Gray 등의 실험 결과들을 확장하여 재해석 및 타당성을 입증하였다. 본 연구에서는 이들의 결과들을 이용하였고, Table 2에 여러 플라즈마 반응종들에 대한 점착계수를 나타내었다.

2-1-2. 이온 도움에 의한 화학적 스퍼터링(ion-enhanced chemical sputtering)

실리콘 산화막의 식각반응은 Table 1의 [2]와 [9]의 반응식과 같이 F과 CF_x에 화학흡착된 후 플라즈마 쉬스(sheath) 영역에서 가속된 이온에 의해 SiF_x 종들의 생성 및 탈착으로 설명될 수 있다[9, 15]. 이러한 식각과정을 이온의 도움에 의한 화학적 스퍼터링이라 하며, 식각속도는 일반적으로 다음과 같이 표현된다.

$$ER = Y \theta_{SiF_x} \Gamma_I \tag{2}$$

Table 2. Coefficients and parameters for the SiO₂ surface model

	Value
S _F	0.02
S _{CFx}	0.9
S _{F/[CFx]}	0.1
S _{CFx/[CFx]}	0.1
S _{CFx/P}	0.1
S _{F/P}	0.01
K	0.0153
Y _{MF}	E > E _{TH} , 0.0457(√E - √E _{TH}), E _{TH} = 4.0 eV
Y _{MS}	E > E _{TH} , 0.0361(√E - √E _{TH}), E _{TH} = 4.0 eV
Y _{MP}	E _{TH} /2 < E < E _{TH} , -0.0361(√E - √E _{TH}), E _{TH} = 128 eV, E < E _{TH} /2, 0.0150√E
Y _{ME}	E > E _{TH} , 0.0305(√E - √E _{TH}), E _{TH} = 4.0 eV
Y _{MSP}	E > E _{TH} , 0.0456(√E - √E _{TH}), E _{TH} = 20.0 eV
Y _{PF}	E > E _{TH} , 0.020(√E - √E _{TH}), E _{TH} = 4.0 eV
Y _{PC}	E > E _{TH} , 0.45(√E - √E _{TH}), E _{TH} = 35.0 eV
Y _{PS}	E > E _{TH} , 0.020(√E - √E _{TH}), E _{TH} = 4.0 eV

여기서, Y, θ_{SiF_x}와 Γ_I는 이온당 화학적 스퍼터링 수율(chemical sputtering yield), SiF_x의 덮힘분율 그리고 이온플럭스를 나타낸다. 식각수율은 이온에너지 의존성을 가지며 다음식으로 표현된다[9].

$$Y = Y_0(\sqrt{E} - \sqrt{E_{TH}}) \tag{3}$$

Y₀와 E_{TH}는 식각수율 계수와 식각반응이 발생하기 시작하는 이온의 한계에너지(threshold energy)를 의미하며, 그동안 보고된 빔 실험 결과들을 근거로 Table 2에 나타내었다.

2-1-3. 물리적 스퍼터링(physical sputtering)

실리콘 산화막의 식각반응은 화학적 스퍼터링 외에도 높은 에너지들을 갖는 이온에 의한 물리적 스퍼터링에 의해 발생할 수 있

다. 이러한 식각속도는 화학적 스퍼터링과 비슷하게 다음과 같이 표현된다.

$$ER = Y(1 - \theta)\Gamma_I \quad (4)$$

여기서, Y 와 $1 - \theta$, Γ_I 는 각각 물리적 스퍼터링 수율(physical sputtering yield), 플라즈마에 노출된 SiO_2 의 표면분율과 이온플럭스를 나타낸다. 물리적 스퍼터링 수율은 이온에너지 의존성을 갖고, 화학적 스퍼터링 수율 관계식과 유사하게 표현되며 Table 2에 나타내었다.

2-14. 이온 도움에 의한 고분자 증착 및 분해(ion-enhanced polymer formation and decomposition)

실리콘 산화막에 화학 흡착된 CF_x 종들은 이온 충격에 의해 고분자를 형성하거나 식각반응을 일으킨다[2-3,11]. Gray 등은 실리콘 산화막 식각반응 동안 플라즈마에서 주요 발생종인 CF_2 와 Ar^+ 이온빔 실험 결과로부터 이온에너지에 의한 식각속도와 표면뒤틀힘율의 모델링 결과를 발표하였다[13]. 이 모델은 실리콘 산화막의 식각을 CF_2 의 증착과 식각의 경쟁반응으로 묘사하여 Fig. 2(a)의 스퍼터링 영역에서 비교적 잘 예측 가능하며 최근까지 이용되고 있다[16]. 그러나 식각공정에서 중요한 여러 현상들은 Fig. 2(a)의 억제 영역에서 발생하게 되며, 이러한 모델들은 합리적으로 이 영역을 설명하지 못하고 있다.

최근 보고된 실험 및 분자동력학적 전산모사 결과들은 이 영역에서 고분자층을 통한 정상상태 실리콘 산화막 식각반응 메커니즘을 제안하고 있다 [2-3, 10]. 그러나 아직까지 메커니즘에 대한 구체적인 반응속도론적 접근은 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 Fig. 2(a)의 전 영역을 묘사하기 위해 이온 충격에 의한 고분자 생성 및 분해반응에 대한 반응경로를 나타내는 Table 1의 [5-8] 반응경로들을 제안하였다. 특히, Table 1의 반응식 [5]는 실리콘 산화막 계면에서 결합하고 있는 고분자가 이온 충격에 의해 분해되어 실리콘 산화막이 식각될 수 있는 표면자리를 형성하게 한다. 이러한 접근방식은 최근 보고되고 있는 고분자층을 통한 정상상태 식각을 고려할 수 있게 한다. Table 1에서 사용된 고분자 증착과 관련된 수율(Y_{MP} , Y_{MC})들은 보고된 문헌으로부터 얻어졌으며[11], 고분자 분해수율(Y_{MS})은 Oehrlein의 실험 결과와 비교하여 구하였다[17]. 본 연구에 사용된 이들 값들은 Table 2에 정리하여 나타내었다.

플라즈마 반응기에서 기관으로 입사하는 이온의 에너지가 낮은 경우에는 고분자 증착반응이 발생한다. 최근에 Chae 및 Schaepekens는 낮은 에너지를 갖는 이온에 의한 고분자 증착과 관련된 실험 및 모델링 결과들을 보고하였다[9, 18]. 이러한 모델에서 입사하는 이온은 활성화 자리를 만들고 CF_x 종들이 흡착하여 고분자 증착을 발생하게 한다. 본 연구에서는 증착 영역에 대해 이들의 모델을 적용하였으며, Table 1의 [10-13]과 Table 2에 반응식 및 계수들을 나타내었다.

2-2. SiO_2 식각과 증착의 표면 반응 모델링

본 연구에서 제안한 모델은 플라즈마에서 발생하는 다양한 공정 조건에 대해서 실리콘 산화막의 전체 영역에 대한 표면반응들을 고려할 수 있으며, Table 1과 2에 반응경로들에 대한 반응식 및 계수들을 나타내었다. 제안된 반응 경로들에 기초하여 실리콘 산화막 위에 F, CF_x 및 고분자들의 표면 뒤틀힘율에 대한 정상상태 수치식들은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{d\theta_F}{dt} = S_F(1 - \theta_T)\Gamma_F - 2Y_{MF}\theta_F\Gamma_I = 0 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\theta_{CF_x}}{dt} = & S_{CF_x}(1 - \theta_T)\Gamma_{CF_x} + Y_{MS}\theta_P\Gamma_I + Y_{MS}\theta_{[CF_x]_2}\Gamma_I - K\theta_{CF_x}\Gamma_F \\ & - 2Y_{ME}\theta_{CF_x}\Gamma_I - S_{CF_x/[CF_x]}\theta_{CF_x}\Gamma_{CF_x} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{d\theta_P}{dt} = Y_{MS}\theta_{CF_x/[CF_x]}\Gamma_I - Y_{MS}\theta_P\Gamma_I = 0 \quad (7)$$

여기서, $\theta_T = \theta_F + \theta_{CF_x} + \theta_P$ 이다. 또한, $\theta_{CF_x/[CF_x]}$ 와 $\theta_{F/[CF_x]}$ 는 실리콘 산화막 표면에 화학흡착된 CF_x 위에 흡착된 F와 CF_x 의 뒤틀힘 분율을 의미하며, 정상상태 수치식들은 다음과 같다.

$$\frac{d\theta_{CF_x/[CF_x]}}{dt} = S_{CF_x/[CF_x]}\theta_{CF_x}\Gamma_{CF_x} - (Y_{MP} + Y_{MC})\theta_{CF_x/[CF_x]}\Gamma_I = 0 \quad (8)$$

$$\frac{d\theta_{F/[CF_x]}}{dt} = S_{F/[CF_x]}\theta_{CF_x/[CF_x]}\Gamma_F - Y_{MPF}\theta_{F/[CF_x]}\Gamma_I = 0 \quad (9)$$

(5~9)식은 억제 및 스퍼터링 영역에서 정상상태 실리콘 산화막의 증착 및 식각에 대한 표면반응 관계식들이다. 관계식들을 간단히 표현하기 위해 다음과 같은 변수들을 정의하고,

$$\begin{aligned} R_F &= \Gamma_F/\Gamma_I, \quad R_{CF_x} = \Gamma_{CF_x}/\Gamma_I, \quad \text{Var} = K \quad R_F + 2Y_{ME} + S_{CF_x}R_{CF_x}, \\ \text{Var1} &= Y_{MP} + Y_{MC} + S_{F/[CF_x]}R_F \\ \text{Var2} &= 1 + Y_{MC}\text{Var1}/Y_{MP}S_{CF_x/[CF_x]}R_{CF_x} + Y_{MS}/Y_{MP} \\ & \quad + S_{CF_x/[CF_x]}Y_{MS}R_F/Y_{MS}Y_{MPF} \end{aligned}$$

(5~9)식을 연립하면 각 종들에 대한 표면뒤틀힘율들을 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \theta_P &= \\ \text{Var2} &= \frac{1 + 2Y_{MF}/S_F R_F}{\left[\text{Var2} - Y_{MS} - Y_{MC}Y_{MS}/Y_{MP} - S_{F/[CF_x]_2}Y_{MS}R_F/Y_{MP} \right] + \text{VarVar1}Y_{MS}/Y_{MP}S_{CF_x}R_{CF_x}} \left[1 + 2Y_{MF}/S_F R_F \right] \end{aligned} \quad (10)$$

$$\theta_F = 1 - \left[\text{Var} - Y_{MS} - Y_{MC}Y_{MS}/Y_{MP} - S_{F/[CF_x]_2}Y_{MS}R_F/Y_{MP} + \text{VarVar1}Y_{MS}/Y_{MP}S_{CF_x}R_{CF_x} \right] \cdot \theta_P \quad (11)$$

$$\theta_{CF_x} = Y_{MS}\text{Var1}\theta_P/Y_{MP}S_{CF_x/[CF_x]}R_{CF_x} \quad (12)$$

$$\theta_{CF_x/[CF_x]} = Y_{MP}\theta_P/Y_{MP} \quad (13)$$

$$\theta_{F/[CF_x]} = S_{F/[CF_x]}Y_{MP}R_F\theta_P/Y_{MP}Y_{MPF} \quad (14)$$

이들 관계식들은 실리콘 식각반응의 억제 및 스퍼터링 영역에 대해서 적용되며, 최종 식각수율(Si 원자수/이온)은 다음과 같이 된다.

$$EY = \theta_F Y_{MF} + \theta_{CF_x} Y_{ME} + (1 - \theta_T) Y_{MSP} \quad (15)$$

실리콘 산화막 식각은 고분자층과 산화막 사이의 계면에서 발생하므로 실제 분자층을 통하여 계면에 입사하는 이온 및 중성종들에 대한 정보들을 고려해야 한다. 본 연구에서는 현 모델의 타당성을 검증하기 위해 플라즈마 쉬스에 도달하는 이온 및 중성종들에 대한 정보를 이용하였으며, 향후 고분자층에서 발생하는 반응종들의 확산이나 이온 산란(ion scattering) 등과 같은 실질적인 현상들은 현 모델에 쉽게 부합될 수 있다.

낮은 이온에너지에서 발생하는 고분자 증착에 대해서 F와 고분자 활성화 자리에 대한 덮힘분율들($\theta_{F/P}$, $\theta_{P^*/P}$)은 위의 식각반응과 동일한 방식으로 정상상태 수지식을 고려할 수 있다.

$$\frac{d\theta_{F/P}}{dt} = S_{F/P}(1-\theta_{P/P})\Gamma_F - Y_{PF}\theta_{F/P}\Gamma_I = 0 \quad (16)$$

$$\frac{d\theta_{P^*/P}}{dt} = Y_{PS}(1-\theta_{P/P})\Gamma_I - S_{CF_x}\theta_{P^*/P}\Gamma_{CF_x} = 0 \quad (17)$$

여기서, $\theta_{P/P} + \theta_{F/P} + \theta_{P^*/P} = 1$ 인 관계식을 갖는다. 위의 두 식을 연립하여 풀면 다음과 같은 표면덮힘율들을 얻을 수 있다.

$$\theta_{F/P} = \frac{R_{CF_x}R_F S_{F/P} S_{CF_x/P}}{R_{CF_x}R_F S_{F/P} S_{CF_x/P} + R_{CF_x} S_{CF_x/P} Y_{PF} + Y_{PF} Y_{PS}} \quad (18)$$

$$\theta_{P^*/P} = \frac{Y_{PF} Y_{PS}}{R_{CF_x}R_F S_{F/P} S_{CF_x/P} + R_{CF_x} S_{CF_x/P} Y_{PF} + Y_{PF} Y_{PS}} \quad (19)$$

최종적으로 증착수율(증착된 원자들/이온)은 다음과 같다.

$$DY = S_{CF_x}R_c\theta_{P^*/P}\Gamma_{CF_x} + Y_{PS}(1-\theta_{P/P})\Gamma_I + Y_{PF}\theta_{F/P} \quad (20)$$

이상의 관계식들로부터 플라즈마 공정변수에 따른 표면에서 각 종들의 덮힘율, 식각 및 증착에 대한 정보들을 얻을 수 있으며, 필요한 계수 및 변수들은 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

SiO₂의 표면반응은 플라즈마의 주요 내부공정변수인 중성종들의 플럭스, 이온플럭스 및 이온 에너지 등에 의해 영향을 받는다. 본 연구에서는 독립변수들의 효율적인 논의를 위해 중성종과 이온플럭스 비율에 따른 모델 결과들을 나타내었다. Fig. 3은 일정 R_{CF_x}에서 R_F의 변화에 따른 표면덮힘율들의 변화를 나타낸다. 이온에너지는 일반적인 플라즈마 공정조건인 100 eV로 고정하였다. R_F가 증가함에 따라 SiO₂ 표면에서 고분자 분율은 고분자의 식각속도가 F 플럭스에 비례하므로 감소하며, F와 CF_x 표면덮힘율은 점차 증가하였다. 이러한 경향들은 지금까지 보고된 실험 결과들과 잘 일치한다. Fig. 4는 일정 R_F와 100 eV의 이온에너지에서 R_{CF_x}를 변화시킴에 따른 표

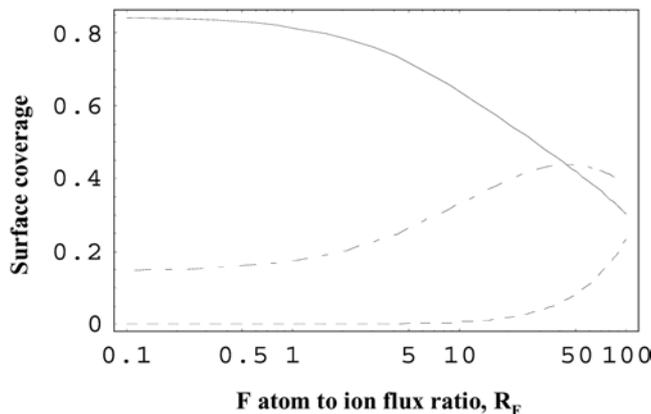


Fig. 3. Surface coverages vs F atom to ion flux ratio. Surface coverage with polymer(θ_p , thin curves), with F atom (θ_F , dashed curves) and with CF_x radical on SiO₂ surface.

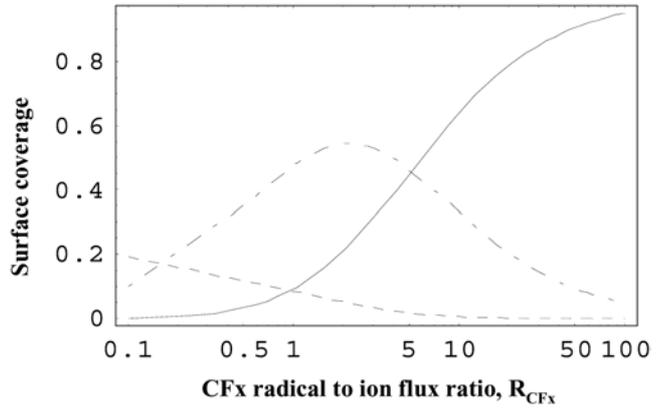


Fig. 4. Surface coverage for SiO₂ vs CF_x radical to ion flux ratio. Surface coverage with polymer(θ_p , thin curves), with F atom (θ_F , dashed curves) and with CF_x radical on SiO₂ surface.

면덮힘율의 변화를 나타낸다. CF_x 플럭스가 증가함에 따라 고분자 표면덮힘율은 증가하나, 식각에 직접적으로 연관성 있는 CF_x 표면덮힘율은 R_{CF_x}가 최대값을 갖는 영역이 존재하였다. 그러한 이유는 CF_x 플럭스가 증가함에 따라 초기에는 CF_x 표면덮힘율이 증가하나, 높은 CF_x 플럭스에서는 고분자 증착속도가 증가하면서 CF_x 표면덮힘율이 감소하기 때문이다. 이상의 결과들로부터 본 연구에서 제시한 모델은 중성종 플럭스 변화에 따른 표면반응들을 합리적으로 예측함을 알 수 있다.

Fig. 5는 일정 R_F에서 R_{CF_x}와 이온에너지 변화에 따른 고분자 및 CF_x의 표면덮힘율을 나타낸다. Fig. 5(a)에서 낮은 이온에너지에서는 SiO₂표면은 고분자로 완전히 덮히게 되며, 높은 이온에너지에서는 R_{CF_x} 증가에 따라서 고분자 표면덮힘율은 증가하였다. R_{CF_x}가 100 근처에서는 이온에너지가 증가해도 고분자 표면덮힘율은 1에 가까워져 식각반응은 일어나지 않는다. 식각수율과 직접적인 연관이 있는 CF_x의 표면덮힘율은 이온에너지 증가에 따라 증가하면서 R_{CF_x}에 대해서는 최대값들을 보였다. 이러한 예측 결과들은 기존에 보고된 이온에너지 및 F/C 비율에 따른 식각수율의 실험 경향들과 잘 일치하며, 본 연구에서 제시한 모델이 R_{CF_x}와 이온에너지 변화에 따른 영향을 잘 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 본 연구에서 제시한 모델의 F와 CF_x 플럭스의 변화에 따른 타당성을 평가한 결과이다. Fig. 6(a)는 R_F/R_{CF_x} 비율에 따라서 CF_x 표면덮힘율을 예측한 결과이며, 기존 F/C 비율에 따라 보고된 실험경향들과 일치한다. 특히, 높은 F 플럭스와 낮은 CF_x 플럭스에서 CF_x 표면덮힘율이 기상의 F와 표면의 CF_x의 결합반응에 의해 점차 낮아짐을 합리적으로 예측하고 있다. Fig. 6(b)에서 고분자 표면덮힘율은 R_F/R_{CF_x} 비율에 반비례함을 나타냈다. 이러한 이유는 F 플럭스가 상대적으로 높을수록 고분자의 식각속도가 증가하기 때문이다. 이상의 표면덮힘율의 결과를 이용하여 식각수율에 대한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 100 eV의 일정 이온에너지에서 F와 CF_x 플럭스의 변화에 따른 식각수율은 높은 F 플럭스와 상대적으로 낮은 CF_x 플럭스에서 높은 식각수율을 나타내었다.

일반적으로 표면덮힘율에 대한 실험적인 데이터는 정량적으로 측정하기 어려워져서 보고된 자료들이 거의 전무한 상태이다. 본 연구에서는 제안된 모델의 타당성을 입증하기 위해서 비교적 측정이 용

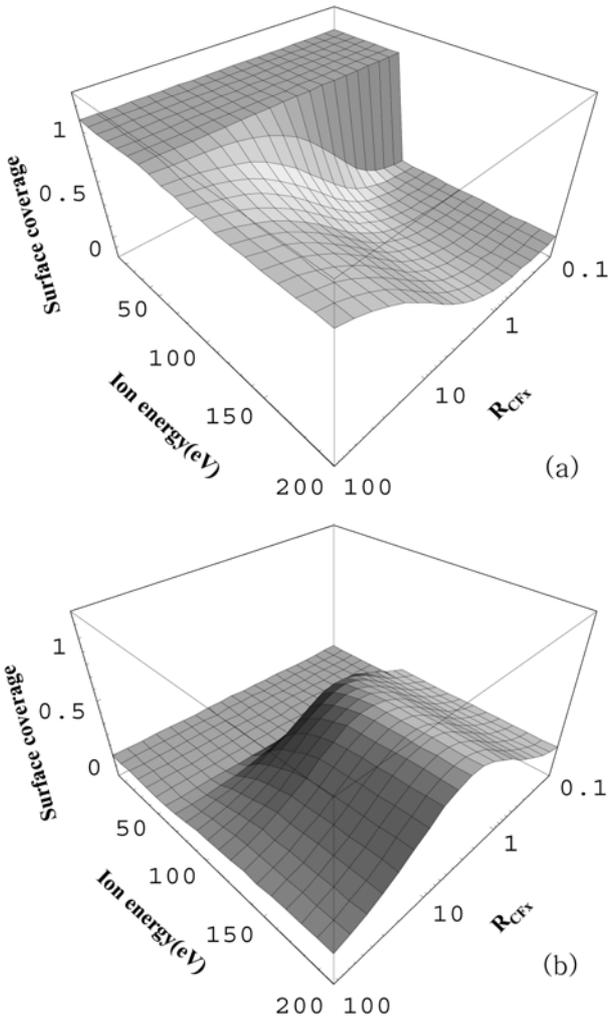


Fig. 5. Surface coverage as functions of R_{CFx} and ion energy. (a) polymer surface coverage, (b) CF_x surface coverage.

이한 증착, 억제 및 스퍼터링 영역에 대한 플라즈마 식각수율에 대한 Oehrlein 실험 결과들[17]과 비교하였다. 모델의 예측 결과는 Fig. 8에 나타난 것처럼 각 영역에 대해 실험 결과들과 비교적 잘 일치하였다. 대략 70 eV 이하의 이온에너지에서는 고분자 증착이 발생하였고, 이온에너지가 0에 가까워짐에 따라 활성화자리의 표면덮힘률 및 증착속도는 감소하였다. Fig. 8의 70부터 125 eV까지는 억제 영역을 나타내며 본 연구에서 제안한 고분자 증착 및 분해 메커니즘이 타당함을 알 수 있다. 아울러, 125 eV 이상의 스퍼터링 영역도 실험결과와 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존 모델들의 단점들을 극복하고, 실제공정을 예측하기 위해 FC 플라즈마에서 SiO_2 식각에 대한 표면반응 모델링을 수행하였다. 이를 위해 기존 빔실험에서 얻어진 반응속도 식들이 고려하지 못한 SiO_2 와 고분자층의 계면에서 발생하는 반응메커니즘들을 제안하였다. 이 모델에 사용된 반응경로들은 최근 실험 및 분자동력학적 전산모사 결과들을 토대로 만들어졌으며,

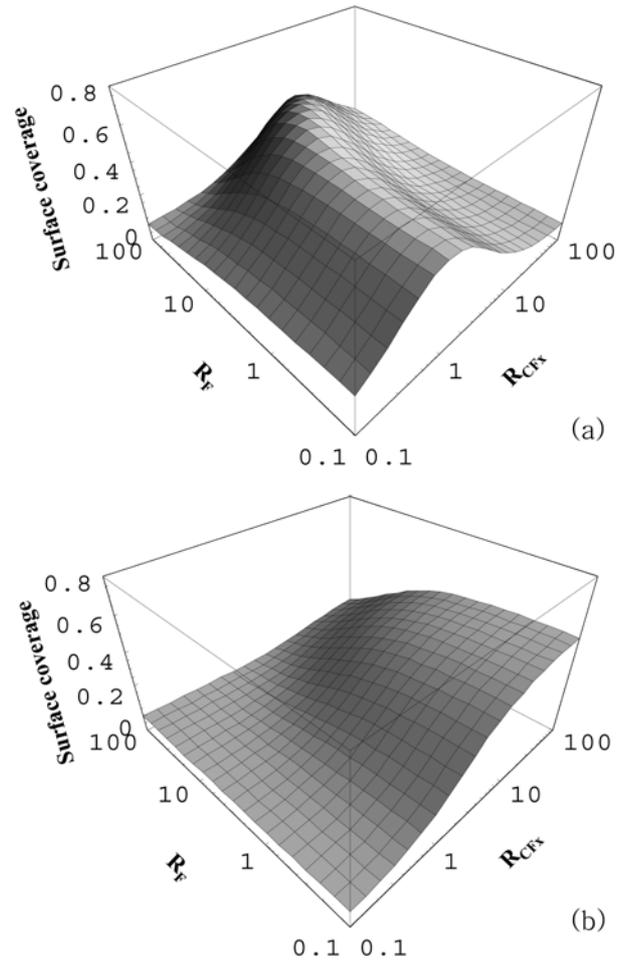


Fig. 6. Surface coverage as functions of R_{CFx} and R_F (Ion energy is 100 eV). (a) CF_x surface coverage, (b) polymer surface coverage.

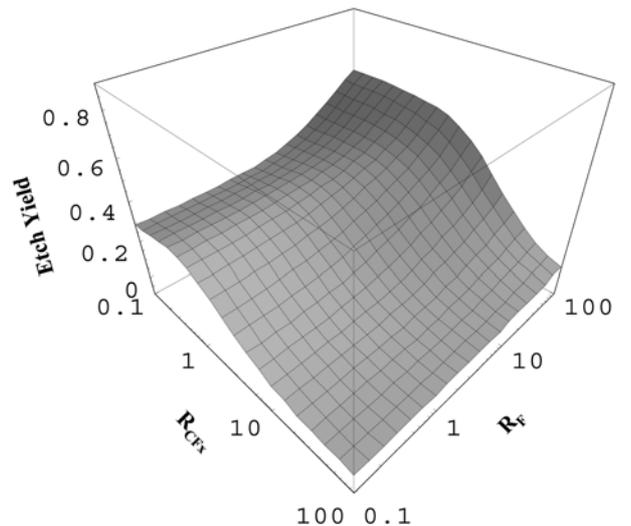


Fig. 7. SiO_2 etching yield as functions of R_{CFx} and R_F (Ion energy is 100 eV).

필요한 반응속도 계수들은 실험 결과들로부터 얻어졌다. 본 연구에서 얻어진 각 반응종들의 표면덮힘률들은 플라즈마 공정변수들

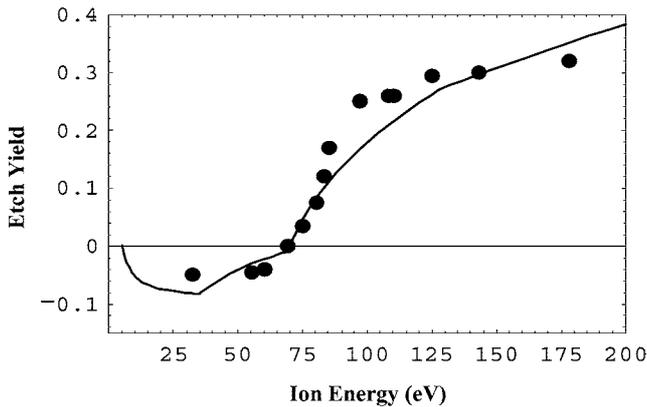


Fig. 8. SiO₂ etching yield as a function of ion energy ($R_F=10$ and $R_{CF_x}=10$). Experimental data (●) are from Oehrlein et al. [16].

의 변화에 따라 합리적인 결과들을 보였으며, 최종적으로 제안된 모델은 실험 결과와 비교하여 타당성을 입증하였다. 현 모델은 차세대 반도체 개발을 위해 요구되는 높은 단차비의 비등방성 식각 공정에서 발생하는 여러 문제들을 이해하는데 큰 도움이 될 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 2006년도 선도연구자지원사업에 의하여 지원되었습니다.

사용기호

DY	: deposition yield (deposited atom/ion)
EY	: etch yield (Si atoms/ion)
R_F	: F atom to ion flux ratio
R_{CF_x}	: CF _x radical to ion flux ratio
K	: recombination coefficient of CF _x with F
S_F	: sticking coefficient of F atoms on clean SiO ₂
S_{CF_x}	: sticking coefficient of CF _x radicals on clean SiO ₂
$S_{F[CF_x]}$: sticking coefficient of F radicals on chemisorbed CF _x
$S_{CF_x[CF_x]}$: sticking coefficient of CF _x radicals on chemisorbed CF _x
$S_{CF_x/P}$: sticking coefficient of CF _x radicals on polymer
$S_{F/P}$: sticking coefficient of F radicals on polymer
Y_{MF}	: ion-enhanced chemical etching yield
Y_{MS}	: ion-activated polymer decomposition yield
Y_{MP}	: ion-enhanced polymer formation yield
Y_{ME}	: ion-enhanced etch yield by CF _x
Y_{MSP}	: physical sputtering yield
Y_{PF}	: ion-enhanced etch yield of polymer with F atoms
Y_{PC}	: CF _x consumption yield by ion bombardment
Y_{PS}	: ion-activated polymer site creation yield

그리스 문자

Γ_F	: fluorine radical flux
Γ_{CF_x}	: CF _x radical flux

Γ_I	: ion flux
θ_F	: fluorine surface coverage
θ_{CF_x}	: CF _x surface coverage
θ_P	: polymer surface coverage
$\theta_{F/P}$: fluorine surface coverage on polymer
$\theta_{P^*/P}$: activated polymer surface coverage on polymer

참고문헌

- Sze, S. M., "VLSI Technology", 2nd ed., McGraw-Hill, New York, NY(1983).
- Schaepkens, M. and Oehrlein, G. S., "A Review of SiO₂ Etching Studies in Inductively Coupled Fluorocarbon Plasmas," *J. Electrochem. Soc.*, **148**(3), C211-C221(2001).
- Standaert, T. E. F. M., Hedlund, C., Joseph, E. A., Oehrlein, G. S. and Dalton, T. J., "Role of Fluorocarbon Film Formation in the Etching of Silicon, Silicon Dioxide, Silicon Nitride, and Amorphous Hydrogenated Silicon Carbide," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**(1), 53-60(2004).
- Im, Y. H., Hahn, Y. B. and Peaton, S. J., "A Level Set Approach to Simulation of Etch Profile Evolution in a High Density Plasma Etching System," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**(3), 701-710(2001).
- Cho, B. O., Hwang, S. W., Kim, I. W. and Moon, S. H., "Expression of the Si Etch Rate in a CF₄ Plasma with Four Internal Process Variables," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(1), 350-358(1999).
- Butterbaugh, J. W., Gray, D. C. and Sawin, H. H., "Plasma-surface Interactions in Fluorocarbon Etching of Silicon Dioxide," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(3), 1461-1470(1991).
- Chang, J. P. and Sawin, H. H., "Molecular-beam Study of the Plasma-surface Kinetics of Silicon Dioxide and Photoresist Etching with Chlorine," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**(4), 1319-1327(2001).
- Kimura, Y., Coburn, J. W. and Graves, D. B., "Vacuum Beam Studies of Fluorocarbon Radicals and Argon Ions on Si and SiO₂ Surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**(6), 2508-2517(2004).
- Chae, H., Vitale, S. V. and Sawin, H. H., "Silicon Dioxide Etching Yield Measurements with Inductively Coupled Fluorocarbon Plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**(2), 381-387(2003).
- Humbird, D., Graves, D. B., Hua, X. and Oehrlein, G. S., "Molecular Dynamics Simulations of Ar⁺-induced Transport of Fluorine Through Fluorocarbon Films," *Appl. Phys. Lett.*, **84**(7), 1073-1075(2004).
- Gogolides, E., Vauvert, P., Kokkoris, G., Turban, G. and Boudouvis, A. G., "Etching of SiO₂ and Si in Fluorocarbon Plasmas: A Detailed Surface Model Accounting for Etching and Deposition," *J. Appl. Phys.*, **88**(10), 5570-5584(2000).
- Abraham-Shrauner, B., "Simultaneous Multilayer Plasma Etching and Deposition of Fluorocarbon Layers on Silicon," *J. Appl. Phys.*, **94**(8), 4776-4780(2003).
- Gray, D. C., Tepermeister, I. and Sawin, H. H., "Phenomenological Modeling of Ion-enhanced Surface Kinetics in Fluorine-based Plasma Etching," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **11**(4), 1243-1257(1993).
- Gray, D. C., Sawin, H. H. and Butterbaugh, J. W., "Quantification of Surface Film Formation Effects in Fluorocarbon Plasma Etching of Polysilicon," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9**(3), 779-785(1991).
- Butterbaugh, J. W., Gray, D. C. and Sawin, H. H., "Plasma-surface Interactions in Fluorocarbon Etching of Silicon Dioxide," *J.*

- Vac. Sci. Technol. B*, **9**(3), 1461-1470(1991).
16. Jin, W. and Sawin, H. H., "Profile Evolution Simulation of Oxide Fencing during Via-First Dual Damascene Etching Process;" *J. Electrochem. Soc.*, **150**(11), G711-G717(2003).
 17. Oehrlein, G. S., Zhang, Y., Vender, D. and Haverlag, M., "Fluorocarbon High-density Plasmas. I. Fluorocarbon Film Deposition and Etching Using CF_4 and CHF_3 ;" *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**(2), 323-332(1994).
 18. Schaepkens, M., Oehrlein, G. S. and Cook, J. M., "Effect of Radio Frequency Bias Power on SiO_2 Feature Etching in Inductively Coupled Fluorocarbon Plasmas;" *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**(2), 848-855(2000).