

## Bosch 공정에서 Si 식각속도와 식각프로파일에 대한 Ar 첨가의 영향

지정민 · 조성운 · 김창구<sup>†</sup>

아주대학교 화학공학과, 에너지시스템학과  
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산 5번지  
(2013년 7월 29일 접수, 2013년 9월 16일 수정본 접수, 2013년 9월 25일 채택)

### Effects of Ar Addition on the Etch Rates and Etch Profiles of Si Substrates During the Bosch Process

Jung Min Ji, Sung-Woon Cho and Chang-Koo Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Division of Energy Systems Research, Ajou University,  
San 5 Woncheon-dong, Yeongtong-gu, Suwon 443-749, Korea

(Received 29 July 2013; Received in revised form 16 September 2013; accepted 25 September 2013)

### 요약

Bosch 공정의 식각 단계에서 Ar을 첨가하였을 때 Si의 식각특성을 관찰하기 위하여 식각 단계에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마만 사용한 경우와 Ar 유속비율이 20%인 SF<sub>6</sub>/Ar 플라즈마를 각각 사용하여 Si을 Bosch 공정으로 식각하였다. Bosch 공정의 식각 단계에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 Ar 가스를 첨가하면 Ar<sup>+</sup> 이온에 의한 이온포격이 증가하였고 이는 Si 입자의 스퍼터링을 초래할 뿐 아니라 F 라디칼과 Si의 화학반응을 가속하였다. 그 결과 식각 단계에서 20%의 Ar이 첨가되어 Bosch 공정으로 수행된 Si의 식각속도는 Ar<sup>+</sup> 첨가되지 않은 경우보다 10% 이상 빨라졌고 식각프로파일도 더욱 비등방적이었다. 이 연구의 결과는 Bosch 공정으로 Si을 식각할 때 식각속도와 식각프로파일의 비등방성을 개선하는데 필요한 기초자료로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

**Abstract** – The etch rate and etch profile of Si was investigated when Ar was added to an SF<sub>6</sub> plasma in the etch step of the Bosch process. A Si substrate was etched with the Bosch process using SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/Ar plasmas, respectively, in the etch step to analyze the effects of Ar addition on the etch characteristics of Si. When the Ar flow rate in the SF<sub>6</sub> plasma was increased, the etch rate of the Si substrate increased, had a maximum at 20% of the Ar flow rate, and then decreased. This was because the addition of Ar to the SF<sub>6</sub> plasma in the etch step of the Bosch process resulted in the bombardment of Ar ions on the Si substrate. This enhanced the chemical reactions (thus etch rates) between F radicals and Si as well as led to sputtering of Si particles. Consequently, the etch rate was higher more than 10% and the etch profile was more anisotropic when the Si substrate was etched with the Bosch process using a SF<sub>6</sub>/Ar (20% of Ar flow rate) plasma during the etch step. This work revealed a feasibility to improve the etch rate and anisotropic etch profile of Si performed with the Bosch process.

Key words: Bosch Process, Etch Rate, Etch Profile, Ar Addition

### 1. 서 론

플라즈마(plasma)는 부분적으로 이온화된 기체로서 플라즈마 내에 존재하는 이온을 이용한 식각에 의하여 수직적인 식각 프로파일(profile), 즉 비등방적인 식각프로파일을 형성할 수 있다. 이러한 플라즈마는 반도체소자나 MEMS (microelectromechanical systems) 소자와 같은 다양한 소자제조공정에서 고종횡비(high aspect ratio) 구조물을 얻기 위해 많이 사용되고 있다[1-4]. 특히 고종횡비의 Si 구조물을 얻기 위한 deep Si etching에는 Bosch 공정(process)이라고 불리우는 식각방법이 주로 이용된다[5-9]. Fig. 1에 Bosch 공정의概要

도를 나타내었다. Bosch 공정은 식각(etching)과 증착(deposition)<sup>○</sup> 교대로 진행되는 순환공정이다. Bosch 공정에서는 벽면보호막이 먼저 증착되고 후속 단계에서 패턴 바닥면의 보호막과 Si<sup>+</sup>이 식각된다. 이러한 방식으로 식각과 증착이 순환되어 원하는 깊이만큼의 식각구조물을 얻도록 반복된다. Bosch 공정의 식각 단계에서는 SF<sub>6</sub> 플라즈마가 그리고 증착 단계에서는 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>이나 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>와 같은 불화탄소(fluorocarbon) 플라즈마가 주로 사용된다.

Fig. 1에서 보는 것처럼 Bosch 공정은 순환공정으로 식각을 하기 때문에 고종횡비의 Si 식각프로파일을 구현하는데 적합하다. 그러나 식각 단계에서 Si은 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 의하여 등방적으로 식각되므로 벽면에 주름이 생기게 되어 이 벽면 주름을 최소화하기 위하여 많은 연구가 시도되어 왔다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changkoo@ajou.ac.kr

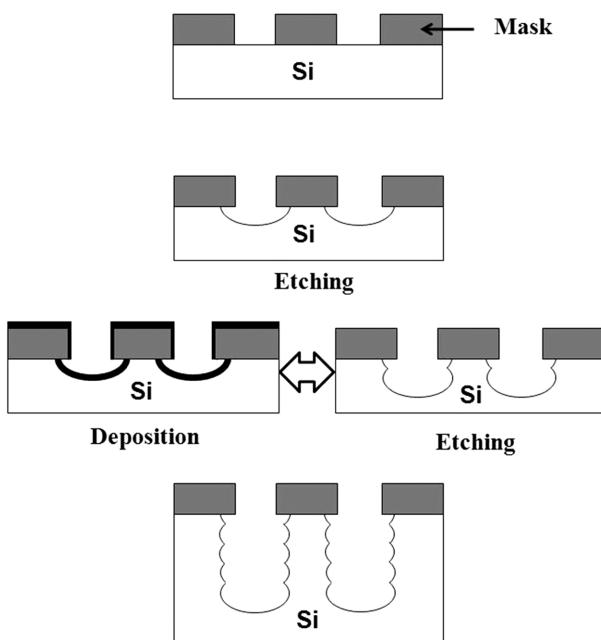


Fig. 1. Schematic of the steps in the Bosch process.

Blaw 등은 Bosch 공정의 증착과 식각 단계 사이에 보호막 식각(depassivation) 단계를 추가하여 Si의 식각 특성을 연구하였는데 이 때 보호막 식각 단계에 O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 플라즈마를 사용하여 그 특성을 비교하였다[10]. Abdolvand와 Ayazi는 보호막 식각 단계에 O<sub>2</sub>/Ar 플라즈마를 이용하여 벽면 주름의 감소를 보고하였는데, 이 때 Ar 첨가로 인한 물리적식각 효과의 중요성을 강조하였다[11]. Rhee 등은 Bosch 공정의 증착 단계에서 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 플라즈마 대신 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마를 사용하여 증착 단계에서 형성되는 불화탄소막의 식각 저항력을 개선하여 벽면 주름을 감소할 수 있음을 보고하였다[12,13].

지금까지 Bosch 공정으로 식각되는 Si의 식각 특성을 개선하기 위한 연구에서는 보호막 식각 단계를 추가하거나 증착 단계를 변형한 연구가 대부분이고 Bosch 공정의 식각 단계를 조절하여 식각 특성을 개선한 사례는 보고된 적이 없다.

이 연구에서는 Bosch 공정의 증착 단계에서는 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마를 사용하고 식각 단계에서는 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 Ar을 첨가하여 Si 식각을 수행하였을 때 Si 식각속도와 식각프로파일의 변화를 관찰하였다. 이 때, SF<sub>6</sub> 플라즈마에 첨가된 Ar의 첨가량에 따른 Si 식각속도 변화를 규명하였다. 또한 식각 단계에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마와 SF<sub>6</sub>/Ar 플라즈마를 사용하여 각각 Bosch 공정으로 Si을 식각하여 식각프로파일의 비동방성을 비교 및 분석하였다.

## 2. 실험

Fig. 2는 이 연구에서 사용된 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma, ICP) 시스템의 개략도이다. 구리 채질의 유도 코일(coil) 안쪽으로 퀼츠(quartz) 채질의 절연튜브가 있으며 그 내부 직경은 200 mm 이었다. 전극은 stainless-steel 채질로 직경은 120 mm이고 전극의 온도는 항온순환 수조장치(RW-3025G, 제이오테크)로 일정하게 유지되었다. 전극에는 유도코일에 인가되는 소스 파워(source power)와 별도로 바이아스 파워(bias power)를 인가하여 바이아스

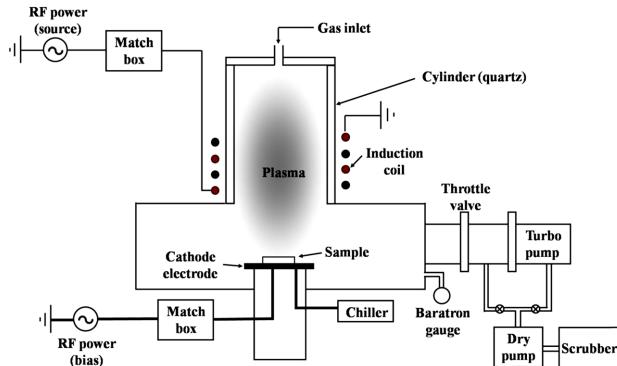


Fig. 2. Schematic of the plasma system for the Bosch process. The type of the plasma was an inductively coupled plasma.

Table 1. Process conditions in the etching and deposition steps of the Bosch process used in this study

	Etching step	Deposition step
Discharge gas	SF <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> F <sub>6</sub>
Flow rate (sccm)	5	5/2.5
Pressure (mTorr)	5	5
Source power (W)	100	100
Bias voltage (V)	-100	-100

전압을 따로 조절하였다.

반응기의 상부로 방전가스(discharge gas)가 유입되었으며, 가스의 유속은 유속조절기(mass flow controller, model 427, MKS)로 조절되었고 반응기 내부의 압력은 바라트론 게이지(Baratron gauge, model 627B, MKS)로 측정되었다.

Si 식각을 위한 Bosch 공정의 식각 단계와 증착 단계의 조건은 Table 1에 나타내었다. 식각 단계에서 Ar의 첨가 효과를 관찰하기 위하여 식각 단계에서는 SF<sub>6</sub> 가스와 SF<sub>6</sub>에 Ar이 첨가된 SF<sub>6</sub>/Ar 혼합 가스가 각각 사용되었다.

Fig. 3은 이 연구에서 사용된 시료의 SEM (scanning electron microscopy) 사진이다. 시료는 line-and-space 형태로 패터닝된 p-type Si (100) 웨이퍼(wafer)였다. 이 시료의 마스크(mask)로는 두께가 2 μm

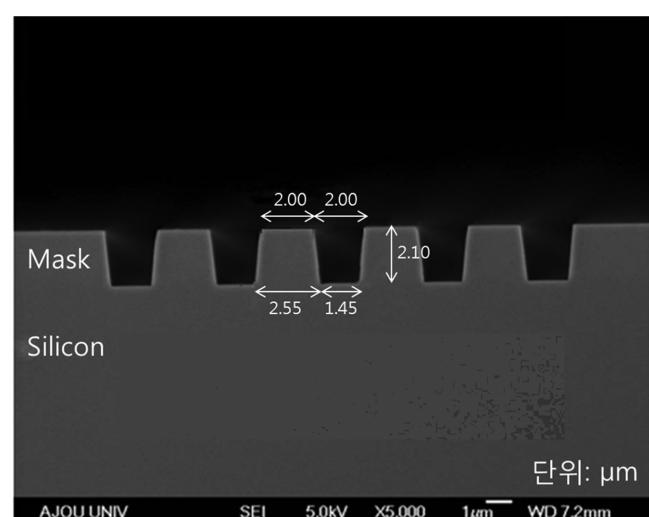


Fig. 3. SEM image of the sample before etched by the Bosch process. The sample had line-and-space patterns with oxide mask.

인  $\text{SiO}_2$ 를 사용하였다. 마스크의 폭은 윗면과 아랫면이 각각 2  $\mu\text{m}$ 와 2.55  $\mu\text{m}$ 이었고, space의 폭은 윗면과 아랫면이 각각 2  $\mu\text{m}$ 과 1.45  $\mu\text{m}$ 였다.

### 3. 결과 및 고찰

Bosch 공정으로 Si를 식각할 때 원하는 식각프로파일을 얻기 위해 서는 식각 단계와 중착 단계의 시간을 균형있게 조절하는 것이 중요하다. Bosch 공정의 식각 단계에서 Ar을 첨가하였을 때 Si 식각속도가 얼마나 변화하는지 파악하기 위하여  $\text{SF}_6$  플라즈마에 Ar을 첨가하여 Si 식각속도를 측정하였다.

Fig. 4는  $\text{SF}_6$  플라즈마에서 Ar 첨가량에 따른 Si의 식각속도를 나타낸다. 이 때 기판은 패턴 웨이퍼가 아닌 blanket Si 기판이었다. 식각속도는 두께측정기(Spectra-thick 2000 Deluxe, K-Mac)로 식각 전과 후 기판의 두께를 측정하여 구하였다. 여기서 x축은 Ar 유속의 분율로서  $\text{SF}_6$  유속을 5 sccm으로 고정하고 Ar 유속을 변화하여 전체 유속에 대한 Ar 유속의 분율을 나타낸다. 식각조건은 Table 1에 나타낸 Bosch 공정의 식각단계의 조건과 동일하였다. Si의 식각속도는 Ar을 첨가하지 않았을 때 약 5,500  $\text{A}/\text{min}$ 이었고 Ar의 분율이 증가할수록 Si의 식각속도가 증가하였다. 이후 Si의 식각속도는 Ar 분율이 20%일 때 6,300  $\text{A}/\text{min}$ 으로 최대가 된 후 감소하였다.  $\text{SF}_6$  플라즈마에서 Si이 식각되는 주된 메커니즘은 F 라디칼(radical)에 의한 화학적식각(chemical etching)으로 알려져 있다[14,15]. 이 때  $\text{SF}_6$  플라즈마에 Ar을 첨가하면 Si 표면으로  $\text{Ar}^+$  이온에 의한 이온포격(iion bombardment)이 증가한다. 이온포격은 Si 입자의 스퍼터링(sputtering)을 초래할 뿐 아니라 F 라디칼과 Si의 화학반응을 활발하게 하여 F 라디칼에 의한 화학적식각속도를 증가시킨다. 따라서 Ar 분율이 증가할수록 Si 식각속도가 증가하였다. 그러나 Ar의 분율이 너무 크면 F 라디칼이 희석되어 Si 식각속도가 감소하였다. 이 연구에서 사용된 공정조건에서는 Ar의 분율이 20%일 때 Si 식각속도가 최대가 되었다.

Ar 첨가에 따른 F 라디칼 농도의 상대적인 변화를 관찰하기 위하여 optical emission spectroscopy (OES) 측정을 실시하였다. Fig. 5에

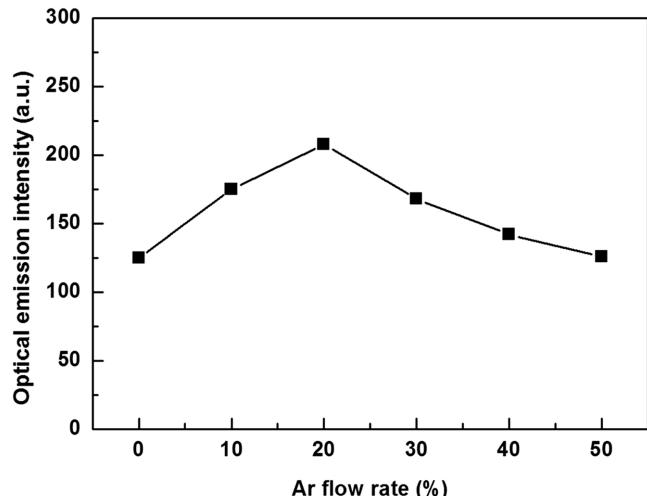


Fig. 5. Emission intensity of the F peak (703.8 nm) measured with OES as a function of Ar fraction in  $\text{SF}_6$  plasmas. The Ar fraction was represented by the ratio of the Ar flow rate with respect to the total flow rate.

$\text{SF}_6$  플라즈마에 Ar을 첨가하였을 때 방출파장이 703.8 nm인 F 라디칼 피크(peak)의 상대적인 세기(intensity)를 Ar 분율에 따라 나타내었다. OES 측정 조건은 Table 1에 나타낸 Bosch 공정의 식각 단계 조건과 동일하였다. F 라디칼 피크의 세기는 Ar 분율이 증가하면서 증가하다가 Ar 분율이 20%일 때 최대가 된 후 감소하였다. 이러한 경향은 Si 식각속도의 Ar 분율에 대한 의존도와 일치하였다. 이는  $\text{SF}_6$  플라즈마에서 Ar의 첨가는 F 라디칼에 의한 화학적식각을 가속하여 Si 식각속도를 증가시키고 최적의 Ar 분율보다 Ar 양이 많으면 F 라디칼이 희석되어 그 양이 감소하여 Si 식각속도가 감소됨을 뒷받침한다.

이처럼  $\text{SF}_6$  플라즈마에 Ar을 적절히 첨가하면 Si 식각속도가 증가할 뿐 아니라 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과로 인하여 비등방성이 개선된 식각프로파일이 형성될 것으로 예상된다. 이 효과를 알아보기 위하여 Bosch 공정의 식각 단계에서 Ar을 첨가하여 Bosch 공정으로 Si 식각을 수행하였다. Blanket Si 기판을 이용한 실험에서 Ar 분율이 20%일 때 Si 식각속도가 최대였으므로(Fig. 4 참조) Bosch 공정의 식각 단계에서 Ar 첨가 시 Ar 유속을 1.25 sccm으로 하여 전체 유속에 대한 Ar 유속 분율이 20%가 되도록 하였다.

Fig. 6은 Bosch 공정의 식각 단계에서  $\text{SF}_6$  플라즈마와  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  플라즈마를 각각 사용하였을 때 Bosch 공정으로 식각한 Si 기판의 SEM (scanning electron microscopy) 사진이다. Bosch 공정의 조건은 Table 1과 같으며 Ar을 첨가하였을 때  $\text{SF}_6$  유속은 5 sccm이고 Ar 유속은 1.25 sccm이었다. Bosch 공정의 식각 단계와 중착 단계의 시간은 각각 30초와 15초였다. Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼 Bosch 공정의 식각 단계에서 Ar을 첨가한 경우 식각깊이가 더 깊어졌을 뿐만 아니라 식각프로파일의 비등방성도 더욱 우수하였다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 Ar 첨가로 인하여 F 라디칼과 Si의 화학반응이 가속될 뿐만 아니라  $\text{Ar}^+$  이온에 의한 스퍼터링으로 식각속도와 식각프로파일의 비등방성이 개선되었기 때문이다.

Fig. 7은 Bosch 공정의 식각 단계에서  $\text{SF}_6$  플라즈마와  $\text{SF}_6/\text{Ar}$  플라즈마를 각각 사용하였을 때 Bosch 공정의 공정횟수에 따른 Si의 식각속도이다. 이 때 식각속도는 Bosch 공정의 공정횟수당 식각된

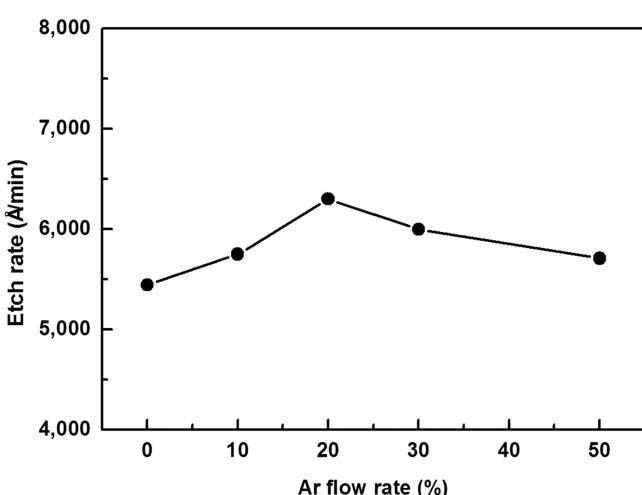


Fig. 4. Etch rates of Si as a function of Ar fraction in  $\text{SF}_6$  plasmas. The Ar fraction was represented by the ratio of the Ar flow rate with respect to the total flow rate.

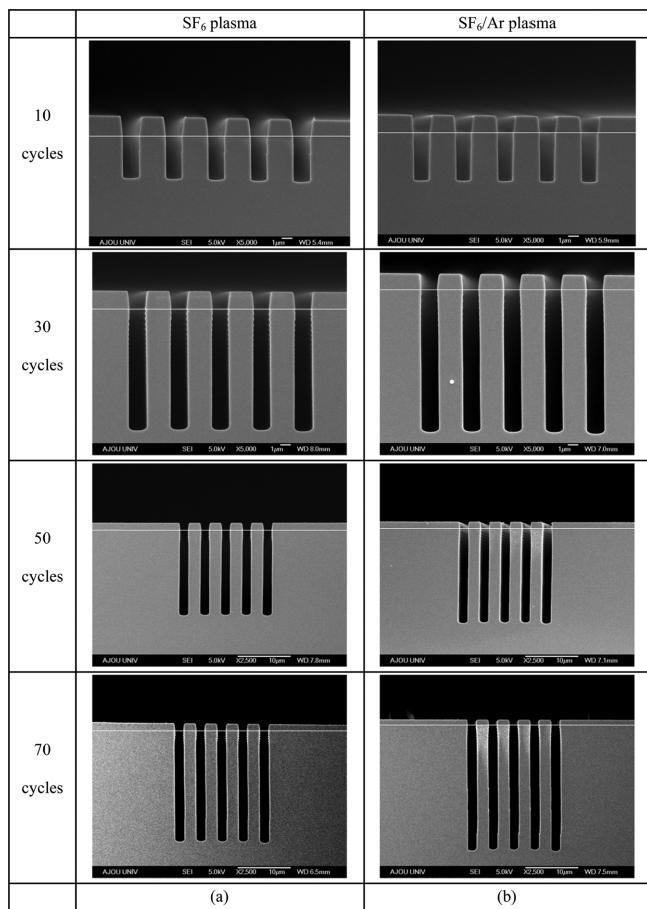


Fig. 6. SEM micrographs of the Si substrates obtained after 10, 30, 50, and 70 cycles of the Bosch process using (a) SF<sub>6</sub> and (b) SF<sub>6</sub>/Ar plasmas during the etch step.

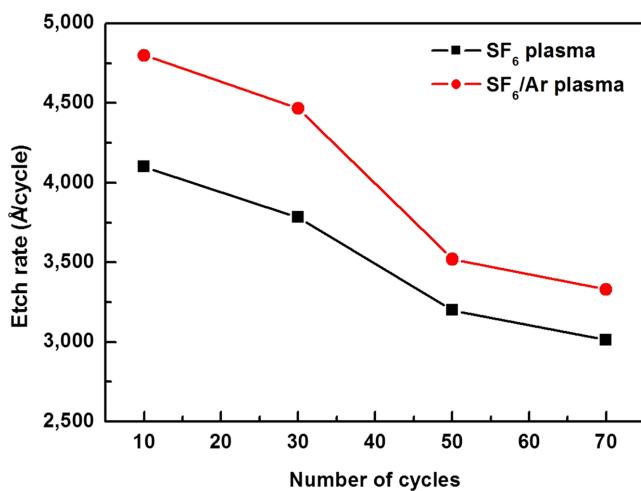


Fig. 7. Etch rates of Si substrates performed with the Bosch process using SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/Ar plasmas during the etch step as a function of the number of Bosch cycles.

깊이로 나타내었다. 식각 단계에서 Ar 유속비율이 20%인 SF<sub>6</sub>/Ar 플라즈마를 이용하였을 경우 Si 식각속도는 SF<sub>6</sub> 플라즈마만 사용하였을 때 보다 10% 이상 상승하였다. 한편 공정횟수가 증가할수록 Si 식각속도가 감소하였는데 이는 공정횟수가 증가함에 따라 식각깊이

가 깊어져서 패턴의 종횡비(aspect ratio)가 증가하여 패턴의 바닥면에 도달하는 이온 및 라디칼의 플러스(flux)가 감소하였기 때문이다.

#### 4. 결 론

Bosch 공정의 식각 단계에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 Ar을 첨가하여 Si 식각을 수행하였을 때 Si 식각속도와 식각프로파일의 변화를 관찰하였다. Bosch 공정의 증착 단계에서는 C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> 플라즈마를 사용하고 식각 단계에서는 SF<sub>6</sub>와 SF<sub>6</sub>/Ar 플라즈마를 각각 사용하여 Ar 첨가효과를 분석하였다. SF<sub>6</sub> 플라즈마에 Ar을 첨가하였을 때 Si의 식각속도는 Ar 유속분율이 증가하면서 증가하다가 Ar 분율이 20%일 때 최대가 된 후 감소하였다. 이는 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 Ar을 첨가하면 F 라디칼에 의한 화학적식각 속도가 증가하기 때문에 Ar 분율이 증가하면 Si 식각속도가 증가하지만 Ar 분율이 너무 크면 F 라디칼이 희석되어 Si 식각속도가 감소하였기 때문이다. 이와 같은 Ar 첨가에 따른 Si 식각속도 변화 양상에 대한 설명은 optical emission spectroscopy 측정으로 관찰한 F 라디칼 피크의 변화 양상으로도 뒷받침되었다.

Bosch 공정의 식각 단계에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마만 사용한 경우와 Ar 유속비율이 20%인 SF<sub>6</sub>/Ar 플라즈마를 사용하여 각각 Bosch 공정으로 Si을 식각하였을 때 Bosch 공정의 식각 단계에서 20%의 Ar 첨가된 경우 식각깊이가 더 깊어졌을 뿐만 아니라 식각프로파일도 더욱 비등방적이었다. 이는 Ar 첨가로 인하여 F 라디칼과 Si의 화학반응이 가속되었을 뿐 아니라 Ar<sup>+</sup> 이온에 의한 스퍼터링으로 비등방성이 개선되었기 때문이다.

이 연구는 비활성기체인 Ar을 첨가하여 Bosch 공정으로 식각한 Si 패턴의 식각속도와 식각프로파일의 비등방성을 매우 간단하게 개선할 수 있음을 제시하였다.

#### 감 사

이 연구는 한국연구재단의 중견연구자지원사업(과제번호 2012004416)과 아주대학교(S-2010-G0001-00058)의 지원으로 수행되었습니다.

#### References

- Yun, H. J., Kim, T. H., Shin, C. B., Kim, C.-K., Min, J.-H. and Moon, S. H., "Comparison of Atomic Scale Etching of Poly-Si in Inductively Coupled Ar and He Plasmas," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**, 670-673(2007).
- Aachboun, S. and Ranson, P., "Deep Anisotropic Etching of Silicon," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 2270-2273(1999).
- Lee, W. G. "Characteristics of Amorphous Silicon Gate Etching in Cl<sub>2</sub>/HBr/O<sub>2</sub> High Density Plasma," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHA KONGHAK)*, **47**, 79-83(2009).
- Kang, S.-K., Min, J.-H., Lee, J.-K. and Moon, S. H. "Effects of Bias Voltage and Ion-incident Angle on the Etching of Photoresist in a High-density CHF<sub>3</sub> Plasma," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHA KONGHAK)*, **44**, 498-504(2006).
- Laermer, F. and Schilp, A., U.S. Patent No. 5,501,893(1996).
- Tachi, S., Tsujimoto, K. and Sadayuki, O., "Low-temperature Reactive Ion Etching and Microwave Plasma Etching of Silicon," *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 616-618(1988).

7. Volland, B., Shi, F., Hudek, P., Heerlein, H. and Rangelow, I. W., "Dry Etching with Gas Chopping without Rippled Sidewalls," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17**, 2768-2771(1999).
8. Rangelow, I. W., "Critical Tasks in High Aspect Ratio Silicon Dry Etching for Microelectromechanical Systems," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**, 1550-1562(2003).
9. Blauw, M. A., Zijlstra, T. and van der Drift, E., "Balancing the Etching and Passivation in Time-Multiplexed Deep Dry Etching of Silicon," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19**, 2930-2934(2001).
10. Blauw, M. A., Craciun, G., Sloof, W. G., French, P. J. and van der Drift, E., "Advanced Time-Multiplexed Plasma Etching of High Aspect Ratio Silicon Structures," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **20**, 3106-3110(2002).
11. Abdolvand, R. and Ayazi, F., "An Advanced Reactive Ion Etching Process for Very High Aspect-Ratio Sub-Micron Wide Trenches in Silicon," *Senss. Actuator A-Phys.*, **144**, 109-116(2008).
12. Rhee, H., Kwon, H., Kim, C.-K., Kim, H. J., Yoo, J. and Kim, Y. W., "Comparison of Deep Silicon Etching Using SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and SF<sub>6</sub>/C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> Plasmas in the Bosch Process," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **26**, 576-581(2008).
13. Rhee, H., Lee, H. M., Namkoung, Y. M., Kim, C.-K., Chae, H. and Kim, Y. W., "Dependence of Etch Rates of Silicon Substrates on the Use of C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and C<sub>4</sub>F<sub>6</sub> Plasmas in the Deposition Step of the Bosch Process," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **27**, 33-40(2009).
14. Hedlund, C., Jonsson, L. B., Katardjiev, I. V., Berg, S. and Blom, H.-O., "Angular Dependence of the Polysilicon Etch Rate during Dry Etching in SF<sub>6</sub> and Cl<sub>2</sub>," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **15**, 686-691(1997).
15. Min, J.-H., Lee, G.-R., Lee, J.-K., Moon, S. H. and Kim, C.-K., "Dependences of Bottom and Sidewall Etch Rates on Bias Voltage and Source Power during the Etching of Poly-Si and Fluorocarbon Polymer Using SF<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, and O<sub>2</sub> Plasmas," *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 893-901(2004).