

**O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 유도결합 플라즈마를 이용한 Polyimide 박막의 식각 특성**

강필승, 김창일  
중앙대학교 전자전기공학부

**Etching Characteristics of Polyimide Film as Interlayer Dielectric Using Inductively Coupled (O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>) Plasma**

Pil-Seung Kang and Chang-Il Kim  
School of Electronic and Electrical Engineering, Chung-Ang University

**Abstract** - In this study, etching characteristics of polyimide(PI) film with O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> gas mixing ratio was studied using inductively coupled plasma (ICP). The etch rate and selectivity were evaluated to chamber pressure and gas mixing ratio. High etch rate (over 8000Å/min) and vertical profile were acquired in CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) of 0.2. The selectivities of polyimide to PR and polyimide to SiO<sub>2</sub> were 1.15, 5.85, respectively. The profiles of polyimide film etched in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> were measured by a scanning electron microscope (SEM) with using an aluminum hard mask pattern. The chemical states on the polyimide film surface were measured by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

**1. 서 론**

반도체 소자가 미세화 되고 집적화가 되어감에 따라 RC 시간지연에 의한 신호 응답의 지연이 발생하고 있다. 따라서 RC 값을 줄이기 위해 금속 배선의 층간 절연물질로 유전상수가 작은 물질을 개발하려는 연구가 진행되고 있다. 이러한 저유전 물질로는 amorphous carbon, teflon, SiOF, polyimide 등이 있다. 그 중에서도 polyimide는 유전상수가 낮고 수분 흡수율이 낮으며 종합체로 제조가 용이하다는 등 여러 장점을 가지고 있다 [1].

본 연구에서는 polyimide 박막을 O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 유도 결합 플라즈마를 이용하여 식각하였다. O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비의 변화와 반응로 압력의 변화에 따라 식각 속도의 변화를 관찰하였으며, 식각 후에 박막표면 상태를 SEM을 이용하여 관찰하였고, 식각후 polyimide 박막의 표면 반응을 XPS를 이용하여 분석하였다.

**2. 본 론****2.1 실험 방법**

본 실험에 사용된 기판은 0.85 ~ 1.15 Ωcm 의 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. Polyimide 박막의 식각 속도를 관찰하기 위해서 polyimide/TEOS/Si의 구조로 만들었다. 먼저 p형 Si 기판에 1:4의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 10:1의

H<sub>2</sub>O:HF 용액과 탈 이온수 (deionized water)로 세척한 후 420 °C에서 SiH<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub> 가스를 사용한 저압 화학 증착법 (LPCVD : low pressure chemical vapor deposition)으로 2000Å의 TEOS (tetraethylorthosilicate) 막을 증착 하였다. TEOS 막을 증착 시킨 후, 스핀 코팅을 이용하여 polyimide 박막을 증착하였다. 80000 Å polyimide 막을 증착한 상태에서 식각을 위해 알루미늄 하드 마스크로 패턴하였다. 알루미늄 하드 마스크는 single target을 사용하여 rf Anelva SPF-201B 스퍼터 시스템에 의하여 20000 Å 증착 되었다.

이와 같이 준비된 polyimide 박막을 ICP (inductively coupled plasma)를 이용하여 식각하였다. 본 실험은 반응로 압력과 가스 혼합비를 변화시키면서 식각하였다. 또한, 이에 대한 식각 매커니즘을 규명하기 위해서 식각 전후의 polyimide 박막의 표면에 대하여 XPS를 이용하여 연구하였다. 식각속도는  $\alpha$ -step surface profile을 이용하여 측정되었으며, 식각 단면은 SEM(Hitachi S-800)이 이용되었다. VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS 장비를 이용하여 식각 전후의 polyimide 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al K $\alpha$  (1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

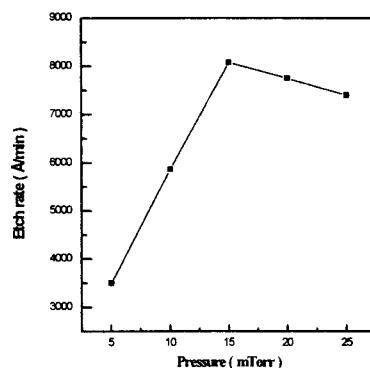
**2.2 결과 및 토의****2.2.1 Polyimide 박막의 식각 속도 및 선택비**

그림 1. 반응로 압력에 따른 polyimide 박막의 식각속도.  
Fig. 1. The etch rate of polyimide films as a chamber pressure.

그림 1은 반응로 압력에 따른 polyimide 박막의 식각 속도를 나타낸 것이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 5 mTorr에서 25 mTorr까지 반응로 압력을 변화시키면서 식각하였을 때 15 mTorr에서 가장 높은 식각 속도를 보였다. 이 때의 공정 변수는 rf power, dc-bias voltage, 기판온도 각각 600 W, -300 V, 30 °C로 고정을 하였다. 이 결과로부터 반응로 압력이 5 mTorr에서 15 mTorr까지 증가함에 따라 식각 속도가 급격히 증가하고 있는데 이는 식각에 필요한 O, F radicals이 증가하기 때문이라 사료되어지며, 또한 15 mTorr 이상이 되면 radicals이나 이온들이 평균자유행정이 짧아져 플라즈마 상태에서 입자간에 충돌에 의해서 운동에너지가 감소하기 때문에 식각 속도가 감소하게 된다고 생각된다.

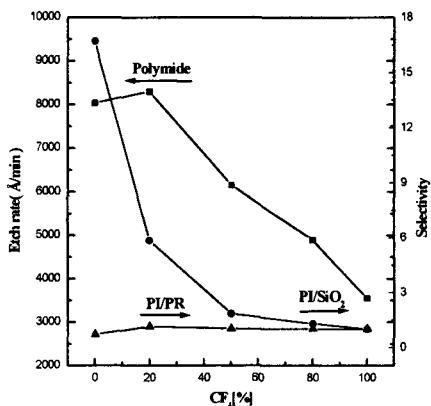


그림 2.  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$  가스 혼합비에 따른 polyimide 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 2. The etch rate of polyimide and selectivities of polyimide to PR, polyimide to  $\text{SiO}_2$  as a function of  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$  mixing ratio.

그림 2는  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$  가스 혼합비에 따른 polyimide 박막의 식각 속도와 식각 마스크 물질로 사용한  $\text{SiO}_2$ 와 PR(photoresist)의 선택비를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 polyimide 박막의 식각은  $\text{CF}_4$  분압이 20% 첨가되면 식각 속도는 증가하는 경향을 보이나 20% 이상 첨가되면 급격히 감소하고 있다. 이 결과는 소량이  $\text{CF}_4$  첨가 시 fluorine이 oxygen보다 반응성이 좋기 때문에 polyimide 박막 표면의 수소와 쉽게 반응을 하거나 C-C 결합과 반응을 하게 되어 CO와  $\text{CO}_2$ 의 형성이 증가하여 식각 속도가 증가되는데, 20% 이상  $\text{CF}_4$  첨가 시 fluorine의 과다로 인해 polyimide 박막 표면이 완전히 fluorination 되어 식각 속도가 급격히 감소한다고 생각된다. Polyimide 박막의 식각시 적합한 마스크 물질을 선택하기 위해서 PR과  $\text{SiO}_2$ 를 사용하였다. 그림 2에서 보는 바와 같이  $\text{SiO}_2$ 에 대한 polyimide의 선택비는  $\text{CF}_4$  분압에 증가함에 따라 급격히 감소하고 있으며 PR에 대한 polyimide의 선택비는 일정하게 나타나고 있다. Polyimide 박막의 최적의 식각 조건인  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$ 가 0.2인 조건에서 PR과  $\text{SiO}_2$ 에 대한

polyimide의 선택비는 각각 1.15, 5.85이었다. 본 실험의 조건에서의 polyimide 박막의 식각 마스크 물질로는  $\text{SiO}_2$ 가 PR보다 우수한 것으로 나타났다.

## 2.2.2 XPS 분석

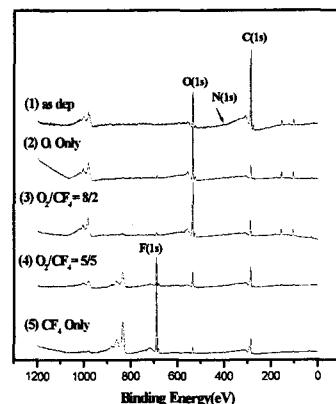


그림 3. Polyimide 박막의 XPS wide scan spectrum.  
Fig. 3. XPS wide scan spectrum of polyimide films.

그림 3은  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$  가스 혼합비에 따라 식각된 polyimide 박막의 XPS wide scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3의 스펙트럼 (1)은 as dep. 상태의 polyimide 박막의 스펙트럼을 나타내고 있는데 C 1s, O 1s, N 1s 세 개의 피크가 각각 285 eV, 531 eV, 398 eV에서 나타나고 있으며,  $\text{CF}_4$  가스의 첨가에로 나타난 F 1s의 결합에너지인 685 eV에서 나타난다. 식각된 polyimide 박막의 가스 혼합비에 따른 표면 반응을 wide scan으로 고찰해 보았고 좀 더 자세한 분석을 위해 C 1s narrow scan 스펙트럼을 통해 고찰하였다.

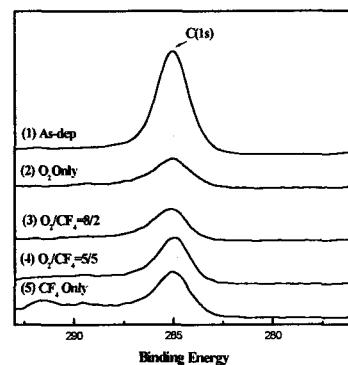


그림 4.  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$  가스 혼합비에 따른 식각된 polyimide 표면에서의 C 1s의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. C 1s XPS narrow scan spectra of polyimide films surface etched with  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$  gas mixing ratio.

그림 4는  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$  가스 혼합비에 따라 식각된 polyimide 박막 표면에서의 C 1s XPS narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4에서 보는 바와 같이  $\text{CF}_4$  분압이 증가함에 따라 C 1s 피크의 세기가  $\text{O}_2$  Only 와  $\text{O}_2/\text{CF}_4=8/2$  조건에서 급격하게 감소하다가  $\text{CF}_4$  분압이 20% 이상 첨가시는 피크의 세기가 증가함을 보이고 있다. 이 결과는 flourine이 polyimide 박막의 표면에서 H와 반응을 하거나 C-C 결합과 반응을 하여 CO나  $\text{CO}_2$ 를 형성시켜 C의 제거가 일어나 C 피크의 세기가 감소하는 것이라 사료된다 [2-3].

### 2.2.3 SEM 분석

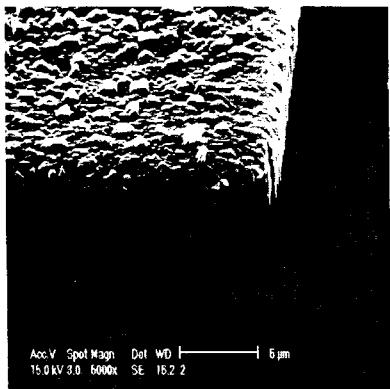


그림 5.  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)=0.2$  에서 식각된 polyimide 박막의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM image of polyimide films etched with  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)=0.2$ .

그림 5는 알루미늄 하드 마스크를 이용한 SEM 사진이다.  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$  가스 혼합비가 0.2인 조건에서 3분 동안 식각된 polyimide 박막의 식각된 표면이 균일하고 측벽이 수직임을 관찰 할 수 있다.

## 3. 결 론

본 논문의 실험조건은 다음과 같다. rf 전력이 600 W, 직류 바이어스 전압은 -300 V, 총 가스유량은 20 sccm, 기판 온도는 30 °C로 고정하였고, 반응로 압력에 따른 실험은 15 mTorr에서 최대 식각 속도를 얻었다. 또한 가스혼합비에 따른 실험은  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$ 가 0.2인 조건에서 polyimide 박막의 최대 식각 속도는 8300 Å/min이었다. 이 조건에서 PR과  $\text{SiO}_2$ 에 대한 polyimide의 선택비는 각각 1.15, 5.84이었다. 본 연구의 결과를 통해서  $\text{O}_2$  가스만을 이용한 식각보다  $\text{CF}_4$ 를 소량 첨가하는 경우 약간의 식각 속도가 증가함을 알 수 있었다.  $\text{CF}_4/(\text{CF}_4+\text{O}_2)$  가스 혼합비가 0.2인 조건에서 식각된 polyimide 박막의 SEM 사진에서 수직인 기울기와 측벽에 잔류물이 없는 것을 확인하였다.

## [참 고 문 헌]

- [1] K. Endo and T. Tatsumi, J. Vac. Sci. Technol. A15(6), p.3134, 1997.
- [2] P. M. Scot, L. J. Matienzo, and S. V. Babu, J. Vac. Sci. Technol. A8(3), May/Jun ,p.2382, 1990.
- [3] I. Tepermeister and H. Sawin Vac. Sci. Technol A9(3), p790, 1991