액상플루오르카본전구체(Liquid Fluorocarbon Precursor)의 기화를 이용한 흡착 및 회수

박준영 · 오병문 · 김경남*

대전대학교 신소재공학과

Adsorption and Recovery using Vaporization of Liquid Fluorocarbon Precursor

Junyoung Park, Byoungmoon Oh, and Kyongnam Kim*

Department of Materials Science and Engineering, Daejeon University, Daejeon 34520, Republic of Korea

Abstract: PFC gas is primarily used during the etching process in the manufacture of ULSIs and in cleaning after CVD processes. PFC is classified as a greenhouse gas that stays in the atmosphere for a long time and has a high GWP. High capacity and high integration have been achieved in recent years as semiconductor device structures have been replaced by vertical layer structures, and the consumption of PFC gas has exploded due to the increase in high aspect ratio and patterning processes. Therefore, many researchers have been working on methods to decompose, recover, and reuse the gas after the etching process to reduce the emissions of PFC gas. In this study, etching and recovery processes were performed using C_5F_8 in L-FC which is in liquid phase at room temperature. Among the L-FCs, C_5F_8 gas has a high C/F ratio, similar to that of the C_4F_8 gas, which is a conventional PFC gas. In addition, to confirm its reusability, the recovered C_5F_8 was injected back into the chamber, and the electron temperature, plasma density, and ion energy distribution were analyzed. Based on these experimental data, the reliability of the etch processes performed with recovered C_5F_8 gas was evaluated, and the possibility of reusing the recovered C_5F_8 gas was confirmed.

(Received March 27, 2020; Accepted April 14, 2020)

Keywords: liquid fluorocarbon, plasma etching, global warming potential

1. 서 론

CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_8 과 같은 PFC(Perfluorocarbon) 가스들은 반도체/디스플레이 산업에서 사용되는 대표적인 가스이다 [1]. 특히 반도체 공정에서 PFC 가스는 ultra-large scale integrated circuits(ULSIs)의 제조를 위한 식각 공정과 CVD(Chemical Vapor Deposition) 공정 후의 클리닝에 주로 이용되는 대표적인 온실가스이다 [2-14]. 최근 몇 년 동안 반도체 소자 구조가 빠르게 변화함에 따라 고용량화와 고집적화를 위해 수직 층상 구조가 사용되어 왔고, 패터닝이 필요한 공정들과 고종횡비 공정의 증가로 인해 PFC 가스소모량은 폭발적으로 증가하고 있다 [16,17].

이러한 PFC 가스는 물리, 화학적으로 안정하여 대기 중에 긴 시간 머물게 되며, 높은 global warming potential (GWP)를 가지고 있기 때문에 지구 온난화를 촉진하는 대표적인 온실 가스로 분류된다 [18,19]. 따라서 많은 연구자들이 PFC 가스의 배출을 줄이기 위해 식각 후의 가스를 분해, 회수, 재사용하는 방법을 연구해왔다 [13-15]. Marilena Roduiu 등은 플라즈마 분해를 통해 온실가스를 처리하는 방법에 대해 연구하였다 [20]. 하지만 이러한 방법은 추가적인 환경 오염을 야기할 수 있는 이차 부산물이 생성되게 된다는 단점이 있다. 특히 공정에 이용되지 않고 배기되는 순수한 가스까지 분해하기 때문에 비용면에서 막대한 손실이 발생한다. 또한 김정은 등은 멤브레인(membrane)을 이용하여 반응하지 않은 순수한 가스의 회수에 대해 연구하였다 [21]. 이 경우 PFC 가스의 선택적 분리를 위한 높은 선택도의 멤브레인 제조가 어렵다. 또한 다양한 고가의 압력 조절 장치와 다른 추가적인 장치가 필

- 박준영 · 오병문: 연구원, 김경남: 교수

*Corresponding Author: Kyongnam Kim

[Tel: +82-42-280-2413, E-mail: knam1004@gmail.com]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

요하다는 단점이 있다. James J. Spivey는 플라즈마 공정 중 발생한 가스를 흡착을 통해 회수하는 연구를 수행하였다 [22]. 이러한 방법은 흡착 모듈의 구조가 비교적 단순하고 고순도의 공정 가스를 회수할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 boiling point가 매우 낮은 기존의 PFC 가스에는 적용이 어렵고, 효율이 낮기 때문에 사용이 제한적이다. 이러한 문제는 boiling point가 높아 상온에서 액상으로 존재하는 플루오르카본 전구체를 사용함으로써 해결이 가능하며, 이 경우 기존의 PFC 가스에 비해 더 높은 온도에서 흡착이 가능하다. 따라서 상온에서 액상인 L-FC(Liquid Fluorocarbon)에 대한 연구는 흡착과 재사용뿐만 아니라 높은 GWP를 갖는 기존 PFC 가스를 대체하기 위한 방향으로도 진행되어왔다. L-FC 중에서도 C_3F_8 은 C_4F_8 과 유사한 높은 C/F ratio를 갖기 때문에 Si에 대한 SiO_2 의 고선택비 식각을 위해 C_4F_8 의 대안으로써 많은 연구가 진행되어왔다 [23-25].

본 연구에서는 L-FC 중 C_3F_8 을 사용하여 식각 공정을 수행하였고, 공정이 끝난 후 반응에 사용되지 않고 배기되는 식각 가스를 흡착 모듈에서 흡착하여 회수하였다. 그리고 회수 전 후 챔버 내의 잔류 기체와 C_3F_8 플라즈마의 특성에 대해 분석하였다. 이러한 실험 데이터를 바탕으로 회수한 C_3F_8 을 사용하여 진행된 식각 공정의 신뢰성을 평가하였으며, 회수한 C_3F_8 의 재사용 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

그림 1은 흡착 및 회수 모듈이 설치된 유도결합형 플라즈마 식각 시스템(ICP, Inductively Coupled Plasma system)의 개략도이다. 직경이 260 mm이고 높이가 400 mm인 원통형의 챔버를 사용하였다. 플라즈마 방전을 위한 source로 직경이 7 mm인 spiral-type 안테나를 사용하였으며, 플라즈마와 안테나 사이에 20 mm두께의 quartz를 사용하여 안정적으로 전력을 전달하였다. 플라즈마 소스와 기판 사이의 거리는 115 mm이며, 기판의 직경은 125 mm였다. 설치된 흡착 모듈의 길이는 2000 mm이며, 기화를 위한 히터와 흡착을 위한 액체 질소 주입부, 온도 측정을 위한 6개의 thermocouple gauge로 구성되었다. 다양한 공정가스의 흡착을 위한 최적의 온도를 제어하기 위해 액체 질소를 주입하며 히터를 동시에 가동시켜 흡착 모듈의 온도를 -200°C 부터 200°C 까지 제어할 수 있었다. 실험을 위한 공정 가스로는 C_3F_8 을 사용하였다.

기존의 PFC 가스에 비해 boiling point가 상대적으로 높아 상온에서 액상으로 존재하는 L-FC는 흡착을 통한 회

Fig. 1. Schematic diagram of an ICP etching system with adsorption modules installed.

Fig. 2. PFCs and L-FCs according to boiling and melting point.

수가 용이한 장점이 있다. 다양한 PFC 가스와 L-FC의 boiling point를 그림 2에 나타냈다.

Si와 SiO_2 의 선택적 식각을 위해 널리 사용되는 C_4F_8 은 상온에서 기체로 존재하며 boiling point가 -6°C 이기 때문에 회수가 어렵다. 반면 C_3F_8 과 같은 L-FC는 높은 boiling point로 인해 상온에서 액상으로 존재하기 때문에 회수가 용이하다. 이러한 특성을 고려하여 C_3F_8 을 이용한 흡착 및 회수에 관한 연구를 진행하였다. Dry pump (Ebara, 20×40)을 사용하여 2×10^{-3} Torr의 저진공 상태를 만들고, TMP(Turbo-Molecular Pump, Varian, ATH 1600M)을 2차 펌프로 사용하여 5×10^{-6} Torr의 고진공 상태를 만들었다. 흡착을 위한 모듈의 냉각은 액체 질소를 사용하였으며, 정확한 온도 제어와 유지를 위해 히터를 동시에 가동하였다. 흡착을 위한 최적 온도를 찾기 위해 흡착 모듈의 온도를 -140°C 부터 20°C 씩 증가시키며 흡착 모듈 앞 단과 뒷 단의 압력 변화를 관찰하였다. 식각 공정 중 발생한 불순물에 의한 흡착 특성을 확인하기 위해 C_3F_8 플라즈마를 이용한 식각 공정을 진행하는 동시에 흡착에 관한 연구를 수행하였다. 플라즈마의 안정적인 방전을

Fig. 3. (a) Pressure change in chamber.

Fig. 3. (b) Pressure change in back of the module when C₅F₈ is injected with 5 mTorr. Fig. 3. (c) Pressure change in back of the module when C₅F₈ is injected with 10 mTorr. Fig. 3. (d) Pressure change in back of the module when C₅F₈ is injected with 15 mTorr.

위해 공정 가스로 Ar과 C₅F₈을 혼합하여 사용하였다. 식각은 10 mTorr의 공정압력, 100 W의 ICP source power (13.56 MHz RF Generator, Dressler Cesar 1330)와 -100 V의 dc bias voltage (13.56 MHz RF Generator, Youngsin RF, YSR-06MF)의 조건에서 수행되었다. 식각 공정이 끝난 후 흡착 모듈을 모듈 앞 뒷단의 밸브를 이용하여 고립시키고, 식각 공정 중 흡착된 C₅F₈을 히터를 이용하여 재기화시켜 챔버로 회수하였다. 회수된 가스의 공정에 대한 적용성 및 신뢰성을 평가하기 위해 다양한 입력 전력과 dc bias voltage 변화에 따른 플라즈마 및 식각 공정의 특성을 분석하였다. 플라즈마 식각 공정에서 순수한 C₅F₈과 식각 공정 중 흡착된 가스의 성분 분석을 비교하기 위해 RGA (Residual Gas Analyzer, Extorr XT300)를 사용하였다. 회수 전 후 식각 가스의 플라즈마 밀도, 전자 온도 등의 특성을 확인하기 위해 Langmuir probe (Impedans, Inc.)를 사용하였으며, 회수 전 후의 이온에너지분포를 분

석하기 위해 Ion Energy Analyzer (Impedans, Semion)을 설치하였다. 이온 에너지 분석기의 센서는 기판 중앙에 위치하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착 및 회수 기초 특성 연구

그림 3의 (a)~(d)는 C₅F₈을 이용한 식각 공정 중 흡착 모듈의 온도에 따른 압력 변화에 대한 실험 결과를 나타낸다. 공정 압력에 따른 흡착 특성을 조사하기 위하여 챔버의 압력은 5 mTorr부터 15 mTorr까지 변화시켰다. 흡착을 위한 최적의 온도를 찾기 위해 흡착 모듈의 온도를 -140 °C부터 20 °C 간격으로 증가시키고 바라트론 게이지 (Baratron Gauge)를 통해 흡착 모듈의 압력 변화를 관찰하였다. 설정된 공정 압력에서 챔버의 압력은 온도에 관계없이 거의 일정하게 그대로 유지되었다. 하지만 흡착 모듈에서는 모듈

Fig. 4. RGA analysis of residual gas in the chamber before and after recovery.

의 온도가 -100°C 에서 -80°C 사이일 때 급격한 압력 변화가 관찰되었다. 이것은 C_5F_8 의 흡착이 약 -80°C 의 온도 범위 내에서 시작된다는 것을 보여준다. 또한 공정 압력이 5 mTorr일 때보다 15 mTorr일 때의 압력 변화가 약 10% 이상 큰 것을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 공정 압력이 증가함에 따라 더 많은 공정 가스가 흡착되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 공정 압력이 높을수록 기체의 평균 자유 행로가 짧아져 흡착 모듈의 표면과 많은 충돌을 하게 되어 흡착 효율을 향상시키게 된다.

3.2 회수 전 후의 잔류 기체 분석

일반적으로 식각 공정 중에는 많은 식각 부산물과 다양한 분해종들이 발생하게 된다. 그러나 이러한 식각 부산물과 분해종이 본 연구에서 사용된 흡착 모듈에 흡착될 경우 식각 가스의 재사용에 매우 큰 문제가 있을 것으로 예상된다. 그림 4는 순수한 C_5F_8 만 흡착에 의해 선택적으로 회수되었는지 판단하기 위해 진행한 회수 전후 챔버내 잔류가스의 RGA 분석 결과를 나타낸다. 식각 가스의 흡착 및 회수 과정에서 포함되는 불순물을 확인하기 위해 C_5F_8 과 Ar을 1:9로 혼합하여 200 W의 입력전력, 10 mTorr의 공정 압력 조건에서 Si와 SiO_2 샘플을 식각하면서 흡착 및 회수 공정을 진행하였다. 그림에서 볼 수 있듯이, C_5F_8 의 주요 peak는 amu 93, 143, 162, 193, 212이며, 회수 전과 후의 식각 가스 모두에서 관련 peak가 검출되었다. 또한 C_5F_8 을 제외한 나머지 성분의 peak는 회수 전 후의 기체 분석 결과에서 동일하다는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 흡착 모듈의 온도를 제어함으로써 상대적으로 순수한 C_5F_8 식각 가스만 선택적으로 흡착하여 회수할 수 있음을 확인하였다.

3.3 회수 전 후 L-FC의 플라즈마 특성 진단

그림 5의 (a)와(b)는 회수된 가스의 플라즈마 특성을 분석하기 위해 측정된 플라즈마 밀도와 전자온도를 나타낸다. 비교 분석을 위해 회수 전과 후의 $\text{C}_5\text{F}_8/\text{Ar}$ 혼합 가스를 사용하여 10 mTorr의 공정압력에서 측정하였다. 플라즈마 밀도와 전자온도는 ICP source power를 100 W부터 300 W까지 증가시키며 Langmuir probe를 이용하여 측정하였다. 전반적으로 ICP source power가 증가함에 따라 플라즈마 밀도가 선형적으로 증가하였고, $1.3 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 의 고밀도 플라즈마를 얻을 수 있었다. 회수 전후에 따른 플라즈마 밀도가 차이가 나는 것은 회수 전 가스의 경우 불순물에 일정 수준의 Ar, N_2 등이 포함되어 있어 플라즈마를 방전시킬 경우 이온충돌효과가 증대되어 플라즈마 밀도가 약간 상승하는 반면, 회수된 가스의 경우 Ar, N_2 가 포함되어 있지 않기 때문에 플라즈마 밀도 측면에서 약간의 차이가 발생함을 알 수 있었다. 하지만 전반적으로 입력전력이 증가함에 따라 플라즈마 밀도가 포화되지 않고 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 전자온도의 경우 유의미한 변화는 관찰되지 않았으며 ICP source power에 따라 약 2.4 eV가 유지되었다. 또한 순수한 C_5F_8 과 회수된 C_5F_8 은 같은 경향을 보였으며, 측정값의 약간의 차이는 Langmuir probe의 측정 오차범위 내에 있는 것으로 확인되었다. 이것은 C_5F_8 플라즈마의 회수 전 후 특성이 동일하다는 것을 나타낸다.

측정된 전자 온도와 플라즈마 밀도는 회수 전후에 거의 동일하다는 것이 확인되었지만 전자온도의 작은 차이로 인해 이온 에너지 분포가 바뀌면 플라즈마 내에서 분해되어 생기는 이온의 종이 바뀔 수 있다. 이것은 정밀한 식각이 필요한 나노 공정에서 원하지 않는 변수가 될 수

Fig. 5. (a) Plasma density before and after recovery

Fig. 5. (b) Electron temperature before and after recovery

있으므로 이온 에너지 분석기를 이용하여 회수 전 후 C_5F_8 플라즈마의 이온 에너지 분포를 측정하였다. 그림 6은 회수 전 후 C_5F_8/Ar 혼합가스 10 mTorr, 100 W~300 W의 입력 전력에서 측정한 이온 에너지 분포를 나타낸다. 회수 전 후 C_5F_8 플라즈마의 이온 에너지 분포는 peak의 intensity와 energy band가 오차 내에서 동일하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 입력 전력이 증가함에 따라 peak의 intensity와 energy band가 같은 경향을 나타냈다. 이를 통해 회수 전 후 C_5F_8 플라즈마 내에서 분해되어 생성된 이온의 종은 유사하며, 비슷한 에너지 분포로 기판에 입사하기 때문에 동일한 식각 결과가 나타날 것이라고 예상할 수 있다.

Fig. 6. IEDF measured with varying input power from 100 W to 300 W and 10 mTorr of C_5F_8/Ar mixed gas before and after recovery.

4. 결 론

본 연구에서는 L-FC중 C_5F_8 을 이용한 식각 공정을 수행하였고 식각 가스를 흡착하여 회수하였으며, 회수 전 후 챔버 내부의 잔류 기체와 식각 전 후 플라즈마 특성을 분석하였다. C_5F_8 과 Ar을 혼합하여 플라즈마 식각 공정 중에 배기되는 식각 가스를 회수하고, RGA를 이용하여 회수 전 후의 가스가 식각 부산물이나 불순물이 들어있지 않은 순수한 상태임을 확인하였다. 또한 회수 전 후 C_5F_8 플라즈마의 특성을 분석한 결과, 회수 전 후의 플라즈마 특성이 오차범위 내에서 동일하였으며, 식각 특성이 유사할 것이라고 예상할 수 있었다. 이러한 연구를 통해 식각 공정에 사용된 C_5F_8 을 본 연구에서 사용된 흡착 모듈을 이용하여 선택적으로 회수하고 재사용할 수 있는 가능성을 확인하였다.

감사의글

This research was supported by the Daejeon University Research Grants (201600920001).

REFERENCES

1. C.-H. Song, D.-W. Park, P.-K. Shin, *J. Korean Inst. Illum. Electr. Install. Eng.* **25**, 65 (2011).
2. A. D. Johnson, R. G. Ridgeway, and P. J. Maroulis, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **17**, 491 (2004).
3. K. Y. Kim, H. K. Moon, N.-E. Lee, B. H. Hong, and S. H.

- Oh, *Electron. Mater. Lett.* **11**, 93 (2015).
4. H. Ohmi, K. Kishimoto, H. Kakiuchi, and K. Yasutake, *J. Electrochem. Soc.* **157**, D85 (2010).
5. N. Krishnan, R. Smati, S. Raoux, and D. Dornfeld, *Proc. IEEE Int. Symp. Electron. Environ.*, pp.19-24, IEEE, Boston, MA, USA (2003).
6. M. B. Chang and J.-S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 4101 (2006).
7. I. Chun, A. Efremov, G. Y. Yeom, and K.-H. Kwon, *Thin Solid Films.* **579**, 136 (2015).
8. S. Nakamura, M. Itano, H. Aoyama, and K. Shibahara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5759 (2003).
9. K. Fujita, M. Ito, M. Hori, and T. Goto, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 957 (1999).
10. S.-S. Suh, N. G. Ahn, and B.-K. Na, *Korean J. Chem. Eng.* **25**, 1518 (2008).
11. R. Raju, D. Kudo, Y. Kubo, T. Inaba, and H. Shindo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 280 (2003).
12. A. D. Johnson, W. R. Entley, and P. J. Maroulis, *Solid State Technol.* **43**, 103 (2000).
13. Y. Tajima, T. Futatsuki, T. Abe, and S. Tanzawa, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **18**, 495 (2005).
14. K. Suzuki, Y. Ishihara, K. Sakoda, Y. Shirai, A. Teramoto, M. Hirayama, T. Ohmi, T. Watanabe, and T. Ito, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **21**, 668 (2008).
15. S.-E. Nam, A. Park, and Y.-I. Park, *Membr. J.* **23**, 189 (2013).
16. H. Kawata, M. Yasuda, and Y. Hirai, *Microelectron. Eng.* **84**, 1140 (2007).
17. H.-K. Ryu, Y.-W. Kim, K. Lee, C. Shin, and C.-K. Kim, *Microelectron. J.* **38**, 125 (2007).
18. S. Choi and D.-W. Park, *J. of Environmental & Thermal Eng.* **11**, 65 (2014).
19. H.-W. Park, W. B. Cha, and S. Uhm, *Appl. Chem. Eng.* **29**, 10 (2018).
20. M. Radoiu, and S. Hussain, *J. Hazard. Mater.* **164**, 39 (2009).
21. J.-E. Kim, J.-C. Bae, J.-M. Yuk, K.-Y. Oh, M.-S. Park, and Y.-S. Roh, *J. Korea soc. Waste. Manag.* **30**, 173 (2013).
22. J. J. Spivey, *Environ. Prog.* **7**, 31 (1988).
23. G.-H. Kim, S.-B. Kim, and C.-I. Kim, *Microelectron. Eng.* **83**, 2504 (2006).
24. H. Motomura, S.-i. Imai, and K. Tachibana, *Thin Solid Films.* **390**, 134 (2001).
25. H. Motomura, S.-i. Imai, and K. Tachibana, *Thin Solid Films.* **374**, 243 (2000).