

## 고 종횡비의 미세 채널 패턴에서의 습식 식각 특성 분석

이춘수 · 최상수 · 백종태 · 유형준

한국전자통신연구소 반도체연구단

### The Characteristics of Wet Etch Process for Sub-micron Channel pattern with High Aspect Ratios

Chun-Su Lee, Sang-Soo Choi, Jong-Tae Back, Hyung-Jun Yoo

Semiconductor Tech. Div., Electronics and Telecommunications Research Institute

**초 록** 콘택 홀 패턴의 미세화가 HF 용액의 침투에 미치는 영향을 파악하고자, 미세 채널 패턴에서의 산화막 습식 식각 특성을 조사하였다. LPCVD로 증착된 산화막을 두께 0.1-1 $\mu\text{m}$ , 선폭 0.1-20 $\mu\text{m}$ , 그리고 초기 깊이  $\sim 1.2\mu\text{m}$  범위의 질화막으로 둘러 쌓인 미세 채널 패턴으로 제작한 후, HF 용액에 의한 산화막의 식각 속도를 관찰하였다. 실험 결과로써, 크기가  $0.1 \times 0.1\mu\text{m}^2$ , 초기 깊이가 1.2 $\mu\text{m}$ 인 고 종횡비( $\sim 12$ )의 초미세 패턴에서도 식각 속도가 일정함을 볼 수 있어서, 콘택 홀 패턴의 미세화에 관계없이 반응액의 침투가 원활하게 이루어짐을 알 수 있었다.

**Abstract** In order to study on the penetrations of HF solution according to the geometrical shrinkage of contact-hole pattern size, the wet etch characteristics for oxide in microchannel patterns was investigated. Microchannel patterns of LPCVD oxide surrounded by nitride film, with dimensions of 0.1~1.0 $\mu\text{m}$  height and 0.1~20 $\mu\text{m}$  width, were fabricated. And the etch rates of oxide in HF solution were observed. It was found that oxide etch rate for micro-channel patterns in HF was not affected by pattern sizes and initial aspect ratios up to  $0.1 \times 0.1\mu\text{m}^2$  size and 1.2 $\mu\text{m}$  depth. Finally, it was concluded that there were no special limitations for penetrations of HF solution in wet processes according to the geometrical shrinkage of contact-hole pattern size.

### 1. 서 론

반도체 소자의 고집적화, 고성능화 추세에 따라, 웨이퍼 표면에 있는 각종 오염물들을 제거하기 위한 세정 공정의 중요성이 크게 부각되고 있다. 현재까지는 모든 종류의 오염물들—입자, 금속, 유기물 그리고 자연 산화막 등—의 제거 특성이 우수한 습식 세정(wet cleaning) 공정이 널리 사용되어졌다. 그러나, 막대한 양의 화학 약품 사용 및 폐처리, 상호 오염(cross-contamination) 발생, 고 종횡비의 미세 패턴에서의 세정액 출입의 어려움, 그리고 현 기술 추세인 장비의 cluster화가 어렵다는 문제점들 때문에, 최근 들어, 각종 건식 세정(dry cleaning) 공정들의 개발 및 사용이 활발히 이루어지고 있다.<sup>1~3)</sup>

그러나, 현재로서는 건식 세정 공정이 특정 오염 제거에 국한되어 사용될 수 있을 뿐, 습식 세정 공정을 완전히 대체할 수 없기 때문에, 256M DRAM급 이상의 소자 제작 공정에서도 습식 세정은 계속적으로 사용될 전망이다. 그러나, 소자의 미세화에 따른 콘택 홀(contact-hole) 패턴의 종횡비는 더욱 커지게 되었고, 습식세정시 wettability, 표면 장력 그리고 홀 내부의 공기등이 액 침투를 방해할 수 있기 때문에 이러한 패턴에서의 세정액 침투가 어려울 것으로 예측된다. 특히, 0.25 $\mu\text{m}$  이하의 고 종횡비의 초미세 콘택 홀에서의 자연산화막(native oxide) 제거를 위하여 HF 용액에 의한 습식 세정 처리시, HF 용액의 침투가 원활히 이루어질 수 있을지 의문시된다.

예를 들면, 소수성(hydrophobic) 재질의 경

우에 친수성(hydrophilic) 용액의 침투가 어렵다. 그러므로, BHF(buffered hydrogen fluoride) 용액에서 감광막 패턴의 하부에 있는 산화막 식각시 표면에 대한 습성(wettability)이 나쁘기 때문에, 계면 활성제(surfactant)를 사용하여 습성을 개선할 필요가 있다.<sup>4)</sup> 그리고, 친수성 재질의 경우에는 패턴 크기가 감소하더라도 모세관력(capillary force)에 의해서 액 침투가 용이하다고 알려져 있다.<sup>5)</sup> 그러나, 이러한 습식 식각 실험들은 한쪽 변이 상대적으로 매우 큰 선폭 패턴에서 이루어진 것이므로 실제적인 콘택 홀과 같은 패턴에서의 실험이 필요하다. 왜냐하면 홀 내부에 있던 공기가 액 침투의 방해 요인으로 작용할 수 있기 때문이다.

그러나 실제  $0.25\mu\text{m}$  이하의 초미세 콘택 홀에서 습식 식각 특성을 분석하는 것은 현실적으로 큰 어려움이 있다. 그러므로 콘택 홀과 유사한 미세 채널 패턴을 제작하여 활용할 수 있는데, 이는 습식 식각이 등방성이고, 콘택 홀의 산화막 표면이나 LPCVD-질화막의 표면에서 HF 용액과의 접촉각(contact angle)이  $\sim 10^\circ$ 로 거의 같기 때문에<sup>5)</sup>, 질화막으로 둘러싸인 미세 채널 패턴에서의 액 침투 특성은 실제 콘택 홀과 동일할 것이기 때문이다. 따라서, 본 논문에서는 채널속의 산화막 식각 모델식을 적용하여 식각 깊이에 따른 식각 속도 변화가 없는 영역을 확인하고 이 영역에 대한 실험적 검증을 수행함으로써, 액 침투 이외의 산화막 식각 속도에 영향을 미칠 수 있는 요인들을 배제하였다. 그런 후, 이 영역에서 산화막 재식각 속도를 조사함으로써 액 침투 방해요인이 존재하는지 확인하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 LPCVD로 증착된 산화막을 두께( $0.1\sim 1\mu\text{m}$ ), ( $0.1\sim 20\mu\text{m}$ ) 그리고 초기 깊이  $\sim 1.2\mu\text{m}$  범위의 질화막으로 둘러싸인 미세 채널 패턴으로 제작한 후, 패턴의 크기와 증황비에 따른 산화막 습식 식각 특성을 분석하였다. 그리고 액상(liquid phase)에서는  $0.1\mu\text{m}$  크기 정도의 패턴 미세화가 반응액의 확산 계수(diffusion coefficient)에 영향을 미치지 않는다.<sup>6)</sup> 그러므로, 채널 내부로의 반응액 침투에 대한 방해 요인이 없다면, HF 용액에

의한 고 증황비의 미세 채널속의 산화막 식각 공정시 초기 식각과 재 식각 속도는 동일하여야 할 것이다.

시편의 제작 과정을 Fig. 1에 나타내었는데, LPCVD-산화막 두께는  $0.1, 0.3, 0.5$  그리고  $1.0\mu\text{m}$ , 선폭은  $0.1\sim 20\mu\text{m}$  범위의 LPCVD-질화막으로 둘러싸인 미세 채널 패턴들이 제작되었다. (a)는 질화막,  $50\text{nm}$ 위에  $1\mu\text{m}$  두께의 산화막을 LPCVD 방법으로  $450^\circ\text{C}$ 에서 증착한 후, litho. & dry etch 공정을 사용하여 선폭  $1\mu\text{m}$  이상의 패턴들을 형성하였다. 그런 후, HF 용액에서 산화막을 적당 두께( $t_{\text{ox}}$ )만큼 습식 식각하여 패턴 크기를 축소하였다. (b)는 질화막,  $50\text{nm}$ 를 LPCVD 방법으로  $850^\circ\text{C}$ 에서 증착하고, litho. & dry etch 공정을 사용하여 미세 채널을 제작하였다. (c)는 HF 용액에서 산화막을  $\sim 0.8\mu\text{m}$  깊이로 습식 식각하고,  $120^\circ\text{C}$ 의  $\text{N}_2$  oven에서 30분간 수분을 제거하는 방식으로 제작되어진 미세 채널 패턴(크기:  $0.3 \times 0.3\mu\text{m}^2$ )의 단면 형상에 대한 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다. 그리고 (d)는 (b) 시편의 평면 형상에 대한 광학 현미경 사진이다.

상기의 방법으로 제작된 미세 채널을 HF 용액( $C_{\text{HF}}=4.0 \times 10^{-3}[\text{mol}/\text{cm}^3]$ )에서 식각하고 D.I. water로 세정한 후,  $120^\circ\text{C}$ 의  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  용액에서 감광막을 제거하고  $170^\circ\text{C}$ 의  $\text{H}_3\text{PO}_4$  용액에서 질화막을 제거하였다. 그리고 주사 전자 현미경을 사용하여 산화막의 식각된 깊이를 관측하였다.

HF 용액의 농도는 상용의 49wt% HF 용액과 D.I. water의 혼합 부피비를 기준으로 다음과 같이 계산하였다.

$$C_{\text{HF}} = V_{\text{HF}} \times \rho_{\text{HF}} \times \chi_{\text{HF}} / [(V_{\text{HF}} + V_{\text{H}_2\text{O}}) \times \text{MW}_{\text{HF}}] \quad (1)$$

여기서 HF의 밀도,  $\rho_{\text{HF}}$ <sup>7)</sup>는  $\sim 0.98[\text{g}/\text{cm}^3]$ ,  $V_{\text{HF}}$ 는 HF 용액의 부피,  $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 는 D.I. water의 부피,  $\chi_{\text{HF}}$ 는 HF 용액에서의 HF 질량 분율, 그리고  $\text{MW}_{\text{HF}}$ 는 HF 분자량,  $20[\text{g}/\text{mol}]$ 이다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

(1) 채널 패턴에서의 산화막 식각 메카니즘 분석

일반적으로 알려진 HF 용액에 의한 산화막 식각 반응식은 다음과 같다.

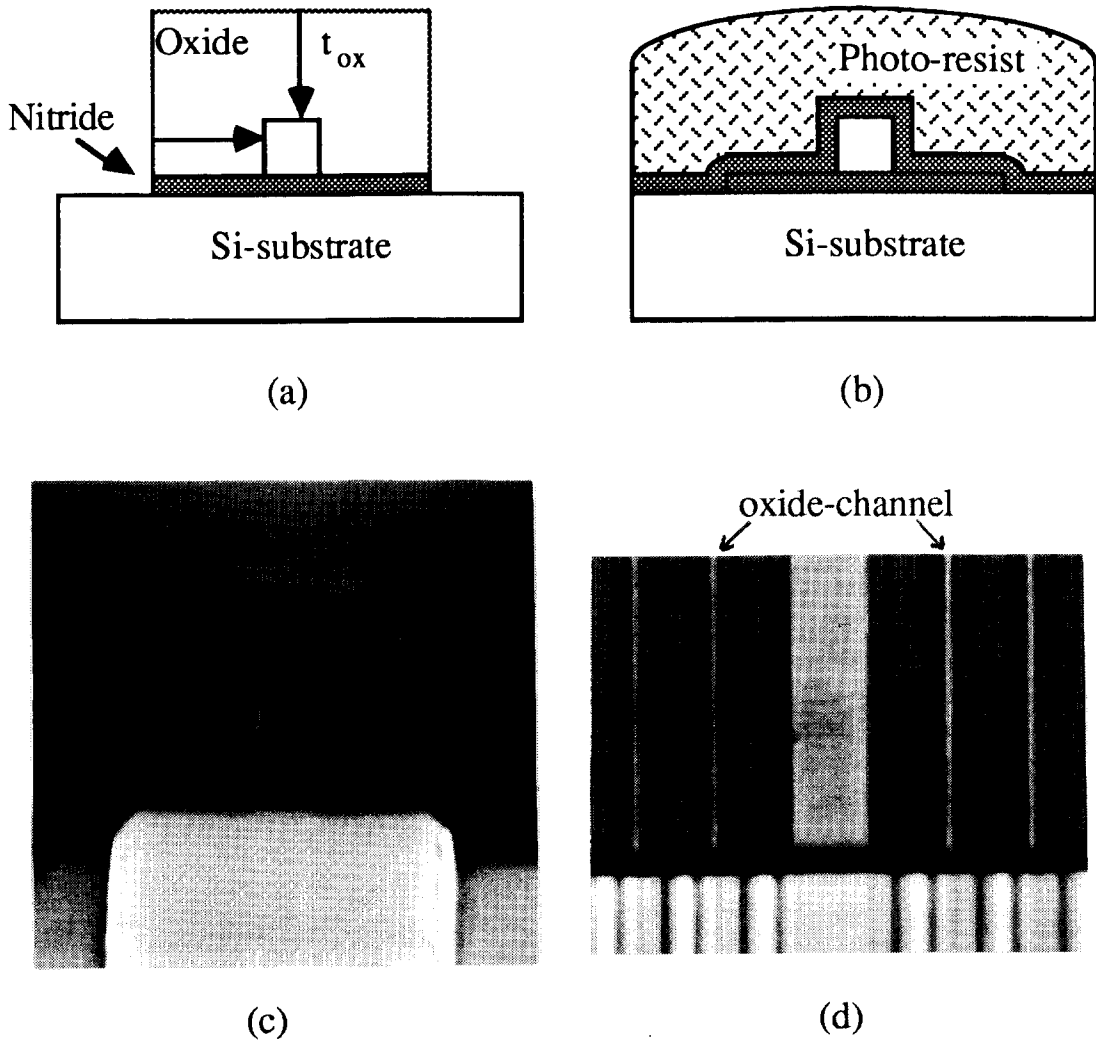


Fig. 1. Fabrication sequences of oxide micro-channels surrounded with nitride film ;(a) reducing pattern sizes by etching oxide pattern in HF solution, (b) cross-sectional view, (c) SEM photography (cross-section), and (d) photography (top view) of micro-channel.

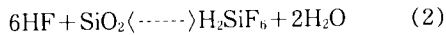


Fig. 2와 같은 일차원적(one-dimensional) 구조의 채널속에서의 산화막 식각 모델식이 J. Liu, et. al.<sup>9)</sup>에 의해서 제안되었다.

먼저 실험으로 얻어진 HF 농도에 따른 LPCVD-산화막의 식각 속도를 Fig. 3에 나타내었는데, 이를 curve-fitting하면 다음과 같은 산화막 식각 속도식을 얻을 수 있었다.

$$J_{[\text{SiO}_2]} = k_1 \times C_{\text{HF}} + k_2 \times C_{\text{HF}}^2 \quad (3)$$

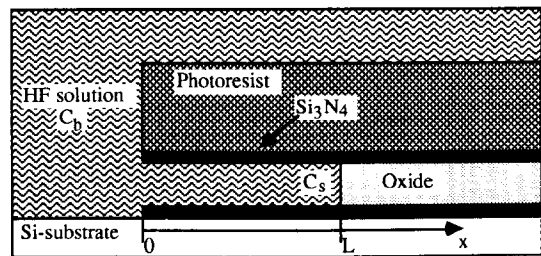


Fig. 2. The structural schematic of oxide micro-channel ;  $C_b$  : HF bulk concentration,  $C_s$  : HF concentration at the etching front,  $L$  : etched depth in the micro-channel.

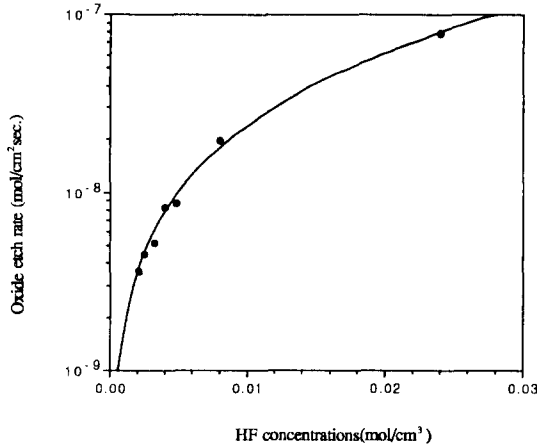


Fig. 3. Oxide etching with different HF concentrations.

여기서  $J_{[SO_2]}$ 는 산화막 식각 속도 [ $\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ],  $C_{HF}$ 는 HF 농도 [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ], 그리고  $k_1$ ,  $k_2$ 는 반응 속도 상수로서 그 값은  $k_1 = 1.74 \times 10^{-6} [\text{cm}/\text{sec}]$ ,  $k_2 = 6.45 \times 10^{-3} [\text{cm}^4/\text{mol} \cdot \text{sec}]$ 이다. HF 분자의 확산 속도는 Fick's law에 의하면 다음과 같다.

$$J_{[HF]} = D \times (C_b - C_s) / L \quad (4)$$

여기서,  $D$ 는 HF 용액속에서의 HF 분자의 확산 계수 ( $\sim 1.6 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}]$ )이고,  $C_b$ 는 HF 용액의 농도,  $C_s$ 는 채널속 깊이( $L$ )에서의 HF 농도이다. 정상 상태(steady-state)를 가정하면, HF 분자의 확산 속도와 반응에 의한 소모 속도가 같으므로,

$$J_{[HF]} = 6 \times J_{[SO_2]} \quad (5)$$

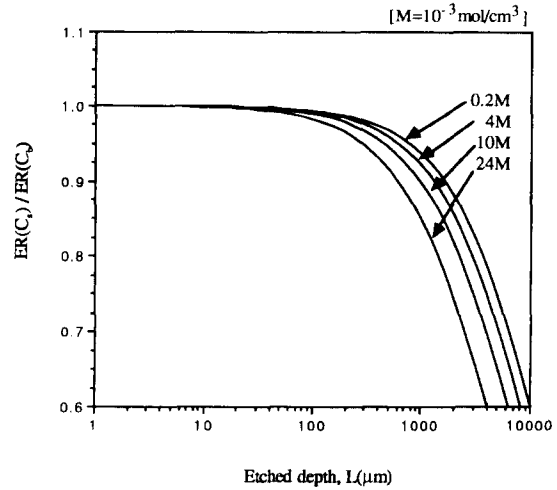
식(3)과 (4)를 식(5)와 결합하여  $C_s$ 에 대한 식으로 나타내면,

$$C_s = \frac{(-D - 6 \times k_1 \times L + D \times \varphi)}{(12 \times k_2 \times L)} \quad (6)$$

여기서,  $\varphi = (1 + 2 \cdot \alpha \cdot (L/D) + 36 \cdot k_1^2 \cdot (L/D)^2)^{1/2}$ ,  $\alpha = 6 \cdot k_1 + 12 \cdot C_b \cdot k_2$ 이다.

식(3)과 (6)을 사용하면 HF 농도( $C_b$ )와 식각 깊이( $L$ )에 따른 식각 속도를 구할 수 있는데, 이를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 볼 때, 식각 깊이  $\sim$ 수  $\mu\text{m}$  이하에서는 확산에 의한 속도 제한이 전혀 없었고,  $\sim 100 \mu\text{m}$  이상에서는 확산 지배 반응(diffusion-limited reaction)으로 HF 농도가 클수록 확산에 의한 속

도 제한이 커짐을 볼 수 있었다.

Fig. 4. Ratios between oxide etch rates at the etching front,  $ER(C_s)$  and at the bulk,  $ER(C_b)$  according to etched depth( $L$ ) in the micro-channel.

이상의 계산 결과로부터, 수  $\mu\text{m}$  채널 깊이에서는 확산에 의한 속도 제한이 전혀 없으므로, 이 후의 산화막 식각 실험은 확산 속도 제한이 없는 범위의 채널 식각 깊이( $< \sim 2 \mu\text{m}$ )에서 수행되었다. 그리고 식각에 사용된 HF 용액의 농도는  $4.0 \times 10^{-3} [\text{mol}/\text{cm}^3]$ 이었고, 이 때의 산화막 식각 속도는  $133.1 [\text{nm}/\text{min.}] + 3\%$ 이었다.

#### (2) 패턴 크기에 따른 식각 속도

미세 채널 패턴의 크기(두께;  $0.1-1.0 \mu\text{m}$ , 선폭;  $0.1-20 \mu\text{m}$ )에 따른 산화막 식각 특성을 실험을 통하여 조사하여 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. Fig. 5에는 채널속의 산화막을 각각 3분, 6분, 9분, 그리고 12분간 식각한 후의 주사전자현미경(SEM)으로 관측한 식각 깊이( $L$ )를 각 산화막 두께에 대한 평균값으로 나타내었는데,  $\sim 1.6 \mu\text{m}$ 의 식각 깊이까지는 산화막 식각 속도가  $\sim 135.0 [\text{nm}/\text{min.}]$ 로 일정함을 볼 수 있었다. 그리고 Fig. 6에는 각 패턴 크기와 식각 시간에서 관측된 식각 속도를 채널 선폭에 대해서 나타내었는데, 패턴 두께와 선폭에 관계없이 식각속도가  $134.8 [\text{nm}/\text{min.}]$ 으로 일정함을 볼 수 있었다. 이상의 결과로서, 미세 채널에서의 산화막 식각 속도가 패턴의 크기나 깊이에 영향을 받지 않음을 알 수 있었고,  $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}^2$  크기까지의 미세 채널

속에서는  $\sim 1.6\mu\text{m}$ 이 식각 깊이까지는 반응액의 확산에 의한 식각 속도 제한이 없다는 것이 실험을 통해 확인되었다. 그러므로, 고 종횡비의 채널속의 산화막을 재식각 할 때, 반응액 침투가 원활히 이루어진다면 식각 속도는 일정하여야 할 것임을 알 수 있었다.

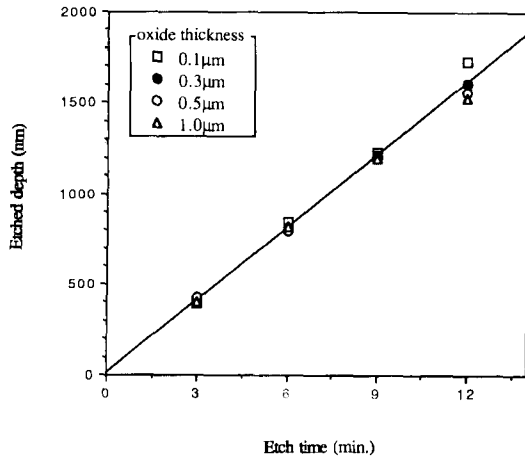


Fig. 5. Etched depths in the micro-channels with different etch times in dilute HF ( $C_{\text{HF}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ ); Data are the average values for micro-channel patterns with various widths.

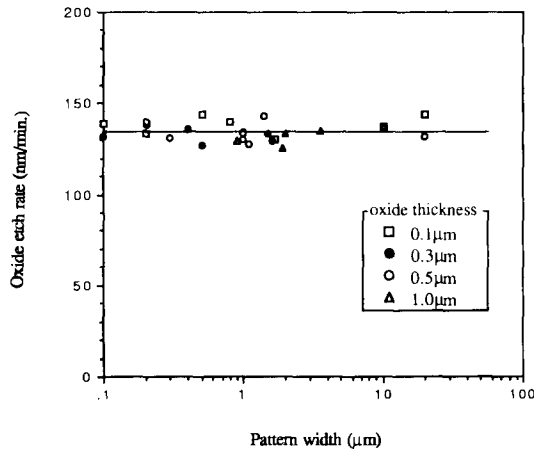


Fig. 6. Oxide etch rates in the micro-channels with various pattern sizes; Etching was done in dilute HF ( $C_{\text{HF}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ ) and at room temperature. (Average value =  $134.8 \text{ nm/min}$ , standard deviation = 5)

(3) 패턴의 종횡 비에 따른 식각 속도

Fig. 7에는 초기 미세 채널 깊이에 따른 추가 식각 특성을 나타내었다. 여기서는 산화막 두께가  $0.3\mu\text{m}$  그리고 선폭이  $0.3 \sim 20\mu\text{m}$ 인 패

턴을 각각 3분, 6분 그리고 9분간 식각한 후, 질소 분위기의 oven에서  $120^\circ\text{C}$ , 30분간 건조시켰다. 이렇게 하여 초기 깊이(그림상의 검은점에 해당됨)가  $0.4, 0.8$  그리고  $1.2\mu\text{m}$ 인 콘택 홀과 동일한 효과의 채널 패턴을 제작하였다. 그리고, 이들 패턴을 HF 용액에서 3분간 추가로 재 식각하고 식각 깊이(그림상의 흰점에 해당됨)를 주사전자 현미경으로 관측하였다. 측정 결과, 식각 깊이는 식각 시간에 일치함을 볼 수 있어서 초기 깊이와 무관함을 알 수 있었다.

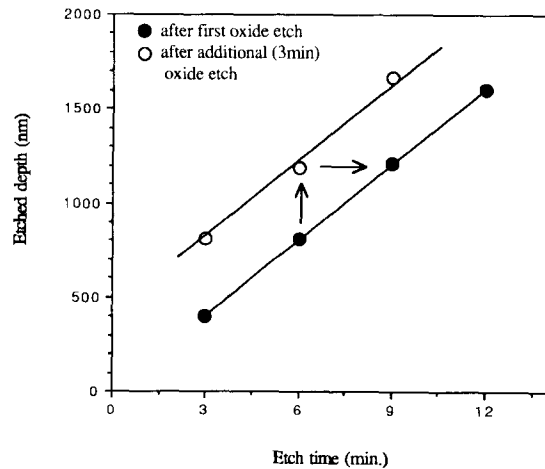


Fig. 7. Total etched depths after additional oxide etching during 3 minutes(white points) for micro-channel patterns with initial depths(black points) required from first oxide etching. Etching was done in dilute HF( $C_{\text{HF}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ ) and at room temperature. Data points are the average values for micro-channel patterns with  $0.3\mu\text{m}$  oxide thickness.

고종횡비의 조미세 콘택 홀에서의 식각 특성을 조사하기 위해서, 산화막 두께가  $0.1\mu\text{m}$ 이고 선폭이  $0.1, 0.2, 0.6$  그리고  $1.4\mu\text{m}$ 인 미세 채널을 초기 깊이  $\sim 1.2\mu\text{m}$ (9분간 식각)로 식각한 후, 질소 분위기의 oven에서  $120^\circ\text{C}$ , 30분간 건조시켰다. 그런 후, 3분간 추가로 재 식각하고 이들 시편들을 전자 현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 최종 식각 깊이는 패턴의 선폭에 관계없이  $1.55 \pm 0.050\mu\text{m}$  정도로 총 식각 시간 12분에 해당되는 식각 깊이에 거의 일치함을 볼 수 있었다. Fig. 9에는 초기 깊이가  $\sim 1.2\mu\text{m}$ (9분간 식각)인 패턴들을 3분간씩 추가 식각한 후의 총 식각 깊이를 패턴 크기에 대해서 나타낸 것이

다. 여기서 총 식각 깊이는 패턴 크기에는 무관하게 평균 깊이가  $1.58\mu\text{m}$  그리고 표준 편차

가  $0.065\mu\text{m}$  정도임을 볼 수 있었다. 이상의 결과로부터,  $\sim 1.2\mu\text{m}$ 의 초기 깊이를

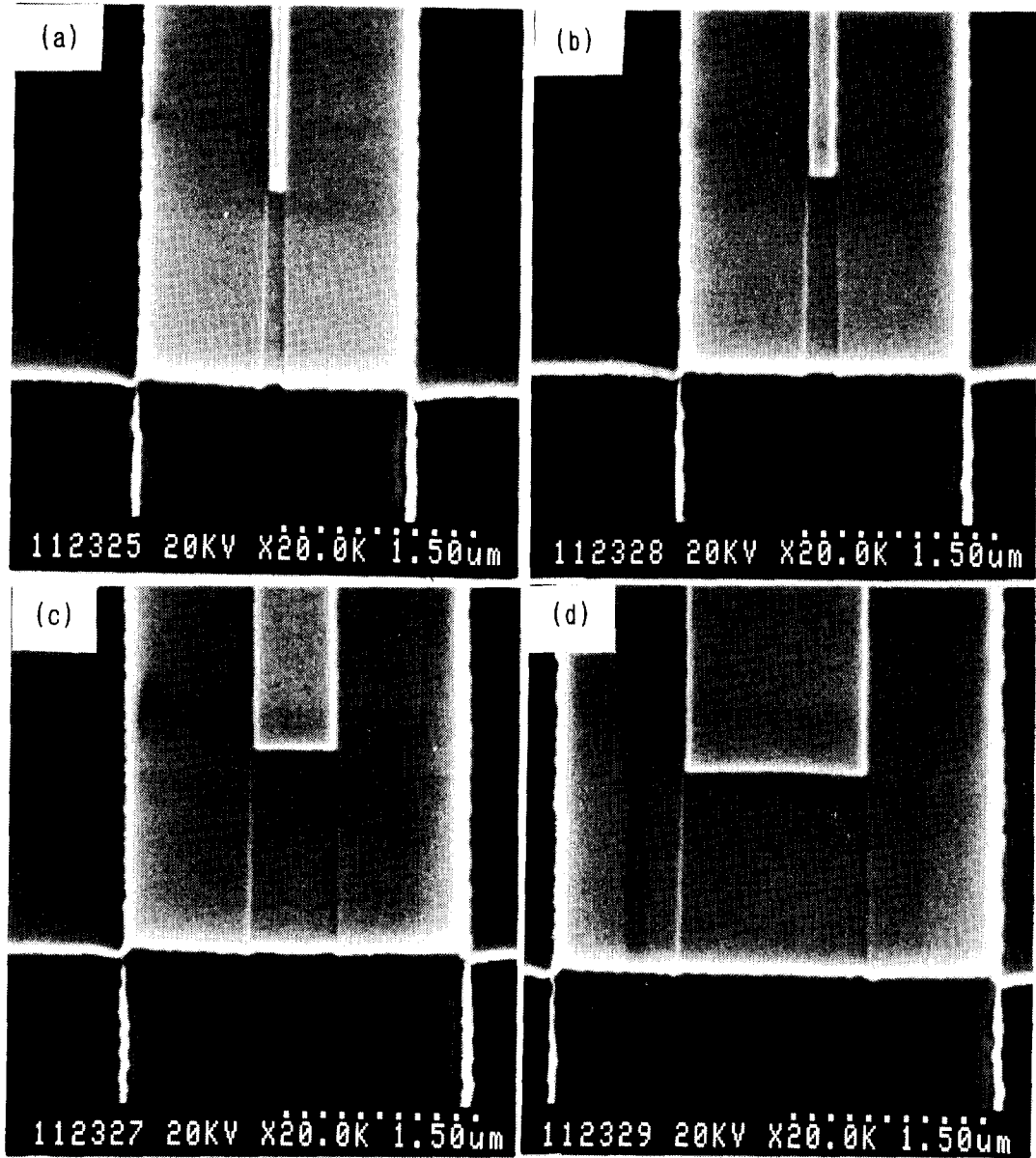


Fig. 8. SEM photographs for micro-channel patterns with  $0.1\mu\text{m}$  oxide thickness and widths, (a)  $0.1\mu\text{m}$ , (b)  $0.2\mu\text{m}$ , (c)  $0.6\mu\text{m}$ , and (d)  $1.4\mu\text{m}$ ; The average etched depth is  $1.55 \pm 0.05\mu\text{m}$ . Etching was done during 12 minutes including additional 3 minutes in dilute HF ( $C_{\text{HF}} = 4.0 \times 10^{-2} \text{ mol/cm}^3$ ) and at room temperature.

갖는 미세 채널 패턴을 재 식각하였을 때, 패턴의 크기( $0.1 \sim 1.0\mu\text{m}$  그리고 선폭  $0.1 \sim 20\mu\text{m}$ )에 관계없이 식각 깊이가 총 식각 크기에 일치하므로, 미세 채널 패턴속으로 반응액의 침투에 방해 요인이 없음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

한택 홀 패턴의 미세화가 HF 용액의 침투에 미치는 영향을 파악하고자, 미세 채널 패턴에서의 산화막 습식 식각 특성을 조사하였다. LPCVD로 증착된 산화막을 두께  $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ ,

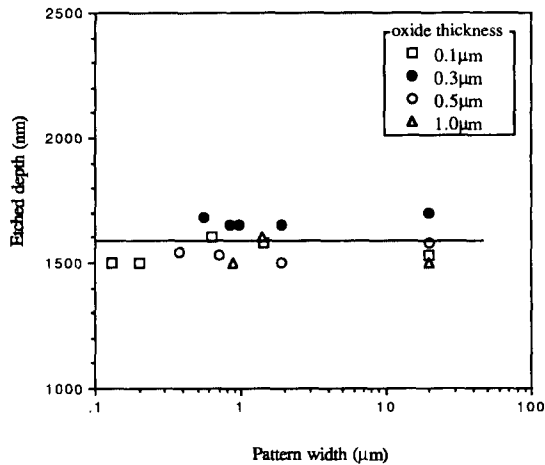


Fig. 9. Total etched depths for oxide micro-channels with various pattern sizes ; Etching was done during 12 minutes including additional 3 minutes in dilute HF ( $C_{HF} = 4.0 \times 10^{-3} [\text{mol}/\text{cm}^3]$ ) and at room temperature. (Average value = 1,576nm, standard deviation = 65)

수 선폭  $0.1\text{--}20\mu\text{m}$ , 그리고 초기 깊이  $\sim 1.2\mu\text{m}$  범위의 질화막으로 둘러 쌓인 미세 채널 패턴으로 제작한 후, 이를 활용하여 미세 패턴의 크기와 종횡비에 따른 HF 용액에서의 산화막 식각 속도를 관찰하였다. 실험 결과, 패턴 크기가  $0.1 \times 0.1\mu\text{m}^2$ 이고 깊이가  $1.2\mu\text{m}$  (종횡비가  $\sim 12$ )인 미세 채널에서도 산화막 식각 특

성의 변화가 없었으므로, 패턴의 크기와 종횡비에 관계없이 반응액 침투가 원활하게 이루어짐을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. R. Iscoff, Semiconductor International, Nov., 52 (1991)
2. P.H. Singer, Semiconductor International, Dec., 36 (1992)
3. J. Ruzyllo, Solid State Tech., Mar., S1 (1990)
4. H. Kikuyama et al, IEEE Trans. on Semiconductor Manufacturing, 3(3), 99 (1990)
5. C.M. Tipton and R.A. Bowling, Semiconductor Cleaning Technology, pp. 33-42, Electro-Chemical Society Inc., (1989)
6. G.F. Froment, Chemical reactor analysis and design, pp. 164, John Wiley & Sons, Inc., (1979)
7. Handbook of Physics and Chemistry, Edited by R.C. Weast, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, (1984)
8. J. Liu, et al, Micro-Electromechanical Systems Workshop, Ft. Lauderdale, FL, pp. 71-76 (1993)