

HF 습식 식각을 이용한 극자외선 노광 기술용 SiN_x 펠리클 제작 공정

김지은 · 김정환* · 홍성철* · 조한구** · 안진호†

†한양대학교 자연과학대학 나노융합학과, *한양대학교 공과대학 신소재공학과,

**한양대학교 나노과학기술연구소

Manufacturing SiN_x Extreme Ultraviolet Pellicle with HF Wet Etching Process

Ji Eun Kim, Jung Hwan Kim*, Seongchul Hong*, HanKu Cho** and Jinho Ahn†

†Department of Convergence Nanoscience

*Department of Materials Science and Engineering

**Institute of Nano Science and Technology, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

ABSTRACT

In order to protect the patterned mask from contamination during lithography process, pellicle has become a critical component for Extreme Ultraviolet (EUV) lithography technology. According to EUV pellicle requirements, the pellicle should have high EUV transmittance and robust mechanical property. In this study, silicon nitride, which is well-known for its remarkable mechanical property, was used as a pellicle membrane material to achieve high EUV transmittance. Since long silicon wet etching process time aggravates notching effect causing stress concentration on the edge or corner of etched structure, the remaining membrane is prone to fracture at the end of etch process. To overcome this notching effect and attain high transmittance, we began preparing a rather thick (200 nm) SiN_x membrane which can be stably manufactured and was thinned into 43 nm thickness with HF wet etching process. The measured EUV transmittance shows similar values to the simulated result. Therefore, the result shows possibilities of HF thinning processes for SiN_x EUV pellicle fabrication.

Key Words : EUV lithography, Pellicle, Wet etching, SiN_x membrane

1. 서 론

노광 기술은 소자의 집적도를 향상시키기 위하여 사용되는 광원의 파장을 줄여 미세한 패턴 형성을 구현하는 방향으로 발전해왔다. 13.5 nm 파장을 이용하는 극자외선(Extreme Ultraviolet, EUV) 노광 기술(Lithography)은 20 nm 패턴 이하 급 반도체 양산 기술로 가장 유력하다[1-2]. EUV는 공기를 포함한 대부분의 물질에서 흡수가 잘 일어나는 특성으로 인해, EUV lithography는 기존의 투과형 광학계가 아닌 반사형 광

학계로 구성되며 이와 더불어 고진공 환경을 필요로 하기 때문에 전 영역에 걸쳐 개발이 이루어져야 한다. 현재 EUV lithography가 양산에 적용되기 위해 해결해야 할 여러 과제들 중 하나는 공정 중 발생하는 오염물질 인한 문제이다. 노광 공정 중 발생하는 오염물질은 마스크 오염을 일으키고 이는 웨이퍼에 전사되는 패턴의 오류로 이어져 수율(yield) 감소를 초래하기 때문에 해당 문제를 해결 하기 위해 펠리클(pellicle)에 대한 연구가 진행되고 있다[3-6].

Fig. 1은 펠리클 적용 여부에 따른 오염물질의 광경로에 대한 모식도를 나타낸다. 펠리클은 마스크에 부착되어 오염물질이 마스크에 흡착되는 것을 방지하는 역

†E-mail : jhahn@hanyang.ac.kr

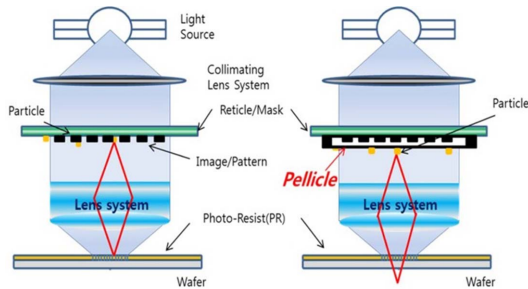


Fig. 1. Schematic diagram of lithography (a) without pellicle and (b) with pellicle.

할을 하며, 오염물질이 펠리클에 흡착되었을 경우 오염물질에서 전사되는 패턴 초점이 웨이퍼 위 감광제 면에서 벗어나기 때문에 오염물질로 인한 공정 수율 감소 문제를 개선 시켜줄 수 있는 해결책으로 제시되고 있다.

13.5 nm 파장을 가지는 EUV 광원 특성상 현행 노광 기술인 ArF lithography에서 사용되는 193 nm 파장의 광원보다 광자의 에너지가 14배 이상 높기 때문에 불소중합체 기반의 ArF lithography 펠리클을 그대로 적용한다면 펠리클이 손상될 가능성이 높으며, EUV lithography의 생산성(throughput) 확보를 위해서는 EUV 광원에 대해 낮은 소광계수를 갖는 물질로 펠리클을 제작해야 하기 때문에 EUV lithography 펠리클 개발의 필요성이 대두되고 있다[7-8].

최근 제시된 EUV lithography 펠리클 조건(pellicle requirement)에 따르면, 우선적으로 one-pass 투과도 기준 90% 이상의 투과도를 만족 해야 한다[3-4]. 90% 이상의 고투과도 펠리클 박막을 확보하기 위해서 EUV 파장에 대해 낮은 소광계수(extinction coefficient)를 갖는 silicon을 사용하는 방법이 제시되고 있지만, 펠리클의 또 다른 필요조건인 기계적 안정성을 만족시키지 못하는 문제점이 발생한다. 따라서, 본 연구에서는 고투과도와 기계적 안정성을 만족시키는 펠리클을 제작하기 위하여, 물질 특성상 우수한 기계적 특성을 갖는 SiN_x 를 사용하여 고투과도 펠리클 박막을 제작하는 방법에 대해 연구하였다[9].

고투과도 SiN_x 펠리클 박막을 제작하는 방법은 수십 나노미터 목표 두께의 SiN_x 를 Si 웨이퍼에 증착 한 후, KOH 수용액을 이용한 Si식각 공정으로 진행된다. 이 공정은 525 μm 두께의 Si 웨이퍼 기준으로 KOH 수용액에서 약 9시간 진행하기 때문에 식각면 코너 또는 가장자리 부분에 박막 응력이 집중되는 notching effect (새김눈 효과)가 심화되고, 결국 박막이 파괴되는 문제

점을 야기시킨다[10]. 이로 인해 고투과도를 만족하는 SiN_x 펠리클을 제작하기 위해 한 단계의 KOH 습식 공정만을 활용하기에는 문제가 있다.

이를 해결하기 위한 방안으로 우선 안정적으로 제작할 수 있는 수백 나노미터 두께의 SiN_x 펠리클 박막을 제작한 후, HF thinning 공정으로 SiN_x 두께를 얇게 하여 고투과도를 만족하는 펠리클을 제작하는 공정 방법을 제시한다.

본 연구에서 HF thinning공정으로 제작된 SiN_x 펠리클의 투과도 측정 결과를 통하여 고투과도 SiN_x 펠리클 제작 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1. 200 nm SiN_x 펠리클 제작 및 SiN_x 조성 분석과 두께에 따른 투과도 시뮬레이션

Fig. 2는 SiN_x 펠리클 샘플 제작을 위한 실험 공정 모식도이다. 두께가 525 μm 인 4인치 Si웨이퍼에 저압 화학증기 증착법(low pressure chemical vapor deposition, Centrotherm, E1200)으로 양면에 SiN_x 200 nm를 증착한 뒤 후면에 포토레지스트 도포 및 패터닝 공정을 통해 윈도우 모양을 형성한다.

KOH 습식식각 공정의 보호막에 해당되는 후면의 200 nm SiN_x 제거 공정은 반응성 이온 식각 장치(Reactive Ion Etching, Daeki Hi-tech)를 이용한 건식 식각(dry etching)공정으로 진행되었고, 공정 조건은 Table 1과 같다.

Si 웨이퍼를 제거하기 위해 KOH, IPA 그리고 DI water로 이루어진 30% KOH 수용액으로 습식 식각 공정을 진행한다. 공정 온도는 IPA의 끓는점이 87°C임을 고려하여 80°C에서 진행된다. Si 식각 완료 후 IPA와 DI water를 이용한 펠리클 세척과 자연 건조를 통한 표면의 수분 제거 공정을 진행하여 웨이퍼 전면에 최종적으로 200 nm SiN_x 펠리클 박막을 확보 할 수 있다.

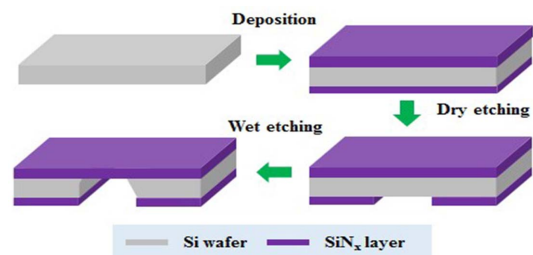


Fig. 2. Schematic diagram of SiN_x EUV (extreme ultraviolet) pellicle manufacture process.

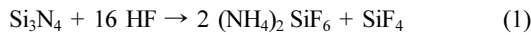
Table 1. RIE processing conditions

Parameter	Condition
Base pressure	1.5×10^{-6} torr
Operating pressure	1.2×10^{-2} torr
Gas flow	SF ₆ (9 sccm)
RF power	100 W
Time	90 sec

우선적으로 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, Rigaku, MAX 2500)를 이용하여, 증착된 SiN_x의 조성비를 확인하였다. 이는 CXRO (center for X-ray optics) 데이터 베이스를 통해 SiN_x의 광학상수(optical constants)를 확보하기 위함이며, 해당 광학상수를 이용하여 목표 투과도를 갖는 SiN_x 두께 설정을 위한 시뮬레이션은 KLA-Tencor의 PROLITH X5 를 사용하여 수행하였다[11-12].

2.2. HF 수용액의 농도에 따른 SiN_x 식각 속도 확인 실험

200 nm SiN_x의 두께 조절을 위하여 HF 수용액이 선택되었으며, 식 (1)과 같은 화학반응식으로 SiN_x가 제거된다[13-15].



목표 투과도를 만족하는 SiN_x 펠리클 박막 두께를 확보하기 위해서는 HF 수용액의 농도에 따른 SiN_x의 식각속도(etch rate)에 대한 확인이 필요하다.

5% 및 10% HF 수용액에서 SiN_x 식각속도 확인 실험을 진행하였으며, 용액에 담가놓은 SiN_x 샘플에 대해 1시간 주기마다 잔여 두께를 타원계측기(ellipsometer, Horiba, UVISEL)로 측정하여 식각 속도를 확보하였다.

2.3. 200 nm SiN_x 펠리클 thinning 실험 및 EUV투과도 측정

HF thinning 실험을 통한 SiN_x 펠리클 박막의 두께 축소 실험에서는 10% HF 용액을 이용하였다. HF thinning 실험 가능성을 확인을 위한 목표 EUV 투과도는 80%로 설정되었다. 앞서 진행한 시뮬레이션 결과와 확보된 HF 식각 속도를 고려하여 HF식각 시간을 75분으로 설정하였으며, thinning 실험 신뢰성 확인을 위해 25분과 50분 공정 시간 조건에 대한 실험도 추가적으로 진행하였다.

HF 식각 이후 SiN_x 펠리클 박막의 EUV 투과도 측정을 위해 자체 구축한 결맞음성 회절 현미경(Coherent Scattering Microscopy, CSM) 장비가 사용되었다[16].

투과도 계산을 위해 펠리클 부착 전후 경우로 나누어 EUV 광원을 다층 박막 거울에 입사하여 반사되어 돌아오는 EUV photon를 CCD카메라로 측정된 뒤, 펠리클 부착 후 측정값을 부착 전 측정값으로 나누면, 펠리클 두 번 통과 시 EUV 투과도를 구할 수 있다. 이에 대한 제곱근을 통해 펠리클의 one-pass EUV투과도를 계산할 수 있다. HF thinning 공정의 신뢰성 확인을 위해 측정된 투과도와 시뮬레이션으로 예측한 투과도를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 200 nm SiN_x 펠리클 제작 및 SiN_x 조성 분석과 두께에 따른 투과도 시뮬레이션

Fig. 3(a)는 Si 웨이퍼에 증착된 SiN_x의 XPS 조성분석 결과 그래프이며, (b)와 (c)는 각각 silicon과 nitride의 결합에너지 영역에 해당되는 Si peak, N peak 그래프를 확대한 모습이다. Si peak 면적과 N peak 면적의 비교를 통하여 사용된 SiN_x의 조성비가 Si : N = 6 : 7임을 확인하였다. CXRO 데이터 베이스를 이용하여

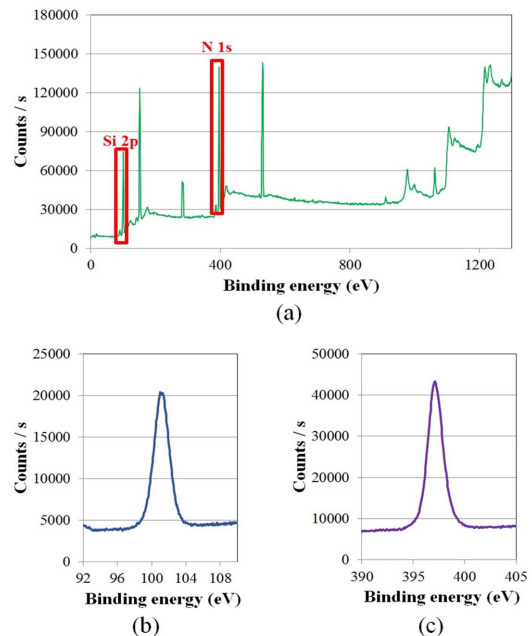


Fig. 3. (a) XPS results of SiN_x and peak of (b) Si 2p (c) N 1s.

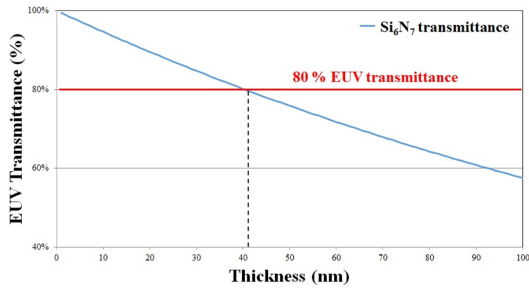


Fig. 4. EUV transmittance simulation results according to the thickness of Si₆N₇.

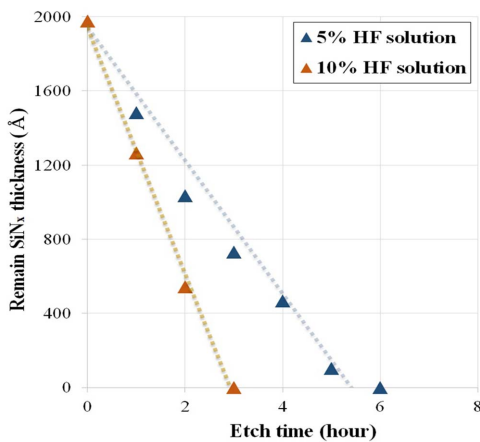


Fig. 5. SiN_x remain thickness results according to etch time of 5% HF and 10% HF solution.

Si₆N₇의 소광 계수 값인 0.0059 를 PROLITH X5에 적용하여 Si₆N₇의 두께에 따른 EUV 투과도 시뮬레이션을 수행하였다.

Fig. 4는 Si₆N₇ 두께에 따른 EUV 투과도 결과 그래프이며, 목표로 하는 80% 투과도를 빨간 실선으로 표시하였다. 80% 투과도에 해당되는 Si₆N₇ 두께는 시뮬레이션을 통하여 42 nm로 확인하였다.

3.2. HF 수용액의 농도에 따른 SiN_x 식각 속도 확인 실험

Fig. 5는 5, 10% HF 수용액의 식각 시간에 따라 남아있는 SiN_x 두께를 측정 한 그래프이다. 그래프 결과 SiN_x에 대한 HF 식각 속도는 시간에 따라 linear한 경향을 보이며, 10% HF 수용액의 경우 3시간만에 SiN_x식각이 완료되어 1.1 nm/min, 5% HF 수용액 경우 6시간만에 식각이 완료되어 0.56 nm/min SiN_x 식각 속도를 갖는 것을 확인하였다.

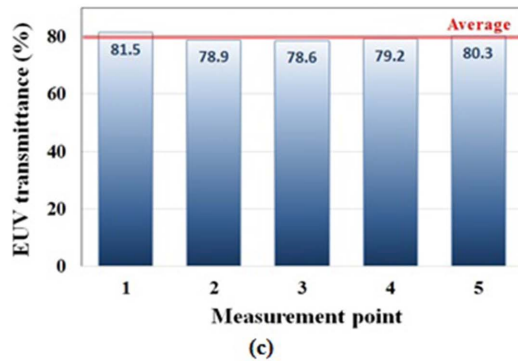
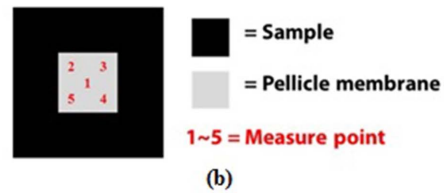
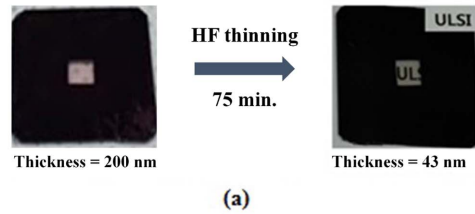


Fig. 6. (a) Image of SiN_x pellicle after HF thinning process (b) Schematic of measured point on SiN_x membrane (c) EUV transmittance results of measured point on 43 nm SiN_x pellicle.

Table 2. EUV transmittance results of SiN_x membrane

	Measurement	Simulation
175 nm pellicle	30.0%	30.3%
93 nm pellicle	59.2%	59.2%
43 nm pellicle	79.7%	79.4%

3.3. 200 nm SiN_x 펠리클 thinning 실험 및 EUV투과도 측정

Fig. 6(a)는 200 nm SiN_x 펠리클 사진과 75분간 HF thinning 실험을 진행한 SiN_x 펠리클 사진이다. Fig. 6(b)는 SiN_x 펠리클 박막에서 측정 된 위치를 표시한 모식도이며, (c)는 43 nm 펠리클의 각 측정 위치에서 EUV 투과도 값을 나타낸다. 제작된 펠리클의 1 ~ 5지점에서 투과도를 측정 한 후 평균 낸 값과 시뮬레이션을 통해 구한 각 두께에 따른 투과도는 Table 2에 정리하였다.

두께 별로 실제 측정 된 투과도와 시뮬레이션 투과도를 비교한 결과, 일치하는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서 EUV lithography용 펠리클 제작 공정 중 silicon 웨이퍼의 긴 식각 공정 시간으로 인한 notching effect의 심화로 펠리클이 파괴되는 문제를 해결하기 위해 HF 습식 식각 공정을 활용하여 고투과도 SiN_x pellicle을 제작하는 공정을 제시하였다. 상대적으로 두꺼운 SiN_x 펠리클을 안정적으로 확보한 후 목표 두께까지 SiN_x thinning을 통하여 고투과도 SiN_x pellicle을 제작하는 공정을 확보하는데 성공하였다. Thinning 된 SiN_x 펠리클 샘플에 대한 EUV 투과도 측정 결과와 시뮬레이션 결과가 일치하는 것을 통해 SiN_x HF thinning 공정의 신뢰성을 확인하였고, 목표로 설정한 80% 투과도를 갖는 SiN_x 펠리클 제작 성공을 통해 EUV lithography 펠리클 뿐만 아니라 펠리클 박막 구성 물질로서 SiN_x 박막의 적용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 한국 정부(MSIP)에서 후원하는 한국연구재단(National Research Foundation of Korea, NRF)의 기초연구 사업에 의하여 지원되었음(Grant No. 2011-0028570).

참고문헌

1. N. Okai, E. Lavigne, K. Hitomi, S. Halle, S. Hotta, S. Koshihara, J. Tanaka, and T. Bailey, "Methodology for determining CD-SEM measurement condition of sub-20nm resist patterns for 0.33NA EUV lithography," *Proc. of SPIE*, Vol. 9424, Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXIX, 94240H, 2015.
2. B. Wu and A. Kumar, "Extreme ultraviolet lithography : A review," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 25, No. 6, pp. 1743-1761, 2007.
3. C. Zoldesi, K. Bal, B. Blum, G. Bock, D. Brouns, F. Dhalluin, N. Dziomkina, J. Diego, A. Espinoza, J. de Hoogh, S. Houweling, M. Jansen, M. Kamali, A. Kempa, R. Kox, R. de Kruif, J. Lima, Y. Liu, H. Meijer, H. Meiling, I. van Mil, M. Reijnen, L. Scaccabarozzi, D. Smith, B. Verbrugge, L. de Winter, X. Xiong, and J. Zimmerman. "Progress on EUV pellicle development," *Proc. of SPIE*, Vol. 9048, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography V, 90481N, 2014.
4. L. Scaccabarozzi, D. Smith, P. Rizo Diago, E. Casimiri, N. Dziomkina, and H. Meijer, "Investigation of EUV pellicle feasibility," *Proc. of SPIE*, Vol. 8679, Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography IV, 867904, 2013.
5. Y. A. Shroff, M. Leeson, and P. Yan, "High transmission pellicles for extreme ultraviolet lithography reticle protection," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 28, No. 6, pp. C6E36-C6E41, 2010.
6. Y. A. Shroff, M. Goldstein, B. Rice, S. H. Lee, K. V. Ravi, and D. Tanzil, "EUV Pellicle Development for Mask Defect Control," *Proc. of SPIE*, Vol. 6151, Emerging Lithographic Technologies X, 615104, 2006.
7. I. Skurai, T. Shirasaki, M. Kashida, and Y. Kubota, "Pellicle for ArF excimer laser photolithography," Photomask and X-ray Mask Technology 4, *Proc. of SPIE*, Vol. 3748, pp. 177-187, 1999.
8. H. Lee, E. Kim, J. Kim, and H. OH, "Temperature Behavior of Pellicles in Extreme Ultraviolet Lithography," *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 61, No. 7, pp. 1093-1096, 2012.
9. F. L. Riley, "Silicon Nitride and Related Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 2, pp 245-265, 2000.
10. G. Findler, J. Muchow, M. Koch, and H. Munzel, "Temporal evolution of silicon surface roughness during anisotropic etching processes," *Proc. of Micro Electro Mechanical System '92* pp.62-66, 1992.
11. The Center for X-ray Optics, Retrieved July, 2015, from <http://www.cxro.lbl.gov>
12. KLA-Tencor, Retrieved July, 2015, from <http://www.kla-tencor.com>
13. K. R. Williams, K. Gupta, and M. Wasilik, "Etch Rates for Micromachining Processing – Part 2," *J. Microelectromech. S.*, Vol. 12, No. 6, pp. 761-778, 2003.
14. A. Witvrouw, B. Du Bois, P. De Moor, A. Verbist, C. Van Hoof, H. Bender, and K. Baert, "A comparison between wet HF etching and vapor HF etching for sacrificial oxide removal," *Proc. of SPIE*, Vol. 4174, pp.130-141, 2000.
15. D. M. Knotter and T.J.J. Denteneer, "Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 148, No. 3, pp. 43-46, 2001.
16. J. U. Lee, S. Hong, J. Ahn, J. Doh, and S. Jeong., "Actinic critical dimension measurement of contaminated extreme ultraviolet mask using coherent scattering microscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 32, No. 3, 031601, 2014.

접수일: 2015년 8월 18일, 심사일: 2015년 9월 2일,
게재확정일: 2015년 9월 22일