

PFC 대체가스 에칭기술

나카무라 모리타가

1. 서 언

반도체산업의 발전과 더불어, 반도체 제조 프로세스로 인하여 지구환경에 나쁜 영향을 미치는 사실을 무시할 수 없게 되었다. 특히 CVD 장치의 세정과 SiO₂ 건식에칭 등에 이용되고 있는 PFC(Perfluoro-compound) 가스는 지구 온난화에 커다란 영향을 미칠수 있기 때문에 대기로 배출되는 양을 줄일 필요가 있다. 따라서 ASET에서는 신에너지산업기술개발기구(NEDO)의 위탁에 의해 에칭용 PFC 가스를 대체할 수 있는 새로운 대체가스 시스템과 공정개발을 위해 다음의 4개 항목에 대한 연구개발을 추진하고 있다.

- (1) 에칭가스 사용량 저감을 위한 기술 개발
- (2) 대체가스를 이용한 건식에칭기술의 연구개발
- (3) 저유전율 층간 절연막을 이용한 건식에칭 기술의 연구개발
- (4) 새로운 배선구조 및 형성기술의 연구개발

본 자료에서는 위의 연구개발 내용 중에서 특히 PFC 대체가스의 건식 에칭기술에 대하여 보고하고자 한다. 대체가스 기술은 PFC를 대체하여 온난화계수가 작은 새로운 불화탄소가스를 사용하는 SiO₂ 에칭기술이다. 대체가스를 실용화하기 위해서는 양호한 에칭특성과 가스비용의 절약, 가스의 안전성 등과 함께 PFC 배출량의 삭감효과를 가져와야 한다. 여기서, 양산에 사용되고 있는 동일한 이주파(二周波) 여기 평행평판전극장치를 이용하여 대체가스의 평가를 수행하였다. ASET에서는 c-C₄F₈ 등 종전의 포화환상형(飽和環狀型) PFC 가스에 비해, 2중 결합을 갖는 l-C₄F₆ 및 l-C₄F₈ 등 불포화직쇄상(不飽和直鎖狀) 불화탄소가 온난화계수가 작고 SiO₂ 에칭특성이 우수한 것으로 밝히고 있다. 특히 앞에서 언급한 가스에 l-C₃F₆를 첨가하여 에칭특성과 배출 가스평가에 의해 불포화직쇄상 불화탄소들에 대한 특성 비교를 하였으며 분자량 및 불소 대

탄소비율에 따른 효과를 조사하였다.

2. 실험장치

PFC 대체가스를 사용한 에칭기술의 연구개발을 위해 이주파 여기 평행평판형 RIE 장치(ANELVA(주) 제품. 이하 DFR 이라 부른다)를 이용하였다. DFR은 에칭공정을 수행하기 위한 공정챔버와 웨이퍼를 장입하는 로드록(Load-lock) 챔버로 구성되어 있다. 공정챔버 내부에는 플라즈마를 발생시키는 상부전극과 웨이퍼에 바이어스 전압을 인가하는 하부전극이 갖추어져 있다. 공정중에는 상부전극에 60 MHz, 하부전극에 1.6 MHz의 고주파(RF) 전력을 인가하였다. 에칭 중에는 웨이퍼를 효과적으로 냉각시킬수 있도록 하부전극위에 세라믹으로 된 정전척(ESC)이 부착되어 있다. 각 전극 및 공정챔버는 독립적으로 온도를 조절할 수 있도록 설계되어 있다.

3. l-C₄F₈와 l-C₃F₆의 평가

3.1 l-C₄F₈과 l-C₃F₆의 물성

l-C₄F₈과 l-C₃F₆은 Fig. 1에서 보여주듯이 탄소의 이중 불포화결합(unsaturated bond)을 갖는 직쇄형 PFC 화합물이다. Table 1에 각 가스의 물성을 보여주고 있다.

이들 가스의 휘발점은 매우 낮으며 가스라인의 가열은 불필요하다. l-C₄F₈의 GWP 값은 아직 결정되어 있지 않지만 가스업체에서 실시한 간이측정으로는 100 이하를 나타내었으며 대기중에서의 수명(대기수명) 역시 1년 이하로 짧다. l-C₃F₆ 대체가스의 GWP 값과 대기수명도 유사하게 나타났다.

l-C₄F₈과 l-C₃F₆ 대체가스에 있어서 낮은 GWP 값과 짧은 대기수명은 가스의 반응성이 크기 때문에 발생된다. 또한 이들 가스는 반응성이 크기 때문에 대기중의 수분과 반응하여 HF 및 F₂ 등의 반응물을 쉽게 생성한다. 즉, l-C₄F₈과 l-C₃F₆에는 독성이 있다. 그러나 이러한 독성은 다른 대체가스인 c-C₃F₈ 및 l-C₄F₆와 같은 정도이며 통상적인 안전대책을 세워서 반도체 제조에

*기술연구조합
초선단전자기술개발기구(ASET)
환경에칭기술개발실(EEL)실장

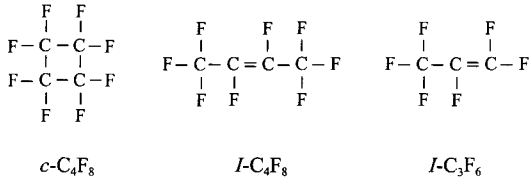


Fig. 1. $c\text{-C}_4\text{F}_8$, $l\text{-C}_4\text{F}_8$, $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 의 분자구조

사용이 가능하다.

3.2 에칭 결과

$l\text{-C}_4\text{F}_8$ 과 $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 에 대한 contact hole 에칭조건을 최적화하기 위해 DOE(Design of Experiments) 실험을 실시하였다. 두께 약 $2.0 \mu\text{m}$ 의 실리콘 산화막(열산화막) 위에 i선(line) 포토 레지스트(Photo Resist)로 $100 \mu\text{m}$ 크기의 open space와 최소 홀 직경 $0.3 \mu\text{m}$ 의 contact hole pattern을 갖는 웨이퍼에 대해 에칭처리를 행하였다. 에칭조건은 챔버압력을 3.3 Pa (25 mTorr), RF 인가전압은 상부전극에 1600W , 하부전극에 1800W , 그리고 처리시간을 120 초로 고정하였으며 각 웨이퍼마다 Ar 이외의 가스(PFC 가스 및 O_2)의 유량을 변화시키면서 에칭하였다. 에칭깊이는 광학 두께측정법(Nanospec)과 SEM을 이용하여 측정하였다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 에칭 결과를 보여주고 있다. 실험결과 PR(Photo Resist) 선택비의 경우 $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 가 $l\text{-C}_4\text{F}_8$ 보다 선택비가 높게 나타났다. RIE-lag($0.4 \mu\text{m}$ /open area)를 조사한 결과, $l\text{-C}_4\text{F}_8$ 의 가스에서 Reverse-RIE lag 경향을 나타내었으며 에칭량 역시 많이 발생하였다. 각 대체가스의 최적화 조건은 $l\text{-C}_4\text{F}_8/\text{O}_2/\text{Ar}=18/10/500 \text{ SCCM}$, 그리고 $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 의 경우는 $l\text{-C}_3\text{F}_6/\text{O}_2/\text{Ar}=18/9/500 \text{ SCCM}$ 이었다.

Table 1. $c\text{-C}_4\text{F}_8$, $l\text{-C}_4\text{F}_8$, $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 의 물성

가스	명칭	비등점($^{\circ}\text{C}$)	GWP100/수명(년)	독성	가연성
$c\text{-C}_4\text{F}_8$	Perfluoro-2-butane	-5.7	9100/3200	없음	불연성
$l\text{-C}_4\text{F}_8$	Perfluoro-2-butane	1.3	<100/<1	독성	불연성
$l\text{-C}_3\text{F}_6$	Hexafluoro-propene	-29	<100/<1	LC50=7550 ppm독성	불연성

Table 2. $c\text{-C}_4\text{F}_8$, $l\text{-C}_4\text{F}_8$, $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 의 SiO_2 에칭 특성

가스	넓은 개구의 에칭속도 (nm/min)	$0.2 \mu\text{m}$ 홀내 에칭속도 (nm/min)	대(對) 레지스트 선택비 (facet)	대(對) SiN 선택비 (facet)	대(對) Si 선택비 (facet)
$c\text{-C}_4\text{F}_8$	550	500	5.00	8.3	18.4
$l\text{-C}_4\text{F}_8$	563	576	5.07	13.7	26.0
$l\text{-C}_3\text{F}_6$	538	536	6.23	18.3	26.0

Fig. 4는 최적화 에칭조건에서 180 초간 부분(partial) 에칭을 행한 경우의 SEM 사진을 보여주고 있다. 사진으로부터 알 수 있듯이 에칭 이후의 contact hole 형상은 거의 유사하지만 PR 선택비는 DOE 실험결과와 마찬가지로 $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 의 가스 시료에서 높게 나타났다. 특히 PR pattern 주위의 자른 면(facet)의 높이를 감안하여 선택비를 계산할 경우 $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 가스시료에서 선택비가 20% 정도 커짐을 알 수 있었다.

에칭속도는 $l\text{-C}_4\text{F}_8$ 가스의 경우 576 nm/min 이었으며, 이는 $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 의 536 nm/min 보다 8% 정도 빠른 에칭속도를 나타내었다.

Fig. 5는 최적화 에칭 공정조건을 사용하여 홀 직경 $0.2 \mu\text{m}$ 의 contact hole에 대해 290 초간 에칭함으로써 약 30% 이상의 과다에칭(over etching)이 발생하였음을 보여주고 있다. SEM 사진으로부터 에칭후의 contact hole 형상은 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

산화실리콘(SiO_2)에 대한 질화실리콘(SiN)의 선택비를 구하기 위해 Si 기판상에 LP-SiN, 산화막(TEOS)을 증착한 후, KrF 포토 레지스트 contact hole pattern을 형성한 웨이퍼를 에칭하였다. 본 실험에서는 $0.4 \mu\text{m}$ contact hole의 결과를 기준으로 하였으며 웨이퍼의 에칭은 각 가스의 contact hole 최적화 조건에서 행하였다.

Table 2에 각 가스의 에칭 특성을 보여주고 있다. 환상구조가스($c\text{-C}_4\text{F}_8$) 보다 직쇄구조 가스($l\text{-C}_4\text{F}_8$, $l\text{-C}_3\text{F}_6$)의 시료에서 contact hole 내의 산화막 에칭 속도는 물론 PR, SiN, Si의 산화막에 대한 선택비 또한 우수한 것으로 나타났다. 앞으로 미세화에 의해 레지스트가 박막화 할 경우를 고려하면 에칭속도 보다는 에칭 선택비의 특성이 더 중요하다. 직쇄구조 가스 중에는 $l\text{-C}_3\text{F}_6$ 가 가장 우수한 것으로 판단된다.

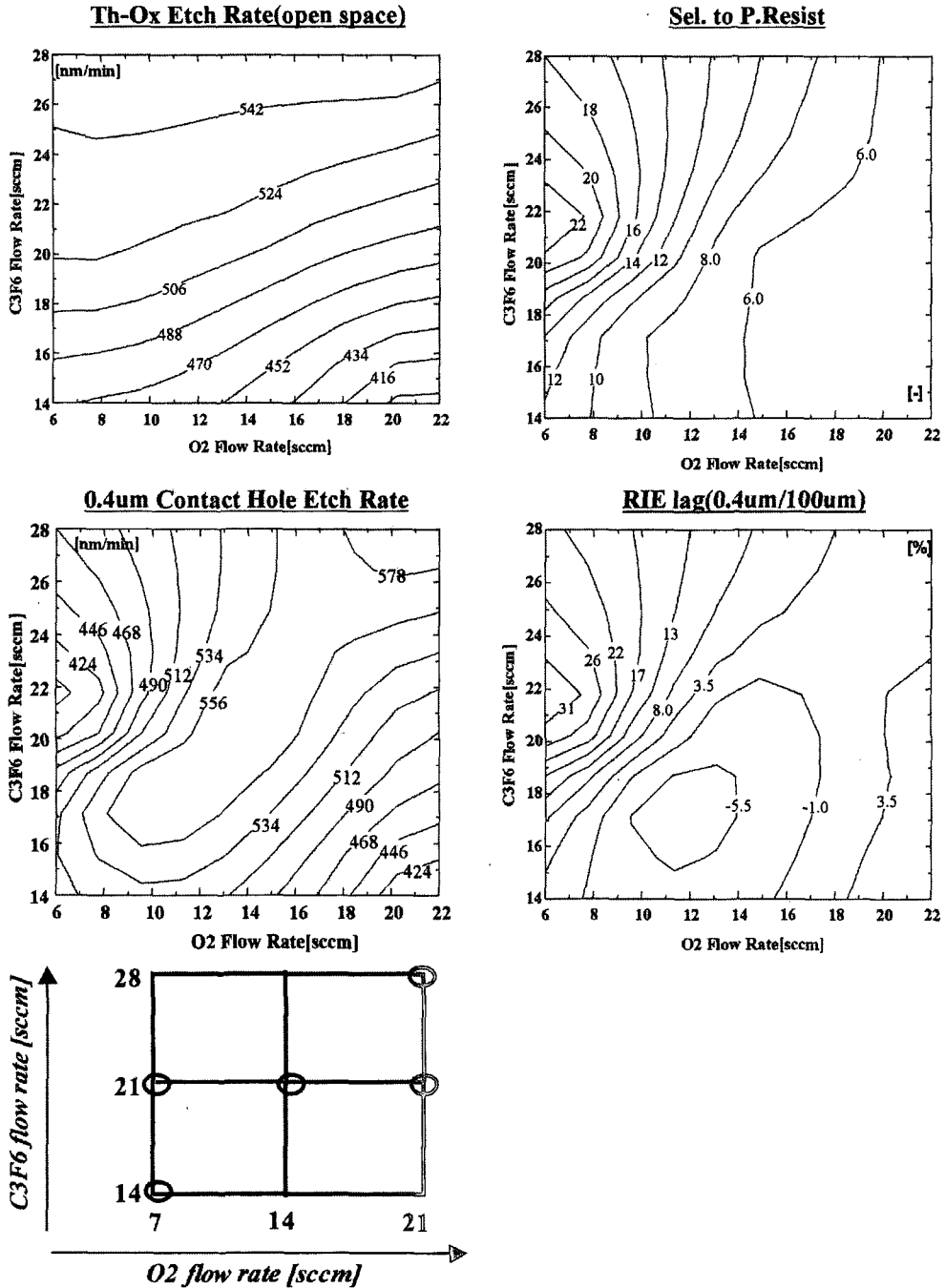


Fig. 2. 가스유량 변화에 따른 I-C3F6 플라즈마 에칭 결과(DOE 실험결과: 실제 행한 실험조건은 동그라미 (O)로 표시하였음).

3.3 배출가스의 FT-IR 측정

각 대체가스의 최적화된 산화막 에칭조건에서 방전상태의 챔버로부터 배출되는 PFC 가스의 조성을 조사하

기 위해 드라이 펌프의 배기측(대기압)에 FT-IR을 설치하여 DFR 배출가스의 정량분석을 실시하였다.

실험방법은 다음과 같다. 우선 공정챔버에 Si 웨이

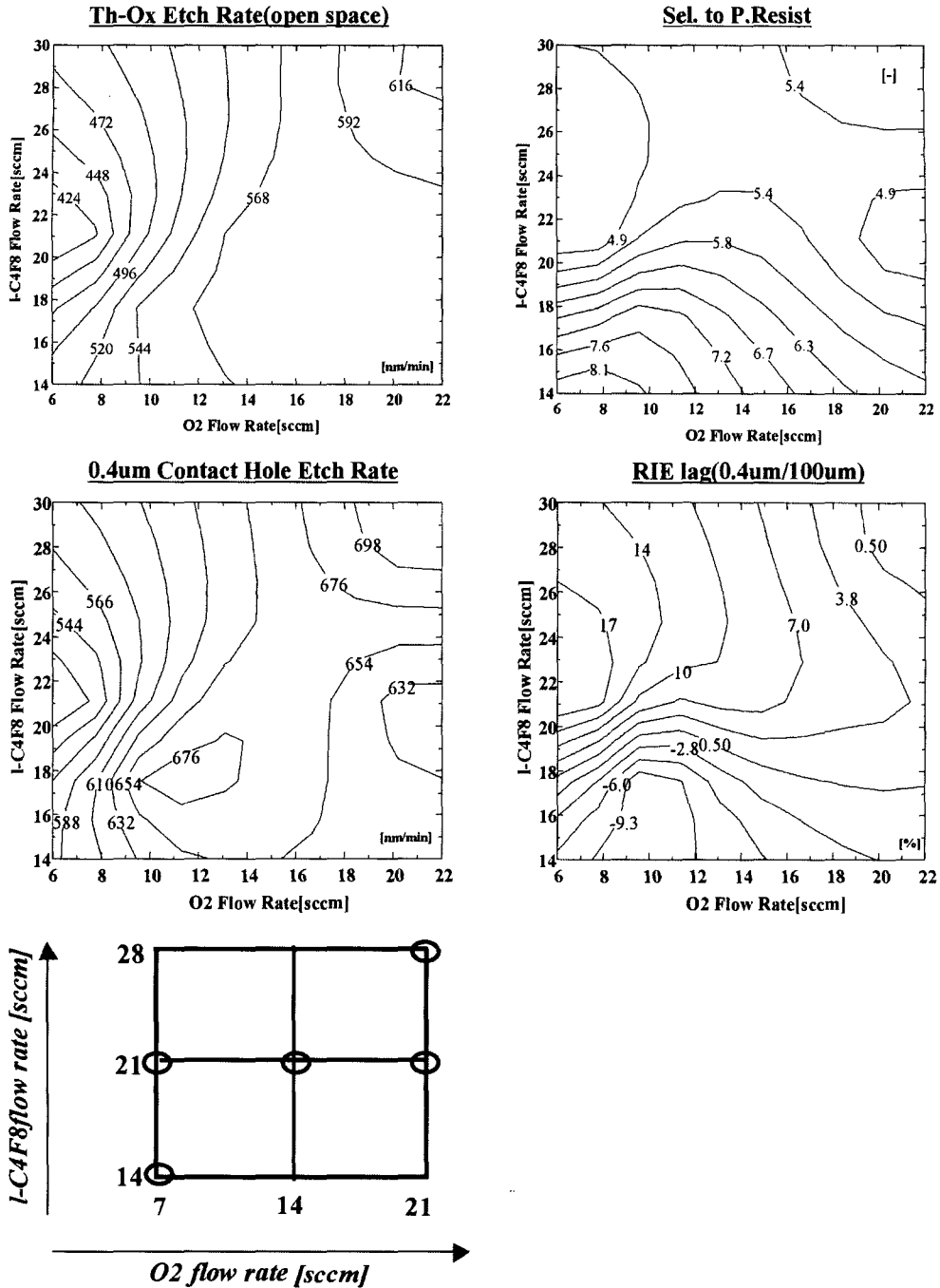


Fig. 3. 가스유량 변화에 따른 I-C4F8 플라즈마 에칭 결과(DOE 실험결과: 실제 행한 실험조건은 동그라 미(O)로 표시하였음).

퍼를 장입한 후에 실험조건과 동일하게 방전을 10분 정도 실시하여 앞의 실험에서의 영향을 완전히 제거하였다. 다음에 새로운 Si 웨이퍼로 교환하고 웨이퍼

를 공정챔버 밖으로 꺼내지 않게 하였다(챔버를 열지 않음). 그리고 실험조건과 동일하게 가스 유량을 (3.3 Pa) 조절 하면서 방전 없이 챔버 내에 가스를

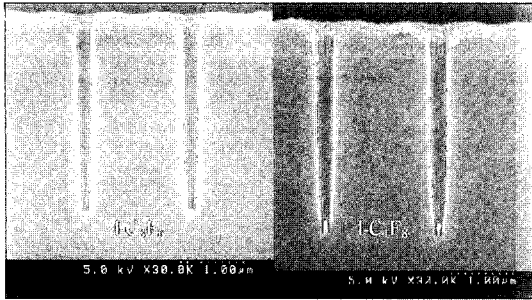


Fig. 4. *I-C₃F₆*, *I-C₄F₈*을 사용한 산화막 contact hole의 부분(partial) 에칭 후의 SEM 사진(홀직경 0.3 μm, KrF resist, 180초 동안).

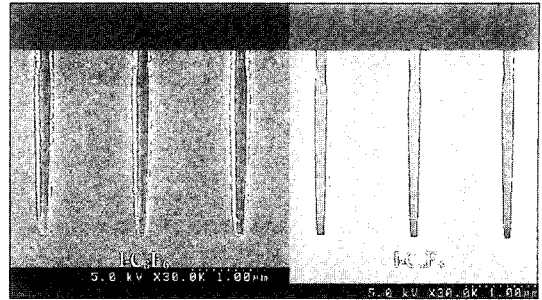
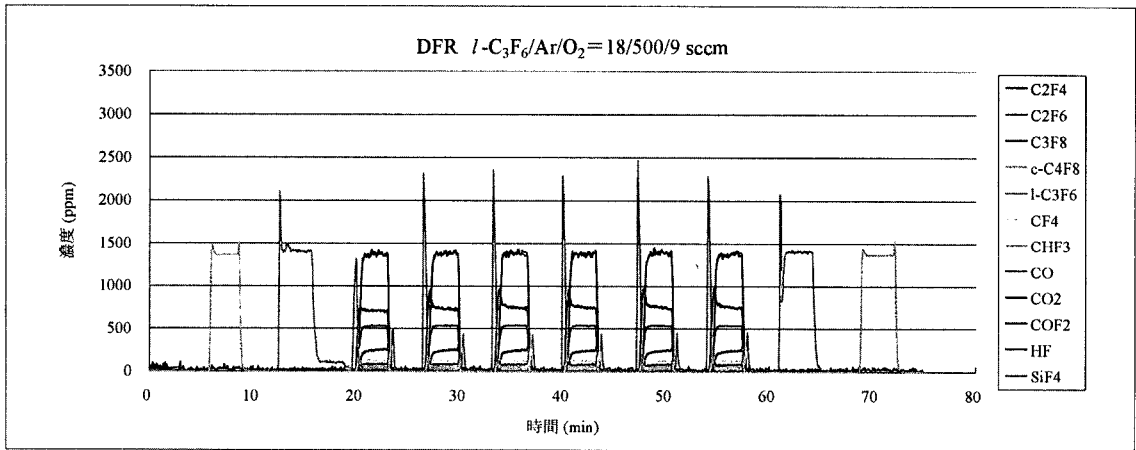


Fig. 5. *I-C₃F₆*, *I-C₄F₈*을 사용한 산화막 contact hole의 과다(over) 에칭 후의 SEM 사진(홀직경 0.2 μm, KrF resist, 30~35% over etching).



	Total (<i>c-C₄F₈</i> +Ar+O ₂ +N ₂) = 14202 sccm												Input (<i>c-C₄F₈</i>) = 19.3 sccm			Carbon Equivalent (CE)		
	Total (<i>I-C₃F₆</i> +Ar+O ₂ +N ₂) = 14202 sccm												Input (<i>I-C₃F₆</i>) = 19.9 sccm					
	Flow rate (sccm)												Flow rate (sccm)		ratio	Mass balance		sccm
<i>C₂F₄</i>	<i>C₂F₆</i>	<i>C₃F₈</i>	<i>c-C₄F₈</i>	<i>I-C₃F₆</i>	<i>CF₄</i>	<i>CHF₃</i>	<i>CO</i>	<i>CO₂</i>	<i>COF₂</i>	<i>HF</i>	<i>SiF₄</i>	F	C	F/C	F	C		
<i>c-C₄F₈</i> NAMA1	0.0	0.0	0.0	19.3	0.0	0.0	0.1	0.2	0.0	0.1	0.1	0.0	155	78	2.00	100.4%	100.5%	168764
<i>I-C₃F₆</i> NAMA1	0.2	0.1	0.0	0.0	19.9	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	122	61	2.00	101.8%	101.7%	1328
RFON1	10.1	1.2	0.0	0.0	0.5	1.8	0.8	19.4	0.4	3.5	0.2	7.5	97	50	1.95	81.3%	83.5%	31595
RFON2	10.4	1.2	0.0	0.0	0.4	1.8	0.7	19.6	0.4	3.4	0.2	7.6	98	50	1.94	81.8%	84.2%	30690
RFON3	10.6	1.1	0.0	0.0	0.4	1.8	0.7	19.6	0.3	3.4	0.2	7.6	98	51	1.94	82.4%	84.7%	30408
RFON4	10.7	1.1	0.0	0.0	0.4	1.8	0.7	19.5	0.3	3.4	0.2	7.6	99	51	1.95	82.7%	84.8%	30371
RFON5	10.7	1.1	0.0	0.0	0.4	1.8	0.7	19.7	0.4	3.4	0.2	7.6	99	51	1.94	83.1%	85.5%	30494
RFON6	10.8	1.1	0.0	0.0	0.4	1.8	0.7	19.5	0.4	3.4	0.2	7.6	99	51	1.95	83.0%	85.1%	30516
<i>I-C₃F₆</i> NAMA2	0.2	0.1	0.0	0.0	19.9	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.1	0.1	121	61	2.01	101.8%	101.4%	1439
<i>c-C₄F₈</i> NAMA2	0.0	0.0	0.0	19.4	0.0	0.1	0.0	0.3	0.0	0.1	0.1	0.0	156	78	2.00	100.9%	101.0%	169549

Fig. 6. *I-C₃F₆*의 최적화 에칭 조건에서 배출가스의 FT-IR 측정결과.

Table 3. 각 가스별로 최적화된 SiO₂ 에칭조건에 따른 배출 가스 중의 PFC 가스

도입가스	배기가스 중의 도입가스 (sccm)	배기가스 중의 C ₂ F ₆ (sccm)	배기가스 중의 CF ₄ (sccm)	배기가스 중의 CHF ₃ (sccm)	PFC 배출 CO ₂ 환산 (sccm)	PFC 배출 삭감량 (%)
c-C ₄ F ₈	1.9	1.6	2.1	0.8	54,100	0.0
c-C ₃ F ₈	0.1	2.8	2.4	0.6	48,600	10.1
l-C ₄ F ₆	0.0	3.0	2.0	0.4	46,800	13.5
l-C ₄ F ₈	0.3	1.3	2.3	0.6	34,500	36.1
l-C ₃ F ₆	0.4	1.1	1.8	0.7	30,500	43.6

도입한 후 3분간 최적 에칭조건에서의 방전을 실시한 후 다시 3분간의 무방전(챔버 purge용의 N₂ 이외는 가스를 주입하지 않은 상태) 상태를 번갈아 3회 이상 반복하고 마지막으로 방전 없이 원료가스를 주입하였다. c-C₄F₈ 이외의 가스를 사용한 배출가스 측정의 경우 최초의 원료가스 주입전과 최후의 원료가스 주입 후에 c-C₄F₈을 원료가스와 같은 유량으로 주입하였다. 이는 주입유량과 측정농도가 비교 교정(較正)되고 있는 c-C₄F₈에서의 전체 희석유량(稀釋流量)을 측정하기 위함이다. 이 과정에서 드라이 펌 프로부터 배출되는 배출가스의 FT-IR 측정을 실시하였다.

배출가스 측정예를 Fig. 6에 나타내었고 각 가스에 대한 배출가스 측정결과는 Table 3에서 보여주고 있다. 도입한 원료가스의 분해율을 보면 c-C₄F₈의 경우 10% 정도 분해되지 않고 남아 있으나 대체가스의 경우는 거의 완전히 분해하여 원료가스가 남아 있지 않다. CF₄ 등 다른 PFC와 CO₂ 배출가스 양에는 큰 차이가 없었다.

GWP 값이 결정되어 있는 이들 배출가스 모두 Carbon Equivalent(CE) 환산유량을 합하여 각 대체가스의 최적 산화막 에칭조건에 따른 PFC 삭감효과의 정도를 Table 3의 우측에서 보여주고 있다. c-C₄F₈ 사용시에 대해 PFC 배출량 삭감효과는 c-C₃F₈의 경우 10%, l-C₄F₆은 13%, l-C₄F₈은 36%, l-C₃F₆는 44%의 결과를 나타내었다. 따라서 직쇄구조 PFC 대체가스 중에서도 l-C₄F₈, l-C₃F₆를 사용할 경우 높은 PFC 배출량 삭감효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

PFC 대체가스 기술에 대해 최근 ASET의 연구개발 성과를 정리하면 다음과 같다.

1) 에칭 특성이 우수한 불포화직쇄상 불화탄소중에서 l-C₃F₆는 포토 레지스트(resist)에 대해 선택비

가 높고, SiO₂ 에칭속도, 에칭형상이 종래의 가스와 같거나 보다 우수한 것을 알 수 있었다. 특히 레지스트의 faceting이 적고 향후 미세화, 레지스트의 박막화가 이루어질 경우 치수제어가 우수할 것으로 예상된다.

2) 실용적인 SiO₂의 높은 개구율(Aspect Ratio) contact hole 에칭시 조건 최적화를 실시한 후 에칭 중에 배출가스를 측정하였다. 종래의 PFC 대체가스인 c-C₃F₈의 배출가스중의 온난화가스 삭감효과가 10% 인데 비해 l-C₄F₆는 13%, l-C₄F₈은 36%, l-C₃F₆는 44%로서 l-C₄F₈, l-C₃F₆ 대체가스를 사용할 경우 PFC 배출량 삭감효과가 커짐을 알 수 있었다.

5. 맺음말

PFC 대체가스로서 ASET 및 에칭장치 제조업체의 평가에 있어서 종래의 가스보다도 양호한 에칭특성을 보여줌으로써 l-C₄F₆가 실용화 될 것이다. 2001년 SEMICON Japan에서도 관동전화(關東電化)가 ASET의 에칭 특성평가와 함께 l-C₄F₆을 전시하였으며 양상을 예정하고 있다. 쇼와전공(昭和電工) 등도 이를 검토하고 있다. 또한 최근의 연구결과로부터 l-C₃F₆가 resist에 대해 선택비가 높고, 우수한 에칭특성과 PFC 배출량 삭감효과가 큰 것으로 밝혀졌다. 불포화 직쇄상(直鎖狀) 불화탄소의 경우 저분자량 가스가 우수한 것으로 생각된다. 그러나 저분자량화를 더욱 진행시킨 C₂F₄는 에칭특성은 우수한 것으로 보고 되고 있지만 독성이 매우 강하여 반도체 제조에 적용하기는 어렵다. 이와 같이 사용자측에서 평가할 경우 l-C₃F₆가 가장 우수한 PFC 대체가스로 생각된다.

ASET는 앞으로 미세홀의 바닥에서 실화실리콘(Si₃N₄)에 대해 높은 선택비가 요구되는 SAC 조건(Self Align Contact) 등 보다 엄격한 에칭조건에 있어서 이들 PFC 대체가스의 평가를 진행할 예정이다.

이들 결과를 기초로 하여 장치업체, 가스업체, 소자 업체들과의 상호협력을 통해 온난화 대책에 효과가 있고 프로세스 성능에도 우수한 에칭기술이 실용화 되기를 바라며 본 기술해설을 마치고자 한다.

이 연구는 NEDO의 위탁에 의해 수행되었음.

(This work was supported by NEDO.)

본 기술해설 자료는 SEAJ Journal 2002/7(July), No. 79에 게재된 「PFC 대체가스 에칭기술」 자료를 SEAJ Journal 편집국과 저자의 허락 하에 독자에게 최신기술을 소개하기 위해 단국대학교 전자·컴퓨터학부 장호정 교수(본 학회 편집이사)가 번역한 것임. 혹시 번역상에 전문용어가 일치되지 않은 점 등 서툰 점이 있을 것으로 사료되며 이에 독자 여러분의 이해를 구하고자 합니다.

(Prof Ho Jung Chang would like to express gratitude to Dr. Moritake Nakamura and editorial committee of SEAJ Journal for the consent of paper translation.)