

論文95-32A-12-13

SiN 멤브레인과 WTi 흡수체를 이용한 X-선 노광용 마스크 제작

(Fabrication of a mask for X-ray lithography Using SiN membrane and WTi Absorber)

李文碩*, 金五顯*

(Moon Suk Yi and Ohyun Kim)

요 약

본 논문은 X-선 노광용 마스크 제작에 관한 것으로서, PECVD로 증착한 두께 1 μm 의 SiN 막을 마스크 기판(membrane)으로 하였다. RTA를 이용하여 기판의 장력(stress)을 조절하여, 100 MPa 정도의 인장력(tensile stress)을 가진, 3 cm \times 3 cm 크기의 SiN 멤브레인을 얻었다. 흡수체(absorber)로는 스퍼터로 증착한 WTi 막을 사용하였다. 아르곤과 질소의 혼합 가스를 스퍼터링 가스로 이용하여, 흡수체로 사용한 WTi 막의 장력 조절을 용이하게 하였으며, 전체 증착 압력을 조절하여 흡수체의 장력(stress)을 \pm 100 MPa 정도로 조절하였다. 10 μm 의 WTi 흡수막 패턴을 건식 식각 방법으로 만들어 마스크의 기본 구조를 실현하였다.

Abstract

A mask for x-ray lithography is fabricated with SiN membrane and WTi absorber. SiN membrane is deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition, and the stress of SiN membrane is controlled to be less than 100 MPa by rapid thermal annealing. WTi absorber is reactively deposited by DC-magnetron type sputter, and the working gases are argon and nitrogen. Added nitrogen is contributed to the stress of WTi absorber. The stress of WTi absorber is controlled to be less than \pm 100 MPa by controlling the deposition pressure. 10 μm WTi pattern is delineated on SiN membrane by dry etching technique.

I. 서 론

1972년 X-선 리소그래피(lithography)에 대한 소개^[1]가 있는 이후로 20여년 넘게 많은 연구가 있었다. 하지만 강력한 X-선을 내는 소스의 문제, 마스크 제작상의 문제, 레지스터 문제 등으로 인하여 실용화 되지 못한게 사실이다. 또한 X-선 리소그래피가 이용될 것이라고 예상된 1 μm 이하의 CD(critical dimension)를 가진 회로도 옵티컬(optical) 리소그래피를 이용하여 잘 패턴링해 내고 있는것도 X-선 노광이 실용화되지 않고 있는 이유 중의 하나이다. 하지만,

0.2 μm 이하의 CD를 가지는 ULSI회로에서는 새로운 광원을 가진 노광 기술이 개발되어야 할것으로 보인다. 이런 면을 고려한다면 X-선 노광이 기가 비트(Giga bit)이상의 DRAM같은 ULSI회로에 사용될 차세대 노광 기술로 가장 적합한 것이 될 것이다.

앞서 지적한 바 있는 X-선 노광의 여러 문제들이 최근들어 많은 부분이 해결되었지만, 아직까지 X-선 노광 기술 개발에서 가장 큰 문제는 마스크 제작에 있다. X-선은 아직까지 포커싱 옵틱스(focusing optics)가 개발되지 않았기 때문에 1 \times 마스크를 만들어야 한다는 것이다. 또한, 옵티컬 마스크의 유리wafer 크롬처럼 두꺼우면서 X-선을 잘 통과시키야 하며, 얇으면서 잘 흡수하는 물질이 없기 때문에 X-선 노광용 마스크 제작을 더욱 어렵게 한다. 그러나 최근들어 이러한 문제들

* 正會員, 浦項工科大学校

(Pohang Univ. of Science & Technology)

接受日字: 1995年4月19日, 수정완료일: 1995年11月17日

에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 상당 부분이 해결되어가고 있다¹²⁾.

II. 본 론

1. 구조

일반적인 X-선 마스크는 그림 1의 구조로 되어 있다. 마스크가 1× 이어야 하므로 0.2 μm 이하의 패턴을 e-빔 장비로 그려내고, 에칭하는 일은 상당히 수준 높은 반도체 공정 기술을 필요로 한다. 또한 X-선의 투과성이 좋기 때문에, 옵티컬 마스크의 유리에 해당하는 멤브레인(membrane)이라고 불리는 마스크 기판은 투과성이 좋고 강도가 강한 물질로 만들어지는데, 1 μm ~ 2 μm 두께의 Si, SiC, SiN, BN, C(diamond) 같은 물질을 많이 사용한다. X-선을 흡수하는 흡수체(absorber)로는 Au, W, Ta 같은 원자량이 높은 금속이 주로 사용된다.

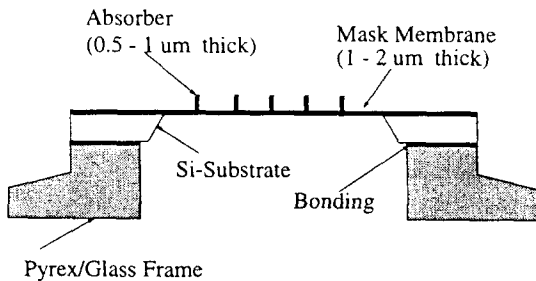


그림 1. 일반적인 X-선 노광용 마스크의 구조
Fig. 1. Structure of mask for X-ray lithography.

그림의 구조에서 멤브레인과 흡수체를 제외한 부분은 얇은 마스크 기판을 지지하는 지지대이다. 마스크 기판을 화학증착법 같은 반도체 공정에 의해 만들기 때문에 지지대는 거의 대부분 실리콘 웨이퍼를 사용하게 되며, pyrex나 glass로 된 프레임을 실리콘 웨이퍼에 접착하여 노광 장비에 사용한다.

2. 마스크기판(Membrane)

X-선 마스크에서 멤브레인 물질은 적정 파장 범위 내에서 높은 투과성을 가져야 하며(>50%), 수평 변형(in-plane distortion)을 줄이기 위해 높은 영 계수 값(Young's modulus)을 가져야 한다. 수직 변형(out-of-plane distortion)을 줄이고 열팽창 효과를

줄이기 위해서는 적절한 인장력(tensile stress) (50 ~ 100 MPa)을 가지고 있어야 하며, 동시에 평편하고 부드러운 표면과 가시광선의 투과도가 높아야하며, 최소의 방사 변형(radiation damage)이 요구되어진다.

1) 멤브레인 증착

비저항이 5.0~8.0 Ω-cm이고 결정방향이 (100)인 5" 웨이퍼에 3000 Å의 실리콘 산화막을 기른다. 그 위에 PECVD 장비를 이용하여 1 μm의 SiN 막을 증착하였다. SiH₄ : 290 SCCM, NH₃ : 1900 SCCM를 흘리고 400 °C, 2.8mTorr에서 증착하였다. 또한 실리콘 기판을 식각할때 마스크로 사용하기 위해 뒷면에도 3000 Å의 SiN 막을 같은 조건으로 증착하였다.

2) 멤브레인 장력(stress) 조절

위와 같은 조건으로 증착된 1 μm의 SiN막은 약 500 MPa(5×10⁹ dyne/cm²)의 압축장력(compressive stress)을 가지고 있다. 이 상태에서 실리콘을 식각해 내면 그림 2에서 보듯이 주굴주굴한 막이 되어, XRL(X-ray lithography)에서는 사용할 수 없게 된다. 멤브레인으로 사용하기 위해서는 50 MPa ~ 100 MPa정도의 인장력(tensile stress)을 가지고 있어야 한다¹³⁾. 따라서 SiN 막을 원하는 장력으로 조절할 필요성이 있다. SiC의 경우 RTA(rapid thermal annealing)에 의해 장력 조절을 할 수 있으며¹⁴⁾, PECVD 방법으로 기른 SiN막도 열처리에 의해 장력을 조절할 수 있는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾. 그림 3은 위와 같은 방법으로 기른 1 μm의 SiN막을 질소 분위기에서 1분간 RTA에 의해 열처리한 후의 장력값을 RTA 온도에 따라 그린 것이다. 그림에서 보듯이 650 °C에서 장력값이 압축 장력에서 인장력으로 바뀌는 것으로 나타났으며, 또한 실리콘을 식각해 보면 650 °C 이상의 온도에서 열처리한 SiN막의 경우는 평편한 막을 얻을 수 있었다.

장력의 측정은 기판위에 박막을 입혔을 때 박막의 장력에 의해 기판이 휘어지는데, 그 휘어진 반경을 측정하여 다음의 식을 사용하여 장력값을 계산하였다¹⁶⁾.

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \cdot \frac{E}{1-\nu} \cdot \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_s} \right) \quad (1)$$

위식에서 E : 영 계수(Young's modulus), ν : Possion's ratio, t_s : 기판 두께, t_f : 박막 두께, σ_f

: 장력값. R_0 : 박막을 입혔을 때의 휘어진 반경. R_s : 박막을 입히기 전의 기판의 휘어진 반경을 나타내며, 반경 R_0 은 Tencor Instrument 사의 P-1 long scan profiler를 이용하여 측정하였다.

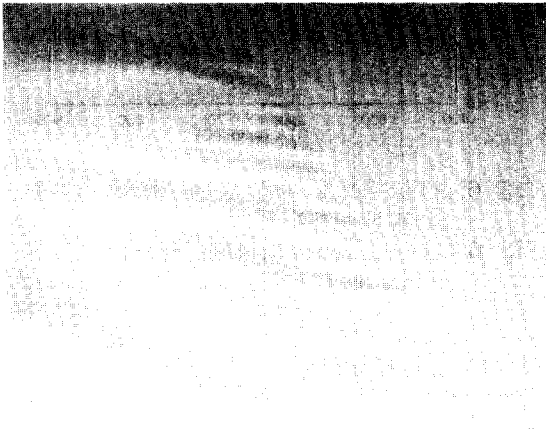


그림 2. 500 MPa의 압축 장력을 가진 SiN 막
Fig. 2. SiN membrane with 500 MPa compressive stress.

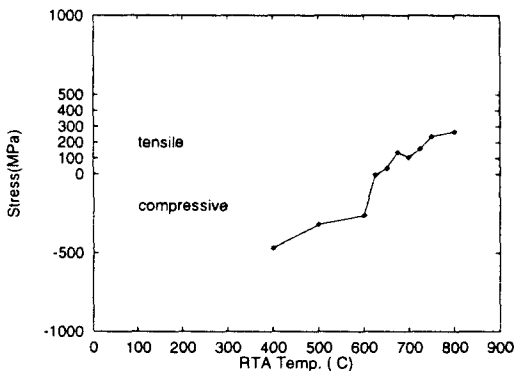


그림 3. RTA 온도에 따른 SiN 막의 장력 (stress) 변화
Fig. 3. Stress variation of SiN membrane according to RTA temp.

3) SiN 멤브레인 분석

PECVD로 기른 SiN막은 20 ~ 30 %의 수소를 포함하고 있다. 앞절에서 보듯이 열처리 온도에 따라 장력이 변하는 것은 막에 포함된 수소의 함량에 관계가 있다고 알려져 있다. PECVD로 기른 SiC의 경우도 수소의 함량이 장력에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾.

FTIR(fourier transform infrared spectroscopy)과 XPS(x-ray photoelectron spectroscopy)분석을 통해 RTA에 의해서도 그러한 경향이 있음을 검증해 보았다. 그림 4는 IR의 흡수 피크를 적분하여, Si-H와 N-H 결합 밀도를 계산하여 나타낸 것인데, 그림에서 보듯이 열처리 온도가 높아지면서 Si-H 결합 밀도는 경향이 없는 반면, N-H 결합 밀도는 점점 줄어드는 것을 볼 수 있다. 그림 5는 XPS 분석을 통해 얻은 Si_{2p} 상태와 N_{1s} 상태의 열처리 온도에 따른 결합 에너지(binding energy)를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 열처리 온도가 높아짐에 따라 화학량적으로 결합한 Si_3N_4 의 상태로 Si-N 결합이 변해가는 것을 알 수 있다. 그림 6은 Si_{2p} 와 N_{1s} 가 전체 결합중 Si-N 결합에 참가하는 비율을 RTA 온도에 따라 표시한 것이다. RTA 온도가 올라갈수록 Si-N 결합에 참가하는 Si_{2p} , N_{1s} 의 비율이 높아지는 것을 알 수 있다.

위의 두가지 분석 결과를 비교해 볼때 RTA 온도가 올라가면서 SiN 막에 포함된 수소의 함량은 줄어들고 그에 따라 Si-N 결합의 수는 늘어나는 것을 알 수 있다. 이런 현상은 이전의 연구 결과와 유사한 결과이며 SiN 막의 장력을 변화시키는 원인으로 보고 되었다¹⁵⁾.

3. X-선 흡수체(Absorber)

X-선 흡수체 조건으로는¹²⁾ 우선 X-선 흡수성이 좋아야 하고 미세 패터닝이 가능하여야 하며 ($< 0.2 \mu m$), 멤브레인과의 접착성(adhesion)이 좋아야 한다. 동시에 낮은 장력값(stress), 화학적인 안정성, 높은 열전도도와 전기전도도등이 요구되며, X-선 방사에 따른 안정성이 좋아야 한다.

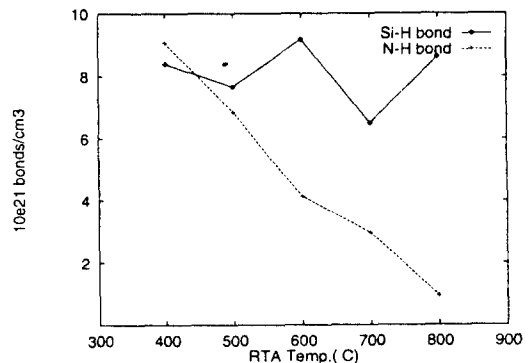


그림 4. RTA 온도에 따른 Si-H, N-H 결합 밀도
Fig. 4. Si-H, N-H binding density in SiN membrane according to RTA temp.

1) 흡수체(Absorber)의 증착

흡수체의 증착은 베리안에서 제작한 VKS-20 스퍼터 장비를 이용하였다. 이 장비는 DC 마그네트론형이며, 한개의 스퍼터링 챔버(chamber)와 5" Conmag형의 타겟(target)을 사용한다. 베이스 기압은 Cryo 펌프를 이용하여 $\sim 10^{-7}$ 을 유지하고 30분이상 프리스퍼터링(presputtering)하여 산화막을 제거하였다. WTi (Ti 10 %) 타겟을 사용하여 250 Watt에서 20분간 증착하여 6000 Å 정도의 두께로 증착하였다. 아르곤의 압력에 따른 WTi막의 장력의 변화를 보기위해 증착시의 압력을 0.8 mTorr에서 8 mTorr까지 변화시키면서 증착하였으며, 또한 질소와 아르곤을 1:5, 1:10, 1:20 으로 섞어서 전체 압력을 변화시키면서 증착하였다.

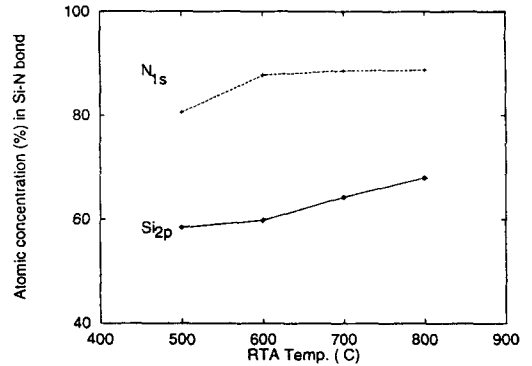
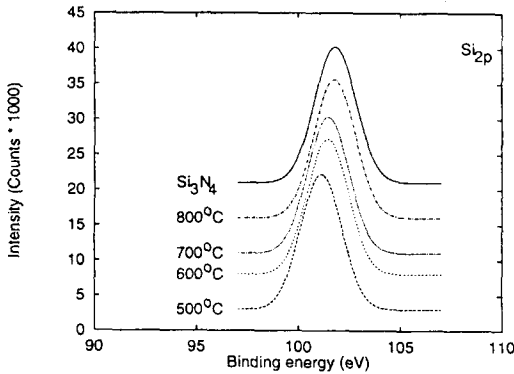
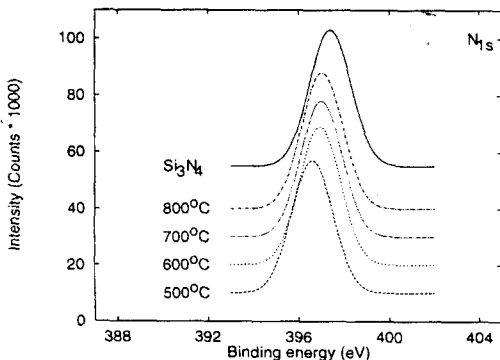


그림 6. RTA 온도에 따른 Si-N 결합에 참가한 Si 와 N 원자의 %농도
Fig. 6. Atomic concentration of Si and N atoms participated in Si-N bonds.



(a)



(b)

그림 5. RTA 온도에 따른 Si-N 결합에 참가한 (a)Si_{2p}의 결합 에너지, (b)N_{1s}의 결합 에너지

Fig. 5. Binding energy of (a)Si_{2p} state, (b)N_{1s} state according to RTA temp.

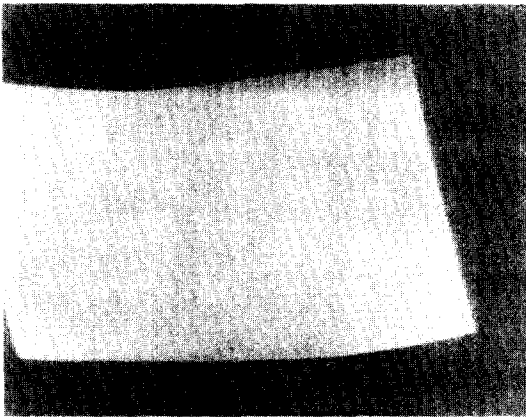
2) 흡수체의 장력(stress)조절

흡수체 증착에 있어서 중요한 점은 흡수체가 낮은 장력(stress)을 갖도록 증착하는 것인데, 700 MPa 정도의 압축 장력(compressive stress)를 가진 WTi 막을 100 MPa 정도의 인장력(tensile stress)을 가진 편평한 SiN 멤브레인 위에 증착하였을때 그림 7 (a) 처럼 멤브레인 부분이 주굴주굴한 막이 되었다. 500 MPa 정도의 인장력을 가진 WTi 막을 입혔을때는 그림 7 (b)처럼 사각형 모양의 패턴의 양쪽 끝 부분이 찌그러져 높은 압축 장력을 가진 WTi막의 경우처럼 X-선 마스크에 사용할 수 없게 된다. 이 두 그림은 흡수체의 장력 조절이 얼마나 중요한가를 단적으로 보여주는 것이다.

아르곤만을 이용하여 증착한 많은 다른 연구 결과들^[8]과 같이 아르곤의 압력에 따라 WTi막의 장력이 급격하게 변하는 것을 그림 8(a)에서 볼 수 있다. 따라서 흡수체의 장력을 50 MPa의 범위내에서 재현성있게 조절해야 함을 알수 있다. 흡수체의 장력(stress)의 변화를 완만하게 하기 위해 WTi 막을 증착할 때, 질소를 아르곤과 섞어서 리액티브 스퍼터링을 함으로써, 아르곤만을 사용하는 것보다 쉽게 장력을 조절하는 방법에 대한 연구가 있었다^[9]. 그림 8 (b)에서 보듯이 아르곤에 대한 질소의 비율이 높아지면서, 인장력의 영역에서 커브의 경사가 완만해지는 것을 볼 수 있다. 그림에서 보듯이 아르곤과 질소의 비율이 5:1 일 경우는 압력을 5 mTorr 이상으로 하면 ± 100 MPa의 장력을 얻을 수 있다.



(a)



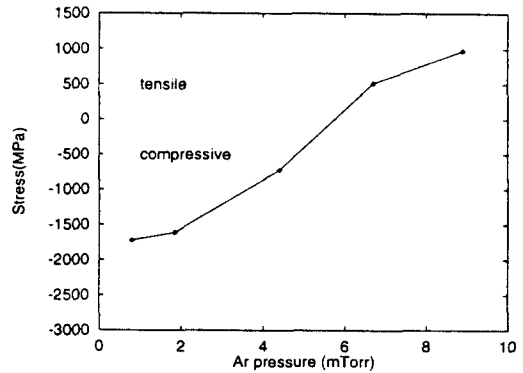
(b)

그림 7. SiN 멤브레인 위에 증착한 (a)700 MPa의 압축 장력을 가진 WTi막, (b)500 MPa의 인장력을 가진 WTi 막

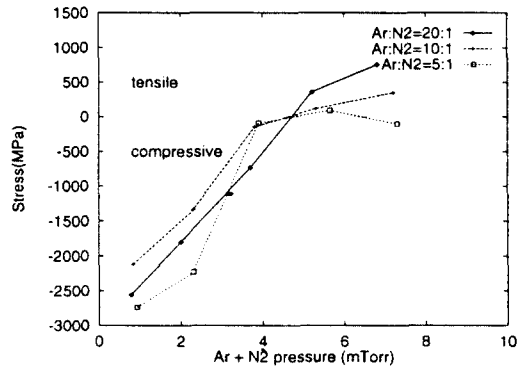
Fig. 7. (a)WTi absorber with 700 MPa compressive stress, (b)with 500 MPa tensile stress on SiN membrane.

4. 마스크 제작

결정방향이(100)인 5"인 실리콘 웨이퍼 위에 PECVD로 기른 1 μm의 SiN 막을 멤브레인으로 하고, 아르곤과 질소를 10:1로 섞어서 리액티브 스터링 방식으로 증착한 WTi 막을 X-선 흡수체로한 X-선 노광용 마스크를 다음의 순서로 제작해 보았다.



(a)



(b)

그림 8. 증착 압력에 따른 WTi막의 장력값, (a)아르곤만으로 증착한 경우, (b)아르곤과 질소를 섞어서 증착한 경우

Fig. 8. Stress variation of WTi absorber according to deposition pressure (a)deposited by only Ar, (b)deposited by Ar and N₂.

1. SiN 막의 결함을 줄이기 위한 열산화막을 3000 Å 기른다.^[16]
2. 멤브레인으로 사용할 SiN 막을 1 μm PECVD 방식으로 증착하고, 뒷면에도 실리콘 식각액의 마스크로 사용할 SiN막을 기른다.
3. 멤브레인의 장력조절을 위해 질소 분위기의 700 °C에서 1분간 열처리 한다.
4. 멤브레인 윈도우를 만들기 위해 뒷면에 노광 작업을 하여 3 cm × 3 cm의 윈도우를 만든다.
5. 뒷면 SiN 막은 건식식각으로, 산화막은 BHF 용액으로 제거한다.
6. 85 °C 정도의 KOH(potassium hydroxide) 용액

- (KOH 30 % wt)에 8시간 정도 식각하면 (111) 방향으로 54.7°를 이루면서 실리콘 웨이퍼 (600 μm)가 식각되고 투명한 SiN 막이 남는다.
7. 아르곤과 질소를 10:1 로 섞은 가스로 5.0 mTorro의 압력에서 20분간 스퍼터링 방식으로 6000 Å의 WTi 막을 멤브레인 위에 증착한다.
 8. 옴터컬 노광 장비를 이용하여 10 μm의 레지스터 패턴을 만들고 건식식각 방법으로 WTi 막을 에칭한다.

그림 9는 멤브레인 제작 과정을 그림으로 보여주고 있으며, 그림 10는 흡수체의 증착과 식각 과정을 보여 준다. 그림 11 (a)는 제작된 멤브레인 사진이며, (b)는 멤브레인위의 WTi 막을 식각해낸 사진이다.

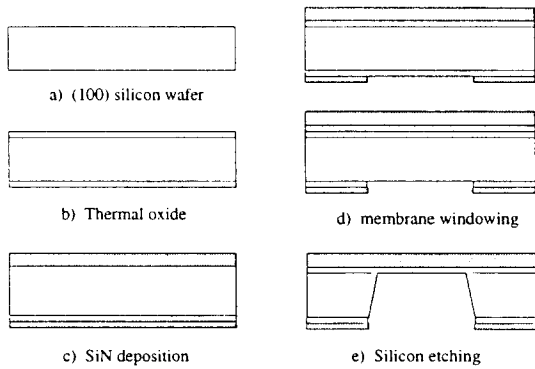


그림 9. 멤브레인의 제작 과정
Fig. 9. Fabrication procedure of SiN membrane.

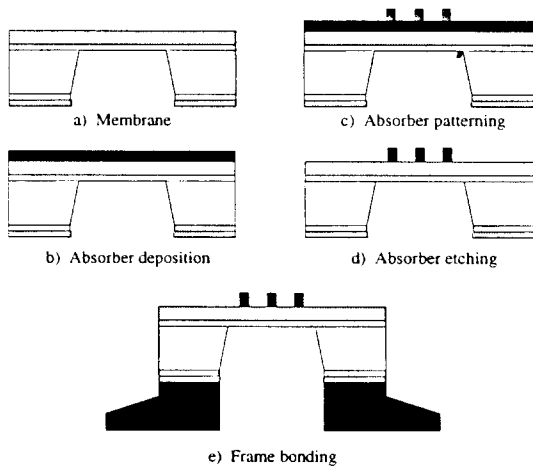
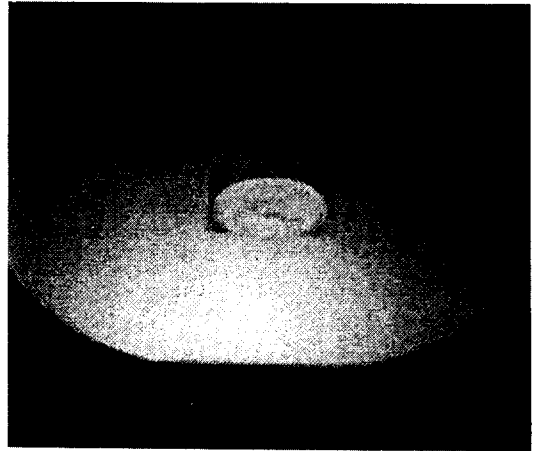
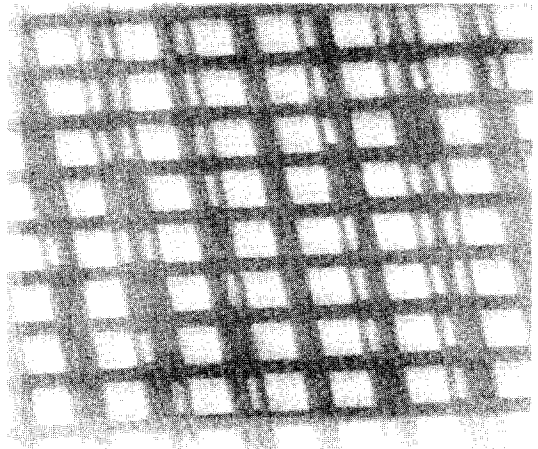


그림 10. 흡수체의 증착 및 식각 과정
Fig. 10. Procedure of absorber deposition and patterning.



(a)



(b)

그림 11. (a)5"웨이퍼에 만든 3 cm × 3 cm 멤브레인, (b)멤브레인에 증착한 WTi 막의 식각 패턴

Fig. 11. (a)Picture of 3 cm × 3 cm membrane. (b)10 μm WTi pattern on SiN membrane.

III. 결 론

PECVD로 증착한 SiN 막을 마스크 기판(membrane)으로 하였고, 스퍼터로 증착한 WTi 막을 흡수체(absorber)로 한 X-선 노광용 마스크를 제작하였다. RTA 온도를 조절함으로써 100 MPa 정도의 응

축 장력(tensile stress)을 가진 SiN 맴브레인을 얻었으며, 질소와 아르곤의 혼합 가스의 압력을 조절하여 +100 MPa 정도의 장력을 가진 WTi 막을 증착하고, 10 μm의 패턴을 형성하였다.

※ 이 논문은 '93 ~ '94 년부 교육부 지원 학술 연구 조성비에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

[1] D. L. Spears, and H. I. Smith, *Electron Lett.*, 8, 102, (1972).

[2] J. R. Maldonado, "X-Ray Lithography, Where it is Now, and Where it is Going", *Journal of Electronic Materials*, Vol. 19, No. 7, 1990.

[3] A.M. Haghiri-Gosnet, F. Rousseaux, B. Kebabi, et al., "A 100-nm patterned X-ray mask technology based on amorphous SiC membranes" *J. of Vac. Sci. Technol.*, B8(6), Nov/Dec 1990.

[4] M. A. E. Khakani, M. Chaker, A. Jean, S. Boily, et al., "Effect of rapid thermal annealing on both the stress and the bonding states of a-SiC:H films", *Journal of Appl. Phys.*, 74(4), 15, August, 1993.

[5] R. C. Budhani, and R. F. Bunshah, "Kinetics of structural relaxation and hydrogen evolution from plasma deposited silicon nitride", *Appl. Phys Lett.*, 52(4), 25, Jan. 1988.

[6] R. Glang, R. A. Holmwood, and R. L. Rosenfeld, *Rev. Sci. Instrum.*, 36, 7, 1965.

[7] H. Windishman, "Intrinsic stress and mechanical properties of hydrogenated silicon carbide produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *J. of Vac. Sci. Technol.*, A9, 2459, 1991.

[8] A.M. Haghiri-Gosnet, F. R. Ladar, C. Mayeux, and H. Launois, "Stress and microstructure in tungsten sputtered thin films", *J. of Vac. Sci. Technol.*, A7(4), July/Aug. 1989.

[9] N. Yoshioka, S. Takeuchi, H. Morimoto, and Y. Watakabe, "Low distortion X-ray mask with W-Ti absorber", *Proc. SPIE.*, Vol. 923, 2, 1988.

[10] K. Suzuki, and J. Matsui, "High flatness mask for step and repeat X-ray lithography", *J. of Vac. Sci. Technol.*, B4(1), Jan/Feb, 1986.

저 자 소 개



李文碩(正會員)

1968년 9월 11일생. 1987년~1991년 포항공과 대학교 전자전기공학과 졸업. 1995년 포항공과대학교 대학원 전자전기 공학과 석사. 현재 포항공과대학교 전자전기 공학과 박사과정에

재학중. 주관심분야는 X-선 리소그래피.



金五顯(正會員)

1955년 4월 6일생. 1977년 서울대학교 전자공학과 졸업. 1979년 한국과학기술원 전자공학과 석사. 1983년 한국과학기술원 전자공학과 박사. 1983년~1986년 삼성반도체통신(주) 책임연구원. 1986년

~1989년 포항공과대학교 전자전기공학과 조교수. 1989년~1990년 Bell Comm. Research 객원연구원. 1990년~현재 포항공과대학교 전자전기공학과 부교수.