



# 반도체 탄소 중립을 위한 친환경 가스 기반 식각 공정 연구

주정아<sup>1</sup>, 박진구<sup>1,2</sup>, 서준기<sup>1,3</sup> , 정홍식<sup>1</sup> 

<sup>1</sup> 울산과학기술원 반도체소재부품대학원

<sup>2</sup> (주) 후성

<sup>3</sup> 울산과학기술원 신소재공학과

## Advanced Dry Etch Process with Low Global Warming Potential Gases Toward Carbon Neutrality

Jeonga Ju<sup>1</sup>, Jinkoo Park<sup>1,2</sup>, Joonki Suh<sup>1,3</sup>, and Hongsik Jeong<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Semiconductor Materials and Devices Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 44919, Korea

<sup>2</sup> Foonsung, Ulsan 44789, Korea

<sup>3</sup> Department of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Ulsan 44919, Korea

(Received January 8, 2023; Revised January 24, 2023; Accepted January 26, 2023)

**Abstract:** Currently, semiconductor manufacturing industry heavily relies on a wide range of high global warming potential (GWP) gases, particularly during etching and cleaning processes, and their use and relevant carbon emissions are subject to global rules and regulations for achieving carbon neutrality by 2050. To replace high GWP gases in near future, dry etching using alternative low GWP gases is thus being under intense investigations. In this review, we report a current status and recent progress of the relevant research activities on dry etching processes using a low GWP gas. First, we review the concept of GWP itself and then introduce the difference between high and low GWP gases. Although most of the studies have concentrated on potentially replaceable additive gases such as C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, an ultimate solution with a lower GWP for main etching gases including CF<sub>4</sub> should be developed; therefore, we provide our own perspective in this regard. Finally, we summarize the advanced dry etch process research with low GWP gases and list up several issues to be considered in future research.

**Keywords:** Semiconductor process, Dry etching, GWP (Global Warming Potential), Eco-friendly etching

## 1. 서론

현재 지구는 심각한 이상기후 현상의 직접적인 피해에 직면하고 있으며, CO<sub>2</sub>, PFCs (perfluorocarbons), HFCs (hydrofluorocarbons)와 같은 온실 가스를 배출함에 따라 그 심각성이 더해지고 있다. 따라서 지구 온난화의 속도를 늦추기 위해, 온실 가스 배출을 규제하는 다양한 국제 협약들이 체결되고 있다. 1992년, 브라질 리우에서의 화석

✉ Joonki Suh; [jsuh@unist.ac.kr](mailto:jsuh@unist.ac.kr)

Hongsik Jeong; [jeonghs1@unist.ac.kr](mailto:jeonghs1@unist.ac.kr)

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연료 사용에 따른 지구 온난화 방지를 위한 국제 기후변화 협약 채택을 시작으로, 1997년 교토 의정서를 거쳐 2015년 파리 협약이 체결되었다. 이후에도 유엔기후변화협약 당사국 총회(COP27)를 매년 개최해 국가별 온실가스 감축량의 이행점검과 감축 목표 상향을 논의하고 있다. 기후변화협약인 교토의정서에 삭감 대상으로 명문화된 온실가스는 CO<sub>2</sub>(이산화탄소), CH<sub>4</sub>(메탄), N<sub>2</sub>O(아산화질소), PFCs(과불화탄소), HFCs(수소화불화탄소), SF<sub>6</sub>(육불화황)이며 파리 협약 이후로 NF<sub>3</sub>(삼불화질소)가 추가되었다 [1]. 협약에 따라, 40여 개 주요국들은 당장 2030년까지 2021년 대비 2~3배, 전체 배출량 50% 이상의 온실가스 감축 목표를 달성해야 하며, 이후 2050년까지 탄소 중립을 선언하며 지속적으로 탄소 배출 저감을 위해 노력해야 하는 실정이다. 탄소 중립에 대한 목표치를 달성하기 위해 다양한 산업에서 제품 생산, 유통, 폐기 등 전 과정에서 탄소저감에 적극 나서고 있으며, 반도체 산업은 그중에서도 철강, 석유화학, 시멘트, 디스플레이 산업과 더불어 탄소 배출량이 많은 산업으로 분류된다. 특히, 반도체 산업은 급격한 성장에 따라 탄소 배출량 역시 급격히 증가하는 추세이므로 반도체 공정 내 탄소 배출 절감을 위한 노력은 반드시 필요하다. 반도체 소자를 만드는 공정 중에서도 고집적 회로 패턴 구현에 필수적인 식각(etching) 기술의 중요성이 높아지고 있으며, 특히 플라즈마 기반의 건식 식각 방법은 물질간 높은 선택비와 종횡비를 얻을 수 있기 때문에 널리 사용되고 있다. 식각 가스들은 Si 계열과의 높은 반응성으로 인해 17족 할로젠 계열의 가스인 F(플루오린), Cl(클로린), Br(브로민) 등이 사용되며, 플라즈마 생성 및 안정화, 식각 프로파일 조절, 식각 속도 조절 등을 목적으로 Ar(아르곤), He(헬륨), c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>(옥타플루오로사이클로부테인), O<sub>2</sub>(산소), H<sub>2</sub>(수소) 같은 가스들을 부가적으로 첨가한다. 현재 건식 식각 기술에 사용되는 가스 종류와 그 역할, 식

각 대상 물질을 다음과 같이 정리하였다(그림 1).

하지만 현재 반도체 건식 식각 공정에 사용되는 가스 중 CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>(헥사플루오로에탄) C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>(옥타플루오로프로페인), C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 같은 PFCs나, CHF<sub>3</sub>(플루오로포름), CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(다이플루오로메테인), CH<sub>3</sub>F(플루오로메테인)와 같은 HFCs 가스는 CO<sub>2</sub>에 비해 특히 높은 지구온난화지수(GWP)를 가진다. CO<sub>2</sub>가 1의 GWP 수치를 가지는 반면, CF<sub>4</sub>는 100년 기준으로 6,500, CHF<sub>3</sub> 11,700, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 675, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>는 8,700의 높은 GWP 수치를 가지고 있어 적은 양으로도 지구 온난화에 심각한 영향을 미치기 때문에 반도체 탄소 중립을 위해 이들보다 낮은 지구온난화지수를 가지는 다양한 신규가스가 연구 개발되어야 한다.

반도체 식각 공정에서 주로 사용되는 PFC와 HFC 가스 배출 감소를 위한 방법은 ① 교체(replace), ② 최적화(optimize), ③ 재활용(recycle), ④ 감소(abate) 4가지로 분류할 수 있다 [2,3]. ‘교체’는 대상 물질을 다른 물질로 대체하는 방법이며, ‘최적화’는 공정 및 사용하는 물질을 효율화하는 방법, ‘재활용’은 사용한 가스를 수집해 재사용하는 방법이다. 마지막으로 ‘감소’는 사용한 가스를 다른 가스로 변환시키거나 제거하는 방법이다. PFCs, HFCs 등의 고GWP 가스 배출을 줄이기 위해 많은 회사들이 다양한 방법을 시도하고 있다 [4,5]. 예를 들어, SK Hynix는 ‘감소’ 방법을 도입했으며, PFCs 가스별로 온도에 따라 분해율이 다른 점을 이용해 열을 발생시켜 가스를 분해한 다음 배출하는 원리를 사용한다. 1차 스크러버(point of use scrubber, POU), 미들 스크러버(middle wet scrubber), 2차 스크러버(main wet scrubber)로 구성된 3단계 처리 절차를 거쳐 PFCs, SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>O 등의 온실가스를 분해하고 있다. 삼성전자는 또한 온실가스 배출을 저감하기 위해 공정 가스 처리와 재생에너지 사용을 확대하고 있다 [6]. 공정 가스 처리 시설의 효율을 향상하기 위해 설비에 투입되

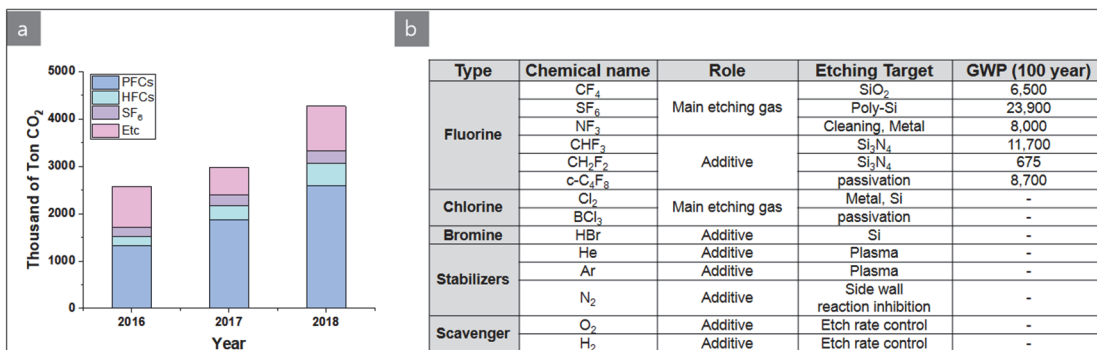


Fig. 1. (a) Current status of greenhouse gas emissions from semiconductor and display industries and (b) gases used in semiconductor dry etching process [The source of (a): Greenhouse Gas Inventory & Research Center of Korea].

는 회생 촉매 시스템 촉매에 금속을 첨가해 공정 가스 처리율을 87%에서 90%로 높이고 대체 가스에 대한 연구 개발을 지속하고 있는 등 회사에서 고GWP 가스 배출 감소를 위해 노력하고 있다. 인텔과 TSMC 또한 각각 2040년, 2050년까지 전 세계 업장에 대해 탄소 순 제로(carbon net zero)를 선언하며 PFCs와 HFCs의 대체제를 연구하고 있다 [7,8]. 하지만 이 방법들 중 가장 근원적이고 지속 가능한 솔루션은 가스 자체를 저GWP 가스로 대체하는 것이다. 따라서 저GWP 가스를 사용해 친환경적이면서도 현재 가스와 같은 성능을 내는 식각 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 리뷰에서는 저GWP 가스를 사용한 식각 연구에 대한 전반적인 연구 동향에 대해 언급하고, 더 나아가, 현재 연구의 한계점과 연구의 향후 발전 방향에 대해서도 논의하고자 한다.

## 2. 지구온난화지수(global warming potential, GWP) 개요

### 2.1 정의

온실 가스는 적외선 복사열을 흡수하거나 재방출하여 온실효과를 유발하는 대기 중의 가스 상태의 물질을 말한다. 이러한 온실 가스는 태양열이 지표면에 부딪힌 후 복사열이 지구 밖으로 빠져나가는 것을 막아주는 역할을 하는데, 그 농도가 적정 농도 이하이면 지구가 너무 빨리 식어 지구의 기온이 낮아지는 부작용이 발생하고, 농도가 너무 높으면 지구 온도가 너무 높아 고온과 가뭄과 같은 부작용이 발생하게 된다. 파리 협약에서 온실 가스로 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>, PFCs, HFCs, CH<sub>4</sub>, NF<sub>3</sub>의 7종이 지정되었으며, 이러한 온실가스가 온난화에 미치는 영향을 지수로 나타낸 것을 지구온난화지수(GWP)라고 한다. 지구온난화지수는 CO<sub>2</sub>를 기준으로 몇 배의 영향력을 끼치는지 측정되며, 지구온난화지수가 높을수록 환경에 미치는 영향이 크다는 것을 의미한다.

### 2.2 산출 방법

지구온난화지수(GWP)는 복사 강제력(radiative forcing capacity)과 대기 수명(atmospheric lifetime)의 곱을 이산화탄소의 복사 강제력과 대기 수명의 곱으로 나눠 계산하며, 주어진 기체에 대한 적외선 흡수량, 추정 기간(예시, 50년, 100년), 대기에서의 가스 수명과 같은 요인에 대해

영향을 받는다 [9]. 지구온난화지수를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$GWP(x) = \frac{RF_x \times \int_0^{TH} [x(t)] dt}{RF_{CO_2} \times \int_0^{TH} [x_{CO_2}(t)] dt} \quad (1)$$

이때 RF 항은 복사 강제력을 의미하며,  $\int_0^{TH} [x(t)] dt$  항은 대기 수명을 나타낸다.

복사강제력은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$RF = \sum_{i=1}^{250} 10\sigma_i F(v_i) \quad (2)$$

$\sigma_i$ 는 흡수단면적(absorbed cross-sectional area),  $v_i$ ,  $F(v_i)$ 는 각각 파장(wavelength)과 태양복사강제력(solar radiative forcing)을 의미한다. 즉, 복사강제력은 온실 가스가 흡수하는 단위 면적당, 단위 시간당 에너지의 양을 의미하며, 스펙트럼 영역(0~2,500 cm<sup>-1</sup>)은 250개의 동일한 구간으로 나누고 이를 적분하여 구한다.

흡수단면적은 FT-IR을 사용하여 구할 수 있으며, 다음과 같이 표현된다.

$$\sigma = \frac{\epsilon \ln 10}{N_A} = \frac{\ln 10}{N_A l c} A = \frac{\ln 10}{N l} A = \frac{2.303}{N l} (A - A_0) \quad (3)$$

$N_A$ 는 아보가드로 수(Avogadro's number),  $\sigma$ 는 흡수단면적(absorbed cross-sectional area)이다. A는 흡광도(absorbance)를 의미하며,  $\epsilon l c$ 를 곱한 값으로 계산되며, 이때  $\epsilon, l, c$ 는 각각 몰 흡수율(molar absorptivity), 투과 길이(transmission length), 농도(concentration)이다.

대기 수명은 대기 중에서 얼마나 가스가 오랫동안 머물며 지구 온난화 효과를 주는지를 의미한다. 대기 중 잔류 가스 농도가 기하급수적으로 감소하는 함수로 표현되며, 다음과 같이 나타낸다.

$$\int_0^{TH} [x(t)] dt = \int_0^{TH} e^{-t/\tau_x} dt \quad (4)$$

TH는 GWP의 추정 기간(estimated year) (ex. 20, 50, 100),  $\tau_x$ 는 대기 중 수명(life time in atmosphere)이다. x는 가스의 농도(concentration of gas). 대기 중 가스의 반응성, 결합 에너지 등 차이로 인해 감퇴(decaying)되는 속도가 다르기 때문에, 계산 시 대기 중 수명에 따라 지구 온난화 지수에 영향을 주게 된다. GWP 산출 방법을 통해, 높은 GWP 값은 큰 적외선 영역에서의 흡수력과 대기 중에서의 긴 수명과 연관된다는 것을 알 수 있다.

### 3. 저GWP 가스들에 대한 특징

고GWP 가스에 포함되는 과불화탄소(PFCs), 수불화탄소(HFCs)는  $C_xF_y$ ,  $C_xH_yF_z$ 의 구조식을 갖는 불소 화합물이다. 이들은 대부분 대기 중에서 잘 분해되지 않아  $CF_4$ ,  $C_4F_8$ ,  $CHF_3$ 와 같은 가스의 대기 수명은 각각 50,000, 3,200, 264 정도로 저GWP 가스에 비해 높은 특성을 가진다. 이는 대부분 단일결합을 하고 있기 때문에 대기 중에서 감퇴되는 속도가 느리기 때문이다. 반면 저GWP 가스들은 이와 다르게 대기 중에서 빠르게 감퇴되는 요건을 가지고 있다. 저GWP 가스의 종류는 크게 하이드로플루오르카본(hydrofluorocarbon), 불포화 플루오르카본(unsaturated fluorocarbon), 아이오딘계 플루오르카본(iodofluorocarbon), 산소를 포함하는 플루오르카본(oxygen-containing fluorocarbons)으로 나눌 수 있으며, 불포화 플루오르카본은 불포화결합을, 하이드로플루오르카본, 아이오딘계 플루오르카본, 산소를 포함하는 플루오르카본은 각각 수소원자, 아이오딘, 산소를 포함한다. 이때 GWP는 플루오르카본 분자에 산소, 수소, 아이오딘 원소를 넣거나 이중결합 등의 구조를 가지면 상대적으로 낮아지는 경향을 보이는데, 이중결합의 경우 파이 결합이 시그마 결합보다 잘 끊어질 수 있기 때문이다. 이중결합은 단일결합에 비해 시그마 결합 외에도 파이 결합을 이루고 있는데, 수치적으로 계산했을 때  $c=c$  결합이  $c-c$  결합보다 5배 해리되기 쉽기 때문에 대기 중에서보다 불안정하다. 따라서 비교적 잘 분해될 수 있기 때문에 대기 수명이 줄어들어 GWP 값을 낮추게 된다. 이와 비슷한 원리로 아이오딘 원소들은 플루오르카본과 약한 결합을 가져 대기 중에서 쉽게 분해될 수 있다. 수소나 산소가 포함되게 되면 플라즈마 식각 과정 중 HF (불화수소)나 CO (일산화탄소),  $CO_2$ ,  $COF_2$  (플루오린화카르보닐)와 같은 물질을 발생시킴으로써 GWP를 보다 낮출 수 있게 된다. 이러한 결합 에너지와 플라즈마 식각 과정에서 나오는 물질에 대한 차이 때문에 같은 분자식을 가진 물질이라도 결합과 구조에 따라 상이한 GWP 값을 가지며, 이러한 이성질체에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다.

## 4. 저GWP 가스를 사용한 식각 공정 연구

### 4.1 가스 종류에 따른 분류

#### 4.1.1 하이드로플루오르카본(hydrofluorocarbon)

하이드로플루오르카본 가스는 수소가 포함돼 PFCs보다

비교적 낮은 GWP를 가진다. 따라서 이를 대체하기 위한, 혹은 기존 반도체 산업에 사용되는  $CHF_3$ 와 같은 HFCs 가스보다 나은 성능을 보여주는 저GWP 가스를 찾기 위한 연구들이 진행되었다 [10-13]. 2001년 F. Fracassi와 R. d'Agostino는  $CH_2F_2$  (HFC32),  $CHF_2CHF_2$  (HFC134),  $CF_3CH_2F$  (HFC134a) 세 종의 낮은 GWP 값을 가지는 하이드로플루오르카본계 가스를 연구했다 [10]. 각각의 GWP는 순서대로 650, 1,000, 1,300이며  $O_2$ 를 첨가하여  $SiO_2$ 를 식각하였으며, 결과  $CH_2F_2$ 는 실리콘에 대해 낮은 선택비를 가졌으나, 반면 HFC134와 HFC134a는 산소가 첨가되었을 때 소자 식각 시 허용 가능한 선택비를 갖는다고 보고되었다. 또한 HFC13a-45%  $O_2$ 로 실험하였을 때 이방성의 식각 프로파일(profile)을 갖는 것 또한 확인함으로써 HFC134, HFC134a 가스가 친환경적이면서도 반도체 식각 공정에 사용될 수 있다는 가능성을 보여주었다. Yudai Miyawaki 연구팀은  $C_5HF_7/O_2/Ar$  플라즈마를 이용해 기존의 높은 GWP를 갖는  $C_5F_8/O_2/Ar$  플라즈마와 비교한 연구를 진행하였으며,  $C_5HF_7$ 을 사용했을 때  $SiO_2/Si_3N_4$ ,  $SiO_2/Poly-Si$  선택비 측면에서 40.6, 57.3을 각각 얻어 기존 가스보다  $C_5HF_7$ 을 사용했을 때 선택비 측면에서 높은 성능을 가지는 것을 밝혀내기도 했다 [11]. 하지만 이러한 하이드로플루오르카본은 다른 낮은 GWP 값을 가지는 플루오르카본 종류보다 비교적 높은 GWP 값을 가지고 있기 때문에 다른 종류의 플루오르카본에 대한 연구 또한 활발하게 진행 중이다.

#### 4.1.2 불포화 플루오르카본(unsaturated fluorocarbon)

불포화 플루오르카본은 2중 결합이나 3중 결합을 가진 결합을 갖고 있다. 이 결합들은 파이 결합을 포함하고 있는데, 파이 결합이 시그마 결합보다 약하고 이 결합이 끊어져 다른 물질과 첨가 반응을 일으킬 수 있기 때문에 반응성이 좋다. 따라서 이러한 특성이 대기 수명을 감소시키기 때문에 낮은 GWP를 갖으며, 관련 연구들이 지속적으로 진행되었다 [14-19].

2002년, Xi Li, Gottlieb S. Oehrlein 연구팀은 기존 가스인  $C_4F_8$ 를 사용한  $C_4F_8/Ar$  플라즈마와 낮은 GWP 값을 가지는  $C_4F_6/Ar$  플라즈마를 사용해  $SiO_2$ 에 대한 식각 특성을 비교하였다 [14]. 그 결과,  $C_4F_6$ 를 사용했을 때 더 많은 폴리머가 생기는 것이 알려졌으며 이 때문에  $SiO_2$ 의 식각 속도가  $C_4F_8/Ar$  플라즈마를 사용해 식각했을 때 더 높은 결과를 야기했다. 따라서 목적이 식각 속도와 선택비 중 우선 순위를 고려해 보다 높은 선택비가 우선일 경우, 낮은 GWP 값을 가지는  $C_4F_6$ 을 사용하는 것이 더 적합하다. 이 외에도 연구들이 진행되었지만,  $C_4F_6$ 와 같은 불포화 플루

오르카본은 식각 시 생산되는 폴리머 양이 많기 때문에 이에 대한 조절이 어렵고 식각 후 챔버를 세정(cleaning)하는 시간이 길어지는 단점을 가진다 [19].

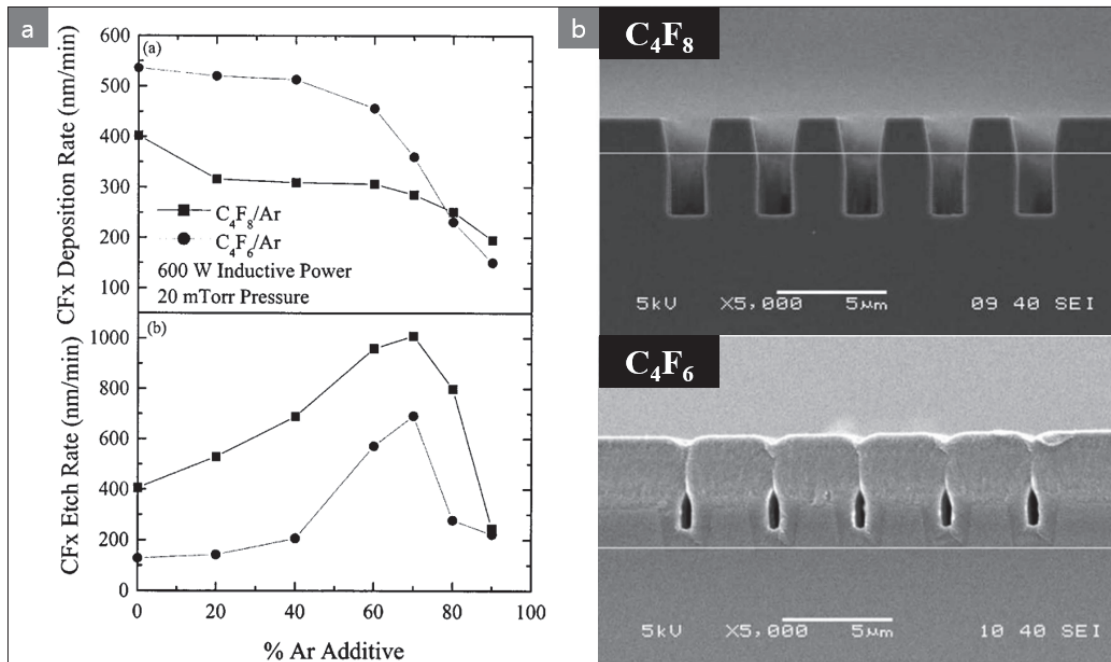
**4.1.3 아이오딘계 플루오르카본(iodofluorocarbon)**

CF<sub>3</sub>I와 같은 아이오딘계 플루오르카본에 대한 연구도 과거 활발하게 진행되었다 [20-22]. 1998년, Simon Karecki, Laura Pruette, Rafael Reif 연구팀은 유전체 식각 공정에서 PFCs를 대체하기 위해 다양한 아이오딘계 플루오르카본들을 연구하였다 [20]. Iodotrifluoromethane (CF<sub>3</sub>I), 1-iodoheptafluoropropane (CF<sub>2</sub>I-CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>), 2-iodoheptafluoropropane (CF<sub>3</sub>-CFI-CF<sub>3</sub>) 세 가지의 아이오딘계 플루오르카본을 사용하였으며, 하이드로플루오르카본인 2H-heptafluoropropane (CF<sub>3</sub>-CFH-CF<sub>3</sub>) 또한 연구되었다. 대체 가스로 연구되었지만 2,900의 비교적 높은 GWP를 가지는 2H-heptafluoropropane (CF<sub>3</sub>-CFH-CF<sub>3</sub>)과 같은 하이드로플루오르카본 비해 아이오딘계 플루오르카본들은 <1의 매우 낮은 GWP를 가진다. 대조군으로는 7,000의 높은 GWP를 갖는 기존 가스(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>)가 사용되었다. 실험 결과, 네 개 중 CF<sub>3</sub>I를 제외한 세 개 가스에서 TEOS 산화막을 식각할 때 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>를 대체할 수 있을 만한 특성을 보여줬다. CF<sub>3</sub>I가 성능을 보여주지 못한 이유는

식각 시 육안으로 보이는 입자들이 너무 많이 나왔으며, 아이오딘을 포함하는 잔여물이 챔버를 오염시키는데, 이 잔여물을 제거하기 힘들기 때문이다. 특히 주목할 점으로는 나머지 iodoheptafluoropropane의 이성질체들 모두에서 기존 공정보다 향상된 식각률(>10,000 Å/min)을 보였다.

**4.1.4 산소를 포함하는 플루오르카본(oxygen-containing fluorocarbon)**

산소를 포함하는 플루오르카본은 플라즈마 식각 과정 중 CO, CO<sub>2</sub>, COF<sub>2</sub>와 같은 물질을 발생시킨다고 알려져 있으며, fluoro-ether와 fluoro-alcohol의 경우 수소 원자와 불포화 결합이 대기 중에 있는 하이드록실 라디칼과의 반응성을 크게 증가시키기 때문에 낮은 GWP 값을 갖는다. 따라서 최근에는 산소를 포함하는 플루오르카본 가스를 이용한 연구들이 활발하게 진행되고 있다 [23-27]. 2018년, 성균관대학교 연구팀은 DF-CCP (Dual Frequency-Capacitive Coupled Plasma) 시스템을 이용하여 GWP<100을 가지는 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 가스에 대한 식각 특성을 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>와 비교하는 연구를 진행했다 [23]. 똑같이 산소를 포함하는 환경을 만들어 비교하기 위해 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>를 사용할 때는 O<sub>2</sub>를 첨가하여 그 결과를 hexafluoropropylene oxide (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O)와 비교하였으며, 그 결과 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O가 해리되는 비율이 높기



**Fig. 2.** (a) Fluorocarbon deposition and etch rates as a function of Ar additive to C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> at 600 W inductive power, 20 mTorr pressure, and 40 sccm gas flow without and with -100 V rf bias, respectively and (b) SEM micrographs of the etch profiles obtained after 20 cycles of the Bosch process using C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> plasma in the deposition step [14,17].

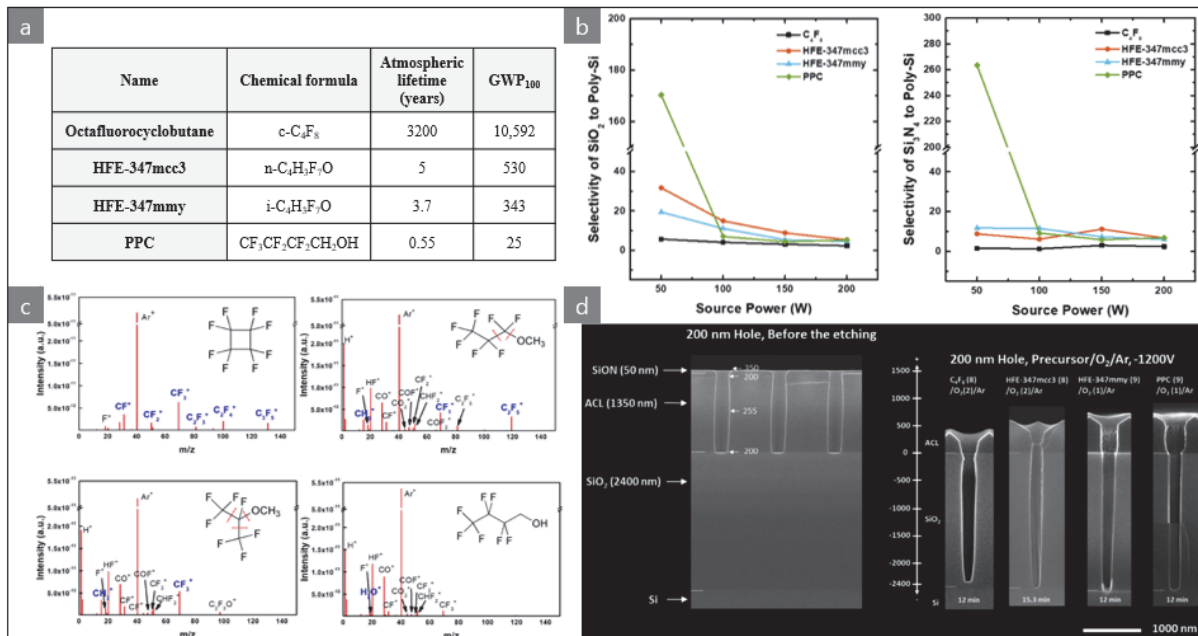
때문에 많은 F/CF<sub>x</sub> 가 플라즈마에 존재하게 되고, 따라서 식각 후 SiO<sub>2</sub> 표면에 플루오르카본층의 두께가 적기 때문에, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O를 사용했을 때 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>보다 SiO<sub>2</sub> 식각률이 높고 ACL (amorphous carbon layer)에 대한 SiO<sub>2</sub> 선택비가 낮았다. 또한 식각 프로파일을 비교했을 때, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O 가스를 사용하는 것이 보잉(bowing), 네킹(necking) 효과를 억제하여 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 가스를 사용했을 때보다 조금 더 이방성으로 깔끔하게 식각되어 프로파일이 우수한 특성을 가지는 것을 확인함으로써 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O가 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>을 대체할 수 있다는 가능성을 제시했다.

2020년 고려대학교 연구팀은 ICP 장비를 사용하여 SiON, Si, PMMA 3개 막질에 대한 식각 특성을 비교하였다. 저GWP 가스로는 C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O가 사용되었으며, 대조군으로는 CHF<sub>3</sub>이 사용되었다. CF<sub>4</sub>와 유량 비율을 0~40%로 바꾸어 가며 결과를 관찰했으며, 저GWP 가스에서 기존 가스보다 SiON 대비 Si, PMMA에서 높은 선택비와 더 이방성의 식각 프로파일을 얻었다 [24].

2022년 아주대학교 연구팀은 ICP 장비를 사용하여 3의 낮은 GWP 값을 가진 C<sub>5</sub>F<sub>10</sub>O 이성질체인 perfluoropropyl vinyl ether (PPVE)와 perfluoroisopropyl vinyl ether (PIPVE)를 비교하였다 [25]. 패턴된 샘플과 그렇지 않은 SiO<sub>2</sub> 샘플 모두에서 식각 특성을 비교하였으며, 패턴되지

않은 샘플에서는 PPVE를 사용했을 때의 식각률이 더 높았으나, 100 nm 직경의 구멍 패턴을 식각했을 때 PIPVE의 식각률이 더 높았다. 이유를 밝히기 위해 연구팀은 페러데이 케이지(Faraday cage)를 사용해 각도 의존성을 측정하였고, 그 결과 PIPVE가 PPVE보다 물리적 스퍼터링(physical sputtering) 효과가 더 큰 것을 밝혀냄으로써 이러한 경향의 차이를 식각 메커니즘 차이로 해석했다.

성균관대학교와 아주대학교 공동 연구팀은 2022년 ICP (inductively coupled plasma) 시스템을 이용하여 CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> (HFE-347mcc3), (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFOCH<sub>3</sub> (HFE-347mmy), and CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (PPC) 세 가지의 각각 530, 343, 25의 낮은 GWP 값을 갖는 C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O 이성질체 가스들에 대한 식각 특성을 발표하였다 [26]. 또한 이를 기존 고GWP 가스인 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>와 비교하였는데, 특성 평가 결과 특히 PPC 플라즈마에서 Poly-Si에 대한 SiO<sub>2</sub>와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 선택비가 각각 170, 263의 높은 값을 나타냈다. 또한 200 nm 구멍 패턴을 식각했을 때, 저GWP 가스 모두에서 좋은 식각 프로파일을 보이며 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>를 포함한 PFCs의 대체재로서의 가능성을 증명했다. 세 가지 저GWP 가스를 분석한 QMS (quadrupole mass spectrometer) 결과, 기존 고GWP 가스인 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>와 달리, 저GWP 가스에서 HF, CO가 우세한 피크(peak)인 것을 밝혀냈으며 그 중에서도 PPC는



**Fig. 3.** (a) Chemical information of C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>F<sub>7</sub>O fluoro-ethers and fluoro-alcohol isomers used in this study, (b) etch selectivity for SiO<sub>2</sub> to Poly-Si and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to Poly-Si of C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Ar plasma, HFE-347mcc3/Ar plasma, HFE-347mmy/Ar plasma, and PPC/Ar plasma as a function of the source power at bias voltage 700 V, (c) mass spectra at source power 50 W and bias voltage 700 V, and (d) etching profile SiO<sub>2</sub> with the 200 nm hole pattern [26].

알코올 그룹(alcohol group)으로부터 더 쉽게 수소가 플루오린과 결합하여 HF를 만들고, 산소와 탄소가 결합하여 CO를 만들 수 있기 때문에 더 적은 양의  $C_xF_y$  라디칼을 만들어내는 등 같은 분자식을 가진 이성질체라도 구조에 따라 플라즈마에서의 거동이 다르다는 것을 증명했다.

또한 같은 해인 2022년, 공동 연구팀은 고GWP 가스인  $C_4F_8$ 와 hexafluoroisopropanol ( $C_3H_2F_6O$ )을 이용해  $SiO_2$ 를 식각하여 식각률과 컨택홀(contact hole)을 관찰한 결과를 보고하기도 했다 [27]. 그 결과 HFIP의 식각률이  $C_4F_8/Ar$  플라즈마보다 높았으며, 그 이유를 HFIP에 있는 산소 원자 때문으로 분석하였다. 산소 라디칼이 플루오르카본 필름과 반응해 휘발성 생산물을 만들고, 따라서 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 결과 얇은 플루오르카본 필름이 HFIP 식각 후 만들어졌다는 것을 알 수 있었으며 이 연구 결과는 저GWP 가스 종류 선택에 따라 식각률을 향상시킬 수 있다는 것을 시사한다.

## 4.2 응용 분야에 따른 분류

저GWP 가스들을 사용해 현재 반도체 식각에서 활발하게 연구되고 있는 원자층 식각(atomic layer etching), 고종횡비 식각(high aspect ratio etching), 초저유전체 식각(ultra low-k dielectric etching)에 대한 연구가 진행되었으며, 이를 분류해 정리해 보았다.

### 4.2.1 원자층 식각(atomic layer etching)

원자층 식각(ALE)은 원자층 수준으로 한 층씩 물질을 식각하는 기법으로, 피처 사이즈(feature size)가 10 nm 미만인 반도체 제조를 위한 손상이 적은 식각 기술로 주목받고 있으며, 저GWP 가스들 또한 원자층 식각에 적용할 수 있다 [15,21].

2022년 한양대학교 연구팀은  $CF_3I$ 를 사용하여  $SiO_2$ 를 ALE 기법으로 식각하였다 [21]. 공정은  $SiO_2$  표면을 불소화(fluorinate)시키기 위해 플루오르카본 폴리머가  $CF_3I$ 를 사용하여 증착되고, 이렇게 증착된 폴리머와 불소화된  $SiO_2$ 를  $O_2$  플라즈마를 사용해 제거하는 순서로 진행되었다. 공정 변수를 최적화시킨 결과, 사이클당 9.3 Å의 식각률을 소스 전원(source power) 300 W에서 얻을 수 있었다. 원자층 식각은 표면 개조, 제거 등 몇 가지 단계를 거쳐 진행되는데, 이때 플라즈마 측정을 통한 방전 특성 이해를 바탕으로 다양한 박막에 대해 원자층 식각 윈도우를 도출하는 연구도 진행되었다. 2021년 한국표준과학연구원과 충남대학교 연구팀은  $Ar/C_4F_6$  가스를 사용하여 ALE의 최적화를 위한 방전 특성을 연구했다 [15]. 표면 개조

(modification step), 제거 단계(removal step), 원자층 식각의 전체 주기에 대해 종합적으로 연구하였으며 그 결과로  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ , Si 등 다양한 박막에 대해 준-원자층 식각(quasi-ALE)에 대해 성공했다.

### 4.2.2 고종횡비 식각(high aspect ratio etching)

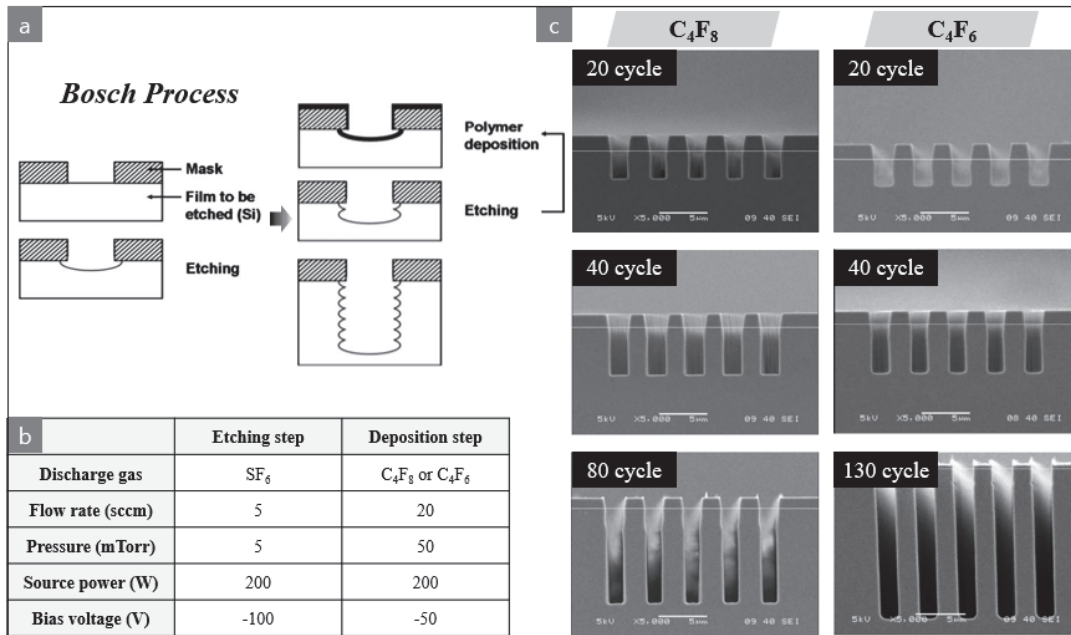
성균관대학교 연구진은 저GWP 가스를 활용하여 최근 고종횡비 식각 연구를 활발하게 진행하고 있다 [12,16]. 7의 저GWP 값을 가지는  $C_6F_6$ 의 식각 특성을 ICP와 CCP 장비 모두에서 연구하였으며, 그 결과  $C_6F_6$ 가 실제 산업에 적용될 때, CCP 시스템(system) 외에도 ICP에서  $SiO_2$  HARC (high aspect ratio contact) 식각 시 더 높은 식각률과 수직의 식각 프로파일을 얻을 수 있음을 보여주었다 [16]. ICP 장비 사용 시, CCP에 비해  $C_6F_6$ 가 해리되는 양이 많기 때문에 CCP보다 상대적으로 높은  $SiO_2$  식각률 (~400 nm/min)과 낮은 식각 선택비(~6.5)를 보였지만, CCP 시스템보다 식각 선택비가 낮았음에도 불구하고 무거운 이온 충돌이 보다 적고, 적절한 정도의 플루오르카본 층이 기판 표면에 형성되어 특정 조건에서 매우 이방성인  $SiO_2$  식각 프로파일을 얻을 수 있었다. 또한  $C_3H_2F_6$  이성질체에 대한 HARE (high aspect ratio etching) 특성을 비교하였으며, 그 결과 같은 화학적 조성을 가짐에도 불구하고 구조에 따라 플라즈마 특성이 달라져 식각 특성이 달라지는 것이 확인되었다 [12]. 이성질체로서 HFC-236fa, HFC-236ea, HFC-236ca 세 가지를 사용하였으며, 이들은 각각 두 개의  $CF_3$  구조, 하나의  $CF_3$ 와 하나의  $CHF_2$  구조, 두개의  $CHF_2$  구조의 차별점을 가진다. 따라서 다른 8,060 (HFC-236fa), 1,330 (HFC-236ea)의 GWP를 가진다. 이들 가스를 사용해 100 nm 구멍(hole)에서 식각 깊이와 식각 프로파일을 분석한 결과, 식각 깊이는 HFC-236fa에서 선형적으로 증가하는 반면 HFC-236ea는 그보다 비교적 덜 선형적으로 식각 시간에 따라 증가했다. HFC-236ca에서는 식각 시간에 따른 식각 깊이가 제일 얇았다. 따라서 이를 통해 표면 위에서 생성되는 폴리머(polymer)의 양이 HFC-236fa, HFC-236ea, HFC-236ca 순서대로 많은 결과를 얻었으며 그 이유를 알기 위해 실시한 OES (optical emission spectroscopy) 분석 결과, 플라즈마에서 높은  $CF_2$ , H 농도와 낮은 F 농도가 HFC-236fa, HFC-236ea, and HFC-236ca 순서대로 관찰되었다. 플라즈마에서  $CF_2$ 와 H 농도는 표면에 폴리머 형성을 증가시켜 주는 것과 연관이 있다. 하지만 반면, F 농도가 높을 경우  $SiO_2$ 나 Si, ACL 같은 물질의 식각률을 높여준다. 이를 통해 각각  $C_3H_2F_6$  이성질체 종류에 따른 패턴(pattern) 식각 경향을 비교하였다.

고GWP 가스와 저GWP 가스를 사용해 실리콘을 깊게 식각하는 공정(deep silicon etching process)을 진행하고, 그 특성을 비교한 연구도 진행되었다 [19,20]. 2008년 아주대학교 연구진은 고GWP 가스인 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>과 1 이하의 낮은 GWP 값을 가지는 가스인 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>에 대해 보쉬 공정(Bosch process)을 진행하고, 식각 특성과 프로파일을 관찰하였다 [17]. OES와 XPS 분석 결과, CF<sub>2</sub> 라디칼(radicals)과 낮은 비율의 F/C 플루오르카본 필름(film)이 플라즈마에서 생성되었기 때문에 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>를 증착 단계(deposition step)에서 사용하는 것이 두껍고 더 강하게 결합된 플루오르카본 필름을 형성하는 것을 알아냈다. 따라서 증착 단계에서 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>를 대체하기 위해서 지속 시간(duration time)을 바꿨고, 그 결과 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>에서도 똑같이 매우 이방성인 모양의 깊은 식각에 성공했다. 따라서, 이 연구는 현재 깊게 실리콘을 식각하는 공정에 사용되는 보쉬 공정 또한 저GWP 가스를 사용해 달성할 수 있음을 증명했다.

2009년, 이에 대한 후속 연구로 실제로 패턴 식각 시 위, 아래, 측면 세 부분에 실제로 폴리머 막이 증착되는 양을 비교했을 때 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 플라즈마에서 바닥 표면이 위쪽 표면보다 0.92로 0.65인 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마보다 높은 이유에 대한 것을 연구하기도 했으며, 그 이유는 증착 단계 동안 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마를 사용했을 때 실리콘 기판에 대한 더 높은 식각률 때문이다 [18].

**4.2.3 초저유전체 식각(ultra low-k dielectric etching)**

반도체 소자의 집적화가 진행되며, 저항(resistor) 성분과 커패시터(capacitor) 성분에 의해 발생하는 RC 지연 시간의 증가 문제가 대두되고 있다. 이를 개선하기 위해 알루미늄 합금 대신 구리를 와이어 물질로 사용하며, 커패시턴스를 줄이기 위해 저유전율 박막이 유전체로 사용된다. 다공성 SiCOH, SiOC 막과 같은 물질들은 식각 시 쉽게 손상되는 문제점이 있는데, 이를 저GWP 가스를 사용해 손상을 최소화시키는 연구가 진행되고 있다 [13,22]. 성균관대학교 연구진은 C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>의 하이드로플루오르카본계 가스를 이용해 SiCOH를 대상 물질로 식각할 때, 식각률, 식각 프로파일 외에도 표면 손상 결과를 관찰하였다 [13]. 현재 사용되고 있는 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>와 그 결과를 비교하였으며 비슷한 식각률과 식각 프로파일을 얻었음에도 불구하고, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>를 사용했을 때 플루오린 라디칼(fluorine radical)과 UV 배출이 더 적기 때문에 측면 손상이 적은 우수한 특성을 얻었다. 저GWP 가스 CF<sub>3</sub>I를 이용해 다공성 SiOC 막을 식각하면 CF<sub>3</sub>I 플라즈마의 포토레지스트와 SiOC의 탄소 원자에 대한 반응성이 더 적은 특성으로 인해 식각 후 포토레지스트의 남아 있는 두께가 두껍고 CF<sub>4</sub> 가스보다 선택비가 더 우수하며, 가장자리의 거칠기(line edge roughness, LER)를 억제하는 효과가 있다는 연구 또한 보고되었다 [22]. 이렇게 감소된 LER은 IV 특성의 열화를 개선해 주기 때문에,



**Fig. 4.** (a) Schematic of the individual steps in the Bosch process, (b) process conditions in the etching and deposition steps of the Bosch process, and (c) etching profile comparison using C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> gas [17].



적절한 저GWP 가스를 사용하면 환경 친화적인 식각 공정과 더불어 반도체 전기적 특성 또한 개선할 수 있을 것으로 전망된다.

## 5. 고려해 볼 점

많은 저GWP 가스들이 건식 식각 공정에 사용되기 위해 연구되어 왔으나, 다음과 같은 부분이 고려되어야 한다. 첫 번째로는 짧은 대기 중 수명이다. 저GWP 가스들의 대부분이 비교적 짧은 대기 수명을 갖는다. 이러한 특성은 가스들이 낮은 GWP를 갖게 해주지만, 반면 대기 중에서의 반응성이 좋기 때문에 보관 기간이 보다 짧으며 오염에 취약한 문제가 있다. 두 번째로, 독성이 강한 가스들이 많다는 점이다. 이는 첫 번째 대기 수명 문제의 연장선으로, 반응성이 강하기 때문에 신체 내부로 들어왔을 때, 보다 강한 독성을 나타낸다. 이때 독성은 여러 가지 지표로 표현될 수 있으며, 그중 하나인 LC<sub>50</sub> inhalation rat (기체로 흡입 시, 실험 쥐의 50%가 사망하는 용량)을 기준으로 <3,000 이하인 맹독성을 가지는 가스가 많다. 따라서 이러한 가스의 보관 및 사용에 주의해야 한다. 세 번째로 식각 컨트롤(control)이 보다 어렵다는 점이다. 낮은 GWP를 가지는 물질 중 하나인 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>과 같은 불포화 플루오르카본의 경우, 플라즈마 상에서 해리되는 양이 적어 선택비는 높일 수 있으나 기판의 표면에 형성되는 폴리머의 양이 많기 때문에 이를 조절해 적절한 식각률과 식각 프로파일을 얻는 것이 어렵다. 마지막으로 PFCs를 대체하는 연구 중, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>과 같은 첨가 식각 가스를 대체하려는 연구는 활발하게 진행되고 있지만 CF<sub>4</sub>와 같은 주요 식각 가스에 대한 연구는 미흡하다는 점이다. 그 이유는 주요 식각 가스로 역할 하기 위해서는 높은 F/C 비율을 가져 플라즈마 발생 시 플루오린 라디칼의 밀도가 높아야 하는데, 낮은 GWP를 가지려면 특성상 대기 중 수명을 줄이기 위해 이중결합이나 수소, 산소, 아이오딘과 같은 다른 원소를 포함하기 때문에 상대적으로 F/C 비율이 낮다는 것이다. 따라서 많은 저GWP 가스들이 선택비는 높지만 식각률 면에서는 낮은 특성을 보인다. 첨가 식각 가스를 저GWP 가스로 대체하는 것도 중요하지만, 결국 가장 궁극적으로 대체하는 것이 시급하고, 중요한 것은 주요 식각 가스를 대체하는 것이다. 따라서 이에 대한 개선방향이 필요하다. 이 외에도 가스의 제조 가능성, 제조 시 사용하는 원재료의 GWP, 가격, 분해 후 배기가스의 GWP 등 여러 가지가 고려되어야 할 것이다.

## 6. 결론

반도체 제조 공정은 지구온난화지수(GWP)가 높은 가스에 현재 크게 의존하고 있으나, 탄소 중립 문제로 인해 전 세계적으로 고GWP 가스 사용을 줄이기 위해 많은 시도가 이루어지고 있다. 회로 패턴을 만드는 과정 중, 건식 식각 공정은 고중형비 구조를 만들기 위해 과불화탄소(CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), 하이드로플루오르카본(CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)과 같은 높은 GWP 값을 가지는 가스들의 사용을 요구한다. 이러한 고GWP 가스를 대체하기 위한 방법에는 여러 가지 방법이 있으나, 저GWP 가스로 대체하는 것이 가장 근원적이고 지속 가능한 해결책이다. GWP는 복사강제력과 대기 중 수명에 의해 결정되며, 낮은 GWP를 갖는 가스들은 수소, 산소, 아이오딘이나 이중결합을 포함하여 대기 중에서 감퇴되는 속도가 빠른 특성을 갖고 있다. 현재 하이드로플루오르카본, 불포화 플루오르카본, 아이오딘계 플루오르카본, 산소를 포함하는 플루오르카본 등의 저GWP 가스를 사용하여 식각하는 연구들이 진행되었으며, 이를 응용해 원자층 식각, 고중형비 식각, 초저유전체 식각 등 다양한 분야에서 접목하려는 시도가 이뤄지고 있다. 또한 현재 저GWP 가스의 연구 및 개발 시, 몇 가지 고려되어야 하는 부분을 다루었다. 짧은 대기 수명으로 인한 오염, 인체에 대한 유해성, 식각 컨트롤 등의 문제를 고려해야 하며, 특히 PFCs 중 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>을 대체하는 연구들은 활발하게 진행되고 있지만, CF<sub>4</sub>와 같은 주요 식각 가스를 대체하는 연구가 부족해 보인다. C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>은 식각 시 식각 프로파일 등을 조절하기 위해 첨가로 넣어주는 가스이고 실제로 식각에 주로 관여하는 주요 식각 가스는 CF<sub>4</sub>와 같은 가스이므로, 이를 대체하기 위한 연구가 필요해 보인다. 이 외에도 가스의 제조 가능성, 제조 시 사용하는 원재료의 GWP, 가격, 분해 후 배기가스의 GWP 등 여러 가지가 고려되고 연구가 더욱 진행된다면, 지속 가능하고 궁극적인 반도체 탄소 중립을 실현할 수 있을 것으로 전망된다.

## ORCID

Joonki Suh  
Hongsik Jeong

<https://orcid.org/0000-0002-0221-8447>  
<https://orcid.org/0000-0003-4367-5625>

## 감사의 글

This work was supported by the MOTIE (Ministry of Trade, Industry & Energy) (No.1415180209, Development of ecofriendly hydrofluoroolefin dry

etching gas with high etching gas manufacturing technology). This work was also partially supported by UNIST research fund (1.220024.01).

## REFERENCES

- [1] F. Illuzzi and H. Thewissen, *J. Integr. Environ. Sci.*, **7**, 201 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1080/19438151003621417>]
- [2] M. T. Radoiu, *Radiat. Phys. Chem.*, **69**, 113 (2004). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806x\(03\)00455-9](https://doi.org/10.1016/S0969-806x(03)00455-9)]
- [3] L. Pruette, S. Karecki, R. Reif, L. Tousignant, W. Reagan, S. Kesari, and L. Zazzera, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1149 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1393328>]
- [4] E.L.F. Schipper, *Rev. Eur. Community Int. Environ. Law*, **15**, 82 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1467-9388.2006.00501.x>]
- [5] J. P. Chang and J. W. Coburn, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **21**, S145 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.1600452>]
- [6] Samsung Semiconductor USA, Lesser Emissions, *More Sustainable Our Efforts to Reduce Greenhouse Gas*, <https://semiconductor.samsung.com/us/sustainability/environment/climate-action/we-are-minimizing-greenhouse-gases-until-we-hit-zero>.
- [7] Taiwan Semiconductor Manufacturing Company, Ltd., *TSMC Fluorinated Greenhouse Gas (F-GHGs) Emissions Reduction Declaration for Y2021*, [https://esg.tsmc.com/download/file/esg\\_greenhouse\\_gas\\_inventory\\_e.pdf](https://esg.tsmc.com/download/file/esg_greenhouse_gas_inventory_e.pdf) (2022).
- [8] Intel Newsroom, *Net-Zero Greenhouse Gas Emissions in Operations, Intel Commits to Net-Zero Greenhouse Gas Emissions in its Global Operations by 2040*, <https://www.intel.com/content/www/us/en/newsroom/news/net-zero-greenhouse-gas-emissions-operations.html> (2022).
- [9] A. R. Ravishankara, S. Solomon, A. A. Turnipseed, and R. F. Warren, *Science*, **259**, 194 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.259.5092.194>]
- [10] F. Fracassi, R. d'Agostino, and F. Illuzzi, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **19**, 427 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.1354978>]
- [11] Y. Miyawaki, Y. Kondo, M. Sekine, K. Ishikawa, T. Hayashi, K. Takeda, H. Kondo, A. Yamazaki, A. Ito, H. Matsumoto, and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 016201 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.016201>]
- [12] H. W. Tak, H. J. Lee, L. Wen, B. J. Kang, D. Sung, J. W. Bae, D. W. Kim, W. Lee, S. B. Lee, K. Kim, B. O. Cho, Y. L. Kim, H. D. Song, and G. Y. Yeom, *Appl. Surf. Sci.*, **600**, 154050 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154050>]
- [13] H. W. Tak, J. K. Jang, D. Sung, D. S. Kim, D. W. Kim, and G. Y. Yeom, *Mater. Express*, **10**, 834 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1166/mex.2020.1777>]
- [14] X. Li, X. Hua, L. Ling, G. S. Oehrlein, M. Barela, and H. M. Anderson, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **20**, 2052 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.1517256>]
- [15] M. Y. Yoon, H. J. Yeom, J. H. Kim, W. Chegal, Y. J. Cho, D. C. Kwon, J. R. Jeong, and H. C. Lee, *Physics of Plasmas*, **28**, 063504 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0047811>]
- [16] D. Sung, L. Wen, H. Tak, H. Lee, D. Kim, and G. Yeom, *Materials*, **15**, 1300 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.3390/ma15041300>]
- [17] H. Rhee, H. Kwon, C. K. Kim, H. J. Kim, J. Yoo, and Y. W. Kim, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **26**, 576 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.2884763>]
- [18] H. Rhee, H. M. Lee, Y. M. Namkoug, C. K. Kim, H. Chae, and Y. W. Kim, *J. Vac. Sci. Technol., B*, **27**, 33 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.3039690>]
- [19] T. Tran-Quinn and M. Lakritz, *Proc. 2008 IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference* (IEEE, Cambridge, USA, 2008) p. 37. [DOI: <https://doi.org/10.1109/ASMC.2008.4529003>]
- [20] S. Karecki, L. Pruette, R. Reif, T. Sparks, L. Beu, and V. Vartanian, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4305 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1838955>]
- [21] S. Y. Kim, I. S. Park, and J. Ahn, *Appl. Surf. Sci.*, **589**, 153045 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153045>]
- [22] E. Soda, S. Kondo, S. Saito, Y. Ichihashi, A. Sato, H. Ohtake, and S. Samukawa, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **26**, 875 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.2919137>]
- [23] H. S. Lee, K. C. Yang, S. G. Kim, Y. J. Shin, D. W. Suh, H. D. Song, N. E. Lee, and G. Y. Yeom, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **36**, 061306 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.5027446>]
- [24] J. Lee, Y. Nam, J. Lee, H. W. Lee, and K. H. Kwon, *Plasma Sci. Technol.*, **22**, 105505 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ab9b5a>]
- [25] S. You, J. H. Kim, and C. K. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **39**, 63 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11814-021-0987-x>]
- [26] Y. Kim, S. Kim, H. Kang, S. You, C. Kim, and H. Chae, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 10537 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c017050>]
- [27] S. You, Y. J. Lee, H. Chae, and C. K. Kim, *Coatings*, **12**, 679 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings12050679>]