

CF₄ 첨가에 따른 polyimide 박막의 패터닝 연구

The Patterning of Polyimide Thin Films for the Additive CF₄ gas

강필승*, 김창일*, 김삼기**
(Pil Seung Kang*, Chang-Il Kim*, Sang-Gi Kim**)

Abstract

Polyimide(PI) films have been considered as the interlayer dielectric materials due to low dielectric constant, low water absorption, high gap-fill and planarization capability. The PI film was etched with using inductively coupled plasma (ICP). The etching characteristics such as etch rate and selectivity were evaluated to gas mixing ratio. High etch rate was 8300Å/min and vertical profile was approximately acquired 90° at CF₄/(CF₄+O₂) of 0.2. The selectivities of polyimide to PR and SiO₂ were 1.2, 5.9, respectively. The etching profiles of PI films with an aluminum pattern were measured by a scanning electron microscope (SEM). The chemical states on the PI film surface were investigated by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Radical densities of oxygen and fluorine in different gas mixing ratio of O₂/CF₄ were investigated by optical emission spectrometer (OES).

Key Words : Polyimide, ICP, OES, XPS, SEM

1. 서 론¹⁾

반도체 소자가 미세화 되고 직접화가 되어감에 따라 디바이스에서 시정수 값(RC)에 대한 응답 속도간의 간섭이 나타나고있다. 이에 대해 전력 소모를 줄이고 빠른 응답속도를 나타내기 위해 새로운 물질들이 필요하게 되었다. 여러 대책들 중에서 시정수 값을 줄이기 위해 물질간의 절연을 위한 유전상수 값을 줄이는 것이 제시되고 있다. 이러한 저 유전 물질로는 Amorphous carbon, Teflon, SiOF, PI 등이 있다. 그 중에서도 PI 는 유전상수가 낮다는 것 외에 수분 흡수율이 낮고 증합체로 제조가 쉽다는 것 등 여러 장점을 가지고 있다. 따라서 다층구조를 형성하는 소자에서 중간의 절연막으로 상당한 가치가 있다.

본 연구에서는 PI 박막을 사용하는데 있어서

식각 특성을 O₂/CF₄ 유도 결합 플라즈마를 이용하여 알아보고 최적화를 제시하였다.¹⁾⁻³⁾

식각 메카니즘은 O₂와 CF₄가스 혼합비의 변화에 따라 식각 속도의 변화를 관찰하였으며, 반응로 안의 플라즈마상태를 진단하기 위해 optical emission spectroscopy (OES)를 이용하였다. 식각 이후에 상태를 SEM 을 이용하여 관찰 하였고, 식각후 PI 박막의 표면을 검사하기 위해 XPS를 이용하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 기판은 0.85 -1.15 Ωcm 의 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. PI막 식각속도를 관찰하기위해 단순구조로써 PI/TEOS/Si 의 구조로 만들었다. 먼저 P형 Si기판에 1 : 4의 H₂SO₄ : H₂O₂ 및 10 : 1의 H₂O : HF 용액과 탈이온수 (deionized water) 로 세척한 후 420 °C에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압 화학증착법 (LPCVD: low pressure chemical vapor deposition)으로 2000 Å의 TEOS (tetraethylorthosilicate) 막을 증착하

* : 중앙대학교 전자전기공학부
(서울서 흑석동 221번지,
Fax : 02-812-9651
E-mail: cikim@cau.ac.kr)

** : ETRI 회로소자기술연구소

였다. TEOS 막을 증착 시킨후, sol-gel을 이용하여 이용하여 PI막을 증착하였다 5번의 증착을 통하여 80000 Å PI막을 증착한 상태에서 210°C에서 50 분동안 베이킹을 하였고, 식각을 위해 알루미늄 하드 마스크를 증착 하였다. 알루미늄 하드 마스크는 single target을 사용하여 rf Anelva SPF-201B 스퍼터 시스템에 의하여 20000 Å 증착 되었다.

이와 같이 준비된 PI 박막을 ICP (Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 식각을 하였다. 본 실험은 반응로 가스 혼합비를 변화시키면서 식각 하였다. 또한, 이에 대한 식각 메커니즘을 규명해 보기 위해서 식각전의 반응로 상태의 플라즈마 상태를 OES를 이용하여 진단하였고, 식각전후의 Polyimide 박막의 표면에 대하여 XPS를 이용하여 연구하였다.

식각속도는 α -step surface profile을 이용하여 측정되었으며, 식각단면은 SEM(Hitachi S-800)이 이용되었다. VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS 장비를 이용하여 식각전후의 PI 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al K α (1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

표 1. ICP 식각 조건.

Table 1. ICP etching conductions of PI films

식각 변수	식각 조건
식각가스	O ₂ /CF ₄
유도 코일 전압	600W
바이어스 전압	-300V
압력	15 mTorr
기판온도	30 °C

3. 결과 및 고찰

그림 1은 CF₄/CF₄+O₂ 가스의 혼합비에 따른 PI 박막의 식각속도와 식각 마스크 물질로 사용한 SiO₂와 PR(photoresist)의 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 공정변수 power, dc-bias, 기판 온도는 각각 600 W, -300 V, 30 °C 로써 고정을 하였다. 그림에서 보듯이 PI 박막은 CF₄ 분량이 20%까지 증가시킬 때 식각속도는 증가하는 경향을 보이나 20%이상 첨가하는 급격히 감소하고 있다. 소량의 CF₄는 PI 박막의 C-O, C-C 결합을 약하게 역할을 하지만 다량의 CF₄는 보다 많은 결합을 함으로써 막자체에 Passivation 역할이 우세하게 됨으로써

식각률을 저해 하는 요소로써 작용하게되는 것으로 판단된다.^[4-5]

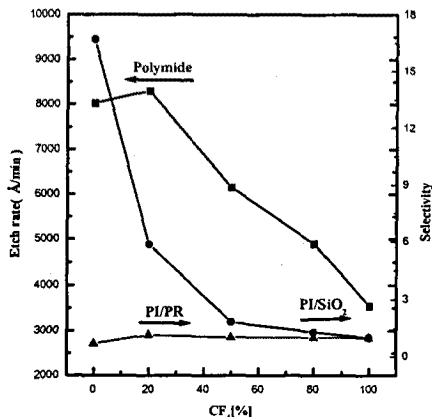


그림 1. CF₄/(CF₄+O₂) 가스 혼합비에 따른 PI 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 1. The etch rate and selectivity of PI, PR and SiO₂ as a function of gas mixing

PI 박막의 식각시 적합한 마스크 물질을 선택하기 위해서 PR과 SiO₂를 사용하였다. 그림1에서 처럼 SiO₂에 대한 PI의 선택비 CF₄ 분량이 증가함에 따라 급격히 감소하고 있으며 PR에 대한 PI의 선택비는 CF₄ 분량에 관계없이 일정하게 나타나고 있다.

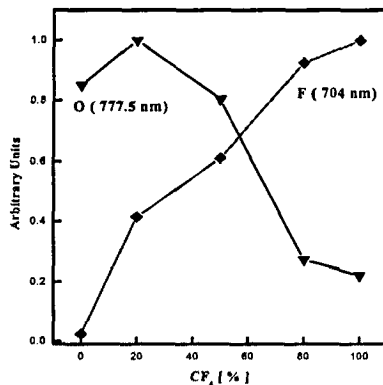


그림 2. CF₄가스 분압에 따른 상대적 발광 세기.
Fig. 2. Relative optical signal intensity as a function of CF₄/(CF₄+O₂) gas mixing ratio.

PI 박막의 최적의 식각조건이 $CF_4/(O_2+CF_4)$ 가 O_2 인 조건에서 PI 와 PR의 선택비는 1.15이고 PI 와 SiO_2 의 선택비는 5.85이었다. 따라서 본 실험의 조건에서는 PI 식각 마스크 물질로는 SiO_2 가 ICP 장비를 이용한 식각에 있어서 더 적당한 것으로 판단되어 진다.

그림 2는 CF_4 가스 분압비에 따른 플라즈마의 상태를 OES를 통하여 측정한 값이다. PI 박막의 식각 물질로써 주로 CO , CO_2 와 같은 휘발성있는 결합을 위해 O_2 가 사용되지만 CF_4 20% 첨가 하였을때 O radicals의 세기가 증대됨을 알 수 있다. 따라서 식각을 또한 이 부분에서 가장 높은 값을 나타내는 것을 실험 부분에서 보였다.

또한, 플로우린 의 경우 SiF 처럼 실리콘과 잘 반응하여 휘발되는 특징이 있다. 실리콘 성분을 소량 포함하는 폴리머의 경우 플로우린 이 폴리머내의 실리콘과 반응하여 식각 물질로도 또한 이용되고 소량의 CF_4 물질이 박막표면과 결합하여 COF_2 , F_2O_2 , F_2O 와 같은 휘발성 높은 식각 부산물로 생성되 PI 박막의 식각률을 증대 시킬수 있다. 그림 3은 $CF_4/(CF_4+O_2)$ 가스 혼합비에 따라 식각된 PI 박막의 XPS wide 스펙트럼을 나타낸 것이다.as dep상태의 PI 박막의 스펙트럼은 그림 3에서 보는 바와 같이 C 1s, O 1s, N 1s 세개의 피크가 주가됨을 보여주고 있다. 게다가 실리콘 피크가 존재함을 보여주고 있다.

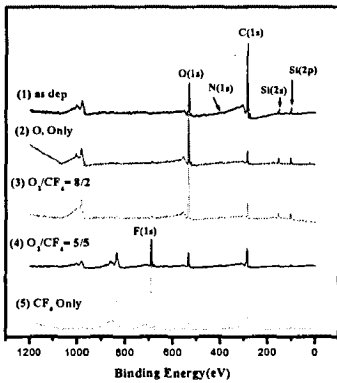


그림 3. PI 박막의 XPS Wide scan 스펙트럼.
Fig. 3. XPS wide scan spectra of PI surface etched under $CF_4/(CF_4+O_2)$ gas mixing ratio.

CF_4 가스의 첨가에 따라 나타난 C 1s, O 1s, F 1s 의 결합에너지는 각각 285 eV, 531 eV, 685 eV 가 된다. CF_4 분압이 증가하면서 C 1s 피크의 세기는 급격히 감소하나 약간 증가 하고 있으며 O 1s 피크의 세기도 증가하다가 급격히 감소하고 있다. 또한 $O_2/CF_4=8/2$ 인 조건에서 F 1s 의 피크가 아주 약하게 나타나는 것으로 보아 식각된 표면에서 C 와 결합하여 제거된 것으로 사료된다..

이 결과로부터 식각된 PI 박막의 가스 혼합비에 따른 표면반응을 wide scan으로 고찰해볼 수 있었고 좀더 자세한 분석을 위해 C1s narrow scan 스펙트럼을 해 보았다.

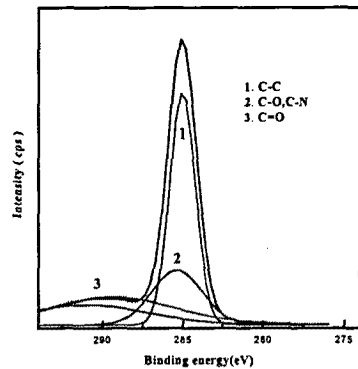


그림 4. O_2/CF_4 가스 혼합비에 따라 식각된 PI 박막 표면에서의 C1s의 XPS narrow scan 스펙트럼.
Fig. 4. Before the etch, C 1s spectra of PI Film.

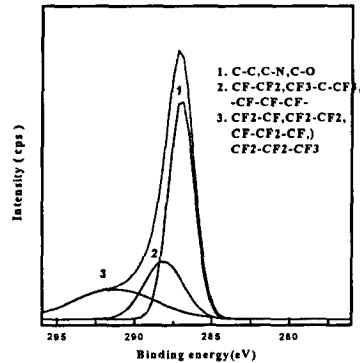


그림5. O_2/CF_4 가스 혼합비에 따라 식각된 PI 박막 표면에서의 C1s의 XPS narrow scan 스펙트럼.
Fig. 5 After the etch gas mixing $O_2/CF_4 = 8/2$, C 1s spectra of PI film.

그림4에서는 식각전 PI 자체의 막에 대한 결합 에너지에 따른 peaks C-C, C-O, C-N 등이 형성되어있음을 알 수 있다.

그림5에서는 식각후 PI 박막의 화학적 성분을 나타낸 그림이다. CF₄가 20%첨가 되었을때 플로우오린의 영향으로 결합에너지의 증가와 이에 따른 화학적 결합 상태를 보인다.

그림 6은 알루미늄 하드 마스크를 이용한 SEM 단면 사진이다. CF₄/(CF₄+O₂) 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 3분동안 식각된 PI 박막의 식각된 표면이 균일하고 측벽이 수직임을 관찰 할 수 있다.

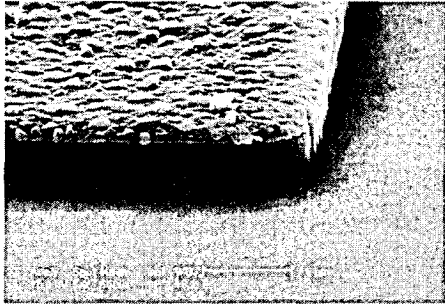


그림 6. CF₄/(CF₄+O₂)=0.2 에서 식각된 PI 박막의 SEM 단면 사진

그림6. Cross-sectional SEM profile of etched PI thin film.

4. 결론

본 논문의 실험조건은 다음과 같다. rf 전력이 600 W, 직류 바이어스 전압은 -300 V, 총 가스유량은 20 sccm, 기판 온도는 30 °C로 고정하였고, 압력에 따른 변화에서 15 mTorr 최대 식각률을 얻었다. 또한 가스혼합비에 따른 변화에서 CF₄/(CF₄+O₂)가 0.2인 조건에서 PI 박막의 최대 식각 속도는 8000 Å/min 이상 측정되었다. 이때 PI와 PR과의 선택비는 1.15 이고, PI와 SiO₂와의 선택비는 5.84이었다. 본 연구의 결과를 통해서 단지 O₂를 이용한 식각보다 Fluine 계열의 gas중에서 CF₄를 소량 첨가하는데 있어서 약간의 식각률이 증가함을 알 수 있었다. 또한 O₂과 CF₄를 사용하여 식각할 경우에는 PR 보다는 SiO₂이 식각 마스크로 더욱 적합함을 알 수 있다. OES를 통하여 관찰한 결과 조건에서 발광세기가 가장 높다는 것은 앞의 실험과 더불어 이 조건에서의 식각률이 우수하다는 것을 예측할 수 있다. XPS분석 결과, 식각

된 PI 박막의 주성분중 하나인 C-peak 이 O₂/CF₄=8/2에서 가장 감소하였고 플로우오린이 표면에 존재함을 나타내고있다.

식각된 박막의 CF₄/(CF₄+O₂) 가스 혼합비가 0.2인 조건에서 식각된 PI 박막의 SEM 단면 사진에서 수직인 기울기와 측벽에 잔류물이 없는 것을 확인하였다.

참고 문헌

- [1] 김동표, 이원재, 유병곤, 김창일, 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, Vol. 1, No. 2, pp.938-941, 2000.
- [2] 김창일, 권광호, 김태형, 장의구, 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, pp.285-288, 1997.
- [3] 김창일, 권광호, 백규하, 윤용선, 박종문, 남기수, 한국전기전자재료학회 논문지, 제11권, 제3호, pp.203-207, 1998.
- [4] P.M Scot, L.J Matienzo, S.V Babu. J. Vac. Sci. Technol. A8(3), pp.2382-2387, 1990.
- [5] I. Tepermeister and H. Sawin J. Vac. Sci. Technol A9(3), pp790-795, 1991.