

## CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> gas 플라즈마를 이용한 폴리이미드 박막의 식각

### The Etching Characteristics of Polyimide Thin Films using CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> Gas Plasma

강필승\*, 김창일\*, 김상기\*\*

(Pil Seung Kang\*, Chang-Il Kim\*, and Sang-Gi Kim\*\*)

#### Abstract

Polyimide (PI) films have been studied widely as the interlayer dielectric materials due to a low dielectric constant, low water absorption, high gap fill and planarization capability. The polyimide film was etched using inductively coupled plasma system. The etching characteristics such as etch rate and selectivity were evaluated at different CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) chemistry. The maximum etch rate was 8300 Å/min and the selectivity of polyimide to SiO<sub>2</sub> was 5.9 at CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) of 0.2. Etch profile of polyimide film with an aluminum pattern was measured by a scanning electron microscopy. The vertical profile was approximately 90° at CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) of 0.2. As 20% CF<sub>4</sub> were added into O<sub>2</sub> plasma from the results of the optical emission spectroscopy, the radical densities of fluorine and oxygen increased with increasing CF<sub>4</sub> concentration in CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> from 0 to 20%, resulting in the increased etch rate. The surface reaction of etched PI films was investigated using x ray photoelectron spectroscopy.

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

#### 1. 서론

반도체 소자가 미세화 되고 집적화가 되어감에 따라 디바이스에서 시정수 (RC)에 대한 응답 속도 간의 간섭이 나타나고 있다. 그러므로 전력 소모를 줄이고 빠른 응답속도 특성을 가지는 새로운 물질들이 필요하게 되었다. 시정수를 줄이는 방법으로 증간 물질간의 전연을 위한 물질의 유전상수를 줄이려는 노력이 시도되고 있다. 이러한 저유전 물질로는 amorphous carbon, teflon, SiOF, PI

(polyimide) 등이 있다[1]. 그 중에서 PI는 낮은 유전상수, 낮은 수분 흡수율, 그리고 중합체이기 때문에 제조가 쉽다는 장점을 가지고 있다. 따라서 다층 구조를 형성하는 소자에서 증간의 절연막으로 매우 유용하다.

또한, PI 박막을 식각 하는데 있어서 RIE (reactive ion etching), ECR (electron cyclotron resonance), ICP (inductively coupled plasma) 등의 여러 가지 식각 장비를 이용하여 진행되고 있다. RIE의 경우 높은 공정 압력 때문에 고밀도 플라즈마보다 식각률이 낮고, 식각 부산물이 반응로나 시료에 남을 수 있는 단점이 있다. ECR의 경우 플라즈마 내에서 자장의 공간분포가 국소적이므로 대구경 웨이퍼에서 균일도가 떨어지는 단점이 있다. 그러나 ICP의 경우 상부의 RF 전력으로 인하여 플라즈마 밀도가 증가되고, 하부 전력으로 이온 에너지

\* : 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울시 후석동 221번지,  
Fax: 02 812 9651

E mail: eikim@cau.ac.kr)

\*\* : ETRI 반도체 신기술 연구소  
2001년 11월 21일 접수, 2001년 12월 18일 1차 심사 완료,  
2002년 2월 5일 최종 심사 완료

를 제어하여 식각함으로써 균일도를 향상시키고 식각률을 증대시킬 수 있다[2-4].

본 연구에서는 PI 박막의 식각을 O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 유도 결합 플라즈마를 이용하여 수행하였다. 식각 특성은 O<sub>2</sub>와 CF<sub>4</sub> 가스 혼합비의 변화에 따라 식각 속도의 변화를 관찰하였으며, 반응로 내의 플라즈마 상태를 진단하기 위해 OES (optical emission spectroscopy)를 이용하였다. 식각 이후에 상태를 SEM (scanning electron microscopy) 을 이용하여 관찰하였고, 식각된 PI 박막의 표면에서 화학적인 반응을 고찰하기 위하여 XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였다.

## 2. 실험

본 실험에서 PI 증착을 위한 기판으로 0.85-1.15 Ωcm 의 p형 실리콘 웨이퍼를 사용 하였다. Si 기판을 1 : 4의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 10 : 1의 H<sub>2</sub>O : HF 용액으로 자연 산화막을 제거 후 탈이온수 (deionized water) 로 세척하였다. TEOS (tetraethylorthosilicate) 막은 420 °C에서 SiH<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub> 가스를 사용한 저압 화학증착법 (LPCVD: low pressure chemical vapor deposition)으로 2000 Å 증착하였다. TEOS 증착 후, PI막은 sol-gel 방법으로 증착하였고, 5번의 증착을 통하여 최종 박막의 두께는 80000 Å이었다. 그리고 210 °C 에서 50 분 동안 PI 박막을 열처리하였다. PI 박막의 식각 특성을 고찰하기 위하여 사용된 시료는 PI/TEOS /Si 구조를 가지고 있으며, 식각 형상을 관찰하기 위해 알루미늄 하드 마스크를 사용하였다. 알루미늄 하드마스크는 single target과 RF Anelva SPF-201B 스퍼터 시스템을 이용하여 20000 Å의 두께로 증착 하였다.

이와 같이 준비된 PI 박막을 ICP 식각장치를 이용하여 O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> 가스 혼합비를 변화시키면서 식각하였다. 이때 rf power 는 600 W, dc bias 전압을 -300 V, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판온도는 30 °C로 고정하였다. 또한, PI 박막의 식각 메커니즘을 규명하기 위하여 식각전의 반응로의 플라즈마 상태를 OES를 이용하여 진단하였고, 식각 전후의 PI 박막의 표면에 대하여 XPS를 이용하여 연구하였다.

식각속도는 KLA-Tencor사의 *a*-step 500을 이용하여 측정되었으며, 식각단면은 Hitachi사의 S-800 SEM을 이용하여 관찰 하였다. VG Scientific 사의 ESCALAB 220-IXL XPS 장비를

이용하여 식각 전/후의 PI 박막의 표면을 분석하였다. 이때 사용된 XPS 장비는 250 watts의 Al K α(1486.6 eV) 방사를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 CF<sub>4</sub>/CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub> 가스의 혼합비에 따른 PI 박막의 식각 속도와 SiO<sub>2</sub>와 PR (photoresist)에 대한 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 공정변수로는 rf 전력, dc-bias 전압, 기판온도를 각각 600 W, -300 V 및 30 °C 로 고정하였다.

그림 1 에서 나타난 바와 같이 PI 박막은 식각 속도는 CF<sub>4</sub> 함유량을 20%까지 증가시킬 때 증가하는 경향을 보이나, CF<sub>4</sub> 함유량이 20 % 이상 첨가 하였을 때 급격히 감소하고 있다. 소량의 CF<sub>4</sub> 는 PI 박막의 C-O, C-C 결합을 약하게 하지만 다량의 CF<sub>4</sub>는 플라즈마에 형성된 CF<sub>x</sub> 등의 식각종들이 PI 표면에 보다 많은 결합을 함으로써 식각시 O가 PI 박막과의 반응을 방해하는 passivation 역할을 함으로써 식각률이 감소되는 것으로 판단된다[5,6]. SiO<sub>2</sub>에 대한 PI의 선택비는 CF<sub>4</sub> 함유량이 증가함에 따라 급격히 감소하고 있으며 PR에 대한 PI의 선택비는 CF<sub>4</sub> 함유량에 관계없이 일정하게 나타나고 있다. PI 박막의 최적의 식각조건이 CF<sub>4</sub>/(O<sub>2</sub>+CF<sub>4</sub>)가 0.2인 조건에서 PI 와 PR의 선택

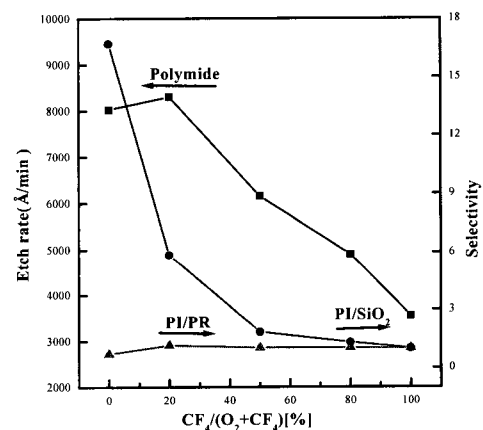


그림 1. 가스 혼합비에 따라 식각된 PI 박막의 식각 속도 및 선택비.

Fig. 1. The etch rate of polyimide and selectivity of PI to PR and SiO<sub>2</sub> as a function of CF<sub>4</sub>/ (CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) gas mixing ratio.

비는 1.2이고 PI와 SiO<sub>2</sub>의 선택비는 5.9이었다. 이 결과로부터 PR보다는 SiO<sub>2</sub>가 마스크로 적합하다고 판단된다.

그림 2는 CF<sub>4</sub> 가스 분압비에 따른 플라즈마의 상태를 OES를 통하여 측정된 값이다. PI 박막의 식각 부산물로서 주로 CO, CO<sub>2</sub> 와 같은 휘발성 있는 결합을 위해 O<sub>2</sub>가 사용되지만 CF<sub>4</sub> 20% 첨가하

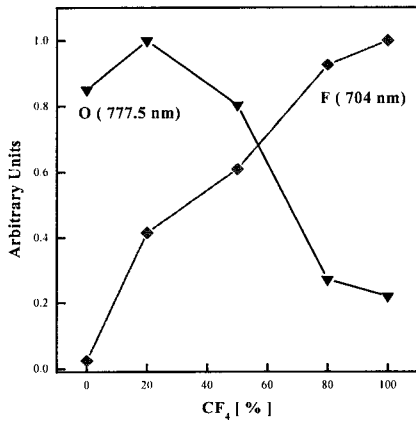


그림 2. CF<sub>4</sub> 가스 분압에 따른 상대적 발광 세기.  
 Fig. 2. Relative optical signal intensity as a function of CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) gas mixing ratio.

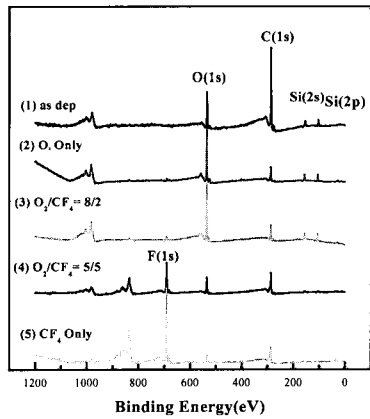


그림 3. PI 박막의 XPS wide scan Spectrum.  
 Fig. 3. XPS wide scan spectra of PI film surface etched under CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) gas mixing ratio.

였을 때 Oradicals의 발광세기가 O<sub>2</sub> 가스만을사용했을 때 보다 증대됨을 알 수 있다. 이는 식각물이 CF<sub>4</sub> 20% 첨가 시 가장 높은 값을 나타내는 것과 일치 하고 있다. 또한, 플로오린의 경우 실리콘과 반응하여 SiF<sub>2</sub> 또는 SiF<sub>4</sub> 같은 휘발성 식각부산물을 형성 한다. 그러므로 실리콘 성분을 소량 포함하는 폴리머의 경우 플로오린이 폴리머 내의 실리콘과 반응하여 휘발성 식각 부산물을 생성 시키거나, 소량의 플로오린이 PI 박막과 결합하여 COF<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 와 F<sub>2</sub>O 같은 휘발성이 높은 식각 부산물을 생성하여 PI 박막의 식각률을 증가 시킨다고 판단된다[7].

그림 3은 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) 가스 혼합비에 따라 식각된 PI 박막의 XPS wide scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 식각전의 박막 상태 즉, as dep. 시료에서의 PI 박막 스펙트럼은 그림 3에서 보는 바와 같이 C 1s (285 eV), O 1s (532 eV), Si (99.3, 151 eV) 세 개의 결합이 나타나고 있다.

CF<sub>4</sub> 가스의 첨가에 따라 F 1s가 결합에너지 685 eV에서 나타나고 있으며, C 1s 피크의 세기가 급격히 감소되고 있다. 이는 앞부분에서 언급한 바와 같이 PI의 주요성분인 C 가 식각종인 O와 F과 반응하여 CO, CO<sub>2</sub>, COF<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>O 와 같은 휘발성 식각 부산물을 형성하기 때문으로 사료된다. 다량의 CF<sub>4</sub>가 첨가된 경우 F의 피크의 세기가 증가하고 있다. 이는 식각 된 PI의 표면에 폴리머가 형성하였기 때문으로 생각되며, 이 폴리머의 형성에 의하여 식각률의 감소가 발생하였다고 판단된다.

그림 4는 CF<sub>4</sub> 가스의 분압비에 따라 식각한 시료에서 추출한 XPS narrow scan 결과들 deconvolution하여 결합 상태를 표시하였다. 그림 4(a)는 식각 전 PI 박막에서의 결합들을 표시하고 있다. C-C결합, C-O(C-N) 결합 들이 각각 285, 287eV 그리고 C=O 결합이 289 eV 근처에서 형성되어 있음을 알 수 있다. 그림 4(b)는 CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>)가 0.2 인 조건에서 식각한 PI 박막에서의 결합들을 표시하고 있다. 전체적인 C 1s 피크의 intensity는 식각 후 급격히 감소하였다. 그림 4(b)에서 CF<sub>4</sub>가 20%첨가 되었을 때 플로오린의 영향으로 시료표면에 결합에너지가 증가 하였다. PI 박막의 기본적인 C-C, C-O와 C-N 및 C=O 결합들과 플로오린 반응에 의한 CF<sub>2</sub> group이 291.5 eV 결합 에너지 부근에서 나타났다. 이는 플로오린이 화학적으로 시료 표면에 결합하였음을 나타내고 있다. 또한, 식각할 때 플로오린 분압비의 증가에 따른 CF<sub>2</sub> group의 변화를 조사하기 위해 그림 4(c)는 CF<sub>4</sub>

가스만을 이용하여 식각한 후 PI 표면에서의 화학적 결합 상태를 나타내었다. PI 박막의 표면에 증가된 플루오린과의 반응에 의한 영향으로 추가적인 결합들이 형성됨을 알 수 있다. 전체적인 C-F 결합(CF<sub>2</sub> group, CF<sub>3</sub> group)이 289-293 eV 사이에서 결합에너지를 가지며 분포하고 있음을 관찰할 수 있었다.[8, 9] 자세히 관찰 하였을 때 291.5 eV, 293 eV 결합에너지에서 각각 CF<sub>2</sub> group 과 CF<sub>3</sub> group이 나타나고 있다. 이 결과에서 C 1s 피크들이 CF<sub>4</sub> 가스 분압이 증가함에 따라 식각 후에 높은 결합 에너지에서 여러 결합이 형성됨을 알 수 있다. 이 XPS 분석을 결과에서 polyimide 박막과 식각가스가 반응하여 비휘발성 식각부산물을 생성할 뿐만 아니라 표면에 소량의 잔류층이 생성됨을 확인 하였다.

그림 5는 알루미늄 하드 마스크를 이용한 SEM

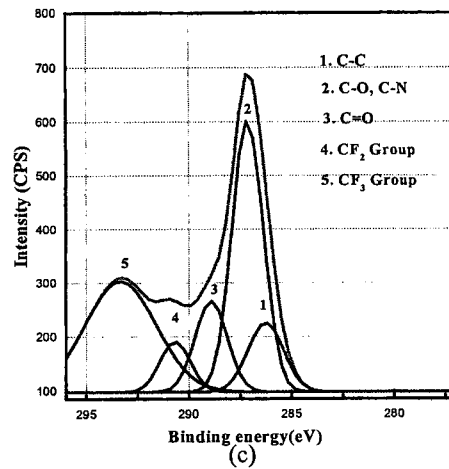
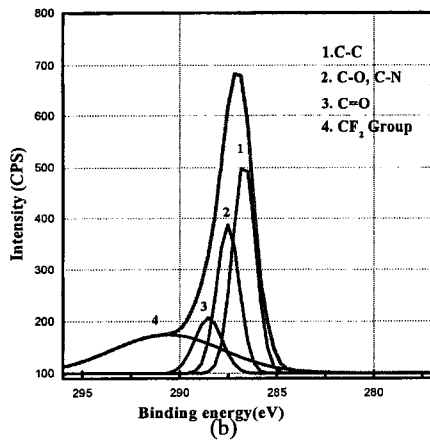
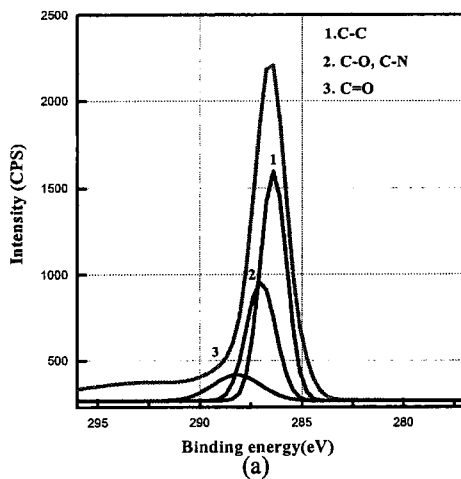


그림 4. (a) 식각전 PI 박막 표면 (b) O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>=8/2 (c) CF<sub>4</sub>가스로 식각된 PI박막 표면에서의 C<sub>1s</sub>의 XPS narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. C<sub>1s</sub> XPS narrow scan spectrum of (a) PI film surface before etch, (b) etched PI thin films surface with O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub>=8/2 and (c) etched PI thin films surface with CF<sub>4</sub> gas only.

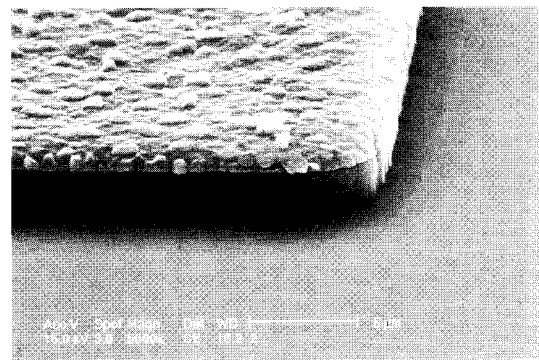


그림 5. CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>)=0.2 에서 식각된 PI 박막의 SEM 단면 사진.

Fig. 5. Cross-sectional SEM profile of etched PI thin film with CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) gas mixing ratio of 0.2.

단면 사진이다. CF<sub>4</sub>/(CF<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>)가스 혼합비가0.2인 조건에서 3분 동안 식각된 PI 박막의 표면이 균일하고 측벽이 수직임을 관찰 할 수 있다.

#### 4. 결론

본 논문에서 ICP를 이용한 식각 실험조건은 rf 전력에 600 W, 직류 바이어스 전압은 300 V, 압력은 15 mTorr, 중 가스유량은 20 sccm, 기판 온도는 30 °C로 고정하였다. 가스혼합 변화에 따라  $CF_4/(CF_4+O_2)$ 가 0.2인 조건에서 8300 Å/min의 최대 식각 속도를 얻었다. 이때 PI박막에 대한 PR 및  $SiO_2$ 의 식각 선택비는 각각 1.2, 5.9 이었다. 본 연구의 결과를 통해서 PI 박막의 식각 속도가 순수  $O_2$ 를 이용한 식각보다  $O_2$  가스에  $CF_4$ 를 소량 첨가하는 경우에서 증가함을 알 수 있었다. 또한  $O_2$ 과  $CF_4$ 를 사용하여 식각할 경우에는 PR 보다는  $SiO_2$ 가 식각 마스크로 적합함을 알 수 있었다. OES를 통하여 관찰한 결과  $CF_4/(CF_4+O_2)$ 가 0.2인 조건에서 O 라디칼의 intensity가 가장 높다는 것은 앞의 식각 속도 측정 실험 결과에서 식각률이 우수하다는 것과 일치 하고 있다. 가스 분압비에 따라 식각된 PI 박막 표면의 화학적인 결합상태를 관찰하기 위하여 XPS narrow scan 분석 결과 식각 최적인 조건  $O_2/CF_4=0.2$ 에서 약간의 플루오린 결합이 나타났고,  $CF_4$  가스만을 이용하여 식각할 경우 플루오린의 결합으로  $CF_4$ 와 같은 식각 부산물들이 시료 표면에서 증가됨을 확인 하였다. 식각된 박막의  $CF_4/(CF_4+O_2)$  가스 혼합비가 0.2에서 식각된 PI 박막의 SEM 단면 사진에서 수직인 기울기와 측면 잔류물이 없는 것을 확인하였다.

#### 참고 문헌

- [1] H. S. Nalwa, "Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications", Vol. 1, 1999.
- [2] 민병준, 김창인, 장의구, "유도 결합 플라즈마를 이용한  $YMnO_3$  박막의 전식 식각 특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 14권, 2호, p. 93, 2001.
- [3] 안태현, 서용진, 김창인, 장의구, "고밀도 플라즈마에 의한 PZT 박막의 식각특성 연구", 전기전자재료학회논문지, 13권, 3호, p. 188, 2000.
- [4] 유석민, 김남훈, 김창인, 장의구, "도핑되지 않은 비정질 실리콘의 고밀도  $Cl_2/HBr$  플라즈마에 의한 식각 시 나칭 효과", 전기전자재료학회논문지, 13권, 8호, p. 651, 2000.
- [5] K. Endo and T. Tatsumi, "Plasma fluorination of polyimide thin films", J. Vac. Sci. Technol., A15(6), p. 3134, 1996.
- [6] I. Tepermeister and H. Sawin, "Polyimide etching in Ar,  $O_2$ , and  $O_2/F_2$  gas mixtures", J. Vac. Sci. Technol., A9(3), p. 790, 1991.
- [7] D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 79th ed. Chemical Rubber, Boca Raton, 1999.
- [8] P. M. Scott, L. J. Matienzo, and S. V. Babu, " $CF_4/O_2$  plasma etching and surface modification of polyimide film", J. Vac. Sci. Technol., A8(3), p. 2382, 1990.
- [9] S. Y. Wu, D. D. Denton, and R. D. Souza Machado, "Dielectric behavior of  $O_2/CF_4$  plasma etched polyimide exposed to humid environments", J. Vac. Sci. Technol., A11(2), p. 291, 1993.