

## Dual-frequency $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ capacitively coupled plasma를 이용한 실리콘질화물과 ArF PR의 무한 선택비 식각 공정

박창기, 이춘희, 김희대, 이내응\*

성균관대학교 신소재공학부

### Infinite Selectivity Etching Process of Silicon Nitride to ArF PR Using Dual-frequency $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ Capacitively Coupled Plasmas

Chang Ki Park, Chun Hee Lee, Hui Tae Kim, Nae-Eung Lee\*

School of Advanced Materials Science & Engineering and Center for Advanced Plasma Surface  
 Technology, Sungkyunkwan University, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea

(Received 25 May 2006 ; accepted 15 June 2006)

#### Abstract

Process window for infinite etch selectivity of silicon nitride ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) layers to ArF photoresist (PR) was investigated in dual frequency superimposed capacitive coupled plasma (DFS-CCP) by varying the process parameters such as low frequency power ( $P_{\text{LF}}$ ),  $\text{CH}_2\text{F}_2$  and  $\text{H}_2$  flow rate in  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$  plasma. It was found that infinite etch selectivities of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  layers to the ArF PR on both blanket and patterned wafers can be obtained for certain gas flow conditions. The etch selectivity was increased to the infinite values as the  $\text{CH}_2\text{F}_2$  flow rate increases, while it was decreased from the infinite etch selectivity as the  $\text{H}_2$  flow rate increased. The preferential chemical reaction of the hydrogen with the carbon in the polymer film and the nitrogen on the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  surface leading to the formation of HCN etch by-products results in a thinner steady-state polymer and, in turn, to continuous  $\text{Si}_3\text{N}_4$  etching, due to enhanced  $\text{SiF}_4$  formation, while the polymer was deposited on the ArF photoresist surface.

*Keywords:* Etch, Nitride, CCP, ArF PR, Dual frequency

## 1. 서 론

실리콘 반도체 디바이스 제조를 위한 디바이스의 집적도가 끊임없이 증가함에 따라 포토리소그래피의 분해능 향상을 위하여 더 짧은 파장이 필요하게 되었다. 그러나 짧은 파장을 이용한 PR은 더 얇아지게 되었고 더 약한 플라즈마에 대한 내성을 가지게 되어 건식 식각 공정이 어렵게 되었다. 따라서, 다양한 공정에서 사용되고 있는 ArF PR을 마스크로 한 건식 식각 공정의 개발이 중요한 쟁점이 되고 있으나, 일반적인 플로오로카본 플라즈마 식각 공정에서는 실리콘질화물( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )과 ArF PR 간의 높은 선택비를 얻기 힘들었다.

Dual frequency capacitively coupled plasma (2f-CCP) etcher는 종종 ArF PR을 마스크로 하여 100 nm 이하 선평 기술의 절연층 에칭에 사용되고 있다. 표면에 입사하는 이온 유속(ion flux)과 이온 에너지(ion energy)를 독립적으로 제어할 수 있기 때문에 2f-CCP는 절연층 식각을 위하여 집중적인 연구와 개발이 이루어졌었다<sup>1-6)</sup>. 즉, 높은 주파수 파워( $P_{\text{HF}}$ ) 소스는 플라즈마 생성을 제어하고, 낮은 주파수 파워( $P_{\text{LF}}$ ) 소스는 쉬스(sheath)에서 이온의 운동에너지를 제어할 수 있다<sup>3-6)</sup>. 특히, 최근에는 낮은 주파수와 높은 주파수 소스가 두개의 전극판에 따로 연결되는 것이 아니라, 하나의 전극판에 두개의 주파수 파워 소스를 연결한 dual frequency superimposed CCP(DFS-CCP)가 개발되어 사용되고 있다.

\*Corresponding author. E-mail : nelee@skku.edu

항후 PR 두께의 지속적인 감소와 함께 CD (critical dimension) 사이징이 50 nm 이하로 줄어들 것으로 예상된다. 이러한 나노 스케일 플라즈마 식각의 경우 ArF PR을 이용한 하드마스크 패터닝의 어려움 때문에 multi-layer resist (MLR)와 같은 새로운 식각 방법이 요구되고 있지만, 이는 곧 제조 비용의 상승을 초래한다. 따라서 ArF PR을 이용하여  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 같은 하드마스크의 간단한 패터닝 공정기술의 개발은 매우 중요하다. 이러한 관점에서 불꽃 배 DFS-CCP를 이용한 무한히 높은 선택비를 갖는 질연층 식각 공정은 아주 흥미로운 분야라 할 수 있다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 식각 장비는 8-inch DFS-CCP 장비이다. HF 파워 소스에는 각각 다른 세 개의 주파수(13.56, 27.12, 60 MHz)가 각각 연결되어 있으며, LF 파워 소스로 2 MHz가 연결되었다. 본 실험에서 공정 압력은 260 Torr; 공정시간은 1분, HF와 LF 주파수는 27.12 MHz와 2 MHz를 조합하였고, HF 소스 파워는 ( $P_{HF}$ )는 400 W로 고정시킨 상태에서 LF 파워( $P_{LF}$ ),  $\text{CH}_2\text{F}_2$ 와  $\text{H}_2$  가스유량을 변화시키면서 실험하였다. ArF PR(180 nm)/BARC(28 nm)/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  적층을 가지는 패터닝 실리콘 웨이퍼를 사용하였고, 실험에서 사용된 패터닝의 CD는 약 130 nm이다. 실리콘질화물 층은 LPCVD를 이용하여 증착되었다. 또한 패터닝되지 않은 ArF PR과  $\text{Si}_3\text{N}_4$  웨이퍼도 준비하였다. ArF PR은 동진 세미컨 (Dongjin Semicon Co. Ltd., 한국)에서 제공한 샘플을 사용하였다.

본 실험에서는 실리콘질화물 하드마스크 식각 공정을 위하여  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$  혼합 가스를 사용하였다. 식각 후 패터닝되지 않은 웨이퍼(ArF PR,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )의 박막 두께 측정과 패터닝된 ArF PR/BARC/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  적층의 형상 및 두께 측정을 위하여 광학각 표면두께 측정기(SJ2000DX, K-MAX, Korea)와 전체 방출 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 각각 사용하였다. 또한 실리콘질화물 식각시,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  가스와  $\text{H}_2$  가스 유량 변화에 따른 표면의 화학적 조성을 분석하기 위하여 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를, 플라즈마 진단을 위하여 optical emission spectrometer(OES)를 각각 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

우선,  $P_{HF}$ 를 고정된 상태에서 LF 파워( $P_{LF}$ )를 변

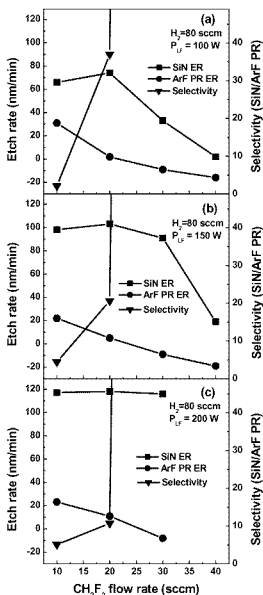


Fig. 1. Etch rates and etch selectivities of the blanket  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and ArF PR etched for 1 min under the condition of  $P_{HF}$ (400 W)/260 Torr/500 Ar/80  $\text{H}_2$  as a function of the  $\text{CH}_2\text{F}_2$  flow rate for the  $P_{LF}$  of (a) 100 W, (b) 150 W, (c) 200 W.

화와  $\text{CH}_2\text{F}_2$  유량에 따른 패터닝되지 않은 실리콘질화물과 ArF PR 웨이퍼의 식각 특성을 연구하였다. 그림 1은  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$  가스 조합에서  $\text{H}_2$ 와 Ar 유량을 80, 500 sccm으로 각각 고정시킨 채  $\text{CH}_2\text{F}_2$  가스를 10에서 40 sccm으로 변화시키며 식각했을 때 실리콘질화물과 ArF PR의 식각률과 식각 선택비를 나타낸 그래프이다. 이때, 마이어스 파워에 대한 효과를 알아보기 위하여  $P_{UF}$ 를 100, 150, 200 W로 각각 변화시키며 실험하였다. 그림 1에서 보여진 바와 같이  $\text{CH}_2\text{F}_2$  유량이 증가할수록  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 ArF PR의 식각률이 감소하였다. 이때,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 ArF PR 식

각료의 음의 값은 표면에  $\text{CH}_x\text{F}_y$  폴리머(polymer)가 증착 됐음을 의미한다. 더 많은  $\text{CH}_x\text{F}_y$  가스 유량은  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 ArF PR 표면에  $\text{CH}_x\text{F}_y$  폴리머의 증착을 증가시킬뿐만 아니라 식각물을 감소시키고 또한, 식각 선택비를 증가시킨다. 여기서 주목할만한 점은  $\text{CH}_x\text{F}_y$  가스 유량이 30 sccm 이상일 때 무한히 높은 식각 선택비가 얻어 졌다는 것이다. 왜냐하면,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  층이 지속적으로 식각되는 동안에 ArF PR의 표면 위에는  $\text{CH}_x\text{F}_y$  폴리머층이 증착되었기 때문이다.

그림 2는  $\text{CH}_x\text{F}_y$  가스 유량을 20 sccm으로 고정 한 상태에서  $\text{H}_2$  유량을 변화시키며 식각했을 때

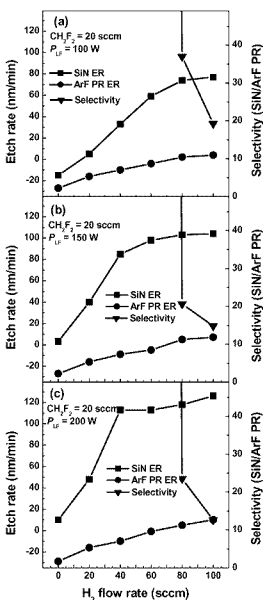


Fig. 2. Etch rates and etch selectivities of the blanket  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and ArF PR etched for 1 min under the condition of  $P_{rf}(400 \text{ W})/260 \text{ mTorr}/500 \text{ Ar}/20 \text{ CH}_x\text{F}_y$  as a function of the  $\text{H}_2$  flow rate for the  $P_{LF}$  of (a) 100 W, (b) 150 W, (c) 200 W.

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 와 ArF PR의 식각물과  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ArF PR}$  식각 선택비를 나타낸 그래프이다.  $\text{H}_2$  유량이 증가함에 따라 ArF PR과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 식각물이 점점 증가하였다. 이 실험에서  $\text{CH}_x\text{F}_y$  폴리머의 증착과 식각이 ArF PR과  $\text{Si}_3\text{N}_4$  식각물에 매우 중요한 역할을 할 수 있다.  $\text{H}_2$  유량이 60 sccm 이하일 때 무한히 높은 식각 선택비를 얻을 수 있었고,  $\text{H}_2$  유량이 더 많이 증가함에 따라  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ArF PR}$  식각 선택비가 감소하였다.

그림 1과 2에서 ArF PR과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의  $P_{LF}$  변화에 따른 식각물의 변화 역시 비교할 수 있다.  $P_{LF}$ 가 증가함에 따라 ArF PR과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 식각물은 증가한 반면에 식각 선택비는 감소하였다. 이는  $P_{LF}$ 의 증가가 이온 폭격(bombardment) 에너지로 증가시키기 때문에 ArF PR과  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 식각물이 증가한 것이다<sup>6</sup>.

식각시 플라즈마 속 반응종들의 연구를 위하여 OES를 사용하였다. 이 실험에서 H I (656.3, 486.1 nm)의 방출 peak를 주로 측정하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이,  $P_{LF}$ 가 증가할수록,  $\text{CH}_x\text{F}_y$  가스 유량이 감소할수록,  $\text{H}_2$  유량이 증가할수록 H I peak의 세기가 증가하였다. 이는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 식각물 변화와 일치하는데,  $\text{CH}_x\text{F}_y/\text{H}_2/\text{Ar}$  플라즈마에서 수소 라디칼(radical)이  $\text{Si}_3\text{N}_4$  층 표면에 존재하는  $\text{CH}_x\text{F}_y$  (hydro-fluorocarbon) 폴리머를 제거하는 역할을 하기 때문이다.

$\text{H}_2$  가스의 첨가 효과를 알아보기 위하여 식각된 실리콘질화물 표면의 화학적 변화를 XPS로 분석하였다. 실험조건은 그림 1에서의  $P_{LF}$  100 W일 때와 같은 조건에서 실험하였다. 식각된 실리콘질화물 표면으로부터 얻어진 Si 2p와 C 1s 스펙트럼을 사용하여 다음 식을 이용하여  $\text{CH}_x\text{F}_y$  박막 두께를 계산하였다<sup>7,8</sup>.

$$d_{\text{polysync}} = \lambda_{C(1s)} \ln \left( 1 - \frac{I_{C(1s)}^d}{I_{C(1s)}} \right)^{-1} \quad (1)$$

$$d_{\text{polysync}} = \lambda_{Si(2p)} \ln \left( \frac{I_{Si(2p)}^d}{I_{Si(2p)}} \right)^{-1} \quad (2)$$

$\text{CH}_x\text{F}_y$  폴리머 층의 두께( $d_{\text{polysync}}$ )는 식각된 실리콘 질화물 표면으로부터 얻어진 C 1s와 Si 2p의 광방출 강도( $I_{C(1s)}^d, I_{Si(2p)}^d$ )와 100 nm 이상 증착된  $\text{CH}_x\text{F}_y$  층과 순수한 실리콘 웨이퍼( $I_{C(1s)}, I_{Si(2p)}$ )의 강도를 이용하여 계산되었다. 여기서  $\lambda_{C(1s)}$ 와  $\lambda_{Si(2p)}$ 는 C 1s와 Si 2p 광전자의 평균자유행로이며, 각각 2.5 nm와 3.5 nm를 계산에 사용하였다. 그림 4에서 보는 바와 같이,  $d_{\text{polysync}}$  값은 두가지 방법 모두 비슷한 결과값을 가진다. 그림 1과 4에서 보듯이,  $\text{H}_2$  유

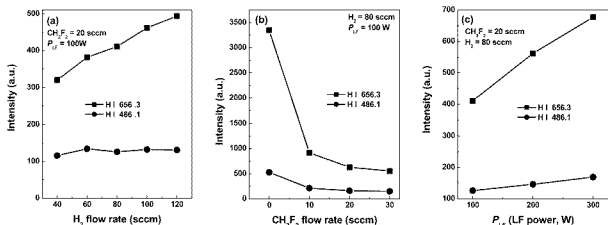


Fig. 3. Optical emission intensity of H radicals by OES as a function of the (a)  $H_2$  flow rate, (b)  $CH_2F_2$  flow rate, (c)  $P_{LF}$  at a fixed  $P_{LF}$  of 400 W.

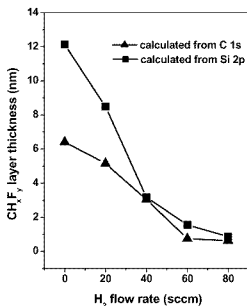


Fig. 4. The hydro-fluorocarbon ( $CH_2F_2$ ) film thickness calculated from XPS data on silicon nitride surface as a function of  $H_2$  flow rate.

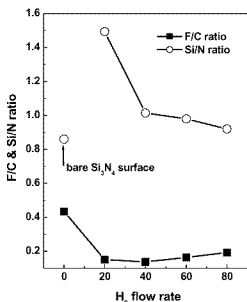


Fig. 5. F/C ratio of steady-state hydro-fluorocarbon ( $CH_2F_2$ ) layer and Si/N ratio of the etched  $Si_3N_4$  surface determined from XPS analysis as a function of  $H_2$  flow rate.

랑이 증가할수록 ArF PR과 실리컨질화물 표면의 폴리머 생성이 감소한 반면에 ArF PR과 실리컨질화물의 식각률은 증가하였다. 정상상태(steady-state)의 폴리머 두께 감소는 실리컨질화물의 식각률 증대시킨다<sup>9,11</sup>.

그럼 Si는 실리컨질화물과 정상상태의  $CH_2F_2$  폴리머의 조성에 대한  $H_2$  유량의 효과를 알아보기 위하여 XPS 스펙트럼으로부터 얻어진 F/C와 Si/N 조성비이다.  $H_2$  유량이 0에서 20 sccm으로 증가했을 때 F/C 조성비가 감소하였다. 이는 수소가 플라즈마 속에서 또는, hydro-fluorocarbon 박막에 있는 플로린 원자들을 제거하기 때문이다<sup>10</sup>. 더 많은  $H_2$  가스를 흘려주자 F/C 조성비가 조금씩 증가하였는데

$CH_2F_2$  폴리머가 HCN과 같은 반응물을 형성하여 효과적으로 제거되기 때문인 것으로 풀이된다. 정상상태의  $CH_2F_2$  폴리머 속에 있는 플로린이 실리컨질화물의 식각에 사용되어지기 때문에 실리컨질화물의 식각률은  $CH_2F_2$  박막내의 플로린이 소모되는 것보다 매우 큰 연관성이 있다<sup>9</sup>. 또한,  $H_2$  유량이 많아질에 따라  $SiF_4$  분자들의 형성이 증가하여 Si/N 조성비는 점점 감소하였는데 실리컨질화물의 식각시 생성되는 HCN과 같은 CN 함유 부산물에 의한 N 제거가 식각 부산물인  $SiF_4$  분자들의 형성을 더 빠르게 증가시켜 표면의 Si/N 조성비가 감소하는 것으로 사료된다.

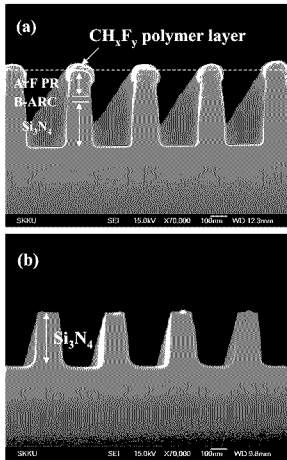


Fig. 6. FE-SEM images of the pattern wafer etched for 3 min under the condition of  $P_{in}(400 \text{ W})/260 \text{ m Torr}/500 \text{ Ar}/20 \text{ CH}_2\text{F}_2/60 \text{ H}_2$  (a) pattern with the ArF PR intact, (b) pattern ashed by  $\text{O}_2/\text{CF}_4$  plasma.

무한히 높은  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ArF PR}$  식각 선택비를 확인하기 위하여 패넌된 웨이퍼에서도 실험을 하였다. ArF PR/BARC/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  적층 구조를 갖는 패넌된 웨이퍼를 그림 1에서와 같은 조건에서 3분 동안 식각한 후에 FE-SEM 측정을 하였다. 이때  $\text{H}_2$  유량은  $60 \text{ sccm}$ 이다. 식각된 샘플의 CD는  $130 \text{ nm}$ 이고  $180 \text{ nm}$ 의 두께를 갖는 ArF PR과 에칭(ashing)된 패넌을 각각 그림 6(a)와 6(b)에 나타내었다. 패넌되지 않은 웨이퍼의 식각에서와 마찬가지로 실리콘 질화물이 지속적으로 식각되는 동안 ArF PR의 표면에는  $\text{CH}_x\text{F}_y$  폴리머가 증착되었기 때문에 무한히 높은 식각 선택비를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 실험에서, 우리는  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$  플라즈마에서 DFS-CCP를 이용하여 실리콘 질화물과 ArF PR 간의 무한히 높은 식각 선택비를 얻기 위한 공정조건

을 연구하였다.  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $P_{in}$ 의 변화에 따라서 실리콘 질화물과 ArF PR의 식각률 변화를 분석하였다.  $\text{CH}_2\text{F}_2$  가스가 감소할수록,  $\text{H}_2$  가스 유량과  $P_{in}$ 가 증가할수록 식각률이 상승하였다. 특히 플라즈마 내 수소 중들이 실리콘 질화물 표면 위에 존재하는 정상상태의 폴리머 두께를 조절하는데 매우 중요한 역할을 하였다. 즉,  $\text{H}_2$  유량이 증가할수록 실리콘 질화물 표면 위의  $\text{CH}_x\text{F}_y$  폴리머들은 효과적으로 제거되었고, HCN과  $\text{SiF}_4$  등과 같은 식각 부산물들에 의하여 실리콘 질화물은 지속적으로 식각되었다. 반면에 ArF PR의 표면에는 폴리머의 생성이 지속적으로 이루어져 PR이 더 이상 식각되지 않았다. 따라서 무한히 높은 식각 선택비를 얻을 수 있었고, 이 결과는 하드마스크의 간단한 식각 공정에 유용하게 응용 될 수 있을 것이다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술훈/산업자원부에서 시행한 "시스텝 IC 2010 사업"에 의해 수행 되었습니다. 본 연구에 사용된  $193 \text{ nm}$  ArF photoresist를 제공해주신 (주)동진세미켐에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. D. H. Kim, C. H. Lee, S. H. Cho, N.-E. Lee, J. Vac. Sci. Technol., B 23 (2005) 2203.
2. J. Kim, Y. S. Chae, W. S. Lee, J. W. Shon, C. J. Kang, W. S. Han, J. T. Moon, J. Vac. Sci. Technol., B 21 (2003) 790.
3. V. Georgieva, A. Bogaerts, R. Gijbels, J. Appl. Phys., 94 (2003) 3748.
4. P. C. Boyle, A. R. Ellingboe, M. M. Turner, Plasma Sources Sci. Technol., 13 (2004) 493.
5. P. C. Boyle, A. R. Ellingboe, M. M. Turner, J. Phys. D: Appl. Phys., 37 (2004) 697.
6. H. C. Kim, J. K. Lee, Phys. Rev. Lett., 93 (2004) 085003.
7. D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, 2nd ed. Wiley, New York, 1 (1990) 135.
8. T. E. F. M. Standaert, C. Hedlund, E. A. Joseph, G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol., A 22 (2004) 53.
9. M. Schaepkens, T. E. F. M. Standaert, N. R. Ruefcr, P. G. M. Sebel, G. S. Oehrlein, J. Vac. Sci. Technol., A 17 (1999) 26.
10. Y. Zhang, G. S. Oehrlein, F. H. Bell, J. Vac. Sci. Technol., A 14 (1996) 2127.
11. M. Matsui, T. Tatsumi, M. Sekine, J. Vac. Sci. Technol., A 19 (2001) 1282.