

# LCD 공정용 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막 식각공정 및 배출가스에 관한 연구

전성찬<sup>a</sup> · 공대영<sup>a</sup> · 표대승<sup>a</sup> · 최호윤<sup>b</sup> · 조찬섭<sup>c\*</sup> · 김봉환<sup>d</sup> · 이종현<sup>a</sup>

<sup>a</sup>경북대학교 전자전기컴퓨터학부, 대구 702-701

<sup>b</sup>원익머트리얼즈(주), 청원 363-885

<sup>c</sup>경북대학교 산업전자전기공학부, 상주 742-711

<sup>d</sup>대구가톨릭대학교 전자공학과, 경산 712-702

(2012년 5월 8일 받음, 2012년 6월 2일 수정, 2012년 6월 6일 확정)

SF<sub>6</sub> 가스는 반도체 및 디스플레이 제조공정 중 건식식각 공정에서 널리 사용되는 가스이다. 하지만 SF<sub>6</sub> 가스는 대표적인 온실 가스로서 지구 온난화에 큰 영향을 끼치기 때문에 반도체 및 디스플레이 공정에서 SF<sub>6</sub> 가스를 대체할 수 있는 가스의 연구가 필요한 상황이다. 그 후보군으로 떠오르고 있는 가스 중의 하나가 바로 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스이다. 이 가스를 이용하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 건식 식각 방법인 Reactive Ion Etching 공정을 수행하여 식각 특성에 관하여 연구하였으며, 흡착제 Zeolite 5A를 이용하여 식각 공정 중 배출되는 가스 성분을 감소시켰다. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition 장비를 이용하여 500 nm 두께의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 증착하였으며, 노광 공정을 통해 패터닝을 한 후 Reactive Ion Etching 공정을 수행하였다. 그리고 Scanning Electron Microscope 장비를 이용하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막의 식각된 단면과 식각율을 확인하였다. 또한 공정 후 흡착제 Zeolite 5A를 통과하기 전과 후에 배출되는 가스를 포집하여 Gas Chromatograph-Mass Spectrophotometry 장비를 이용하여 가스 성분을 측정 및 비교하였다.

**주제어** : 헥사플루오로프로필렌 가스, 반응성 이온 식각, 가스크로마토그래피-질량분석기

## I. 서 론

TFT (Thin Film Transistor) 소자의 크기는 계속 줄어들고, 집적화 되면서 진보된 제조 기술이 요구되고 있다. 이러한 극 미세 패턴을 형성하기 위해서 플라즈마를 이용한 공정이 반도체 및 디스플레이 산업 전반에 사용 중에 있다. 특히 TFT-LCD 제조 공정에서는 PECVD, 건식식각과 같은 공정에서 플라즈마를 이용하고 있다 [1]. 그 중 건식 식각 공정은 Si 계열의 박막을 식각하는 데 사용된다. 이러한 Si 계열의 박막을 식각하기 위해서 F (fluorine), Cl

(Chlorine) 등의 가스가 사용되며, F 계열의 가스로는 SF<sub>6</sub>를 주로 사용한다 [2,3]. 하지만 SF<sub>6</sub> 가스는 대표적인 온실 가스로서 GWP (Global Warming Potential)가 매우 높아서 지구 온난화에 큰 영향을 끼친다. 국내에서 배출되는 온실 가스의 종류를 Table 1에 나타내었다. SF<sub>6</sub> 가스는 GWP가 CO<sub>2</sub> 대비 23,900배로서 다른 온실가스보다 매우 크다는 것을 확인할 수 있다. 반면에 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스는 GWP가 100 이하이므로 [4,5], SF<sub>6</sub> 가스를 대체할 만한 후보군으로 주목받고 있다. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 식각시킬 때 SF<sub>6</sub>와 유사한 효과를 얻을 수 있고, 식각 공정 중 배출

Table 1. Kinds of domestic greenhouse gases.

	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	HFCS, PFCS, SF <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub>
Waste source	Energy/Industry	Waste/Agriculture	Industry/Fertilizer	Refrigerant/Cleaning	-
GWP (CO <sub>2</sub> =1)	1	21	310	1,300~23,900	<100
Domestic total emission (%)	88.6	4.8	2.8	3.8	-

\* [전자우편] chocs@knu.ac.kr

되는 가스성분을 최대한 줄일 수 있다면 환경적인 측면에서 매우 유리할 것이다 [6].

본 논문에서는 TFT-LCD 제조 공정에서 GWP가 매우 높은 SF<sub>6</sub> 가스를 대체하기 위해서 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용하여 RIE (Reactive Ion Etching, Ultech) 공정을 통해 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막의 식각 공정을 수행하였다. RIE 공정으로 식각된 단면의 형상과 식각율(etch rate)은 SEM (Scanning Electron Microscope) 측정으로 확인하였다. 식각 공정 중 배출되는 가스의 성분은 GC-MS (Gas Chromatography- Mass Spectrophotometry, Agilent) [7,8]를 이용하여 측정하였으며, 흡착제 Zeolite 5A 통과 전후를 비교하여 배출되는 CF 계열 가스 성분의 정제효과를 확인하였다.

## II. 실험방법

본 실험에서는 SF<sub>6</sub>와 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 RIE 공정을 통해 식각하였다. F계열의 가스를 이용하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 식각할 때 식각되는 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 챔버 내부에서는 플라즈마에 의하여 반응성 가스를 해리시켜 F 라디칼이 생성되는데, 이 때 F 라디칼이 Si 원자와 반응하여 SiF<sub>x</sub> 막을 형성하면서 식각이 이루어진다 [9,10].

### 1. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막 식각 공정

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 식각하기 위한 실험의 공정 순서도를 Fig. 2에 나타내었다. 적절한 마스크를 위해 SF<sub>6</sub> 가스를 이용하여 식각할 때는 Photo resist (Az1512) 마스크를 사용하였으며, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용하여 식각할 때는 lift-off 공정 및

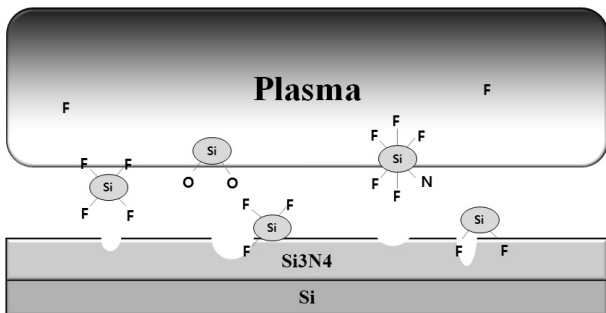


Figure 1. Principle of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etching using reactive gas.

Al 진공증착으로 형성된 250 nm 두께의 Al 마스크를 사용하였다. 우선 P-type (100) 방향, 비저항 1~20 Ω·cm인 4인치 Si 웨이퍼 위에 PECVD 방식으로 500 nm 두께의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 증착하였다. 그리고 노광 공정 및 Al lift-off 공정을 통하여 식각 마스크를 형성한 후 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막에 대한 RIE 공정을 수행하였다. SF<sub>6</sub> 가스를 이용한 RIE 공정은 power: 100 W, flow rate: 30 sccm, temperature: 15°C, time: 60 sec 등의 조건으로 수행하였다. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 가스를 이용한 식각 공정은 power: 200 W, flow rate: 30/30 sccm, temperature: 15°C, time: 7 min 조건으로 Al 마스크를 이용하여 수행하였다. RIE 공정으로 식각된 단면의 형상과 식각율은 SEM 측정으로 확인하였다.

### 2. 흡착제를 통한 배출 가스 성분 정제 실험

RIE 공정을 수행했을 때 배출되는 가스 성분을 검출하는 시스템을 도식화한 것을 Fig. 3에 나타내었다. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 사용하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 식각할 때 배출되는 가스를 측정 및 분석하였다. 패터닝은 하지 않고 500 nm 두께의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막만 증착하였으며, Power: 300 W, flow rate: 150 sccm, O<sub>2</sub>: 100 sccm, temperature: 15°C 등의 조건으로 식각 공정을 수행하였다. 그리고 배출가스의 정제효과를 확인하기 위하여 흡착제 Zeolite 5A 통과 전후로 포집하였으며, GC-MS를 이용하여 가스 성분을 측정 및 분석하였다.

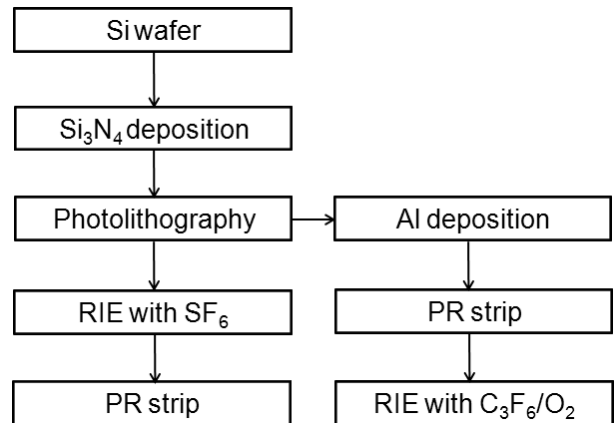


Figure 2. Flowchart of etching process.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 4은 SF<sub>6</sub> 가스와 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용하여 RIE 공정을 수행한 후 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막의 단면을 관찰한 SEM 사진이다. (a)

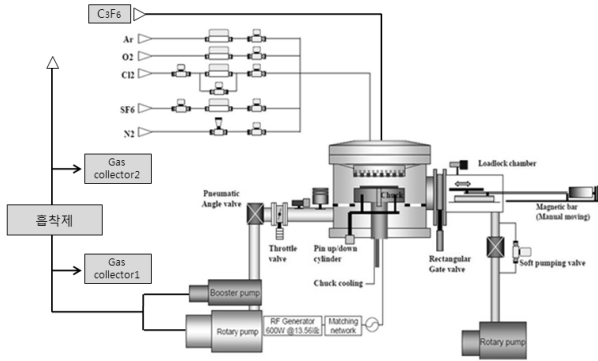


Figure 3. Detection system of exhausted gas using RIE equipment.

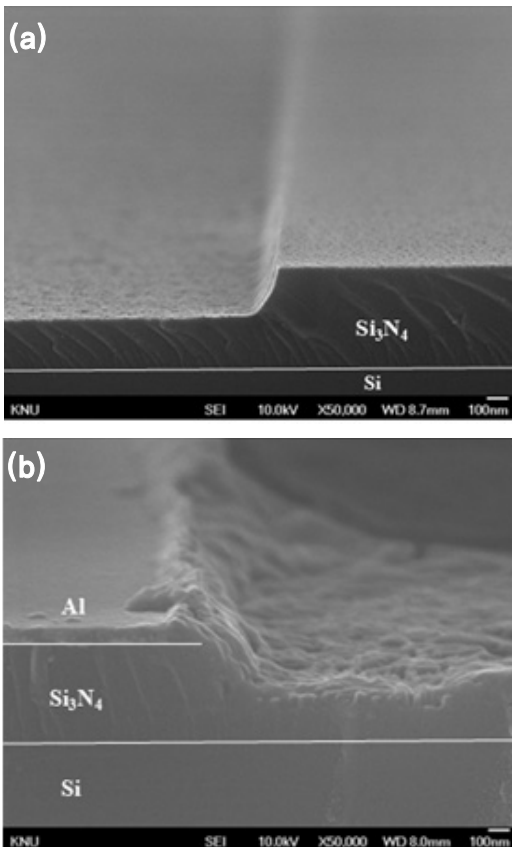


Figure 4. Cross section of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin film etched using SF<sub>6</sub> and C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> gas. (a) SF<sub>6</sub> power: 100 W, flow rate: 30 sccm, temperature: 15°C, time: 1 min. (b) C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> power: 200 W, flow rate: 30/30 sccm, temperature: 15°C, time: 7 min.

는 SF<sub>6</sub> 가스를 이용하여 식각된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막 단면으로 요철이 없고 평탄하게 식각이 된 것을 확인할 수 있었으며, 식각율은 226.9 nm/min로 측정되었다. (b)는 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용하여 식각된 단면으로 식각된 부분에 작은 요철이 확인되었으며 [11,12], 박막 표면에 미세한 파티클이 축적되었다. 이는 식각 과정 중 CF 계열의 미세한 파티클이 재흡착된 것으로 판단된다. 그리고 식각율은 39.1 nm/min 으로 측정되었다. 따라서 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막의 식각공정의 가능성은 확인하였지만, 식각특성을 개선하기 위한 추가적인 연구가 필요할 것이다.

Fig. 5는 흡착제 Zeolite 5A를 통과시키기 전에 RIE 공정 1분, 30분 후에 배출된 가스를 포집하여 GC-MS를 측

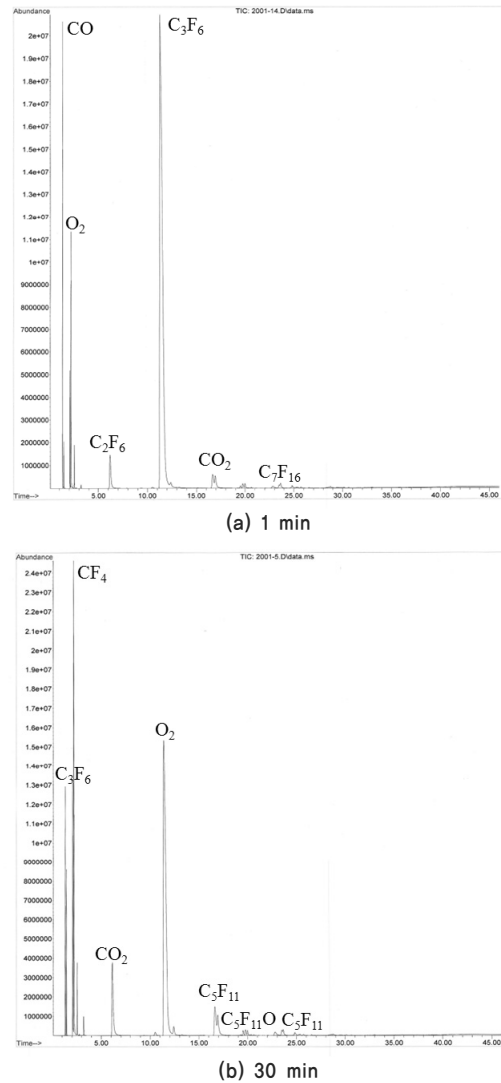
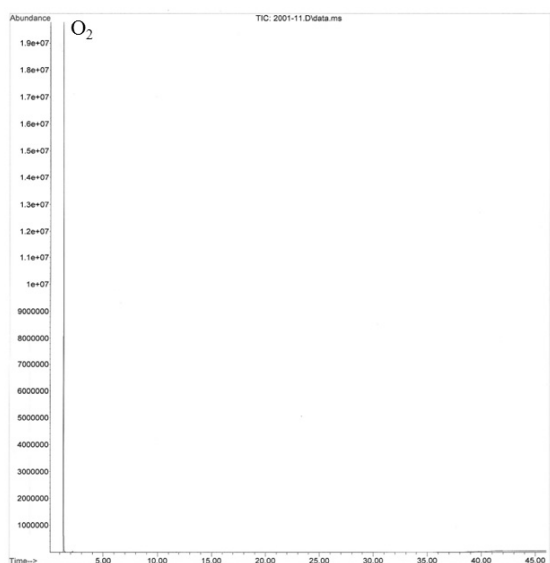


Figure 5. Results of GC-MS with collection time before absorbent; (a) 1 min, (b) 30 min.

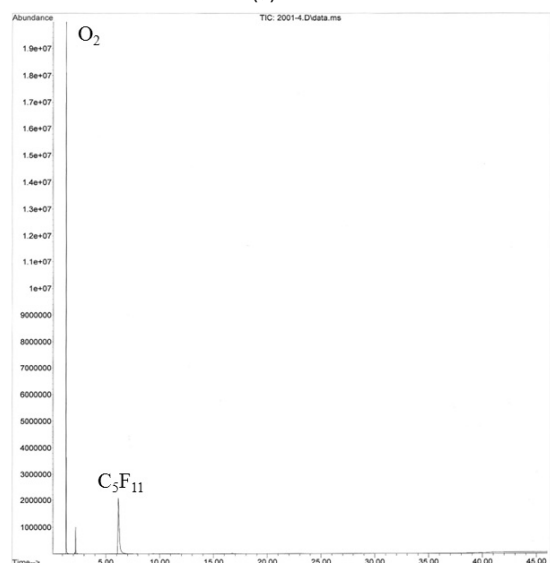
정한 결과이다. 포집된 가스는 스캐닝한 시간에 따라 검출되었으며, 스캐닝 시간은 특정 가스성분이 거의 검출이 되지 않을 때까지 45분 동안 진행되었다. 챔버 내부에  $C_3F_6$ ,  $O_2$  가스가 주입되었기 때문에  $Si_3N_4$  박막이 식각되면서 대부분 CF 계열,  $CO_2$ ,  $O_2$  가스가 검출되었다. 식각 공정 중 포집한 시간이 1분과 30분일 때를 비교해보면, 가스 분자들마다 검출되는 스캐닝 시간이 조금씩 다르며, 다른 가스 성분도 함께 검출되었다. 이는 포집시간이 증가하면서 가스 분자들 사이에 충돌 및 해리되는 횟수가 증가하여 검

출되는 시간도 달라지고 다른 가스성분도 검출되는 것으로 판단된다.

흡착제 Zeolite 5A를 통과시킨 후에 RIE 공정 1분, 30분 후에 배출된 가스를 포집하여 GC-MS를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 흡착제를 통과시킨 후에는 CF 계열과 CO 계열의 Peak height가 크게 감소하였으며,  $O_2$  가스가 대량으로 검출되었다. 이것은 식각 공정 중 배출되는  $O_2$  가스는 흡착제의 분자를 통과하지만, CF 계열의 가스는 통과하지 못하고 흡착되기 때문이다. Fig. 7은 Fig. 6의 결과를 다시 정리한 것이며, 흡착제 Zeolite 5A의 효과를 확인할 수 있었다. 따라서  $C_3F_6$  가스를 사용하여 RIE 공정으로  $Si_3N_4$  박막을 식각하고, 배출되는 가스는 흡착제를 이용하여 불순물을 줄이게 되면 환경적인 측면에서 유리할 것으로 판단된다.

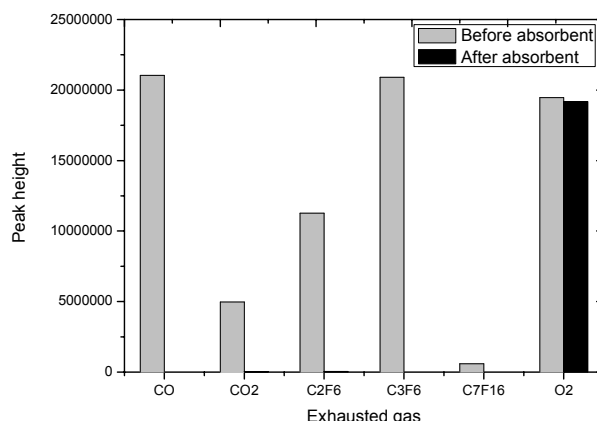


(a) 1 min

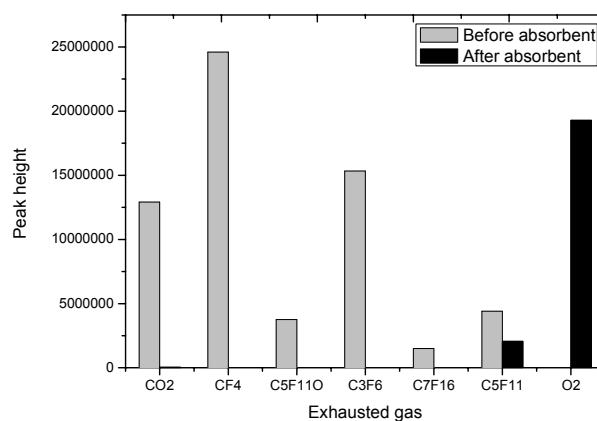


(b) 30 min

Figure 6. Results of GC-MS with collection time after absorbent; (a) 1 min, (b) 30 min.



(a) 1 min



(b) 30 min

Figure 7. Peak height of the exhausted main gases with collection time before and after absorbent; (a) 1 min, (b) 30 min.

#### IV. 결 론

본 논문에서는 SF<sub>6</sub>와 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용하여 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 식각하고, 식각 후 배출되는 가스 성분을 측정하였다. SF<sub>6</sub> 가스로 식각한 경우 식각율은 226.9 nm/min로, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 가스를 이용하여 식각한 경우 식각율은 39.1 nm/min로 측정되었다. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막의 식각공정 가능성은 확인하였지만, 식각 특성을 개선하기 위한 추가적인 연구 필요성이 제기되었다. 흡착제 정제효과 실험은 SF<sub>6</sub> 가스는 대표적인 온실가스이기 때문에 지구 온난화 지수가 낮은 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스에 대해서만 진행하였다. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 이용하여 식각 공정 후 배출되는 가스는 흡착제 통과하기 전후에 포집되었다. 흡착제 통과 전에는 CF계열과 CO계열의 Peak height가 크게 나타났지만, 흡착제를 통과시킨 후에는 CF계열과 CO계열이 다량 제거되거나 Peak height가 많이 감소되어 흡착제의 효과를 확인할 수 있었다. 따라서 C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> 가스를 사용하여 RIE 공정으로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 박막을 식각하고, 배출되는 가스는 흡착제를 이용하여 불순물을 제거하게 되면 환경적인 측면에서 유리할 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

This research was supported by the Technology Innovation Program (The Substitute Technology of Fluoride Gases, 2010T100100292) through the WONIK MATERIALS funded by the Ministry of Knowledge Economy (MKE) of Korea.

#### 참고문헌

- [1] P. Leerungnawarat, K. P. Lee, S. J. Pearton, F. Ren, and S. N. G. Chu, *Electronic Materials* **30**, 202 (2001).
- [2] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, G. S. Oehrlein, R. E. Ellefson, and L. C. Frees, *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 25 (2001).
- [3] B. E. E. Kastenmeier, P. J. Matsuo, G. S. Oehrlein, and J. G. Langan, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 2047 (1998).
- [4] S. Nakamura, M. Itano, H. Aoyama, K. Shibahara, S. Yokoyama, and M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 5759-5764 (2003).
- [5] G. Acerbonia, J. A. Beukesb, N. R. Jensena, J. Hjortha, G. Myhrec, C. J. Nielsenb, and J. K. Sundet, *Atmospheric Environment* **35**, 4113-4123 (2001).
- [6] K. -S. Park, A comparison of SiN<sub>x</sub> and a-Si dry etch characteristics using NF<sub>3</sub>, COF<sub>2</sub> and SF<sub>6</sub>, Korea Aerospace University, Master's degree paper (2011).
- [7] 김종일, 김창교, 오용택, *기기분석 원리 및 실무* (교보문고, 파주, 2010), pp. 361-375.
- [8] 고명수, 김태화, 박규현, 양중범, 오창환, 이경혜, *쉬운 기기분석* (유한문화사, 서울, 2010), pp.135-247.
- [9] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (A John Wiley and Sons, Incpublication, 2005), p. 597.
- [10] G. Y. Yeom, *Plasma Etching Technology* (MRC INC PUBLICA-TION, 2006), p. 308.
- [11] I. K. Park, M. S. Yun, D. H. Hyun, B. J. Jin, J. Y. Choi, J. S. Kim, H. D. Kang, and G. C. Kwon, *J. Korean Vacuum Soc.* **19**, 314-318 (2010).
- [12] M. S. Yun, D. H. Hyun, B. J. Jin, J. Y. Choi, J. S. Kim, H. D. Kang, J. S. Yi, and G. C. Kwon, *J. Korean Vacuum Soc.* **19**, 114-120 (2010).
- [1] P. Leerungnawarat, K. P. Lee, S. J. Pearton, F. Ren, and S. N. G. Chu, *Electronic Materials* **30**, 202

## A Study on Etching of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Thin Film and the Exhausted Gas Using C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> Gas for LCD Process

S. C. Jeon<sup>a</sup>, D. Y. Kong<sup>a</sup>, D. S. Pyo<sup>a</sup>, H. Y. Choi<sup>b</sup>, C. S. Cho<sup>c\*</sup>, B. H. Kim<sup>d</sup>, and J. H. Lee<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*School of Electrical Engineering and Computer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701*

<sup>b</sup>*Wonik Materials Co. Ltd., Cheongwon 363-885*

<sup>c</sup>*School of Electrical Engineering, Kyungpook National University, Sangju 742-711*

<sup>d</sup>*Electronic Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702*

(Received May 8, 2012, Revised June 2, 2012, Accepted June 6, 2012)

SF<sub>6</sub> gas is widely used for dry etching process of semiconductor and display fabrication process. But SF<sub>6</sub> gas is considered for typical greenhouse gas for global warming. So it is necessary to research relating to SF<sub>6</sub> alternatives reducing greenhouse effect in semiconductor and display. C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> gas is one of the promising candidates for it. We studied about etch characteristics by performing Reactive Ion Etching process of dry etching and reduced gas element exhausted on etching process using absorbent Zeolite 5A. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin film was deposited to 500 nm with Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition and we performed Reactive Ion Etching process after patterning through photolithography process. It was observed that the etch rate and the etched surface of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin film with Scanning Electron Microscope pictures. And we measured and compared the exhausted gas before and after the absorbent using Gas Chromatograph-Mass Spectrophotometry.

Keywords : C<sub>3</sub>F<sub>6</sub> gas, Reactive ion etching, Gas chromatograph-mass spectrophotometry

\* [E-mail] chocs@knu.ac.kr