

실리콘 질화막을 이용한 X-ray Lithography 마스크용 박막물질의 개발

이태호 · 정창영 · 이규한 · 이승윤 · 안진호

한양대학교 공과대학 재료공학과

Development of SiN_x-based Membrane for X-ray Lithography Mask Application

Taeho Lee, Changyoung Jung, Kyuhan Lee, Seungyoon Lee and Jinho Ahn

Department of Materials Engineering, Hanyang University,
Seoul 133-791

(1997년 3월 14일 받음, 1997년 4월 4일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 LPCVD, PECVD, ECR plasma CVD 방법을 이용하여 X선 노광 공정용 마스크의 투과막재료로써의 실리콘질화막의 증착과 그의 물성에 관하여 실험하였다. X선 노광 마스크용 투과막의 재질로써 요구되는 적정인장응력을 가지는 증착조건으로 실리콘질화막을 1 μ m 정도의 두께로 증착하였으며 이 조건에서의 물성을 SIMS, XPS, ESR, AFM, spectrophotometry를 이용하여 비교 분석하였다. ECR plasma CVD 방법으로 얻은 실리콘 질화막은 화학양론적 조성(Si/N=0.75)에 근접하는 막을 얻을 수 있었으며 표면 평활도와 가시광투과도가 가장 우수한 결과를 얻었다. 저온 증착법인 PECVD로 얻은 막은 Si/N비가 약 0.86 정도이고 산소와 수소의 불순물함량이 가장 높게 나타났다. SiH₂Cl₂를 이용한 LPCVD막의 경우는 Si-rich 조성을 가지지만 수소 불순물의 함량이 가장 작게 나타났고 표면거칠기는 가장 나쁘게 나타났다. 그러나 위의 방법으로 얻은 실리콘 질화막의 최대 가시광투과도는 633nm 파장에서 모두 90% 이상의 값을 나타내었고, 또한 표면 평활도도 0.64~2.6nm(rms)로 현재 연구되고 있는 다른 X선 투과막재료보다 월등히 우수한 결과를 보였다.

Abstract In this research we investigate the deposition methods of silicon nitride film and its properties for the application in X-ray lithography mask membrane using LPCVD, PECVD and ECR plasma CVD. In these methods we deposited silicon nitride film (1 μ m-thick) which has an adequate tensile stress for mask membrane applications. At these deposition conditions we examined and analyzed film properties by using SIMS, XPS, ESR, AFM, and spectrophotometry. Silicon nitride film deposited by ECR plasma CVD is close to the stoichiometry(Si₃N₄) with a significantly smooth surface profile and excellent optical transmittance. Low-temperature PECVD film, which shows Si/N ratio of 0.86, contains a large amount of H and O impurities. LPCVD film deposited using SiH₂Cl₂ has the least H impurity concentration, Si-rich composition, and a rough surface profile. The peak optical transmittance and surface roughness of membranes deposited by these methods are higher than 90%(@ 633nm) and lower than 2.6nm(rms), respectively, which are superior to those of the other candidate membrane materials now under research.

1. 서 론

현재 이용되고 있는 노광기술은 기술적·경제적인 한계에 도달하고 있으며 이를 대체할 차세대 반도체 공정으로 X-선 노광기술이 큰 관심의 대상이 되고 있다. X-선 노광기술의 구성 요소들 중에서 X선 마스크가 가장 중요한 인자이며 그 중에서도 핵심기술은 우수한 투과막의 개발이라 할 수 있다. X-선 마스크용 투과막재료는 적정 인장 잔류응력 ($\leq 1 \times 10^9$ dyne/cm²), 가시광과 X-선에 대한 고투과도, 미세 패턴 형성을 위한 표면 평활도, X-선 조사시 화학적·기계적 안정성등이 요구된다. 지난 20여년 동안 BN¹⁾, SiN²⁾, P--Si³⁾, SiC⁴⁾, diamond⁵⁾ 등과 같은 물질들이 X-선 마스크용 투과막재료로써 연구되어 왔는데, 그 중에서도 실리콘질화막(SiN_x)은 가시광에 대한 고투과도, 미세 패턴 형성을 위한 표면 평활도, 비교적 쉬운 공정과 잔류응력

의 조절용이성 등으로 인하여 많은 연구가 되고 있다⁶⁾. 그러나, SiN_x 투과막은 X-선 조사시 손상이 생긴다는 단점을 가지고 있는데, 이 손상에는 여러 가지 원인이 있지만 그 중 Si-H 결합의 분리가 가장 유력시되고 있어 SiN_x내의 수소 함량을 줄이려는 연구가 진행되고 있다⁶⁾. X-선 마스크용 투과막재료가 적정 인장 잔류응력을 필요로 하는 원인은 마스크 제조시 투과막을 만드는 공정에서 Si기판의 일부를 에칭하여 없애 버리기 때문에, 초기 잔류응력이 클 경우 Si에칭시 패턴의 위치가 변화되어 마스크로써의 기능을 상실하게 되기 때문이다. 따라서 초기 잔류응력 조절을 위해 원료가스의 유량비와 증착온도의 조절 등으로 SiN_x막 자체의 응력을 조절하거나 SiN_x/SiO₂/SiN_x과 같은 다층구조^{7,8)}를 이용하는 방법 등이 연구되고 있다. 본 연구에서는 여러 가지 방법으로 증착된 SiN_x막을 비교 분석함으로써 X-선 마스크의 투과막재료로 적용 가능한 실리콘 질화막

Table 1. Deposition parameters for SiN_x films with low tensile stress.

Deposition method	Temperature(°C)	Pressure(mTorr)	Source gas	PDA	Thickness(μm)
PECVE	400	2800	SiH ₄ , NH ₃	700°C 90sec	1.5
LPCVD	850	300	SiH ₂ Cl ₂ , NH ₃	No	0.98
ECR CVD-NH ₃	850	1.3	SiH ₄ , NH ₃	No	0.95
ECR CVD-N ₂	850	0.9	SiH ₄ , N ₂	No	0.95

Table 2. Si/N ratio of the SiN_x films measured by XPS.

system	PECVD	LPCVD	ECRCVD-NH ₃	ECRCVD-N ₂
Si/N ratio	0.847	0.855	0.769	0.763

의 제조공정과 그에 따른 물성의 특징에 대해 연구를 해보았다.

2. 실험 방법

본 실험에서 실리콘질화막은 LPCVD, PECVD, 기반가열장치를 장착한 ECR plasma CVD법을 이용하여 증착하였고, 증착조건은 약 1μm 두께의 박막이 적정장류응력($\leq 1 \times 10^9$ dyne/cm² tensile stress)을 가지도록 결정하였다. (표 1) 이 중 PECVD SiN_x막은 낮은 온도에서 증착함으로써 다량의 수소불순물의 혼입이 예상되기 때문에 질소분위기에서 급속열처리법으로 700°C에서 90초간 post-deposition annealing(PDA)을 실시하였으며, 이때 PECVD SiN_x 증착조건은 PDA에 따른 수소불순물 함량 감소로 인한 막응력변화(즉, 압축응력으로부터 인장응력으로의 변화)를 고려하여 정하였다. LPCVD법에서는 실리콘의 source로 SiH₂Cl₂를 사용하였고 질소원소의 source로 NH₃를 사용하였으며 막응력을 감소시키기 위하여 가스혼합비(SiH₂Cl₂/NH₃)를 일정한 반도체소자의 공정조건보다 훨씬 크게 하였다. ECR plasma CVD에서는 실리콘의 source로 SiH₄를 사용하였으며 질소원소의 source로 NH₃ 또는 N₂를 사용하여 SiH₄/NH₃ 혹은 SiH₄/N₂비, 증착압력, 온도 등을 변화시켜가며 적정응력의 막증착조건을 정하였다.

실리콘질화막의 응력은 증착된 막에 의한 Si기판의 곡률의 변화를 측정하여 아래의 식을 이용하여 계산되었다⁹⁾.

$$\sigma_f = \frac{1}{6R} \frac{E_s d_s^2}{(1-\nu_s) d_f}$$

여기서, σ_f 는 막의 응력, E_s 는 기판의 Young's modulus, d_f 는 막의 두께, d_s 는 기판의 두께, R 은 곡률반경이다. 실리콘질화막내의 불순물함량을 알아보기 위해서 Secondary Ion Mass Spectroscopy(SIMS)를 사용하였고 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 이용하여 실리콘질화막의 Si/N비를, spectrophotometry로 가시광투과도를 측정하였다. 그리고, 표면평활도를 관찰하기 위해 Atomic Force Microscope(AFM)를 이용하였으며 각 막에 존재하는 dangling bond를 측정하기 위해서 Electron Spin Resonance(ESR)법을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

각 박막에 존재하는 불순물을 알아보기 위해 SIMS를 이용하여 depth profile을 측정한 결과가 그림 1에 나타나있다. 그림에서 알 수 있듯이 PECVD에서 가장 많은 수소와 산소의 불순물이 검출되었고 LPCVD에서 수소의 함량이 가장 낮게 나타났다. 이 원인은 PECVD에서는 낮은 온도와 높은 압력에서 증착시킴으로써 다량의 불순물이 함유되었다고 고려되며 LPCVD는 높은 증착온도와 원료가스내의 Cl으로 인한 수소의 trap작용 때문이라고 생각된다. 원료가스로 NH₃를 사용한 ECR plasma CVD의 경우 초고진공 공정으로 인한 잔류산소량의 저감에 의해 산소불순물이 가장 적게 나타났으며, 원료가스로 N₂를 이용한 ECR plasma CVD의 경우 plasma source내에 있는 quartz에서 스퍼터링된 산소로 인하여 박막내의 산소불순물이 약간 증가하는 경향을 보였다¹⁰⁾. 한편 ECR plasma CVD에서 원료가스로 NH₃ 대신 N₂를 사용하는 것은 수소함량 감소에 대한 효과가 거의 없는 것으로 나타났다. PECVD의 경우 박막내에 존재하는 수소의 양을 감소시키기 위해 질소분위기에서 700°C, 90초간 급속열처리를 해보았지만 수소함량의 감소가 효과적이지 않았으며 700°C 이상의 어닐링에서는 표면 거칠기가 증가하는 경향이 관찰되어 700°C 이상의 어닐링은 실행할 수 없었다. 이는 열처리에 의해 탈리된 수소원자의 확산을 실리콘질화막이 방해하므로 나타나는 현상으로 이해된다.

각 박막에 존재하는 불순물의 양과 Si/N비는 표면층을 Ar sputtering으로 제거한 후 XPS를 이용하여 101.8eV에서 측정된 Si 2p peak와 397.7eV에서 측정된 N 1s peak 그리고 539eV에서 측정된 O 1s peak을 정량분석하여 결정하였다. 표 2에서 볼 수 있듯이 Si/N비는 PECVD와 LPCVD를 이용하여 증착시킨 경우 0.84~0.85 정도로 화학양론적인 Si₃N₄의 Si/N비인 0.75보다 훨씬 크게 측정되었고 ECR plasma CVD를 이용하여 증착시킨 경우 0.76~0.77 정도로 화학양론치에 매우 근접한 값을 보였다. 이로부터 ECR plasma CVD를 이용하여 증착시킨 실리콘질화막은 낮은 Si함량으로 인하여 가시광투과도의 향상에 큰 영향을 미칠 것이라 예상된다.

ESR을 이용하여 각 질화막의 spin density와 g-값을 측정한 결과를 표 3에 나타내었는데 여기서 알 수 있듯이

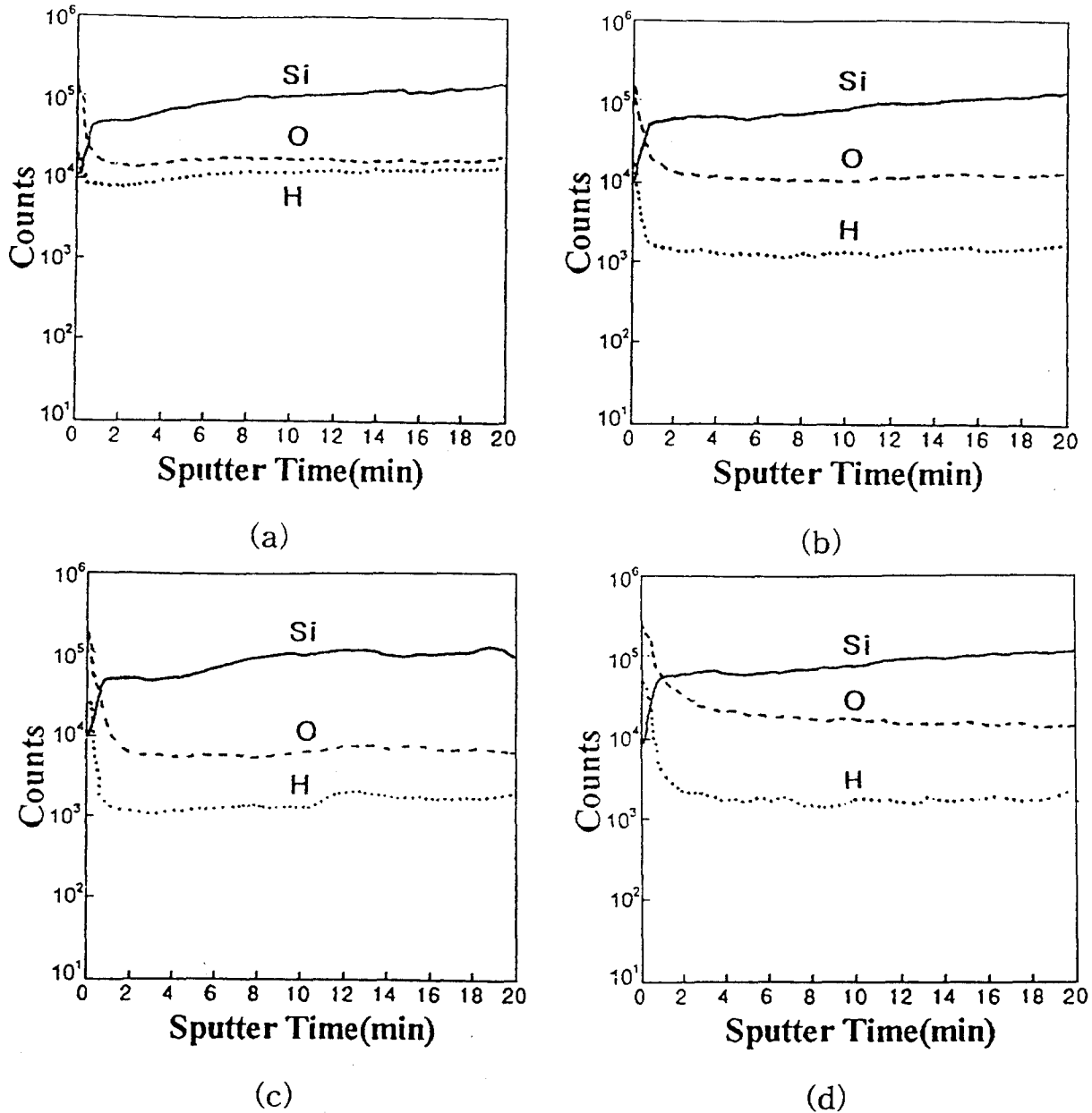


Fig. 1. SIMS depth profiles of impurities in the SiN_x films deposited by (a) PECVD (b) LPCVD (c) ECR CVD-NH₃ (d) ECR CVD-N₂

Table 3. Spin density and g-value of the SiN_x film measured by ESR.

	Spin density (cm ⁻³)	g-value
PECVD	2.1 × 10 ¹³	2.00538
PECVD(PDA)	2.4 × 10 ¹³	2.00428
LPCVD	1.4 × 10 ¹⁴	2.00361
ECR CVD-NH ₃	1.3 × 10 ¹⁴	2.00468
ECR CVD-N ₂	1.3 × 10 ¹⁴	2.00400

PECVD가 LPCVD, ECR plasma CVD보다 spin density (즉, dangling bond의 밀도)가 낮게 나타났다. 그 이유는 낮은 온도에서의 증착으로 인해 혼입된 다량의 수소 불순물 원자가 Si dangling bond와 결합했기 때문인 것으로 생각된다. 또한 g-값은 2.0036~2.0053까지의 분포를 나타내고 있으며 이것은 이미 알려진 여러 가지 Si dangling bond

의 g-값(Si₃Si⁰, Si₂NSi⁰ 또는 SiN₂Si⁰, N₃Si⁰에 대해 각각 2.0052, 2.0044, 2.0028)¹¹⁾과 비교함으로써 각 박막내의 dangling bond의 상태를 알 수 있었다. 즉 PECVD내에 존재하는 Si dangling bond는 최인접원자로 모두 Si원자를 가지고 있는 Si원자에 형성되어있는 반면 LPCVD나 ECR plasma CVD막내의 Si dangling bond는 최인접원자의 자리에 질소원자를 가지는 Si원자에서 발생하고 있음을 알 수 있다.

각 박막에 대한 표면평활도를 알아보기 위해 AFM측정을 해본 결과 그림 2에 나타난 것과 같이 모든 실리콘질화막의 표면평활도는 2.6nm(rms)이하로 다른 X선 투과막 재료(SiC, diamond)들에 비해 월등히 우수함을 알 수 있었다. 특히 N₂가스를 이용한 ECR plasma CVD막의 경우는 0.64nm(rms) 정도의 매우 우수한 표면평활도를 얻었으며, 이것이 가시광투과도의 향상에 많은 영향을 끼칠 것이

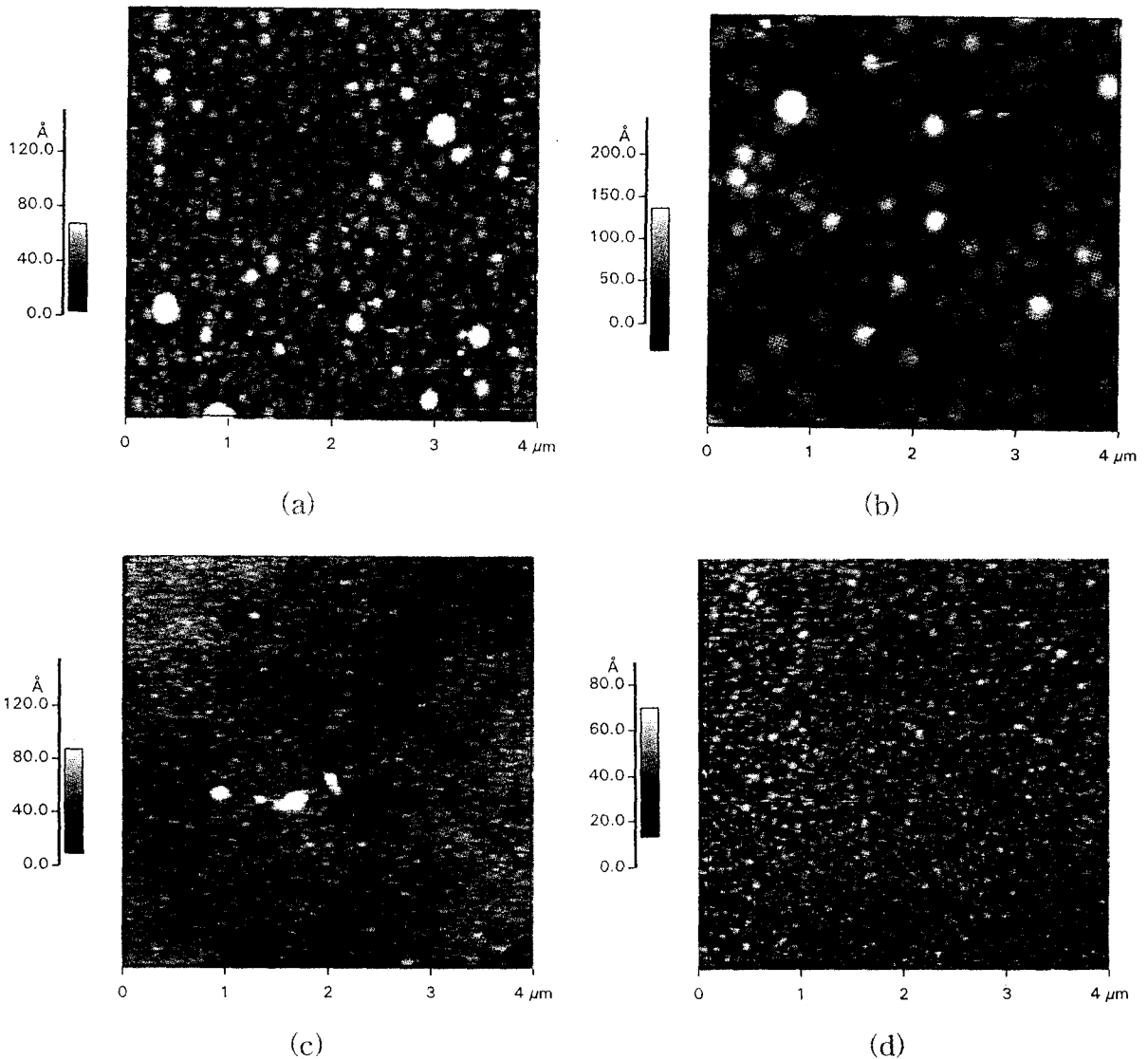


Fig. 2. Surface profile of SiN_x films measured by AFM. (rms roughness)
 (a) PECVD(1.3nm) (b) LPCVD(2.6nm) (c) ECR CVD- NH_3 (1.1nm) (d) ECR CVD- N_2 (0.64nm)

라고 생각된다.

각 SiN_x 투과막의 가시광투과도를 spectrophotometry로 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 보는 바와 같이 모든 실리콘질화막의 최대 가시광투과도(peak transmittance)는 633nm의 파장에서 90% 이상의 값을 보인다. 특히 PECVD막과 N_2 를 이용한 ECR plasma CVD막은 98% 정도의 높은 가시광투과도를 보이고 있다. 이는 N_2 를 이용한 ECR plasma CVD막의 경우 화학양론적조성과 원료가스의 충분한 활성화에 의해 Si-H와 N-H 결합 대신에 Si-N결합이 증가함에 따라 막의 밴드갭 에너지(optical bandgap : E_{gop})가 증가했기 때문이라 생각되며¹²⁾ PECVD의 경우 다량의 수소불순물로 인한 실리콘질화막내 spin density의 감소로 인한 color center의 소멸로 가시광투과도가 증가한 것이라 생각된다¹³⁾. 이런 높은 가시광투과도는 X선 노광공정에서 충분한 alignment 정확도를 보장할 수 있으며 SiC(~58%), diamond(~38%), B-doped Si(15~30%)투과막보다 월등히 우수함을 보여준

다.

밴드갭 에너지(E_{gop})는 absorption edge 근처의 투과도 스펙트럼에서 다음의 Tauc's식에 의해 추론해낼 수 있다.

$$\alpha = B(h\nu - E_{gop})^2/h\nu$$

여기서, B 는 상수, $h\nu$ 는 photon energy, E_{gop} 는 optical band gap, α 는 흡수계수($\alpha = -\ln(I_1/I_0)/t$, I_0 : 입사 photon energy, I_1 : 투과 photon energy, t : 투과막의 두께)이다. 그림 4는 PECVD, LPCVD, ECR plasma CVD법으로 증착시킨 실리콘질화막에 대한 absorption edge에서의 Tauc's plot이다. 이로부터 얻은 각 흡수체 막의 밴드갭 에너지는 PECVD와 ECR CVD- N_2 가 LPCVD와 ECR CVD- NH_3 보다 더 크게 나타났다. 이는 ECR CVD- N_2 의 경우는 화학양론적조성으로 인한 효과가 크게 작용하며, PECVD의 경우는 낮은 spin density에 의한 영향이 크다고 생각된다^{14, 15)}.

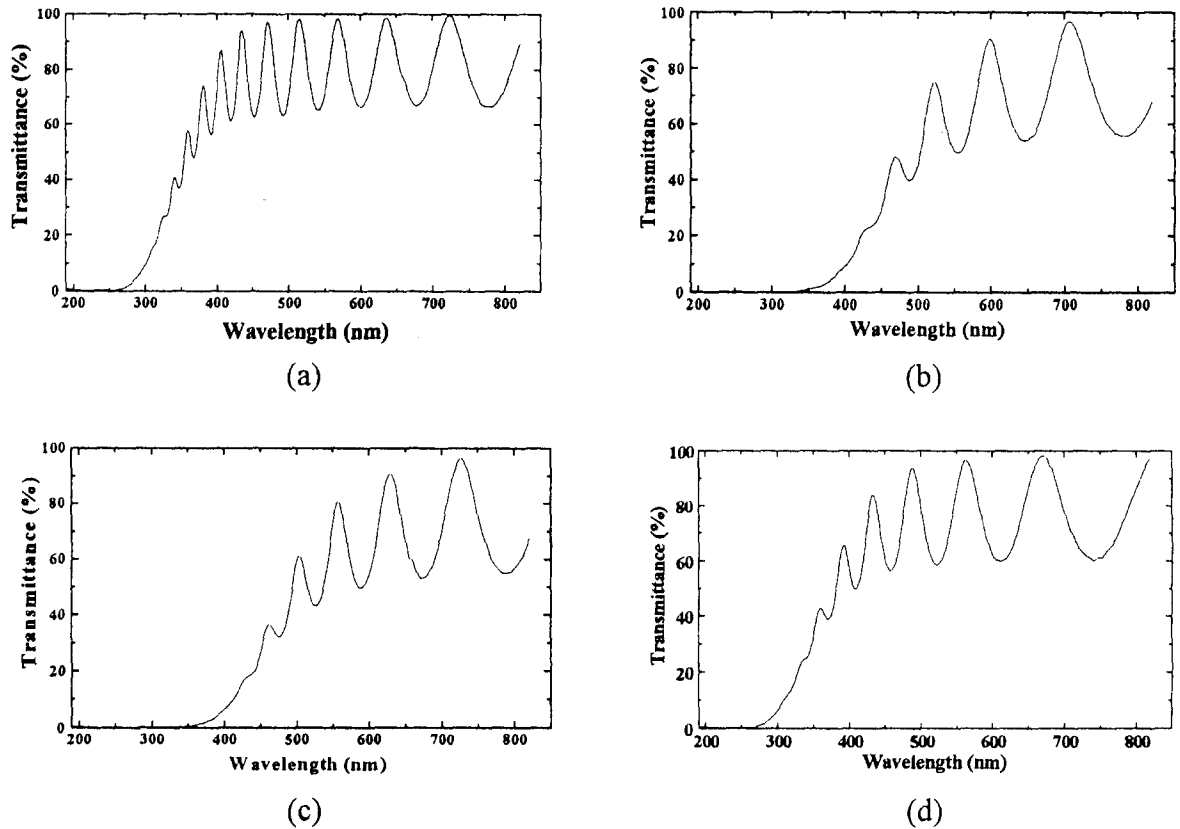


Fig. 3. The optical transmittance of SiNx films.
 (a) PECVD (b) LPCVD (c) ECR CVD-NH₃ (d) ECR CVD-N₂

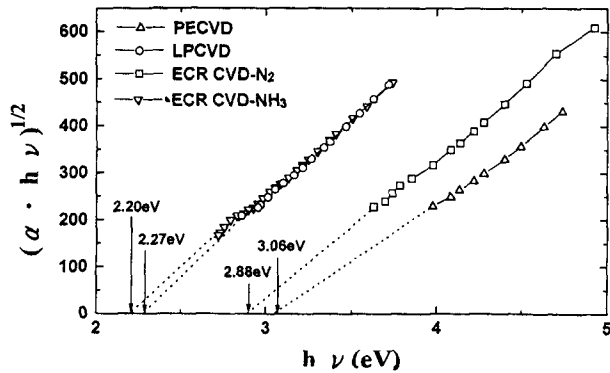


Fig. 4. Tauc's plot near absorption edge. The numbers in the figure are the optical bandgap estimated from Tauc's plot.

4. 결 론

X-선 마스크용 투과막으로써 SiN_x의 이용가능성을 조사하기 위해서 PECVD, LPCVD, ECR plasma CVD를 이용하여 박막을 증착시키고 다양한 분석을 해보았다. 저온증착의 PECVD막은 가시광투과도는 매우 좋았으나 X-선 조사시 손상의 원인이 되는 수소와 산소 불순물 함량이 높았다. SiH₂Cl₂의 사용한 LPCVD에서는 SiN_x막내의 수소 불순물을 줄일 수 있었으나 표면평활도는 가장 나쁜 결과를 나타내었다. ECR plasma CVD로 증착시킨 SiN_x막은 가장 좋은 가시광투과도와 가장 낮은 산소불순물양을 나타내

었고 표면평활도도 가장 좋게 나타났다. 이러한 실리콘 질화막을 이용한 투과막의 최대 가시광투과도는 633nm에서 모두 90% 이상의 값을 나타내었고 표면평활도도 0.64~2.6nm(rms)로 현재 연구되고 있는 다른 X선 투과막 재료보다 월등히 우수한 결과를 보였다.

감사의 글

본 연구는 '95년도 교육부 반도체분야 학술연구조성비 (ISRC 95-E-1039)에 의하여 연구되었기에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Maydan, G. A. Coquin, H. J. Levinstein, A. K. Sinha and D. N. K. Wang, J. Vac. Sci & Technol., **16**, 1959 (1976)
2. E. Bassous, R. Feder, E. Spiller and J. Topalian, Solid state Technol., **19**, 55 (1976)
3. D. L Spears and H. I. Smith, Electron. Lett., **8**, 102 (1972)
4. R. K. Watts, K. E. Bean and T. L. Brewer, Electron and Ion Beam Science and Technology. ed. R. Bakish (electrochemical society, Pennington), **78-5**, 453 (1978)
5. H. Windischmann, Proc. Spie., **1263**, 241 (1990)
6. J. Ahn, K. Suzuki, S. Tsuboi and Y. Yamashita,

- Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 6908 (1994)
7. K. Suzuki and J. Mayusi, J. Vac. Sci. Technol., **20** (2), 191 (1982)
 8. K. Suzuki, J. Mayusi, T. Kadota and T. Ohno, Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 1447 (1978)
 9. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, pp418, Academic Press, Inc., (1992)
 10. S. García, J. M. Martín, M. Fernández, I. Mártil, and G. González, J. Vac. Sci. & Technol., **13**, 826 (1995)
 11. D. Jousse, J. Kanicki and J. H. Stathis, Appl. phys. Lett., **54**, 1043 (1989)
 12. Y. Manabe and T. Mitsuyu, J. Appl. Phys., **66**, 2475 (1989)
 13. T. Arakawa, H. Okuyama, Y. Yamashita, T. Syoki, H. Nagasawa, Y. Yamaguchi, T. Matsuo and F. Noguchi, J. Vac. Sci. & Technol., **12**(4), 2372 (1994)
 14. R. Swanepole, The Institute of Physics, 896 (1984)
 15. M. Sekimoto, H. Yoshida, and T. Ohkuba, J. Vac. Sci. & Technol., **21**, 1017 (1982)