



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

자화된 유도결합형 플라즈마에서  
ACL 및 TSV 건식식각특성에 관한 연구

A Study on the Dry Etch Characteristics  
of ACL and TSV in a Magnetized Inductively Coupled Plasma

2015년 2월

서울대학교 대학원

전기·컴퓨터 공학부

김 완 수

자화된 유도결합형 플라즈마에서  
ACL 및 TSV 건식식각특성에 관한 연구

A Study on the Dry Etch Characteristics  
of ACL and TSV in a Magnetized Inductively Coupled Plasma

지도교수 황기웅

이 논문을 공학박사학위 논문으로 제출함

2015년 02월

서울대학교 대학원

전기·컴퓨터 공학부

김완수

김완수의 공학박사 학위논문을 인준함

2015年 02月

委員長 \_\_\_\_\_ 印

副委員長 \_\_\_\_\_ 印

委員 \_\_\_\_\_ 印

委員 \_\_\_\_\_ 印

委員 \_\_\_\_\_ 印

## 국 문 초 록

최근 반도체 소자의 Design rule은 점점 더 감소하여 10nm대에 이르게 되고 수십 년 동안 불문율처럼 여겨지던 집적도가 1.5년마다 2배씩 증가한다는 무어의 법칙 (Moore's law) 을 그대로 유지하기가 어려워진 상황이다. 이에 따라 소자 동작 한계가 얼마인지에 대한 관심과 함께 차세대 반도체 소자의 축소 한계를 극복하고자 하는 많은 노력들이 지속되고 있다. 반도체 소자의 집적도의 한계를 극복하기 위한 여러 가지 대안 중 2개 이상의 소자를 수직방향으로 연결하는 기술을 사용하는 '적층형 소자 (또는 Stack 형 소자라고 함)' 와 기존 2D 기술의 한계를 넘어서기 위해 3D Integration 기술을 이용한 '3D 소자' 등이 관심을 받고 있다.

이러한 적층형 소자와 3D 소자의 제조에는 기존에 비해 더욱 향상된 수준의 고밀도, 고균일도의 플라즈마 공정이 요구된다. 이러한 요구에 대응하기 위해서는 기존의 용량결합형 플라즈마 소스 및 유도결합형 플라즈마 소스의 특성을 개선한 새로운 플라즈마 소스의 개발이 필요하다. 여기에 반도체 제조에 있어 양산성 개선을 위해 기존의 직경 300mm 웨이퍼에서 450mm 웨이퍼로의 전환에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 450mm 웨이퍼로 대면적화되는 경우에 기존 공정에 비해 보다 고밀도, 고균일도의 플라즈마 소스가 필요하게 된다.

이러한 요구를 충족하기 위한 플라즈마 소스의 개발을 위해 고밀도 플라즈마 소스인 유도결합형 플라즈마를 기본으로 하여 수직 방향의 약자기장이 인가된 유도결합 플라즈마(Magnetized Inductively Coupled Plasma; M-ICP)가 제안되어 실험 설비를 제작, 연구를 진행하고 있다. 약자기장이 인가된 경우 새로이 요구되는 플라즈마 특성에 부합되는 장점이 많은 것으로 알려져 있으나 아쉽게도 산화막 식각 일부를 제외하고는 실제 식각과 연계된 연구는 많이 부족한 실정이다.

본 논문에서는 약자장이 인가된 유도결합 플라즈마 장치에서의 최신반도체식각 공정물질을 이용하는 동시에 지금까지의 연구방법과는 다른 접근 방법으로 물리적 식각 및 화학적 식각에 의한 실제 식각과 자화된 플라즈마의 진단결과를 연계하여 분석하는 방법으로 M-ICP의 특성을 확인하고자 하였다. 따라서, 식각 특성을 확인하기 위해 물리적 식각특성확인에 적합한 ACL (Amorphous Carbon Layer) 박막과 물리적 식각 및 화학적 식각특성 확인에 적합한 관통형 실리콘 비아홀에 대한 식각특성에 대한 각각의 연구를 이온에너지분석법, 액티노메트리 분석법 등을 병행하여 수행하였다.

이중패턴형성공정에서 ACL 박막은 나노크기패턴 형성 시 희생막으로 사용된다. ACL 박막은 물리적인 식각특성 평가에 적합한 물질로 자화된 Ar 플라즈마에서의 식각특성을 연구하였다. 식각 실험 시 Source power, Bias power, 압력, 온도 그리고 O<sub>2</sub> 첨가 정도에 따른 식각 단면의 변화, 비등방도 그리고 식각 속도의 변화에 대한 영향을 확인하였다. Ion flux 및 이온에너지 분포 등도 이온에너지 분석법(Ion Energy Analysis)을 이용하여 측정하였다. 그리고, 이러한 측정결과를 바탕으로 식각단면의 변화를 설명하고자 하였다. 압력의 증가에 따라 단면상에서 식각속도가 증가함을 확인할 수 있었으며 ion flux보다는 ion energy에 의존하는 것으로 확인되었다. Bias power 증가 시엔 식각속도가 증가하며 식각 프록시화에 대한 영향이 큼을 확인하였다. IED 측정결과에서도 high energy 영역 ion flux가 증가함을 확인할 수 있었다. Source power 증가 시에도 식각속도가 증가하며 이는 ion flux 증가에 기인하는 것으로 보인다. 동일 조건하에서 자화된 플라즈마에서의 식각속도는 비자화 조건의 경우보다 1.7배 빠른 값을 보이며 ion energy 및 ion flux의 경우도 큰 차이를 보였다. 이와 같은 결과로 M-ICP 적용 시에 ICP 적용 시보다 상당히 빠른 식각속도를 확보할 수 있음을 확인하였다.

다. 이상에서 ACL Pattern 을 이용하여 Ar 이온을 중심으로 한 Physical effect 측면에서 식각현상에 대해 확인한 데 이어 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마에서의 Silicon 식각 실험을 통해 ion과 라디칼의 차이와 거동에 대해 살펴보고자 하였다.

관통형 실리콘 비아홀, 즉 TSV(Through Silicon Via) 공정은 반도체 공정에서 웨이퍼에 via hole을 형성하여 Chip과 Chip 또는 웨이퍼와 웨이퍼를 연결하는 3D stacking 기술의 핵심공정 중의 하나이다. 이러한 TSV 공정은 Throughput의 향상을 위해 높은 식각 속도를 기본 필요 조건으로 한다.

자화된 유도 결합 식각 장치 하에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마의 특성을 압력, 기판온도, Source power, Bias power, 가스혼합비 등의 변수를 고려하여 실제 식각실험을 진행하였으며 동일조건에 대한 플라즈마상태를 액티노미터를 이용한 광방출 분석법 (Actinometry)을 이용하여 라디칼 분석을 실시하고 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마의 복잡성과 오염 등에 따른 측정 부정확함을 배제하고 해석하기 위해 Ar 플라즈마하에서 이온에너지 분석(Ion Energy Analysis)을 수행하였다. 또한, 관통형 실리콘 비아홀 식각 특성에 대한 약자장 인가시의 효과에 대해 보고하고 자장 비인가 시의 경우와 비교하였다. 식각 특성의 변화를 관찰하기 위해 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub>의 가스혼합비와 압력에 변화를 주었다. 약자장이 인가된 M-ICP에서 라디칼과 이온종의 양은 증가하고 식각속도 또한 증가하였다. 최적의 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 혼합비에서 압력을 낮추는 것이 lateral etching을 최소화하고 좋은 등방비에서 높은 식각 속도를 얻을 수 있음을 확인하였다.

이상의 연구를 통해 M-ICP 장치를 이용하여 최신 반도체 공정에서 사용되는 물질과 Pattern에 대한 식각공정에서 고밀도 플라즈마의 형성을 통해 높은 식각 속도를 구현할 수 있는 동시에 저압에서도 운용가능함을 확인, 우수한 성능을 가지고 있음을 확인하였다. 물리적 식각과 화학적 식각 특성을 M-ICP와 ICP 상태에서 각기 관찰하고 이온과 라디칼의 변화분석을 통해 M-ICP가 가지는 특성

을 이해하고 실제 식각공정에서의 응용에서의 고밀도, 고식각속도 등의 장점을 확인했다는 점에 그 의의가 있다.

[부록] 나노 또는 마이크로 크기의 구조를 가진 Polymer의 표면에 대한 연구는 다양한 응용분야에 적용할 목적으로 많은 관심을 끌고 있으며 대표적인 분야가 물이나 기름이 잘 묻지 않는 필름소재, 투과성 소재, 그리고 섬유소재 분야 등이다. 플라즈마 처리 기술은 건식기술로 폐액이 생성되지 않는 친환경적인 기술로 플라즈마 처리 공정을 포함한 간단한 공정으로 구성이 가능하며 폐액 처리 공정이 불필요하여 저비용의 장점을 갖는다. 선행 연구에서 플라즈마의 밀도와 함께 이온을 독립적으로 control하여 폴리머 표면의 변화를 유도하는 연구는 거의 없는 상황이다. 따라서, 본 연구에서는 Bias power를 인가하여 독립적으로 거동을 조절할 수 있는 ICP chamber에서 CF<sub>4</sub> 가스를 사용하여 PET에 대한 플라즈마 건식 식각 처리 시 영향을 알아보고 표면의 변화와 mechanism을 밝히고자 하였다. CF<sub>4</sub> plasma에서 PET film에 대해 Source power, Bias power, 처리 시간 등 etch parameter에 의한 식각 시 표면변화특성을 살펴보고자 하였다.

Source power 변화에 따른 표면의 차이는 접촉각 등과 XPS에서도 유의할만한 차이점이 없었다. 처리시간의 변화에 따른 표면의 차이가 관찰되었으나 접촉각 측면에서 큰 차이는 보이지 않았다. Bias power에 변화를 준 경우에는 Bias power가 증가함에 따라 표면의 거칠기 및 결합의 변화, 접촉각의 변화가 관찰되었고 XPS 결과에서도 유의차가 관찰되었다. 표면의 거칠기와 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> group의 농도합의 변화, 그리고 접촉각의 변화는 Bias power 인가 정도에 따른 영향이 관찰되었고 PET 표면에 대한 ion 거동과 밀접한 관계가 있는 것으로 보인다.

또한, Bias power 변화 조건으로 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리된 PET 시료들에서 발수성 회복현상이 관찰되었다. 시간 경과에 따라 접촉각이 자발적으로 증가하였고 초

발수성에 가까운 접촉각을 보이게 되었다. XPS 분석결과 F1s 측정 결과는 Bias power가 증가함에 따라 684.4 eV의 peak가 증가하는 것이 확인되었고 684.4 eV 부근의 peak 와 발수성 회복 현상이 상당히 밀접한 관계가 있을 것으로 추정되어 발수성 회복 현상에 대한 추가 연구를 진행하였다.

25W의 Bias power를 인가한 플라즈마처리 후 시간경과에 따라 접촉각변화를 측정하고 XPS 표면 분석을 진행하였다. 시간경과에 따른 XPS 측정결과, 684.4 eV 부근의 F1s peak가 시간경과에 따라 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 684.4 eV 부근의 peak는 Carbon 원소나 결합과는 상관없는 약한 불소결합으로 플라즈마 공정과정에서 Ion bombardment에 의해 손상된 CF<sub>n</sub> 결합으로부터 나온 것으로 추정된다. 기존연구에서의 발수성 회복에 대한 메커니즘들은 O<sub>2</sub>, Ar, water vapor, 또는 ammonia plasmas 등에 대해 제안된 바 있으나 CF<sub>4</sub> 플라즈마에 대해서는 보고된 바 없다. 추가적인 연구가 필요함에도 불구하고 이동 또는 재결합을 통해 생성된 것으로 보이는 ionic fluoride 농도가 자발적으로 감소하는 현상이 발수성 회복의 근본 원인으로 확인되었다.

**주요어:** 자화 유도결합 플라즈마 (Magnetized inductively coupled plasma), 플라즈마 식각 (Plasma etching), ACL (Amorphous Carbon Layer), TSV (Through Silicon Via), 이온에너지분석기 (Ion Energy Analyzer), 광방출분석법 (Optical Emission Spectroscopy)

학번: 2009-30182

# 목 차

국 문 초 록 .....	i
목 차 .....	vi
그 립 목 차 .....	x
표 목 차 .....	xxi
<b>제 1 장 서 론 .....</b>	<b>1</b>
1. 1 아모퍼스카본박막에서의 건식식각특성.....	4
1. 2 관통형 비아홀에서의 건식식각특성.....	6
1. 3 논문의 구성 .....	6
<b>제 2 장 플라즈마를 이용한 건식 식각 장치 .....</b>	<b>9</b>
2.1 건식 식각에 이용되는 플라즈마 소스의 종류 .....	9
2.2 유도 결합 플라즈마(ICP) .....	13
2.2.1 유도 결합 플라즈마의 소스형태와 발생원리.....	13
2.3 기존의 자기장이 이용된 플라즈마 식각장치 .....	17
2.4 M-ICP시스템.....	19
2.4.1 유도결합형 플라즈마와 자기장이 인가된 유도결합형 플라즈마의 특성비교.....	19
2.4.2 플라즈마 실험 장치.....	22

<b>제 3 장 플라즈마 진단 장치 소개.....</b>	<b>29</b>
3.1 Ion Energy Analyzer에 의한 플라즈마 진단원리 및 장치.....	29
3.2 이온 에너지 분포 .....	32
3.3 분광 분석법에 의한 플라즈마 진단 원리 및 장치.....	34
<b>제 4 장 나노급 아모퍼스 카본 패턴의 건식 식각 특성.....</b>	<b>39</b>
4.1 아모퍼스 카본 소개 및 선행 연구 동향.....	39
4.1.1 아모퍼스 카본 소개 .....	39
4.1.2 선행 연구 동향 .....	43
4.2 평가 시료 및 실험 방법 .....	45
4.3 식각 Gas 및 조건 선정 .....	46
4.4 M-ICP 장치에서의 파라미터별 식각 영향 .....	48
4.4.1 압력의 영향 .....	48
4.4.2 Source power의 영향 .....	53
4.4.3 Bias power의 영향 .....	58
4.4.4 기판 온도 (Substrate Temperature) 의 영향.....	62
4.4.5 O <sub>2</sub> 첨가의 영향.....	64
4.5 M-ICP와 ICP 조건에서의 식각양상 비교 .....	68
4.5.1 자화여부에 따른 비교- 동일조건 .....	69
4.5.2 자화여부에 따른 비교- Source power.....	71
4.5.3 자화여부에 따른 비교- Bias power.....	75
4.6 요약 및 향후 과제 .....	78
<b>제 5 장 관통형 비아홀 건식 식각 특성.....</b>	<b>81</b>

5.1 실리콘 비아 홀 식각에 대한 소개 및 선행 연구.....	81
5.2 식각 Gas 및 조건 선정을 위한 Screening Test .....	88
5.2.1 SF <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> 혼합 가스 적용 시 식각특성 .....	89
5.2.2 상온에서의 SF <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> 가스 적용 시 식각특성 .....	91
5.3 SF <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> 플라즈마에서의 실리콘 비아홀 식각특성.....	93
5.3.1 실험에서의 실리콘 비아홀 식각 시료 제작 및 실험 방법...93	
5.3.2 SF <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> 플라즈마에서 기판온도의 식각에 대한 영향.....	96
5.3.3 Contact hole diameter에 따른 식각속도차의 원인.....	107
5.3.3.1 ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching) 의 정의.....	107
5.3.3.2 ARDE ( RIE Lag )의 원인.....	109
5.3.3.3 본 실험에서의 ARDE ( RIE Lag )의 원인들.....	112
5.4 공정 Parameter별 식각영향.....	113
5.4.1 압력에 따른 영향 .....	114
5.4.2 Source power에 따른 영향 .....	118
5.4.3 Self bias voltage에 따른 영향 .....	120
5.4.4 SF <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> 가스 혼합비의 변화에 따른 영향 .....	123
5.5 자화여부에 따른 식각 특성 변화.....	127
5.6 요약 및 향후 과제 .....	132
<b>제 6 장 결 론 .....</b>	<b>135</b>
<b>부록. PET film의 건식플라즈마에 의한 초발수성 연구.....</b>	<b>141</b>
A.1 Polymer 표면처리 방법과 특징.....	141
A.2 PET 등 폴리머 박막에서 소수성 표면 구현을 위한 종래의 연구.....	145

A.3 PET 시료 준비 및 실험 방법.....	147
A.4 Etch parameter에 따른 PET Film의 식각특성.....	150
A.4.1 PET film 소개 .....	150
A.4.2 Source power의 영향.....	153
A.4.3 처리시간의 영향.....	155
A.4.4 Bias power의 영향.....	157
A.4.5 시간 경과에 따른 발수성 회복 현상(Hydrophobic Recovery) ...	162
A.5 요약 및 향후 과제.....	168
참 고 문 헌 .....	171
ABSTRACT .....	181

## 그림 목 차

그림 1.1 플라즈마의 분류.

그림 1.2 Device별 pitch size, Lithography 및 Wafer size 의 예측

그림 2.1.1 Pressure와 Plasma Density에 따른 플라즈마 식각 장치의 구분

그림 2.1.2 양산업체'A'의 CCP type Etcher의 개략도 [ 서울대 수업자료 ]

그림 2.1.3 양산업체'B'의 CCP type Etcher의 개략도 [ 서울대 수업자료 ]

그림 2.2.1 평판형 유도 결합 플라즈마 장치의 개념도

그림 2.2.2 실린더형 유도 결합 플라즈마 장치의 개념도

그림 2.2.3. 유도 결합 플라즈마의 전기적 등가 회로

그림 2.3.1 TEL사의 DRM (Dipole Ring Magnet) - Ni-Fe-Alloy판으로 된 영구자석이  
설치된 구조

그림 2.4.1 자화된 플라즈마 식각장치의 구조도

그림 2.4.2 자화된 플라즈마 식각장치의 실제 사진

그림 2.4.3 자화된 플라즈마 식각장치에서의 영구자석장치 별 자장 Flux

그림 2.4.4 영구자석 조건별 축방향 플라즈마 밀도

그림 3.1.1 이온 에너지 분석기의 개략도

그림 3.1.2. 전압전류 곡선

그림 3.1.3. 전압전류 곡선을 미분한 이온에너지분포 곡선

그림 3.3.1 분광 분석 장치의 개념도

그림 4.1.1 Amorphous carbon 필름을 이용한 식각 패터닝

그림 4.1.2 Amorphous carbon 필름을 이용한 DPT (Double Patterning Technology) 방법의 순서도.

그림 4.1.3 Amorphous carbon 의 성장

그림. 4.2.1 실험에 사용한 amorphous carbon 필름을 이용한 패터닝의 구조

그림. 4.3.1 Amorphous carbon 필름 식각에서의 이온과 중성 라디칼의 방향성.

그림 4.4.1. 이온에너지 sheath drop 에 의한 bi-modal IED

그림 4.4.1.1 압력 변화에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 후 단면

그림 4.4.1.2 압력에 따른 이온에너지 분포 (Normalized)

그림 4.4.1.3 압력 변화에 따른 이온 flux의 변화

그림 4.4.1.4 ICP에서의 압력 변화에 따른 IED 변화

그림 4.4.2.1 Source power 변화에 따른 아모퍼스 카본 패턴 수직 식각 속도

그림 4.4.2.2 Source power 에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 후 단면

그림 4.4.2.3 Source power 에 따른 이온에너지 분포 (Normalized)

그림 4.4.2.4 Source power 증가에 따른 이온 flux의 변화

그림 4.4.3.1 Bias power 에 따른 amorphous carbon 패턴 수직 식각 속도

그림 4.4.3.2 Bias power 에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 후 단면

그림 4.4.3.3 Bias power 에 따른 이온 에너지 분포 (Normalized)

그림 4.4.3.4 Bias power 에 따른 이온 flux 의 변화

그림 4.4.4.1 기판 온도에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 후 단면

그림 4.4.5.1 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 아모퍼스 패턴 식각 단면

그림 4.4.5.2 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 amorphous carbon 패턴 수직 및 측면 식각 속도

그림 4.4.5.3 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 amorphous carbon 패턴 수직 및 수평 식각 속도비

그림 4.4.5.4 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 이온에너지 분포 (Normalized)

그림 4.4.5.5 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 O<sub>2</sub><sup>+</sup> 이온에너지 분포변화

그림 4.5.1.1 자화 여부에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 단면

그림 4.5.1.2 자화 여부에 따른 IED 변화 (Normalized)

그림 4.5.1.3 자화 여부에 따른 이온 Flux 변화

그림 4.5.2.1 자화 여부 및 Source power 변화에 따른 amorphous carbon 식각 단면

그림 4.5.2.2 자화 여부 및 source power 변화에 따른 식각속도의 변화

그림 4.5.2.3 Source power 증가에 따른 M-ICP vs ICP에서의 IED 비교

그림 4.5.2.4 Source power 증가에 따른 M-ICP vs ICP에서의  
ion flux 비교 (Normalized)

그림 4.5.3.1 자화 여부 및 Bias power 변화에 따른 아모퍼스 식각단면

그림 4.5.3.2 자화 여부 및 Bias power 변화에 따른 식각속도의 변화

그림 4.5.3.3 Bias power 증가에 따른 M-ICP vs ICP에서의 IED 비교

그림 4.5.3.4 Bias power 증가에 따른 M-ICP vs ICP에서의 ion flux 비교

그림 5.1.1 Bosch Process 모사도

그림 5.1.2. Scallop Image

그림 5.1.3. Etch Properties at cryogenic properties.

그림 5.2.1.1 기판 온도 변화에 따른 실리콘 비아 홀의 단면 Image

그림 5.2.2.1 상온(25°C)에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 비 변화에 따른 실리콘 비아 홀의 단면

그림 5.3.1.1 평가용 시료의 식각 전 모식도

그림 5.3.1.2 평가용 시료의 Pattern에서의 Hole 크기별 배열 형태

그림 5.3.1.3 평가용 시료의 10  $\mu\text{m}$  직경 contact hole에서의  
Hard Mask 식각 후 단면 Image.

그림 5.3.2.1 기판온도에 따른 Hole Size별 수직식각속도 변화

그림 5.3.2.2 기판온도에 따른 Si 식각 전후 XPS 분석 결과(Si 2p)

그림 5.3.2.3 기판온도에 따른 Hole Size별 비등방도 변화

그림 5.3.2.4 기판온도에 따른 비아 홀 식각 단면 변화 (20  $\mu\text{m}$  contact hole)

그림 5.3.2.5 기판온도에 따른 XPS 분석 결과 / 10  $\mu\text{m}$  diameter,  $-25^{\circ}\text{C}$

그림 5.3.2.6 기판온도에 따른 XPS 분석 결과 / 10  $\mu\text{m}$  diameter,  $5^{\circ}\text{C}$

그림 5.3.2.7 기판온도에 따른 XPS 분석 결과 / 50  $\mu\text{m}$  diameter,  $-25^{\circ}\text{C}$

그림 5.3.2.8 기판온도에 따른 XPS 분석 결과 / 50  $\mu\text{m}$  diameter,  $5^{\circ}\text{C}$

그림 5.3.3.1 ARDE (혹은 RIE Lag) 현상의 개념도

그림 5.3.3.2 Deep Silicon 식각의 경우의 ARDE가 심한 SEM Image

그림 5.3.3.3 패턴 식각 시 solid angle의 변화

그림 5.3.3.4 패턴 식각시 발생하는 Surface Charging

그림 5.4.1 SF<sub>6</sub>, Ar 혼합 플라즈마에서의 양이온 분포

그림 5.4.1.1 압력 변화에 따른 식각 단면

그림 5.4.1.2 압력 변화에 따른 식각 속도와 비등방도 변화

그림 5.4.1.3 압력 변화에 따른 라디칼 밀도의 변화

그림 5.4.1.4 압력 변화에 따른 이온에너지 분포의 변화 (Ar Plasma)

그림 5.4.1.5 압력 변화에 따른 ion flux의 변화 (Ar Plasma)

그림 5.4.2.1 Source power 변화에 따른 식각 속도와 비등방도 변화

그림 5.4.2.2 Source power 변화에 따른 라디칼 밀도 변화

그림 5.4.2.3 Source power 변화에 따른 이온에너지 분포의 변화 (Ar Plasma)

그림 5.4.3.1 Self bias voltage 변화에 따른 식각 단면

그림 5.4.3.2 Self bias voltage 증가에 따른 식각속도와 비등방도 변화

그림 5.4.3.3 Self bias voltage 변화에 따른 라디칼 밀도 변화

그림 5.4.3.4 Self bias voltage 변화에 따른 이온에너지 분포의 변화 (Ar Plasma)

그림 5.4.4.1 가스혼합비 변화에 따른 식각속도와 비등방도 변화

그림 5.4.4.2 가스혼합비 변화에 따른 라디칼 밀도 변화

그림 5.5.1 자장 인가 여부에 따른 동일 조건에서의 식각속도 차

그림 5.5.2 자장 인가 여부에 따른 동일 조건에서의 식각단면

- 자장 인가 25G vs. 0 G

그림 5.5.3 자화여부에 따른 라디칼 밀도의 변화

그림 5.5.4 자장 인가 여부에 따른 이온에너지 분포의 변화 (Ar Plasma)

그림 5.5.5 자장 인가 여부에 따른 가스 혼합비 별 식각속도 및 비등방도 비교

그림 5.5.6 차장 인가 여부에 따른 가스혼합비 별 라디칼 밀도 변화

그림. A.1.1 소수성과 발수성의 접촉각

그림. A.1.2 초소수성을 갖는 연잎의 이미지 및 구조 모사도

그림 A.2.1 Chemical structures of organosilane precursors.

그림 A.2.2 저온 CVD 방법에 의한 나노 섬유 및 소수성 폴리머 표면 상의 FAS  
소수성 막의 생성모델.

그림 A.3.1 플라즈마 처리 장치

그림 A.3.2. Bias power 와 Self bias voltage

그림 A.3.3. 자체 제작한 접촉각 측정기

그림 A.4.1.1 PET (Polyethylene Terephthalate)의 생성 반응식

그림 A.4.1.2 CF<sub>4</sub>의 플라즈마 반응

그림 A.4.1.3 Fluorine과 Carbon 결합의 반응

그림 A.4.2.1 Source power 변화에 따른 PET 시료의 SEM 사진

그림 A.4.2.2 Source power 변화에 따른 PET 시료의 접촉각 변화와  
CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 결합의 함

그림 A.4.3.1 처리시간 변화에 따른 PET 시료의 SEM 사진

그림 A.4.3.2 처리시간변화에 따른 PET 시료의 접촉각 변화와  
CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 결합의 함의 변화

그림 A.4.4.1 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 SEM 사진

그림 A.4.4.2 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 AFM 측정 결과

그림 A.4.4.3 Bias power 변화에 따른 IED의 변화

그림 A.4.4.4 Bias power 변화에 따른 Ion flux의 변화

그림 A.4.5.1 Bias power 인가 플라즈마 처리된 PET 시료의 시간 경과에 따른  
접촉각 변화 - 처리 직후와 120일 경과 후 측정결과 비교

그림 A.4.5.2 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 F1s XPS 측정 결과

그림 A.4.5.3 Bias power 인가 플라즈마처리 후 시간경과에 따른  
접촉각 변화 - 일주일 간격으로 측정

그림 A.4.5.4 Bias power 인가 플라즈마처리 후 시간경과에 따른  
접촉각 변화 촬영 이미지 - 일주일 간격으로 측정

그림 A.4.5.5 시간 경과에 따른 Ionic fluoride peak의 변화

그림 A.4.5.6 'Free' F 등을 포함한 XPS peak

그림 A.4.5.7 처리 시료의 Widescan XPS spectrum

## 표 목 차

- 표 4.1 Etch Hard Mask 용 ACL precursor의 종류별 분자구조와 주요 특성
- 표 4.2 Amorphous carbon 필름을 이용한 식각 연구 동향
- 표 4.3 압력에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 속도
- 표 4.4 Source power 증가에 따른 amorphous carbon 패턴에서의 측면식각 속도.
- 표 4.5 기판온도에 따른 amorphous carbon 패턴에서의 식각속도, 비등방도  
Profile angle의 변화
- 표 4.6 자화 여부에 따른 amorphous carbon 패턴에서의 수직방향 식각속도
- 표 4.7 자화 여부 및 Source power 증가에 따른 amorphous carbon 패턴에서의  
수직식각속도의 변화
- 표 4.8 자화 여부 및 bias power 증가에 따른 amorphous carbon 패턴에서의  
수직방향 식각속도의 변화
- 표 5.1. Bosch Process 와 Steady state Process(Non-Bosch)간  
주요이용가스 및 장단점 비교
- 표 5.2 온도 변화에 따른 실리콘 비아 홀의 수직방향 식각속도 및 비등방도

표 5.3 상온에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 비 변화에 따른 실리콘 비아 홀의 식각특성

표 5.3.1 기판온도에 따른 식각 시료의 XPS 분석 결과 / 10 μm diameter,

표 5.3.2 기판온도에 따른 식각 시료의 XPS 분석 결과 / 50 μm diameter,

표 5.3.3 기판온도에 따른 처리 시료의 XPS 원소 분석 결과 - 10 μm diameter

표 5.3.4 기판온도에 따른 처리 시료의 XPS 원소 분석 결과 - 50 μm diameter,

표 5.4.1 Formation energy

표 5.4.2 Bond dissociation energy

표 5.5.1. SF<sub>6</sub>/(SF<sub>6</sub>+ O<sub>2</sub>) 혼합비에 따른 F\*/O\*

표 A.1.1 플라즈마 건식처리와 화학적 습식 처리 간 장단점 비교.

표 A.1.2 결합별 표면 에너지

표. A.4.2.1 Source power 변화에 따른 PET 시료의 XPS C1s peak 분석

표. A.4.4.1 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 접촉각 측정 결과

표. A.4.4.2 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 XPS C1s peak 분석

표. A.4.5.1 Metal fluoride의 B.P.

## 제 1 장 서 론

플라즈마 (plasma) 는 멀리 떨어져있는 입자 간에 쿨롱힘 (Coulombic force) 으  
로 서로 영향을 받아 집단적 행동 (collective behavior) 을 하면서, 전기적으로 준  
중성 (quasi-neutral) 을 띄며 부분적으로 이온화된 기체로 정의된다[1]. 1928년 I.  
Langmuir가 Tonk등과 함께 진공관 내 기체 방전에 관한 연구 중 글로우 방전으  
로 생성되는 이온화된 기체가 특이한 성질을 띄는 것에 주목, 벌크부분의 명칭  
에 대해 고민하다가 그리스어 어원을 가지며 의학용어로도 사용되고 있던 플라  
즈마의 개념을 도입, 명명하여 사용되기 시작했다고 알려져 있다[2].

플라즈마에 대한 연구는 태양, 번개, 오로라 등 자연계에 존재하는 플라즈마에  
대한 연구뿐 아니라 반도체, PDP, LED, 의학, 환경 등[3,4,5,6,7] 관련 산업이 발  
전함에 따라 그 응용 분야 연구 등 매우 다양해졌다. 이른바 기존 경박단소의  
경향과 최근의 Smartphone등 내의 카메라, 전자책 등의 기능의 통합으로 보다  
작은 반도체 소자에 많은 기능을 담고 초고속, 대용량 정보처리의 필요성이 점  
차 중요해지면서 반도체 메모리 소자의 선풍은 점차 감소하여 나노에 근접한  
초미세 디바이스의 시대가 되었다. 이러한 반도체 소자의 제조공정에서 플라즈  
마를 이용한 건식 식각 공정은 핵심 기반 기술로서 그 중요성이 더욱 부각되고  
있다.

플라즈마는 그림 1.1과 같이 온도와 밀도에 따라 분류할 수 있는데[8], 여러  
종류의 플라즈마 중 반도체 공정 등에서 사용되는 건식 식각용 플라즈마는 글  
로우 방전 (Glow discharge)에 의해 만들어진다. 글로우 방전은 직류와 radio  
frequency 등을 인가하여 동작하는데 동작 압력이 낮고, 전자와 중성 입자 또는  
전자와 이온간의 충돌 주파수가 각 종들간의 열적 평형을 이루기에 불충분하므  
로 전자의 온도가 상당히 높은 반면, 이온이나 중성 입자의 온도는 크게 높지

않아 저온 플라즈마(cold plasma)라고 불린다. 플라즈마 건식식각은 sheath에서 가속된 이온이 기판에 수직인 방향으로 입사하도록 할 수 있어 비등방성(anisotropic etching) 식각이 가능하다. 따라서, 등방성인 습식 식각에 비해 미세 구조의 형성 시 매우 유리하므로 반도체 공정의 식각 공정은 대부분 건식 플라즈마에 의한 식각 방식을 사용하고 있다.

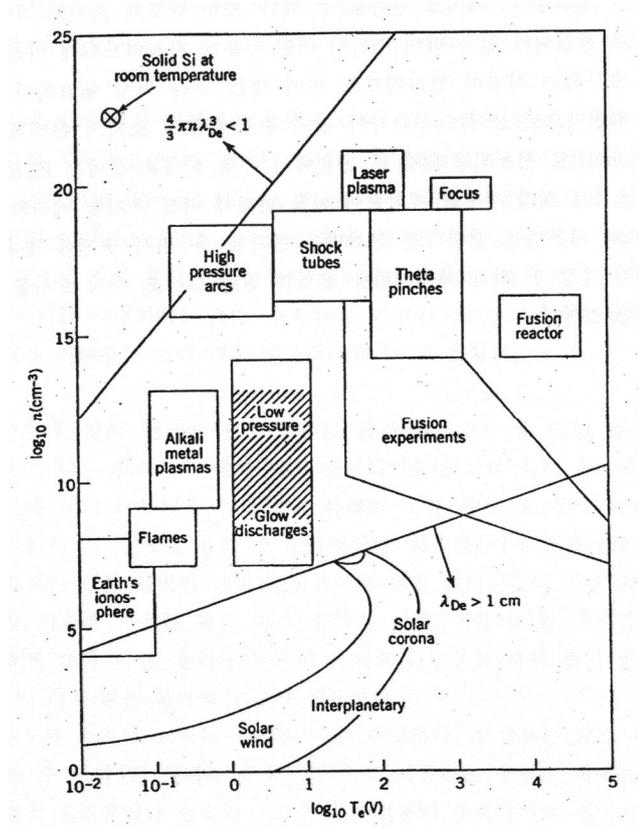


그림 1.1 플라즈마의 분류[8]

전세계의 모든 소자제조업체에서 소자의 고집적도화 및 반도체 생산 장비의

대면적화가 지속적으로 이루어지고 있다. 그 중에서도 제조공정의 큰 부분을 차지하고 있는 건식식각공정에서는 Pitch size 감소와 scaling 한계를 극복하기 위한 방법으로 나노급 패턴 식각과 3D 식각 공정에 대한 연구가 필요하게 되었다(그림 1.2). 한편, 휴대용 디스플레이 산업에서도 소형의 디바이스에 대한 수요가 증가함에 따라, 미세 패턴 가공에 유용한 건식식각기술이 도입되고 있다[9].

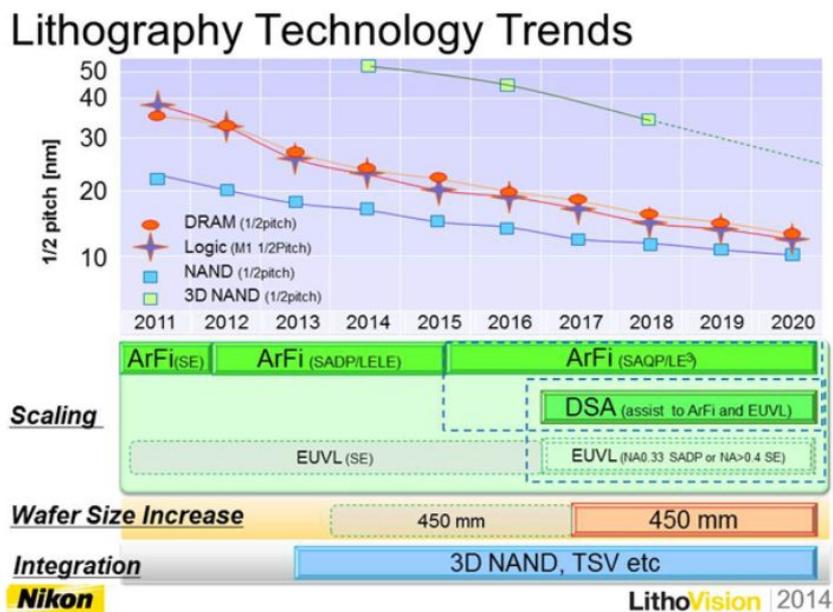


Figure 1. Lithography technology trends. Source: Nikon

그림 1.2 Device별 Pitch size, Lithography 및 Wafer size 의 예측 [10]

이러한 적층형 소자와 3D 소자의 제조에는 기존에 비해 더욱 향상된 수준의 고밀도, 고균일도의 플라즈마 공정이 요구된다. 이러한 요구에 대응하기 위해서는 기존의 용량결합형 플라즈마 소스 및 유도결합형 플라즈마 소스의 특성을

개선한 새로운 플라즈마 소스의 개발이 요구된다. 여기에 반도체 제조에 있어 양산성 개선을 위해 기존의 직경 300mm 웨이퍼에서 450mm 웨이퍼로의 전환에 대한 연구가 활발히 벌어지고 있다. 450mm 웨이퍼로 대면적화되는 경우에 기존 공정에 비해 보다 고밀도, 고균일도의 플라즈마 소스가 필요하게 되었다 [10,11].

이러한 요구를 충족하기 위한 플라즈마 소스에 대한 연구목적으로 고밀도 플라즈마 소스인 유도결합형 플라즈마를 기본으로 한 수직 방향의 약자기장이 인가된 유도결합 플라즈마(Magnetized Inductively Coupled Plasma ; M-ICP) 장치를 제작하여 연구가 진행되고 있다. 약자기장이 인가된 경우 새로이 요구되는 플라즈마 특성에 부합되는 장점이 많은 것으로 알려져 있으나 산화막 식각 일부를 제외하고는 아쉽게도 실제 식각과 연계된 연구는 많이 부족한 실정이다.

본 연구에서는 새로운 접근 방법으로 반도체 최신공정에 많이 사용되고 있는 ACL박막에 대해 물리적 식각 특성을 중심으로 연구하고, 실리콘 식각인 관통형 비아 홀 식각에 대해 물리적 식각특성과 화학적 식각 특성을 플라즈마 진단과 연계하여 자화된 플라즈마의 특성과 응용 방향에 대해 살펴보고자 한다. 또한, 부록으로 PET film 표면에 대한 플라즈마 표면처리를 통한 소수성 연구를 통해 Parameter별 효과를 확인하고 그 mechanism을 파악하고자 하였다.

## 1.1 아모퍼스 카본 박막에서의 건식식각특성

반도체 회로의 선폭이 미세화됨에 따라 Photoresist (PR) 등 재래의 방법에 의한 패터닝으로는 그 한계에 이르러 이미 십여 년 전부터 새로운 대체 물질들을 찾아 보다 작은 회로선폭을 구현하는 방법이 집중적으로 연구되고 있다. 스캐너에 사용되는 광원의 파장이 짧아지면서 초점심도 (Depth of Focus)가 낮아지게

되고 이로 인해 PR 두께 또한 매우 낮아지게 되었다. 낮아지는 PR 두께로는 현재와 앞으로의 미세 패터닝과 높은 종횡비를 가진 반도체 소자 공정의 진행에 어려움이 생기게 된다. 선택비 등이 보다 중요한 요소로 기존 PR을 대체할 수 있는 하드마스크 (Hard Mask) 의 도입이 보다 확대되고 있는 상황이다. 일반적인 하드마스크로는 산화막 계열, 질산화막 계열, 금속 계열, 금속 혼합물 계열 등이 있고 많이 활용되고 있으나 후속 공정 진행 후에도 남게 되고 쉽게 제거할 수 없다는 단점이 있다. 따라서, 공정 진행 후 쉽게 제거할 수 있는 대체 물질이 개발되어 하드마스크 계열로 이용되고 있다. 그 종류로는 탄소(Carbon)가 주 성분인 아모퍼스 카본 막질 (Amorphous Carbon Layer, ACL) 계열, Spin On coating 이 가능한 SOH 계열로 실리콘 (Silicon)이 보다 많이 혼합된 Si-SOH 와 카본이 혼합된 C-SOH 등이 있다. 이러한 쉽게 제거할 수 있는 하드 마스크 계열은 미세 패터닝 공정 진행 시 많은 공정에서 사용되고 있다. 특히 DPT(Double Patterning Technology) 기술과 그보다 더 미세한 패터닝에 활용되는 기술인 QPT(Quadruple Patterning) 등으로 그 용도가 더욱 확대되고 있는 상황이다.

아모퍼스 카본 막질에 대한 식각 연구는 ICP 하에서 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 등의 식각 가스 변화와 입력 Power 등 플라즈마 변수의 변화에 따른 영향을 식각 모양의 변화를 확인하는 방법을 사용한 연구 방향으로 전개되어 왔다. 지금까지와는 달리, 본 연구에서는 새로운 접근방법으로 자화된 Ar 플라즈마 하에서 C-C 결합으로 이뤄진 ACL 박막에 대해 물리적 식각특성을 확인하고 이온에너지 분석 결과와 연계하여 해석하고자 하였다. 식각 실험 시 소스 파워, 바이어스 파워, 압력, 온도 그리고 O<sub>2</sub> 첨가 정도에 따른 식각 단면의 변화, 비등방도 그리고 식각 속도의 변화에 대한 영향을 확인하고 이온플럭스 및 이온에너지 분포 등은 이온에너지 분석법(IEA) 등을 이용하여 측정하였다. 그리고, 이러한 측정결과를 바탕으로 식각단면의 변화를 설명하고자 하였다.

## 1.2 관통형 비아 홀에서의 전식식각특성

반도체 소자 집적도의 한계를 극복하기 위한 노력으로는 2개 이상의 소자를 수직방향으로 연결하는 기술을 사용하는 ‘적층형 소자 (또는 Stack 형 소자)’ 제조 방법과 기존 2D 기술의 한계를 넘어서기 위해 3D Integration 기술을 이용한 ‘3D 소자’ 제조방법 등이 있다. 3D Integration 기술은 TSV와 같이 기존의 반도체 공정을 기반으로 하며 단위면적당 트랜지스터의 개수를 극대화 할 수 있도록 기존 2차원으로 배치되었던 소자들을 3차원으로 적층하여 크기를 줄이고 결국 패키지의 소형화가 가능해진다. 이러한 적층형 소자와 3D 소자의 제조에는 기존에 비해 더욱 향상된 수준의 고밀도, 고균일도의 플라즈마 공정이 요구된다. 본 연구에서는 자화된 유도 결합 식각 장치 하에서 앞의 ACL pattern에 이어 화학적, 물리적 식각 특성을 지닌 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마에 대해 소스 파워, 바이어스 파워, 기판온도, 가스 혼합비 등 각 파라미터별로 액티노미터를 이용한 광방출 분석법 (Actinometry)와 이온에너지 분석기의 오염과 음이온 등의 영향을 배제하고 해석하기 위해 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 대신 Ar 플라즈마에 대한 이온에너지 분석(Ion Energy Analysis) 등을 진행, 파라미터변화와 자화여부에 따른 특성치의 해석과 이의 실리콘 비아홀 식각에서의 응용에 대해 검토하고자 하였다.

## 2. 이 논문의 구성

이 논문은 제 1 장의 서론과 제 6 장의 결론을 포함하여 모두 6장으로 구성 되어 있다. 제 2 장은 본 연구에서 사용된 플라즈마 식각 장치에 대하여 소개 하였다. 식각에 사용되는 각종 플라즈마 소스에 대해 알아보았다. 특히 유도 결합 플라즈마 발생 장치의 원리와 자화된 유도결합 플라즈마 발생장치에 대해

살펴보았다. 제 3 장에서는 식각 실험 시 사용한 건식 식각 장치의 플라즈마 특성을 알아보기 위해 사용한 이온 에너지 분석기, 분광 분석법의 원리에 대하여 간략히 소개하였다. 제 4 장에서는 물리적 식각이 가능한 아모퍼스 카본 소개 등을 포함하여 이에 대한 종래의 건식식각연구동향, 실험에서 평가한 시료의 구조에 대하여 소개하고, 식각 Parameter에 따른 식각결과에 대하여 보고하였다. 또한, 이온 에너지 분석기를 사용한 진단을 통하여 실험결과에 나타난 차이를 해석하고자 하였다. 제 5 장에서는 물리적, 화학적 식각이 동시에 일어나는 관통형 비아 홀 (TSV) 건식 식각 실험을 위한 시료의 구조에 대해 설명하고, 자화된 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마 하에서 공정 변수에 의한 건식 식각 특성에 대해 연구하였다. SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마에서는 화학적 식각의 영향이 커지게 되므로 Actinometrical OES tool을 이용한 라디칼의 변화를 측정하여 분석하는 동시에 물리적 식각특성을 측정할 수 있는 Ar 플라즈마 하에서 이온 에너지 분석기를 사용한 진단을 통하여 실제 실험 결과에 나타난 차이를 해석하고자 하였다. 4장과 5장의 식각실험과 라디칼 진단은 영구자석이 구비된 장치에서 진행되었으며 이온에너지 분포 분석은 전자석이 설치된 장치에서 동일 자장 조건하에서 진행되었다. 마지막 6 장에서는 앞의 주요 결과들을 바탕으로 결론을 서술하고 향후 연구 방향을 제시하였다.

한편 부록에서는 Polymer의 표면에 대해 건식플라즈마에 의한 초발수성으로의 개질연구를 포함하였다. 건식플라즈마 처리 기술은 친환경적인 기술로 간단한 공정으로 구성이 가능하며 폐액 처리 공정이 불필요하여 저비용의 장점을 갖는다. 선행 연구에서 플라즈마의 밀도와 함께 이온을 독립적으로 control하여 폴리머 표면의 변화를 유도하는 연구가 거의 없는 상황으로 바이어스 파워를 인가하여 독립적으로 거동을 조절할 수 있는 ICP chamber에서 CF<sub>4</sub> plasma를 이용, PET film에 대해 바이어스파워를 조절하여 PET film 에 대한 플라즈마 건식

식각처리 시 영향을 알아보고 초발수성 표면으로의 변화와 그 변화의 원인을 밝히고자 하였다.

## 제 2 장 플라즈마를 이용한 건식 식각 장치 소개

### 2.1. 건식 식각에 이용되는 플라즈마 소스의 종류

플라즈마 식각 공정은 미세 패턴을 구현하는 공정으로 반도체 공정의 핵심 공정의 하나라고 할 수 있다. 플라즈마 소스별 구분으로는 용량 결합 플라즈마 (Capacitively Coupled Plasma), 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma), ECR 플라즈마(Electron Cyclotron Resonance Plasma), 헬리콘 플라즈마(Helicon Plasma) 등과 이외에도 여러 형태가 제안되었고 최근엔 보다 다양한 방식에 의한 장치들이 활용되고 있다. 그림 2.1.1은 다양한 플라즈마 식각 장치의 사용 공정 압력과 플라즈마 밀도에 따른 분류를 나타낸 것이다[12].

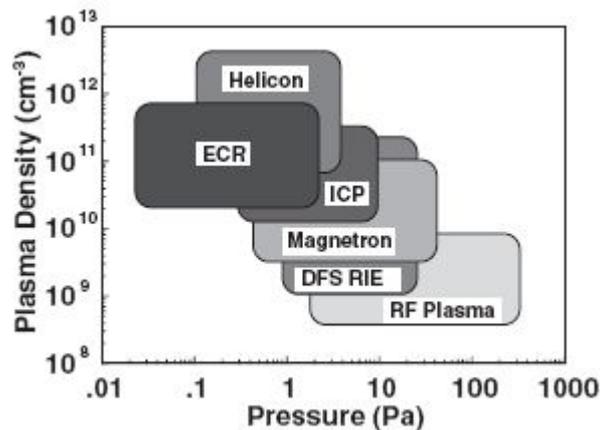


그림 2.1.1 Pressure와 Plasma density에 따른 플라즈마 식각 장치의 구분 [12]

그 중에서 RF를 기판에 인가하는 방식인 RIE type[13]의 etcher는 이온의 거동에 대한 조절이 가능하므로 화학적 식각뿐만 아니라 물리적 식각에 의한 빠른

식각속도를 얻을 수 있어 미세 패턴 형성과 식각 속도 향상을 꾀할 수 있게 되었다. 보다 발전된 형태로 chamber 외부에 영구자석을 부착한 MERIE type[14]의 etcher가 등장하게 되었는데 chamber 주위에 자기장을 인가하여 전자가 chamber wall을 통해 밖으로 손실되는 것을 억제, 플라즈마 밀도를 높이는 방법으로 더욱 빠른 식각속도를 얻을 수 있게 되었다. 200mm 직경 Wafer 단계에서는 TEL사의 DRM (Dipole-Ring Magnet)이 대표적인 장비로 Oxide 막질 식각 시 많이 이용되었다. 2000년대 중반 이후 300mm 직경 Wafer를 이용한 제조과정에서 사용되는 장비들은 Dual Frequency CCP 또는 Triple Frequency CCP 형태를 갖추고 이의 파생형태로 전개되고 있다. 그림 2.1.2는 어느 양산장비업체의 식각장치구조도이다. 2MHz, 그리고 60MHz 의 플라즈마 전원이 연결된 구조로 되어 있다. 그림 2.1.3은 어느 양산장비업체의 Triple CCP 챔버의 개략도인데 2MHz, 27MHz, 그리고 60MHz의 플라즈마 전원을 연결한 구조로 되어 있다. 양자 모두 플라즈마 밀도와 함께 이온, 라디칼 등의 거동을 조절할 수 있는 특성을 가진다. 두 개 또는 세 개의 주파수를 사용함으로써 이온과 라디칼의 거동을 조절하여 Profile과 식각 선택비를 개선할 수 있기 때문이다. LAM사의 Flex Series, TEL사의 Shin, Vigus와 AMAT사의 Avatar 등이 대표적인 장비들이다.

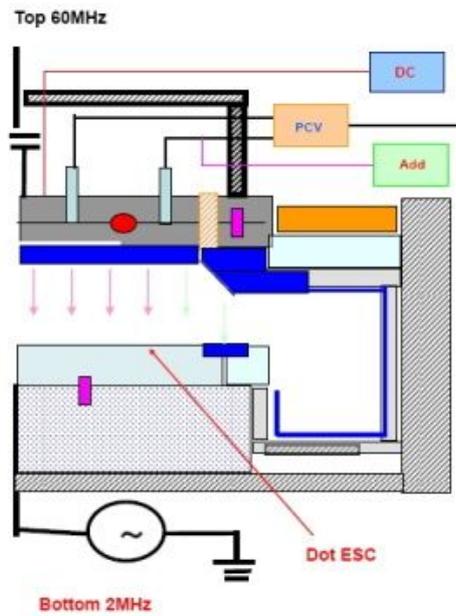


그림2.1.2 양산업체 'A'의 CCP type Etcher의 개략도 [15]

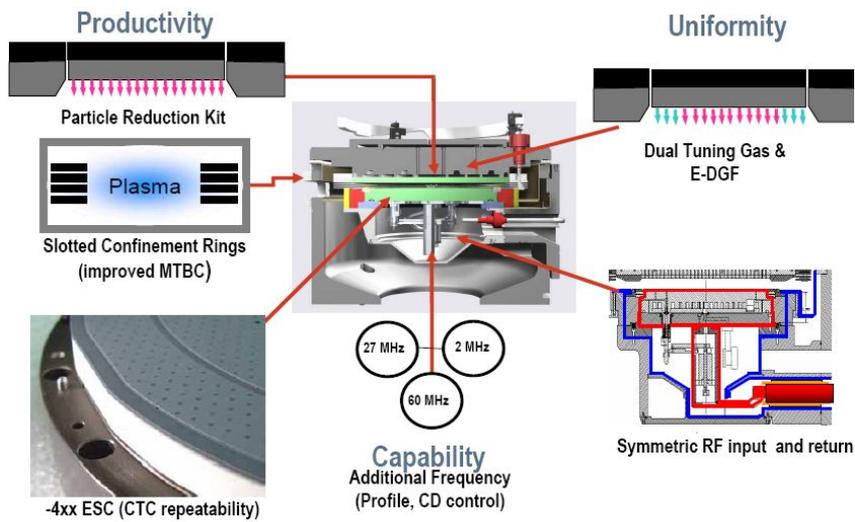


그림2.1.3 양산업체 'B'의 CCP type Etcher의 개략도 [15]

또 다른 형태인 유도 결합 플라즈마 (ICP) [16]는 Chamber의 상부 또는 측면에 원형 또는 나선형의 안테나를 설치한다. RF를 인가하고 Coil에 전류를 흘려 자기장을 만들며, 이러한 자기장에 의해 chamber내에도 전기장이 유도되는데 전자를 가속시켜 플라즈마를 형성한다. 장치의 구조가 간단하며 낮은 압력에서도 플라즈마를 발생시킬 수 있어 미세 패턴 가공에 유리한 측면이 있다. 또한, 기판에 bias power를 인가할 수 있도록 하여 독립적으로 ion control과 radical control이 가능하다. ICP etcher는 반도체 공정에서 Poly silicon 식각이나 Al 등의 식각 시 주로 사용되는데 그 이유는 Gate 등과 같은 미세패턴형성공정은 저압에서도 공정 진행이 가능하고 Poly silicon 식각이 가지는 특성으로 radical에 의한 chemical etch를 중심으로 식각할 수 있기 때문이다.

ECR 플라즈마 및 헬리콘 플라즈마는 마이크로 wave를 이용하는 것으로, ECR 플라즈마는 1 mTorr 이하의 저압에서도 안정적인 방전이 가능하면서도 높은 방전 효율을 가진다[17]. 그러나, 입력 주파수인 2.45 GHz 에서 효율적인 공진을 위해서는 1 kG 정도 이르는 강한 자장이 필요한데 대면적 플라즈마를 형성하기 위해 장치의 크기가 커져야 하므로 이것이 단점으로 나타난다. 헬리콘 플라즈마는 헬리콘이라는 플라즈마 내부에 생성된 파의 특성을 이용한다. 헬리콘은 Whistler Waver가 자화된 일정 크기의 용기 내에 구속되어 전파되는 wave로서 이 전자기파의 자기장 선단(tip)이 나선형을 따라간다. 헬리콘 플라즈마는 수~수십 MHz의 입력 주파수 영역에서  $10^{12}/\text{cm}^3$  이상의 고밀도의 플라즈마를 형성할 수 있으나 대면적화 하는 것이 어려운 단점을 가지고 있다.

## 2.2 유도 결합 플라즈마 (ICP)

### 2.2.1 유도 결합 플라즈마의 플라즈마 소스의 형태와 발생 원리

유도 결합 플라즈마에는 크게 실린더형과 평판형의 유도 결합 플라즈마 소스가 있다[17,18]. 그림 2.2.1의 평판형의 경우, 가운데로부터 밖으로 1~4 회의 와선형으로 통상 구리선인 wire를 감은 형태로 Source 형성을 위한 장치가 Chamber 밖에 형성되며 진공 상태로 유지되는 Chamber 내부와 분리된다. 한편, 와선형의 안테나로부터 전자기파가 Chamber 내부로 침투할 수 있도록 아노다이징 처리된 알루미늄이나 퀴츠와 같은 절연물질을 Chamber 상부에 놓는 구조로 되어 있다. Chamber 내에 Gas를 주입하고 안테나에 고주파를 가했을 때, Chamber 상부의 절연체를 통해 전자기파가 내부로 투과됨으로써 플라즈마가 형성된다. Wafer가 놓이는 기판에는 별도의 바이어스 파워를 인가할 수 있는데, 이는 유도 결합 플라즈마 소스로부터 생성된 플라즈마 내 이온의 방향성을 조절하여 이방성 식각을 유도하기 위한 목적으로 적용한다.

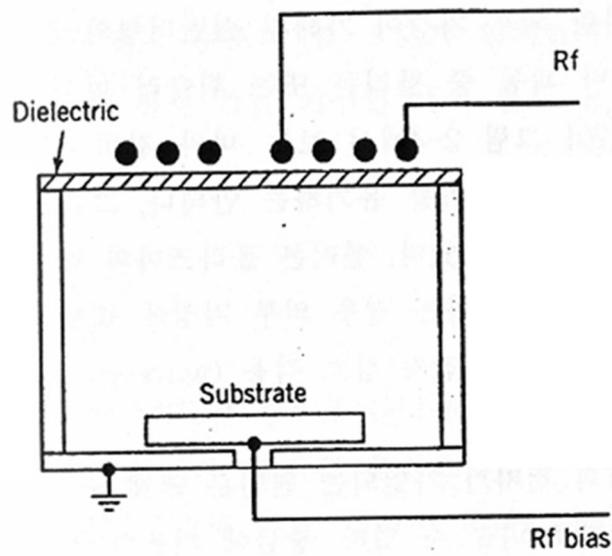


그림 2.2.1 평판형 유도 결합 플라즈마 장치의 개념도 [17]

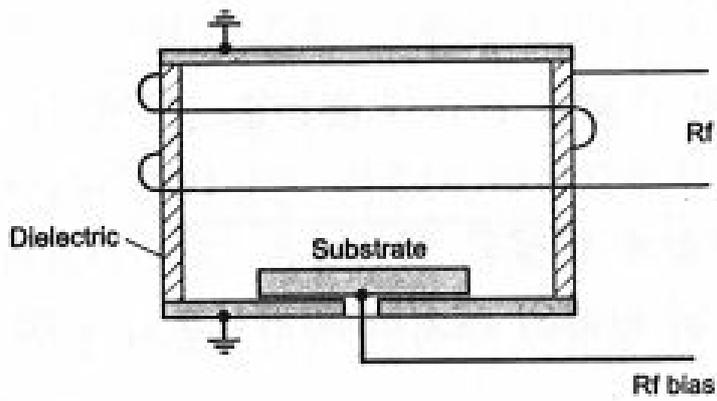


그림 2.2.2 실린더형 유도 결합 플라즈마 장치의 개념도 [17]

그림 2.2.2의 실린더형의 경우 Chamber 주위에 코일을 감고 Chamber 벽의 절연 물질을 통해 전자기파가 Chamber 내부로 투과될 수 있도록 한다. Chamber 주변에 높은 플라즈마밀도가 형성된다. 역시 기관쪽에 바이어스 파워를 인가할 수 있어 평판형과 마찬가지로 이방성 식각을 유도할 수 있다.

유도 결합 플라즈마의 방전 원리는 다음과 같다[18,19]. 이들 장치는 전력 전달 장치로 시변하는 전류, 전압소스인 RF (Radio Frequency) 전원 장치를 사용하고 있는데, 외부의 코일을 통해 시변하는 전류를 인가하는 경우, 전류가 흐르는 주변에는 Ampere의 법칙에 따라 아래 식에서 볼 수 있듯이 시변 자계가 형성된다.

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \quad (2.2.1)$$

시변 자계가 있을 경우, Faraday의 유도 법칙 (Faraday's Induction Law) 에 따라 시변 전계가 아래와 같이 유도된다.

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.2.2)$$

이와 같이 유도된 비발산 회전 전계 (Divergence Free Electric Field)는

$$\vec{J}_p = \sigma_p \vec{E} \quad (2.2.3)$$

위 식에서  $\vec{J}_p$ ; 플라즈마전류,  $\sigma_p$ ; 플라즈마전도도로 플라즈마 전류를 구동하여 전자에 전력을 전달하고 플라즈마 내부의 전류 경로는 마치 1회 감겨진 변압기의 2차 축과 같은 역할을 하게 된다. 만일 플라즈마 내부의 표피 전류에 의해 유기되는 시변 자기 플럭스가 외부 코일에 의해 생성되는 자기 플럭스를 완전 상쇄시킬 경우에는 결합계수(k)가 1이 되어 전원 쪽의 전력이 그

대로 플라즈마로 전달되나 이는 이상적인 경우에 해당된다. 일반적으로 전류 경로가 공간적으로 분포되어 있고 플라즈마의 전기 전도도 등에 의해 결합 계수는 상당한 제약을 받으므로 결합 효율은 전자의 밀도나 분포, 충돌 주파수, 방전 압력 등의 변수에 의해 결정된다. 전력 전달 효율을 높이기 위해서 chamber 주위에 자장을 인가하는 자화 유도 결합 플라즈마를 도입하는 방법을 이용할 수 있다.

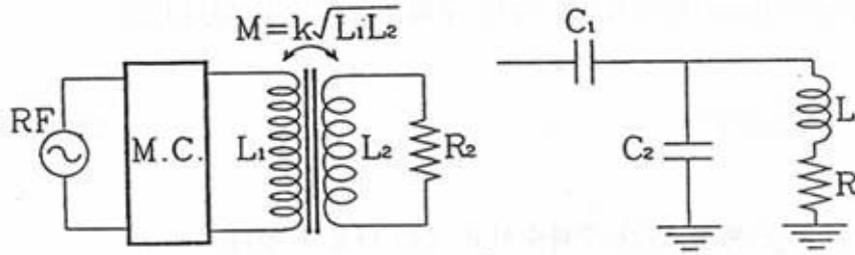


그림 2.2.3 유도 결합 플라즈마의 전기적 등가 회로 [18]

그림 2.2.3은 유도 결합 플라즈마의 전기적 등가 회로를 나타낸 것이다.

위 그림 2.2.3에서 각 기호는 다음과 같다.

M; 상호 인덕턴스, k; 결합계수,  $L_1$ ; 유도 결합용 코일에 의한 인덕턴스,  $L_2$ ; 플라즈마에 의한 인덕턴스,  $R_2$ ; 플라즈마 내 생성된 저항, R; sheath 및 플라즈마에 의한 저항 값,  $C_1$ ,  $C_2$ ; 플라즈마 sheath 및 vacuum window에 의한 capacitance

위 그림 2.2.3에서 ICP의 코일과 플라즈마 사이의 전력 전달은 변압기 결합 모델로 생각할 수 있다. 즉, rf coil에 의해 발생된 인덕턴스를  $L_1$ , 즉, 변압기의

primary wiring으로 생각할 수 있으며, 이에 의해 플라즈마에 의한 인덕턴스  $L_2$ 가 발생하며, 이를 secondary wiring로 생각할 수 있다.  $L_2$ 에 의해 전류가 유도되고 이것에 의해 플라즈마 내 저항  $R$ 을 통해 에너지가 소비된다. 소모되는 전력은 중성 원자의 이온화, 여기화, gas dissociation등으로 사용된다. 또한, plasma sheath와 vacuum window (dielectric)의 capacitance를  $C_1, C_2$ 로 각각 나타낼 수 있으며 이에 의해 정전결합도 발생할 수 있게 된다. 그러므로, 유도 결합형 플라즈마와 더불어 정전결합에 의한 플라즈마도 동시에 발생할 수 있다[17]. 이러한 유도결합형 플라즈마 장치는 여러 반도체 공정에서 사용되고 있다. 그러나, 플라즈마 밀도 등을 제어할 수 있으나 밀도를 높이는데 한계가 있다.

### 2.3. 기존의 자기장이 이용된 플라즈마 장치

기존에 사용되거나 사용된 적이 있는 플라즈마 식각 장치 중에서 외부로부터 자기장을 인가하도록 한 경우는 여러가지 사례가 있다. 2.1 절에서도 일부 설명한 바 있으나 좀 더 자세히 살펴보자. 먼저, chamber 외부에 고정된 영구자석을 부착한 ME-RIE type[14] etcher는 RIE etcher의 chamber 주위에 자기장을 인가하여 전자가 chamber 밖의 방향으로 loss 되는 것을 방지함으로써 Plasma 밀도를 높여 더욱 빠른 식각속도를 얻을 수 있도록 한 것이다.

TEL사의 DRM 이 대표적인 장비이다. Ni-Fe-B Alloy 판으로 이루어진 영구자석을 주변부에 배치하여 200G의 전자장이 걸리도록 한 것으로 200mm 공정에서 상당히 다양한 공정에 적용되었다[24].

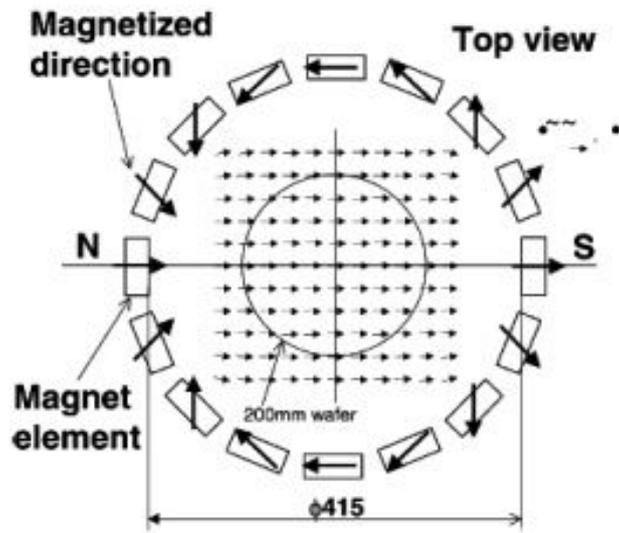


그림2.3.1 TEL사의 DRM (Dipole Ring Magnet) – Ni-Fe-Alloy판으로 된 영구자석이 설치된 구조 [24]

그리고, ECR 플라즈마는 마이크로 웨이브에 자기장을 가한 형태로 1 mTorr 이하의 저압에서도 안정적인 방전이 가능하고, 높은 방전 효율을 가진다. 그러나, 입력 주파수인 2.45 GHz 에서 효율적인 공진을 위해서는 1 kG 정도에 이르는 강한 자장이 필요한데 전자석을 이용하여 이러한 강한 자장을 균일하게 얻기는 매우 어렵다. 현재도 다양한 방법으로 이에 대한 연구가 진행되고 있는 상황이다.

헬리콘 플라즈마는 플라즈마 내부에 생성된 헬리콘파의 특성을 이용한다. 헬리콘은 Whistler Wave가 자화된 일정 크기의 용기 내에 구속되어 전파되는 wave 로써 이 전자기파의 자기장 선단(tip)이 나선형을 따라가므로 헬리콘이라 부르는데서 기인했다. 이러한 헬리콘 플라즈마는 수~수십 MHz의 입력 주파수 영역

에서  $10^{12}/\text{cm}^3$  이상의 고밀도의 플라즈마를 형성하지만, 대면적화가 어려운 단점으로 현재 사용중인 경우는 거의 없다.

플라즈마의 종류에 따라 장단점이 있지만 현재 공정분야에서 저압력, 대면적, 고밀도 플라즈마 소스의 필요성으로 인해 가장 많이 쓰이고 있는 형태는 유도 결합형 플라즈마이다. 장치의 구조가 간단하다는 장점이 있으나, 외부 자장을 사용하지 않은 경우 ECR 플라즈마나 헬리콘 플라즈마에 비해 저압에서 전력 전달 효율이 감소하고, 시스템의 높은 Q값으로 인해 임피던스 매칭이 불안정하고, 플라즈마로의 전력 전달 영역이 표피효과에 의해 매우 제한적이다. 그리고 안테나에 인가되는 높은 전압에 의한 용량 결합 성분 때문에 발생하는 유전체 윈도우의 스퍼터링이 존재하며, 페러데이 차폐를 사용하는 경우 전력 전달 효율이 더욱 나빠진다. 그리고 사용하는 가스의 전자 친화도가 높아 음이온이 많이 생성되는 경우 이러한 단점이 더욱 심해지는 문제가 있다[21].

## 2.4 M-ICP 시스템

### 2.4.1 유도결합형 플라즈마와 자기장이 인가된 유도결합형 플라즈마의

#### 특성 비교

본 연구에서 사용된 플라즈마 발생장치는 Planar type 의 원형 안테나에서 유도되는 회전 전계와 수직방향의 외부자장이 인가 자장에 대해 평행하게 진행되는 횡파를 쉽게 여기시킬 수 있는 구조를 가진다. 기존 ICP 에 수직인 방향의 자장을 인가하여 여러 장점을 얻을 수 있다[18,19,20, 22].

- 1) 시스템의 전력 전달 효율이 증가하고 저압 구동이 가능하며,

- 2) 시스템의 Q 값이 줄어들어 임피던스 정합이 안정되고,
- 3) 플라즈마 밀도가 증가하고, 4) 반경 방향의 밀도 균일도가 향상되며
- 5) 플라즈마 전위가 감소하는 등의 장점을 가진다.

이러한 M-ICP의 원리의 이해는 매우 중요하며 관련 원리를 살펴보도록 한다.

공정 플라즈마는 Cold 플라즈마이고 이온의 열운동은 무시할 수 있다.

이 때 전자의 운동방정식은 다음과 같다[19, 20].

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B}) - mV_{en}\vec{V} \quad (2.4.1)$$

플라즈마 매질의 유전율은 텐서 (dielectric tensor) 로 기술될 수 있으며 다음과 같다.

$$\vec{\sigma} = \frac{ne^2}{m_e} \begin{pmatrix} \frac{v_{en} + i\omega}{(v_{en} + i\omega)^2 + \omega_{ce}^2} & -\frac{\omega_{ce}^2}{(v_{en} + i\omega)^2 + \omega_{ce}^2} & 0 \\ \frac{\omega_{ce}^2}{(v_{en} + i\omega)^2 + \omega_{ce}^2} & \frac{v_{en} + i\omega}{(v_{en} + i\omega)^2 + \omega_{ce}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{v_{en} + i\omega} \end{pmatrix} \quad (2.4.2)$$

장치 내부로 전파되는 파동의 방정식

$$\nabla^2 E - \nabla(\nabla \cdot E) + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon \cdot E = 0 \quad (2.4.3)$$

으로부터 플라즈마 내부에 존재하는 파동의 분산관계식을 얻을 수 있

다. 먼저 자장에 평행하게 진행하는 횡파의 분산관계식은,

$$k = \frac{\omega}{c} \left\{ 1 \pm \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega_{ce} \mp \omega)} \right\}^{1/2} \quad (2.4.4)$$

각각 우회전파 (right circularly polarization wave, R-wave)와 좌회전파 (left circularly polarization wave, L-wave)를 표시하고,  
 $\omega$ 가 전자 사이클로트론 주파수  $\omega_{ce}$  보다 매우 작은 경우 ( $\omega \ll \omega_{ce}$ )에는 Whistler wave 분산 관계식을 얻게 된다.

$$\omega = \left(\frac{ck}{\omega_{ce}}\right)^2 \omega_{ce} \quad (2.4.5)$$

실험 영역에서의 특성 주파수의 크기는 다음과 같다.

$$\omega_1 = \frac{\omega_{ce}}{2} \left\{ \left(1 + 4 \frac{\omega_{pe}^2}{\omega_{ce}^2}\right)^{1/2} - 1 \right\} \quad (2.4.6)$$

$$\omega_2 = \frac{\omega_{ce}}{2} \left\{ \left(1 + 4 \frac{\omega_{pe}^2}{\omega_{ce}^2}\right)^{1/2} + 1 \right\} \quad (2.4.7)$$

로  $\omega_{ci} \ll \omega \leq \omega_{ce} \ll \omega_{pe}$  의 영역에서 그림 과 같은 낮은 주파수의 R-wave가 존재함을 예상할 수 있다[19,26].

이 경우 에너지 전달은 입자간 충돌에 의한 Ohmic heating에만 의존하는 것이 아니라 wave heating에도 의존하게 되어 Wave heating 과 Ohmic heating 에 의해 상대적으로 높은 밀도의 플라즈마가 형성된다.

챔버 내 플라즈마 밀도에 gradient 가 생기게 되면 그에 의한 확산이 일어나게 된다. 자장이 없는 경우의 확산계수 D는 다음과 같다[8].

$$D = \frac{kT}{mv} \quad (2.4.8)$$

확산 계수 D는 열에너지  $kT$  와 질량 m, 충돌주파수  $v$ 로 결정되고 충돌주파수

는 압력에 비례하므로 확산에 의한 손실을 방지하기 위해서는 압력이 커야 한다.

이에 비해 외부 자기장이 존재하는 경우엔 압력이 낮아야 한다.

$$\text{즉, } D_{\perp} = \frac{D}{1+\omega_c^2\tau^2} \quad (2.4.9)$$

$$D_{\perp} = \frac{kTv_m}{m\omega_c^2} \quad (\omega_c^2\tau^2 \gg 1) \quad (2.4.10)$$

위 식에서 볼 수 있는 바와 같이 충돌주파수가 낮고 압력이 낮아질수록 확산계수가 작아지게 되므로 자기장의 수직 방향으로 하전입자 확산 손실이 줄어들게 높은 플라즈마 밀도를 얻게 된다.

따라서, 자기장이 없는 경우는 압력이 높고 충돌주파수가 높아야만 확산을 억제할 수 있는데 비해 자기장이 가해진 경우는 반대로 압력이 낮은, 즉 충돌주파수가 낮은 경우에 confinement 효과가 크게 되는데 자기장을 중심으로 회전하고 있는 입자들이 자기장과 수직한 방향으로 운동하려면 충돌이 필요하기 때문이다.

자기장이 인가된 ICP의 경우 저압에서 고밀도의 플라즈마를 얻을 수 있으며 여기에 자기장 분포의 조절에 따라 최적의 공정 조건을 확보할 수 있다.

### 2.4.2 플라즈마 실험 장치

장비의 전체적인 개념도와 실제 형태를 그림 2.4.1 및 그림 2.4.2 에 나타내었다. 반응 챔버의 크기는 지름이 600 mm 이고 높이가 320 mm 인 원통형 구조로 반응 챔버 위쪽으로는 유도 결합형 플라즈마 소스인 안테나(antenna)와 매칭 박스(Matching box, New Power Plasma, NPW-5KETJS)가 설치되었다. 반응 용기와 안테나 사이에는 세라믹 창이 있어 코일에 흐르는 시변 전류에 의한 시변 자계를 잘 투과할 수 있도록 되어 있고, 세라믹 창의

가장자리엔 o-ring 을 사용하여 진공을 유지하도록 하였다. 반응챔버의 측면은 Quartz 재질의 윈도우가 설치되었다. 벽면에는 Probe 장착용 포트가 2 개, 그리고 기판에는 Ion analyzer 를 삽입할 수 있는 3 개의 포트가 설치되었다. 배기를 위해  $10^{-2}$  Torr 수준의 진공도를 유지할 수 있는 로터리 펌프(Alcatel, 20 EECp+)와 게이트 밸브(VAT, Pandulum valve),  $10^{-6}$  Torr 의 고진공을 유지하는 터보 분자 펌프(Seiko Seiki, STP-3503C) 가 연결되어 있다. 압력은 Granville phillips 의 Micro-Ion Plus 를 사용하였고, 가스 공급은 유량조절기(mass flow controller, MFC)를 통해 이루어지며 4 개의 채널을 가진 전원 및 Read-out 으로 구동된다. 플라즈마를 생성시키는 전력 공급 장치로 안테나용 RF generator(ADTEC, AX-5000W)와 기판에 전력을 인가하는 기판용 RF generator(영신 RF, YSP10AF)가 연결되었다.

챔버측면과 하단에 자장 인가를 위한 7개의 영구자석을 배열하였다. 반응챔버 위쪽에 3개를 나란히 배열하고, 측면에 2개, 반응용기 아래쪽에 2개를 나란히 부착하였다. 전체적으로 탈부착이 가능하여 자장 여부에 따른 조건 간의 비교가 가능하도록 구성하였다. 부착된 자장의 세기는 선행연구를 통해 결정되었으며, 기판 홀더 기준 25 Gauss의 수직방향자계를 설정하도록 하였다[20, 23].

자장분포를 만들기 위해 영구자석을 사용하므로 자장을 미세하게 조절할 수 없는 단점이 있다. 이후 영구 자석 대신 전자석을 사용할 수 있도록 개조되었다.

이번엔 전력전달부의 구성에 대해 살펴보도록 하자. Planar type의 두 개의 원형 Turn을 가지는 안테나가 사용되었으며, 이 때에 각기 안테나의 반지름은 8.5cm, 18.5cm 이다. 안테나의 재질은 속이 빈 구리 파이프가 되어 있으며 장시간의 플라즈마 운전 시 발생하는 저항 가열에 의한 코일의 과열을 막기 위해 냉각수를 코일 안으로 흘려주기 위함이다.

두 개의 Turn을 가지는 경우 2개의 독립된 RF 전원 소스를 사용하여 바깥쪽

코일과 안쪽 코일에 각각 다른 양의 전력을 인가하여 플라즈마의 밀도 분포를 조절할 수 있다. 본 장치에서는 바깥쪽 코일과 안쪽 코일의 임피던스 정합을 위하여 추가로 Capacitor (C3)를 사용하였으며 이러한 Capacitor의 연결은 (주) 주성엔지니어링의 특허를 차용하였다. 이러한 구조는 Capacitor (C3)의 값을 간단히 조절함으로써 플라즈마의 반경 방향의 공간밀도를 조절할 수 있는 장점을 가진다. C3 값은 실험을 통해 얻은 결과를 이용하였으며 플라즈마의 밀도 분포가 가장 균일한 경우의 값을 선택, 고정하여 사용하였다. 기판 홀더는 반응 용기의 바닥으로부터 160mm 높이에 위치하며 중앙부에 ACL 실험의 경우 물리적 효과를 확인하기 위한 2MHz의 주파수의 RF Power (영신 RF사 YSP10AF)를, TSV의 경우, TSV 식각 시 많이 이용되고 있는 13.56MHz 주파수의 RF Power (영신 RF사 YSP10AF)를 매칭박스에 연결하여 사용하였다. 기판의 온도를 일정하게 유지하기 위해 외부냉각장치를 부착하였으며 냉각수 관을 통해 냉각수를 흘릴 수 있도록 하였다. 이러한 플라즈마 시스템에 수직방향의 자계를 형성시키기 위해 반응 용기 옆면의 상단부, 하단부, 안테나와 매칭 박스 사이, 그리고 반응 용기 아래에 영구자석을 배치하였다. 송재현 등[23] 선행연구를 통해 자석의 종류와 배치를 다르게 하여 플라즈마의 특성을 살펴본 결과를 그림 2.4.3과 2.4.4에 나타냈다. 실험 조건은 Ar 30 sccm, 1.5mTorr, Source power 1kw이다. 반응 용기의 중심부에 25G 일 때, 밀도, 균일도 등 가장 특성이 좋은 플라즈마를 생성시킬 수 있었다는 결과를 확인하였다. 따라서, 본 연구에서는 M-ICP의 경우 반응용기의 중심부에서 자장의 세기가 25G 인 조건에서 실험을 진행하였다.

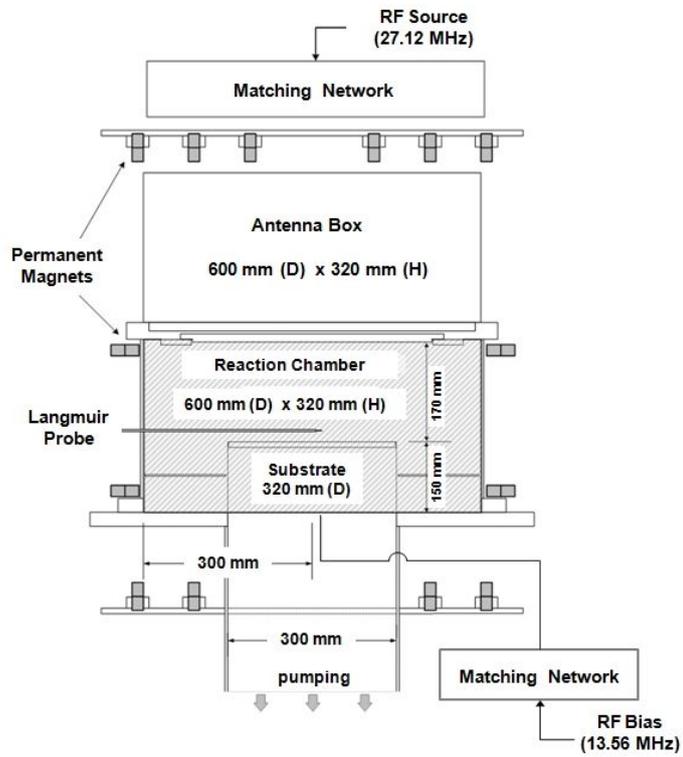


그림 2.4.1 자화된 플라즈마 식각장치의 구조도



그림 2.4.2 자화된 플라즈마 식각장치의 실제 사진

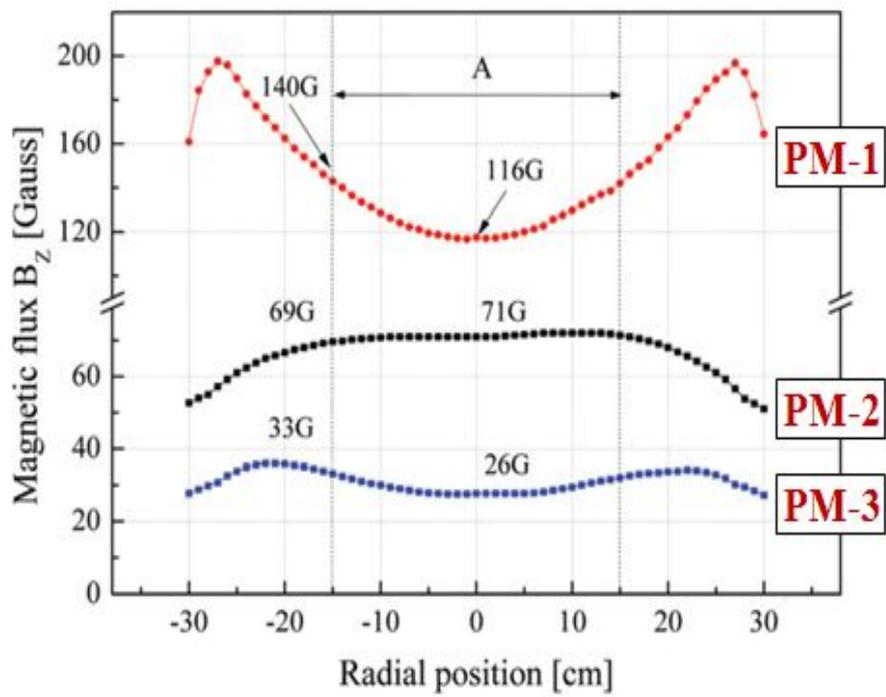


그림 2.4.3 자화된 플라즈마 식각장치에서의 영구자석장치 별 자장 Flux [20]

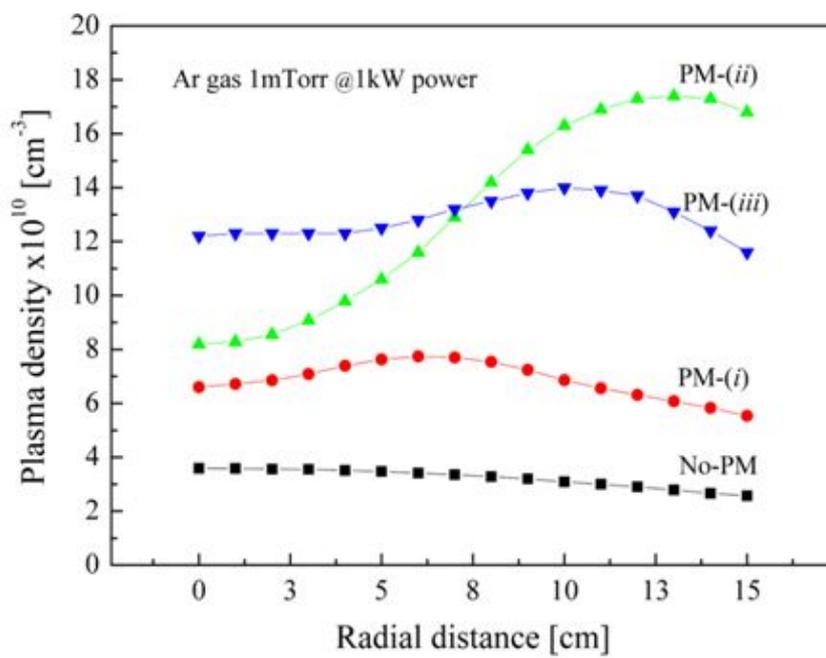


그림 2.4.4 영구자석 조건별 축방향 플라즈마 밀도 [23]



### 제 3 장 플라즈마 진단 장치 소개

제 3 장에서는 4장과 5장의 ACL 및 TSV 건식식각 시 사용된 자화된 유도결합 플라즈마의 진단에 주로 사용된 Ion Energy Analyzer 및 Optical Emission Spectroscopy 장치와 원리에 대해 간단히 소개하고자 한다.

#### 3.1 Ion Energy Analyzer에 의한 플라즈마 진단 원리 및 장치

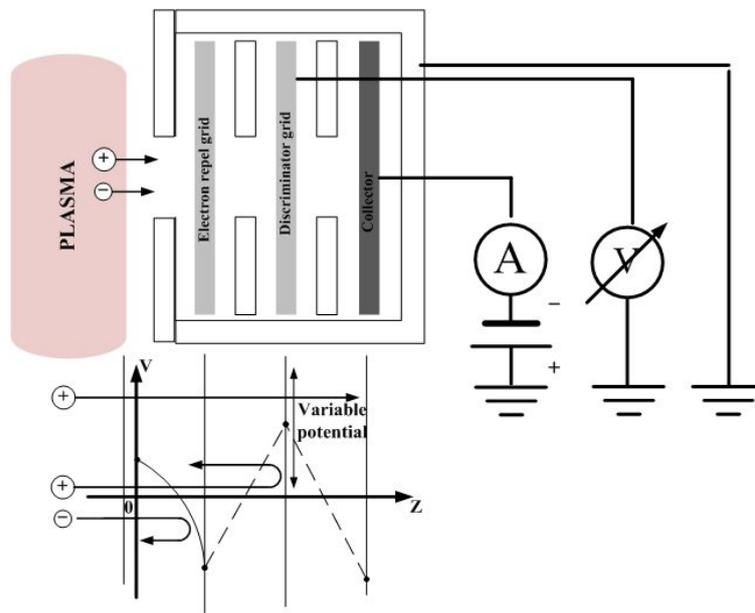


그림 3.1.1 이온 에너지 분석기의 개략도 [27]

이온에너지 분석법의 원리는 다음과 같다[20,22,27]. 이온에너지 분석법은 플

플라즈마 내에서 생성되어 기판 쪽으로 들어오는 이온에 대한 해석을 위해 사용되는 방법으로 기존 및 신규 장비 개발 과정에서의 특성 확인 및 개선, 그리고 단위공정개발 시 데이터를 많이 활용하고 있다. 이온에너지의 특성에 대한 분석은 Ion Energy Analyzer (IEA) 를 이용하여 진행된다. 본 실험에서는 일반적인 3개의 그리드(grid)와 1개의 콜렉터(collector)로 구성되어 있는 것을 사용하였다. 그림 3.1.1은 이온에너지 분석기의 개략도이다.

첫 번째 그리드는 sheath electric field에 대한 교란을 방지하기 위한 목적으로 플라즈마에 노출된 부분을 최대한 축소하기 위한 것으로 접지전위에 놓인다. 두 번째 그리드는 다양한 에너지의 ion을 구분하기 위한 discriminator로 Potential barrier보다 높은 에너지를 가진 이온만이 통과하게 된다. Collector는 음의 bias를 가하여 두번째 그리드를 통과한 전자들이 포집될 수 있도록 하며, secondary electrons은 포집되지 않고 되돌려 보내도록 해준다. 이러한 과정을 통하여, discriminator 에 인가하는 각 bias에 따라 Collector에 들어오는 이온 전류를 측정하게 된다[27]. Collector에 도달한 이온 전류는 다음과 같이 표현할 수 있다 [22].

$$I(\Phi) = qAT \int_{v(\Phi)}^{\infty} v(\Phi) f(v(\Phi)) dv(\Phi) \quad (3.1.1)$$

$$v(\Phi) = \left( \frac{2q\Phi}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1.2)$$

(3.1.1)식과 (3.1.2)식에서

$q$  : ion charge,  $A$  : collecting area,  $T$  : transparency of mesh,

$\Phi$  : discriminating voltage,  $v(\Phi)$  : 이온속도,  $m_i$  : 이온의 질량

을 각각 나타낸다. (3.1.2)식을  $\Phi$ 에 대해 미분하면, 아래 (3.1.3)식과 같이 된다.

$$d\nu(\Phi) = \frac{1}{2} \left( \frac{2q}{m_i \Phi} \right)^{\frac{1}{2}} d\Phi \quad (3.1.3)$$

(3.1.3)식을 위 (3.1.1)식에 대입, 정리하면, 아래 식 (3.1.4)와 같이 쓸 수 있다.

$$I(\Phi) = \frac{q^2 AT}{m_i} \int_{\Phi}^{\infty} f(\Phi) d\Phi \quad (3.1.4)$$

따라서, 이온 에너지 분포 함수  $f(\Phi)$ 는 (3.1.4)식을 미분하면 아래 식 (3.1.5)와 같이 구할 수 있다[49].

$$f(\Phi) = \frac{m_i}{q^2 AT} \frac{dI(\Phi)}{d\Phi} \quad (3.1.5)$$

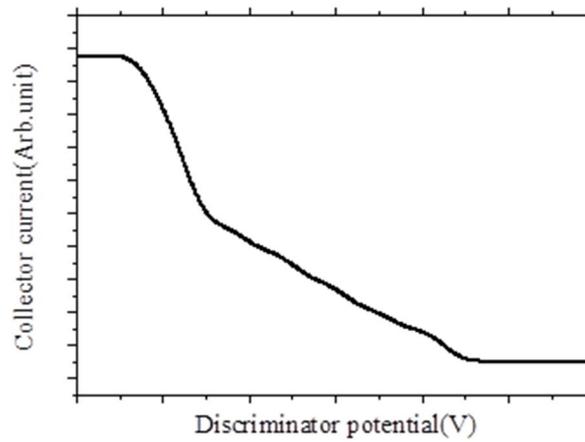


그림 3.1.2. 전압전류 곡선 [27]

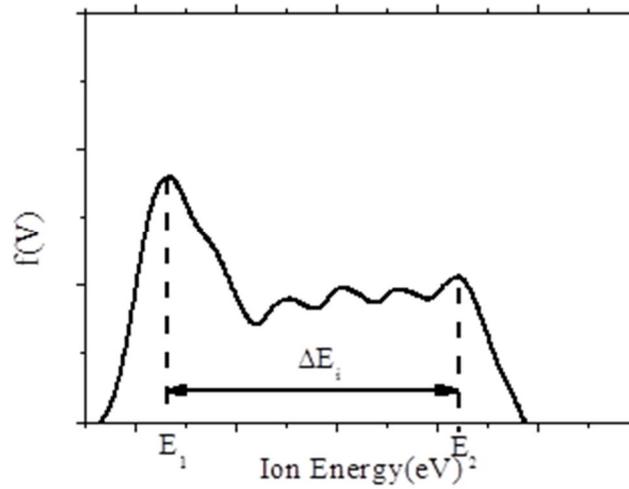


그림 3.1.3. 전압전류 곡선을 미분한 이온에너지분포 곡선 [27]

### 3.2 이온에너지 분포

이온에너지 분포 곡선의 모양은 크게 peak가 하나인 경우(Monomodal)와 peak가 두 개인 경우(Bimodal)로 나뉜다. 플라즈마 장치에서 우리가 가하는 rf 전력의 rf cycle ( $\tau_{rf}$ ) 과 이온이 sheath를 통과하는 시간( $\tau_{ion}$ )과의 상관관계를 살펴보자.

$\tau_{ion} \ll \tau_{rf}$  인 저주파 영역, 통상 3MHz이하에서는 이온이 sheath를 매우 짧은 시간에 통과하게 되므로 즉각적으로 sheath voltage의 영향을 받게 된다. 이온이 sheath에 들어올 순간의 rf phase의 영향을 받게 되어 이온의 분포 자체가 벌어지게 되고 두 개의 peak를 가지는 Bimodal 형태가 된다.  $\tau_{ion} \gg \tau_{rf}$  인 고주파 영역에서는 이온이 sheath를 통과할 때 여러 번의 rf cycle 을 겪으며 천천히 통과하게 되므로 sheath로 들어올 때의 rf phase영향은 의미가 없으며 average

sheath voltage의 영향을 받게 되고 하나의 peak에 가까운 모양을 나타내게 된다.  $\tau_{ion} / \tau_{rf}$  가 점차 증가하게 되면, IED의 폭은 감소하고 peak의 모양도 하나로 나타나게 된다[28,29].

이온에너지 분석 기기에 의한 이온에너지의 분포에 대해 살펴보도록 한다. Benoit-Catten 등[28,29]에 의해 High frequency regime에 대한 식이 제안되었는데 4가지 가정이 있다.

- 1) 일정한 Sheath 두께
- 2) Uniform 한 sheath 전기장
- 3) Sheath voltage  $V_s(t) = \bar{V}_s + \tilde{V}_s \sin \omega t$
- 4) 플라즈마 - sheath 경계에서 ion 최속도 0

$\tau_{ion} \gg \tau_{rf}$ 인 영역에서 IED의 변화폭  $\Delta E$  에 대한 것으로 다음과 같다.

$$\Delta E_i = \frac{2e\tilde{V}_s}{s\omega} \left( \frac{2e\bar{V}_s}{M} \right)^{1/2} = \frac{3e\tilde{V}_s}{\pi} \left( \frac{\tau_{ion}}{\tau_{rf}} \right) \quad (3.2.1)$$

$$f(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{n_t}{\omega\Delta E_i} \left[ 1 - \frac{4}{\Delta E_i^2} (E - e\bar{V}_s)^2 \right]^{-1/2} \quad (3.2.2)$$

이 두 식을 통해  $e\bar{V}_s$  에 대해 대칭인 Bi-modal IED를 얻을 수 있으며  $\Delta E_i$  는  $\frac{\tau_{ion}}{\tau_{rf}}$  에 비례하게 된다. 식 3.2.1에서 볼 수 있는 바와 같이 Ion의 Mass 인 M 또는 주파수  $\omega$ 가 증가하면  $\Delta E_i$  가 감소, 즉 두 peak의 간격은 감소하게 된다. 이후 Benoit-Catten 과 Bernard에 의해 Child - Langmuir Space charge sheath를 고려하여 가정을 수정하고

$$\Delta E_i = \frac{8e\bar{v}_s}{3s\omega} \left( \frac{2e\bar{v}_s}{M} \right)^{1/2} = \frac{4e\bar{v}_s}{\pi} \left( \frac{\tau_{ion}}{\tau_{rf}} \right) \quad (3.2.3)$$

로  $\Delta E_i$  값이 수정 제안된 바 있다.

Low frequency regime ( $\tau_{ion} < \tau_{rf}$ ,  $\omega_{ion} > \omega_{rf}$ )에 대해서 Z. W. Zhou 등[30]이 보고한 내용에서 논한 바와 같이  $\tau_{ion} < \tau_{rf}$  처럼 약간의 차이만을 가지고 있는 경우에 대해 아래 식을 제안하였다.

$$\Delta E_i = \frac{2e\bar{v}_s}{s\omega} \left( \frac{2e\bar{v}_s}{M} \right)^{1/2} \quad (3.2.4)$$

기존의 High frequency regime 과 동일한 경향을 나타내는 식이다.

### 3.3 분광 분석법에 의한 플라즈마 진단 원리 및 장치

분광 분석법은 플라즈마에서 방출되는 빛을 특정 파장대역으로 나누어 분석하여 플라즈마 내에서 발생하는 원소 라디칼의 상대량을 알아낼 수 있는 방법으로 많이 사용되고 있다. 플라즈마 내에서 발생하는 식각종 및 식각과정에서 발생하는 반응부산물 등으로부터 사전에 파악된 각 고유의 기준 파장과 식각 조건에 따라 상대적인 밀도의 변화 등을 모니터링하는 방법으로 동일한 원리를 반도체 식각공정에서 응용하여 많이 사용하고 있다. 기체 속의 원자나 분자가 여기된 상태에서 기저 상태로 떨어질 때 발생하는 빛은 특정 파장의 범위를 가지게 되며 이를 통해서 플라즈마 내에 존재하는 원소를 알 수 있다[17,18]. 또한 파장의 Intensity 변화를 통해 특정 원소의 라디칼 및 반응 중간물과 부산물의 발생량을 추정하게 된다. 실제 반도체 제조 공정에서 가장 많이 사용되고 있는 방법으로 이를 OES (Optical Emission Spectroscopy) 법이라고 한다. 이 방법

은 식각 Chamber 내 플라즈마에 영향이 없는 비 침투성 (non-intrusive) 방법으로 식각 공정 진행 중에 실시간으로 모니터링이 가능하다.

분광방출 분석법은 빛은 전자 충돌(electron impact)에 의해 여기된 종이 기저 상태로 떨어질 때 방출된 것을 검출하는 것이며, 기저 상태의 양이 동일하더라도 전자가 증가하게 되면 여기 원소의 양이 증가하게 되므로 방출 강도가 증가하게 된다. 그러므로, 빛의 강도가 반드시 증가하였다고 특정 라디칼의 농도가 증가한 것은 아니다. 이러한 부정확함을 보완하기 위해 Actinometrical OES 분석 방법을 사용한다[31]. 플라즈마 내에 기존의 가스 이외에 1~5% 정도의 불활성 가스를 혼합하는데 이를 Actinometer라고 부르며, 특정 원소 라디칼의 빛 방출 강도와 Actinometer의 빛 방출 강도의 비를 비교하는 방법으로 상대밀도를 비교하게 된다. Actinometer로는 Ar, N<sub>2</sub> 가스가 주로 사용되는데 본 연구 중 TSV 식각연구에서는 Ar을 사용하였다.

이번에는 Actinometrical OES 법에서의 상대세기를 구하는 방법에 대해 살펴보자. 발생하는 특정 종의 빛의 세기가 전자에 의해 여기된 종의 숫자에만 국한된다고 가정하자. F 원자에 대해 관찰한다고 하면, 빛의 세기  $I_F$ 는 다음과 같다 [17,18].

$$I_F = k_F n_F \eta_F \quad (3.3.1)$$

$$\eta_F = \int \sigma_F \nu_e dE = n_e \langle \sigma_F \nu \rangle \quad (3.3.2)$$

위 식 (3.3.1)과 (3.3.2)에서,  $k_F$ 는 상수,  $n_F$ 은 기저 상태의 F의 농도,  $\eta_F$ 는 전

자와의 충돌에 의한 여기 효율,  $\sigma_F$  는 여기에 관한 충돌 단면적,  $v_e$  는 전자의 속도를 나타낸다. actinometer인 Ar에 의해 방출 빛의 강도  $I_{Ar}$  은 식(3.3.3)과 같다.

$$I_{Ar} = k_{Ar} n_{Ar} \eta_{Ar} \quad (3.3.3)$$

위 식(3.3.3)에서  $k_{Ar}$  은 비례상수,  $n_{Ar}$  은 Ar의 기저 상태의 농도,  $\eta_{Ar}$  은 Ar의 여기 효율을 나타낸다.

여기에서, Ar의 빛 방출 강도와 F의 빛 방출 강도의 비를 아래 식(3.3.4)와 같이 취할 수 있다.

$$\frac{I_F}{I_{Ar}} = \frac{k_F n_F \eta_F}{k_{Ar} n_{Ar} \eta_{Ar}} = k \frac{n_F}{n_{Ar}} \bullet \frac{\eta_F}{\eta_{Ar}} \quad (3.3.4)$$

만약, actinometer와 F 이 서로 비슷한 충돌 단면적을 가지고 있다면, 즉, (3.3.4)

식에서  $\frac{\eta_F}{\eta_{Ar}} = 1$  혹은  $\sigma_F = \sigma_{Ar}$  이라면, 아래 식 (3.3.5)와 같은 관계식을 구할

있다.

$$\frac{n_F}{n_{Ar}} \propto \frac{I_F}{I_{Ar}} \quad (3.3.5)$$

그러므로, actinometer인 Ar 가스를 첨가, F 원자의 발광 세기와 Ar 원자의 발광 세기를 비교하여 F 원자의 상대적 밀도의 크기를 알 수 있다[32,33]. Coburn과

Chen의 보고에 의하면 Ar과 F의 여기 문턱에너지는 각기 13.5eV, 14.5eV이고 여기 효율도 거의 같다는 것을 보고했다[32]. 그러나, actinometrical OES법이 항상 적용 가능한 것은 아니며 적용될 수 있는 조건은 다음과 같다[18].

- (1) actinometer와 특정 종의 여기는 기저 상태에서부터 전자충돌로만 생성되어야 한다. (  $e + X \rightarrow X^* + e^-$  )
- (2) 여기된 종이 에너지를 잃을 때, 반드시 빛을 방출함으로써 에너지를 잃어야 한다. (  $X^* \rightarrow X + h\nu$  )
- (3) actinometer와 특정 종의 전자 여기 충돌 단면적은 유사해야 한다. 즉, 여기 상태로 이전하기 위한 문턱 에너지가 비슷한 값을 가져야 한다는 의미다.

D'Agostino 등[32]은 여기 문턱 에너지의 값이 다소 차이가 있더라도 Ar을 actinometer로 사용하여 종의 상대적 밀도를 비교 평가하는 것이 믿을 만하다고 보고한 바 있다. 본 실험에서도 Ar을 actinometer로 F 및 O 라디칼의 상대적인 밀도를 비교 평가하였다. 그림 3.3.1은 분광 분석 장치를 개괄적으로 나타낸 것이다[18].

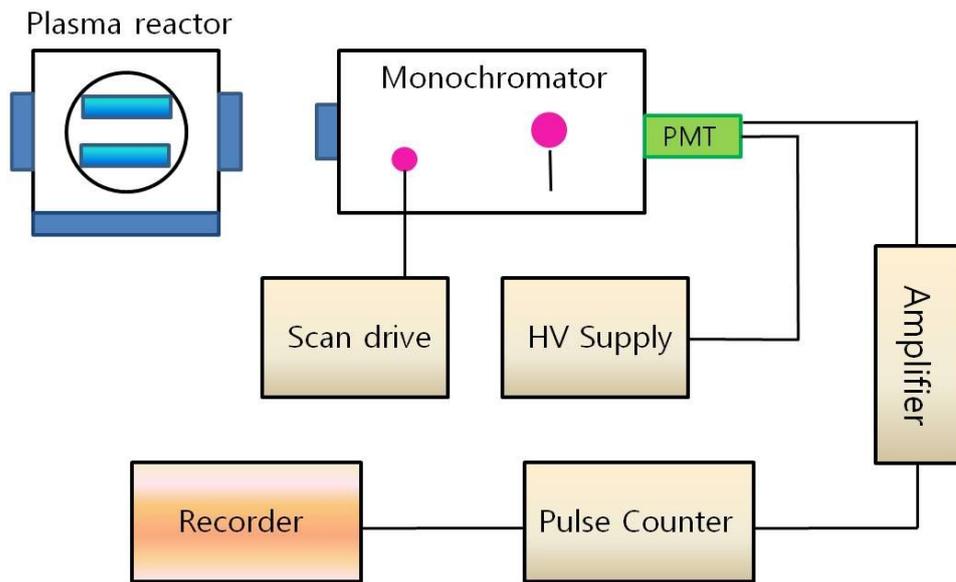


그림 3.3.1 분광 분석 장치의 개념도 [18, 75]

## 제 4 장 나노급 아모퍼스 카본 패턴의 건식 식각 특성

이중패턴 형성공정에서 ACL 박막은 나노크기패턴 형성 시 희생막으로 사용된다. 이번 장에서는 자화된 Ar 플라즈마와 O<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에서 ACL 패턴의 식각 특성을 연구하였다. 식각 실험 시 입력 source power, 입력 bias power, 압력, 온도 그리고 O<sub>2</sub> 첨가 정도에 따른 식각 단면의 변화, 비등방도 그리고 식각 속도의 변화에 대한 영향을 확인하였다. 이온 플럭스(Ion flux) 및 이온에너지 분포(Ion Energy Distribution) 등을 이온에너지 분석법(IEA)을 이용하여 측정하고 이러한 측정결과를 바탕으로 식각단면의 변화를 설명하고자 하였다.

### 4.1 아모퍼스 카본 (amorphous carbon) 소개 및 선행 연구 동향

#### 4.1.1 아모퍼스 카본 (amorphous carbon) 소개

반도체 회로의 선폭이 미세화됨에 따라 Photoresist (PR) 만을 이용한 재래의 방법에 의한 패터닝으로는 그 한계에 이르러 이미 십여 년 전부터 새로운 대체 물질들을 찾아 보다 작은 회로선폭을 구현하고 있다. 종횡비가 높아지면서 식각 선택비가 보다 중요한 요소로 고려되게 되어 기존 PR을 대체할 수 있는 하드마스크 (Hard Mask) 의 도입이 보다 확대되고 있는 상황이다. 일반적인 하드마스크로는 산화막 계열, 질화산화막 계열, 금속 계열, 금속 혼합물 계열 등이 있고 많이 활용되고 있으나 후속 공정 진행 후에도 남거나 쉽게 제거할 수 없다는 점이 단점의 하나이다. 따라서, 목적으로 하는 공정 진행 후 쉽게 제거할 수 있는 대체 물질이 개발되어 하드마스크 계열로 이용되고 있으며 그 종류로는 탄소(Carbon)이 혼합된 아모퍼스 카본 막질 (Amorphous Carbon Layer, ACL)

계열, Spin On coating이 가능한 SOH 계열로 실리콘 (Silicon)이 보다 많이 혼합된 Si-SOH 와 카본이 혼합된 C-SOH 가 널리 사용되고 있다[34].

이러한 쉽게 제거할 수 있는 하드 마스크 계열은 반도체 제조 공정 중 미세 패터닝 공정 진행 시 많은 공정에서 사용되고 있다. 특히 그림 4.1.2에 표시한 DPT (Double Patterning Technology) 기술과 그 보다 더 미세한 패터닝에 활용되는 기술인 QPT(Quadruple Patterning) 등으로 그 용도가 더욱 확대되고 있는 상황이다.



그림 4.1.1 Amorphous carbon 필름을 이용한 식각 패터닝 [35]

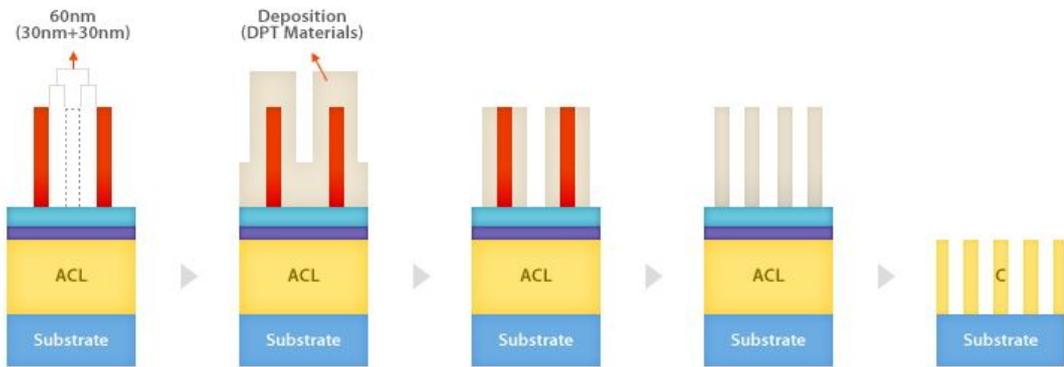


그림 4.1.2 Amorphous carbon 필름을 이용한 DPT (Double Patterning Technology) 방법의 순서도 [35]

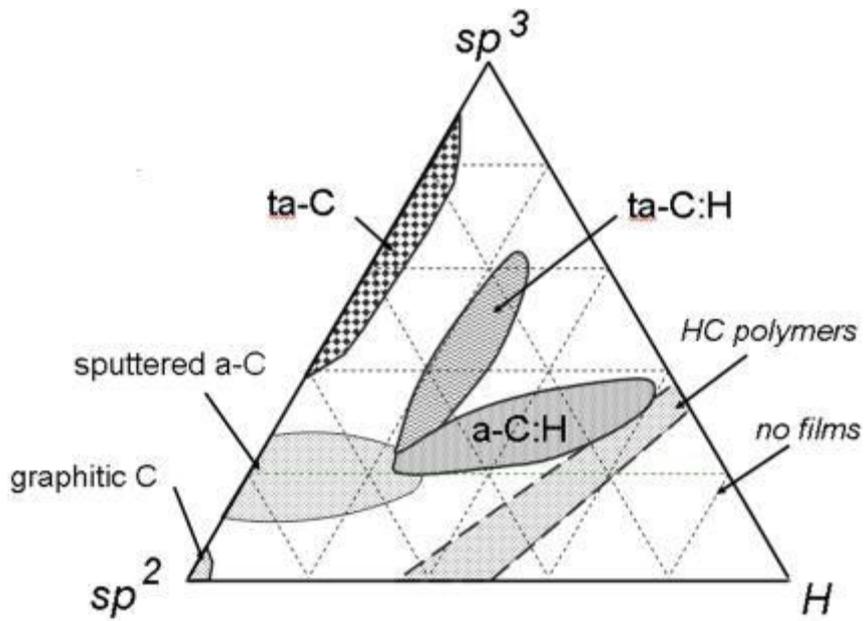


그림 4.1.3 Amorphous carbon의 성상 [37]

그림 4.1.3은 Amorphous carbon 계열의 3상도를 나타낸다. Amorphous carbon의 특성은 증착 파라미터에 의해 달라지게 되며 포함된 sp<sup>2</sup> 대 sp<sup>3</sup>의 비에 따라 구분된다. 순수한 Sp<sup>2</sup>의 경우 graphite이며 sp<sup>3</sup>상의 경우는 diamond가 된다. 상단에 보이는 Sputtered a-C 과 ta-C(tetrahedral amorphous carbon)는 비수소 carbon 막질 종류로 ta-C에 비해 Sputtered carbon이 sp<sup>2</sup> 결합탄소 원자가 더 많다. ta-C의 경우는 sp<sup>3</sup> 결합이 85%를 차지한다고 한다. Amorphous carbon 상태에서 끝단이 수소화하게 되면 안정화가 일어나 보다 단단한 특성을 가지게 된다[37]. 하드마스크로 사용되고 있는 물질 중 하나인 Amorphous carbon은 빠른 증착 속도와 상대적으로 우수한 선택비, 그리고 ashing 등으로 쉽게 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이에 비해 증착온도 별 열 안정성과 포토 작업 시 Overlay 등의 조절을 위한 막질의 투과도 등은 이 물질을 다루는데 있어 유의점이 된다.

표 4. 1 Etch Hard Mask 용 ACL precursor의 종류별 분자구조와 주요 특성 [35]

Product	Structure	Property
1-Hexene		Molecular Formula : C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Molecular Weight : 84.16g/mol Boiling Point : 60~66°C Vapor Pressure : 21°C/155torr Physical State/Color : Colorless liquid Water Reactivity : Stable
Propylene		Molecular Formula : C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Molecular Weight : 42.08g/mol Boiling Point : -47°C Vapor Pressure : 37°C/15.4atm Physical State/Color : Colorless Gas Water Reactivity : Stable
4MS		Molecular Formula : C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Si Molecular Weight : 88.22g/mol Boiling Point : 26~28°C Vapor Pressure : - Physical State/Color : Colorless liquid Water Reactivity : Stable
3MS		Molecular Formula : C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> Si Molecular Weight : 74.20g/mol Boiling Point : 6.7°C Vapor Pressure : - Physical State/Color : Colorless Gas Water Reactivity : Stable

#### 4.1.2 선행 연구 동향

현재 반도체 업계에서 많이 이용되고 있는 하드마스크 구조에서 포토레지스트 패터닝과 에치 패터닝 특성을 개선하기 위한 물성개발과 함께 실제 패터닝 관점에서의 여러 문제들에 대한 해결과 특성 개선을 위해 많은 연구가 이뤄지고 있다.

Pears 등의 연구 논문은 여러 패턴을 사용하였으나 대표적으로 bar/space 기준 75nm/75nm 패턴에서 여러 가지 gas chemistry를 이용해 카본 에칭을 실시하고 그 결과를 보고하였다[38]. 주로 O<sub>2</sub>를 base로 다른 가스들을 혼합, 그 식각 단면의 변화를 추적한 결과 HBr/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 가스 혼합 시 단면 변화 조절 시 가장 좋은 가스 조합으로 확인하였다.

H.J. Lee 등은 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 혼합 가스 조건에서 Source power와 Bias power의 변화 그리고 N<sub>2</sub>의 혼합비 변화에 따른 영향을 연구하였는데 각 power가 증가할수록 식각속도는 증가하고 N<sub>2</sub>가 증가할수록 CN<sub>x</sub>의 증가로 식각 속도와 단면각도가 감소함을 확인하였다[39]. 그리고, Y.R. Park 등은 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 및 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 하에서 N<sub>2</sub> 유량, dc self-bias voltage 등의 변화를 주어 Line Edge Roughness (LER) 등의 변화를 비교하고 N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 이 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar 에 비해 LER 이 작고 단면각도는 더 큰 것을 확인하였다[40,41].

이상과 같이 amorphous carbon 막질에 대한 기존 식각 연구는 ICP 장치에서 식각 가스 변화와 입력 Power 등 플라즈마 변수의 변화에 따른 영향을 주로 연구하는 방향으로 전개되어 왔다.

표 4.2 Amorphous carbon 필름을 이용한 식각 연구 동향

주요 연구자	연구중점	종횡비	Pitch (bar/space)	장치
Pears et.al. (2005)	Varying Chemistry.	3:1	75nm/75nm	ICP
H.J. Lee et.al. (2009)	$O_2/N_2/Ar$ Varying Gas Ratio	3:1	100nm/150nm	
Y.R. Park et. al. (2011)	Line Edge Roughness Gas addition	Isolated Pattern.	Bar 400nm	
본 연구	자화 여부에 따른 식각단면 변화와 & IED 상관관계 연구	4 : 1	55nm/55nm	M-ICP

본 연구에서는 기존의 연구와는 달리 새로운 접근 방법으로 자화된 Ar 플라즈마와  $O_2/Ar$  플라즈마에서 ACL 패턴의 식각 특성을 연구하고자 한다. 물리적 식각 특성 연구에 적합한 amorphous carbon의 특성을 이용하여 식각 실험 시 입력 Source power, 입력 Bias power, 압력, 그리고 온도변화에 따른 식각 단면의 변화, 비등방도 그리고 식각속도의 변화에 대한 영향을 확인하고 이온플럭스 및 이온 에너지 분포 등 이온에너지 분석법(IEA) 등을 이용하여 측정하여 자화된 플라즈마 하에서의 변화를 확인하였다. 그리고, 이러한

측정결과를 바탕으로 식각단면의 변화를 설명하고자 하였다.

## 4.2 평가 시료 및 실험 방법

ACL 박막은 PE-CVD 방법을 이용하여 bare Silicon Wafer 위에 180 nm의 두께로 증착하였다. 그 위에 200 Å 두께의 저온증착 산화막을 증착한 다음 PR patterning으로 Pitch 55/55nm로 패터닝하였다. 식각 평가에 사용된 장치는 2장에 소개한 M-ICP 이다. 다른 것은 동일하며 기판에 2MHz rf bias power generater와 matcher를 연결하였다. 이 식각장치 내에 12인치 wafer에서 시료를  $1.5 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 조각 시편으로 cutting하여 준비하여 각 식각 조건 별 실험을 진행하였다. 조각 시편과 substrate Si 간의 열전달이 원활하게 되도록 동일한 silicon 성분인 접착제 thermal joint compound - Type 120 silicon paste (Wakefield Thermal Solution 사)를 사용하여 시편을 부착하였다. 식각완료 후 Etch rate은 식각 후의 변화를 통해 측정하기 위해 Hitachi S-4800 SEM 장비를 이용, 단면을 통해 측정함으로써 평가하였다. 동일 배율로 촬영한 사진의 scale bar를 기준으로 fitting하고 정확한 data 를 얻고자 하였다.

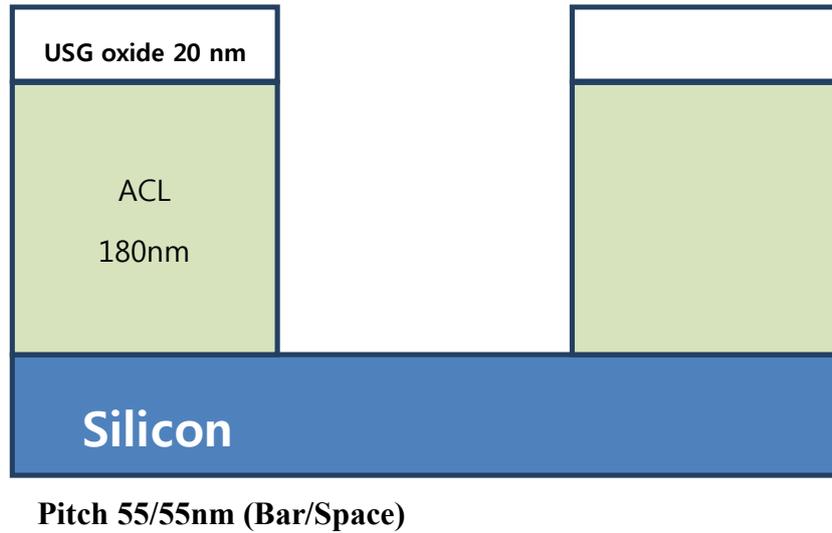


그림. 4.2.1 실험에 사용한 Amorphous carbon 필름을 이용한 패턴의 구조

### 4.3 식각 Gas 및 조건 선정

아모퍼스 카본 식각 반응이 일어나는 것으로 알려진  $O_2$ ,  $N_2$ , Ar, HBr 등의 가스 중 실험 목적에 부합하고 식각 가스로 안전한 것을 선정하고자 하였다. 본 실험에서는 자화된 플라즈마의 특성을 평가하고 이를 실제 식각과 연계하기 위해 Ar과  $O_2$ 를 선정하였다. Ar의 경우는 실제 식각에서 Physical sputtering과 Plasma uniformity 개선용으로 사용하며 분광광학 분석법과 IED측정에 있어서도 보편적으로 이용된다. Ar의 경우 식각대상물질인 amorphous carbon과 화학적 반응이 없어 평가에 적합한 가스이다.  $O_2$ 의 경우는 carbon 원소와 반응하여 CO 또는  $CO_2$ 를 생성함으로써 휘발성 부산물을 만들어내므로 등방성과 이방성 식각 단면을 비교하고 혼합비 변화 실험에 사용할 목적으로 선정하고 추가하였다.

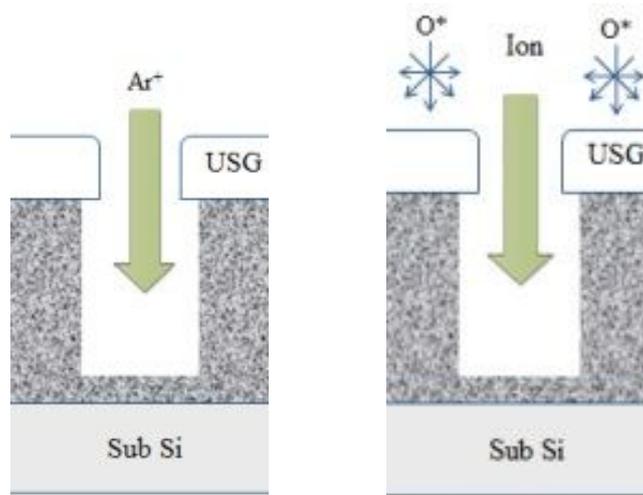


그림. 4.3.1 Amorphous carbon 필름 식각에서의 이온과 중성 라디칼의 방향성.

그림 4.3.1에 Amorphous carbon 식각에서의 이온과 중성 라디칼의 방향성을 나타냈다. 식각 Ar의 경우 플라즈마 상태에서 전자 등에 의해 Ar<sup>+</sup>와 같은 양이온 상태로 해리된다.

이와 같이 양이온 상태로 식각 챔버의 하단에 인가된 rf bias에 의해 기판 쪽으로 이동하게 된다. 하단에 인가되는 전력에 따라 이온의 에너지와 단위시간, 단위 면적 당 입자수를 나타내는 이온 플럭스가 급격히 증가하게 되고 입력된 전력의 정도에 따라 그 속도가 변하게 되고 식각 패턴에 영향을 준다. O<sub>2</sub>의 경우는 일반적으로 양이온 상태인 O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>+</sup> 등과 음이온 상태인 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>등이 혼재된 상태가 된다. 여기서는 라디칼과 이온의 상태로 수직방향과 수직 방향 모두 영향을 주게 될 것이다[42 - 47].

## 4.4 M-ICP 장치에서의 파라미터 별 식각 영향

### 4.4.1 압력의 영향

이번 절에서는 챔버 내 압력이 식각에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 기본 조건 식각 조건으로 30 sccm Ar, 400 W<sub>S</sub>, 100 W<sub>B</sub>, 50초로 고정하고 압력을 5, 10, 20 mTorr 로 변경하였을 때, 그림 4.4.1.1 과 표 4.3에서 볼 수 있듯이 5, 10 mTorr에서보다 20 mTorr 로 증가함에 따라 식각속도가 증가하는 것이 확인된다. 수직방향의 식각속도는 20mTorr에서 급증하는 경향을 보이는 반면에 측면방향으로의 식각속도 변화량은 수 nm 정도로 작은 것을 볼 수 있다. 식각속도가 급증한 20mTorr의 경우 약간의 bowing profile도 관찰된다.

Ion energy analyzer를 이용하여 압력에 따른 이온 에너지 분포를 측정한 그래프를 그림 4.4.1.2에 나타내었다. Ion Energy analyzer 이용 시 조건은 25G, 30 sccm Ar, 400 W<sub>S</sub>, 100 W<sub>B</sub>, 기판 온도 15 °C 다. 이를 보면 압력이 증가할수록 IED의 폭이 좌우로 벌어지는 것을 볼 수 있다. 일반적으로, 압력이 높을수록 플라즈마 내에서 Mean free path가 짧아지며 입자간 충돌이 많아져 sheath 내로 입사하는 입자의 에너지가 감소하는 것으로 알려져 있다. 그림 4.4.1.4는 ICP에서 볼 수 있는 압력 변화에 따른 이온에너지분포(IED) 그래프이다. 압력이 증가함에 따라 Ion energy가 낮은 쪽으로 Shift되는 것을 볼 수 있다. 충돌에 의한 에너지 손실로 압력이 증가할수록 Ion의 평균에너지가 낮아진 것을 볼 수 있다. M-ICP에서는 일반적으로 볼 수 있는 ICP에서의 IED와는 다른 형태의 IED가 나타났는데 이 차이에 대한 해석이 필요하다.

Abraham등[48]의 보고에 따르면 IED의 폭은 sheath를 통과하는 ion의 transit time과 rf 주기의 비로 결정된다. 낮은 frequency 영역( $\tau_{ion}/\tau_{rf} \ll 1$ )에서는 sheath

를 가로지르는 각각의 ion이 sheath로 들어오던 순간의 sheath 전위차에 반응하므로 전체적으로는 Bi-modal 형태의 peak를 보이게 된다. 그림 4.4.1에서의  $\Delta E$ 는 최대 sheath drop을 따르게 된다고 보고된 바 있다[29]. 높은 frequency 영역 ( $\tau_{ion}/\tau_{rf} \gg 1$ )에서는 ion이 sheath를 가로지르는 시간이 rf의 한 주기보다 훨씬 길기 때문에 이온의 움직임은 sheath의 평균 전위차에 따르게 되므로 mono-modal 형태에 가까운 모양이 나오게 된다.

이번 실험에서 2MHz 인 RF 전원을 적용했으므로 낮은 frequency 영역의 운동을 따르게 되며 bi-modal 형태로 나타나게 된다.

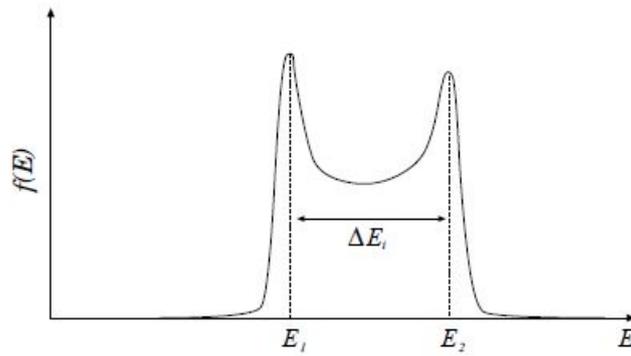


그림 4.4.1. 이온에너지 sheath drop에 의한 bi-modal IED [29]

IED 곡선의  $\Delta E_i$ 는  $\tau_{ion} / \tau_{rf}$ 에 영향을 받게 되며  $\tau_{ion}$ 가 점차 증가하면 IED의 폭은 감소하고 peak의 모양도 결국 하나로 나타나게 되는 것으로 알려져 있다.  $\tau_{ion} / \tau_{rf}$ 는 (4.4.1.1)과 같은 관계식을 갖게 되는데[29],

$$\left(\frac{\tau_{ion}}{\tau_{rf}}\right) = \frac{3\bar{s}\omega}{2\pi} \left(\frac{M}{2e\bar{V}_s}\right)^{1/2} \quad (4.4.1.1)$$

여기에서  $\bar{s}$ 는 mean sheath width, M은 이온의 질량,  $\omega$ 는 frequency,  $\bar{V}_s$ 는 mean sheath voltage를 의미한다.

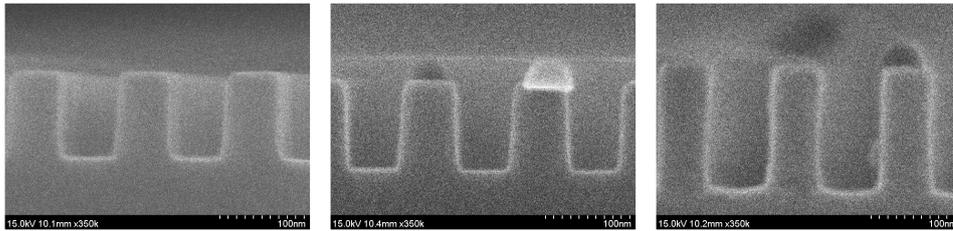
그림 4.4.1.2에서 압력이 증가할수록 IED의 폭이 커지게 되는데 이는  $\tau_{ion}$  가 짧아진다는 의미이다.  $\tau_{ion}$  이 짧아지려면  $M$ ,  $\omega$ 가 고정되었다고 가정할 때  $\bar{v}_s$  가 증가하거나  $\bar{s}$  가 감소하는 방향이어야 한다. 그런데, 압력이 증가할수록  $\bar{s}$  두께는 감소한다고 알려져 있다[49]. 또한, 압력이 증가할수록 plasma potential  $V_p$  는 미세하게 증가한다고 알려져 있는데[50], 실험 시 Vdc 측정결과 -170V에서 -175V로 그 변화폭이 작은 것을 확인되어  $\bar{v}_s$  의 변화보다는  $\bar{s}$ 의 영향이 더 큰 것으로 보인다. 그림 4.4.1.4에서 볼 수 있듯이 ICP에서는 IED의 폭 보다는 이온에너지의 대역이 변화된 것을 볼 때  $\bar{v}_s$ 의 변화가 더 큰 것으로, M-ICP일 때에 미치는 요소들과는 다른 것으로 생각된다.

그림 4.4.1.3은 압력변화에 따른 ion flux의 변화를 보여주고 있는데 5mTorr에서 0.85, 10mTorr에서 0.79, 20mTorr에서 0.80의 값을 보여 압력이 10, 20mTorr에서 5mTorr 인 경우에 비해 ion flux 자체가 감소된 결과를 볼 수 있다. 압력이 증가할 때 ion flux가 감소하는 이유는 입자 수 증가에 따른 입자의 충돌 빈도 증가 (평균 자유 경로의 감소)로 실제 기판에 입사하는 입자의 수가 감소하는 것에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 실제 식각 결과에서는 표 4.3에서 볼 수 있듯이 5, 10mTorr에서의 식각속도가 유사하고 20mTorr에서 가장 큰 값을 나타내었다. Ion flux가 5mTorr에서 가장 큰 값을 보였으나 식각 속도 측면에서 20mTorr에서 가장 높은 식각속도를 보인 이유는 Ar 만을 이용한 물리적 식각이라는 점과 IED 결과로 미루어 볼 때 유사한 flux 범위에서는 실제 식각에 영향을 주는 것이 ion flux 보다는 ion energy인 것으로 알 수 있다. 그림 4.4.1.2에서 보이는 바와 같이 20mTorr 에서 다른 압력조건과는 달리 가장 높은 339~364eV 구간의 ion energy 영역대를 가지고 있음을 보여주고 있기 때문이다. 10mTorr에서도 5mTorr와 비교할 때 315~339eV 사이의 약간 높은 ion energy 영역대를 가지고 있음을 보여주고 있는데 20mTorr의 경우보다 식각속도가 낮은 것은 Ar ion

의 flux는 유사한데 비해 ion energy가 20mTorr에 비해 다소 낮기 때문으로 보인다.

표 4.3 압력에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 속도

Pressure (mTorr)	5	10	20
Vertical E.R. (nm/min)	123.4	126	179.3
Lateral E.R. (nm/min)	1.84	1.44	3.2



(a)

(b)

(c)

그림 4.4.1.1 압력 변화에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 후 단면 식각 조건; 30 sccm Ar, 400 W<sub>S</sub>, 100 W<sub>B</sub>, 50초 (a) 5mTorr (b)10mTorr (c)20mTorr

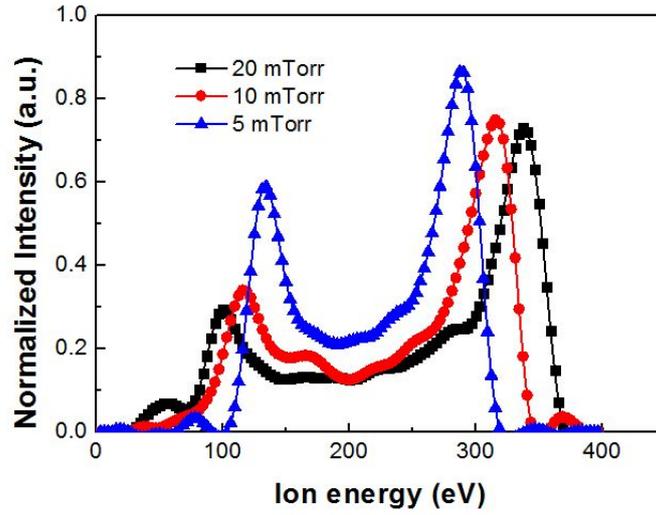


그림 4.4.1.2 압력에 따른 이온에너지 분포 (Normalized)

조건; 25G, 30 sccm Ar, 400 W<sub>S</sub>, 100 W<sub>B</sub> (a) 5mTorr (b)10mTorr (c)20mTorr

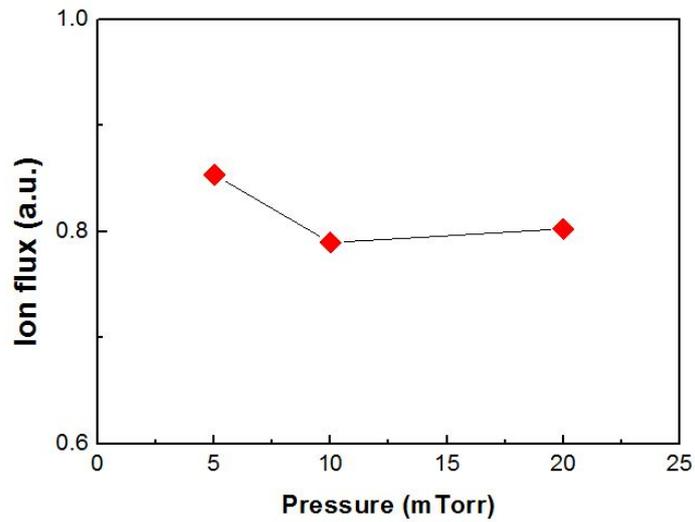


그림 4.4.1.3 압력 변화에 따른 이온 flux의 변화

식각 조건; 25G, 30 sccm Ar, 400 W<sub>S</sub>, 100 W<sub>B</sub> (a) 5mTorr (b)10mTorr (c)20mTorr

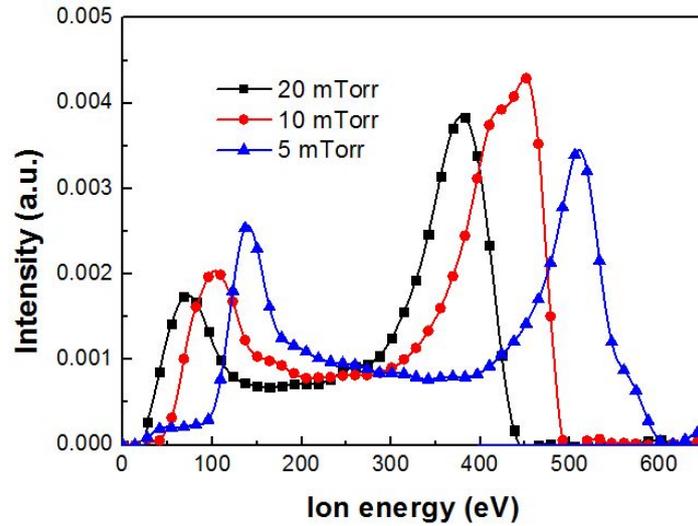


그림 4.4.1.4 ICP에서의 압력 변화에 따른 IED 변화  
 식각 조건; 0G, 30 sccm Ar, 400 W<sub>S</sub>, 100 W<sub>B</sub>

#### 4.4.2 Source power의 영향

이번 4.4.2 절에서는 챔버 내에 가해진 Source power가 식각에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 기본 식각 조건으로 10mTorr, 30 sccm Ar, 100 W<sub>B</sub>, 50초로 고정하고 Source power를 400, 600, 800W 로 변화를 주었다. 그림 4.4.2.1 에서 볼 수 있듯이 source power 증가함에 따라 수직방향의 식각속도가 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 측면방향의 식각속도 또한 800W 적용 시 급증하는 경향을 보인다. 그림 4.4.2.2 에서 볼 수 있듯이 식각 단면상의 측벽의 각도의 변화도 관찰된다. 400W 조건에서 약간의 경사를 가진 profile이 점차 수직의 Profile로 변화하는 것을 볼 수 있다.

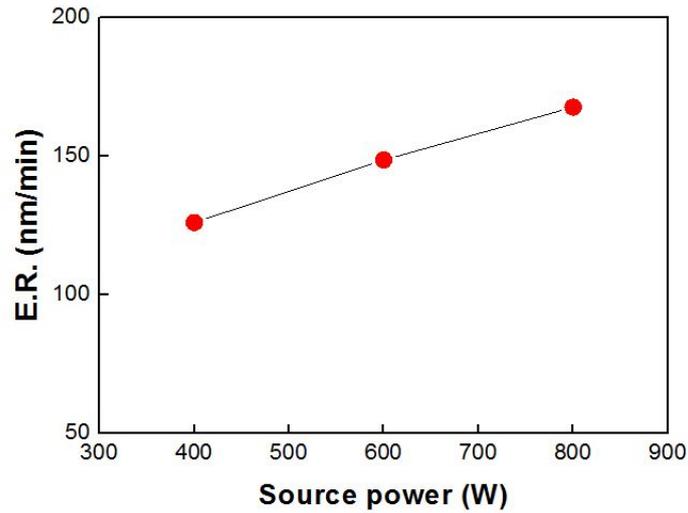


그림 4.4.2.1 Source power 변화에 따른 amorphous carbon 패턴 수직식각속도  
식각 조건; 10mTorr, 30 sccm Ar, 100 W<sub>B</sub>, 50초 (a) 400Ws (b) 600Ws (c) 800Ws

표 4. 4 Source power 증가에 따른 amorphous carbon 패턴에서의 측면식각  
속도.

Source power (Ws)	400	600	800
Lateral E.R. (nm/min)	1.44	2.53	9.38

Ion energy analyzer를 이용하여 source power 에 따른 이온 에너지 분포를 측정  
한 그래프를 그림 4.4.2.3에 나타내었다. Source power 변화에 따른 물리적 변화  
를 살펴보자. Source power가 증가하면 플라즈마 밀도는 증가하고 이에 따라 전  
자온도는 감소하며 플라즈마 전위는 증가하게 된다[19]. 20mTorr 이하의 저압  
플라즈마의 경우, 이온 전류 밀도는 Child-Langmuir's law를 적용하여 플라즈마

밀도 변화에 의한 이온 전류 밀도의 변화 관계식(4.4.2.1)을 얻을 수 있다[8,22].

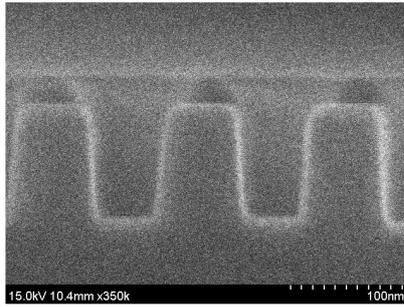
$$\bar{J}_i = \frac{4}{9} \epsilon_0 \left( \frac{2e}{m_i} \right)^{1/2} \frac{\bar{V}_s^{3/2}}{\bar{S}^2} \approx 0.605 e n_0 u_B \quad (4.4.2.1)$$

여기서,  $\bar{J}_i$ 는 이온 전류 밀도,  $\epsilon_0$ 는 자유 공간 유전율,  $\bar{S}$ 는 sheath 두께,  $\bar{V}_s$ 는 sheath의 DC potential,  $n_0$ 는 벌크 플라즈마 밀도,  $u_B$ 는 Bohm 속도 ( $u_B = \sqrt{k_B T_e / m_i}$ )를 나타낸다. 위 식에서 볼 수 있듯이, Source power 증가 시 플라즈마 밀도가 증가함에 따라 이온 전류 밀도가 증가하게 된다. 위 식을 통해 Sheath 두께  $\bar{S}$ 는 이온전류밀도의 0.5승에 반비례하는 것을 알 수 있다. 따라서, Source power가 증가하면 이온전류밀도도 증가하고 Sheath 두께  $\bar{S}$ 는 감소하게 된다.

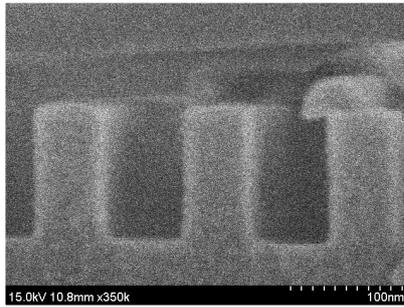
이번에는  $\tau_{ion} / \tau_{rf}$  측면에서 살펴보도록 하자. Source power가 증가할수록 플라즈마 밀도가 증가하게 된다. 그런데 그림 4.4.2.3에서 보면 source power가 증가할수록 IED의 폭은 감소하고 높은 에너지를 가진 ion의 intensity가 감소하는 것을 볼 수 있다. IED 분포 곡선의  $\Delta E_i$ 는  $\tau_{ion} / \tau_{rf}$ 에 영향을 받게 되는데 그 폭이 감소한다는 것은 source power가 증가할수록  $\tau_{ion}$ 이 길어진다는 것을 의미한다. 앞에서 살펴본 식 (4.4.1.1)에서

$$\left( \frac{\tau_{ion}}{\tau_{rf}} \right) = \frac{3\bar{s}\omega}{2\pi} \left( \frac{M}{2e\bar{V}_s} \right)^{1/2} \quad (4.4.1.1)$$

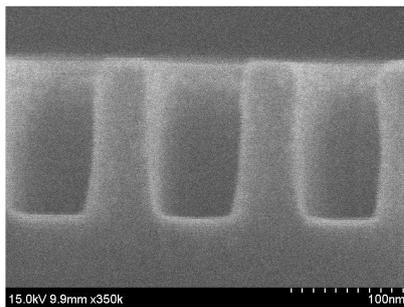
$\tau_{ion}$ 은  $M$ ,  $\omega$ 가 고정되었다고 가정할 때  $\bar{V}_s$ ,  $\bar{s}$ 의 변화에 영향을 받는다는 것을 알 수 있고 플라즈마 밀도가 올라가면 sheath thickness  $\bar{s}$ 는 얇아지는 것으로 알려져 있다[51].



( a )



( b )



( c )

그림 4.4.2.2 Source power 에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 후 단면

식각 조건; 10mTorr, 30 sccm Ar, 100 W<sub>B</sub>, 50초

(a) 400Ws (b) 600Ws (c) 800Ws

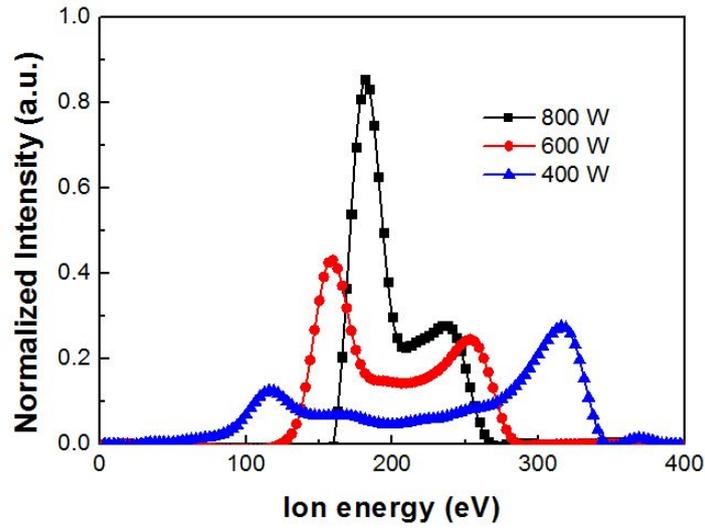


그림 4.4.2.3 Source power 에 따른 이온에너지 분포 (Normalized)  
 식각 조건; 10mTorr, 30 sccm Ar, 100 W<sub>B</sub>, 50초

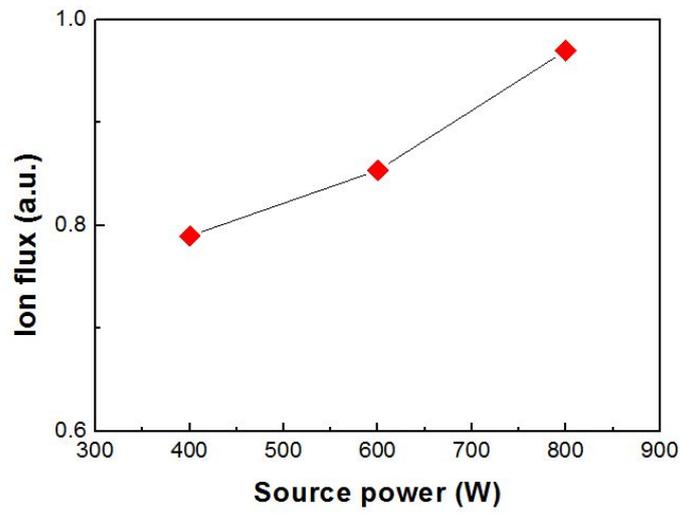


그림 4.4.2.4 Source power 증가에 따른 이온 flux의 변화.  
 식각 조건; 10mTorr, 30 sccm Ar, 100 W<sub>B</sub>, 50초

따라서, Source power가 증가할수록 IED의 폭이 감소하는 경향을 보이므로  $\tau_{ion}$ 이 증가하는 것은  $\bar{s}$ 의 감소폭이 매우 작아 영향이 작으며  $\sqrt{V_s}$ 이 감소하는 폭이 더 커서 IED 폭이 감소하는 모습을 보이는 것으로 생각할 수 있다. 참조문헌[51]과 동일한 경향으로 실제 측정결과에서도 Source power가 증가할수록 DC potential이 낮아지므로 이것이 IED 폭의 변화를 유발하는 주요원인으로 보인다.

그림 4.4.2.4은 source power 증가에 따른 ion flux의 변화를 보여주고 있는데 400W에서 0.79, 600W에서 0.85, 800W에서 0.97의 값을 보이고 있어 ion flux가 증가하고 있다. 그림 4.4.2.1에서 본 바와 같이 실제 식각 결과에서도 식각속도가 증가하였는데 ion energy가 식각속도에 영향을 준 pressure의 경우와 달리 source power의 경우에는 ion flux의 차이가 매우 크기 때문으로 보인다.

#### 4.4.3. Bias power의 영향

이번에는 챔버 내에 가해진 bias power가 식각에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 일반적으로 bias power에 변화를 주게 되면 음의 self bias가 이온을 가속하여 기판과 기판에 올려진 시료를 향해 직진성의 방향성을 가진다.

실험조건에서 기본 식각 조건은 고정하고 bias power를 50, 100, 150, 200 W로 변화를 주었다. 일반적으로 2MHz bias frequency는 ion의 거동에 영향을 준다고 알려져 있다. 그림 4.4.3.1 에서 볼 수 있듯이 bias power가 증가함에 따라 수직 방향의 식각속도가 증가하였다. 앞 절에서 살펴본 다른 조건과 달리 그림 4.4.3.2 에서 볼 수 있듯이 식각 단면상의 Image에서 USG oxide Hard mask 바로 아랫부분의 profile이 둥글게 변하는 것을 볼 수 있다. 특히, 200W에서 상부에 둥근 profile을 보여주고 있는데 식각 시 USG oxide Hard mask의 Bar Edge 부분이 식각되어 소실됨으로써 그림과 같은 형상이 된다.

그림 4.4.3.3에 bias power 변화에 따른 이온 에너지 분포 그래프를 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 높은 에너지를 가진 ion energy 영역대로 shift 됨을 볼 수 있다. 그림 4.4.3.4에 나타낸 바와 같이 ion flux도 bias power 증가에 따라 의미있게 증가함을 볼 수 있다. 김혁 등의 보고[20]에 의하면 bias power가 인가된 M-ICP장치에서 전자온도가 증가하게 되고 이에 따라 Bohm 속도가 증가하게 된다.

$$u_B = \sqrt{k_B T_e / m_i} \quad (4.4.3.1)$$

여기서  $k_B$ ,  $T_e$ ,  $m_i$  는 각기 Boltzmann 상수, 전자온도, 이온질량 등을 표시한다. Lieberman등[8] 에 의하면 쉬스 경계지역에서 ion flux는 아래와 같이 주어진다.

$$\Gamma_i = 0.605 n_o u_B = 0.605 n_o \sqrt{k_B T_e / m_i} \quad (4.4.3.2)$$

(여기서,  $n_o$  는 벌크 플라즈마 밀도)

Bias power가 증가하면 DC potential이 증가하고 이에 따라 높은 ion energy 영역대와 함께 IED의 폭도 넓어지게 되며 ion flux 도 함께 증가하게 된다. 실제 식각 실험결과와 일치하는 결과를 볼 수 있었다.

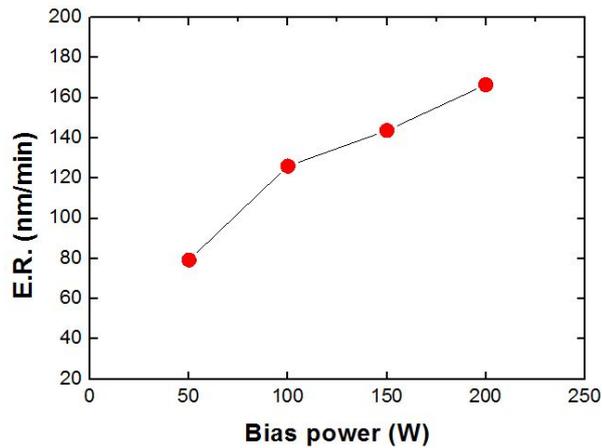


그림 4.4.3.1 Bias power에 따른 amorphous carbon 패턴 수직식각속도  
식각 조건; 10mTorr, 30 sccm Ar, 400 Ws, 50초

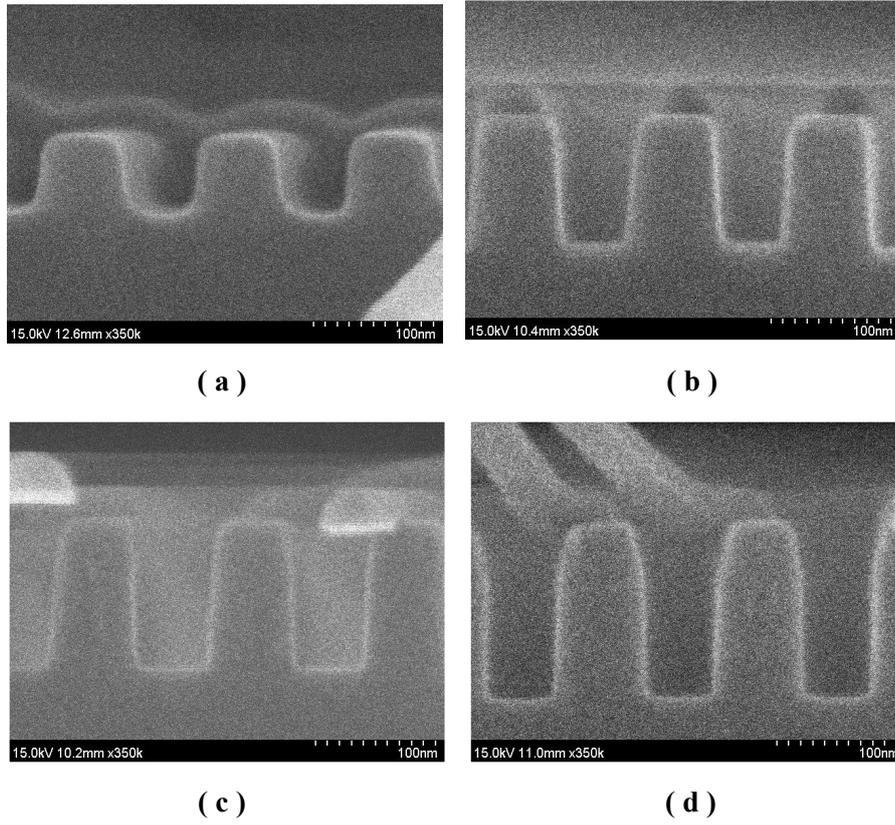


그림 4.4.3.2 Bias power 에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 후 단면

식각 조건; 10mTorr, 30 sccm Ar, 400 Ws, 50초

(a) 50 W<sub>B</sub> (b) 100 W<sub>B</sub> (c) 150 W<sub>B</sub> (d) 200 W<sub>B</sub>

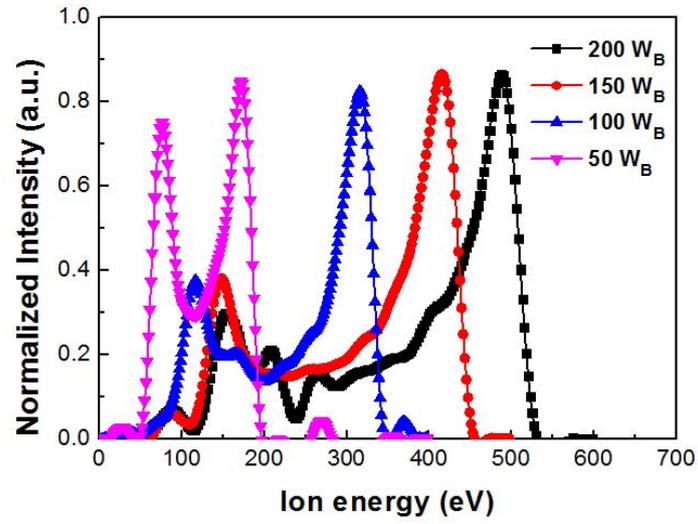


그림 4.4.3.3 Bias power 에 따른 이온 에너지 분포 (Normalized)  
 식각 조건; 10mTorr, 400 Ws, 30 sccm Ar  
 (a) 50  $W_B$  (b) 100  $W_B$  (c) 150  $W_B$  (d) 200  $W_B$

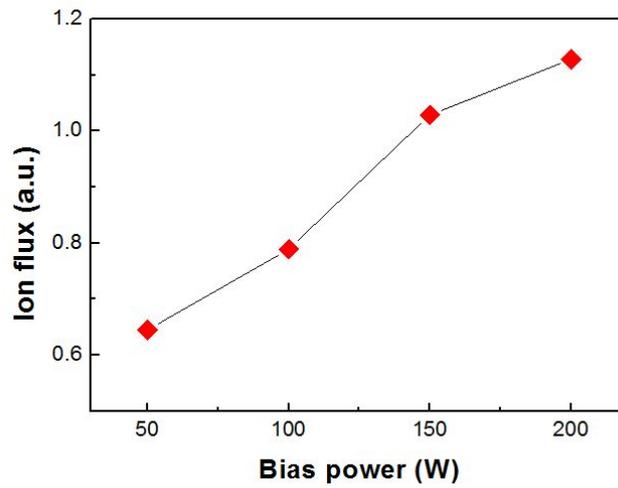


그림 4.4.3.4 Bias power에 따른 이온 flux 의 변화

#### 4.4.4. 기판 온도 (Substrate temperature) 의 영향

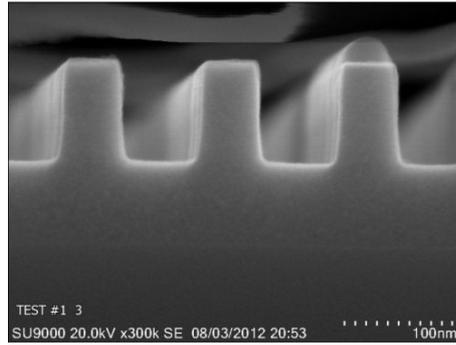
이번 절에서는 Wafer 아래 기판온도 조절이 식각에 미치는 영향에 대해 살펴 보고자 한다. 다른 기본 조건은 고정하고 기판의 온도를 -15 °C, 5 °C, 25°C 로 변화를 주었다. 기판온도의 변화는 표면반응속도에 영향을 주게 되므로 식각속도와 식각형상에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 온도에 따른 식각속도의 변화에 대한 식으로 Arrhenius equation 이 있다[52,53].

$$k(T) = A(T) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4.4.4.1)$$

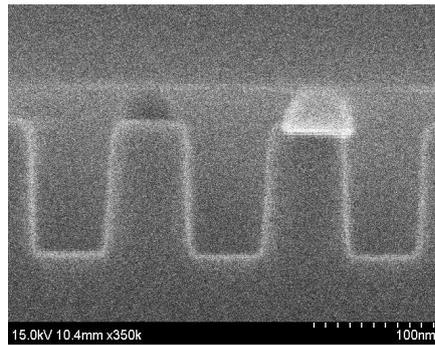
위 식에서 속도상수  $k(T)$ ,  $A(T)$ 는 Arrhenius 상수이며  $T^{1/2}$ 에 비례한다.  $E_A$ 는 활성화 에너지를 나타내는데 물질마다 다르게 된다.  $R$ 은 기체상수이다. 표 4.5 에서 볼 수 있듯이 온도 증가에 따라 수직방향의 식각속도는 서서히 증가하였다. 앞 절에서 살펴본 다른 조건에 비하면 그리 크지 않은 증가량이다. 또한, 비등방도와 profile angle에도 미세한 변화만 나타났다. 이의 원인으로 Ar 이온에 의한 Physical sputtering이 주된 식각 mechanism으로 작용되는 경우로 기판온도는 다른 Parameter에 비해 상대적으로 식각에 대한 영향이 거의 없기 때문으로 보인다.

**표 4.5** 기판온도에 따른 amorphous carbon 패턴에서의 식각속도, 비등방도, Profile angle의 변화

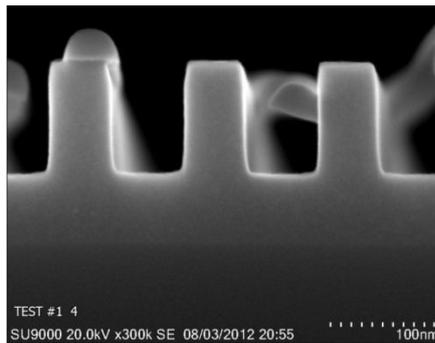
기판온도(°C)	-15 °C	5 °C	25 °C
<b>E.R. (nm/min)</b>	<b>114.8</b>	<b>120.6</b>	<b>126.7</b>
<b>비등방도</b>	<b>0.949</b>	<b>0.966</b>	<b>0.981</b>
<b>Angle</b>	<b>N/A</b>	<b>86°</b>	<b>89°</b>



( a )



( b )



( c )

그림 4.4.4.1 기판 온도에 따른 amorphous carbon 패턴 식각 후 단면  
(a) -15 °C, 배율 300K (b) 5 °C, 배율 350K (c) 25 °C, 배율 300K

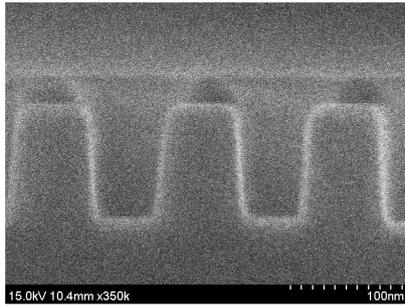
#### 4.4.5. O<sub>2</sub> 첨가의 영향

지금까지는 Ar 플라즈마에 의한 물리적 식각의 영향을 살펴보았는데 이번 절에서는 Ar에 O<sub>2</sub> 를 소량 첨가하였을 때의 효과를 살펴보고자 한다. 기본 식각 조건은 고정하고 Ar 과 O<sub>2</sub>와의 혼합비만 30:0, 29:1, 28:2 (sccm) 으로 변화를 주었다. Amorphous carbon film의 경우, carbon을 포함하고 있으므로 O<sub>2</sub>와 반응하여 CO, CO<sub>2</sub> 등의 화학적 반응부산물을 만들어내게 된다. 물리적 식각과는 다른 물리적 화학적 식각특성을 나타내게 된다. 그림 4.4.5.2에 나타낸 바와 같이 Ar 과 O<sub>2</sub>와의 혼합비가 변화함에 따라 수직방향의 식각속도와 측면방향의 식각속도가 증가하였다. 비등방도 또한 비교적 완만하게 감소하는 것을 그림 4.4.5.3에서 볼 수 있다. 이온 에너지 분포를 나타낸 그림 4.4.5.4에서는 O<sub>2</sub> 첨가 시 큰 변화는 없으나 Ion energy 영역이 약간 낮아지는 쪽으로 shift 되는 양상을 보인다.

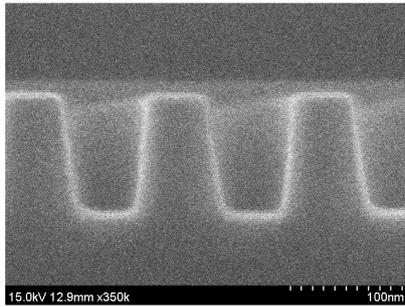
Ar plasma의 경우는 electron impact ionization으로 positive ion만을 생성한다[54,55].



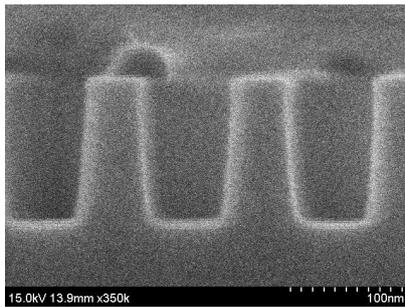
H. Seo 등의 보고[56]에 의하면 O<sub>2</sub> 의 경우, O<sub>2</sub><sup>+</sup> 양이온과 O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> 음이온을 갖는데 30mTorr 부근의 저압에서 O<sub>2</sub><sup>+</sup> 이 양이온의 대부분을 차지하고 O<sup>-</sup> 가 O<sub>2</sub><sup>+</sup>에 비해 약간 높은 값을 갖는 것으로, O<sup>-</sup> 가 O<sub>2</sub><sup>-</sup>에 비해 3배 이상 존재하는 것으로 보고하였다. O<sub>2</sub>로부터 발생한 음이온에 의한 영향을 무시할 수 없으나 J. Olthoff 등[57]은 O<sub>2</sub>와 Ar의 혼합 가스를 이용한 IED 측정에서 Ar 100%에서 O<sub>2</sub>의 혼합비가 증가할수록 lower ion energy쪽으로 변화하는 경향을 확인한 바 있다(그림 4.4.5.5). 이는 O<sub>2</sub> 혼합에 따라 Ion의 평균 질량이 감소하기 때문이다. 마찬가지로 본 실험에서도 소량의 O<sub>2</sub> 첨가 시 평균 이온에너지가 낮아지는 경향을 볼 수 있어 O<sub>2</sub> 첨가에 의한 평균 질량의 감소가 원인으로 보인다.



( a )



( b )



( c )

그림 4.4.5.1 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 Amorphous carbon 패턴 식각 단면

식각 조건; 10mTorr, 400 W<sub>s</sub>, 100 W<sub>B</sub>, 50초 (a) 0Ar (b) 29 Ar : 1O<sub>2</sub> (c) 28 Ar : 2O<sub>2</sub>

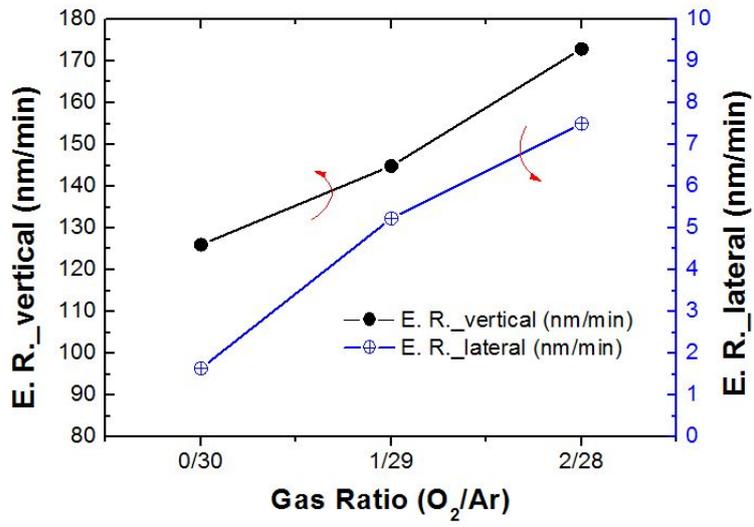


그림 4.4.5.2 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 amorphous carbon 패턴 수직 및 측면식각속도 식각 조건; 10mTorr, 400 Ws, 100 W<sub>B</sub> (a) 0Ar (b) 29 Ar : 1O<sub>2</sub> (c) 28 Ar : 2O<sub>2</sub>

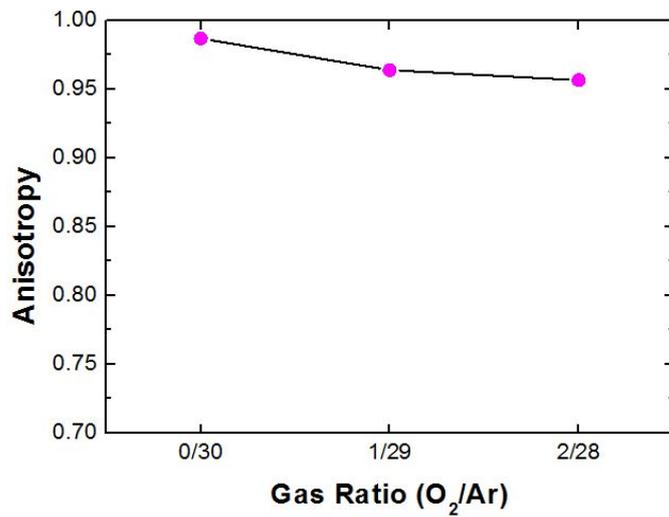


그림 4.4.5.3 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 amorphous carbon 패턴 수직 및 수평식각속도 비

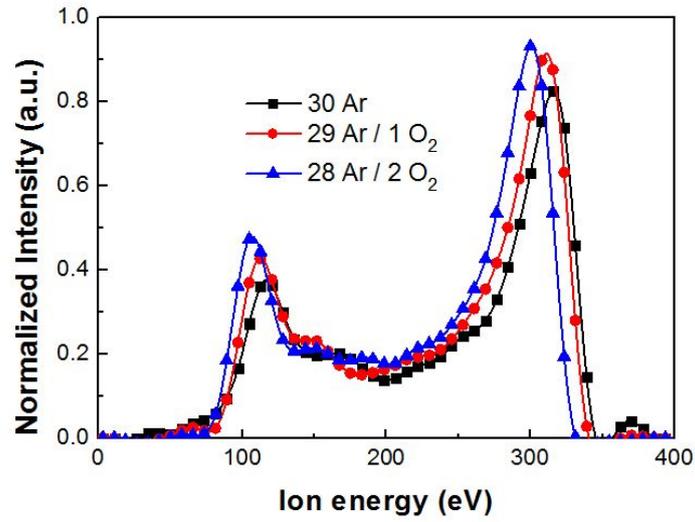


그림 4.4.5.4 O<sub>2</sub> 첨가에 따른 이온에너지 분포 (Normalized)

공통 식각 조건; 10mTorr, 400 Ws, 100 W<sub>B</sub>

(a) 30Ar (b) 29 Ar : 1O<sub>2</sub> (c) 28 Ar : 2O<sub>2</sub>

식각 실험을 통해 Ar 과 O<sub>2</sub>와의 혼합 시엔 O<sub>2</sub> 의 영향으로 수직방향과 수평 방향의 식각속도가 모두 증가함을 확인하였다. O<sub>2</sub> 소량의 혼합비로 적절히 조절 하면 원하는 식각속도로 patterning이 가능하나 O<sub>2</sub> 과량의 경우는 비등방도의 조절이 어려워 다른 가스 chemistry의 첨가가 필요할 것으로 보인다.

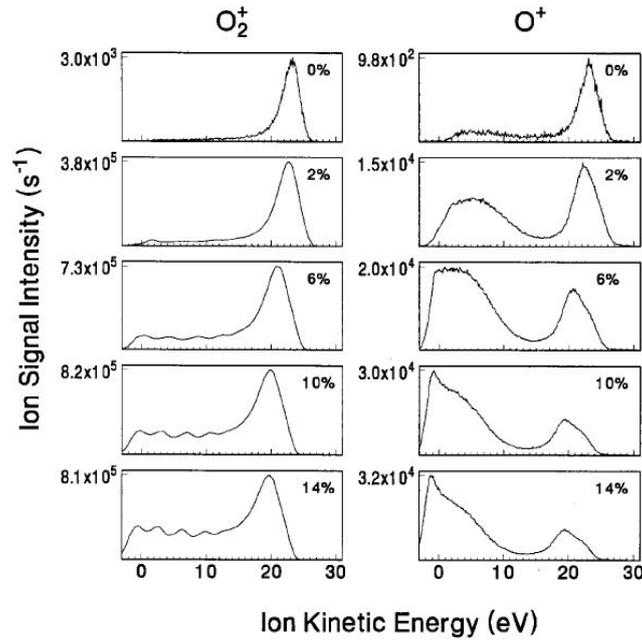


Fig. 11. IEDs of "oxygen ions" sampled from rf discharges in mixtures of argon and oxygen at the indicated volume fractions of  $O_2$ . The ions were sampled through a clean stainless-steel grounded electrode and were analyzed using the EQP apparatus. The gas pressure was held constant at 13.3 Pa, and  $V_{pp} = 200$  V.

그림 4.4.5.5  $O_2$  첨가에 따른  $O_2^+$ ,  $O^+$  이온에너지 분포변화 [57]  
 (% 는  $O_2/(O_2 + Ar)$  혼합비를 나타낸다.)

#### 4.5 M-ICP와 ICP 조건에서의 식각양상 비교

이번 4.5절에서는 자화여부에 따른 amorphous carbon 패턴의 식각 양상을 비교하고자 하였다. 동일 조건에서의 비교와 함께 압력을 10mTorr로 고정한 상태에서 source power와 bias power에 대한 변화 시에 식각속도의 차 등에 대해 살펴보고자 하였다.

#### 4.5.1 자화 여부에 따른 비교 - 동일 조건

이번 절에서는 동일 식각 조건에서 자화여부가 식각에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 기본 식각 조건으로 10mTorr, 30 sccm Ar, 100 W<sub>B</sub>, 50초로 고정하고 인가자장을 25G 와 0G로 적용하였다. 표 4.6 에서 볼 수 있는 바와 같이 M-ICP조건에서 식각속도가 ICP에 비해 1.7배 빠른 결과를 확보하였다. M-ICP 조건에서 120초를 진행한 경우 비교적 vertical profile을 얻을 수 있음을 확인하였다. 동일 조건에서의 M-ICP와 ICP 간의 이온 에너지 분포(그림 4.5.1.2)를 비교해 보면 M-ICP 하에서 이온 에너지 분포가 ICP하에서의 이온에너지 분포에 비해 낮은 에너지 영역대로 shift 됨을 볼 수 있었다. 이는 플라즈마 밀도가 증가하면서 mean free path가 짧아지고 충돌이 증가하여 이온에너지가 낮아지기 때문이다. 이온에너지가 낮아짐에도 불구하고 그림 4.5.1.3에서 보이는 바와 같이 ion flux가 0.79 / 0.547 로 44% 정도 증가하는 것을 볼 때 ion flux가 식각속도에 기여함을 알 수 있다.

표 4.6 자화여부에 따른 amorphous carbon 패턴에서의 수직방향 식각속도

	M-ICP	ICP	Ratio
E.R. (nm/min)	126	72.6	1.73

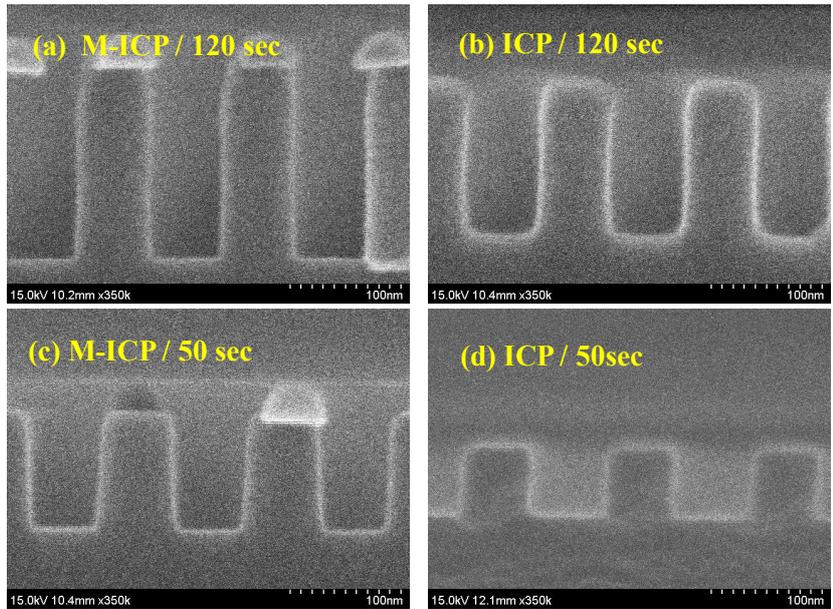


그림 4.5.1.1 자화 여부에 따른 Amorphous carbon 패턴 식각 단면  
 식각 조건; 10mTorr, 400 W<sub>s</sub>, 100 W<sub>B</sub>, 30sccm Ar, 50초 진행 후 단면.

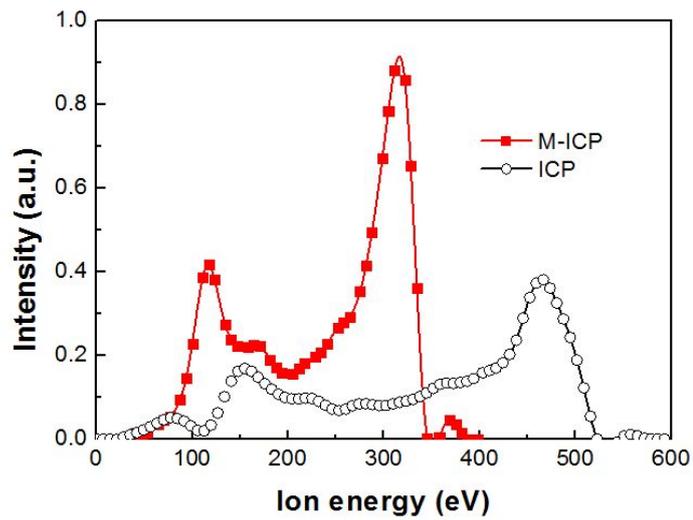


그림 4.5.1.2 자화 여부에 따른 IED 변화 (Normalized)  
 식각 조건; 10mTorr, 400 W<sub>s</sub>, 100 W<sub>B</sub>, 30sccm Ar

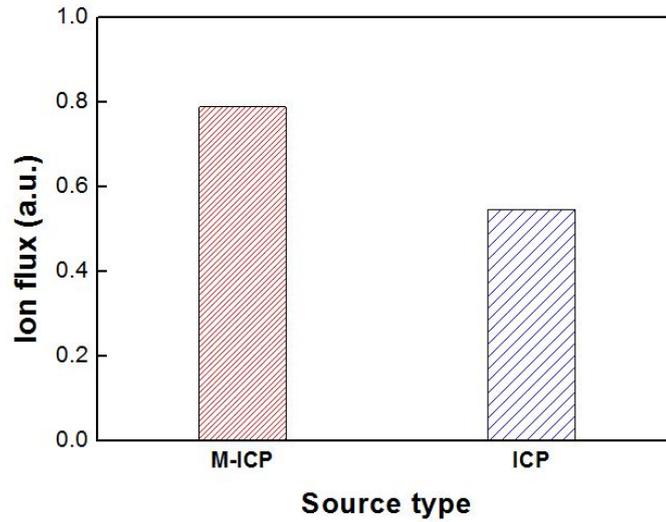


그림 4.5.1.3 자화 여부에 따른 이온 Flux 변화  
 식각 조건; 10mTorr, 400 W<sub>s</sub>, 100 W<sub>B</sub>, 30sccm Ar

#### 4.5.2 자화 여부에 따른 비교 - Source power

이번 절에서는 자화 여부에 따라 Source power가 식각에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 기타 식각 조건은 4.5.1절과 동일하다. 표 4.7 에서 볼 수 있는 바와 같이 M-ICP 조건에서 식각속도의 증가비가 ICP 조건에 비해 더 커짐을 알 수 있다. 이러한 식각 속도차의 원인을 살펴보고자 플라즈마 밀도와 ion energy 및 ion flux 측면에서 검토해 보고자 한다.

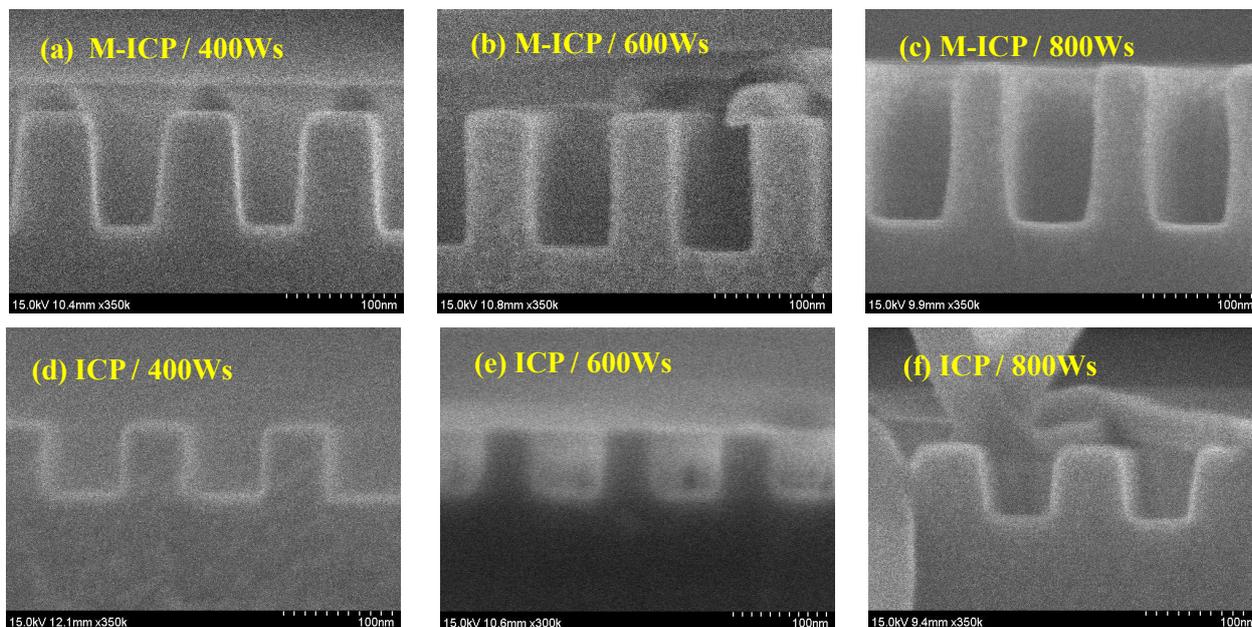


그림 4.5.2.1 자화 여부 및 Source power 변화에 따른 Amorphous carbon 식각단면.  
 식각 조건; 10mTorr, 100 W<sub>B</sub>, 30sccm Ar, 50초 진행.

표 4.7 자화여부 및 Source power 증가에 따른 amorphous carbon 패턴에서  
 의 수직식각속도의 변화

Source power (W)	400	600	800
M-ICP / E.R. (nm/min)	126	148.6	167.6
ICP / E.R. (nm/min)	72.5	83.2	78.6
Ratio (M/I)	1.73	1.78	2.13

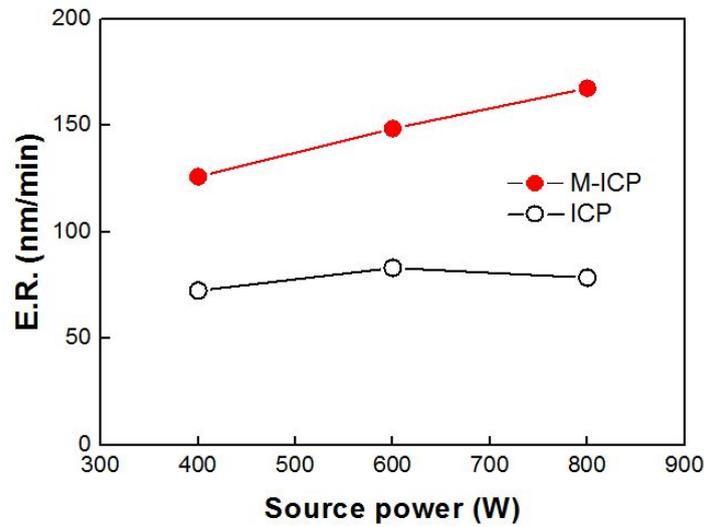


그림 4.5.2.2 자화 여부 및 source power 변화에 따른 식각속도의 변화

식각 조건; 10mTorr, 100 W<sub>B</sub>, 30 sccm Ar, 50초

플라즈마 밀도에 대해서는 김혁 등[20]이 동일 장치에서 He을 사용하여 자화여부에 따른 source power 증가 시의 변화를 보고한 바 있다. 이에 따르면 플라즈마의 밀도는 source power가 증가함에 따라 선형적으로 증가한다. M-ICP의 밀도가 ICP의 밀도보다 3배에서 10배까지 크며 이러한 차이의 원인은 에너지 전달 mechanism과 자장에 의한 confinement효과에 있다고 보고하였다. ACL 식각에 있어서 기여하는 부분은 플라즈마 밀도가 높은 조건하에 기판의 시료위에 들어오는 ion의 energy와 flux가 된다. 그림 4.5.2.3은 source power 증가 시 자화여부에 따른 이온 에너지 분포를 나타낸 것이다. Ion energy 대역 자체는 ICP 적용 시에 M-ICP적용 시보다 높은 영역대를 보이나 전체적인 intensity 자체가 약하므로 ion flux 가 M-ICP 적용 시보다 상대적으로 작은 것을 알 수 있다.

이러한 ion flux 차이를 그림 4.5.2.4에 표시하였다. Ion flux의 차이는 M-ICP가 ICP에 비해 source power 400, 600, 800Ws의 순서대로 1.44, 1.24, 1.31배 정도 높은 것으로 나타났다.

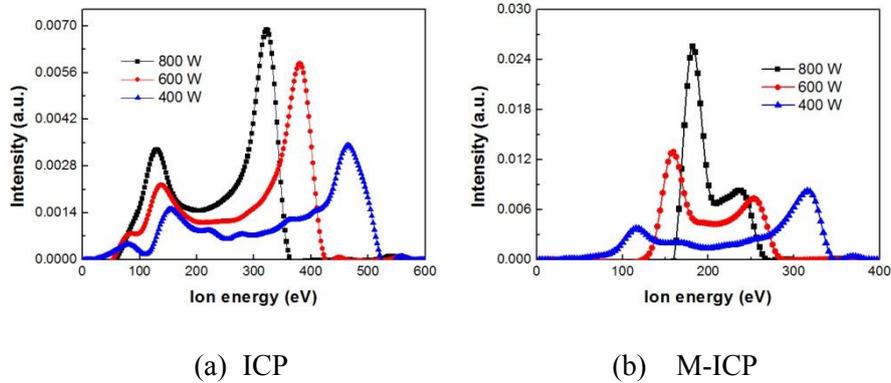


그림 4.5.2.3 Source power 증가에 따른 M-ICP vs ICP에서의 IED 비교

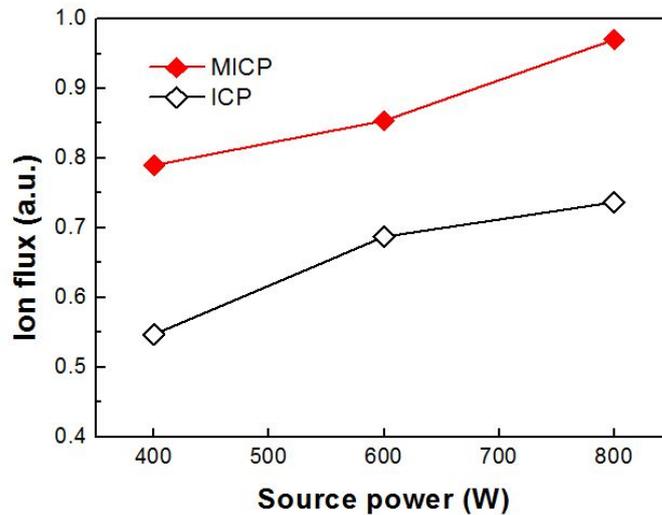


그림 4.5.2.4 Source power 증가에 따른 M-ICP vs. ICP에서의 ion flux 비교.

### 4.5.3 자화 여부에 따른 비교 - Bias power

이번 절에서는 자화 여부에 따라 bias power가 식각에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 다른 조건은 동일하게 적용하고 bias power에만 변화를 주었다. 표 4.7 에서 볼 수 있는 바와 같이 M-ICP 조건에서 식각속도의 증가비가 ICP에 비해 더 커짐을 알 수 있다. 앞 4.5.2절과 마찬가지로 식각 속도차의 원인을 살펴보고자 플라즈마 밀도와 ion energy 및 ion flux 측면에서 검토해 보고자 한다.

Bias power에 따른 플라즈마 밀도의 변화에 대해서는 김혁 등[20]이 본 실험실의 식각장치에서 Ar을 사용하여 자화여부에 따른 바이어스 변화 시 기판으로부터의 높이별로 플라즈마 밀도를 측정하여 보고하였는데 이에 따르면 ICP에서는 bias power가 증가함에 기판 근처로 갈수록 플라즈마 밀도가 다소 감소하는 경향을 보이고 이를 기판으로 손실되는 입자수의 증가에 기인하는 것으로 추정하였다. 이와는 달리 M-ICP에서는 기판근처에서 증가하였는데 이러한 차이의 원인은 Source power의 경우와 마찬가지로 에너지 전달 mechanism과 자장에 의한 confinement효과에 있다고 보고하였다. Bias power 변화 시 기판 위의 시료 위로 들어오는 ion의 energy와 flux가 중요한 parameter가 된다. 그림 4.5.3.3은 bias power 증가 시 자화여부에 따른 이온 에너지 분포를 나타낸 것이다. Ion energy 대역 자체는 ICP 적용 시에 M-ICP의 경우보다 높은 영역대를 보이나 source power 변화 시와 마찬가지로 전체적인 intensity 자체가 작으므로 기판으로 들어오는 ion flux 자체가 M-ICP 적용 시보다 적은 것을 알 수 있다. 그림 4.5.3.4에 나타낸 Ion flux의 차이는 M-ICP 조건하에서 ICP 조건하에 비해 bias power 50, 100, 150 W<sub>B</sub> 의 순서대로 1.32, 1.44, 1.67배 정도로 계속 증가하는 것으로 나타났다.

표 4.8 자화 여부 및 bias power 증가에 따른 amorphous carbon 패턴 수직방향 식각속도의 변화

Bias power (W)	50	100	150
M-ICP / E.R.(nm/min)	79.3	126	141
ICP / E.R.(nm/min)	47.4	72.5	81.3
Ratio (M/I)	1.67	1.73	1.76

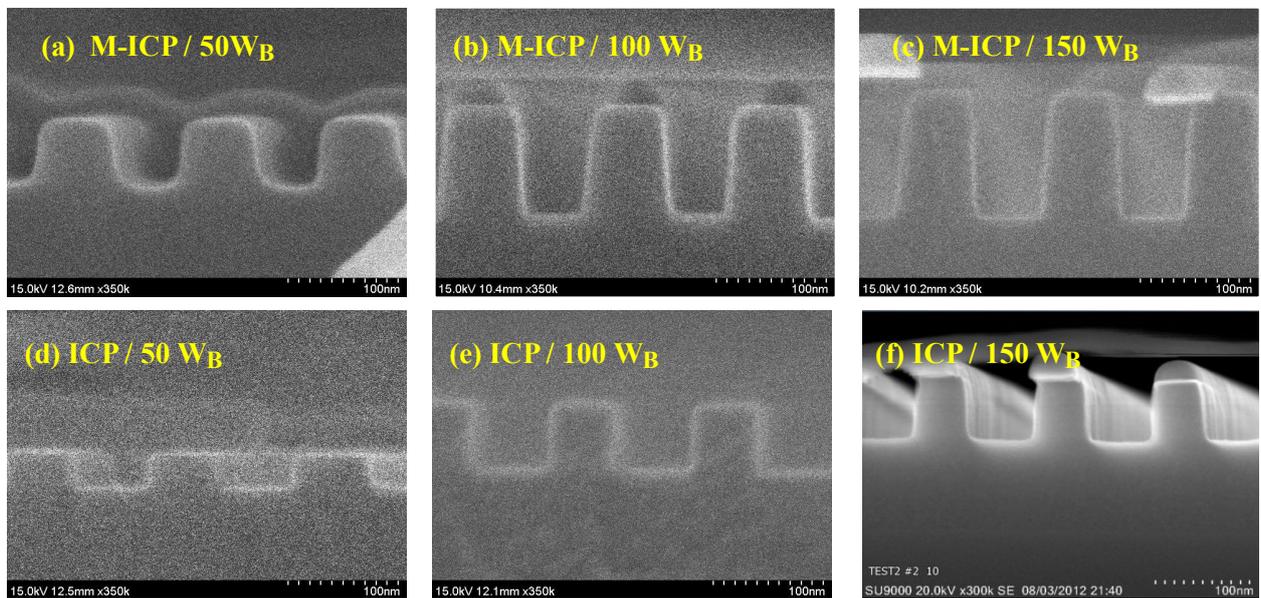


그림 4.5.3.1 자화 여부 및 bias power 변화에 따른 Amorphous carbon 식각단면. 식각조건; 10mTorr, 400 Ws, 30sccm Ar, 50초 진행.

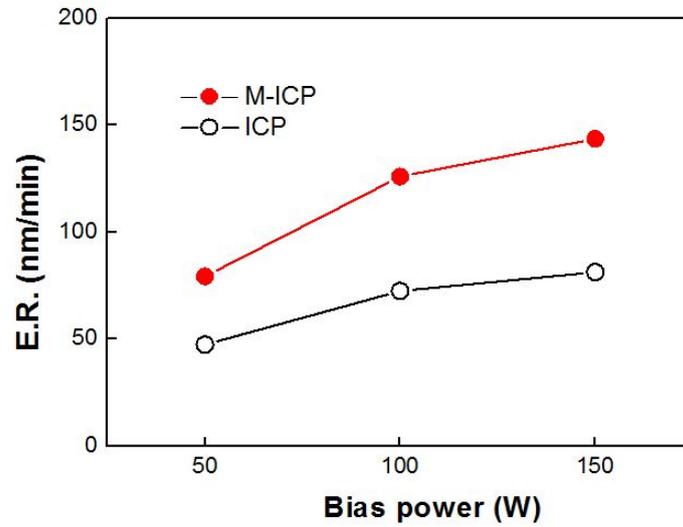


그림 4.5.3.2 자화여부 및 bias power 변화에 따른 식각속도의 변화  
 식각 조건; 10mTorr, 400 Ws, 30 sccm Ar, 50초

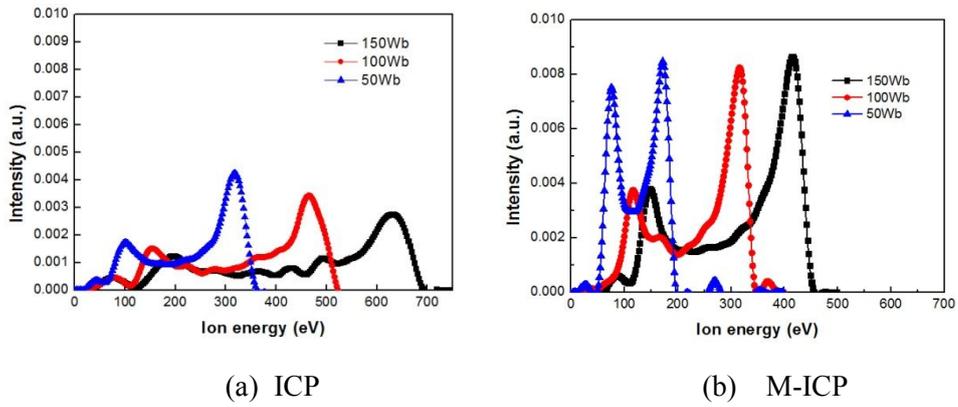


그림 4.5.3.3 Bias power 증가에 따른 M-ICP vs. ICP에서의 IED 비교

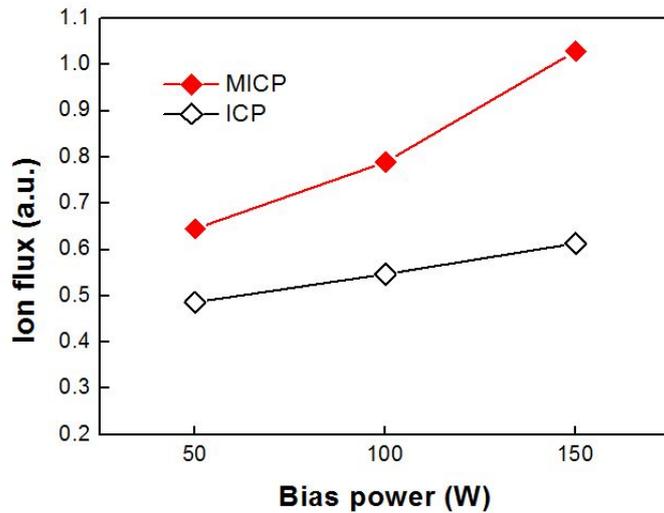


그림 4.5.3.4 Bias power 증가에 따른 M-ICP vs. ICP에서의 ion flux 비교

#### 4.6 요약 및 향후 과제

제 4장에서는 자화된 Ar 플라즈마와 O<sub>2</sub>/Ar 플라즈마에서 ACL 패턴의 식각 특성을 논하였다. 식각 실험 시 Source power, Bias power, 압력, 온도 그리고 O<sub>2</sub> 첨가 정도에 따른 식각 단면의 변화, 비등방도 그리고 식각 속도의 변화에 대한 영향을 확인하고 ion flux 및 이온에너지 분포 등도 이온에너지 분석법(IEA) 등을 이용하여 측정하였다. 그리고, 이러한 측정결과를 바탕으로 식각단면의 변화를 설명하고자 하였다.

압력을 5, 10, 20 mTorr 로 변경하였을 때 5, 10 mTorr에서보다 20 mTorr 로 증가함에 따라 식각속도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 수직방향의 식각속도는 20mTorr에서 급증하는 경향을 보였고 반면에 측면방향으로의 식각속도 변화량은 수 nm 정도로 작은 것을 볼 수 있었다. 이온플럭스의 변화 측면에서 5mTorr

에서 0.85, 10mTorr에서 0.79, 20mTorr에서 0.80의 값을 보여 압력이 증가할수록, 특히 10, 20mTorr에서 ion flux가 상대적으로 감소됨을 알 수 있었다. 실제 식각 결과에서는 5, 10mTorr에서의 식각속도가 유사하고 20mTorr에서는 증가하였는데 Ar만을 이용한 물리적 식각이라는 점과 IED 결과로 미루어 볼 때 유사한 flux 범위에서는 실제 식각에 영향을 주는 것이 ion flux가 아닌 ion energy인 것으로 생각된다.

Source power 증가함에 따라 수직방향의 식각속도가 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 측면방향의 식각속도 또한 800W 적용 시 급증하는 경향을 보인다. Source power가 증가할수록 플라즈마 밀도가 증가하며 높은 에너지를 가진 ion의 수가 감소하게 된다. Ion flux 측면에서 400Ws에서 0.79, 600Ws에서 0.85, 800Ws에서 0.97의 값으로 증가하고 있다. 실제 식각 결과에서도 식각속도가 증가하였는데 ion energy가 식각속도에 영향을 준 pressure의 경우와 달리 source power의 경우에는 ion flux의 차이가 크기 때문이다.

Bias power가 증가함에 따라 수직방향의 식각속도가 증가하였다. 식각 단면상의 Image에서 Hard mask 바로 아랫부분이 round profile로 변하는 것을 볼 수 있었다. IED 측정결과에서는 ion energy 영역대 변화와 함께 ion flux도 함께 증가, 식각단면상의 차이로 나타나고 식각속도도 증가하게 된 것을 알 수 있었다.

기판온도의 변화는 표면반응에 영향을 주게 되므로 식각속도가 식각형상에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 온도 증가에 따라 수직방향의 식각속도는 서서히 증가하였다. 비등방도와 profile angle에는 미세한 변화만 나타났다. 이의 원인으로 실험이 Ar만으로 이뤄지는 Physical sputtering이 주된 식각 mechanism으로 작용되어 다른 Parameter에 비해 기판온도가 식각에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 보인다.

Ar 과 O<sub>2</sub>와의 혼합비만 30:0, 29:1, 28:2 (sccm) 으로 변화를 준 경우엔 Ar 과

O<sub>2</sub>와의 혼합비가 변화함에 따라 수직방향의 식각속도와 측면방향의 식각속도가 함께 증가하였다. 비등방도는 비교적 완만하게 감소하고 IED 측정결과에선 O<sub>2</sub> 첨가 시 큰 변화는 없으나 Ion energy 영역이 약간 낮아지는 쪽으로 shift 되는 양상을 보였다. O<sub>2</sub> 소량의 혼합비로 적절히 조절하면 원하는 식각속도로 patterning이 가능하나 O<sub>2</sub> 과량의 경우는 비등방도의 조절이 어려워 다른 가스의 첨가가 필요할 것으로 보인다

동일 식각 조건에서 자화여부가 식각에 미치는 영향에 대해 살펴본 결과, 식각속도가 M-ICP 25G 조건 진행 시 ICP 진행 시보다 1.7배 빠른 결과를 확보하였다. M-ICP 하에서는 이온 flux가 44% 정도 증가하여 M-ICP의 고식각속도에 기여함을 알 수 있었다.

4장에서는 대면적 플라즈마 챔버에서 ACL의 line pattern에 대한 실험을 진행하였는데 각 조건에 따른 ion energy와 ion flux의 변화에 대해 확인하였다. 향후 연구에서는 식각 균일도의 향상에 대한 연구와 함께 미세 hole pattern 에 대한 식각 연구가 필요하다. 또한 자장 변화 시 영향, Dual frequency 및 triple frequency 인가 시의 영향의 연구를 추가로 진행할 필요가 있다.

## 제 5 장 관통형 실리콘 비아홀의 전식 식각 특성

이번 5장에서는 자화된 유도 결합 식각 장치 하에서 4장에서 살펴본 Ar 플라즈마 하에서 물리적 식각위주인 ACL Patterning 식각에 이어 물리적, 화학적 식각 특성을 지니고 있는 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하여 관통형 비아홀에서의 실제 식각을 진행하고 액티노미터를 이용한 광방출 분석법 (Actinometry)와 이온에너지 분석법(Ion Energy Analysis) 등을 이용하여 플라즈마 특성과 관련지어 해석하고자 하였다. 더불어 자화여부에 따른 차이와 이의 실리콘 비아 홀 식각에서의 응용에 대해 검토하고자 하였다.

### 5.1 실리콘 비아 홀 식각에 대한 소개 및 선행 연구

2D scaling 의 한계를 극복하고 보다 고집적도의 Device를 제조하기 위한 방법으로 등장한 것이 3D 적층구조이다. 기존에는 금속선을 이용해 각 층이나 소자를 연결하는 Wire bonding 을 많이 사용하였으나 길어진 배선의 길이로 인한 RC Delay 등의 기본적인 문제점을 안고 있어 이를 대체하기 위한 Silicon wafer 간의 직접 접합 기술에 대한 연구가 활발하다. 3D 적층기술은 2개 이상의 소자를 관통형 비아 홀, 즉 TSV (Through Silicon Via)를 형성하여 수직으로 연결하는 기술로 2D 소자와 비교할 때 보다 작은 사이즈 구현 및 고성능의 소자제작이 가능한 기술이다. 일반적으로 MEMS, Logic, CMOS Image sensor, 그리고 메모리 소자 등의 제조과정에 사용되고 있다[58,59,60].

관통형 비아 홀의 형성은 3D 적층 공정에서 그 기반을 이루는 식각공정이다. 관통형 비아 홀 식각공정은 기본적으로 Silicon에 대한 식각 공정과 측벽을 보호하기 위한 Passivation 반응을 기반으로 한다. 많이 쓰이고 있는 공정은 크게

두 가지로 Bosch process와 Non Bosch process로 나뉠 수 있다[60].

먼저, Bosch process 를 살펴보도록 하자. Bosch라는 이름에서 볼 수 있듯이 Bosch사에서 특허를 출원한 공정으로 Etch 단계와 Polymer deposition 단계의 반복을 통해 비아 홀을 형성하는 기술이다. 그림 5.1.1 에서 볼 수 있는 바와 같이 Silicon 식각은 SF<sub>6</sub>를 이용하고 Polymer deposition 은 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 등을 이용하여 식각과 증착, 이 두 단계를 교대로 반복하여 진행한다.

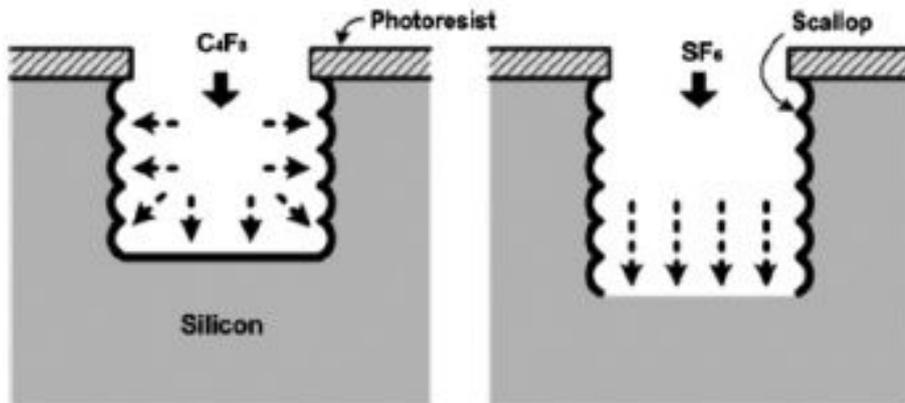
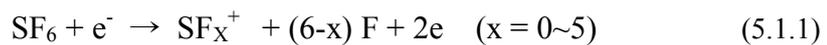


그림 5.1.1 Bosch Process 모사도 [61]

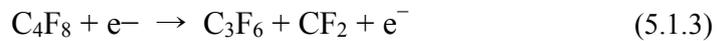
각각의 반응식은 다음과 같다. [60,61]

- 1) Silicon 식각: SF<sub>6</sub> 가 플라즈마 상태에서 아래와 같은 반응식을 보인다.





2) Polymer 증착:  $\text{C}_4\text{F}_8$  이 다음과 같은 반응식을 갖는다.



$\text{CF}_2$ 가 Passivation 박막으로 비아홀의 측벽에 증착되어 측벽 방향으로 이뤄지는 식각을 억제하게 된다.  $n\text{CF}_2 \rightarrow (\text{CF}_2)_n$  의 반응과 같이 carbon성 polymer로 형성되어 쌓이게 되는 것이다. Etch time과 Polymer deposition time간의 시간배분과 Etch 조건에 따라 식각 단면이 변하게 된다. 따라서, Etch time과 Polymer deposition time, 즉 교대시간의 조절이 원활하지 않을 때는 측벽에 굴곡이 크게 생기게 되는데 이를 Scallop이라고 부른다. Scallop은 Hole 측면에 crack을 형성하게 되며 후속 증착공정에서 step coverage를 열화시키게 된다.

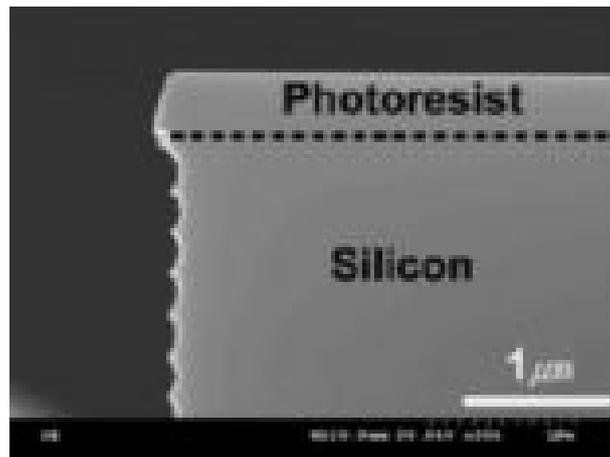


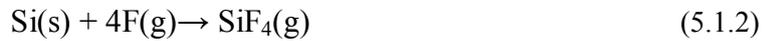
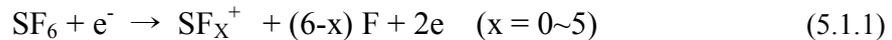
그림 5.1.2. Scallop Image [60,61]

이와 같은 scallop을 방지하기 위해서는 교대시간과 Etch 조건의 최적화가 필수

적이다. 최근에는 이를 방지하기 위해 Etch time과 Polymer deposition time을 가능한 한 짧게 가져가는 시도가 이뤄지고 있다.

앞에서 소개한 Bosch process와 함께 많이 쓰이고 있는 방법이 Steady state process, 다른 말로 Non Bosch process라고 불리는 방법이다[61,62]. Etch와 Polymer deposition을 사용하는 Bosch process와 달리 SF<sub>6</sub>에 Passivation 역할을 할 수 있는 가스를 혼합하여 동시에 식각챔버에 주입하고 식각하는 방식이다. Silicon 식각 Mechanism은 기본적으로 Bosch Process와 동일하다.

1) Silicon 식각: SF<sub>6</sub>가 플라즈마 상태에서 아래와 같이 나뉜다.



여기에 Passivation 역할을 하는 반응물이 필요한데 이를 위해 O<sub>2</sub>를 넣게 되면 Silicon과 결합하게 되며 아래와 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



또 다른 식으로는 Si(s) + O(g) → SiO<sub>x</sub>(s)로 나타내기도 한다.

Steady state process의 경우는 SF<sub>6</sub>와 O<sub>2</sub>의 가스 혼합비와 함께 기판 온도 등도 식각단면의 모양에 큰 영향을 미친다고 알려져 있다.

지금까지 살펴본 Bosch process와 Steady state process는 실험실과 산업체에서 많이 쓰이는 대표적 공정들이다. 표 5.1에서 Bosch process와 Steady state process간 주요 가스 및 장단점을 비교해 보았다. Bosch process의 경우 식각과 증착의 반복으로 식각단면의 조절이 비교적 쉽고 undercut도 최소화 할 수 있는 장점이

있다. 이에 비해 식각과 증착이 교대로 일어나므로 이로 인해 식각속도가 상대적으로 느리며 식각과 증착을 반복하므로 측벽에 scallop이 형성되게 된다. 또한, 이러한 scallop을 억제하기 위한 연구가 계속되고 있다.

표 5.1. Bosch Process 와 Steady state Process(Non-Bosch)간

주요 가스 및 장단점 비교

특징 및 장단점	Bosch process	Steady state process
Main etchant gas	SF <sub>6</sub>	SF <sub>6</sub>
Passivation gas	C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	O <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> , CHF <sub>3</sub> -
장점	Profile control Lower undercut	Higher etch rate High PR Selectivity
단점	Scallop& Roughness Lower etch rate	Hard to control profile Undercut

Steady state process의 경우는 식각가스인 SF<sub>6</sub>와 Passivation 가스인 O<sub>2</sub>나 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>이 동시에 플라즈마 챔버에 주입되므로 식각속도가 Bosch process 에 비해 빨라 식각시간을 단축할 수 있는 장점이 있고 Sidewall angle의 각도의 조절도 가능하다. 단점으로 Deep contact hole 식각 시 상부 노출에 의한 undercut이 발생하게 되는 문제가 있으나 etch 조건을 여러 단계로 나누어 보완하거나 SiF<sub>4</sub>등의 가스를 이용하여 상부를 보호하는 방법 등이 이용된다[63,64].

TSV에 대한 연구 경향은 극저온 식각을 중심으로 진행되어 오다가 십여 년 전부터 저온 식각에서의 연구결과도 나오고 있는 상황이다. 극저온 조건의 경우는 웨이퍼, 기판과 Cathode의 온도를 -100 °C 부근 극저온으로 낮춰 PR에 대

한 고선택비와 높은 식각 속도, 그리고 좋은 비등방도를 얻기 위한 방법이다. 이러한 극저온 조건에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마 하에서 진행된 실험결과를 바탕으로 Tachi 등[65]이 보고한 그림 5.1.3에서 볼 수 있듯이 -100 °C 이하에서 undercut이 거의 없는 식각단면을 확보하였다. 이후 이 온도조건이 극저온 식각연구의 기준이 되고 공정최적화 진행 시 출발점이 되었다. 최근에 들어서는 극저온 식각 방법이 종래에 비해 덜 사용되고 있는 편인데 그 이유는 극저온의 유지가 쉽지 않으며 장치의 복잡도가 높고 온도를 낮추고 높이는 과정에서 소요되는 시간도 공정생산성에 영향을 주기 때문이다.

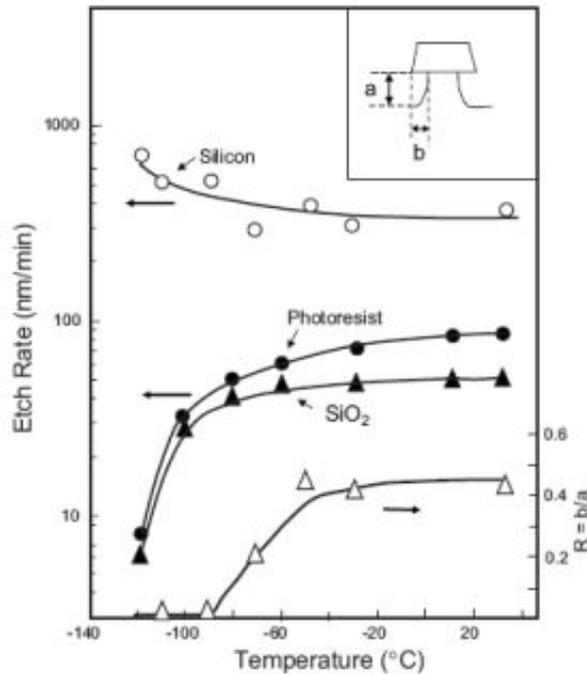


그림 5.1.3. Etch Properties at cryogenic properties [65]

위와 같은 극저온 식각공정의 단점을 극복하기 위해 저온 공정에 대한 연구

가 계속 이루어지고 있다. 2000년대 들어 SF<sub>6</sub> 대신 HBr, Cl<sub>2</sub>등에 대한 Etchant gas 연구가 진행된 바 있으나 낮은 식각속도로 인해 SF<sub>6</sub> 를 대체하지 못하고 있다. 따라서 Main Etchant 가스를 대체하는 연구보다는 기존과 마찬가지로 혼합 또는 첨가 가스에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[60].

장치에 대한 연구를 살펴보면 종래에 쓰이던 RIE Etcher에 대체하여 ICP 구조에 기관에 Bias를 인가할 수 있도록 한 장치에서 SF<sub>6</sub>와 O<sub>2</sub>, 또는 SF<sub>6</sub>와 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>을 이용한 저온 공정에 대한 연구가 발표되고 있다. ICP-reactive ion etching (ICP-RIE)은 장치의 단순함과 함께 공정안정성을 갖고 있다는 것이 장점이다[60].

이후 ICP의 특성을 향상시키기 위해 외부 DC 자기장을 적용하는 것이 제안되고 연구되어 왔다[67-70]. 외부 자기장의 적용으로 전력전달 효율과 플라즈마의 안정성을 향상시킬 수 있다는 보고되고 있다. 이러한 보고들에서는 M-ICP와 ICP에서의 플라즈마 특성의 차이를 가열메카니즘의 차이를 통해 연구하고 설명하였다. 깊숙이 침투하는 R wave에 의한 가열이 M-ICP하에서의 플라즈마 밀도를 증가시켰다. 결과적으로 M-ICP 하에서 산화막 식각속도가 증가됨을 확인하여 보고하였다[69-71]. 그러나, SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마 하에서 Silicon 식각특성에 대한 자기장의 영향에 대한 보고는 아직까지 이뤄진 게 없다. 본 연구에서는 M-ICP 하에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마의 특성을 살펴보기 위해 profile 등의 변화에 대한 구현과 분석이 용이한 Steady state process를 기본으로 식각실험을 진행하고 액티노메터를 이용한 광방출 분석법 (Actinometry)와 이온에너지 분석법(Ion Energy Analysis) 등을 이용하여 분석, 설명하고자 하였다.

## 5.2 식각 가스 및 조건 선정을 위한 Screening Test

이번 5.2절에서는 식각가스와 식각 조건 선정을 위한 screening test를 실시하고 그 결과를 논하고자 한다. 실리콘 비아홀 식각은 실리콘 식각 가스인 SF<sub>6</sub>, NF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, HBr, Cl<sub>2</sub> 등 여러 가지 식각가스를 적용할 수 있으나 실제적으로 관통형 비아홀 (TSV) 식각 공정 진행 시 가장 많이 사용되는 가스를 후보로 검토하였다. 대표적으로 많이 사용되는 가스인 SF<sub>6</sub>는 다량의 F 라디칼을 생성하여 비교적 빠른 식각 속도를 구현할 수 있다. 이러한 SF<sub>6</sub>는 실리콘의 식각에 기여하며 상온에서 등방성 식각의 특성을 보인다. 따라서, SF<sub>6</sub>의 강한 등방성 식각 특성을 조절하기 위하여 다른 가스와 혼합하여 사용하게 되는데 그 종류는 다음과 같이 크게 두 가지로 나뉜다. 즉 carbon계열인 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 등과 산소 계열인 O<sub>2</sub> 등이다. 측벽의 식각 조절을 위해 가장 많이 사용되는 가스로는 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 과 O<sub>2</sub>가 대표적이다. C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 과 O<sub>2</sub>의 Passivation Mechanism에 영향을 미치는 것은 생성되는 Polymer양과 기판의 온도이다. 본 예비 실험에서는 실제 식각을 통해 적합한 식각가스와 기판 온도의 영향에 대해 살펴보고자 하였다. 실제 식각조건에서 식각속도에 영향을 미치는 요소 중 하나인 압력은 식각속도를 고려하여 20mTorr를 base로 하였다.

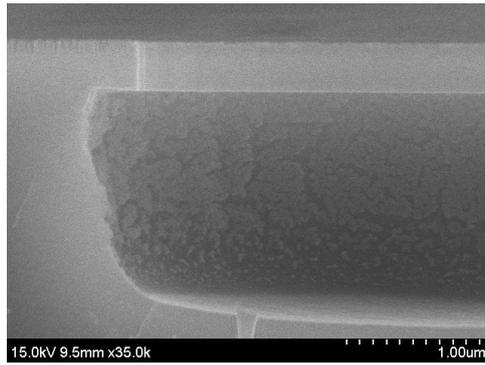
예비 실험에서 사용한 시료는 Silicon위에 TEOS 하드마스크 300nm, 10 μm 직경의 contact hole이 형성된 pattern으로 제작하였다. 각 식각 조건 별 평가 시료는 2 x 1.5 cm<sup>2</sup> 크기로 일치하도록 Cutting 하여 기판 위에 부착하였다. 이 조각 시편과 substrate Si 간의 열 전달이 원활하게 이뤄지도록 동일한 silicon 성분인 접착제 thermal joint compound Type 120 silicon paste (Wakefield Thermal Solution 社)를 사용하였다. 각 패턴 별 식각 깊이를 측정하여 비교하였고 식각 단면은 Hitachi SEM S-5500 SEM 장비를 사용하여 확보하였다.

### 5.2.1 SF<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 혼합가스 적용 시 식각 특성

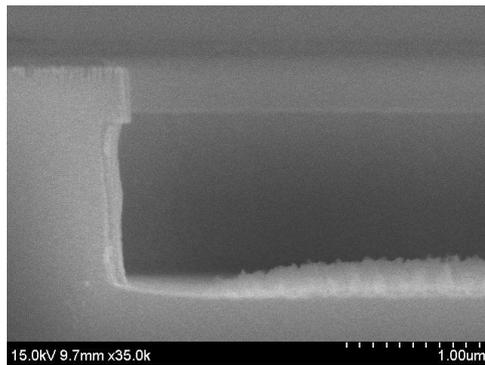
이번 5.2.1절에서는 먼저 SF<sub>6</sub> 와 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 의 혼합가스의 식각특성을 확인하기 위해 동일조건으로 온도 별로 식각을 진행하고 그 결과를 살펴보고자 한다. 그림 5.2.1.1 에서 볼 수 있는 바와 같이 온도를 낮출수록 보다 Vertical한 Profile을 확인할 수 있었다. 기판온도가 증가할수록 수직방향의 식각속도 또한 증가하나 측벽으로의 식각속도 또한 약간 증가하여 전체적인 비등방도는 표 5.2 에서 볼 수 있는 바와 같이 감소함을 볼 수 있다. 이전의 연구 논문 등에서도 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 사용 시 식각속도가 다소 저하됨이 보고된 바 있다[60]. 따라서, 다음 절에서는 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 대신 다른 대체가스 O<sub>2</sub> 에 대해 검토하였다.

**표 5.2** 온도 변화에 따른 실리콘 비아 홀의 수직방향 식각속도 및 비등방도  
 식각 조건; 25G, 20mTorr, 1250Ws, 300 W<sub>B</sub>, 20 SF<sub>6</sub>, 40 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, 90초

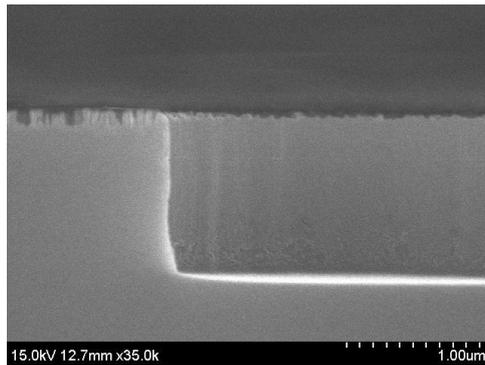
Temperature.	E. R. ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	Undercut ( $\mu\text{m}$ )	Anisotropy
15 °C	1.14	0.35	0.79
0 °C	0.85	0.12	0.83
-10 °C	0.62	0	1



( a )



( b )



( c )

그림 5.2.1.1 기판 온도 변화에 따른 실리콘 비아 홀의 단면 Image

식각 조건; 25G, 20mTorr, 1250Ws, 300 W<sub>B</sub>, 20 SF<sub>6</sub>, 40 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, 90초

(a) 15°C    (b) 0 °C    (c) -10 °C

### 5.2.2 상온에서의 SF<sub>6</sub>, O<sub>2</sub> 혼합가스 적용 시의 식각 특성

SF<sub>6</sub>에 어떤 가스를 첨가하여 식각을 진행하는 것이 좋은 Profile을 확보할 수 있는 방법인지 확인하기 위해 앞 5.2.1절에서 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>을 첨가한 경우에 대해 예비 실험 목적의 실제 식각을 진행한 결과 식각속도가 저하됨을 확인할 수 있었다. 본 절에서는 상온에서 SF<sub>6</sub>와 O<sub>2</sub> 를 혼합하여 Profile의 변화를 관찰하고자 하였다.

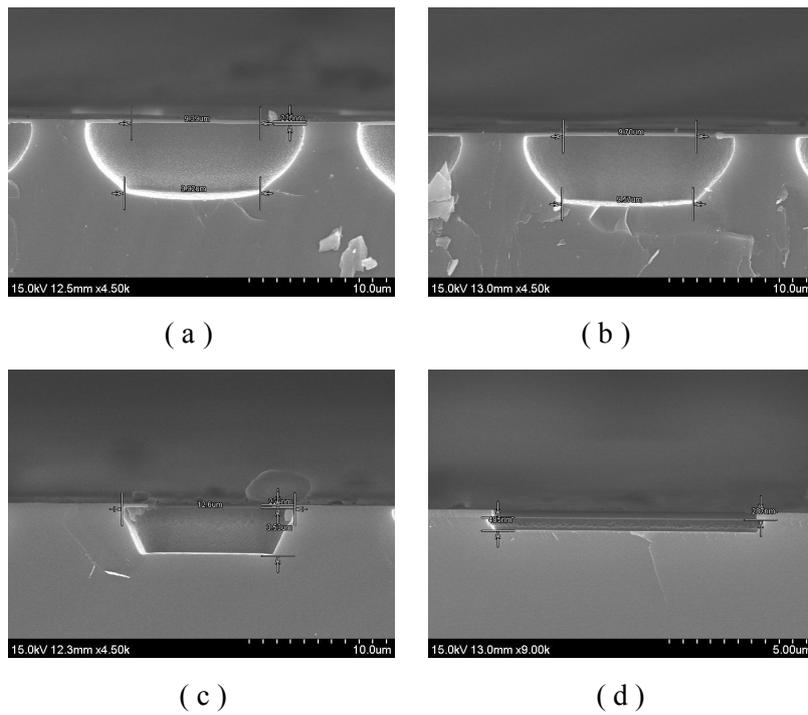


그림 5.2.2.1 상온(25°C)에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 비 변화에 따른 실리콘 비아 홀의 단면 식각 조건; 25G, 20mTorr, 1250Ws, 300 W<sub>B</sub>, 150초  
SF<sub>6</sub>: O<sub>2</sub> 비 (a) 60:40 (b) 50:50 (c) 40:60 (d) 30:70

**표 5.3** 상온에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 비 변화에 따른 실리콘 비아 홀의 식각특성  
 식각 조건; 20mTorr, 1250Ws, 300 W<sub>B</sub>, 150초, 25°C

Gas Ratio (SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub> )	E. R. (μm/min)	Ratio (x/z)
30 : 70	0.19	0.616
40 : 60	1.41	0.453
50 : 50	1.97	0.598
60 : 40	2.20	0.590

상온에서 SF<sub>6</sub>와 O<sub>2</sub>의 혼합비에 변화를 주어 식각실험을 진행한 결과를 그림 5.2.2.1과 표 5.3에 나타내었다. 그림과 표에서 볼 수 있는 바와 같이 식각속도 측면에서 보면 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> Plasma 적용 시 SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> Plasma 적용 시에 비해 식각속도가 증가한다. 그러나, 상온에서 식각 진행 시엔 비등방도 자체가 표 5.3 에서 볼 수 있듯이 0.45 ~ 0.61로 매우 안 좋음을 확인할 수 있다. 상온에서는 passivation 박막이 생성되는 속도보다 F 라디칼에 의한 식각속도가 훨씬 빠르기 때문에 비등방도가 열화된다고 알려져 있다[72]. 이후 연구에서는 이후 실험에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 혼합 가스를 기본 식각가스로 선정하고 기판온도도 저온으로 그 범위를 선정하여 실험을 진행하였다.

### 5.3 SF<sub>6</sub>, O<sub>2</sub> 플라즈마에서의 실리콘 비아홀 식각특성

이번 5.3절에서는 SF<sub>6</sub> 와 O<sub>2</sub> 의 혼합가스를 사용하여 실리콘 비아홀의 식각특성을 파라미터별로 확인하고자 하였다.

#### 5.3.1 실험에서의 실리콘 비아 홀 식각 시료제작 및 실험방법

본 실험에서 사용된 식각 평가를 위한 시료의 적층 구조는 다음과 같다. 그림 5.3.1.1에서 볼 수 있는 바와 같이 Bare Silicon 위에 PE-TEOS 5000 nm 를 증착하고 2, 4, 10, 20, 50, 100  $\mu\text{m}$  직경의 6개의 다른 diameter의 실리콘 비아 홀 pattern이 형성되어 있는 Reticle을 이용하여 PR Patterning한 후에 Hard Mask인 PE-TEOS에 대해 건식식각을 실시하였다. 그림 5.3.1.2 는 Optical scope에서 촬영한 Image 로 2, 4, 10, 20, 50, 100  $\mu\text{m}$  직경의 6개의 다른 diameter의 실리콘 비아 홀 pattern이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 그림 5.3.1.3 은 실제 Mask etch후 Silicon etch전 상태의 시료의 vertical SEM 사진이다. Mask etch후 약간의 slope이 형성되고 silicon recess 는 수 nm 정도이다. 각 식각 조건 별 평가 시료는 2 x 1.5 cm<sup>2</sup> 크기로 일치하도록 Cutting 하여 기판 위에 부착하였다. 이 조각 시편과 substrate Si 간의 열 전달이 원활하게 이뤄지도록 동일한 silicon 성분인 접착제 thermal joint compound Type 120 silicon paste (Wakefield Thermal Solution 社)를 사용하였다.

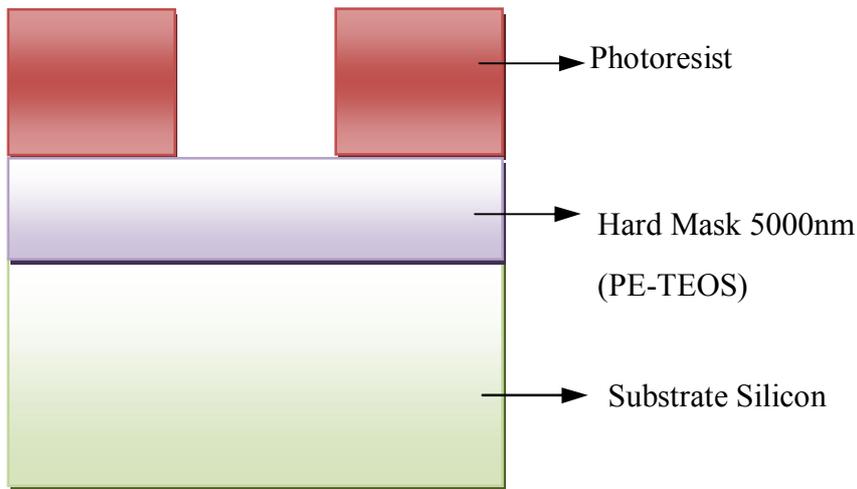


그림 5.3.1.1 평가용 시료의 식각 전 모식도

파라미터 평가에서 식각 time 은 동일 파라미터 조건에 대해 고정하여 진행하였다. 이때의 각 패턴 별 식각 깊이를 측정하여 비교하였고 식각 단면은 Hitachi SEM S-5500 SEM 장비를 사용하여 확보하였다. 반응시 생성되는 라디칼의 밀도를 확보하기 위해 actinometrical OES 방법을 사용하였다. 조건 별 F, O, Ar의 농도를 검출하여 그 비를 나타내었다. 앞에서 소개한 바와 같이 actinometer로는 Ar gas를 사용하였고 전체 사용 gas의 4.76%의 소량을 전체가스에 혼합하였다. 각 라디칼의 검출 파장으로 각각 F (703.7 nm), Ar ( 750.4 nm ) 을 사용하였다. O 라디칼의 경우 844.6nm 와 777.4nm에서의 방출비율은 다르게 나타나는 경우가 있고 844.6nm에서의 산소원자 여기가 777.4nm 보다 더 정확하다는 보고가 있다[8,73]. 따라서, 본 실험에서는 O 라디칼 농도의 정확도를 기준으로 777.4nm 대신 844.6nm로 선정하여 실험을 진행하였다.

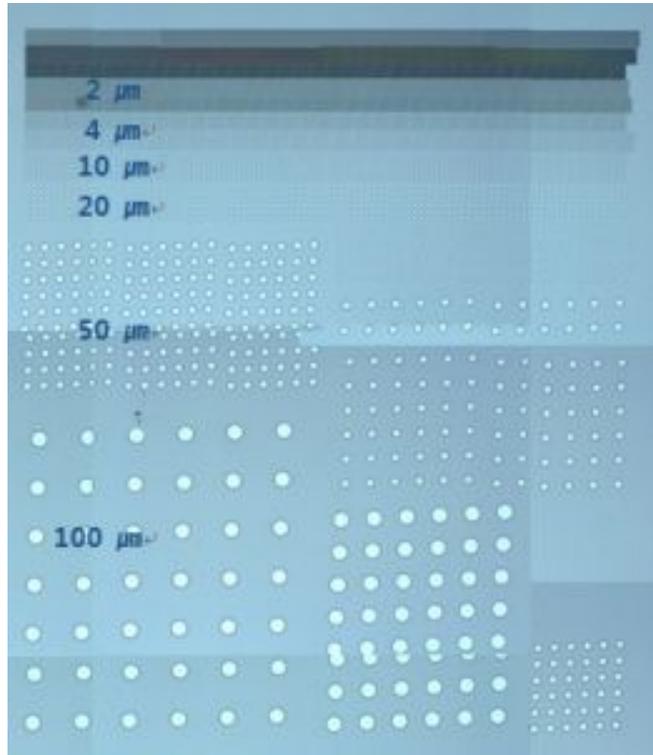


그림 5.3.1.2 평가용 시료의 Pattern에서의 Hole 크기별 배열 형태  
(Optical Scope로 촬영한 Image로 2, 4, 10, 20, 50, 100 μm diameter의 Contact hole이 순차적으로 형성되어 있다.)

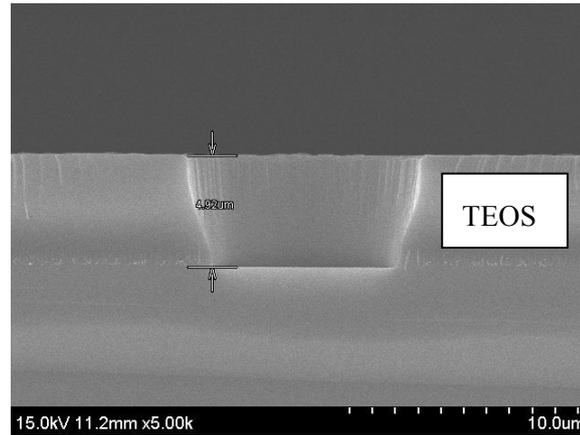


그림 5.3.1.3 평가용 시료의 10  $\mu\text{m}$  직경 contact hole에서의 Hard Mask 식각 후 단면 Image.

### 5.3.2 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마에서 기판온도의 식각에 대한 영향.

이번 5.3.2절에서는 wafer 하부의 기판 온도가 다양한 직경의 비아 홀 간의 식각속도 차이에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. Li 등[72]에 의한 연구에서 DRIE etcher에서 Silicon 식각 시 Size별 영향에 대해 온도 0~25 °C 의 범위에서 식각 프로파일 등의 관점과 측벽에 대한 XPS 분석을 통해 원소 성분 분석만이 이뤄졌다. 본 연구에서는 기초 연구로 M-ICP에서 다양한 직경의 비아 홀의 프로파일에 대해 식각온도 변화를 통해 확인하고 그에 따른 측벽 결합상태를 XPS를 이용하여 분석하고자 하였다. 식각 조건은 25G, 20mTorr, 1600Ws, 300 W<sub>B</sub>, SF<sub>6</sub> 60 sccm 40 O<sub>2</sub> 40 sccm 을 기본으로 기판 온도를 -25, -10, 5°C 로 변경하면서 실험을 진행하였다.

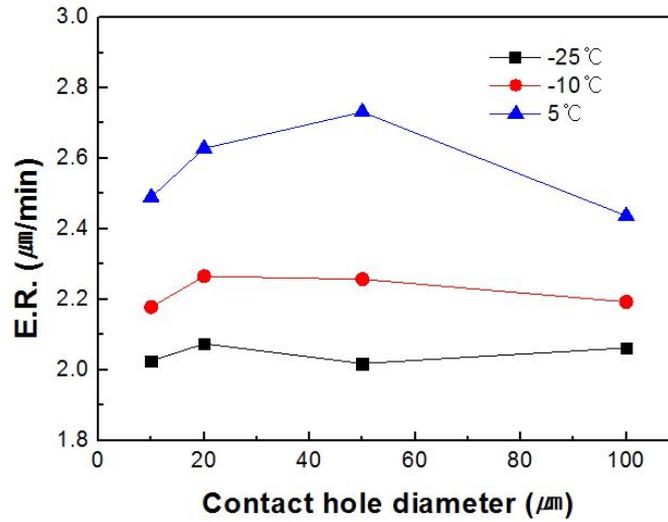


그림 5.3.2.1 기판온도에 따른 Hole Size별 수직식각속도 변화

식각 조건; 25G, 20mTorr, 1600Ws, 300 W<sub>B</sub>, 60 SF<sub>6</sub>, 40 O<sub>2</sub>, 7min.

그림 5.3.2.1에서 볼 수 있는 바와 같이 기판온도의 변화와 콘택홀의 직경에 따라 식각속도의 차이가 존재한다. 낮은 기판 온도에서는 콘택홀 직경에 따른 차이가 큰 편이나 온도가 상승하는 경우에는 온도 증가에 따라 직경에 따른 etch depth 차이가 점점 감소하는 것으로 알 수 있다.

4장에서도 언급한 바와 같이 온도에 따른 식각속도의 변화는 일반적으로 Arrhenius equation으로 설명한다. 표면에서 라디칼 또는 반응기의 탈착속도는 (5.3.1)식으로 표현할 수 있다[52,53].

$$k_d = A(T) \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \quad (5.3.1)$$

위 식에서  $k_d$ 는 탈착 속도로 오른쪽에서  $A(T)$ 는 상수이며  $\sqrt{T}$ 에 비례하며,  $E_D$ 는

탈착 활성화 에너지를 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 탈착속도가 증가함을 알 수 있다. 그림 5.3.2.2에서 볼 수 있듯이 W. Park 등은 기판온도에 따른 Si의 산화에 대한 보고[74,75]에서 실리콘의 표면산화 Si은 식각 후 전반적으로 감소, Si-O 결합인 102~103eV 부근의 peak이 증가하게 되는데 온도 증가에 따라 감소하는 결과를 보고하였다. 즉, 기판 온도 증가에 따라 표면산화가 저하되는 것이다. 따라서, O 라디칼의 표면반응에서 온도가 큰 역할을 하는 것을 생각할 수 있다. F 라디칼과 O 라디칼, 그리고 Ion을 이용한 식각에서 Silicon 표면에서 일어나는 표면 반응이므로 F 라디칼과 O 라디칼 간의 경쟁에서 온도가 증가할수록 F 라디칼의 반응속도 및 탈착속도가 빨라져 보다 고온에서 식각속도가 증가함을 알 수 있다.

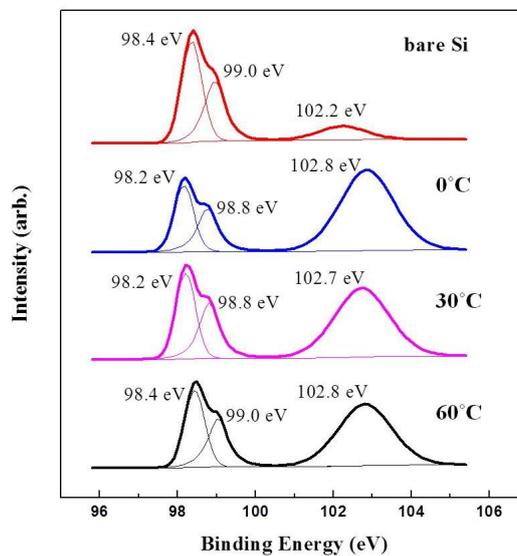


그림 5.3.2.2 기판온도에 따른 Si 식각 전후 XPS 분석 결과(Si 2p) [75]

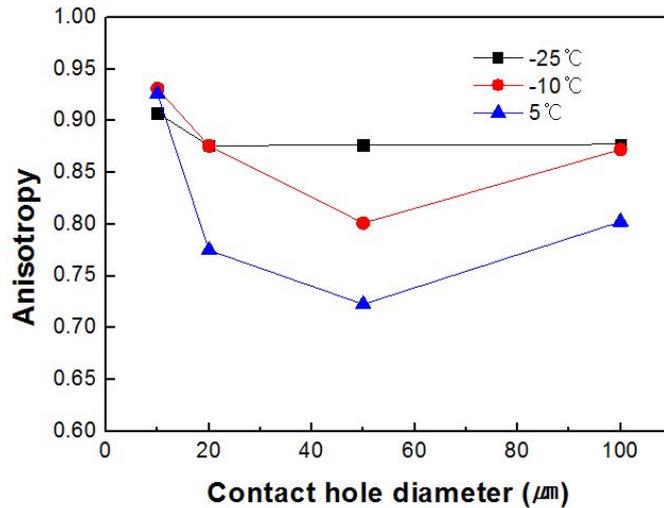
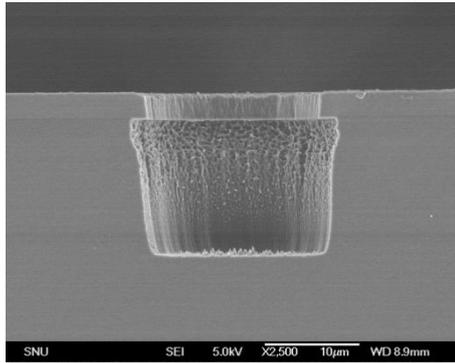


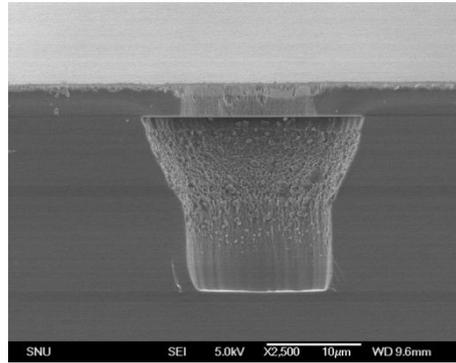
그림 5.3.2.3 기판온도에 따른 Hole Size별 비등방도 변화

식각 조건; 25G, 20mTorr, 1600Ws, 300 W<sub>B</sub>, 60 SF<sub>6</sub>, 40 O<sub>2</sub>, 7min.

그림 5.3.2.3은 기판온도에 따른 Hole size 별로 단면으로부터 계산된 비등방도를 나타내었다. 낮은 기판 온도에서는 콘택홀 직경에 따라 비등방도의 경우도 비교적 균일한 비등방도를 나타내는 반면 온도가 상승하는 경우 온도증가에 따라 직경에 따른 비등방도의 변화가 크다. 10μm size hole에서 -25°C의 비등방도가 다른 기판온도에 비해 나쁘게 나타난 것은 측벽방향의 식각속도는 그리 차이가 없으나 수직방향의 식각속도가 다른 온도에 비해 낮기 때문이다. 식각 시 기판 온도에 따른 SEM 단면 상 측벽의 변화를 그림 5.3.2.4에서 볼 수 있다. 앞의 식각속도와 마찬가지로 온도 상승에 따라 비등방도가 열화되는 현상도 O 라디칼에 의한 Passivation 박막 형성속도보다 F 라디칼과 반응하여 탈착되는 속도가 빠르기 때문인 것으로 추정할 수 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 sidewall의 loss 정도가 큰 차이를 보인다.



(a) -25 °C



(b) 5 °C

그림 5.3.2.4 기판온도에 따른 비아 홀 식각 단면 변화 (20 µm contact hole)

식각 조건; 25G, 20mTorr, 1600Ws, 300 W<sub>B</sub>, 60 SF<sub>6</sub>, 40 O<sub>2</sub>, 5min.

왼쪽의 -25 °C 에서 진행한 시료의 경우, 측벽에 약간의 undercut을 제외하고는 비교적 vertical profile을 보이는데 비해 오른쪽의 5 °C 에서 공정 진행 후 분석한 시료의 경우에는 Hard Mask 아래 부분부터 식각된 깊이의 1/2 정도가 매우 심한 undercut이 발생하였음을 확인할 수 있다. 이러한 측벽에서의 식각 profile의 차이의 원인이 무엇인지 확인하기 위해 10 µm diameter contact hole 과 50 µm diameter contact hole 에 대해 XPS 분석을 진행하였다. XPS 분석은 ULVAC사, PHI 5000 VersaProbe™ 장비로 1486.6 eV, Al source, pass energy 58.7eV, step 0.05eV, time 30ms, 12 scan으로 조건에서 표면의 결합상태 변화를 확인하였다. Tilting 기능을 이용하여 측벽의 Polymer 층에 대해 분석할 수 있도록 60도의 경사각으로 분석을 실시하였다.

그림 5.3.2.5과 5.3.2.6에서 볼 수 있듯이 10 µm diameter contact hole에 대한 분석결과를 살펴보면, Si2p peak 에서 나타나듯이 -25 °C 시료는 102.1eV 근처에서 강한 peak를 나타내며, 5 °C 처리 시료는 102.1eV 부근의 peak 감소하고 약

103.6eV 부근의 peak 가 상대적으로 증가하였음을 확인할 수 있었다. 순수한 Si, Si과 O원자와의 결합에 따라 그 구분을 세분화하여 분석할 필요가 있다. Liu 등 [76]은 Si, Si<sub>2</sub>O, SiO, Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 등으로 정밀하게 세분화하여 이를 분석 보고한 바 있는데 이를 참고하여 본 분석에서는 Si 98 eV 부근, Si<sub>2</sub>O 100.5 eV 부근, SiO<sub>x</sub> (1 < X < 2)는 103.6 eV 부근, SiO<sub>2</sub>는 ~104.7eV 부근의 peak로 추정하여 4 peak 분석을 중심으로 진행하였다.

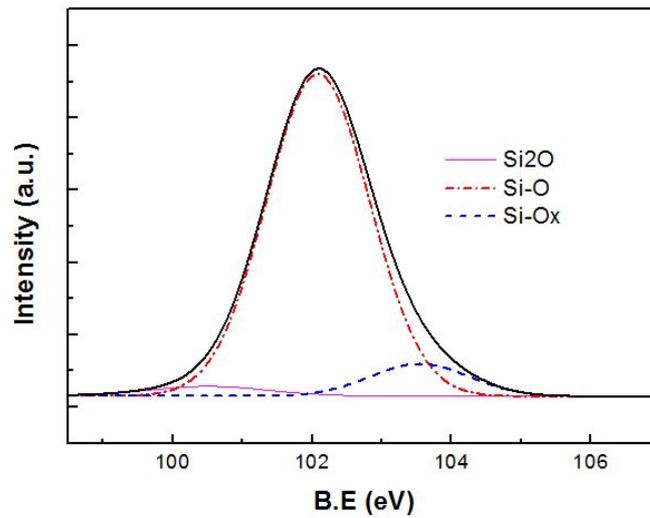


그림 5.3.2.5 기판온도에 따른 XPS 분석 결과 / 10 μm diameter, -25°C

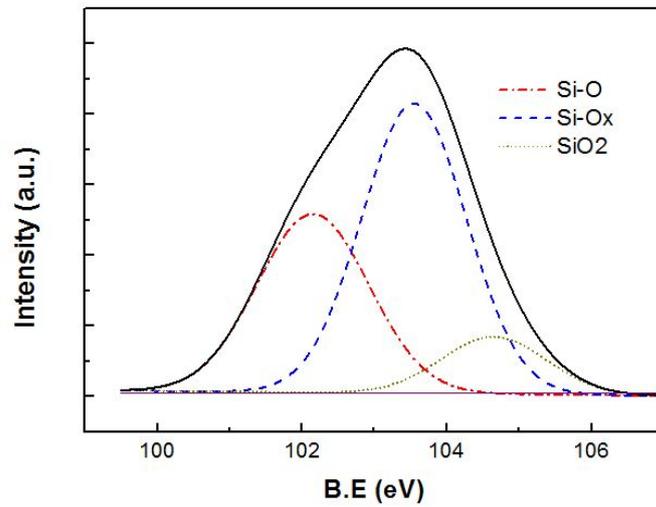


그림 5.3.2.6 기판온도에 따른 XPS 분석 결과 / 10  $\mu\text{m}$  diameter, 5 $^{\circ}\text{C}$

표 5.3.1 기판온도에 따른 식각 시료의 XPS 분석 결과 / 10  $\mu\text{m}$  diameter,  
식각 조건; 25G, 20mTorr, 1600Ws, 300 W<sub>B</sub>, 60 SF<sub>6</sub>, 40 O<sub>2</sub>, 7min.

10 $\mu\text{m}$ Contact hole	Reference BE(eV)	Temperature.( $^{\circ}\text{C}$ )		비고
		-25 $^{\circ}\text{C}$	5 $^{\circ}\text{C}$	
Si <sub>2</sub> O (Si 1+)	100.5	3.0%	-	-
Si-O (Si 2+)	102.1	88.5%	35.4 %	Passivation layer 감소.
Si-Ox (Si 3+) (1<x<2)	103.6	8.5%	53.9 %	Si 노출표면 일부만 산화
SiO <sub>2</sub> (Si 4+)	104.7	-	10.66 %	Si 노출표면 중 Native Ox 로 변함.

표와 그림에서 볼 수 있듯이  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  시료와  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  시료와의 XPS상의 가장 큰 차이는 Si와 O의 결합에 있어 그 조성비에 차이가 보이는 것이다.  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  시료에서 볼 수 있듯이  $103\text{eV}$  이상의 peak intensity가 증가함을 볼 수 있다. 표 5.3.1에서 Si-O의 경우 Passivation layer를 의미하는 것으로  $102.1\text{eV}$  부근의 peak로  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  시료에서 88.5%를 차지하나  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  식각조건 시료에서는 35.4%로 감소하였다. Si-O 결합은 Passivation layer 역할을 하는 것으로 W. Park의 보고[75]와 마찬가지로 온도가 상승할수록 Peak intensity가 감소하는 결과를 볼 수 있었다. 그러나, Si-Ox ( $1 < x < 2$ ) 결합은  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 8.5%를 보여주며  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 53.9%로 증가한 결과를 확인할 수 있었다. Si-Ox ( $1 < x < 2$ ) 결합은 실제 식각과정에서 Si-O와는 달리 passivation layer의 역할을 하는 것이 아닌 것으로 생각된다. 식각과정 중엔 Silicon에 가까운 결합이었던 것이 식각과정이 끝나고 XPS 측정까지 시간이 경과하는 과정에서 자연산화막이 생성되어 실제 XPS 분석 진행시엔 Si-Ox ( $1 < x < 2$ ) 결합의 형태로 나타난 것으로 보인다. 네번째의  $\text{SiO}_2$  결합은 0%에서 10.66%로 증가하였다.  $\text{SiO}_2$  증가의 의미는 식각 시 노출된 Silicon이 후에 자연적으로 산화되어  $\text{SiO}_2$ 로 되었을 때 나타나는 peak에 기인한 것으로 추정된다. 따라서, 실제 식각 시 Passivation layer로 기여하는 결합은 Si-O 결합으로 볼 수 있다.

이번에는  $50\text{ }\mu\text{m}$  diameter contact hole에 대한 분석결과를 그림 5.3.2.7과 5.3.2.8에 나타냈는데  $10\text{ }\mu\text{m}$  diameter contact hole과 마찬가지로  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  시료는  $102.1\text{eV}$  근처에서 상대적으로 강한 peak를 나타내며,  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  처리 시료는 약  $103.6\text{eV}$  부근의 peak들이 상대적으로 증가하였음을 확인할 수 있었다. 표 5.3.2에서 Passivation layer인 Si-O의 경우 ( $102.1\text{ eV}$  부근),  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  시료에서 64.8%를 차지하나  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  시료에서는 39%로 감소하여 역시 passivation 층의 감소를 확인할 수 있었다. 여기에  $\text{SiO}_2$  결합이 18.07%로 증가하였다.  $10\text{ }\mu\text{m}$  diameter contact hole과

마찬가지로  $\text{SiO}_2$  관련 결합의 증가는 식각 시 노출된 Silicon 이 후에 자연적으로 산화되어  $\text{SiO}_2$  로 되었을 때 나타나는 peak로 추정된다.  $\text{Si-O}_x$  ( $1 < x < 2$ ) 결합의 경우도 33.4% 에서 42.8% 로 증가하였다. 전체적으로 5 °C 시료에서 Si-O 로 이루어진 passivation 층이 감소하고 silicon 노출 추정층이 증가함을 확인할 수 있었다. 앞서와 마찬가지로 이상과 같은 결과를 볼 때 실제 Silicon 식각에서 측벽의 보호에 기여하는 것은 Si-O 결합이며 저온일수록 잘 생성되는 것으로 생각할 수 있다. XPS 분석 시에 확인된  $\text{Si-O}_x$ ,  $\text{SiO}_2$  등은 대부분이 실제 식각 시 생성되는 것이 아니라 식각 후에 자연산화에 의해 그 성상에 변화가 된 것으로 실제 식각 당시에는 Si에 가까운 성상을 지니고 있다고 추정된다.

과거 다른 연구[77]에서는  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ 의 형태로 측벽의 Polymer를 나타내는 경우가 있으나 본 분석에서는 원소 성분 분석 결과, 표 5.3.3과 5.3.4 에서 보이는 바와 같이 Carbon (C1s peak)과 Silicon (Si2p), 그리고 Oxygen (O1s) 성분은 상당량이 검출되었으나 Fluorine(F1s)의 경우  $< 0.1\%$  이하 불검출 수준에서 각 조건에서 0.3%, 0.6%로 매우 적은 수준으로 확인되어 표면층의 결합은 대부분 Si, O와 C 등으로 이뤄진 것임을 확인할 수 있었다. 여기에 Carbon의 경우는 chamber wall의 축적된 carbon성 polymer가 그 검출 source로 생각된다.

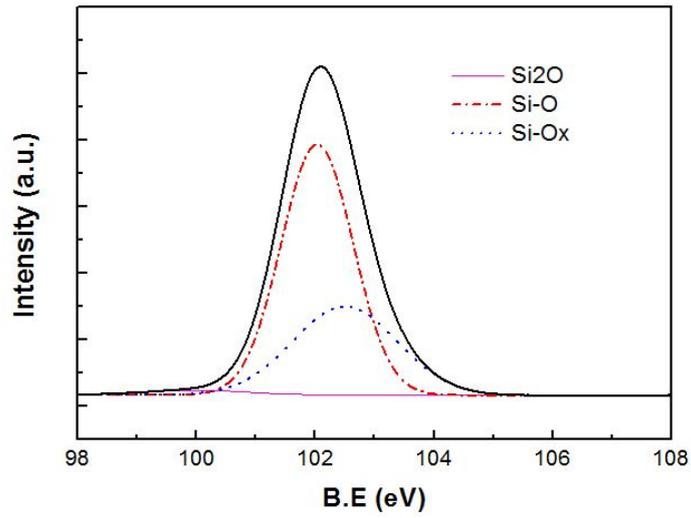


그림 5.3.2.7 기판온도에 따른 XPS 분석 결과 / 50  $\mu\text{m}$  diameter, -25°C

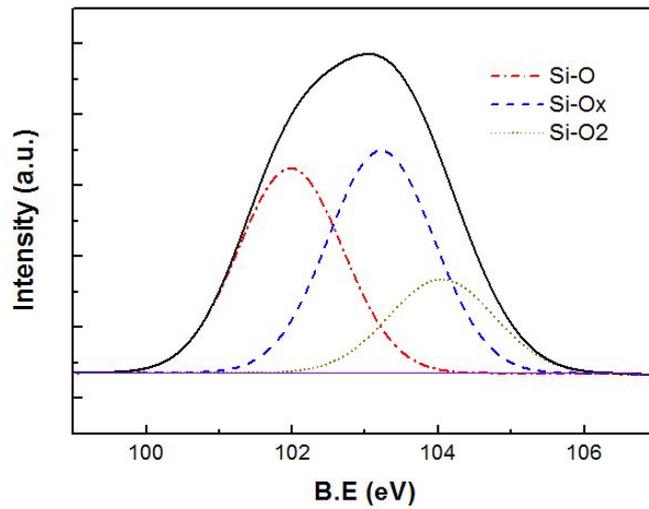


그림 5.3.2.8 기판온도에 따른 XPS 분석 결과 / 50  $\mu\text{m}$  diameter, 5°C

표 5.3.2 기관온도에 따른 식각 시료의 XPS 분석 결과 / 50  $\mu\text{m}$  diameter,  
 식각 조건; 25G, 20mTorr, 1600Ws, 300 W<sub>B</sub>, 60 SF<sub>6</sub>, 40 O<sub>2</sub>, 5min.

50 $\mu\text{m}$ Contact hole	Reference BE(eV)	Temperature.(°C)		비고
		-25°C	5°C	
Si <sub>2</sub> O (Si 1+)	100.5	1.7 %	-	
Si-O (Si 2+)	102.1	64.8 %	39.0 %	Passivation layer 감소.
Si-O <sub>x</sub> (Si 3+) (1<x<2)	103.6	33.4%	42.8 %	Si 노출표면 일부만 산화
SiO <sub>2</sub> (Si 4+)	104.7	-	18.07 %	Si 노출표면 중 Native Oxide 로 변함

표 5.3.3 기관온도에 따른 처리 시료의 XPS 원소 분석 결과 / 10  $\mu\text{m}$  diameter,  
 식각 조건; 25G, 20mTorr, 1600Ws, 300 W<sub>B</sub>, 60 SF<sub>6</sub>, 40 O<sub>2</sub>, 7min.

10 $\mu\text{m}$ Contact hole	Temperature.(°C)	
	-25°C	5°C
Si2p	23.1%	29.7%
O1s	27.5%	47.1%
F1s	< 0.1%	0.3%
C1s	49.3%	22.8%

**표 5.3.4** 기판온도에 따른 처리 시료의 XPS 원소 분석 결과 / 50  $\mu\text{m}$  diameter,  
 식각 조건; 25G, 20mTorr, 1600Ws, 300 W<sub>B</sub>, 60 SF<sub>6</sub>, 40 O<sub>2</sub>, 7min.

50 $\mu\text{m}$ Contact hole	Temperature. (°C)	
	-25°C	5°C
Si2p	24.7%	27%
O1s	26.4%	41.2%
F1s	< 0.1%	0.6%
C1s	48.9%	31.2%

### 5.3.3 Contact hole diameter에 따른 식각 속도차의 원인

이번 5.3.3 절에서는 앞에서 살펴본 온도별 식각속도차와 Undercut에 대한 원인분석과 함께 Hole간 식각속도차의 원인에 대한 각종 이론들[12,75,78-85]을 살펴보고자 한다.

#### 5.3.3.1 ARDE (Aspect Ratio Dependent Etching) 의 정의

패턴의 폭을 ‘A’, 식각된 깊이를 ‘B’라고 할 때 ‘B/A’의 비를 Aspect Ratio(중횡비)라고 한다. Aspect Ratio가 큰 경우가 작은 경우에 비하여 식각 속도가 저하되는 현상을 Aspect Ratio Dependent Etching (중횡비 의존 식각), 줄여서 ARDE라

고 하며 RIE lag 라고 부르기도 한다. (그림 5.3.3.1)

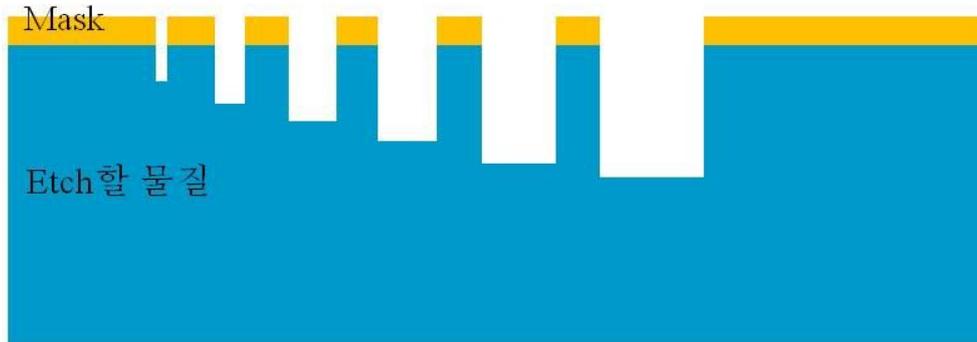


그림 5.3.3.1 ARDE (혹은 RIE Lag) 현상의 개념도 [75]

그림 5.3.3.2는 문헌에서 Deep Silicon 식각의 예로 폭 2.5 ~ 100  $\mu\text{m}$ 로 달라지며 식각 깊이도 이에 따라 다소 차이가 발생하는 모양의 SEM 이미지를 보여준다 [78]. 그림에서 볼 수 있듯이 폭 크기가 감소함에 따라 식각 깊이가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다.

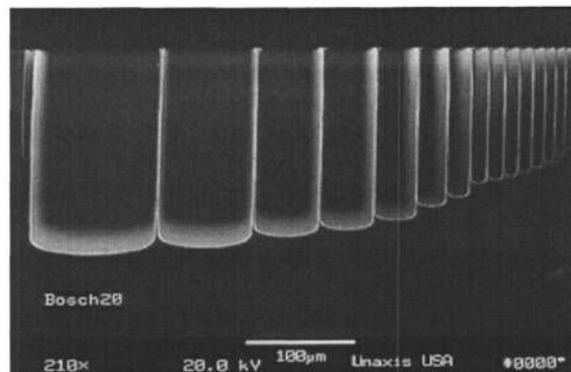


그림 5.3.3.2 Deep Silicon 식각의 경우의 ARDE가 심한 SEM Image [78]

반도체 소자에서는 다양한 폭을 가진 pattern이 동일영역 내에 존재하므로 이에 대한 식각 진행 시 ARDE가 발생하게 된다. 이의 원인은 이온, 라디칼, 전자, 식각 부산물의 생성 소멸 등이 복합적으로 관계되는 매우 복잡한 현상이며 이를 설명하기 위한 여러 mechanism이 제시되어 왔다. Gottcho등[79]은 Knudsen Neutral Transport [80], Neutral Shadowing [81], Ion Shadowing [82], Differential Charging [83] 등의 여러 가지로 제시하였고 Abe 등[12]은 Incident reactive ion의 감소, neutral species 와 라디칼의 감소, 비휘발성 식각반응물의 증착 등으로 정리하였다. 다음 절에서는 Gottcho등[79]의 연구에서 제시된 ARDE의 원인에 대해 간단히 살펴보고자 한다.

### 5.3.3.2 ARDE ( RIE Lag ) 의 원인

ARDE의 원인은 크게 4가지로 나뉜다[75,79-83]. 먼저, Knudsen Neutral Transport와 Neutral Shadowing은 Neutral만의 거동으로 현상을 설명하는 공통점을 가진다.

Knudsen Neutral Transport mechanism에서는 Tube 또는 Trench 구조에서 conductance가 감소하는 것이 ARDE의 원인이라는 이론인데 conductance 계산은 아래식과 같다.

$$C = 3.64AK(T/M_p)^{\frac{1}{2}} \quad (5.3.3.1)$$

위 식에서  $C$ 는 conductance ( $l/s$ ),  $A$ 는 식각 구조의 단면적( $cm^2$ ),  $K$ 는 Clausing factor (aspect ratio에 관계되는 기하학적으로 결정되는 값)이다.  $M_p$  는 식각 부산

물의 분자량을 나타낸다. 문헌[84]에 의하면 K는 aspect ratio의 증가에 따라 감소하게 된다. Aspect ratio 증가에 따라 conductance 값이 감소하게 되며 식각률이 감소하게 되므로 ARDE가 발생한다.

두번째로, Neutral showing mechanism은 측벽과 neutral의 반응 확률이 1로서 AR이 증가할수록 pattern에 들어오는 neutral이 감소한다는 것이다. Neutral은 angular distribution이 넓으므로 바닥에 이르는 것은 작고, 측벽과 반응하는 것이 더 많으므로 ARDE의 원인이 된다.

세번째로 Ion shadowing은 그림 5.3.3에서 볼 수 있는 바와 같이 비등방성운동을 하는 ion이 Hole내로 들어올 때 입사각이 등방성운동을 하는 neutral의 입사각보다 작아지게 된다. 식각 깊이가 깊어질수록 Ion flux가 감소한다..

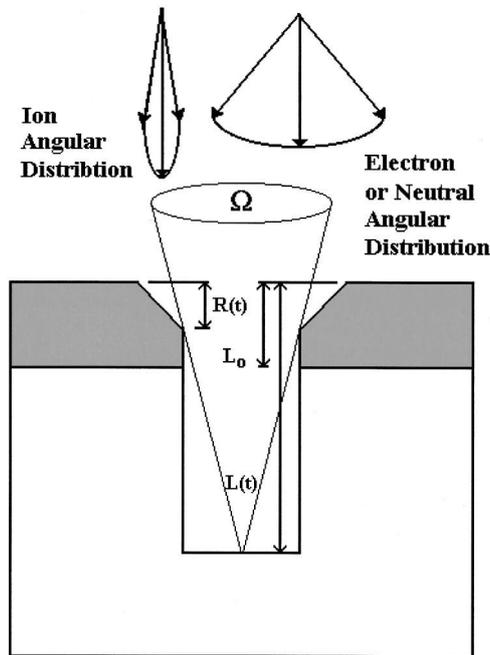


그림 5.3.3.3 Pattern 식각 시 solid angle의 변화 [85]

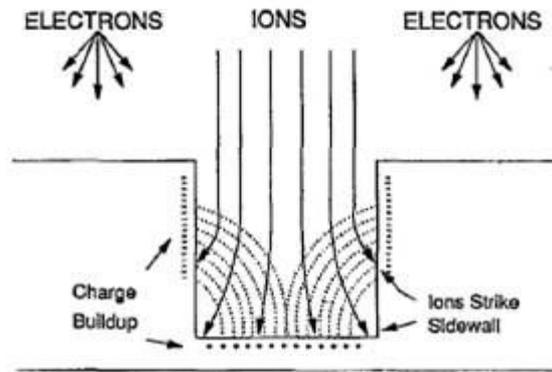


그림 5.3.3.4 패턴 식각시 발생하는 Surface charging [83]

Surface charging은 Ion의 거동에 대한 이론이다. 등방성으로 움직이는 neutral의 경우에는 상부 중심으로 도달하게 되고 Sheath에 의해 가속된 ion은 비등방성으로 움직이게 되어 하단부와 바닥에 도달하게 된다. 그림 5.3.3.4에서 볼 수 있듯이 바닥부가 양으로 대전되고 측벽 중간부가 음으로 대전되게 된다. 이에 따라 음과 양으로 대전된 부분에서 electric field가 걸리게 되는데 Aspect ratio가 증가하면 electric field로 인해 바닥부에 도달하는 ion의 수가 줄어들게 되고 식각속도 자체도 떨어지게 된다.

앞에서 설명한 mechanism들 중에서 어느 하나로만 ARDE 현상을 모두 설명할 수는 없다. Neutral shadowing과 Knudsen Neutral Transport 이론은 neutral의 움직임을 중심으로 lag의 원인을 설명하고 있으며, Ion Shadowing과 Differential Charging 이론은 ion의 움직임을 중심으로 설명을 하고 있다. 정확한 상황을 설명하기 위해서 이들 이론을 복합적으로 고려해야만 한다.

### 5.3.3.3 본 실험에서의 ARDE ( RIE Lag ) 의 원인들

앞 그림 5.3.2.1의 기판온도에 따른 Hole Size별 식각속도 변화와 그림 5.3.2.2의 비등방도 변화를 보면 5°C 시료에서는 50  $\mu\text{m}$  직경의 contact hole 까지는 식각속도도 측벽의 식각속도를 반영하는 비등방도도 증가하는 모습을 보이다가 100  $\mu\text{m}$  직경의 contact hole에서 감소하는 경향을 보인다. 이에 비해 -25°C 시료와 -10°C 시료에서는 20  $\mu\text{m}$  직경의 contact hole 부터 식각속도가 saturation 되는 경향을 보여준다. Hole size가 증가하더라도 식각속도가 증가되지 않는 것은 표면에서 F 라디칼의 반응속도와 O 라디칼의 반응속도가 일정하여 Hole size 변화에 따른 단면상 식각속도에 큰 영향을 주지 못한다는 것을 의미한다. 따라서, 5°C 조건에서 F 라디칼의 반응속도와 O 라디칼의 반응속도가 -25°C, -10°C의 조건에서의 각 라디칼의 반응속도와 차이가 나는데 온도가 올라갈수록 F 라디칼의 반응속도는 올라가고 O 라디칼의 결합에 의한 Passivation은 적어지는 것으로 생각된다. 5°C 조건에서도 10, 20, 50  $\mu\text{m}$  직경의 hole에서는 일반적인 ARDE (RIE lag) 경향을 보이다가 100  $\mu\text{m}$  직경의 contact hole에서 식각속도가 감소하는 것은 Inverse RIE lag의 경향이다. Rangelow 등의 연구에 따르면, ARDE(RIE Lag)는 ion/neutral 의 비율이 클 경우 발생하고, 그 비율이 작을 경우엔 inverse RIE lag가 발생한다고 보고하였다[85]. Lai등에 의하면 silicon 식각에서 Polymer의 생성 시간과 etch 시간의 조절을 통해 ARDE(RIE lag)와 Inverse RIE lag를 각기 구현할 수 있다고 보고하였다[78]. 100  $\mu\text{m}$  직경의 contact hole에서 식각속도가 감소하는 경향을 보이는 것은 입사하는 Ion flux가 생성되는 Passivation 막을 제거하기에 불충분하거나 혹은 O 라디칼에 의한 passivation 속도가 상대적으로 빠르기 때문에 F 라디칼에 의한 식각속도가 저하되는 것에 기인하는 것으로 보인다. 지금까지의 기초 실험을 통해 온도변화에 따른 식각속도와 비등방도 측면에서

비교적 안정적이며 실제 식각공정에서 사용되는 크기에 가까운 10  $\mu\text{m}$  직경의 contact hole과  $-10^{\circ}\text{C}$  이하 기판 온도를 기준으로 설정하는 것이 실험에 적합한 것으로. 이후 공정 parameter별 식각에 대한 영향을 확인하기 위한 실험에서는 10  $\mu\text{m}$  직경의 contact hole과  $-10^{\circ}\text{C}$  기판 온도를 기준으로 실험을 진행하였다.

#### 5.4 공정 Parameter 별 식각 영향

이번 5.4 절에서는 M-ICP에서 각 Parameter별 식각에 대한 영향을 살펴보고자 하였다. Source power, Pressure, Gas 혼합비, Vdc의 변화, 그리고 자장 여부에 따른 영향 등을 식각속도, 비등방도 등의 data로 비교하면서 Actinometry를 이용한 라디칼 농도 변화, 그리고 Ion energy distribution의 변화와 연계하여 살펴보고자 하였다.  $\text{SF}_6$  플라즈마를 이용한 IED 측정은 실제측정 시 이온에너지분석장치의 오염 및 고장 등으로 인해 정확한 측정이 불가능하였다. 또한,  $\text{SF}_6$ 와  $\text{O}_2$ 의 경우 음이온으로  $\text{SF}_5^-$ ,  $\text{F}^-$  와  $\text{SF}_5^+$ ,  $\text{SF}_3^+$ ,  $\text{O}_2^+$  등과 같은 양이온을 가지고 있어 그 반응이 매우 복잡하다[88]. M. Tuszewski 등[89]에 의하면  $\text{Ar}/\text{SF}_6 = 0.5$ 의 혼합비에서  $\text{SF}_5^+$ ,  $\text{SF}_3^+$ 와 함께  $\text{Ar}^+$  양이온이 관찰되고 상대적으로 그 비율은 적으나 이온에 대한 경향을 확인할 수 있는 것을 알 수 있다. 이를 참조하여 Ar으로 대체하여 IED 측정을 진행하였다. 이전의 실험과 달리 Parameter의 영향에 대한 실험을 진행하는 과정에서 일반적으로 산업체 등에서 많이 사용하고 있는 rf bias power 값에 대한 변화를 주는 방법 대신 Vdc를 고정하는 방법을 사용하여 복수의 parameter 변화에 따른 영향을 줄이고자 하였다.

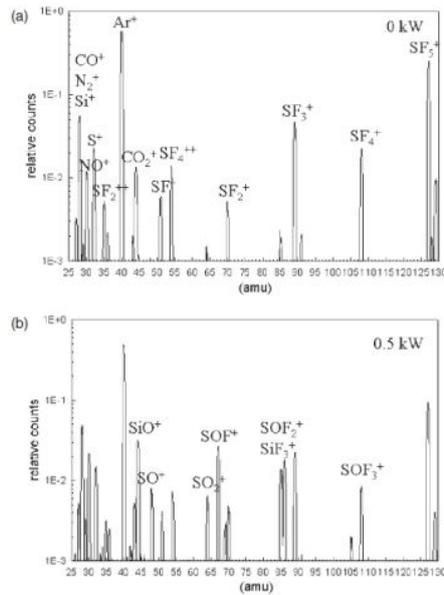
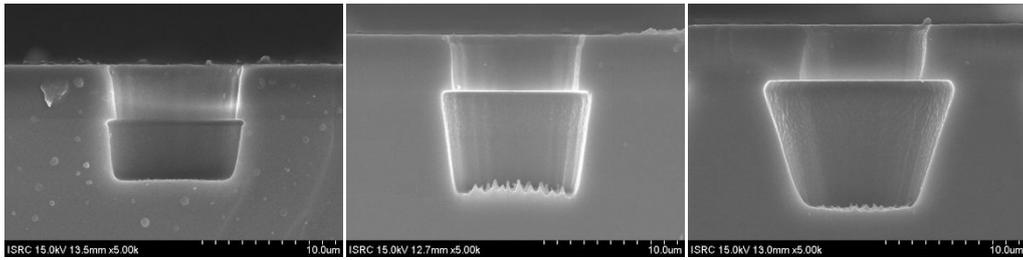


그림 5.4.1 SF<sub>6</sub>, Ar 혼합 플라즈마에서의 양이온 분포 [89]

#### 5.4.1 압력에 따른 영향

이번 5.4.1 절에서는 챔버 내 압력이 식각에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 다른 조건들은 기본 조건으로 고정하고 압력을 5, 10, 20 mTorr 로 변경하였을 때, SEM profile은 그림 5.4.1.1과 같다. 5 mTorr에서는 비교적 undercut이 적은 profile을 보이며 10, 20 mTorr 로 증가함에 따라 undercut이 심해지는 profile을 보인다. 그림 5.4.1.2에서 볼 수 있듯이 수직방향의 etch rate 는 압력 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인다. 반면에 비등방도는 압력이 증가할수록 감소하는 경향을 보인다. 그림 5.4.1.3의 라디칼 밀도 측정 결과에서 F\*/Ar\* 과 O\*/Ar\* 비가 압력에 따라 서로 다른 경향을 보이는데 압력에 따라 라디칼의 생

성밀도 자체에 변화가 있기 때문으로 추정된다. F\*/O\*의 비로 보면 압력이 증가할수록 F 라디칼 밀도가 O 라디칼 밀도보다 상대적으로 높아 F 라디칼에 의한 식각속도가 Si-O에 의한 Passivation 속도보다 높다는 것을 의미한다. 여기에 이온의 영향을 고려해야 하는데 Ion energy analyzer를 이용하여 압력에 따른 이온 에너지 분포를 측정한 그래프를 그림 5.4.1.4에 나타내었다.



(a) 5 mTorr                      (b) 10 mTorr                      (c) 20 mTorr

그림 5.4.1.1 압력 변화에 따른 식각 단면

(SF<sub>6</sub> 60sccm, O<sub>2</sub> 40sccm, Source power 1500 W, V<sub>DC</sub> 50 V)

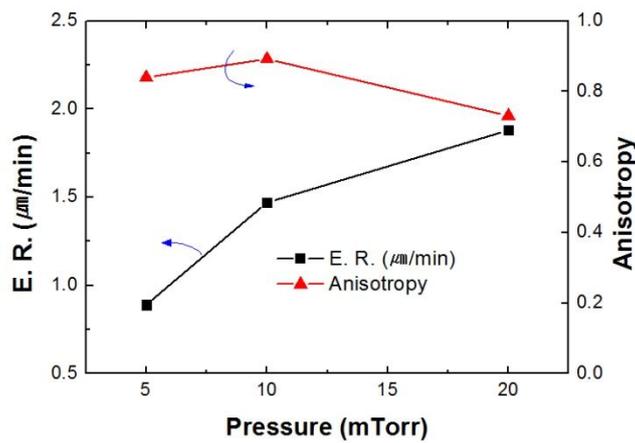


그림 5.4.1.2 압력 변화에 따른 식각 속도와 비등방도 변화

식각 조건; 25G, 20mTorr, 1500Ws, -50 Vdc, 60 SF<sub>6</sub>, 40 O<sub>2</sub>, 5min. -10 °C

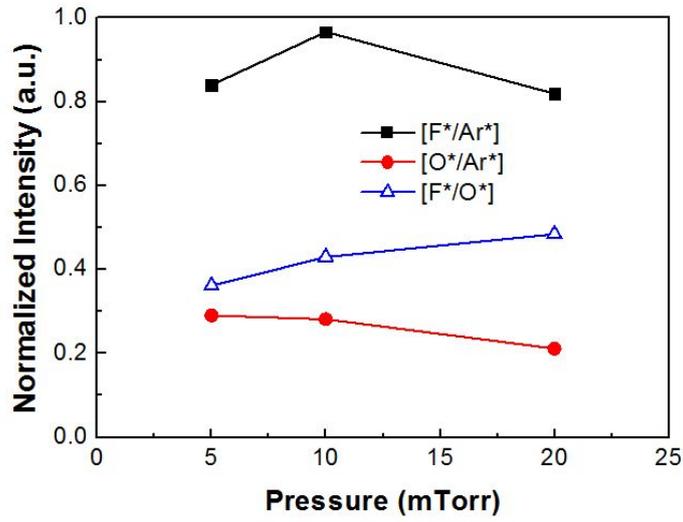


그림 5.4.1.3 압력 변화에 따른 라디칼 밀도의 변화  
조건; 25G, 1500Ws, Vdc -50V, 60 SF<sub>6</sub>, 40 O<sub>2</sub>, 5 Ar, 15 °C

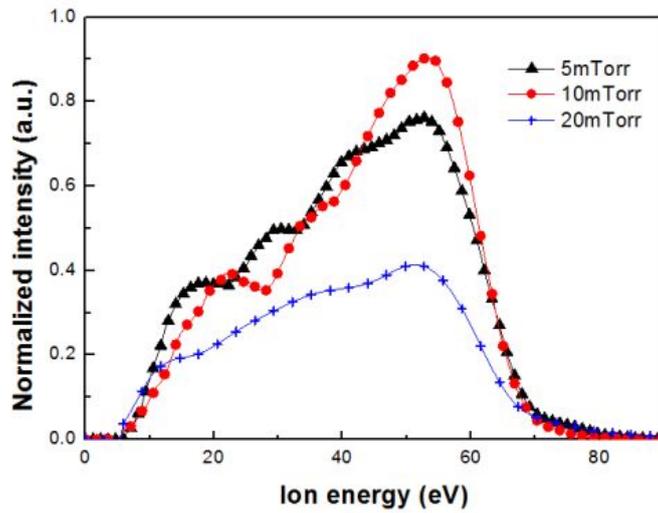


그림 5.4.1.4 압력 변화에 따른 이온에너지 분포의 변화 (Ar Plasma)  
조건; 25G, 1600Ws, 50 Vdc, 100 sccm Ar, 15 °C

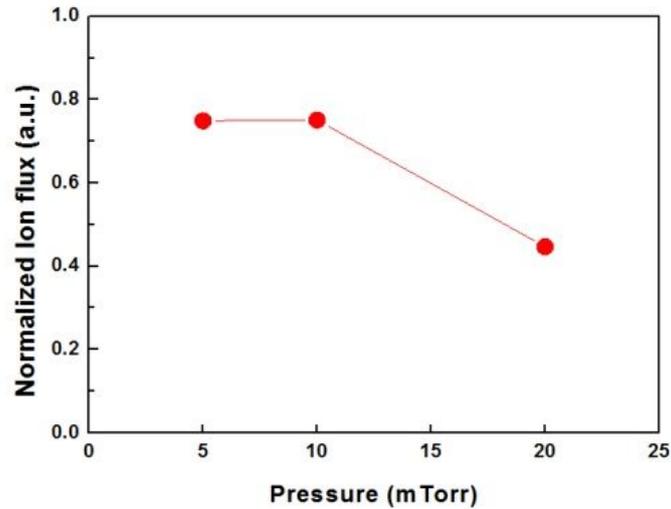


그림 5.4.1.5 압력 변화에 따른 ion flux의 변화 (Ar Plasma)

조건; 25G, 1600Ws, 50 Vdc, 100 sccm Ar, 15 °C

Ion Energy analyzer 이용 시 조건은 25G, 1600Ws, 50 Vdc, 100 cm Ar, 기판 온도 15 °C 다. 압력 감소에 따른 플라즈마의 물리적 성질의 변화는 플라즈마 밀도 감소, 전자 온도 증가, 플라즈마 전위의 감소 등으로 요약할 수 있다[19]. 이 실험의 압력범위에서 그림 5.4.1.5에서 볼 수 있는 바와 같이 압력이 증가하면, 입자 간 충돌이 많아져 플라즈마 전위가 낮아지게 되고 속도 또한 감소하게 된다. 따라서, 20mTorr일 경우 입자간 충돌이 많아져 sheath 내로 입사하는 ion flux가 감소하게 된다. 이와는 달리 저압일수록 충돌이 상대적으로 적어 입사하는 ion flux가 증가하게 된다. 이상에서 라디칼과 ion flux 결과를 고려하면 압력이 증가할수록 측벽의 식각에 더 많은 영향을 주는 주된 요인은 Ion flux보다는  $F^*/O^*$ 의 상대비로 생각되며 압력이 증가할수록 수직방향식각도 증가하게 되는데 이는 Hole 하부와 바닥에 입사된 Ion에 의해 Si-O 의 생성이 저해되어 식각 속도 자체가 증가하기 때문이다.

#### 5.4.2 Source power 에 따른 영향

이번 5.4.2 절에서는 챔버 내에 가해지는 Source power의 변화가 식각에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 식각 조건은 기본적으로 동일하며 source power에만 변화를 주었다. 다른 조건들은 기본 조건으로 고정하고 Source power를 900, 1200, 1500 Ws 로 변경하였을 때, 식각속도와 비등방도의 변화를 그림 5.4.2.1에 나타내었다. 단면 상 식각속도 측면에서는 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 비등방도 측면에서만 900Ws 조건 대비 나머지 조건에서 약간 하향하는 모습을 보여준다. 이는 source power가 증가할수록 결과적으로 lateral etching이 상대적으로 잘 일어나는 것으로 보인다. 이를 라디칼과 이온 에너지 분포로 확인하고자 관련 분석을 진행하였다.

그림 5.4.2.2에서 볼 수 있듯이 source power가 증가 시 라디칼 밀도 측정 결과에서  $F^*/Ar^*$  과  $O^*/Ar^*$  비가 서서히 증가하는 경향을 보인다. 하지만,  $F^*/O^*$  의 비로 보면 감소하는 경향으로 나타나고 있다. 이는 source power 가 증가할수록 F 라디칼 밀도가 O 라디칼 밀도보다 상대적으로 감소한다는 의미이므로 실제 수직 식각속도가 거의 변화가 없거나 약간 감소함을 O 라디칼의 상대적 증가로 설명할 수 있다. 그림 5.4.2.1의 수직 식각 속도와 비등방도의 변화를 고려해 보면 비등방도가 900Ws에서 약간 감소하므로 측면방향의 식각속도가 약간 감소되는 것을 의미하는데 측면의 경우에 수직방향에 비해 ion flux의 영향을 더 받는 것으로 사료된다. 그림 5.4.2.3에 나타낸 이온에너지분포 그래프를 보면 source power 증가 시 이온 flux와 이온의 높은 에너지 대역이 함께 증가함을 볼 수 있다. 그러므로, 수직 식각속도가 거의 변화없는 것은 O 라디칼에 의한 바닥부 passivation에 기인한 것으로, 측면방향의 식각이 일어나는 것은  $F^*/O^*$  비가 낮아짐에도 불구하고 바닥부로의 입사되는 ion flux보다 측면방향으

로 입사되는 ion flux의 영향이 상당히 있는데 기인한 생각할 수 있다.

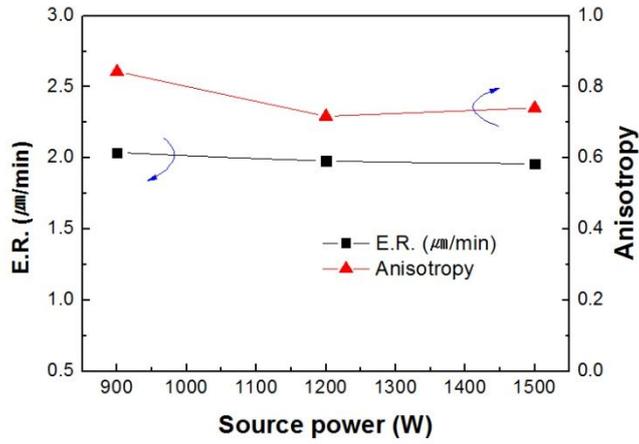


그림 5.4.2.1 Source power 변화에 따른 식각 속도와 비등방도 변화

식각 조건; 25G, 20mTorr, Vdc -50V, 60 sccm SF<sub>6</sub>, 40 sccm O<sub>2</sub>, 5min. -10 °C

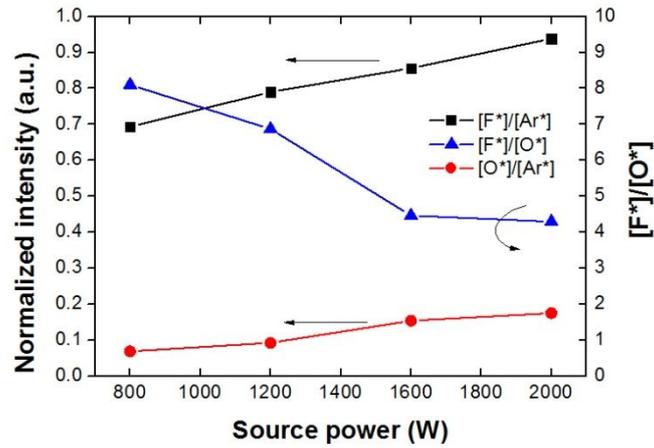


그림 5.4.2.2 Source power 변화에 따른 라디칼 밀도 변화

식각 조건; 25G, 20mTorr, Vdc -50V, 60 sccm SF<sub>6</sub>, 40 sccm O<sub>2</sub>, 5 sccm Ar, 15 °C

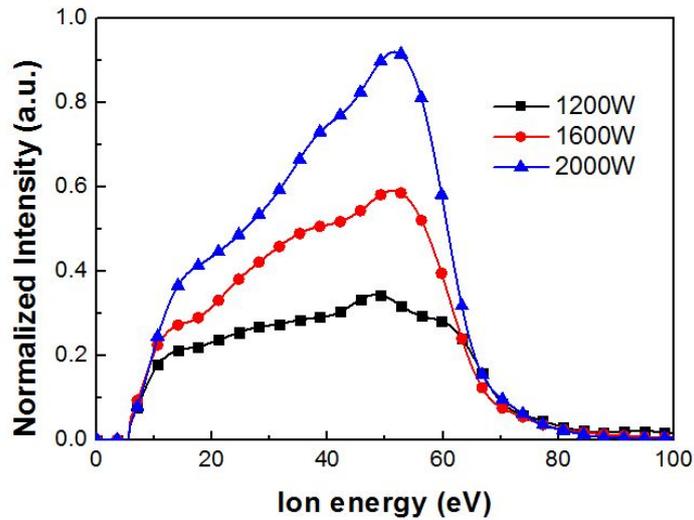
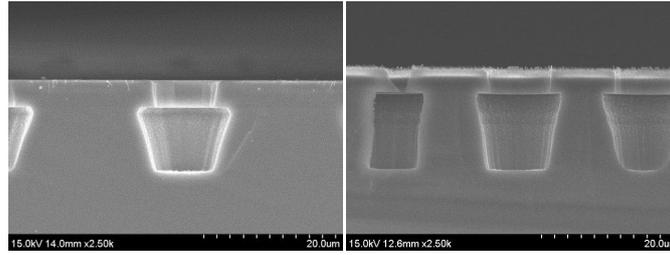


그림 5.4.2.3 Source power 변화에 따른 이온에너지 분포의 변화 (Ar Plasma)  
 조건 : 25G, 20mTorr, Vdc -50V, 100 sccm Ar, 15 °C

### 5.4.3 Self bias voltage 증가에 따른 영향

이번 5.4.3 절에서는 wafer 가 놓이는 기관에 인가되는 Self bias voltage가 식각에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 식각 조건은 기본적으로 동일하며 Self bias voltage에만 변화를 주었다.

그림 5.4.3.1, 5.4.3.2에서 볼 수 있듯이 Self bias voltage를 50Vdc에서 100Vdc로 증가 시에 수직방향의 식각속도가 증가하였고 비등방도 또한 증가하였다. 비등방도의 증가는 수직방향으로의 식각속도가 수평방향에 비해 변화폭이 크기 때문으로 생각되는데 ion과 라디칼의 거동도 이를 뒷받침하는지 확인해 보았다.



(a) 50 Vdc

(b) 100 Vdc

그림 5.4.3.1 Self bias voltage 변화에 따른 식각 단면  
(25G, 20mTorr, 1500Ws, 60 sccm SF<sub>6</sub>, 40 sccm O<sub>2</sub>, 5min. -10 °C)

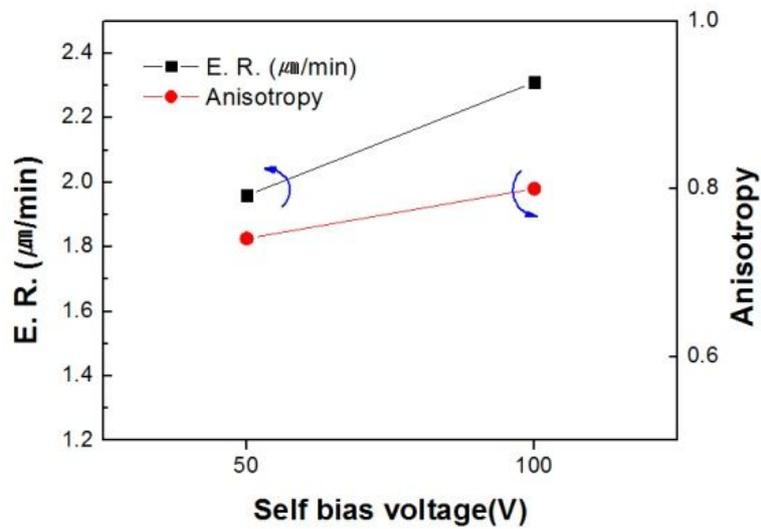


그림 5.4.3.2 Self bias voltage 증가에 따른 식각속도와 비등방도 변화  
식각 조건; 25G, 20mTorr, 1500Ws, 60 sccm SF<sub>6</sub>, 40 sccm O<sub>2</sub>, 5min. -10 °C

Self bias voltage 증가 시 확인된 식각단면 변화의 원인을 파악하기 위해 측정한 라디칼밀도 변화와 이온에너지 분포의 변화를 순서대로 살펴보자. 그림 5.4.10

는 라디칼 밀도의 변화를 나타낸 것으로 self bias voltage에 따른 변화가 거의 없다. 일반적으로 self bias voltage는 중성적 성질을 가지는 라디칼의 거동에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다[20].

그림 5.4.3.4는 Self bias voltage의 증가에 따른 이온 에너지 분포를 나타내고 있다. Bias power가 증가되면, Self bias voltage의 값이 증가하며, 기판으로 향하는 ion이 가속되면서 입사하는 ion의 에너지가 증가한다. 그림에서 Vdc의 증가에 따라 이온에너지의 분포에서도 High energy 대역의 flux가 증가함을 볼 수 있다. 이와는 달리 낮은 energy 대역의 flux는 상대적으로 감소되는 경향을 보인다. 이온의 에너지와 flux가 식각 단면에 영향을 미치게 되는데 일반적으로 높은 에너지를 갖는 ion의 경우 contact hole의 깊은 바닥부까지 들어오게 되므로 식각이 진행되면 될수록 aspect ratio가 높아지게 되는 경우에도 콘택홀의 바닥부까지 입사되어 식각에 영향을 미치게 된다.

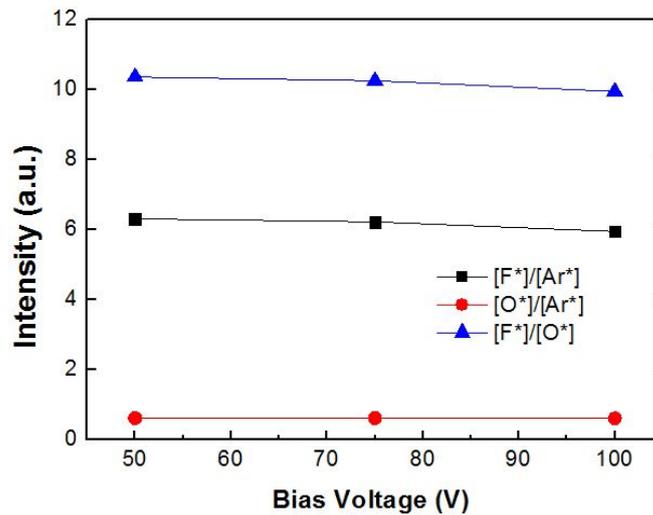


그림 5.4.3.3 Self bias voltage 변화에 따른 라디칼 밀도 변화  
조건; 25G, 20mTorr, 1500Ws, 60 sccm SF<sub>6</sub>, 40 sccm O<sub>2</sub>, 15°C

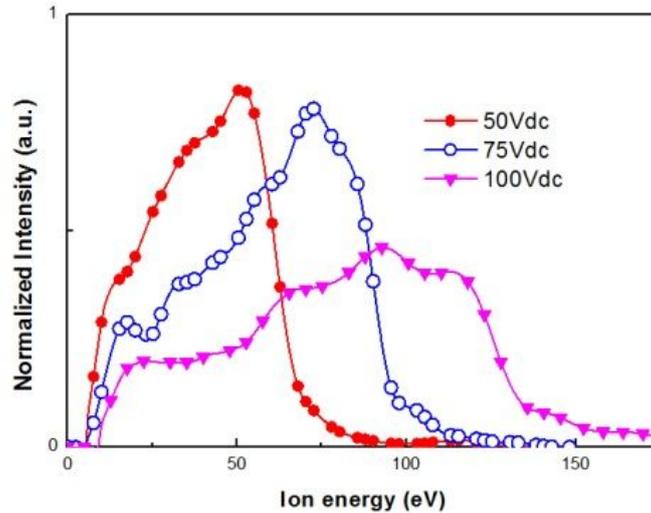


그림 5.4.3.4 Self bias voltage 변화에 따른 이온에너지 분포의 변화 (Ar Plasma)  
조건; 25G, 20mTorr, 1600Ws, 100 sccm Ar, 15 °C

따라서, 100 Vdc조건에서 식각속도가 증가하는 것은 바닥부에 입사한 ion에 의해 Si-O passivation막의 형성이 억제되고 이에 따라 노출된 Si 표면에 F 라디칼에 의한 식각이 원활하게 이뤄지도록 하기 때문이다. 그리고, 비등방도가 소폭 증가한 것은 이온의 영향으로 측벽 식각보다 수직방향의 식각이 잘 이뤄져 측면방향의 식각속도의 변화량보다 크기 때문이다.

#### 5.4.4 SF<sub>6</sub>와 O<sub>2</sub> 가스혼합비 변화에 따른 영향

이번 5.4.4 절에서는 SF<sub>6</sub>와 O<sub>2</sub> 가스의 혼합비가 식각속도와 식각프로파일에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다. 앞에서 설명하였듯이 SF<sub>6</sub>에서 F원소가 기판의 Si과 반응하는 식  $\text{Si(s)} + 4\text{F(g)} \rightarrow \text{SiF}_4\text{(g)}$ 을 따르게 된다. 여기에 Passivation 역할을 하도록 O<sub>2</sub>를 넣게 되면 이 또한 Si(s)과 반응하게 된다. 즉,

$\text{Si(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$  로 나타낼 수 있다. 식각과 식각억제막 간의 생성속도와 제거속도의 경쟁으로 식각에 영향을 미치게 되는데 표 5.4.2에서 나타나듯  $\text{SiO}_2$  나  $\text{SiO}$  결합의 해리에너지가  $\text{Si-Si}$  결합보다 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 식각에 기여하는  $\text{SiF}_4$  생성반응은  $\text{Si-O}$  생성반응보다 더 exothermic이며 빠른 반응이다. 따라서, F의 경우  $\text{SiO}_2$ 에 대해서는 상대적으로 식각속도가 떨어지고 Si에 대한 식각이 보다 잘 이뤄짐을 알 수 있다.

표 5.4.1 Formation energy [8,86]

Bond	Energy(kJ/mol)
SiO	-99.6
SiO <sub>2</sub>	- 910.9
Si	455.6
SiF	7.1
SiF <sub>4</sub>	-1614.9

표 5.4.2 Bond dissociation energy [8,86]

Bond	Energy(kJ/mol)
Si-O	799.6 ± 13.4
Si-O <sub>2</sub>	437.1 ± 9.9
Si-Si	310.0 ± 0.0
Si-F	552.7 ± 2.1

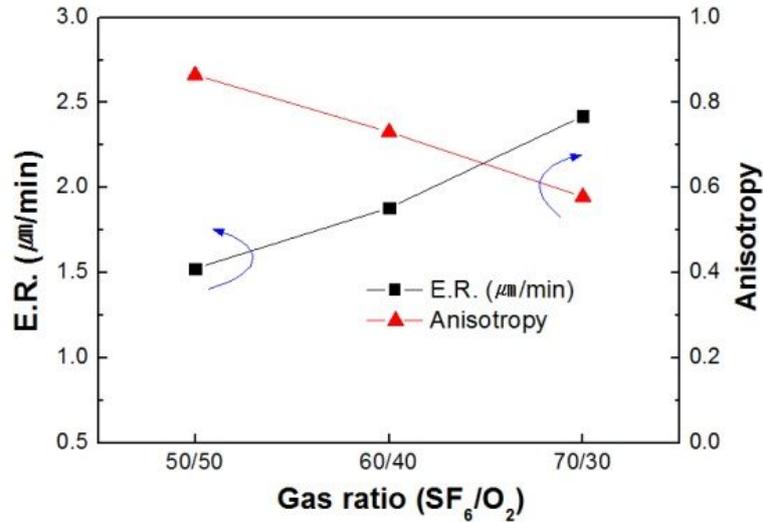


그림 5.4.4.1 가스혼합비 변화에 따른 식각속도와 비등방도 변화

식각 조건; 25G, 20mTorr, 1500Ws, Vdc -50V, 5min. -10 °C

SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 혼합비 (a) 60:40 (b) 50:50 (c) 40:60

이 실험에서 다른 조건들은 기본 조건으로 고정하고 SF<sub>6</sub>와 O<sub>2</sub> 가스 혼합비를 50:50, 60:40, 70:30으로 변경하여 실험을 진행하였다. 그림 5.4.4.1에서 볼 수 있는 바와 같이 SF<sub>6</sub>와 O<sub>2</sub> 혼합비에서 SF<sub>6</sub>가 증가할수록 수직방향의 식각속도는 증가하고 비등방도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 수평방향의 식각속도도 상당히 증가하는 것으로 측면의 passivation 막의 형성이 불완전함을 알 수 있다. F와 O원자가 Si(s)의 표면에서 서로 경쟁하는데 반응하지 않은 Si 표면에서의 O비율이 낮아지게 되므로 F 원자와 반응할 확률이 올라가게 된다.

W. Park [75] 등은 O<sub>2</sub>를 추가했을 때 Si의 표면에서 Si-O가 형성되어 XPS peak에서 검출되는 것을 보고한 바 있다. 표면 산화층으로 인해 식각이 억제되는데 SF<sub>6</sub>가 증가할수록, 상대적으로 O<sub>2</sub>가 감소할수록 식각속도는 수직과 측면 방향

모두 증가하게 된다.

그림 5.4.4.2 에서 볼 수 있듯이 SF<sub>6</sub>의 상대량이 증가할수록 F 라디칼의 생성 밀도는 증가하지만 SF<sub>6</sub> / (SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>) 비 0.5~0.6에서 둔화되고 0.8 부근에 이르러서는 약간 줄어드는 모습을 보여주고 있다. O<sub>2</sub>의 혼합 시에 SF<sub>6</sub> 플라즈마의 해리율을 높여주어 라디칼 밀도를 증가시키는 역할을 해 준다. SF<sub>6</sub> / (SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>) 비 0.8에서의 라디칼 밀도 감소는 O<sub>2</sub>의 혼합비율에 따른 영향인 것을 알 수 있다. SF<sub>6</sub> / (SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>) 비율 증가에 따라 F\*/O\* 비율도 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서, F\*/O\* 비율이 식각속도와 비등방도의 변화에 대한 영향도 매우 크게 됨을 알 수 있다.

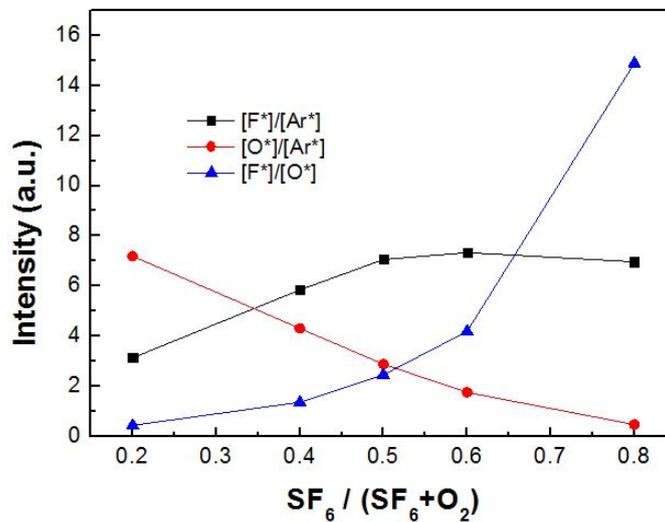


그림 5.4.4.2 가스혼합비 변화에 따른 라디칼 밀도 변화

조건; 25G, 20mTorr, 1500Ws, Vdc -50V, -10 °C

SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> = 100sccm, Ar 5sccm,

## 5.5 자화 여부에 따른 식각 특성 변화

이번 5.5절에서는 자화 여부에 따른 식각특성의 변화를 라디칼밀도의 변화와 이온에너지 분포의 차이 분석을 통해 살펴보고자 하였다.

식각 조건은 기본적으로 동일하며 각 parameter 별 변화를 기준으로 진행하고자 하였다. 그림 5.5.1은 20mTorr, 1600Ws, Vdc -50V, SF<sub>6</sub>50sccm, O<sub>2</sub> 50 sccm 조건에서 자화여부에 따른 식각속도와 비등방도의 차이를 보여준다.

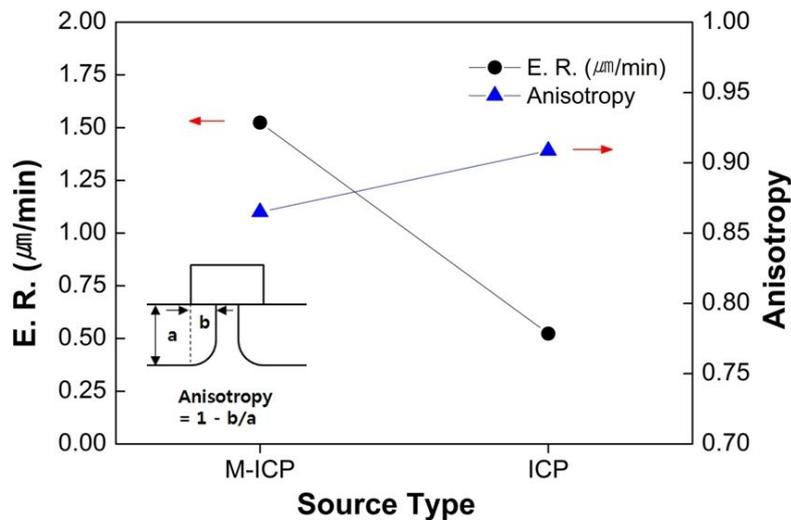


그림 5.5.1 자장 인가 여부에 따른 동일 조건에서의 식각속도 차  
 식각 조건; 20mTorr, 1600Ws, Vdc -50V, SF<sub>6</sub> 50sccm, O<sub>2</sub> 50 sccm,  
 자장 인가 여부 M-ICP(25G) vs. ICP(0G)

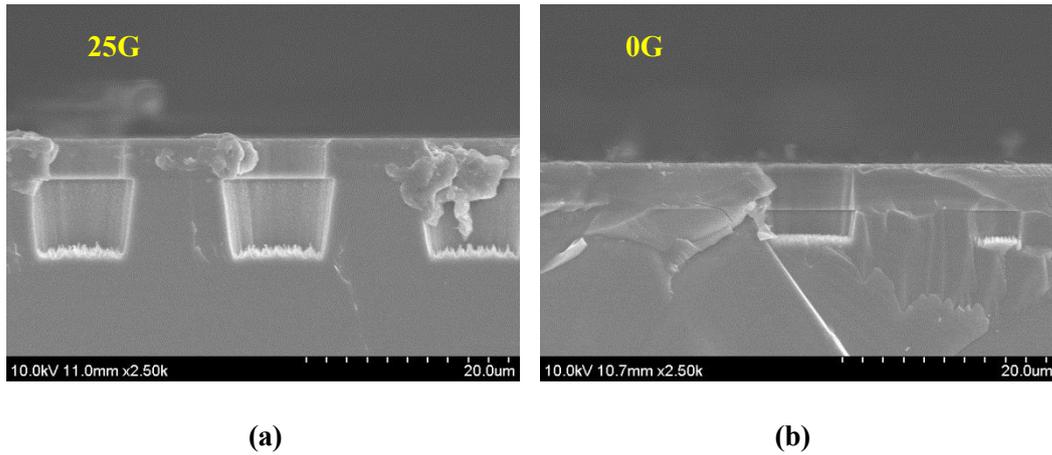


그림 5.5.2 자장 인가 여부에 따른 동일 조건에서의 식각단면

자화된 경우와 비자화된 경우의 식각단면 측정 결과, 식각속도는 증가하고 비등방도는 약간 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 차이는 어디에서 유발되는 것인지 확인하기 위해 Actinometry와 Ion Energy 분포에 대해 측정했다.

먼저, F 라디칼과 O 라디칼을 actinometry로 측정하고 그 결과를 그림 5.5.3에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 자화여부에 따라  $F^*/Ar^*$ 의 비는 4.85에서 7.05로 1.45배 증가하고  $O^*/Ar^*$ 의 비는 0.93에서 2.87로 3배 정도 증가하였음을 확인하였다. 두 라디칼의 밀도가 모두 증가하였으나 O 라디칼의 비율이 더 증가하였다. O 라디칼의 밀도가 F 라디칼에 비해 더 증가한 것은  $O_2$ 의 해리 전압이 8V로  $SF_6$ 의 해리 전압 15.5V 보다 낮고 O의 여기전압 (9.15V)이 F의 여기전압 (12.71V)보다 낮기 때문이다. 표면반응 측면에서 보면  $SiO$  (-99.5 kJ/mol)의 생성엔탈피와  $SiO_2$  (-910.9 kJ/mol)의 생성엔탈피가  $SiF_4$  (-1614.9 kJ/mol)의 생성엔탈피보다 작기 때문에  $SiF_4$  생성반응이 더 발열반응이므로  $SiO$ 와  $SiO_2$  생성반응보다는 더 쉽게 이뤄진다[8,87]. Silicon 식각은 O 라디칼과  $SiO$ ,  $SiO_2$  생성반응보다는 F 라디칼 밀도에 좀 더 의존하지만 자화여부에 따른

식각속도 증가를 충분히 설명할 수 없다. 따라서 식각속도와 비등방도는 F 및 O 라디칼 뿐만 아니라 ion에 의해서도 영향을 받는다.

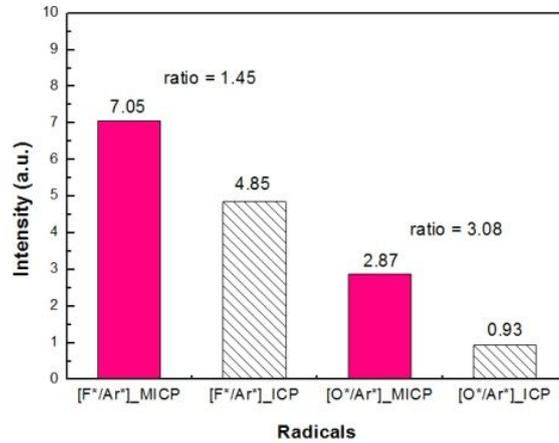


그림 5.5.3 자화여부에 따른 라디칼 밀도의 변화 (\*는 라디칼을 표시).

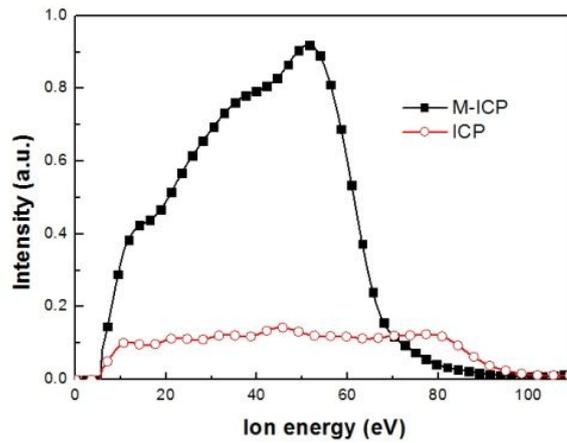


그림 5.5.4 자장 인가 여부에 따른 이온에너지 분포의 변화 (Ar Plasma)  
식각 조건; 20mTorr, 1600Ws, -50V, 50 sccm Ar, M-ICP(25G) vs. ICP(0G)

이번엔 이온에너지분포차이를 알아보기 위해 M-ICP와 ICP 동일조건에서의 이온에너지 분포차를 측정하였다. 그림 5.5.4에서 볼 수 있는 바와 같이 M-ICP의 Ion 분포와 ICP간 분포와 flux가 상당한 수준의 차이를 보인다. 이온의 플럭스 차이가 식각속도와 비등방성의 차이로 연결됨을 알 수 있다. 그림 5.5.5는 자장 인가 여부에 따른 가스 혼합비 별 식각속도 및 비등방도의 차이를 각기 나타낸 것이다. M-ICP 조건하에서는 SF<sub>6</sub> : O<sub>2</sub> 비율이 50 : 50 에서 70 : 30으로 변화할수록 식각속도는 선형적으로 증가하고 비등방도는 낮아짐을 볼 수 있다. 이와는 달리 ICP 조건에서는 식각속도는 증가하지만 비등방도의 경우 60 : 40 까지 일정하다가 70 : 30에서 낮아지는 것으로 나타난다.

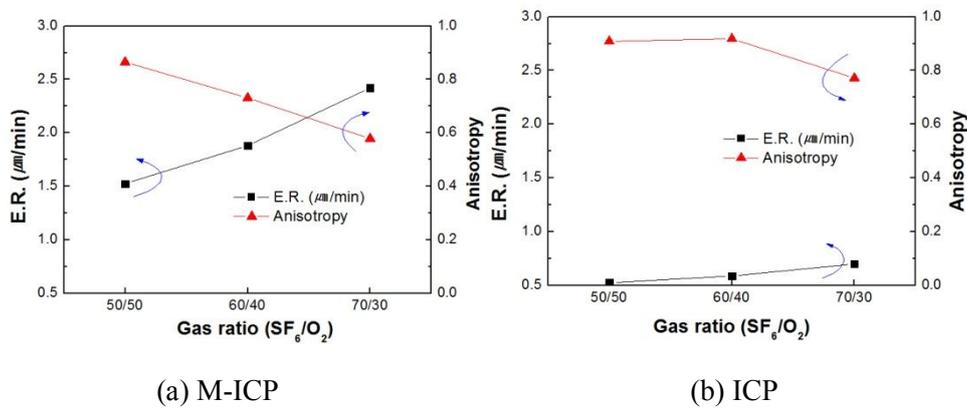


그림 5.5.5 자장 인가 여부에 따른 가스 혼합비 별 식각속도 및 비등방도 비교  
 식각 조건; 20mTorr, 1600Ws, Vdc -50V  
 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 혼합비 (1) 50:50 (2) 60:40 (3) 70:30

이러한 차이의 원인은 F, O 라디칼 밀도의 차이와 ion energy 및 ion flux의 차이에 기인하는 것으로 보인다. 그림 5.5.6와 표 5.5.1에서 볼 수 있듯이 SF<sub>6</sub>/(SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>)의 가스 혼합 시에도 자화여부에 따라 F 라디칼과 O 라디칼 간의

상당한 차이를 보임을 볼 수 있다. SF<sub>6</sub>:O<sub>2</sub> 비율이 증가하면서 F 라디칼이 증가하는 것을 볼 수 있으나 60:40이 되면서 F 라디칼이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 O<sub>2</sub> 양이 감소함에 따라 충돌에 의한 F라디칼의 생성이 억제되는 것에 기인한 것으로 생각된다.

실제 식각에 있어서는 앞에서 살펴본 그림 5.5.3과 5.5.4에서 볼 수 있듯이 M-ICP조건하에서 ICP의 경우보다 라디칼 밀도와 ion flux의 크기가 상당히 크므로 수직방향의 식각속도 향상은 물론 측벽방향의 식각속도 또한 증가하는 것으로 사료된다. 이에 따라 비등방도도 영향을 받아 동일가스 혼합비에서 더 낮은 값을 보이는 것을 알 수 있다.

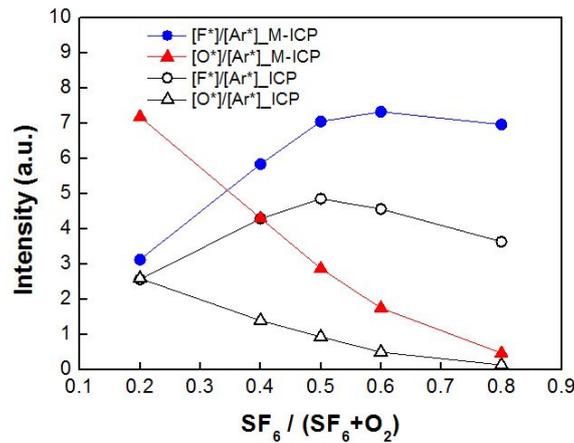


그림 5.5.6 자장 인가 여부에 따른 가스혼합비 별 라디칼 밀도 변화

식각 조건; 20mTorr, 1600Ws, Vdc -50V,

SF<sub>6</sub> + O<sub>2</sub> = 100sccm, Ar 5sccm, M-ICP(25G) vs. ICP(0G)

표 5.5.1. SF<sub>6</sub>/(SF<sub>6</sub>+O<sub>2</sub>) 혼합비에 따른 F\*/O\*

SF <sub>6</sub> /(SF <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> )	[F*]/[O*]_ICP	[F*]/[O*]_MICP
0.2	0.9890	0.4351
0.4	3.0798	1.3566
0.5	5.2093	2.4545
0.6	9.2276	4.1845
0.8	27.7572	14.8900

## 5.6 요약 및 향후 과제

5장에서는 3D stack 구조의 반도체 소자 제조에서 많은 관심을 끌고 있는 관통형 비아 홀 식각 특성을 자화된 유도결합 식각장치에서 연구하였다. 본 연구에서는 자화된 유도 결합 식각 장치 하에서 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마의 식각 특성을 실제 식각을 통해 살펴보고 광방출 분석법 (Actinometry)와 이온에너지 분석법(Ion Energy Analysis) 등을 이용하여 플라즈마 특성과 연관지어 해석하고자 하였다. 또한, 자화여부에 따른 차이와 이의 실리콘 비아 홀 식각에서의 응용 가능성에 대해 살펴보았다. 각 Parameter별 식각에 대한 영향을 살펴보고자 Source power, Pressure, Gas 혼합비, Vdc의 변화, 그리고 자장 여부에 따른 영향 등을 고려하였다. 압력에 변화를 준 경우는 5 mTorr에서는 비교적 undercut이 적은 profile을 보이며 10, 20mTorr 로 증가함에 따라 undercut이 심해지는 profile을 보였다. 수직방향의 etch rate 는 압력이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보인 반면에 비등방도는 압력이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 라디칼 밀도 측정 결과에

서  $F^*/Ar^*$  과  $O^*/Ar^*$ 비가 압력에 따라 서로 다른 경향을 보이는데 압력에 따라 라디칼의 생성밀도 자체에 변화가 있기 때문으로 보인다. 라디칼과 ion flux 결과를 고려하면 압력이 증가할수록 측벽의 식각에 더 많은 영향을 주는 주된 요인은 감소하는 Ion flux보다는 증가한  $F^*/O^*$ 의 상대비이다.

Source power의 변화에서는 source power가 증가할수록 수직방향의 식각속도는 거의 변화가 없었고 측면방향의 식각속도는 다소 변화가 있었다. 라디칼 측정 결과 F 라디칼 밀도가 O 라디칼 밀도보다 상대적으로 감소한다는 것을 확인하였고 실제 수직 식각속도가 거의 변화가 없음을 O 라디칼의 상대적 증가로 설명할 수 있다. 수직 식각 속도와 비등방도의 변화를 고려해 보면 비등방도가 900Ws에서 약간 감소하므로 측면방향의 식각속도가 약간 증가되는 것을 의미한다. 이온에너지 분포에서 source power 증가 시 이온 flux와 이온의 높은 에너지 대역이 함께 증가함을 볼 수 있었다. 그러므로, 수직 식각속도가 거의 변화 없는 것은 O 라디칼에 의한 Hole 바닥부 passivation으로, 측면방향의 식각이 일어나는 것은  $F^*/O^*$  비가 낮아짐에도 불구하고 바닥부로의 입사되는 ion flux보다 측면방향으로 입사되는 ion flux의 영향이 크기 때문인 것으로 생각할 수 있다. Vdc 변화의 경우, Self bias voltage를 50Vdc에서 100Vdc로 증가 시에 수직방향의 식각속도가 증가하였고 비등방도 또한 증가하였다. 중성인 라디칼 밀도의 변화는 거의 없는데 이는 일반적으로 알려진 바와 동일하며 Vdc의 증가에 따라 이온에너지의 분포도 High energy 대역의 flux가 증가함을 볼 수 있었다. 가스 혼합비의 변화의 영향의 경우,  $SF_6$ 와  $O_2$  혼합비에서  $SF_6$ 가 증가할수록 수직방향의 식각속도는 증가하는 동시에 측면방향의 식각속도는 더욱 증가하여 비등방도가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 측면방향의 식각속도도 상당히 증가하는 것으로 보아 측면의 passivation 막의 형성이 불완전함을 알 수 있었고 라디칼 분석에서도  $SF_6 / O_2$  비율의 증가에 따라  $F^*/O^*$  비율도 급격하게 증가하는

것을 볼 수 있었다. 따라서, 가스 혼합비가 식각속도와 비등방도의 변화에 미치는 영향이 매우 크게 됨을 알 수 있었다.

자화 여부에 따른 식각특성의 변화의 경우에는 자화여부에 따른 식각속도와 비등방도의 차이를 명확하게 볼 수 있었다. 동일조건에서 자화된 경우와 비자화된 경우에 비해 식각속도는 증가하고 비등방도는 약간 감소하는 것을 볼 수 있었다. 자화여부에 따라  $F^*/Ar^*$ 의 비는 4.85 에서 7.05로 1.45배 증가하고  $O^*/Ar^*$ 의 비는 0.93 에서 2.87로 3배 정도 증가하였음을 확인하였다. 자화여부에 따른 식각속도 증가는 라디칼과 이온에너지분포변화에 의해 설명할 수 있었다. M-ICP의 Ion 분포와 ICP간 분포와 flux가 상당한 수준의 차이를 보였다. 이온의 분포차, Flux 차이 등 이러한 Parameter 간 차이가 식각속도와 비등방성의 차이로 연결됨을 알 수 있었다. M-ICP조건하에서 ICP의 경우보다 라디칼 밀도와 Ion flux의 크기가 상당히 크므로 수직방향의 식각속도 향상은 물론 측면방향의 식각속도 또한 증가하는 것으로 확인되었다.

이상과 같이 본 연구는 M-ICP를 이용하여 최신반도체 소자 제조에 있어 핵심 공정 중 하나인 관통형 비아 홀 식각 공정에 대한 식각실험과 플라즈마 내의 라디칼 밀도 및 이온에너지분포 분석을 통해 변수별 영향을 해석하고 자화에 따른 식각속도 향상 및 비등방도 조절 등의 가능성을 확인한데 그 의의가 있다. 이를 통해 압력과 가스 혼합비의 조절이 중요한 요소임을 확인하였다. 향후, 실제 산업체 식각 장치 응용을 위한 식각 균일도 향상에 대한 연구와 산업 응용을 위한 장치 산업체와의 협력 연구가 향후 과제로 남아 있다.

## 제 6 장 결 론

본 논문에서는 약자장이 인가된 유도결합 플라즈마 장치에서의 식각특성을 확인하기 위해 최신반도체식각 공정물질을 이용하여 지금까지의 연구방법과는 다른 새로운 접근 방법으로 물리적 식각 및 화학적 식각에 의한 실제 식각과 자화된 플라즈마의 진단결과를 연계하여 M-ICP의 특성을 확인하고자 하였다. 따라서, 식각특성을 확인하기 위해 물리적 식각특성확인에 적합한 ACL 박막과 물리적, 화학적 식각특성 확인에 적합한 관통형 실리콘 비아홀에 대한 식각특성에 대한 각각의 연구를 이온에너지 분석법, 액티노메트리 분석법 등을 병행하여 수행하였고 그 결과는 다음과 같다.

### 나노급 아모퍼스 카본 박막의 건식 식각 특성

이중패턴 형성공정에서 ACL 박막은 나노크기 패턴 형성 시 희생막으로 사용된다. 자화된 Ar 플라즈마에서의 ACL 패턴의 식각 특성을 연구하였다. 식각 실험 시 Source power, Bias power, 압력, 온도 등에 따른 식각 단면의 변화, 비등방도 그리고 식각 속도의 변화에 대한 영향을 확인하고 이온플럭스 및 이온에너지 분포 등도 이온에너지 분석법(IEA) 등을 이용하여 측정하였다. 그리고, 이러한 측정결과를 바탕으로 식각단면의 변화를 설명하고자 하였다.

Ar만을 이용한 경우는 식각이 물리적 sputtering에 의해서 발생하게 된다. 이온에너지 및 플럭스 분석결과와 연계하여 볼 때 10mTorr, 20mTorr 조건에서보다 5mTorr 조건에서 이온플럭스가 증가한 것으로 나타났는데 10, 20mTorr 조건에 비해 입자간 충돌이 상대적으로 적은데 기인한 것으로 생각된다. 실제 식각결

과에서는 5, 10mTorr 조건에서 식각속도가 유사하고 20mTorr 조건에서는 증가하였는데 이온에너지분포 결과와 상이한 것으로 실제 식각에 영향을 주는 것은 이온플럭스보다는 높은 이온에너지 영역대임을 확인하였다. 20mTorr에서 다른 압력조건과는 달리 가장 높은 339~364eV 구간의 ion energy 영역대를 가지고 있어 5mTorr, 10mTorr와 비교할 때 이온 에너지 영역대는 높고 Ar ion의 flux는 0.79~0.85 의 범위로 그 차이가 적기 때문으로 생각된다.

Source power를 증가함에 따라 수직방향의 식각속도가 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 측면방향의 식각속도 또한 800W 적용 시 급증하는 경향을 보였다. Source power가 증가할수록 플라즈마 밀도가 증가하며 높은 에너지를 가진 ion의 수가 감소하게 된 것을 확인하였고 이온플럭스 측면에서는 400W에서 0.79, 600W에서 0.85, 800W에서 0.97로 증가함을 확인하였다. 이온플럭스와 마찬가지로 실제 식각결과에서도 식각속도가 증가하였는데 이온에너지 영역대가 식각속도에 영향을 주는 압력변화의 경우와는 달리 source power의 경우에는 이온플럭스차가 식각속도에 영향을 주는 것으로 확인되었다. 이러한 차이는 압력의 경우 이온플럭스의 차이가 0.79에서 0.85값을 보인데 비해 source power의 경우엔 0.79에서 0.97로 그 증가폭이 크기 때문으로 생각된다.

Bias power가 증가함에 따라 수직방향의 식각속도가 증가하고 200W 적용 시 식각선택비 저하로 Hard mask Edge 부분이 소실되는 것이 관찰되었다. 이온에너지분포측정결과에서는 이온에너지 영역대 변화와 함께 이온플럭스도 함께 증가, 식각단면상의 차이로 나타나고 식각속도도 증가하게 된 것을 알 수 있었다.

기판온도의 변화에서는 온도 증가에 따라 수직방향의 식각속도의 변화가 매우 적었다. 비등방도와 profile angle에는 미세한 변화만 나타났다. 이의 원인으로서는 Ar 만으로 이뤄지는 Physical sputtering이 주된 식각 mechanism으로 다른 Parameter에 비해 기판온도가 식각에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 보인다.

동일 식각 조건에서 자화여부가 식각에 미치는 영향에 대해 살펴본 결과, 식각속도가 M-ICP 25G 조건 진행 시 ICP 진행 시의 경우보다 1.7배 빠른 결과를 확보하였다. M-ICP 하에서는 이온 flux가 44% 정도 증가하여 이온에너지가 ICP 하에서보다 상대적으로 낮음에도 M-ICP에서의 높은 식각속도에 기여함을 알 수 있었다.

요약하면, 본 연구에서는 물리적 식각의 영향을 확인할 수 있는 Ar 플라즈마를 중심으로 이용하여 나노급 ACL pattern 식각 시 나타나는 각 파라미터별 영향을 확인할 수 있었다. 압력의 경우는 이온플럭스보다는 이온에너지가 식각에 보다 큰 영향을 주는 것을 확인할 수 있었고 Source power의 경우는 이온 플럭스가 보다 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 자화된 경우 이온에너지는 낮아지나 이온플럭스의 증가로 식각속도가 향상됨을 볼 수 있었다.

### 관통형 실리콘 비아홀의 건식 식각 특성

본 연구는 앞에서의 Ar 플라즈마 하에서 물리적 식각위주인 ACL Patterning과는 달리 물리적, 화학적 식각 특성을 지니고 있는 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마 하에서 압력, 기판온도, Source power, Bias power, 가스혼합비 등의 변수를 고려하여 실제 식각 실험을 진행하고 동일조건에 대한 플라즈마상태를 액티노미터를 이용한 광방출 분석법 (Actinometry)을 이용하여 라디칼 분석을 진행하였으며 SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 플라즈마의 복잡성과 오염 등에 따른 측정 부정확함을 배제하고 해석하기 위해 Ar 플라즈마하에서 이온에너지 분석(Ion Energy Analysis)을 수행하였다. 더불어 자화여부에 따른 차이에 대해서도 검토하고자 하였다. 각 Parameter별 식각에 대한 영향을 살펴보고자 Source power, Pressure, Gas 혼합비, Vdc의 변화, 그리고 자장 여부에 따른 영향 등을 고려하였다.

압력에 변화를 준 경우는 압력이 증가할수록 수직방향의 etch rate 는 증가하는 경향을 보인 반면에 비등방도는 압력이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 라디칼과 이온플럭스 측정결과를 고려하면 압력이 증가할수록 측벽의 식각에 더 많은 영향을 주는 주된 요인은 감소하는 이온플럭스 보다는 증가하는  $F^*/O^*$  의 상대비인 것으로 확인되었다. Source power의 경우엔 증가할수록 수직방향의 식각속도는 거의 변화가 없었고 측면방향의 식각속도는 다소 변화가 있었다. 라디칼 측정결과 F 라디칼 밀도가 O 라디칼 밀도보다 상대적으로 감소한다는 것을 확인하였고 실제 수직 식각속도가 거의 변화가 없음을 O 라디칼의 상대적 증가로 설명할 수 있다. 측면의 경우에 수직방향에 비해 이온플럭스의 영향을 더 받는 것으로 사료된다. 이온에너지 분포에서는 source power 증가 시 이온플럭스와 이온의 높은 에너지 대역이 함께 증가함을 볼 수 있었다. 그러므로, 수직 식각속도가 거의 변화없는 것은 O 라디칼에 의한 바닥부 passivation으로, 측벽방향의 식각이 일어나는 것은  $F^*/O^*$  비가 낮아짐에도 불구하고 바닥부의 입사되는 이온플럭스보다 측벽방향으로 입사되는 이온플럭스의 영향이 상대적으로 큰 것에 기인한 것으로 생각된다. Vdc 변화의 경우, Self bias voltage를 50Vdc에서 100Vdc로 증가 시에 수직방향의 식각속도가 증가하였고 비등방도 또한 증가하였다. Vdc 증가에 따른 라디칼 밀도의 변화는 거의 없으며 이는 일반적으로 알려진 바와 동일하였다. Vdc의 증가에 따른 이온에너지의 분포결과 High energy 대역의 이온플럭스가 증가함을 볼 수 있었다. 가스 혼합비의 변화의 영향의 경우, SF<sub>6</sub>와 O<sub>2</sub> 혼합비에서 SF<sub>6</sub> 가 증가할수록 수직방향의 식각속도가 증가하고 수평방향의 식각속도도 증가하여 비등방도가 감소하는 것을 볼 수 있었다. 수평방향의 식각속도도 상당히 증가하는 것으로 보아 측면의 passivation 막의 형성이 불완전함을 알 수 있었고 라디칼 분석에서도  $F^*/O^*$  비율도 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 가스 혼합비가 식각속

도와 비등방도의 변화에 미치는 영향이 매우 큼을 알 수 있었다.

자화여부에 따른 식각특성의 변화의 경우에는 자화여부에 따른 식각속도와 비등방도의 차이를 명확하게 볼 수 있었다. 동일조건에서 자화된 경우 비자화된 경우에 비해 식각속도는 증가하고 비등방도는 약간 감소하는 것을 볼 수 있었다. 자화여부에 따라  $F^*/Ar^*$ 의 비는 4.85 에서 7.05로 1.45배 증가하고  $O^*/Ar^*$ 의 비는 0.93 에서 2.87로 3배 정도 증가하였음을 확인하였다. 자화여부에 따른 식각속도 증가는 라디칼과 이온에너지분포변화에 의해 설명할 수 있었다. M-ICP와 ICP간의 ion 분포와 ion flux가 상당한 수준의 차이를 보였다. 이온의 분포차, Flux 차이 등 이러한 Parameter 간 차이가 식각속도와 비등방성의 차이로 연결됨을 알 수 있었다. M-ICP조건하에서 ICP의 경우보다 라디칼 밀도와 이온 플럭스의 크기가 상당히 크므로 수직방향의 식각속도 향상은 물론 측벽방향의 식각속도 또한 증가하는 것으로 확인되었다.

요약하면, 본 연구에서는 M-ICP에서 물리적 화학적 식각특성의 영향을 확인할 수 있는  $SF_6/O_2$  플라즈마를 중심으로 이용하여 관통형 실리콘 비아홀에서의 식각특성에 대해 각 파라미터별 식각특성과 F 라디칼과 O 라디칼 및 이온의 변화를 확인할 수 있었다. 각 파라미터 중에서도 압력과 가스혼합비가 식각 단면변화에 미치는 영향이 매우 크며 온도와 함께 중요한 조절인자임을 알 수 있었다. 자화 여부에 따른 식각특성의 변화는 자화여부에 따른 식각속도와 비등방도의 차이를 명확하게 볼 수 있었다. M-ICP조건하에서 ICP의 경우보다 라디칼 밀도와 이온플럭스의 크기가 상당히 크므로 수직방향의 식각속도 향상은 물론 측벽방향의 식각속도 또한 증가하였는데 저압에서의 가스 혼합비 조절을 통해 M-ICP의 장점을 활용한 진행가능 조건을 확인하였다.

이상의 연구를 통해 M-ICP 장치를 이용하여 최신 반도체 공정에서 사용되는 물질과 Pattern을 이용하여 고밀도 플라즈마의 형성을 통해 높은 식각속도를 구

현할 수 있는 동시에 저압에서도 운용가능한 M-ICP장치가 우수한 성능을 가지고 있음을 확인하였다. 물리적 식각과 화학적 식각 특성을 M-ICP와 ICP 상태에서 각기 관찰하고 이온과 라디칼의 변화분석을 통해 M-ICP가 가지는 특성을 이해할 수 있었다. 실제 식각공정에서는 압력과 인가과워 조절을 통한 이온 플럭스와 이온에너지대역의 조정, 가스 혼합비 등의 조절을 통한 라디칼 밀도의 조절 등이 M-ICP가 보유한 고밀도, 고식각속도 등의 장점을 응용하는데 중요하다는 것을 확인했다는 점에 그 의의가 있다.

## 부록. PET film의 전식플라즈마에 의한 초발수성 연구

### A.1 Polymer 표면처리 방법과 특징

나노 또는 마이크로 크기의 구조를 가진 Polymer의 표면에 대한 연구는 다양한 응용분야에 적용할 목적으로 많은 관심을 끌고 있다. 대표적인 분야가 물이나 기름이 잘 묻지 않는 필름소재, 투과성 소재, 그리고 섬유소재 분야 등이다. 여기에 더하여 단백질 및 Cell 흡착 분야 등도 관심을 끌고 있다[90-92]. 발수성 폴리머 표면의 제조는 화학물질의 coating을 이용한 화학적 습식 방법[91], fluorocarbon 플라즈마를 이용한 표면처리 방법[94-97], 또는 O<sub>2</sub> 등 non-fluorocarbon 플라즈마로 전처리후 화학반응에 의한 coating 물질을 생성하는 방법[98-100] 등이 있다.

표 A.1.1 에 플라즈마 건식처리와 화학적 습식 (Chemical Wet) 처리 간의 특징 및 장단점을 나타내었다[99]. 화학적 습식방법에 의한 처리방법은 각종 용액을 사용하므로 다량의 폐액 및 휘발성 유기용제에 의한 오염과 같은 심각한 환경 오염을 야기할 수 있다. 비용측면에서도, 화학적 습식 식각의 경우 용액을 이용한 복잡한 제조공정과 폐액 재처리 시설 및 비용 등이 필요하게 된다. 이에 비해 플라즈마 처리 기술은 건식기술로 폐액이 생성되지 않으므로 친환경적인 기술로 플라즈마 처리 공정을 포함한 간단한 공정으로 구성이 가능하며 폐액 처리 공정이 불필요하여 저비용의 장점을 갖는다. 양산성 측면에서도, 단순한 공정 및 소요비용이 적다는 장점을 지니게 된다.

표 A.1.1 플라즈마 건식처리와 화학적 습식 처리 간 장단점 비교 [101]

특징 및 장단점	플라즈마 건식	화학적 습식 (Chemical Wet)
기본 단위공정 수	2 ~ 3 공정	6 ~ 7 공정 이상.
제조 Film 특성	건식 플라즈마 기술 적용으로 방오 기능, 균일도, 표면경도, 측면에서 우수.	경도, Haze 측면에서 취약함.
비용	단순 공정으로 초기투자비가 적고 유지비를 제외한 환경처리 비용이 거의 없어 원가 경쟁력 우수.	복잡한 공정으로 초기투자비와 유지 관리비가 많이 들며, 폐액 처리 비용이 많이 들어 원가 상승 요인이 매우 큼.
친환경 측면	폐액 배출이 없고 배기가스처리가 용이한 친환경 기술	다량의 폐액, Fume 발생으로 대기, 수질, 토양 등 환경오염 유발.

물체의 표면은 물과 같은 액체에 대한 특성에 따라 소수성 (Hydrophobic)과 친수성 (Hydrophilic)으로 나뉜다. 소수성은 앞에서 잠시 언급한 바와 같이 폴리머, Film, 섬유 등에 응용되며 친수성의 경우도 그 필요성에 따라 도료나 coating 등 다양한 곳에 응용되는 성질이다. 그 중에서도 발수성의 응용분야는 점차 그 저변을 넓혀가고 있는 상황이다. 이러한 소수성과 친수성의 성질에 대한 연구는 오래 전부터 이뤄져 왔다[102, 103]. 가장 잘 알려진 소수성의 현상은 연잎이나 토란잎에서의 물방울의 거동과 자정작용이다. 연잎의 표면을 전자현미경으

로 관찰하여 그 표면이 그림 A.1.2에서 볼 수 있는 바와 같이 20~40  $\mu\text{m}$  로 떨어진 봉우리로 굴곡을 갖는 표면임을 확인하였다 [104]. 또한, 연구를 통해 표면이 갖는 Roughness 와 더불어 낮은 표면 에너지를 갖는 경우, 접촉각 150도에 이르는 초소수성 표면을 갖는다는 것을 확인하였다. 표면 거칠기가 소수성에 미치는 영향에 대해 몇 가지 모델이 Wenzel [102], Cassie 와 Baxter [103] 연구 그룹에 의해 제시되었다. Wenzel model 에 의하면 표면 거칠기가 증가할수록 소수성이 증가하며 Cassie와 Baxter가 제시한 모델에서는 액-고 표면상호작용에 서공기와의 접촉률이 주요소가 된다고 된다고 보고하였다. 이러한 표면의 거칠기와 함께 중요한 요소 중 하나인 낮은 표면에너지에 대한 연구가 진행되어 각 화학결합이 갖는 표면에너지 값을 통해 결합 간 표면 에너지의 대소를 파악하게 되었다.

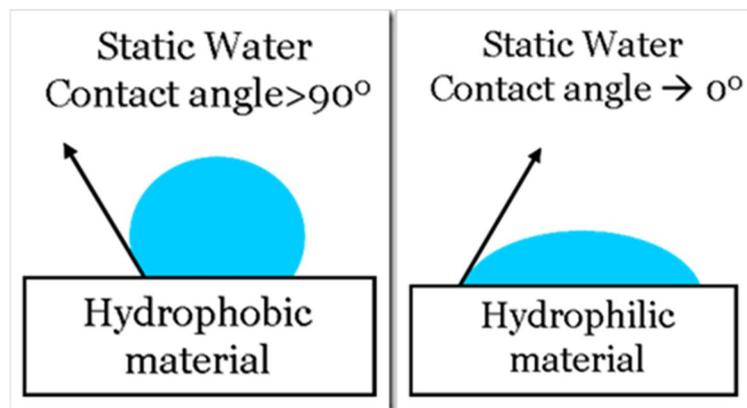


그림.A.1.1 소수성과 발수성의 접촉각 [105]

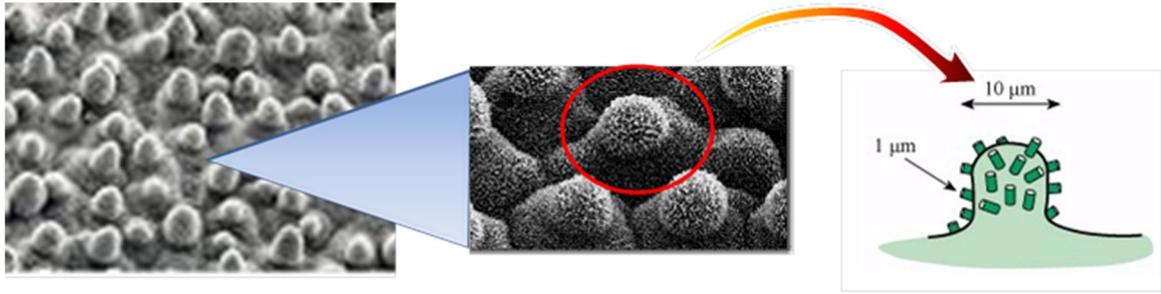


그림.A.1.2 초소수성을 갖는 연잎의 이미지 및 구조 모사도 [106]

표 A.1.2 결합별 표면 에너지 [107]

Surface constitution	Surface Tension ( $\text{mJ m}^{-2}$ , $20^\circ\text{C}$ )
- $\text{CF}_3$	6
- $\text{CF}_2$ -	18
- $\text{CH}_2$ -	31
PET	43

Zisman 등[107]에 의하면 표면의 최외각 분자층이 접촉각에 영향을 주게 되는데  $\text{CF}_n$  기능기와 같은 Fluorocarbon 결합이 낮은 표면에너지를 갖도록 한다고 알려져 있다. 표 A.1.2에서 볼 수 있는 바와 같이  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CF}_2$ 의 경우 상당히 낮은 값을 가지게 되며  $\text{CH}_2$ 의 경우 상대적으로 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 즉, 표면 거칠기와 함께 상대적으로 낮은 표면 에너지의 결합을 가지고 있는 표면이

보다 소수성을 띠게 된다. 이러한 mechanism이 확인된 이후 인공적인 방법으로 소수성과 친수성을 가진 표면을 구현하기 위한 연구가 계속되어 왔다. 다음 절에서는 종래의 연구에 대해 간략히 살펴보고자 한다.

## A.2 PET 등 폴리머 박막에서 소수성 표면 구현을 위한 종래의 연구

앞에서 언급하였듯이 Polymer에 대한 습식 처리법에 의한 경우, 그리고 습식 처리 단계와 플라즈마 건식처리 단계를 복합적으로 사용하는 연구는 꾸준히 있어왔다. Teshima 등 [99] 이 CCP type 장치에서 O<sub>2</sub> plasma 를 이용하여 표면의 roughness를 증가시키고 이어 PE CVD로 낮은 표면에너지를 갖는 물질을 생성하기 위한 유기 사일렌 전구체 (organosilane precursors)를 이용하여 표면에너지를 낮추는 결합이 생성되는 반응을 통해 소수성을 확보하는 연구를 진행했다.

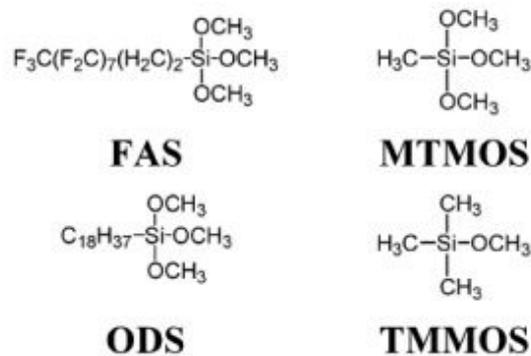


그림 A.2.1 Chemical structures of organosilane precursors [99]

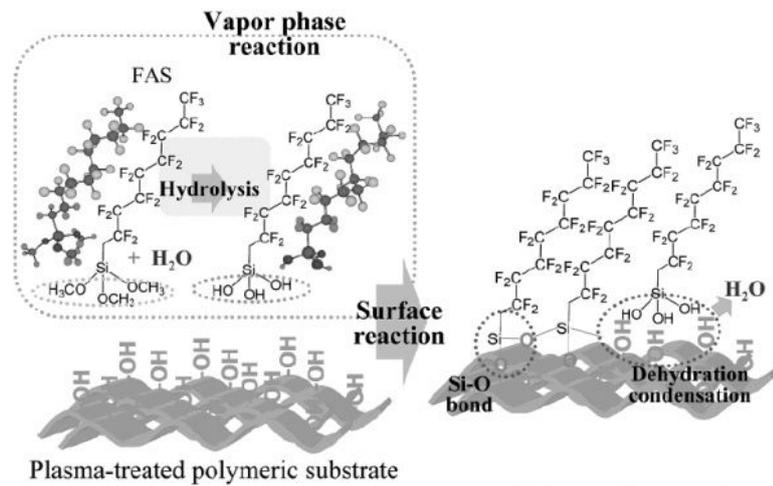


그림 A.2.2 저온 CVD 방법에 의한 나노 섬유 및 소수성 폴리머 표면 상의 FAS 소수성 막의 생성모델 [99]

표면의 거칠기와 낮은 표면에너지를 갖는 물질의 coating 및 반응을 통해 초소수성을 구현한 연구결과이다. 플라즈마 건식 처리를 연이어 진행한 것으로 종래의 경우보다는 공정 단축 측면에서 개선점이 보이는 연구 결과이다.

그러나, 플라즈마 단일 처리를 수반한 연구는 주로 플라즈마 표면 거칠기 증가에 대한 연구가 상당수를 이루며  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{H}_2$  플라즈마 등을 이용하는 경우이다. Inagaki 등[108]은 Pulsed plasma 하에서  $\text{O}_2$ , Ar 을 이용한 PET 표면처리를 보고하였는데 continuous plasma와 pulsed plasma 간 표면에 미치는 영향은 없으나 그 처리시간과 RF power 변화에 따라 친수성을 띠는 쪽으로 약간의 영향을 주는 것을 확인하였다.

플라즈마를 이용한 연구에서 Fluorocarbon을 이용한 연구 보고는 그 수가 적은 편이다. 선행 연구 중 I. Woodward 등[95]은 Polybutadiene film을 대상으로 coil을 외부에 감은 glass reactor에서  $\text{CF}_4$  plasma를 이용하여 표면처리를 연구하

였다. 그 연구를 통해 인가 Power와 처리시간 등이 영향을 미침을 확인하였다. Rosa Di mundo 등[94]은 Polystyrene 표면에  $CF_4/O_2$  plasma 표면처리를 하고 이의 특성에 대해 연구하였다. CCP type 장치에서 Power input, 처리시간, 가스혼합비의 영향에 대해 보고하였다. 가스 혼합비와 인가되는 power가 소수성에 미치는 영향이 상대적으로 큰 것을 보고하였다.

앞에서 언급한 바와 같이 표면의 roughness와 저에너지 결합이 소수성에 미치는 영향이 큰 것은 이미 알려져 있다. 그러나, 플라즈마의 밀도와 함께 이온을 독립적으로 control하여 폴리머 표면의 변화를 유도하는 연구는 거의 없는 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 RF-bias power를 인가하여 독립적으로 거동을 조절할 수 있는 ICP chamber에서 Fluorocarbon 가스를 사용하여 PET에 대한 플라즈마 건식 식각 처리 시 영향을 알아보고 표면의 변화와 mechanism을 밝히고자 하였다.

### A.3 PET 시료 준비 및 실험 방법

식각 평가에 사용된 장치는 그림 A.3.1에서 소개된 ICP type의 식각 장치이다. 원통형의 Stainless steel로 이루어진, 안지름 193mm, 바깥지름 185mm 크기의 진공 chamber로 챔버 하단부에 기판이, 상부에 RF 코일 안테나가 연결되어 있다. 두 개의 13.56MHz RF 전원을 각기 Matching network와 함께 chamber의 상단과 하단에 연결되어 각기 독립적으로 플라즈마를 조절할 수 있도록 하였다. ICP matching 을 위해 Matching unit (Advanced energy사의 TCM)을 사용하고 RF 전원 (Advanced energy 사의 RFX II 1250)을 연결하여 사용하였다. RF bias power 인가

를 위해 하부 기판에 RF 전원(Advanced energy 사의 RFX 600)을 연결하였다. RF bias power 증가에 따른 Self bias voltage의 변화는 high impedance multimeter(Fluke)를 이용하여 측정한 결과를 그림 A.3.2에 나타내었다. 기판의 온도는 냉각수를 이용하여 20도 내외가 유지될 수 있도록 하였다. 진공 chamber의 진공압력은 로터리 펌프(Alcatel 사)와 터보분자 펌프(Osaka vacuum 사)를 이용하여  $6.6 \times 10^{-3}$  Pa 을 유지할 수 있도록 하였다. CF<sub>4</sub> gas의 flow은 3 sccm으로 MKS사의 mass flow controller를 이용하여 조절하였다. Chamber의 압력은 Baratron gauge(MKS사)와 Penning gauge(MKS사)를 이용하여 조절하였다. 실험에 사용한 PET 시료는 SKC. Inc 제조 film으로  $5 \times 5$  cm<sup>2</sup>의 조각 시편으로 cutting하여 각 식각 조건 별 실험을 하였다. 시료는 Isoprophyl alcohol로 세척하고 오븐에 건조하여 실험에 사용하였다.

표면 상태를 확인하기 위해 SEM 분석(s-4800, Hitachi) 및 AFM 분석(XE-150, PSIA Corporation.)을 실시하고 더불어 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석은 AXIS-Hsi, KRATOS 사 장비로 1253.6 eV source. 90°의 photoelectron take-off angle, pass energy 20eV의 Pass energy 등의 조건에서 표면의 결합상태 변화를 확인하였다. 접촉각의 측정은 자체 제작한 goniometer를 이용하여 sessile drop method로 정접촉각을 측정하였다. 플라즈마 처리 후 접촉각 측정 시 탈이온수의 양을 4 $\mu$ l 로 고정하였다.

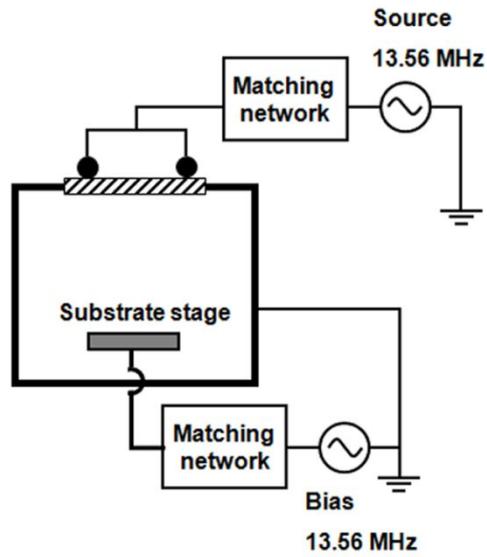


그림 A.3.1 플라즈마 처리 장치

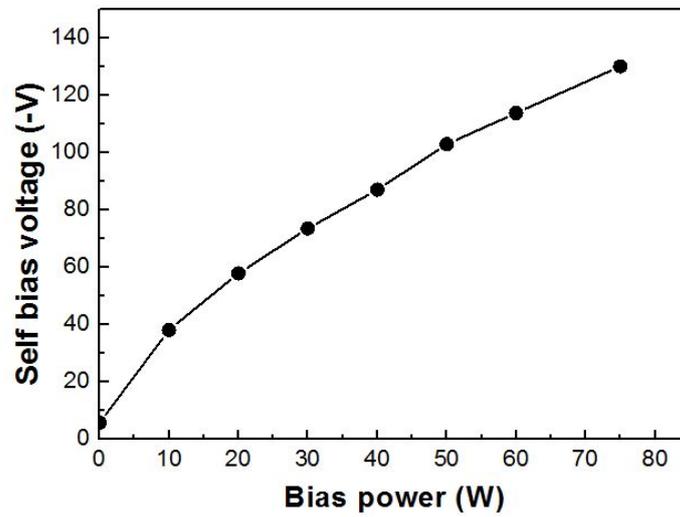


그림 A.3.2. Bias power 와 Self bias voltage

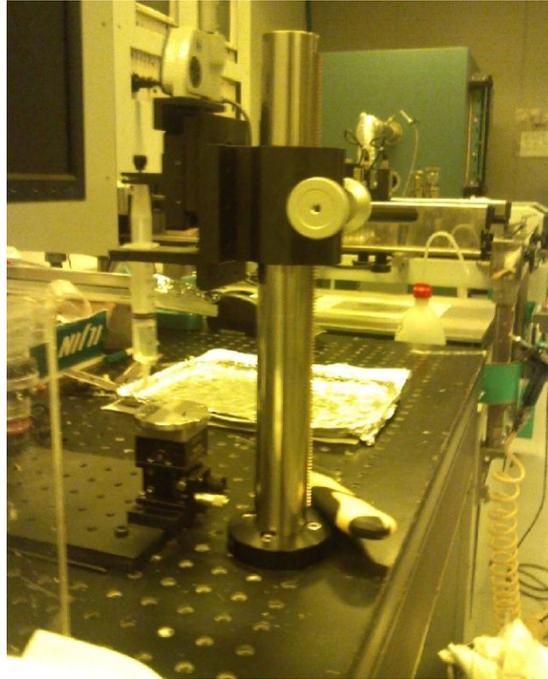


그림 A.3.3. 자체 제작한 접촉각 측정기

## A.4 Etch Parameter에 따른 PET Film의 식각특성

### A.4.1 PET film 소개

PET (Polyethylene Terephthalate)는 우리 주변에서 많이 사용되고 있는 물질이다. 가장 많이 볼 수 있는 것의 사례를 들어보면, 각종 PET병 그리고 휴대용 전화 기기의 표면 보호 film으로서 그 소재로 사용되고 있다. 그림 A.4.1.1에서 볼 수 있듯이 Ethylene glycol과 terephthalate를 합성하여 생성된다[109].

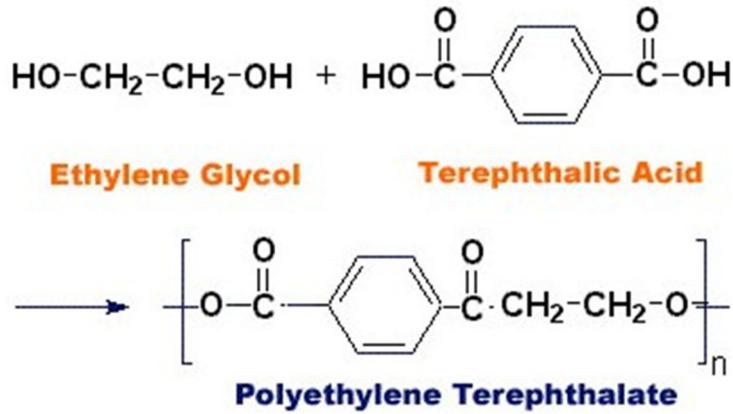


그림 A.4.1.1 PET (Polyethylene Terephthalate)의 생성 반응식 [109]

위 그림에서 볼 수 있듯이 PET는 벤젠고리와 에스테르 (O-C=O) 결합, 에틸렌 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) 결합 등을 기본으로 한 구조를 가지고 있다. 벤젠고리의 결합은 상대적으로 안정적인 구조이므로 에스테르와 에틸렌 구조에 대한 식각이 보다 잘 일어난다. PET film과 CF<sub>4</sub> plasma에서의 반응식은 다음과 같이 생각해 볼 수 있다.

먼저 CF<sub>4</sub> plasma에서의 반응은 다음과 같다.

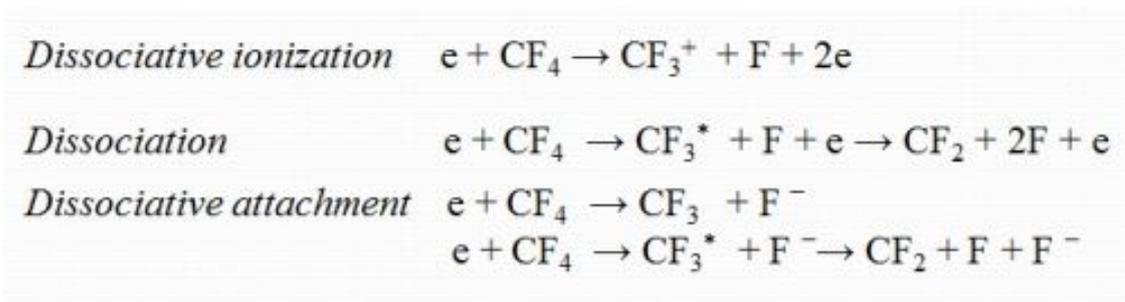


그림 A.4.1.2 CF<sub>4</sub>의 플라즈마 반응 [110]

이와 같은 by-product와 함께 반응하는 PET 의 반응결합의 종류를 보면, Ester 기 (O-C=O), CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>, 그리고 C-O 등으로 구성되어 있다. CF<sub>4</sub> plasma내에서의 PET 반응에 대한 직접적인 보고는 없으나 B Paosawatyanong 등[111]은 SF<sub>6</sub>를 이용한 PET 섬유에 대한 플라즈마 처리 논문에서 C-H bond가 C-F로, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 가 -CFH-CH<sub>2</sub>-로, 그리고 C-O의 경우도 C-F로 변화되었을 거라고 추정하였다.

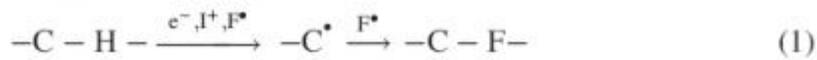


그림 A.4.1.3 Fluorine과 Carbon 결합의 반응 [111]

CF<sub>4</sub>의 경우도 마찬가지로 치환 반응이 일어날 것으로 예상된다.

이렇게 F으로 치환되는 고분자의 성질은 소수성과 물에 대한 불용성으로 알려져 있다. 또한 열과 산화에 대한 안정성을 증가시키고 오일 저항성까지 갖도록 한다[112]. 초발수성 성질을 갖도록 하는 것은 기본적으로 Carbon과 Fluorine 의 결합에 의한 것임을 알 수 있다.

이러한 선행 연구 결과를 바탕으로 다음 절에서는 CF<sub>4</sub> plasma에서 PET film에 대해 Source power, Bias power, 처리시간 등 etch parameter에 의한 식각 시 표면 변화특성을 살펴보고자 한다.

#### A.4.2 Source power 의 영향

이번 절에서는 Source power의 변화에 따른 표면 변화를 살펴보고자 하였다. 진행 조건은 Bias power를 5W로 고정하고 압력 10 mTorr, 100% CF<sub>4</sub>, 처리시간은 20분으로 진행하였다. Source power는 200, 300, 400W로 변화를 주었다. 그림 A.4.2.1은 처리된 시료의 SEM 분석 이미지이다. 비처리 시료에 비해 처리된 시료의 표면이 굴곡을 갖게 된 것을 확인할 수 있다. Source power에 따른 표면의 차이는 거의 없는 것으로 보인다. 그림 A.4.2.2에서 볼 수 있듯이 측정된 접촉각도 200, 300, 400W에서 각기 124°, 124.8°, 122.7° 로 유의차 없는 것을 확인할 수 있다.

XPS 분석을 통해 표면의 화학결합 측면에서의 차이를 확인하였다. 비처리 시료의 경우 3개의 주 peak를 가지게 되는데 284.6eV의 peak는 C-C/C-H 결합을, 286.5eV의 peak는 C-O 결합, 289.1eV의 peak는 C=O 결합을 나타낸다.

플라즈마 처리 후엔 새로운 결합이 추가로 생기게 되는데 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> 결합으로 각기 291.0eV, 293.0eV의 peak로 나타나게 된다. 일부 C-CF 결합과 CF 결합이 각기 C-O 결합과 C=O 결합 peak속에 함께 나타나게 된다.

표 A.4.2.1에서 볼 수 있는 바와 같이 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> 결합의 합이 200W 조건에서 13.6%, 300W 조건에서 14.8%, 400W 조건에서는 11.9%로 나타났다. 유사한 이미지를 보여준 SEM 분석결과와 11.9~14.8% 정도의 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> 결합의 차이를 보여주는 XPS 분석결과를 바탕으로 볼 때 이 정도의 차이는 접촉각에 미치는 영향이 거의 없음을 알 수 있다.

표. A. 4.2.1 Source power 변화에 따른 PET 시료의 XPS C1s peak 분석

Chemical bonds (binding energy)	Source power		
	200W	300W	400W
C-C (284.6 eV)	44.1%	44.4%	46.3%
C-O, C-CF(286.5 eV)	21.8%	20.1%	21.1%
C=O, CF(289.1 eV)	20.5%	20.6%	20.7%
CF <sub>2</sub> (291.0 eV)	8.5%	8.0%	6.9%
CF <sub>3</sub> (293.0 eV)	5.1%	6.8%	5.0%

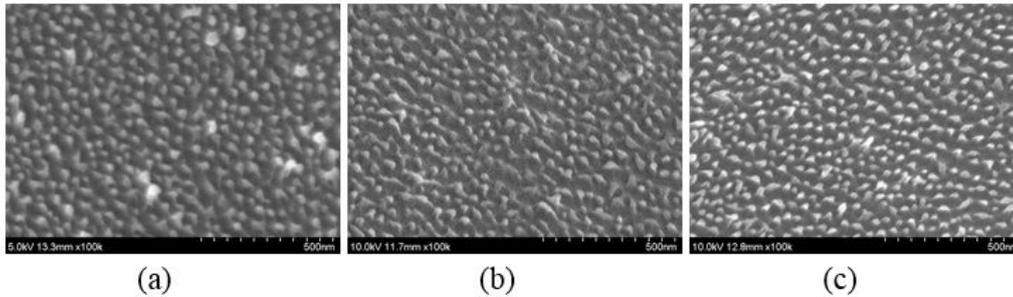


그림 A.4.2.1 Source power 변화에 따른 PET 시료의 SEM 사진

(a) 200 W      (b) 300 W      (c) 400 W

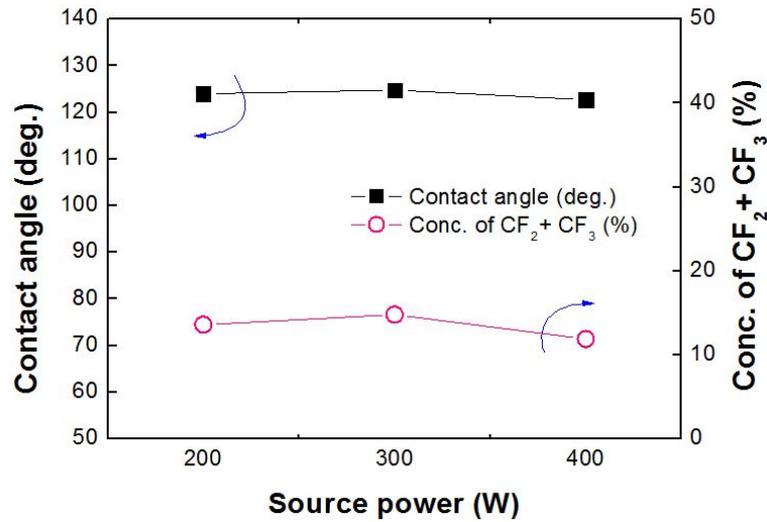


그림 A.4.2.2 Source power 변화에 따른 PET 시료의 접촉각 변화와 CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 결합의 함

#### A.4.3 처리시간의 영향

이번에는 처리시간의 변화에 따른 표면 변화를 살펴보고자 하였다. 진행조건은 다음과 같이 Bias power 5W, Source power 200W, 압력 10 mTorr (1.33Pa), 100% CF<sub>4</sub> 로 고정하고 처리시간은 10, 20, 30, 40분으로 변화를 주었다. 그림 A.4.3.1은 처리된 시료의 SEM 분석 이미지이다. 처리시간에 따른 표면의 차이가 다소 보인다. 10분 처리한 경우엔 돌기 자체가 10nm 이하의 작은 형태로 보이는데 비해 20분처리 시료부터는 그 크기가 증가하여 20nm 이상의 크기를 보인다. 그림 A.4.3.2에서 볼 수 있듯이 측정된 접촉각도 10, 20, 30, 40분에서 각기 112.3°, 124.0°, 107.8°, 111.5°로 약간의 차이를 보임을 확인할 수 있다. 화학적 결합의 차이를 확인하기 위해 XPS 분석을 진행하였고 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> 결합의 함이 10분 조건에서 5.8%, 20분 조건에서 13.6%, 30분 조건

에서는 11.1%, 40분 조건에서 10.5%로 나타났다. 표면의 거칠기 차이를 보여주는 SEM 분석결과와 13.6%의  $CF_2$  와  $CF_3$  결합의 함을 보여주는 XPS 분석결과를 바탕으로 20분조건 적용 시 보다 높은 접촉각을 나타내는 현상과 관련성이 있는 것으로 보인다. 다음 절에서는 이러한 결과를 바탕으로 bias power에 대한 표면 변화를 살펴보았다.

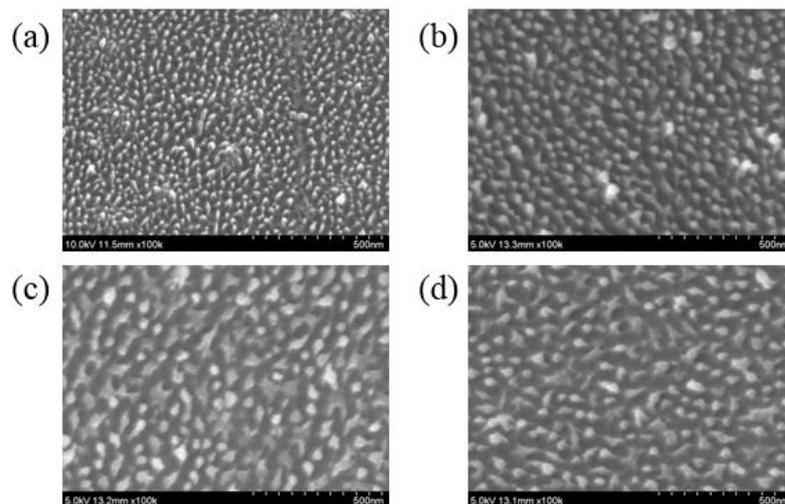


그림 A.4.3.1 처리시간 변화에 따른 PET 시료의 SEM 사진

(a) 10 min (b) 20 min (c) 30 min (d) 40 min

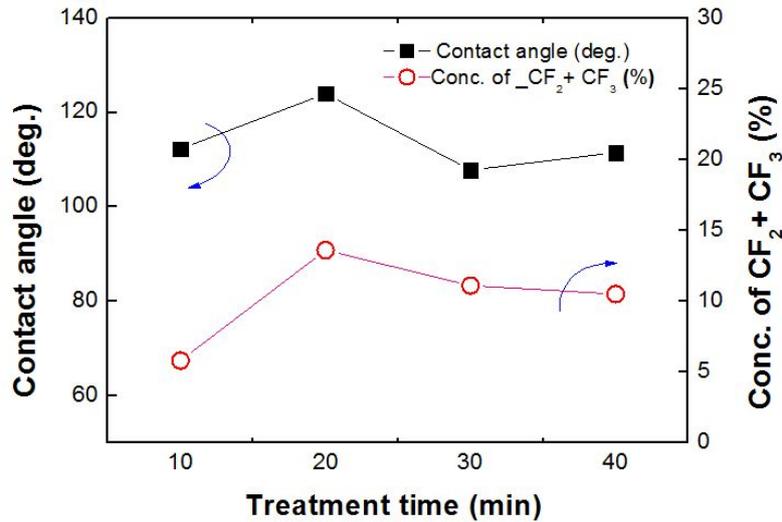


그림 A.4.3.2 처리시간변화에 따른 PET 시료의 접촉각 변화와 CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> 결합의 함의 변화

#### A.4.4 Bias power 의 영향

Bias power는 0-50W 사이에서 변화를 주고 Source power는 200W로 고정된 상태에서 10mTorr (1.33 Pa)에서 20분간 처리하였다. 그림 A.4.4.1은 처리 전 시료와 Bias power 증가 처리한 시료의 SEM 이미지이다. 그림 (b)에서 볼 수 있듯이 Bias power 0W로 처리한 시료의 경우 작은 하얀 점과 같은 것이 존재하나 처리 전 시료와 차이가 거의 없는 것으로 보인다. Bias power를 점차적으로 증가함에 따라 돌출된 부분의 크기가 증가하는 동시에 그 간격이 점점 벌어지는 것을 볼 수 있다. 그 간격의 차이를 AFM을 이용하여 측정한 결과 평균제곱근 값이 각기 25W에서 11.3nm, 50W에서 16.5nm로 나타냈다. (그림 A.4.4.1 참조)

표 A.4.4.1에 나타낸 XPS 결과는 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> 결합의 함이 0W에서 22.7%,

25W에서 11.3%, 그리고 50W에서 8%로 나타났다. 0W에서 처리한 시료의 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> group의 농도합이 가장 큰 값을 보였음에도 접촉각은 103.5±1.1°로 가장 낮은 값을 보였는데 이는 표면의 거칠기가 상대적으로 적어 발수성을 띄기 어려운 상태가 되었기 때문으로 생각된다.

표면의 거칠기와 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> group의 농도합의 변화, 그리고 접촉각의 변화는 bias power 인가 정도에 따른 영향을 보이는데, 이는 PET 표면에 대한 ion 거동과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 4장에서도 언급했던 (4.3.3.1)식과 (4.4.3.2)를 여기에도 동일하게 적용할 수 있다. 즉, bias power가 기판에 적용된 ICP 장치에서 전자온도가 증가하고 이에 따라 Bohm 속도가 증가하게 된다.

$$u_B = \sqrt{k_B T_e / m_i} \quad (4.3.3.1)$$

(여기서  $k_B, T_e, m_i$  는 각기 Boltzmann constant, 전자온도, 이온질량)

이어서, 쉬스 경계지역에서 ion flux식(4.4.3.2)을 다시 생각해보면,

$$\Gamma_i = 0.605 n_o u_B = 0.605 n_o \sqrt{k_B T_e / m_i} \quad (4.4.3.2)$$

여기서,  $n_o$  는 bulk plasma density 이다. 따라서, bias power가 증가함에 따라 Bohm 속도가 증가, ion flux 자체도 증가하게 된다. 본 실험을 진행한 식각 챔버에서는 직접적인 IED의 측정이 불가하여 다른 장치에서 측정한 Bias 의 영향에 따른 경향을 살펴보았다[75,114]. IED와 flux의 측정을 위해 상용 ion energy analyzer (Impedance Co.) 를 사용하여 측정한 결과를 그림 A.4.4.3과 A.4.4.4 에 나타냈다. 이 결과는 200 sccm Ar, 압력 5mTorr(0.67Pa) 조건하에서 확보된 결과로 Bias power가 증가함에 따라 이온에너지분포 또한 변하게 된 것을 볼 수 있다. 이온에너지 분포는 bi-modal 형태인데 이는 쉬스에서 ion 이동시간이 rf period 보다 짧게 되는데 기인한다[29]. 더불어 이온에너지의 분포가 고에너지쪽 영역쪽으로 옮겨지게 된다. 그림 A.4.4.4에서 볼 수 있듯이 ion flux 또한 증가됨을 확인하였다.

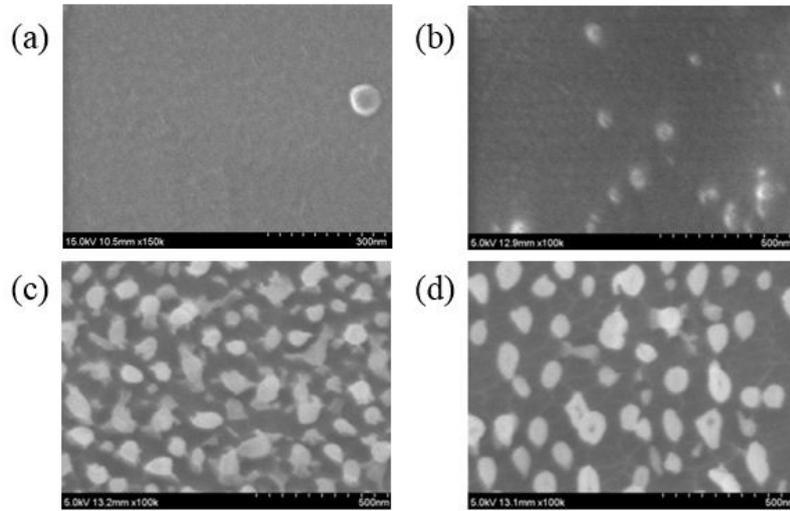


그림 A.4.4.1 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 SEM 사진  
 (처리된 시료 50k, 나머지 시료는 100k 배율로 촬영)  
 (a) Original (b) 0 W (c) 25 W (d) 50 W

표. A. 4.4.1 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 접촉각 측정 결과

Time	RF-bias power, W ( $V_{DC}$ , -V)		
	0 (5.6)	25 (66.3)	50 (102.9)
Just after treatment	103.5±1.1°	115.9±0.6°	80.5±1.2°
After 120 days	104.7±1.6°	148.1±1.9°	149.1±1.0°

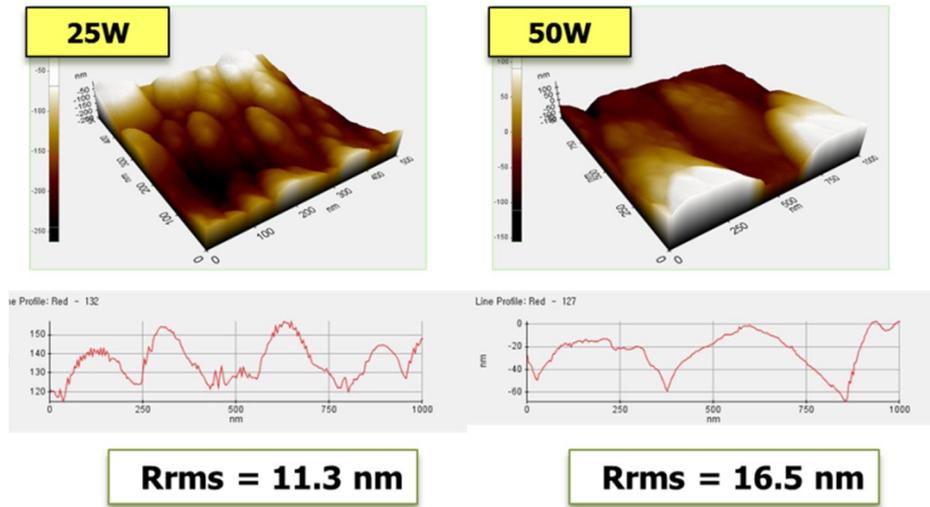


그림 A.4.4.2 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 AFM 측정 결과

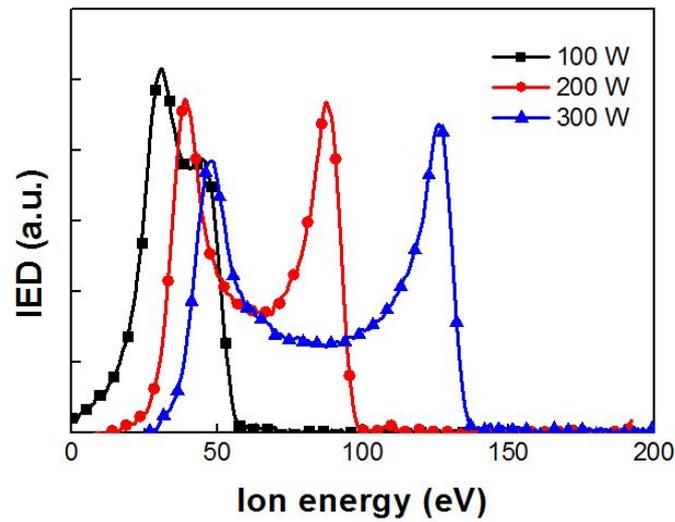


그림 A.4.4.3 Bias power 변화에 따른 IED의 변화 [75, 114]

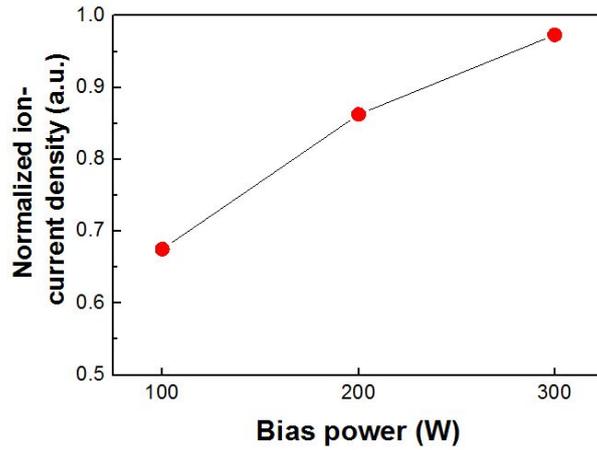
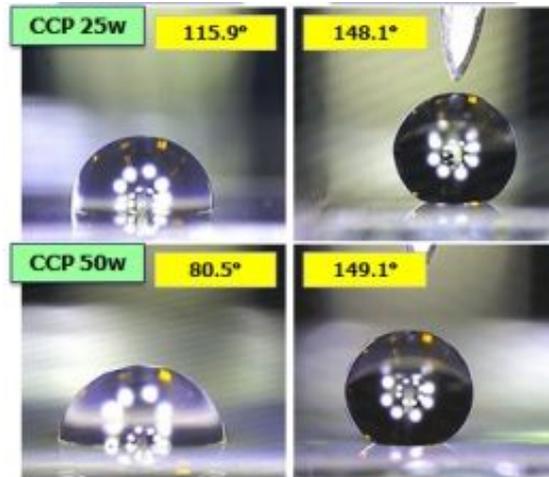


그림 A.4.4.4 Bias power 변화에 따른 ion flux의 변화 [75,114]

표 A.4.4.2 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 XPS C1s peak 분석

Chemical bonds (binding energy)	RF-bias power, W		
	(V <sub>DC</sub> , -V)		
	0	25	50
	(5.6)	(66.3)	(102.9)
C-C (284.6 eV)	34.1 %	47.2 %	53.8 %
C-CF,C-O (286.5 eV)	26.6 %	22.5 %	22.2 %
C=O,C-F (289.1 eV)	16.5 %	18.9 %	15.9 %
CF <sub>2</sub> (291.0 eV)	14.3 %	6.4 %	4.8 %
CF <sub>3</sub> (293.0 eV)	8.4 %	4.9 %	3.2 %
Overall concentration of CF <sub>2</sub> and CF <sub>3</sub> groups	22.7 %	11.3 %	8.0 %

#### A.4.5 시간 경과에 따른 발수성 회복 현상 (Hydrophobic Recovery)



(a) 처리 직후      (b) 120일 경과 후

그림 A.4.5.1 Bias power 인가 플라즈마 처리된 PET 시료의 시간 경과에 따른 접촉각 변화 - 처리 직후와 120일 경과 후 측정결과 비교

그림 A.4.5.1에서 볼 수 있는 바와 같이 Bias power 변화 조건으로 처리된 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리된 PET 시료들에서 발수성 회복현상이 관찰되었다. 시간 경과에 따라 접촉각이 자발적이면서 큰 폭으로 증가하였다. 이러한 발수성 회복 현상은 표면거칠기의 변화 및 CF<sub>n</sub> (n=2, 3) functional groups 의 변화로는 설명할 수 없는 것이다. 시간 경과에 따른 발수성 회복 현상의 원인을 알아보기 위해 0, 25, 50W 조건에서 처리된 시료에 대해 추가적인 XPS F1s 분석을 실시하였다. 그림 A.4.5.2에서 보이는 F1s 측정 결과는 Bias power가 증가함에 따라 684.4 eV의 peak가 증가하는 것을 보여주고 있다. 684.4 eV 부근의 peak 와 발수성

회복 현상이 상당히 밀접한 관계가 있을 것으로 추정되었고 따라서, 발수성 회복 현상에 대한 추가 연구를 진행하였다.

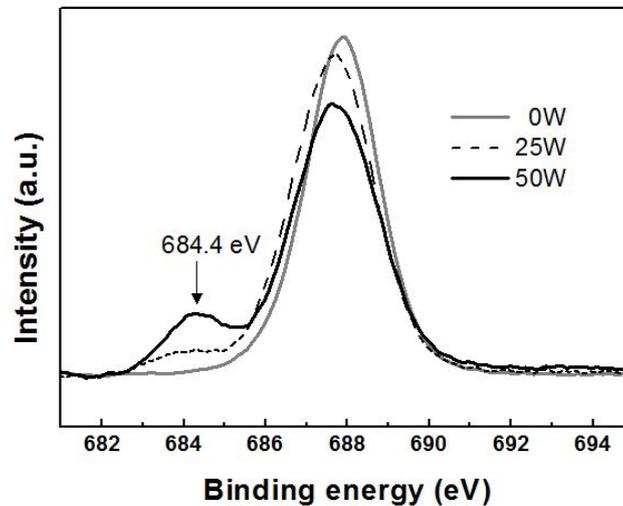


그림 A.4.5.2 Bias power 변화에 따른 PET 시료의 F1s XPS 측정 결과

25W의 Bias power를 인가한 플라즈마 처리 후에 시간경과에 따라 접촉각변화를 측정하고 XPS 표면 분석을 진행하였다. 그림 A.4.5.3는 시간경과에 따른 접촉각 변화를 나타낸 것으로 플라즈마 처리 직후 접촉각은  $115.9 \pm 0.6^\circ$  이나 일주일 후에  $149.1 \pm 2.1^\circ$  로 증가된 값을 보이며 이후 측정된 값에서도 거의 유사한 값을 보인다. XPS 측정결과, C1s 에 대해서는 시간경과에 따른 주목할만한 변화가 관찰되지 않았다. 그렇지만, 그림 A.4.5.4에서 볼 수 있는 바와 같이 684.4 eV 부근의 F1s peak가 시간경과에 따라 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 684.4 eV 부근의 F1s peak 는 metal fluoride 또는 ionic fluoride에 해당되는 것을 조사를 통해 확인할 수 있었다[115,116]. 첫번째 후보인 Metal fluoride는 기관 홀더에 대한 ion 포격 및 스퍼터링으로 PET

표면이 오염되어 발생할 수 있을 것으로 추정할 수 있다. XPS wide-scan spectra를 통해 진공챔버의 벽으로부터 또는 기관 고정대로부터 발생할 수 있는 금속 원소가 폴리머 표면에 발생할 수 가능성을 염두에 두고 확인했다. 진공챔버의 벽은 SUS 304 stainless steel Fe, Cr, Ni, 그리고 Mn이 존재한다. 그림 A.4.5.7의 XPS 스펙트럼은 폴리머 표면에 C, O, F 및 Fe가 존재한다는 것을 보여준다. 이 원소들 중 C, O, 그리고 F 등은 PET film으로부터 검출된 것임에 틀림없는 반면, Fe의 경우는 기관 홀더로부터 나온 것으로 추정된다. Metal fluoride가 Fe를 포함하고 있다면  $FeF_x$ 로 생성이 될텐데 플라즈마 프로세스 중에 발생할 수 있다고 가정하더라도 물질 자체가 매우 높은 끓는 점을 갖는 비휘발성 금속 불화물이다. 그러므로, 앞에서 보인 상온에서의 자발적 발수성 회복 현상에 기여하는 것은 불가능하다.

표 A.4.5.1 Metal fluoride의 B.P. [117]

Bond	B.P[°C ]
$FeF_3$	> 1000°C (m.p)
$FeF_2$	1100 °C (anhydrous)

두번째 후보물질은 ionic fluoride이다. Ionic fluoride의 경우, 음성을 지니며 이 물질의 존재가 표면의 성질을 음성으로 만들어 친수성으로 만들 수 있다. 그림 A.4.5.5에서 볼 수 있는 바와 같이 686–690 eV (semi-ionic C-F, 685.7 eV, covalent C-F, 687.3 eV, CF-CF<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>, 688.7 eV [116]의 CF<sub>n</sub> functional groups 은 시간경과에 따라 거의 변화가 없으나 684.4 eV 부근의 peak의 경우 큰 변화를 보인다. 따라서, 684.4 eV 부근의 peak는 carbon 원소나 결합과는 상관없는 약한 불소결합으로 플라즈마 공정과정에서 Ion bombardment에 의해 손상된 CF<sub>n</sub>

결합으로부터 나온 것으로 추정된다.  $CF_4$  plasma 내에서 Self bias voltage에 의한 가속된  $CF_3^+$  양이온이 기관 쪽으로 가속될 수 있다. 가속된 이온은 폴리머 표면의 거칠기를 증가시킬 수 있으며 표면 결합에 영향을 줄 수 있다. Tatoulian 등[118]은 Polymer의 adhesion 개선 실험에서 ammonia,  $N_2$  플라즈마 등의 처리 후 표면 연구과정의 하나인 XPS 분석과정 중에 ion sputtering으로 Polymer (PVDF)로부터 C-F 결합을 깎으로써 얻어진 free fluorine 에 대해 보고하였다(그림 A.4.5.6 참조). 본 실험에서 관찰된 ionic fluoride도 유사한 물질로 추정된다.

본 실험과정에서 Ionic fluoride의 생성을 위한 경로로는  $CF_4$  분자의 분해 이온화에 의해 플라즈마에서 생성된  $CF_3^+$  또는  $F^+$  ions 의 충돌 또는 가속을 통한 경우이다. 기존에 플라즈마 처리된 표면의 발수성 회복의 경우 두 가지의 메커니즘이 제안되어 왔다[108]. 하나는 표면으로부터 친수성 분자의 증발에 기인한 경우이며 다른 하나는 소수성 기능기의 이동에 기인하는 경우이다.

그러나, 이러한 메커니즘들은  $O_2$ , Ar, water vapor, 또는 ammonia plasmas 등에 대해 제안되었기 때문에 본 연구의  $CF_4$  플라즈마와는 관련이 없다. 추가적인 연구가 필요함에도 불구하고 이동 또는 재결합을 통해 생성된 것으로 보이는 ionic fluoride 농도가 자발적으로 감소하는 것은 발수성 회복의 근본 원인으로 보인다.

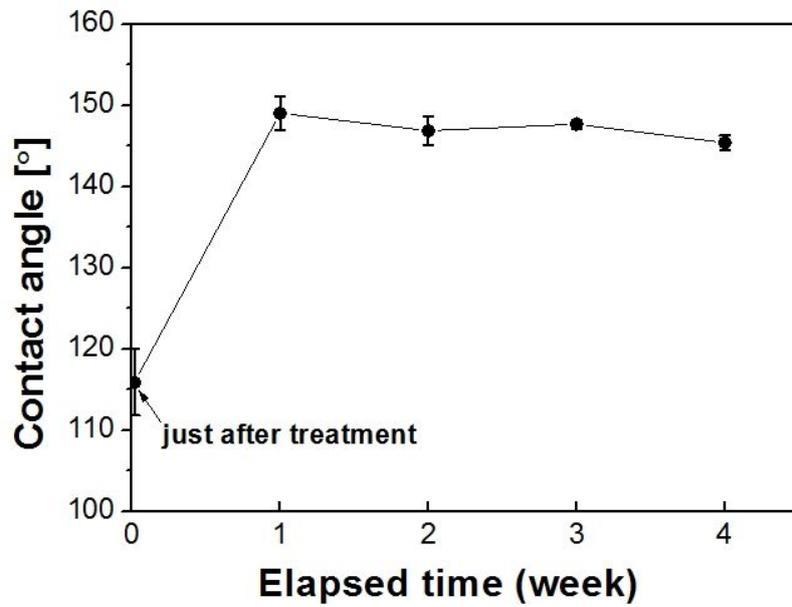
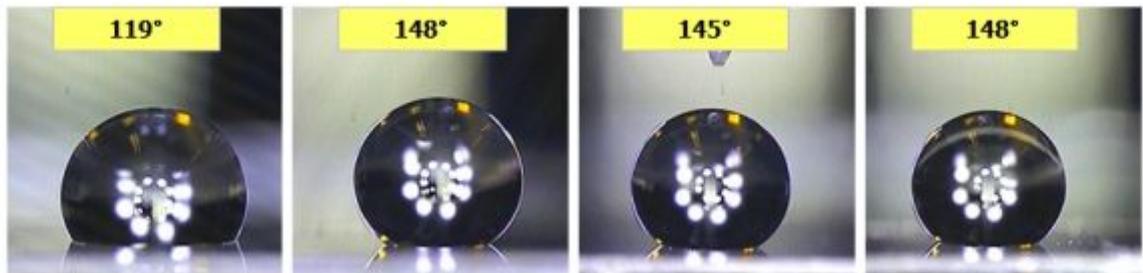


그림 A.4.5.3 Bias power 인가 플라즈마처리 후 시간경과에 따른 접촉각 변화 - 일주일 간격으로 측정



(a) 당일                      (b) 1주 후                      (c) 2주 후                      (d) 3주 후

그림 A.4.5.4 Bias power 인가 플라즈마처리 후 시간경과에 따른 접촉각 변화 촬영이미지 - 일주일 간격으로 측정

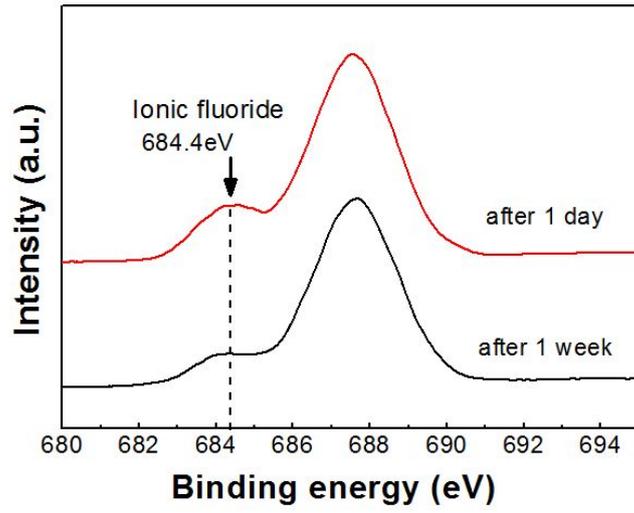


그림 A.4.5.5 시간 경과에 따른 Ionic fluoride peak의 변화

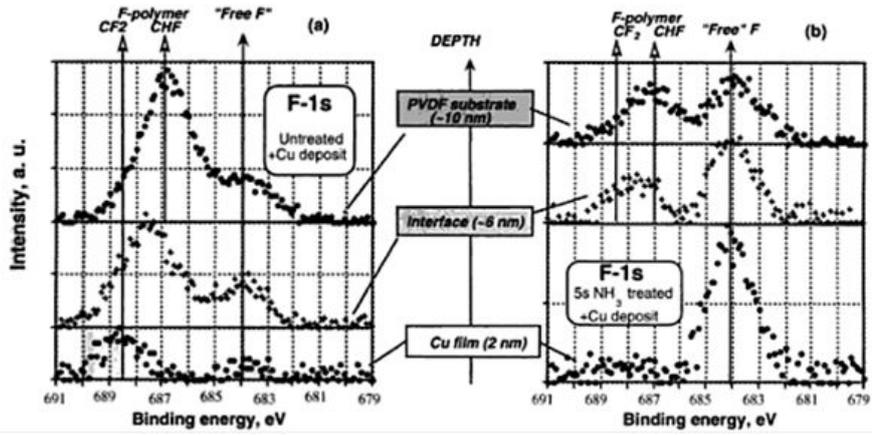


그림 A.4.5.6 'Free' F 등을 포함한 XPS peak [118]

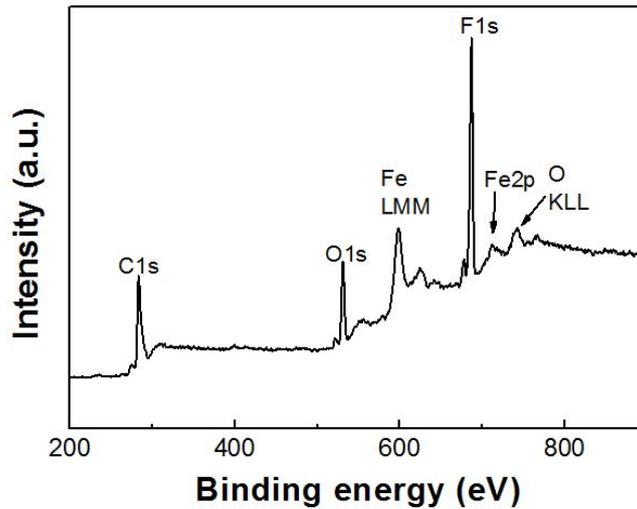


그림 A.4.5.7 처리 시료의 Widescan XPS spectrum

### A.5 요약 및 향후 과제

나노 또는 마이크로 크기의 구조를 가진 Polymer의 표면에 대한 연구는 다양한 응용분야에 적용할 목적으로 많은 관심을 끌고 있으며 대표적인 분야가 물이나 기름이 잘 묻지 않는 필름소재, 투과성 소재, 그리고 섬유소재 분야 등이다. 플라즈마 처리 기술은 건식기술로 폐액이 생성되지 않으므로 친환경적인 기술로 플라즈마 처리 공정을 포함한 간단한 공정으로 구성이 가능하며 폐액 처리 공정이 불필요하여 저비용의 장점을 갖는다. 선행 연구에서 플라즈마의 밀도와 함께 이온을 독립적으로 control하여 폴리머 표면의 변화를 유도하는 연구는 거의 없는 상황이다.

따라서, 본 연구에서는 Bias power를 인가하여 독립적으로 거동을 조절할 수 있는 ICP chamber에서 Fluorocarbon 가스를 사용하여 PET에 대한 플라즈마 건

식 식각 처리 시 영향을 알아보고 표면의 변화와 mechanism을 밝히고자 하였다. CF<sub>4</sub> plasma에서 PET film에 대해 Source power, Bias power, 처리시간 등 etch parameter에 의한 식각 시 표면변화특성을 살펴보고자 하였다.

Source power에 따른 표면의 차이는 접촉각 등과 xps에서도 유의할만한 차이점이 없었다. CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> 결합의 합이 200W 조건에서 13.6%, 300W 조건에서 14.8%, 400W 조건에서는 11.9%로 나타났다. 유사한 이미지를 보여준 SEM 분석 결과와 11.9~14.8% 정도의 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> 결합의 차이를 보여주는 XPS 분석결과를 바탕으로 볼 때 접촉각에 미치는 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 처리시간의 변화에 따른 표면의 차이가 관찰되었으나 접촉각 측면에서 큰 차이가 없었으며, XPS 분석 결과에서는 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> 결합의 합이 10분 조건에서 5.8%, 20분 조건에서 13.6%, 30분 조건에서는 11.1%, 40분 조건에서 10.5%로 나타났다. Bias power에 변화를 준 경우에는 0W 조건에서 작은 하얀 점과 같은 것이 관찰되었으나 표면의 거칠기 등이 거의 차이가 없었으나 Bias power를 증가함에 따라 돌출된 부분의 크기가 증가하는 동시에 그 간격이 점차 벌어졌는데 AFM 측정결과, 평균제곱근 값이 각기 25W에서 11.3nm, 50W에서 16.5nm를 보였다. XPS 결과에서 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> 결합의 합이 0W에서 22.7%, 25W에서 11.3%, 그리고 50W에서 8%로 나타났다. 0W 조건에서 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> group의 결합의 합이 가장 큰 값을 보였음에도 접촉각은  $103.5 \pm 1.1^\circ$ 로 가장 낮은 값을 보였는데 이는 표면의 거칠기가 상대적으로 적어 발수성을 띄는 조건을 만족하지 못하였기 때문으로 생각되었다. 표면의 거칠기와 CF<sub>2</sub> 와 CF<sub>3</sub> group의 농도합의 변화, 그리고 접촉각의 변화는 Bias power 인가 정도에 따른 영향을 보이는 PET 표면에 대한 ion 거동과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 접촉각 변화가 가장 큰 Bias power 변화 조건으로 처리된 PET 시료들에서 F1s peak의 차이가 가장 크며 시간 경과에 따른 발수성 회복현상이 관찰되었다. F1s 측정 결과는 Bias power가 증가함에 따

라 684.4 eV의 peak가 증가하는 것을 보여주고 있다. 684.4 eV 부근의 peak 와 발수성 회복 현상이 상당히 밀접한 관계가 있을 것으로 추정되었다. 따라서, 발수성 회복 현상에 대한 추가 연구를 진행하였다.

25W의 Bias power를 인가한 플라즈마 처리 후에 시간경과에 따라 접촉각변화를 측정하고 XPS 표면 분석을 진행하였다. 플라즈마 처리 직후 접촉각은  $115.9 \pm 0.6^\circ$  이나 일주일 후에  $149.1 \pm 2.1^\circ$  로 증가된 값을 보이며 이후 측정된 값에서도 거의 유사한 값을 보였다. XPS 측정결과, C1s 에 대해서는 시간경과에 따른 주목할만한 변화가 관찰되지 않았다. 684.4 eV 부근의 F1s peak가 시간경과에 따라 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데 metal fluoride 또는 ionic fluoride에 해당되는 것을 추정할 수 있었다. 두 후보물질 중 metal fluoride는 매우 높은 B.P.를 가지고 있으므로 제외되고 Ionic fluoride로 보인다. 684.4 eV 부근의 peak는 Carbon 원소나 결합과는 상관없는 약한 불소결합으로 플라즈마 공정과정에서 Ion bombardment에 의해 손상된 CF<sub>n</sub> 결합으로부터 나온 것으로 추정된다. 기존의 발수성 회복에 대한 메커니즘들은 O<sub>2</sub>, Ar, water vapor, 또는 ammonia plasmas 등에 대해 제안된 바 있으나 CF<sub>4</sub> 플라즈마에 대해서는 보고된 바 없다. 추가적인 연구가 필요함에도 불구하고 이동 또는 재결합을 통해 생성된 것으로 보이는 ionic fluoride 농도가 자발적으로 감소하는 현상이 발수성 회복의 근본 원인으로 생각된다.

이상과 같이 본 연구에서는 PET film를 대상으로 CF<sub>4</sub> 플라즈마 식각 처리를 통한 표면처리에 대한 연구를 통해 식각 조건 별 영향을 알아보고 그 과정에서 관찰된 자발적 발수성 회복 현상에 대한 원인을 밝히고자 하였다. 향후, PET 등 표면처리에 대한 연구는 산업체에서의 대면적 플라즈마에서의 제조를 위한 대면적 플라즈마에서의 특성 및 균일도 향상을 위한 연구와 자발적 발수성 회복 소요시간을 단축하는 플라즈마 처리에 대한 연구가 과제로 남아있다.

## 참 고 문 헌

- [1] Chen, Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion, vol.1: Plasma Physics, 2nd Ed. Plenum Press, New York and London, Chap. 1, 1984
- [2] L Tonks, Am. J. Phys. 35 (1967)
- [3] 최경철, "비방전 보조 펄스를 이용한 직류 플라즈마 디스플레이 채널의 특성", 서울대학교 대학원 공학박사 학위논문, 1993
- [4] A. Grill, Cold Plasma in Material Processing, IEEE Press, New York, 1993
- [5] D. L. Flamm, "Plasma etching: An introduction", Academic press, 1989
- [6] A. M. Voshchenkov, J. Vac. Sci. Technol. A 11 (4), pp. 1211 (1993)
- [7] E. L. Neauss, IEEE Trans. on Plasma Science, vol. 22, No. 1, pp. 2 (1994)
- [8] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd Ed. John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 9, 176 (2005)
- [9] S. M. Rossmagel, J. J. Cuomo and W. D. Westwood, Handbook of Plasma Processing Technology, Noyes Publications. 1990.
- [10] <http://www.itrs.net>, International Technology Roadmap for Semiconductors.
- [11] <http://www.semi.org/node/49756>
- [12] H Abe, M Yoneda and N Fujiwara, Jpn. J. Appl. Phys. 47, pp. 1435 (2008)
- [13] R. H. Bruce and A. R. Reinberg, Proc. 2nd Symp. Dry Process, pp. 131 (1980)
- [14] K. Ono, T. Oomori, M. Tuda and K. Namba, J. Vac. Sci. Technol. A 10, pp. 1071 (1992)
- [15] 서울대 반도체 공학 수업자료 - 조상훈 (2010)
- [16] J. Hopwood, C. R. Guarinieri, S. J. Whitehair and J. J. Cuomo, J. Vac. Sci. Technol. A 11, pp. 147 (1993)

- [17] 염근영, 플라즈마 식각기술, 미래컴, pp. 11, Chap. 7, 2006
- [18] 도현호, "전자 회전 공명 플라즈마 식각 장치에서의 산화막 식각 특성 및 식각 구조에 관한 연구", 서울대학교 대학원 공학박사 학위논문, 1997
- [19] 이호준, "자화 유도 결합 플라즈마의 진식 식각 특성에 관한 연구", 서울대학교 대학원 공학박사 학위논문, 1996
- [20] 김혁, "다양한 진단 방법을 이용한 약자장이 걸린 유도 결합 플라즈마에 대한 연구", 서울대학교 대학원 공학박사 학위 논문, 2013
- [21] 정희운, "대면적 공정을 위한 자화유도 결합 플라즈마 장치의 설계 및 공정 특성에 관한 연구", 서울대학교 대학원 공학박사 학위 논문, 2014
- [22] 김동현, "자기장이 인가된 유도 결합형 플라즈마의 이온에너지 분포에 관한 연구", 서울대학교 대학원 공학석사 학위 논문, 2011
- [23] 송재현, "레이저 유기 형광법을 이용한 자기장이 인가된 유도결합형 플라즈마의 전계 측정에 관한 연구", 서울대학교 대학원 공학석사 학위 논문, 2010
- [24] M. Sekine, M. Narita, K. Horioka, Y. Yoshida, and H. Okano, Japanese journal of applied physics 34, 6274 (1995).
- [25] 김홍습, "Etch 장비 기술 동향", 반도체 산업, 제 12월호, pp. 34-36 (2011)
- [26] N. A. Krall, A. W. Trivelpiece, and R. A. Gross, "Principles of plasma physics," American Journal of Physics, vol. 41, pp. 1380-1381, 1973.
- [27] A. Kalinin, H. Woo, W. Park, A. Kashaba, H. Kim, S.-H. Han and N. Nikishin, Equipment Plasma Conference, 2011
- [28] P. Benoit-Cattin and L. C. Bernard, Journal of Applied Physics, vol. 39, pp. 5723-5726, 1968.
- [29] E. Kawamura, V. Vahedi, M. Lieberman, and C. Birdsall, Plasma Sources Science and Technology, vol. 8, p. R45, 1999.

- [30] Z. W. Zhou, Y. S. Wang, and B. Kong, *Advanced Materials Research* 664, 947 (2013).
- [31] R. W. Dreyfus, J. M. Jansinski, R. E. Walkup and G. S. Selwyn, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, pp. 1265,(1985)
- [32] J. Coburn and M. Chen, *Journal of applied physics*, vol. 51, pp. 3134–3136, (1980)
- [33] R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. D. Benedictics and G. Ferraro, *J. Appl. Phys.* 52(3), pp. 1259 (1981)
- [34] S.-J. Choi, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 25, pp. 868–872, 2007.
- [35] <http://www.dnfsolution.com/>
- [36] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 37, pp. 129–281, 2002.
- [37] [www.lle.rochester.edu/media/publications/lle\\_review/documents/v89/89\\_07\\_Pr-operties.pdf](http://www.lle.rochester.edu/media/publications/lle_review/documents/v89/89_07_Pr-operties.pdf)
- [38] K. A. Pears and J. Stolze, *Microelectronic engineering*, vol. 81, pp. 7–14, 2005.
- [39] H. J. Lee, B. S. Kwon, Y. R. Park, J. S. Kim, J.-h. Ahn, J. Shon, et al., *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, p. 08HD05, 2009.
- [40] Y. Park, B. Kwon, C. Jung, W. Heo, N.-E. Lee, and J. Shon, *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 6755–6758, 2011.
- [41] D. Kim, B. Kwon, N.-E. Lee, Y. Park, H. Cho, and B. Hong, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 26, pp. 861–864, 2008.
- [42] J. Gudmundsson and E. Thorsteinsson, *Plasma Sources Science and*

- Technology, vol. 16, p. 399, 2007.
- [43] E. Collart, J. Baggerman, and R. Visser, *Journal of applied physics*, vol. 78, pp. 47-54, 1995.
- [44] J. Hopwood, *Applied physics letters*, vol. 62, pp. 940-942, 1993.
- [45] C.-C. Hsu, M. A. Nierode, J. W. Coburn, and D. B. Graves, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 3272, 2006.
- [46] C. Lee and M. Lieberman, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 13, pp. 368-380, 1995.
- [47] J. R. Woodworth, M. E. Riley, D. C. Meister, B. P. Aragon, M. S. Le, and H. H. Sawin, *Journal of applied physics*, vol. 80, pp. 1304-1311, 1996.
- [48] I. Abraham, J. Woodworth, M. Riley, P. Miller, T. Hamilton, and B. Aragon, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 20, pp. 1759-1768, 2002.
- [49] M. Sugawara, *Plasma Etching: Fundamentals and Applications: Fundamentals and Applications: Oxford university press*, 1998.
- [50] A. Mishra and G. Y. Yeom, *Surface and Coatings Technology* 237, 440 (2013)
- [51] J.-H. Kim, Y.-H. Shin, and K.-H. Chung, *Thin Solid Films*, vol. 435, pp. 288-292, (2003)
- [52] P. Atkins and J. D. Paula, *Physical Chemistry*, 7th ed. W. H. Freeman, NY, pp. 997, Chap. 28, 2002
- [53] O. Levenspiel, *Chemical reaction engineering vol. 2: Wiley New York etc.*, 1972.
- [54] K. Takechi and M. Lieberman, *Journal of Applied Physics*, vol. 90, p. 3205, (2001)
- [55] K. Takechi and M. Lieberman, *Journal of Applied Physics*, vol. 89,

pp. 869–877, (2001).

- [56] H. Seo, J.-H. Kim, Y.-H. Shin, and K.-H. Chung, *Journal of applied physics*, vol. 96, pp. 6039–6044, 2004.
- [57] J. Olthoff, R. Van Brunt, S. Radovanov, J. Rees, and R. Surowiec, *Journal of Applied physics* 75, 115 (1994).
- [58] International Technology Roadmap for Semiconductors, Assembly and Packaging (2011).
- [59] "시스템반도체를 위한 3D Integration 요소 공정 기술개발-기획제안서" 한국반도체 산업협회, 2010
- [60] B. Wu, A. Kumar and S. Pamarthy, *J. Appl. Phys.* 108, 051101 (2010).
- [61] C. K. Kang, S. M. Lee, I. D. Jung, P. G. Jung, S. J. Hwang, and J. S. Ko, *J. Micromech. Microeng.* 18, 075007 (2008)
- [62] T. C. Lo and H. C. Huang, *Electron. Lett.* 29, 2202 (1993)
- [63] T. Maruyama, T. Narukage, R. Onuki, and N. Fujiwara, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 28, 854 (2010)
- [64] T. Maruyama, T. Narukage, R. Onuki, and N. Fujiwara, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 28, 862 (2010)
- [65] S. Tachi, K. Tsujimoto, and S. Okudaira, *Appl. Phys. Lett.* 52, 616 (1988)
- [66] H. J. Lee, H. S. Tae, Y. T. Kim and K. W. Whang, *Plasma Science, IEEE Trans.* 27, 52 (1999).
- [67] J. Hopwood, *Plasma Sources Sci. and Tech.* 3, 460 (1994).
- [68] S. S. Kim, C. S. Chang, N. S. Yoon and K. W. Whang, *Phys. Plasmas.* 6, 2926 (1999).
- [69] H. Kim, W. H. Lee, W. J. Park and K. W. Whang, *J. Vacuum Sci. Tech. A:*

- Vacuum, Surfaces, and Films. 31, 041301 (2013).
- [70] H. J. Lee, I. D. Yang, and K. W. Whang, Plasma Sources Sci. and Tech. 5, 383 (1996).
- [71] H. J. Lee, J. H. Kim, K. W. Whang, and J. H. Joo, J. Vac. Sci. Tech. A: Vacuum, Surfaces, and Films. 14, 1007 (1996).
- [72] R. Li, Y. Lamy, W. Besling, F. Roozeboom, and P. Sarro, J. Micromech. Microeng. 18, 125023 (2008).
- [73] H. Katsch, A. Tewes, E. Quandt, A. Goehlich, T. Kawetzki, and H. Döbele, Journal of Applied Physics, vol. 88, pp. 6232-6238, 2000.
- [74] W. J. Park, W. H. Lee, W. S. Kim, H. Kim, and K. W. Whang, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 036502 (2014).
- [75] 박완재, "응용 공정별 맞춤형 플라즈마 건식식각에 관한 연구", 서울대학교 대학원 공학박사 학위논문, 2012
- [76] Y. Liu, T. Chen, Y. Fu, M. Tse, J. Hsieh, P. Ho, et al., Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 36, p. L97, 2003.
- [77] J. Pereira, L. E. Pichon, R. Dussart, C. Cardinaud, C. Y. Duluard, E.-H. Oubensaid, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, and P. Ranson, Applied Physics Letters 94, 071501 (2009).
- [78] L. Lai, D. Johnson, and R. Westerman, J. Vac. Sci. Technol. A 24, 1283, (2006)
- [79] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, and D. Vitkavage, Journal of Vacuum Science & Technology B, vol. 10, pp. 2133-2147, 1992.
- [80] J. W. Coburn and H. F. Winters, Appl. Phys. Lett. 55 pp. 2730 (1989)
- [81] K. P. Giapis, G. R. Scheller, R. A. Gottscho, W. S. Hobson and Y. H. Lee, Appl. Phys. Lett. 57 pp. 983 (1990)

- [82] E. S. G. Shaqfeh and C. W. Jurgensen, *J. Appl. Phys.* 66 pp. 4664 (1989)
- [83] J. C. Arnold and H. H. Sawin, *J. Appl. Phys.* 70 pp. 5314 (1991)
- [84] S. Dushman, *Scientific Foundation of Vacuum Technique*, 3rd ed. Wiley & Sons Inc., New York, pp. 98–99 (1955)
- [85] I. W. Rangelow, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 pp. 1550 (2003)
- [86] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 90th edition, CRC, Boca Raton, FL, 2010
- [87] H. Sugai, *Interuniversity Plasma Electronics* (Korean translation edition, Kyohaksa publishing co., Ltd., Seoul, 2006).
- [88] F. Becker, I. Rangelow, and R. Kassing, *J. Appl. Phys.* 80, 56 (1996).
- [89] M Tuszewski and R R White, *Plasma Sources Sci. Technol.* 11 (2002) 338–350
- [90] M. Ma and R. M. Hill, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 11, pp. 193–202, 2006.
- [91] X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, and Z. Wang, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, pp. 621–633, 2008.
- [92] X.-M. Li, D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, *Chemical Society Reviews*, vol. 36, pp. 1350–1368, 2007.
- [93] M. Hikita, K. Tanaka, T. Nakamura, T. Kajiyama, and A. Takahara, *Langmuir*, vol. 21, pp. 7299–7302, Aug. 2005.
- [94] R. Di Mundo, V. De Benedictis, F. Palumbo, and R. d’Agostino, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, pp. 5461–5465, 2009.
- [95] I. Woodward, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, and J. P. S. Badyal, *Langmuir*, vol. 19, pp. 3432–3438, 2003.
- [96] T.-S. Cheng, H.-T. Lin, and M.-J. Chuang, *Mater. Lett.*, vol. 58, pp. 650–653,

- 2004.
- [97] F. Fanelli, F. Fracassi, and R. d'Agostino, *Plasma Process Polym.*, vol. 5, pp. 424-432, 2008.
- [98] M. Lei, Y. Liu, and Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 7350-7358, 2011.
- [99] K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, and A. Takano  
*Langmuir*, vol. 19, pp. 10624-10627, 2003.
- [100] K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, and A. Takano,  
*App. Surf. Sci.*, vol. 244, pp. 619-622, 2005.
- [101] 산학연 공동기술 사업 신청서 - “친환경 건식플라즈마처리방법을 이용한 광학  
용 방오기능 테이프의 제조”, (2010)
- [102] R. N. Wenzel, *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, pp. 988-994,  
1936.
- [103] A. Cassie and S. Baxter, *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, pp.  
546-551, 1944.
- [104] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from  
contamination in biological surfaces. *Planta* 202 p1-8, (1997)
- [105] <http://superhydrophobiccoating.com/hydrophilic-hydrophobic/>
- [106] <http://phys.org/news/2012-08-reveal-superhydrophobic-surfaces-self-cleaning-capabilities.html>
- [107] W. Zisman and R. Gould, *Advances in chemistry series*, vol. 43, American  
Chemical Society, Washington DC, 1964.
- [108] N. Inagaki, K. Narushim, S. Ejama, Y. Ikeda, S. K. Lim, Y. W. Part et al., *J.  
Adhesion Sci. Technol.*, vol. 17, pp. 1457-1475,(2003).
- [109] [http://www.conaplat.com.ar/pet/what\\_is\\_pet.htm](http://www.conaplat.com.ar/pet/what_is_pet.htm)

- [110] IC Plumb and KR Ryan, Plasma chemistry and plasma processing 6 (3), 205 (1986).
- [111] B Paosawatyanong, T Supasai, V Pavarajarn, and SK Hodak, International Polymer Processing 23 (2), 135 (2008)
- [112] H. Allcock, F. W. Lampe, 최규석, 홍성일, 이영무 편역 고분자화학: Prentice Hall, 1992.
- [113] W. Lee, H. Kim, J. Kim, H.-W. Cheong, I.-G. Koo, S. Lee, H.-S Seong and K.-W. Whang, Proc. the 66th Gaseous electronics conference (GEC), Stony Brook University, New Jersey, Sep. 30 - Oct. 4, 2013, pp. 60.
- [114] W.S Kim, H.W. Cheong, W.Park, K.W.Whang. IEEE TPS (will be published, 2014)
- [115] A. Tressaud, E. Durand, and C. Labrugère, J. Fluorine Chem., vol. 125, pp. 1639-1648, (2004)
- [116] B. V. Crist, Handbook of Monochromatic XPS Spectra, The elements of Native Oxides, Wiley-VCH, vol. 1, 2000.
- [117] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, vol. 1: Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [118] M. Charbonnier, M. Romand, M. Alami, T. M. Duc, and K. Mittal, Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion, VSP, Utrecht, the Netherlands, 2000.



# ABSTRACT

## A Study on the Dry Etch Characteristics of ACL and TSV in a Magnetized Inductively Coupled Plasma

김완수 (Kim Wan-Soo)

전기·컴퓨터공학부 (Electrical Eng. and Computer Science)  
The Graduate School  
Seoul National University

The ICP-reactive ion etching (ICP-RIE) system has been widely used in the semiconductor etching. The main advantages of this configuration are the simplicity and process stability. Meanwhile, in order to improve the characteristics of ICP further, the application of an external DC magnetic field was suggested and studied. It has been reported that the proper application of a magnetic field to the ICP could improve the power transfer efficiency and stability of the plasma. In these reports, the differences in plasma densities in M-ICP and ICP systems were investigated and explained by differences arise from the plasma heating mechanism. The heating by the deeply penetrating R-wave increased the density in the M-ICP system significantly compared to that in the ICP system where the inductive heating takes place in the shallow sheath layer. As a result, an increased oxide etching rate was reported in M-ICP. However, few studies have focused on

the effect of the magnetic field on ACL patterning and silicon via etching. In a new approach to analyzing the etching characteristics in M-ICP, we examined the effects of a magnetic field on the ACL patterning in terms of physical etching characteristics and the TSV etching in terms of chemical and physical etching characteristics were investigated.

In recent years, double patterning technology (DPT) and spacer patterning technology (SPT) have been widely used in the semiconductor fabrication. Among the key requirements for ACL to be adopted as a sacrificial hard mask in the patterning technology during the plasma processes, profile control with changing parameters is essential. In this research, the physical etching characteristics of ACL pattern in magnetized, inductively coupled Ar plasma along with IED results were presented. The RF-source power, RF-bias power, and pressure were varied to observe the difference in etching characteristics. The results are discussed in terms of the change in the etched profile and the etching rate. The ion energy distribution and ion flux in Ar plasma were measured to understand the differences in etching behavior.

The etching rate in the M-ICP was 1.7 times faster than that in the ICP. It was found that the ion flux in the M-ICP was 44% higher than that in the ICP, which makes the etching rate of ACL in M-ICP higher even though the ion energy level in M-ICP was rather low compared to that in ICP.

The density of integrated circuits has been continuously increasing with the success of realizing ever-decreasing design rules. But the simple approach to

increase the integration density through minimizing the physical size of conventional 2 dimensional structures is expected soon to be facing the limit. In this regard, various methods such as employing the 3D device or stacked structure have been suggested to overcome these limits and the TSV process is needed to use one of these methods. In this research, the effect of a magnetic field on the silicon etching characteristics in M-ICP system is investigated and compared with those in ordinary, plain ICP system, in a SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma. The results are discussed in terms of the change in etched profile and etching rate, along with the density of radicals in the SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma, measured by actinometry method. In addition, the ion energy distribution and flux in Ar plasma were measured to understand the differences in etching behavior. The effects of a magnetic field on the silicon via hole etching characteristics in a magnetized, inductively coupled SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> plasma system were reported and compared with those in an ICP system. The SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture ratios and pressure were varied to observe the difference in etching characteristics. In M-ICP, radicals and ion species were significantly generated and those contributed to increase the etching rate in both direction. Lowering pressure at optimal ratio of SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> gas mixture was effective to control lateral etching and high etching rate with good anisotropy in TSV could be achieved in M-ICP.

Independent control of ion energy and flux can be achieved by varying the low RF-bias power. Surface roughness is one of the main factors for hydrophobicity and ion bombardment control determines the degree of surface roughness. Although ions generated in CF<sub>4</sub> plasma are known to affect the properties of polymer surface, few studies have focused on the effect of ion energy, controlled

independently by varying the RF-bias power, on the morphological properties and chemical bond structures of polymers. In this paper, we examined the effects of varying RF-bias power in an inductively coupled  $\text{CF}_4$  plasma on the nanoscale morphology and chemical structure of polyethylene terephthalate (PET) surface.

We investigated the effects of RF-bias power application in an inductively coupled, pure  $\text{CF}_4$  plasma on the nanoscale morphology and chemical bond structure of polyethylene terephthalate (PET) surfaces. Ion bombardment on the PET surface during the  $\text{CF}_4$  plasma leads not only to an increase in the surface roughness, but also to the introduction of  $\text{CF}_n$  ( $n=2, 3$ ) functional groups and other F-related bonds. The increase in plasma temperature with increasing bias power near the substrate affected both the ion energy distribution and current density, which lead to the increase in surface roughness and the reduction in  $\text{CF}_n$  ( $n=2, 3$ ) functional groups. Also observed was the long-time (days) hydrophobic recovery of the PET surfaces following treatment in the  $\text{CF}_4$  plasma under various RF-bias powers. It was found that ion bombardment of the surface generates ionic fluoride bonds by breaking  $\text{CF}_n$  ( $n=1, 2, 3$ ) groups, which makes the surface less hydrophobic soon after plasma treatment. XPS results indicated that the spontaneous transformation to a highly hydrophobic surface is accompanied by a decrease in the ionic fluoride content on the PET surface

**Keywords:** Magnetized plasma, Plasma etching. TSV (Through Silicon Via), ACL (Amorphous Carbon Layer), Ion Energy Analyzer, Optical Emission Spectroscopy

**Student Number:** 2009-30182