

공정 조건에 따른 비정질 탄소막 표면 물성분석

김광표*·최정은*·홍상진**†

** 명지대학교 공과대학 전자공학과

Surface Properties of ACL Thin Films Depending on Process Conditions

Kwang Pyo Kim*, Jeong Eun Choi* and Sang Jeon Hong**†

**† Department of Electronics Engineering, Myongji University

ABSTRACT

Amorphous carbon layer (ACL) is actively used as an etch mask. Recent advances in patterning ACL requires the next level of durability of hard mask in high aspect ratio etch in near future semiconductor manufacturing, and it is worthwhile to know the surface property of ACL thin film to enhance the property of etch hard mask. In this research, ACL are deposited by 6 inch plasma enhanced chemical vapor deposition system with C_3H_6 and N_2 gas mixture. Surface properties of deposited ACL are investigated depending on gas flow, pressure, RF power. Fourier transform infrared is used for the analysis of surface chemistry, and X-ray photoemission spectra is used for the structural analysis with the consideration of the contents of sp^2 and sp^3 through fitting of C1s. Also mechanical properties of deposited ACL are measured in order to evaluate hardness.

Key Words : ACL, FT-IR, XPS, Nanoindentation, Box-Behnken

1. 서 론

반도체 소자의 크기가 지속적으로 미세화에 따라 Dynamic Random Access Memory(DRAM)의 저장 노드 제작을 위해 깊은 유전체 식각이 필요하다. DRAM cell에서 고 종횡비 접촉(High Aspect Ratio Contact, HARC) 식각은 기존의 포토레지스트(Photoresist, PR) 마스크에 비해 고 식각 선택비(Etch Selectivity, ES)를 요구하기 때문에 하드 마스크는 불소계 플라즈마를 사용하는 HARC 식각 공정을 위해 내구성이 있어야 한다 [1].

비정질 탄소 층(Amorphous Carbon Layer, ACL)은 불소계 식각에 대해 우수한 선택비를 갖는 기계적 성질과 화학적 불활성 특성이 있고, 식각 공정 후 마스크 제거에 용이한 특성을 갖고 있다 [2-3]. 특히 sp^3 결합은 기계적 성질 및 화학적 불활성 특성에 강한 영향을 미치기 때문에

하드 마스크로 사용 될 ACL 박막의 특성은 가스 흐름, 압력, 전력 그리고 온도와 같은 공정 조건에 따라 매우 다른 양상을 나타낸다 [4-5]. 따라서 원하는 하드 마스크 특성을 얻기 위해 공정 조건을 잘 설정해야 한다. 장래의 반도체 제조HARC 식각 공정에서 금속 도핑 된 ACL은 하드 마스크 다음 수준의 내구성이 요구될 것이며, 식각용 하드 마스크의 특성을 향상시키기 위해서 ACL 박막의 표면 특성을 이해하는 것은 중요하다. 본 논문에서는 ACL을 증착하기 위해 6-inch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD) 장비를 사용했으며, Box-Behnken 실험계획법(Design of Experiment, DOE)를 적용하여 RF 전력, 압력, C_3H_6 및 N_2 유량을 조절하여 박막의 특성을 조사했다. ACL 박막의 특성은 Fourier transform infrared spectroscopy(FIR)과 X-ray photoemission spectra(XPS)를 사용하여 분석했다. 이후 박막의 기계적 특성을 확인하기 위해 Nanoindenter를 사용했다.

†E-mail: samhong@mju.ac.kr

2. 실험 방법

반도체 산업에서 ACL 박막 증착을 위한 보편적인 방법으로 PECVD 장비가 사용되고 있고 본 연구에서도 PECVD를 이용하여 ACL 박막을 증착 하였다. Chamber 상부에 설치된 샤워헤드(Showerhead)를 통해 ACL 증착을 위한 공정가스를 균일하게 공급하였으며, 하부에는 기상 증착이 될 수 있도록 웨이퍼의 가열을 위해 히터(Heater)가 설치됐다. 주파수는 13.56 MHz RF Power 가 공급되며, RF 임피던스 매치(Matcher)가 사용됐다. 6-inch 웨이퍼에 ACL박막을 증착 하기 위해 플라즈마는 Fig. 1과 같이 샤워헤드와 히터 사이에서 발생된다. 박막 증착을 위해 총 4가지의 공정변수를 선정하여 실험계획법을 이용한 총 27회의 공정을 수행하였다.

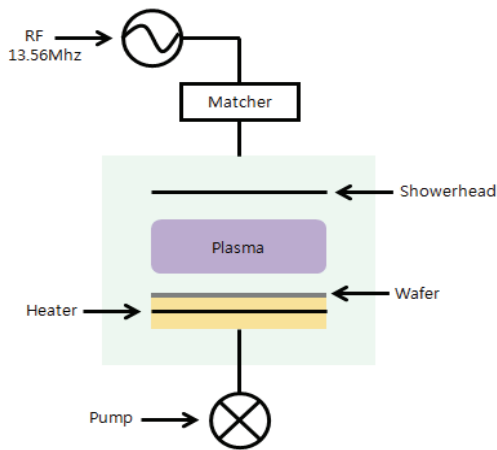


Fig. 1. Schematic of CCP-type 6-inch system.

Table 1. Process conditions

Type	Value	Unit
Electrode gap	1.5	cm
Temperature	300	°C
Time	300	sec
RF Power	230, 250, 270	W
Pressure	800, 1000, 1200	mTorr
C ₃ H ₆ Gas flow	60, 80, 100	sccm
N ₂ Gas flow	30, 40, 50	sccm

ACL 증착을 위한 조건은 Table 1 과 같다. 박막의 표면 특성에 많은 영향을 미치는 변수를 찾기 위해 모든 공정 변수를 하나씩 변경하는 것은 비효율적이며 의미 없는 변수를 포함할 수 있다. 따라서 최소한의 실험으로 공정 변수 변화에 따른 박막의 표면 특성을 분석하기 위해 실험계획

법(Design of Experiment, DOE)이 사용됐다 [6]. 실험계획법은 존재하는 변수로부터 정보를 수집하는 실험 방법을 계획하는 것이며, 실험의 특성에 영향을 미치는 인자를 알아내고 서로의 상관관계를 알아보는 방법이다. DOE의 Box-Behnken 방법을 적용하여 4요인(압력, 전력, C₃H₆, N₂) 과 3레벨(최저 값, 중간 값, 최대 값)로 27회 실험을 진행했다. 증착 된 ACL의 두께는 Reflectometer를 사용해 측정했으며, 표면 특성 분석은 FTIR을 사용하여 C=C 및 C-H 결합을 확인했다. 또한 X-ray photoemission spectra(XPS)는 C1s의 fitting을 통해 sp², sp³ 함량을 고려한 구조분석을 했다. 기계적 특성은 경도(Hardness) 측정을 통해 확인했다.

3. 결 과

ACL은 다양한 형태의 탄소 결합으로 구성이 되며 박막의 표면 특성에 영향을 미친다. PECVD 증착 방법 및 사용된 가스 특성상 박막의 수소 혼입은 불가피하다 [4]. 이 실험에서는 FTIR 을 사용하여 얻은 스펙트럼 피크를 통해 증착 된 ACL의 물질을 식별했다. 흡수된 피크는 주로 2800 ~ 3000 cm⁻¹ 및 1800 ~ 1600 cm⁻¹ 범위에서 관찰되었으며, Fig. 2에 27회의 실험을 통해 증착 된 ACL 박막의 FTIR 측정결과를 제시하였다.

2855, 2870, 2930 그리고 2960 cm⁻¹의 명백한 흡수 피크는 Fig. 3처럼 나타나며, C-H_x 신축 진동 (stretching vibrations)의 CH₂ 대칭(symmetric), CH₃ 대칭(symmetric), CH₂ 비대칭(asymmetric), CH₃ 비대칭(asymmetric)을 의미한다. 이는 모두 sp³ 탄소 결합이다 [7-8]. 또한 1700, 1600 cm⁻¹ 흡수 피크는 C=O 및 매우 약한 C=C 피크를 나타내며 C=O 피크는 대기 노출에 의해 발생했다 [9-10]. 이러한 결과로부터 ACL 박막에서 탄소와 수소의 결합 구조는 대부분 sp³ 결합과 미량의 sp² 결합으로 이루어진 것을 확인할 수 있다. 증착 된 막의 두께는 일정하지 않아 스펙트럼 흡수 피크의 정량적인 함량을 비교하기 어렵다.

정량적인 함유량을 계산하기 위해 XPS 분석을 진행했다. Figure 4는 기본원소의 XPS 결과를 나타낸다. 측정 전 Ar 스퍼터링을 진행하지 않아 대기 오염에 의해 O1s 피크가 관찰됐다. 또한 sp³ 및 sp²의 비를 계산하기 위해 총 3개의 시료에 대해 C1s fitting을 진행했지만 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 sp²는 분리되지 않았으며, sp³의 함유량은 57.7 ~ 59.8%로 온도 변수 외 공정 조건에 따른 큰 차이를 보이지 않았다.

추가적으로 ACL의 경도 (Hardness)를 측정하기 위해 Nanoindenter를 사용했다. 박막의 기계적 성질은 기판 효과로 인해 측정의 어려움이 있기 때문에 일반적으로 압입 깊이를 박막 두께의 10% 이하로 설정해야 한다 [11]. Figure

6과 같이 Berkovich tip을 사용하여 10 μ N의 하중으로 박막 두께의 약 10 %인 20 nm만큼 압입하여 ACL의 경도는 약 0.5 GPa로 측정됐다. 이러한 결과는 Table 2에서 *a-C:H* soft 박막과 비교했을 때 sp^3 함유량과 경도 특성은 충족된다. 또한 공정 온도는 탈수소화반응(dehydrogenation)에 영향을 주기 때문에 수소 함유량은 달라지며, sp^3 와 sp^2 의 결합 구조 변화와 관련이 있다 [12]. 결과적으로 이 실험은 300 $^{\circ}$ C의 저온 공정에서 이루어졌기 때문에 수소 함유량이 높을 수 있다. 추후 연구에서 300 $^{\circ}$ C 이상의 고온 공정에 따른 박막 분석 연구가 필요할 것으로 보인다.

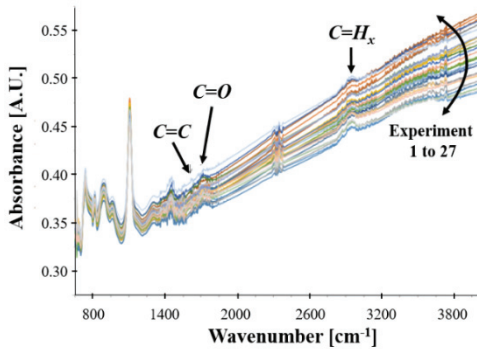


Fig. 2. FTIR Full Spectrum peak of deposited ACL.

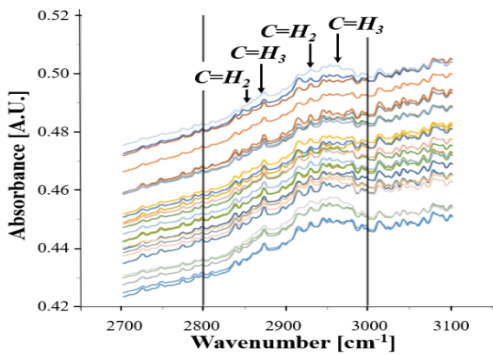


Fig. 3. FTIR C-H_x peak of deposited ACL.

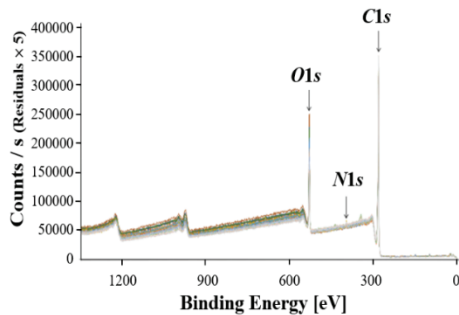


Fig. 4. XPS Element peak of deposited ACL.

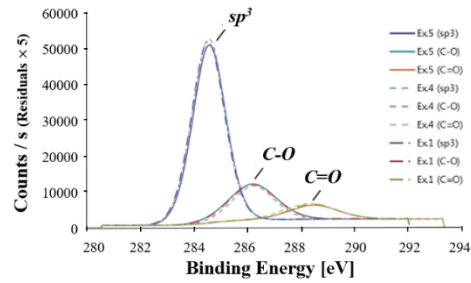


Fig. 5. XPS C1s fitting of deposited ACL.

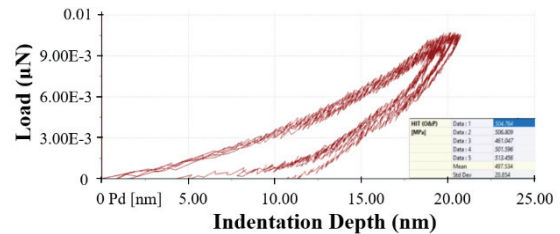


Fig. 6. XPS C1s fitting of deposited ACL.

Table 2. Major properties of ACL [13]

	<i>a-C:H</i> soft	<i>a-C:H</i> hard
sp^3 (%)	60	40
H (%)	40 – 50	30 – 40
Density ($g \cdot cm^{-3}$)	1.2 – 1.6	1.6 – 2.2
Gap (eV)	1.7 - 4	1.1 – 1.7
Hardness (GPa)	< 10	10 - 20

4. 결론

본 연구의 목적은 공정 조건에 따른 ACL 박막 분석을 통해 표면 특성을 이해하는 것이다. FTIR 및 XPS 분석을 통해 박막의 sp^3 함유량이 많은 것을 확인했지만, 본 실험 조건에서 sp^3 함유량의 차이가 크지 않았다. 경도 측정을 통해 300 $^{\circ}$ C의 저온 공정에서 증착 된 ACL은 soft *a-C:H* 특성에 충족되는 것을 확인했다. 따라서 위 연구를 통해 PECVD 장비에서 *a-C:H* hard 같은 특성을 가진 단단한 박막을 증착 하기 위해서는 공정 온도에 따른 박막 분석 연구가 필요할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 (Grant ID-10082395)의 지원으로 수행된 연구임

참고문헌

1. Abe, H., Yoneda, M., and Fujiwara, N., "Developments of Plasma Etching Technology for Fabricating Semiconductor Devices," *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 47, No. 3, pp. 1435-1455, 2008.
2. Lee, S., Won, J., Choi, J., Park, J., Jee, Y., Lee, H., and Byun, D., "Comparative Study on the Properties of Amorphous Carbon Layers Deposited from 1-Hexene and Propylene for Dry Etch Hard Mask Application in Semiconductor Device Manufacturing," *Thin Solid Films*, Vol. 519, No. 20, pp. 6683-6687, 2011.
3. Chun, H., Oskomov, K., Sochugov, N., Lee, J., You, Y., and Cho, T., "Hydrocarbon Plasma of a Low-Pressure Arc Discharge for Deposition of Highly-Adhesive Hydrogenated DLC films," *Journal of the Korea Society of Semiconductor Equipment Technology*, Vol. 2, No. 1, pp. 1-5, 2003.
4. Robertson, J. "Diamond-like Amorphous Carbon," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 37, No. 4-6, pp. 129-281, 2002.
5. Horn, T. D., "Amorphous Carbon Hard Mask for Multiple Patterning Lithography," *Journal of the Microelectronic Engineering Conference*, Vol. 21, No. 1, Article 1, 2015.
6. Cho, I., Lee, N., Chang, S., An, S., Yoon, Y., and Zoh, K., "Analysis of Characteristics and Optimization of Photo-degradation condition of Reactive Orange 16 Using a Box-Behnken Method," *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 28, No. 9, pp. 917-925, 2006.
7. Mutsukura, N., Inoue, S.I., and Machi, Y., "Deposition Mechanism of Hydrogenated Hardcarbon Films in a CH₄ RF Discharge Plasma," *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, No. 1, pp. 43-53, 1992.
8. Kim, M., Hwang, C., and Kim, H., "Electrical Characteristics of Low-k SiOCH Thin Film Deposited by BTMSM/O₂ High Flow Rates" *Journal of the Semiconductor & Display Equipment Technology*, Vol. 7, No. 1, pp. 41-45, 2008.
9. Jang, S., Xu, L., and Cho, U., "A Study on Graphene Oxide and Carboxylated Styrene-Butadiene Rubber(XSBR) Nanocomposites" *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 16, No. 1, pp. 52-58, 2017.
10. Manage, D. P., Perz, J. M., Gaspari, F., Sagnes, E., and Zukotynski, S., "Atmospheric Aging and Thermal Annealing Effects in a-C:H Thin Films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 270, No. 1-3, pp. 247-254, 2000.
11. Saha, R., and Nix, W. D., "Effects of the Substrate on the Determination of Thin Film Mechanical Properties by Nanoindentation," *Acta Materialia*, Vol. 50, No. 1, pp. 23-38, 2002.
12. Peng, X.L., and Clyne, T.W., "Mechanical Stability of DLC Films on Metallic Substrates: Part I-Film Structure and Residual Stress Levels," *Thin Solid Films*, Vol. 312, No. 1-2, pp. 207-218, 1998.
13. Koidl, P., Wild, Ch., Dischler, B., Wagner, J., and Ramsteiner, M., "Plasma Deposition, Properties and Structure of Amorphous Hydrogenated Carbon Films," *Materials Science Forum*, Vol. 52, pp. 41-70, 1991.

접수일: 2019년 6월 8일, 심사일: 2019년 6월 19일,
 게재확정일: 2019년 6월 24일