반도체디스플레이기술학회지 제15권 제1호(2016년 3월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 15, No. 1. March 2016.

물중탕을 이용한 대면적 SiNx EUV 펠리클 제작

김정환 · 홍성철 · 조한구* · 안진호†
†한양대학교 신소재공학과, *한양대학교 나노과학기술연구소

Manufacturing Large-scale SiNx EUV Pellicle with Water Bath

Jung Hwan Kim, Seongchul Hong, Hanku Cho* and And Jinho Ahn†
†Department of Materials Science and Engineering,
**Institute of Nano Science and Technology, Hanyang University, Seoul 133-791, Republic of Korea

ABSTRACT

EUV (Extreme Ultraviolet) pellicle which protects a mask from contamination became a critical issue for the application of EUV lithography to high-volume manufacturing. However, researches of EUV pellicle are still delayed due to no typical manufacturing methods for large-scale EUV pellicle. In this study, EUV pellicle membrane manufacturing method using not only KOH (potassium hydroxide) wet etching process but also a water bath was suggested for uniform etchant temperature distribution. KOH wet etching rates according to KOH solution concentration and solution temperature were confirmed and proper etch condition was selected. After KOH wet etching condition was set, 5 cm × 5cm SiNx (silicon nitride) pellicle membrane with 80% EUV transmittance was successfully manufactured. Transmittance results showed the feasibility of wet etching method with water bath as a large-scale EUV pellicle manufacturing method.

Key Words : EUV lithography, EUV pellicle, manufacturing process, water bath

1. 서 론

극자외선 노광 기술 (EUV lithography, EUVL)은기존 ArF 노광 기술에 사용되는 파장보다 14 배 짧은 파장인 13.5 nm를 사용하기 때문에 보다 고해상력을 구현할 수 있어 반도체 소자의 집적도를 향상시킬 수 있는 차세대 노광기술로 각광받고 있다[1]. 하지만, 짧은 파장 특성으로 인하여 대부분의 물질에 흡수가 잘되기 때문에 극자외선 노광 기술은 기존의 투과형 광학계나 마스크가 아닌 반사형 광학계와 마스크를 사용하며, 노광 공정 중 발생할 수 있는 마스크 오염을 보다 효율적으로 제거할 필요성이 대두되었다[2-3]. 이에 대해 물리적으로 마스크에 오염물질이 흡착되지 못하게 하는 장치인 펠리클이 해결책으로 제시되었다[4]. 펠리클에 오염물질이 흡착될 시에 오염물질로 인한 회절 패턴이 웨이퍼 위 감광제 면에서 벗어나게 되기 때문에 오염물질로 인한 공정 수율의 감소를 개선시키는 효과를 가져온다[5].

EUV 펠리클의 개발은 90% 이상의 EUV 투과도 조건을 가지면서, 6인치 정사각형에 해당되는 마스크를 보호해주어야 하기에 수십 나노미터 두께를 대면적 (110 × 144 mm^2)으로 제작해야 하는 도전적인 연구과제이다[6]. 현재, EUV 광에 대하여 소광계수가 낮은 실리콘 계열 물질을 기반으로 하여 투과도 조건과 박막 사이즈 조건을 만족시키는 프로토타입 펠리클을 제작하는 데 성공하였다[3]. 해당 프로토타입 펠리클은 KOH (potassium hydroxide) 습식 식각 공정을 통해 제작되었지만, 보다 구체적인 공정 및 조건들은 공개되지 않은 상태이기에 현재 일부site를 제외하곤 대면적 EUV 펠리클 샘플을 구현하지 못하고 있을뿐더러 연구도 진행되지 못하고 있는 실정이다[7]. 대면적 펠리클 제작의 경우 200 mm 웨이퍼를 사용하며 진행되며, 대면적 펠리클 제작 가능 여부는 5 cm × 5 cm 박막 사이즈 구현 가능을 기준으로 판단된다[3]. 하지만, 식각 수

†E-mail : jhahn@hanyang.ac.kr

조 (Etch bath)와 핫 플레이트를 사용하여 온도를 증가시키는 일반적인 습식 식각 공정 한계 상 웨이퍼 전 면적에 균일한 식각 조건을 형성하기 어려우며, 이는 식각 속도 차이와 더불어 박막 인장력의 불균형을 야기시켜 최종적으로 박막의 파괴를 발생시킨다[8,9].

본 논문에서는 대면적 펠리클 제작을 위하여 온도 균일성을 최대화하는 방식으로 식각 수조 자체를 물중탕 하는 공정 방법을 제시한다. 물중탕 적용 여부에 따른 웨이퍼 단에서의 온도 분포(temperature variation)를 측정하였으며, 온도에 따른 KOH 습식 식각 속도 확인을 통해 물중탕을 적용하여 5 cm × 5 cm 펠리클을 제작하는데 성공하였다. 식각 균일성을 확인하기 위하여 제작 된 펠리클 박막에 대한 투과도를 측정하였으며, 해당 결과를 통해 대면적 EUV 펠리클 제작 공정으로써 물중탕 식각 공정의 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1. KOH 습식 식각 조건 확인

대면적 EUV 펠리클 제작 공정으로 물중탕 습식 식각 공정의 가능성을 확인하기 위하여 본 연구에서는 대면적 EUV 펠리클 제작 공정으로 사용되는KOH 습식 식각을 통한 실리콘 웨이퍼 backside 식각 공정에 초점을 맞추었다[10]. KOH 습식 식각 공정의 경우 식 (1)과 같은 반응식으로 실리콘이 식각 된다[11].

$$Si + 2H_2O + 2OH^- \rightarrow Si(OH)_2O_2^- + 2H_2 \quad (1)$$

하지만, KOH 습식 식각 공정에 대한 세부적인 조건까지 공개되지 않았기 때문에 실험 조건을 확보하기 위해 KOH 농도와 공정 온도 변화에 따른 실리콘 식각 속도 확인 실험을 설계하였다. 실리콘 웨이퍼 면 방향성은 식각 속도가 가장 빠른 (100) 방향의 실리콘 면을 사용하였으며[12], KOH 습식 식각 공정을 통해 확보하고자 하는 펠리클 박막 물질은 프로토타입에서 실리콘 산화방지막으로 사용되고 있는 실리콘 나이트라이드를 사용하였다[3]. KOH 농도와 공정 온도 변화에 따른 식각 속도를 확인하기 위해서 1시간 간격으로 식각 진행 후 실리콘 웨이퍼의 두께를 전자 버니어캘리퍼스와 비접촉 심도측정기로 10회 반복 측정하여 기록된다. KOH 수용액의 경우 농도를 10%에서 60%까지 5% 간격으로 농도 변수를 설정하여 식각 속도 확인을 진행한다. 여기서 백분율은 부피 %를 기준으로 하며, 총 용액 부피는 식각 수조 용량인 2800 ml를 기준으로 한다. 이 중 IPA (isopropyl alcohol) 200 ml를 계면활성제로 추가해주기 때문에 KOH 용액은 DI water (deionized water), KOH, IPA로 구성된다.

공정 온도가 증가할수록 습식 식각 속도가 증가하는 것이 일반적이지만, 수십 나노 미터 단위의 정교함을 요하는 만큼 실제 실험 조건에서 정확한 식각 속도를 확인하고자 앞에서 식각 속도가 가장 빠른 KOH 용액 농도에 기준으로 10℃ 온도 간격으로 실험을 진행한다. 계면활성제인 IPA의 끓는점이 83°C임을 고려하여 최대 식각 공정 온도는 80°C를 넘지 않게 설정한다.

2.2. 물중탕 적용 여부에 따른 식각 실험

EUV 펠리클 샘플 제작 실험은 확보 된 KOH 습식 식각 공정을 사용하여 EUV 투과도 80%, 5 cm × 5 cm 박막 사이즈의 실리콘 나이트라이드 EUV 펠리클 샘플 제작을 목표로 한다. 기본적인 습식 식각 공정은 제작 된 용액이 담긴 식각 수조에 식각하고자 하는 기판을 담근 뒤, 핫 플레이트로 온도를 가해주는 방식이다. 물중탕을 적용해주는 방식은 Figure 1우측 모식도와 같이 식각 용액이 담겨있는 식각 수조 자체를 DI water가 담긴 보다 큰 수조에 넣은 뒤 핫 플레이트로 가열해주는 방식이다. 용액의 온도가 위치 별 고르게 분포하게 하기 위해 교반 막대기를 넣어주어 DI water를 순환시켜준다.

수조 아래쪽에 열원이 있는 핫 플레이트 특성 상 수직 방향으로 온도 분포가 발생할 수 있기에 수심 깊이에 따른 KOH 용액 온도를 측정하여 물중탕 적용 여부에 따른 온도 분포 균일도 개선을 확인한다. 동일한 조건 하 식각 공정 완료 후 결과물 비교를 통해 대면적 EUV 펠리클 제작 공정으로서 물중탕 습식 식각 공정의 가능성을 확인한다.

2.3. 제작된 펠리클 샘플 투과도 측정

물중탕 습식 식각 공정의 신뢰성 확인을 위하여 제작 된 EUV 펠리클 샘플에 대한 투과도를 확인한다. EUV 투과도는 자체 구축한 결맞음성 회절 현미경 (Coherent Scattering Microscopy, CSM) 장비가 사용되었다[13]. 목표로 하였던 80% 실리콘 나이트라이드가 전면적에서 균일하게 측정되는지에 대한 확인을 통해 식각 공정의 신뢰성을 확인한다. 핫 플레이트를 사용하는 공정 특성 상 일반적으로 수직방향으로 온도 분포가 발생하기 때문에 수직방향에 대한 투과도 변화를 측정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. KOH 습식 식각 조건 확인

KOH 습식 식각 공정의 경우, 80°C 에서 반응물 농도에 따른 식각 속도 결과는 Fig. 2(a)와 같다. 반응물의 양이 많아질수록 생성물이 증가하는 것이 일반적이지만[14], Fig. 2 (a)에서 볼 수 있듯이 IPA가 첨가될 시, 약 20% KOH 용액 농도에서 최고 식각 속도 68 um/h 를 보이고 용액 농도가 증가할수록 식각 속도가 감소하는 것을 확인 가능하다. KOH 수용액 농도 증가에 따른 식각 속도의 감소의 이유는 KOH는 물 속에서 K^+ 와 OH^- 으로 나눠지면서 수화(hydration)되는데 이때 물을 사용하게 된다. 때문에 KOH의 농도가 높아질수록 반응에 참여할 수 있는 물의 양이 줄어들게 되며, 이는 식각 속도의 감소를 야기시킨다. KOH 습식 식각의 경우 실리콘 면의 거칠기가 식각 속도에 매우 큰 영향을 미치는데, IPA는 이러한 실리콘 표면에 대한 영향을 최소화해주기 때문에 사용된다. 하지만, IPA는 KOH 수용액에 대해 용해도가 높지 않기 때문에 고정된 IPA 양이 용해되는 정도에 따라 식각 속도가 차이가 발생한다. 결국, 20% KOH 수용액 농도를 기준으로 낮은 농도에서는 IPA가 전부 용해되지 않아 보다 낮은 식각 속도를 보이며, 20% 이상일 경우에는, 반응에 참여하는 물의 양이 줄어들게 되어 식각 속도가 감소하는 경향을 보인다[15, 16]. 빠를수록 생산성 부분에서는 이점이 있지만, 공정 자체가 수십 나노미터 단위 두께의 펠리클 샘플을 제작해야 하는 정교함을 요하는 만큼 30% 용액 농도를 기준으로 설정하였다.

용액 농도 30% 기준으로 온도에 대하여 식각 속도를 확인하였을 시 Fig. 2(b)와 같이 식각 속도가 공정 온도에 비례하는 것을 확인하였다. 온도가 증가할수록 반응에 참여하는 입자들의 에너지가 증가하게 되고 이는 반응을 위한 활성화 에너지 넘을 수 있는 입자들이 많아진다는 것을 뜻한다[14]. 그렇기에 고온에서 진행할수록 생산성을 향상시킬 수 있겠지만, IPA 끓는점을 고려하여 공정 온도를 80°C로 설정하였다.

위 결과를 종합하여 대면적 EUV 펠리클 제작공정 시 사용되는 KOH 식각 공정 조건을 Table 1과 같이 설정하였으며, 해당 조건으로 식각 공정 진행할 시 62 um/h의 식각 속도를 갖는다.

3.2. 물중탕 적용 여부에 따른 식각 실험

Table 1과 같은 공정 조건으로 실험을 진행하여 0.5 cm × 0.5 cm, 1 cm × 1 cm 등 작은 박막 사이즈의 펠리클을 제작하였다. 하지만, 3 cm × 3 cm 이상의 박막 사이즈

Table 1. Wet etching condition

Parameter	Condition
KOH solution concentration	30%
KOH solution temperature	80°C
Etch rate	62 um/h

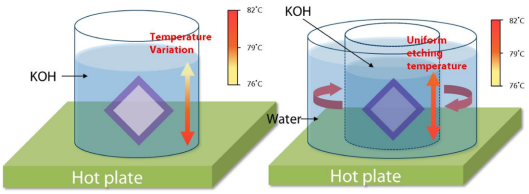

Fig. 1. Schematic KOH wet etching process (left) without water bath (right) with water bath.

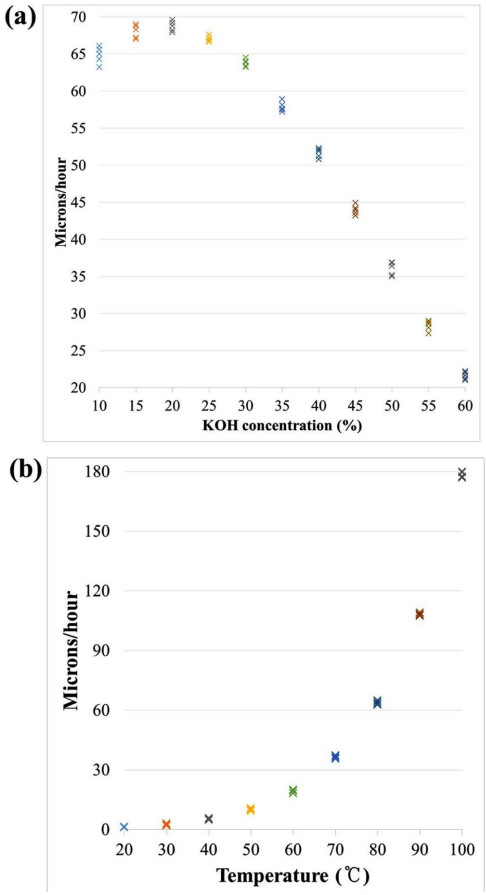

Fig. 2. (a) KOH aqueous solution silicon etch rate according to solution concentration at 80°C (b) 30% KOH aqueous solution silicon etch rate according to temperature.

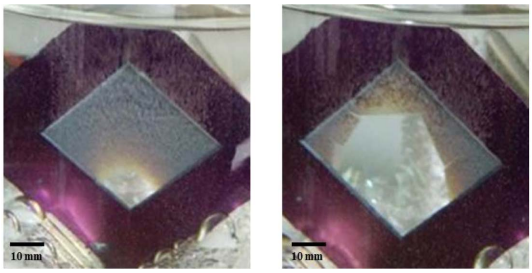

Fig. 3. Images of KOH wet etching process results without water bath (left) 6 hour after (right) 7 hour after.

를 제작할 경우 핫 플레이트를 사용하는 공정 한계상 수직 방향으로 온도 구배가 일어나 열원과 가까운 아래쪽에서 식각 속도가 빨라지는 현상이 발생한다. 이와 같은 식각 속도의 차이는 박막에 스트레스 분포를 발생시키고 결국 Fig. 3과 같이 박막의 파괴로 이어진다. Fig. 3 좌측의 사진은 온도 분포 차이로 인하여 발생하는 식각 속도 차이로 인해 아랫부분이 식각이 빠르게 발생하는 것을 보여주며, 오른쪽의 사진은 이러한 식각 속도차이로 인하여 박막의 파괴가 하단부에서 발생한 것을 보여준다. 수심에 대한 온도 분포를 확인하였을 경우 식각되는 펠리클 상단부에서 온도는 76°C, 하단부 온도는 82°C가 측정되며 이는 시간당 약 30 um의 식각 두께 차이를 발생시키기 때문에 위와 같은 문제를 일으킨다.

하지만, Fig. 1과 같이 식각 수조를 물중탕에 넣은 경우 수심에 따른 온도 분포가 약 80°C로 균일하게 형성되는 것을 확인하였다. 물중탕을 사용하는 일반적인 이유는 전 부피에 고르게 온도를 유지시키기 위함으로 물의 대류를 이용하여 물의 열을 물중탕 내 다른 계에 전도시켜 주어서 물중탕 내의 식각 수조는 열 전도로 인하여 전 수심에 걸쳐 고르게 온도가 유지된다. 그 결과 전면적에 대하여 식각속도가 고르게 유지하게 되어 Fig. 4와 같이 80% EUV 투과도, 5 cm × 5 cm 실리콘 나이트라이드 펠리클 제작에 성공하였다.

3.3. 제작된 펠리클 샘플 투과도 측정

제작된 펠리클 샘플에 대한 식각 균일성은 투과도로 확인되었다. 펠리클 박막 중앙을 포함하여 중앙에서 1.5 cm 간격으로 떨어진 상하좌우 총 5 포인트는 Fig. 5와 같으며, 투과도를 측정한 결과는 Fig. 6와 같다.

투과도 확인 결과 투과도 최대값은80.9% 이며, 최소값은 79.5%이다. 초기 식각 공정 목표로 하였던 80% 대비하여 최대 0.9% 차이가 나는 것을 확인하였으며,

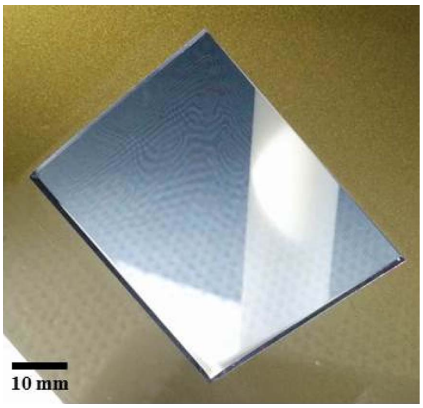

Fig. 4. Image of manufactured 5 cm × 5 cm SiNx pellicle by KOH wet etching process with water bath.

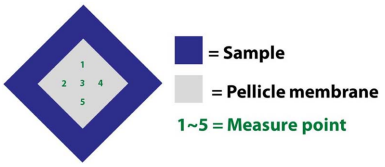

Fig. 5. Schematic of measurement point of manufactured pellicle membrane.

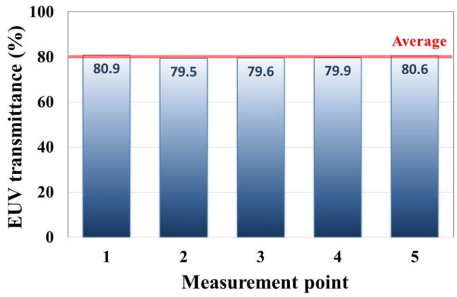

Fig. 6. Transmittance results of manufactured 5 cm × 5 cm SiNx pellicle.

측정 된 다섯 개의 측정 포인트 간 균일성도 확인되었다. 이를 통해 대면적 펠리클에 대한 제작을 위한 물중탕 습식 식각 공정의 가능성을 확인하였다.

4. 결 론

대면적 (110 × 144 mm^2) EUV 펠리클을 제작할 수 있는 방법으로 본 논문에서는 물중탕 습식 식각 공정을 제시하였다. KOH 농도 및 용액 온도에 따른 습식 식각 속도를 측정하여 KOH 습식 식각 공정 조건을 확보하였으며, 식각 수조를 물중탕하여 물의 대류와 열의

전도 현상을 이용하여 웨이퍼 전면적에서 식각 속도 균일성을 확보하였다. 물중탕을 적용하여 제작 된 5 cm × 5 cm 실리콘 나이트라이드 펠리클에 대한 특성 분석을 통해 물중탕 습식 식각 공정의 효용성을 확인하였고, 펠리클 박막 내 5측정 포인트에서의 투과도 결과 값이 1.5% 미만임을 통해 제작된 박막의 신뢰성도 확보하였다. 다른 공정에서도 사용되고 있는 물중탕 방법이지만, 식각 균일성을 확보 가능하게 하여 수십 나노미터 두께의 대면적 EUV 펠리클 박막을 구현할 수 있게 해준다는 점에서 물중탕 습식 식각 공정의 의의를 찾을 수 있다.

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-20 nm resist patterns for 0.33NA EUV lithography", *Proc. of SPIE*, Vol. 9424, Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXIX, (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, (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, (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, (2006).
7. K. H. Ko, E. J. Kim, J. W. Kim, J. T. Park, C. M. Lim and H. K. Oh, "Effect of Extreme-ultraviolet Pellicle Support to Patterned Mask", *Proc. of SPIE*, Vol. 8322, The International Society for Optical Engineering, (2012).
8. C. M. Waits, B. Morgan, M.Kastantin, R. Ghodssi, "Microfabrication of 3D silicon MEMS structures using gray-scale lithography and deep reactive ion etching, *Sensor and Actuators A : Physical*, Vol. 119, pp 245-253, (2005).
9. J. E. Kim. S. Hong, J. H. Kim, and J. Ahn, "Manufacturing SiNx EUV pellicle with HF wet etching process", *Journal of KSDET*, Vol 14, No. 3, pp. 7-11, (2015).
10. D. S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, K. J. Hemker, "Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films", *Acta Materialia*, Vol. 53., pp 2253-2263, (2006)
11. E. D. Palik, V. M. Bermudez, and O. J. Glembocki, *ibid*, 132, 871, (1985).
12. M. M. Abu-Zeid, D. L. Kendall, G. R. de Guel, and R. Galeazzi, Abstract 275, p.400, *The Electrochemical Society Extended Abstracts*, Vol. 85-1 (1985).
13. 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, (2014).
14. P. Danckwerts, "Gas-absorption accompanied by first-order reaction : Concentration of product, temperature-rise and depletion of reactant", *Chemical Engineering Science.* Vol. 22, Issue. 3 (1967).
15. H. Seidael, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgartel, "Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solution", *J. Electrochem.Soc*, Vol. 137, No. 11, (1990).
16. Irena Zubel, Malgorzata Kramkowska, "The effect of isopropyl alcohol on etching rate and roughness of (100) Si surface etched in KOH and TMAH solutions", *Sensors and Actuators A* , Vol. 93, pp 138-147, (2001)

접수일: 2016년 2월 16일, 심사일: 2016년 2월 29일,
게재확정일: 2016년 3월 23일