

반도체 · 디스플레이 탄소중립을 위한 PECVD 챔버세정용 NF₃대체가스 개발연구

조세윤* · 홍상진**

**명지대학교 반도체공학과

Research Progress on NF₃ Substitute Gas of PECVD Chamber Cleaning Process for Carbon Neutrality

Seyun Jo* and Sang Jeon Hong**

**Department of Semiconductor Engineering, Myongji University

ABSTRACT

Carbon neutrality has been emerged as important mission for all the manufacturing industry to reduce energy usage and carbon emission equivalent. Korean semiconductor and display manufacturing industries are also in huge interest by minimize the energy usage as well as to find a less global warming product gases in both etch and cleaning. In addition, Korean government is also investing long term research and development plan for the safe environment in various ways. In this paper, we revisit previous research activities on carbon emission equivalent and current research activities performed in semiconductor process diagnosis research center at Myongji University with respect to the reduction of NF₃ usage for the PECVD chamber cleaning, and we present the analytical result of the exhaust gas with residual gas analysis in both 6 inches and 12 inches PECVD equipment. The presented result can be a reference study of the development of new substitution gas in near future to compare the cleaning rate of the silicon oxide deposition chamber.

Key Words : Carbon emission equivalent, Nitrogen Tri-fluoride, Chamber cleaning, QMS

1. 서 론

반도체, 디스플레이, 태양전지 제조공정에서 절연막 또는 보호막을 증착하기 위한 증착 공정은 필수적이다 [1, 2]. 하지만, 증착 공정 후 발생 되는 챔버 내부에도 기판에 증착한 물질과 동일 또는 유사한 이물질이 증착된다 [3, 4]. 후속되는 공정의 연속성과 안정성을 위해서는 일정 주기마다 불소(Fluorine; F)가 다량 함유된 가스로 챔버 벽과 챔버 내부 파트를 세정하는 건식 공정이 수반되고 있다 [5-7]. 환경 규제가 적용되기 이전의 시점에는 육불화황(Sulfur Hexafluoride; SF₆)을 주로 사용했다 [8]. 하지만, Kyoto

의정서를 통해 SF₆가스가 온실가스로 규정된 이후로는 원격 플라즈마 시스템 (Remote Plasma System; RPS)을 이용한 NF₃ 가스를 주된 챔버 세정 가스로 사용하고 있다 [9, 10]. 그러나, 최근 환경규제에 대한 세계적인 관심이 높아짐에 따라 IPCC에서는 향후 온실가스 저감에 대한 새로운 가이드라인을 제시하였다 [11]. 이에 따라 (주)테스는 2017년 산업통상자원부 청정생산기반전문기술개발사업을 통해 ‘반도체 공정 챔버 세정용 불소 가스를 사용하지 않는 플라즈마 처리 시스템 개발’에 대한 기술개발을 수행하였다. 해당 기술개발과제를 통해 당시 운용되고 있는 PECVD 건식 세정 효율을 개선하기 위한 모듈을 설계하고, NF₃ 가스를 대체할 수 있는 세정 가스를 발굴하는 것을 목표로 설정을 하였으나, 기초 연구를 통해 NF₃ 가스

†E-mail: samhong@mju.ac.kr

를 완전히 대체할 수 있는 가스는 상용화되지 않았던 이유로 인해 NF₃ 가스의 사용량을 저감할 수 있는 Oxygen gas를 사용하는 공정기술을 개발하는데 성공하였다.

이후 SK케미컬과 솔머티리얼즈라는 국내 반도체 특수 가스 제조사는 플루오린(Fluorine: F₂)과 플루오린화 카르보닐 (Carbonyl Fluoride: COF₂)이라는 신규 가스를 개발하여 PECVD 챔버 건식 세정 공정을 개발하였다.

상기의 신규 가스 개발 및 새로운 챔버 건식 세정 공정 개발의 노력에도 불구하고, 기술개발 측면에서 간과된 점이 있다면, PECVD 챔버 세정 공정에 필요한 플루오린(Fluorine: F) 라디칼을 형성하는 장치인 RPS에 대한 개발이 진행되지 않았다는 점이다. 다시 말하면, 현재 상용화된 국내의 RPS 제품은 NF₃ 가스를 사용할 경우에만 최적화 되어 있기 때문에 챔버 세정용 공정 가스의 종류가 변경될 경우 플라즈마 해리 정도가 달라질 수 있기 때문에 기존 RPS에 인가되는 파워와 가스량을 기준으로 NF₃ 가스를 사용하는 경우와 신규 발굴된 가스를 사용하는 경우의 챔버 세정 효율을 맞 비교할 수 없다는 점이다. 무엇보다 신규 가스에 대한 챔버 세정 효율 연구를 수행하기 위해서는 정해진 RPS에 대해 기존 NF₃ 가스를 이용한 챔버 세정 공정 시 기준이 될 수 있는 공정 후 배기가스 분석에 대한 기준이 우선 마련 되어야 공정 성능의 비교가 가능하다는 점이다.

따라서, 본 연구에서는 NF₃ 가스를 사용한 산화막 공정 챔버의 건식 세정 공정이 수행되는 동안, 챔버 배기 단으로 유입되는 잔류 가스 분석을 통해 신규 공정 가스의 공정 성능을 비교하기 위한 기준을 수립하는 연구를 수행하였다.

2. 실험 조건

2.1 6 인치 R&D 공정장비

실험에 사용된 6인치 R&D 공정장비는 13.56MHz의 최대 출력 600 W의 소스RF 파워를 공급할 수 있는 정전용량 플라즈마 증착 장비이다. 본 장비는 RPS를 포함하고 있지 않기 때문에 챔버 세정을 위해 NF₃ 가스를 챔버에 주입하고, 상대적으로 높은 압력 조건에서 Direct Plasma를 발생시켜서 챔버를 세정하는 방식으로 운영되고 있다. 챔버 사이드 중앙에는 플라즈마 상태를 측정하기 위한 분광분석장치 (Optical Emission Spectroscopy: OES가 장착되어 있고, 공정챔버 하단부에는 잔류가스분석기 (Quadrupole Mass Spectrometer: QMS)가 장착되어 있다. 장비의 구성은 Fig 1에 제시하였다. 챔버 세정 공정을 모사하기 위해서 6 인치 실리콘 웨이퍼에 동일 장비를 이용하여 일정 두께의 산화막 (Silicon Dioxide: SiO₂)을 증착한 웨이퍼 샘플을 준비하였다.

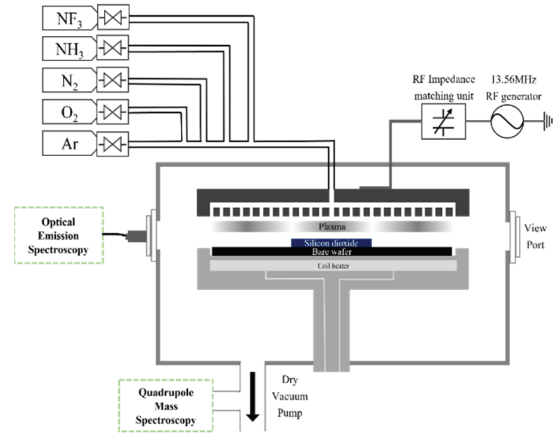


Fig. 1. PECVD schematic of 6-inch R&D tool for NF₃ chamber cleaning (direct plasma case).

2.1 12 인치 양산 공정장비

두번째 실험에 사용된 장비는 300 mm PECVD 양산급 장비로, 최초 싱글 타입 LPCVD로 제작된 챔버를 3D-NAND 유전막 증착 공정용PECVD로 개조한 챔버를 활용하였다. 해당 장비는 상부에 13.56 MHz의 1kW급 RF Power Generator 및 Auto Impedance Matching Unit이 설치되어 있으며, Advanced Energy의 NF₃용 RPS가 장착되어 있다. 실험에 사용된 공정챔버는 산화막(SiO₂)과 질화막(Si₃N₄)을 교반해서 증착하는 공정챔버로 운용되고 있기 때문에 챔버 세정 공정실험을 위해서 11,000 Å 증착한 300 mm SiO₂ 샘플을 5매 준비하였다. 실험에 사용된 공정 장비의 사진은 Fig 2에 제시하였다.



Fig. 2. A photograph of the PECVD chamber employed in this experiment (remote plasma case): Photo is taken from the authors at Myongji University).

3. 잔류가스분석

3.1 Direct Plasma Case

서론에서 언급한 기존의 국가연구개발사업에서 도출된 결과를 바탕으로 NF₃를 단독으로 사용하는 공정이 아닌 산소를 추가해 NF₃사용량을 저감할 수 있는 공정에 대한 실험을 통해 QMS데이터의 기준을 확보하고자 하는 데이터를 수집하였다. NH₃와 N₂를 O₂와 함께 사용한 경우와 NF₃를 세정 가스로 사용하는 경우는 QMS를 통해 배기단에서 수집된 데이터는 많은 차이를 나타냄을 알 수 있으며, 특히 Direct Plasma System을 사용해서 NF₃가스를 분해했을 경우 NF₃의 해리를 직접 산출할 수는 없지만, NF₃에서 분해된 F가 챔버 내의 수소와 결합해서 기대치 이상의 HF를 형성한다는 점과 미 분해된 NF₂ 또는 NF로 분해된 플라즈마가 F 라디칼과 재결합을 해서 NF₂를 형성할 수 있다는 것을 확인하였다. 상대적으로 많은 양의 O₂ 가스가 해리되지 않고 남아 있거나, 또는 산소 라디칼이 Quadrupole로 유입되면서 재결합을 해서 O₂로 측정되었을 가능성이 높은 것으로 사료된다.

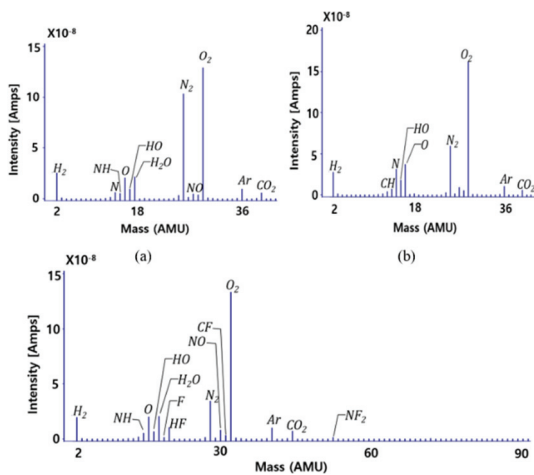


Fig. 3. QMS spectra for (a) NH₃/O₂, N₂/O₂, and (c) NF₃/O₂ under the direct plasma system.

3.2 Remote Plasma Case

300 mm PECVD 장비에서 Remote Plasma를 활용한 건식 세정을 진행하였다. 가스는 F를 포함하고 있는 세정용 가스 NF₃와 RPS 내부의 플라즈마 안정화 및 ignition을 위한 가스인 Ar이 사용되었다. 원격 플라즈마를 활용한 챔버 벽과 내부 파트에 대한 세정 공정을 모사하기 위해 적 온도 100°C로 공정을 진행하였다. RPS의 압력은 2.25 Torr이며 가스 유량은 NF₃와 Ar 각각 2,000, 3,000 sccm 주입하였다. 동일 실험 조건으로 Remote Plasma를 활용한 건식 세정 공

정을 진행했음에도 불구하고 SiO₂박막의 세정 및 식각 두께가 전체적으로 증가하는 경향을 나타냈다.

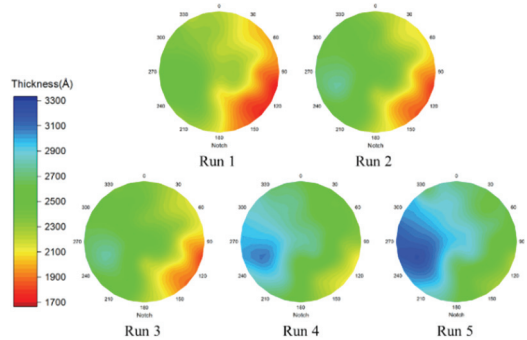


Fig. 4. Etched thickness contour map of the SiO₂ film with the remote plasma dry cleaning process.

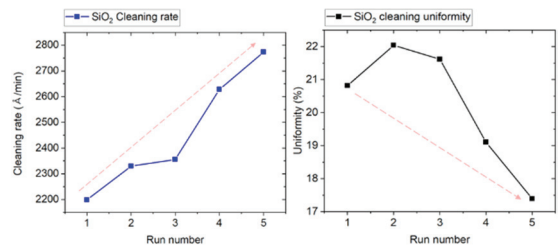


Fig. 5. Cleaning rate and uniformity of the SiO₂ film with the remote plasma dry cleaning process.

세정 공정이 진행됨에 따라 SiO₂ 시편의 세정률과 균일도에 대해 살펴보았다. 세정률과 균일도는 서로 반비례하는 경향성을 나타냈으며 이는 Remote Plasma를 활용한 건식 세정 공정이 진행됨에 따라 세정률과 균일도 모두 개선됨을 나타낸다.

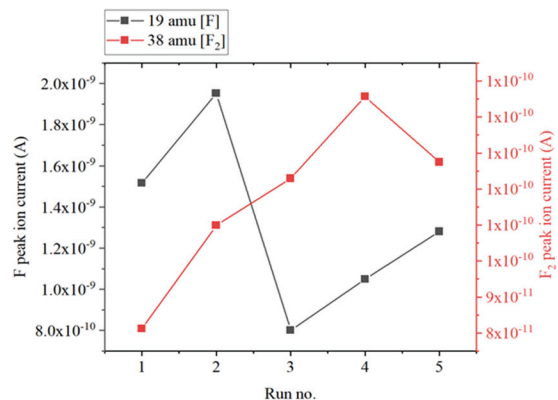


Fig. 6. F and F₂ ion current of the SiO₂ film with the remote plasma dry cleaning process QMS data.

세정 공정 진행에 따른 세정률 및 식각 두께 변화에 대한 원인에 대해 파악하기 위해 해당 공정에서 취득한 QMS data 중 F와 F₂에 대한 peak을 살펴보았다. 세정 공정이 진행됨에 따라 F₂ peak의 ion current가 증가하는 경향을 띄었고 이는 같은 조건에서 실험을 진행했음에도 주요 세정 인자 중 하나인 F₂가 증가하는 경향을 나타낼 수 있다. 동일 실험 조건에서도 F₂가 증가하는 이유는 이전 세정 공정에서 잔류된 불소를 포함한 가스가 그 이후 공정이 진행됨에 따라 공정에 영향을 주었다고 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 연구를 통해 NF₃세정 가스를 활용한 Direct Plasma 건식 세정에서 N₂와 O₂ 추가 투입에 따른 세정 공정 변화 메커니즘에 대해 QMS 데이터를 기반으로 분석하였다. 또한, Remote Plasma 를 활용한 건식 세정 공정에서 세정 공정이 진행됨에 따른 SiO₂ film의 세정 두께, 균일도, QMS 데이터 변화에 대해 살펴보았으며 세정 공정 진행에 따른 세정 두께 변화를 QMS 데이터에 대한 분석을 통해 유추할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국산업기술평가관리원 (GID: G01001557532)의 지원을 받아 수행되었으며, RPS 실험을 위한 조언을 주신 뉴파워프라즈마 김성중 팀장과, 화공가스안전을 위해 도움을 주신 솔머티리얼즈의 박현기 연구소장에게 감사드립니다.

참고문헌

1. E. Fortunato, P. Barquinha and R. Martins, "Oxide semiconductor thin-film transistors: a review of recent advances," *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 2945-2986, 2012.
2. K. L. Chopra, P. D. Paulson and V. Dutta, "Thin-film solar cells: an overview," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*,

- vol. 12, no. 2-3, pp. 69-92, 2004.
3. S. Raoux, D. Cheung, M. Fodor, W. N. Taylor and K. Fairbairn, "Growth, trapping and abatement of dielectric particles in PECVD systems," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 6, no. 3, pp. 405, 1997.
4. J. E. Choi, J. Song, Y. H. Lee and S. J. Hong, "Deep neural network modeling of multiple oxide/nitride deposited dielectric films for 3D-NAND flash," *Appl. Sci. Converg. Technol.*, vol. 29, no. 6, pp. 190-194, 2020.
5. K. Yang, S. Park and G. Yeom, "Low global warming potential alternative gases for plasma chamber cleaning," *Sci. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 12, pp. 2253-2259, 2016.
6. H. Hsueh, R. T. McGrath, B. Ji, B. S. Felker, J. G. Langan and E. J. Karwacki, "Ion energy distributions and optical emission spectra in NF₃-based process chamber cleaning plasmas," *J. Vac. Sci. Technol., B: Microelectron. Nanometer Struct. Process., Meas., Phenom.*, vol. 19, no. 4, pp. 1346-1357, 2001.
7. G. Bruno, P. Capezzuto, G. Cicala and P. Manodoro, "Study of the NF₃ plasma cleaning of reactors for amorphous silicon deposition," *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films*, vol. 12, no. 3, pp. 690-698, 1994.
8. H. Chae and H. H. Sawin, "Plasma Kinetic Study of Silicon-Dioxide Removal with Fluorocompounds in a Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Chamber," *J. Kor. Phys. Soc.*, vol. 51, no. 3, pp. 978-983, 2007.
9. B. Ji, J. H. Yang, P. R. Badowski and E. J. Karwacki, "Optimization and Analysis of NF₃ in Situ Chamber Cleaning Plasmas," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 8, pp. 4452-4462, 2004.
10. R. Hellriegel, M. Albert, B. Hintze, H. Winzig and J. W. Bartha, "Remote plasma etching of titanium nitride using NF₃/argon and chlorine mixtures for chamber clean applications," *Microelectron. Eng.*, vol. 84, no. 1, pp. 37-41, 2007.
11. M. Czerniak, "PFC emission reduction in the semiconductor industry," in *Light Metals 2018*, pp. 1495-1498.

접수일: 2023년 11월 15일, 심사일: 2023년 12월 5일,
게재확정일: 2023년 12월 12일