

X-선 노광용 마스크 제작공정에 관한 연구

박창모 · 우상균 · 이승윤 · 안진호

한양대학교 재료공학과
서울 특별시 성동구 행당동 17

A Study on the Mask Fabrication Process for X-ray Lithography

Chang Mo Park, Sang Gyun Woo, Seung Yoon Lee and Jinho Ahn

Department of Materials Engineering, Hanyang University
17 Haengdang-dong, Seungdong-gu 133-791 Seoul, Korea

초 록: X-선 노광용 마스크의 재료로서 SiC와 Ta 박막을 각각 ECR 플라즈마 CVD, 스퍼터링 장비를 이용하여 증착한 뒤 잔류응력, 미세구조, 표면상태, 그리고 화학적 결합상태 등을 조사하였고, ECR etching system을 이용하여 Ta박막 미세 식각 특성을 연구하였다. SiC박막은 N₂ 분위기에서 RTA를 통하여 X-선 투과막 물질로서 필요한 적절한 인장응력을 변화시킬 수 있었고, 공정 압력을 조절하여 증착한 Ta박막은 높은 밀도와 우수한 표면 평활도를 가지고 시간과 온도에 따른 응력의 안정성이 좋은 X-선 흡수체를 증착할 수 있었다. 또한 Cl 플라즈마는 흡수체 물질 Ta에 대해 좋은 식각특성을 보였고, two-step 식각을 통해 microloading effect를 억제함으로써 0.2 μm 이하의 미세패턴을 식각해 낼 수 있었다.

Abstract : X-ray lithography mask with SiC membrane and Ta absorber patterns has been fabricated using ECR plasma CVD, d.c. magnetron sputtering, and ECR plasma etching. The stress of stoichiometric SiC film was adjusted by rapid thermal annealing under N₂ ambient. Adjusting the working pressure during sputtering process resulted in a near-zero residual stress, reasonable density, and smooth surface morphology of Ta film. Cl-based plasma showed a good etching characteristics of Ta, and two-step etching process was implemented to suppress microloading effect for sub-quarter μm patterning.

1. 서 론

노광공정은 반도체 산업의 개발주도 기술로서 소자의 집적도가 커질수록 그 중요성은 점점 더 커지고 있다. 그러나 현재 가시광을 이용한 노광기술은 최소 선폭이 사용파장의 1/2에 다다를 정도로 한계에 부딪히고 있으며 이에 따라 여러 가지 RET(Resolution enhancement technology), 예를 들면 bi-layer or tri-layer resist process, phase shift mask, off-axis illumination등을 채택하고 있다. 또한 얇은 집적심도로 인해 공정여유도가 작아지고 있으며, 짧은 파장의 빛을 사용한다 하여도 해상도와 집적심도를 동시에 만족시키기가 힘들고, 최소선폭의 감소로 인한 청정실 비용이 상승하는 등의 어려움이 발생하고 있다.¹⁾ 이러한 가시

광 노광기술의 한계를 극복하기위해서 4-Gb 이상의 차세대 반도체 소자의 제조에 사용될 차세대 노광기술로 X-ray lithography,²⁾ extreme ultraviolet lithography,³⁾ e-beam projection lithography,⁴⁾ ion-beam lithography⁵⁾ 등의 새로운 노광기술에 대한 연구가 진행되고 있다.

차세대 노광기술 중 X-선 노광기술은 우수한 해상도와 넓은 범위의 집적심도를 가져서 step coverage가 좋고, 생산성이 우수하며, 입자에 대한 투과성으로 인하여 청정실 비용을 현재 수준으로 유지 할 수 있으며, scattering이 없기 때문에 기판 표면의 모양이나 반사도에 영향을 받지 않는 장점이 있다.⁶⁻⁸⁾

X-선 노광기술은 X-선 source, beam line, 스테퍼, 마스크, 감광제(photoresist)등에 대한 연구가 진행중에 있으며 이중 X-선 마스크의 개발이 가장 뒤쳐져 있는 상

태이다. 이러한 X-선 마스크는 X-선 노광 기술의 성패 여부를 결정짓는 가장 중요한 요소로서 패턴의 위치 정확도, 선 폭 제어, 결함밀도 등에 영향을 미친다. X-선 마스크는 X-선을 투과 시키는 1~2 μm 두께의 마스크 투과막(membrane), 그 위에 X-선을 흡수하는 0.4~0.7 μm 두께의 금속 흡수체 패턴(absorber), 이것을 스테퍼에 장착하기 위한 supporting glass frame으로 구성되어 있다.

본 연구는 giga bit시대의 차세대 노광기술로서 기대되는 X-선 노광공정에 필수적인 마스크의 제조공정 연구개발을 목적으로 한다. 이를 위하여 X-선 투과막 물질로는 지금까지 연구되어진 재료들 중 강도 및 탄성계수와 방사광 손상에 대한 성질이 우수한 SiC를 ECR(Electron Cyclotron Resonance) 플라즈마 CVD를 이용하였고, 흡수체 물질로는 높은 원자번호를 가지는 물질이면서 응력조절이 비교적 용이한 Ta를 sputtering 방법을 이용하여 증착하였으며, high aspect ratio의 미세패턴을 형성하기 위한 ECR 플라즈마를 이용한 건식 식각을 수행하여 X-선 노광공정용 mask제작을 완성하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 SiC박막은 4인치 (100), p-type실리콘 웨이퍼를 기판으로 ECR plasma CVD를 이용하여 증착하였다. 증착 전 웨이퍼의 유기물과 무기물 제거를 위한 암모니아, 아세톤, 메탄올, DI water 세정 작업을 실시하였다. 증착용 가스로는 10% Ar diluted SiH₄와 CH₄를 사용하였으며 플라즈마의 안정화를 위하여 소량의 Ar 가스를 공정중에 같이 첨가하였다. 증착은 온도 (400~680°C), microwave power (500~1250 W), 공정 압력 (2~10 mTorr), 원료 가스의 유량비 등을 변화 시키면서 실시하였다. 특히 원료가스의 비율은 전체 가스의 총량을 일정하게 하고 SiH₄/CH₄의 gas비를 변화시키는 방식을 선택하였다. 증착된 박막은 membrane으로서 적절한 인장응력을 가지게 하기 위해서 RTA (Rapid thermal Annealing)를 이용하여 온도를 550°C에서부터 약 50°C씩 증가 시키가면서 60초간 실시하였고, 이때 N₂(1 l/min)분위기에서 열처리를 실시하였다. 증착된 박막의 결정구조, 화학분석, 그리고 표면 거칠기 잔류응력을 XRD, AFM, stress measurement 을 각각 사용하여 측정하였다. 흡수체 물질로서 Ta는 스퍼터링을 이용해 99.99%의 순도를 가진 4인치 Ta타겟을 사용하여 공정압력 (3~10 mTorr), DC power (400~600 W)를 변화 시키가면서 증착하였다.

마이크로전자 및 패키징학회지 제7권 제2호 (2000)

흡수체 물질 Ta박막의 미세 패턴 식각은 Si (100)에 etch stop layer 재료인 SiO₂ (300 Å)를 sputter 증착하고, Ta박막을 증착 후 etching시 hard mask로 이용하기 위해 RF sputter를 이용하여 SiO₂를 증착하였다. SiO₂ hard mask는 ECR plasma etcher를 이용하여 SF₆ : N₂ = 4 : 1, microwave power 500 W, RF power 100 W, 공정 압력 5 mTorr에서 식각하였고 Ta박막은 ECR plasma etcher 장비를 사용하여 Cl₂ gas와 Ar gas의 혼합비 (0~20%), microwave power (750~1200 W), RF power (0~150 W) 그리고 공정 압력 (3~15 mTorr)을 변화 시키가며 식각 특성을 조사하였다. Ta 박막을 식각하는 동안 패턴 폭이 감소하면서 0.2 μm 패턴 형성 시 microloading현상이 관찰되었는데 이의 개선을 위해 step식각을 시도하였다. 이 때의 조건은 첫 단계에서는 microwave power 900 W, RF power 150 W, 공정 압력 3 mTorr로 하였고, 두 번째 단계에서는 microwave power를 1200 W로 증가시켰다. 그리고 두 step사이에 10분 동안 진공을 유지시켜 주었다. 식각 profile은 FESEM (Field Emission Scanning Electron microscopy)를 사용하여 조사하였고 플라즈마 내의 원소의 양은 OES (Optical Emission Spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험 결과

Fig. 1 은 증착온도 600°C, microwave power 500 W에서 Ar 양을 고정하고 가스비를 0.2~0.67로 변화 시켜 가며 얻은 박막을 XPS를 사용하여 박막내의 Si/C 비율을 측정 한 결과이다. 일정 온도, 일정 microwave power에서 SiH₄의 양이 증가할수록 박막내의 Si의 양이 증가함을 알 수가 있다. 또한 SiH₄/CH₄의 비가 0.4 일 때 화학양론적인 SiC가 얻어짐을 알 수가 있었다. 일

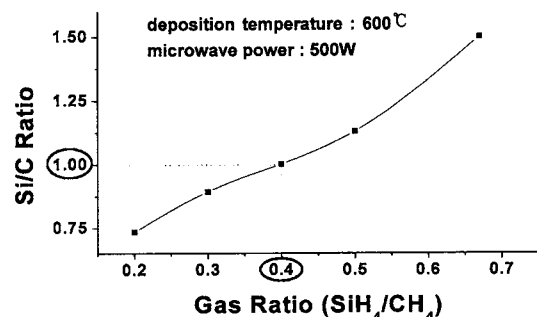


Fig. 1. Membrane Stoichiometry (Si/C ratio) vs. gas flow ratio (SiH₄/CH₄).

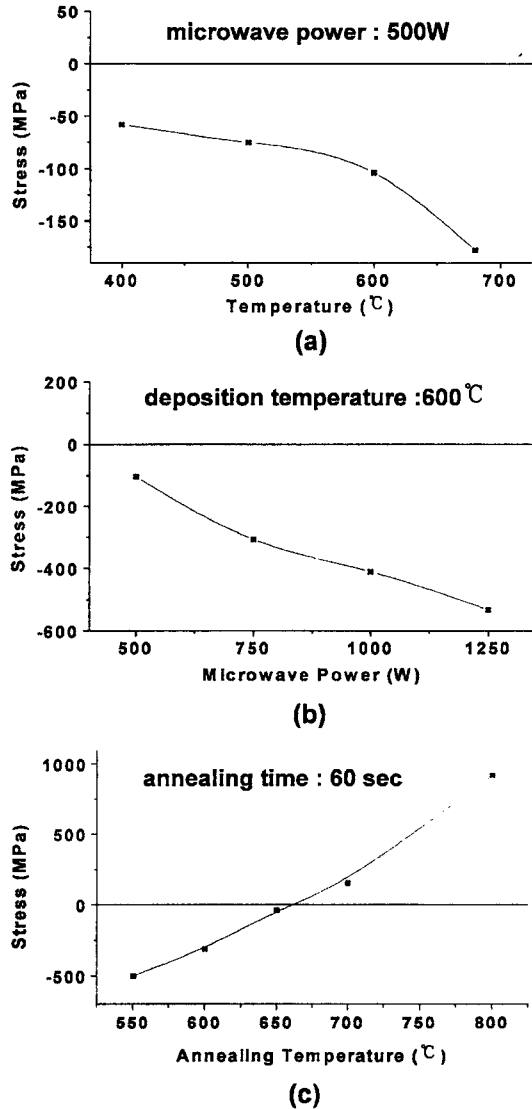


Fig. 2. Residual stress of SiC film as a function of (a) deposition temperature, (b) microwave power, (c) annealing temperature.

반적으로 Si와 C의 결합형태는 SiC한가지 뿐이며 잉여의 Si이나 C의 박막내의 함유는 멤브레인 재료로서의 성질을 열화 시킨다. 즉 탄성계수를 떨어뜨리고, 화학적 안정성이 떨어지며 밴드갭내의 새로운 에너지 상태를 생성함으로써 결과적으로 가시광 투과도를 떨어뜨리며, 약한 결합을 형성하여 방사광에 의한 손상을 유발하기 때문에 화학양론(Stoichiometry)에 맞는 SiC박막의 증착은 필수적이라 할 수 있다.⁹⁾

Fig. 2(a), (b)는 SiH₄/CH₄=0.4인 조건에서 증착 온도

및 microwave power에 따른 잔류 응력 변화 거동을 나타내고 있다. 각 증착 조건에서 박막은 모두 압축 잔류 응력의 구간에서 변화를 보인다. 특히 microwave power가 증가하면 Ar⁺이온이 높은 에너지를 가지고 박막내에 침투하는 penning effect의 상승효과를 가져와 더욱 큰 압축응력을 나타내게 되는 현상을 보이고 있다.

이 SiC 박막이 멤브레인으로서 사용되기 위해서는 100-200 MPa의 인장응력을 가져야 하는데 증착시의 박막이 압축응력을 보이는 것은 H등의 가스 불순물이 박막으로 들어가서 일어나므로 이 가스 불순물이 결합을 끊고 Si와 C가 결합을 이루고 H등이 빠져나올 수 있도록 하기 위해서 RTA (Rapid Thermal Annealing) 열처리를 통한 응력조절을 실시하여 Fig. 2(c)에서와같이 잔류응력의 변화를 알아보았다. 열처리 결과 응력은 압축응력에서 인장응력 쪽으로 이동하여 650°C와 700°C의 사이의 온도에서 완전히 인장응력으로 변화했으며, 약 680°C정도에서 100 MPa의 적절한 인장응력을 갖는 열처리 조건을 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 흡수체로서의 Ta박막에 대해 공정압력에 따른 박막의 밀도 변화를 나타내었다. 압력이 증가함에 따라 밀도는 감소함을 보이는데, 이것은 박막이 낮은 압력에서 등축상의 구형구조를 가지며 성장하다가 높은 압력에서는 플라즈마내 이온의 scattering으로 인한 self-shadowing효과에 의해 기공이 있는 주상의 미세구조를 가지기 때문이라고 생각된다.¹¹⁾ 본 실험에서 증착된 Ta박막은 9 mtorr까지의 압력에서도 16 g/cm³이상의 높은 밀도 값을 가짐으로써 X-선 마스크의 흡수체 물질로서 충분한 밀도를 가짐을 알 수 있었다. 또한 흡수체 물질은 패터닝 후 패턴의 이동을 최소화하기 위해 낮은 응력을 가져야 하는데 공정 압력에 따른 잔류응력의 거동을 Fig. 4에서 알아보았다. 공정압력이 증가함

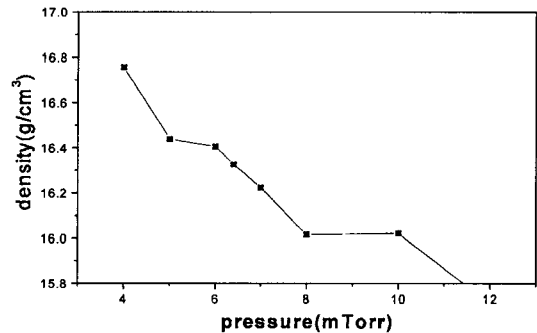


Fig. 3. Ta film density variation with sputtering pressure at d.c. power of 600W.

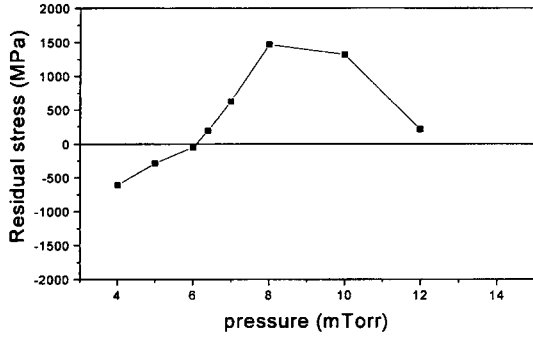


Fig. 4. Residual stress of Ta film as a function of sputtering pressure.

에 따라 스퍼터된 박막의 응력은 압축응력에서 인장응력으로 급격히 증가하였다. 낮은 압력에서 압축응력을 보이는 것은 Ar^+ 이온이 커진 평균자유행로로 인해 박막내로 침투하여 격자를 팽창시키는 penning effect 때문이다. 반면 압력이 증가하면 주상정 형태로 성장한 결정입계에 작용하는 원자간 인력 때문에 인장응력을 나타내며 더 높은 압력에서는 주상정 간격이 늘어나 저밀도의 open structure를 형성하여 낮은 인장 응력을 보이는 것으로 보고 되고있다.^{12,13)} 이 조건에서의 표면 평활도를 Fig. 5에서 살펴보았다. 압력이 변함에 따라 이

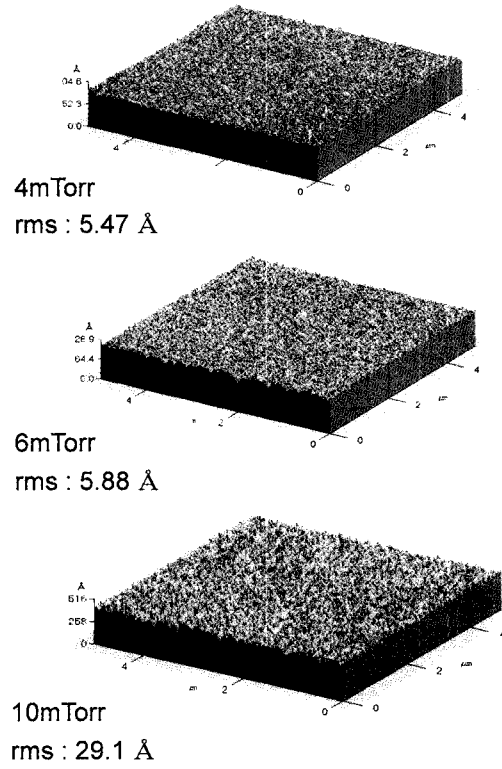


Fig. 5. Surface roughness of Ta film measured by AFM

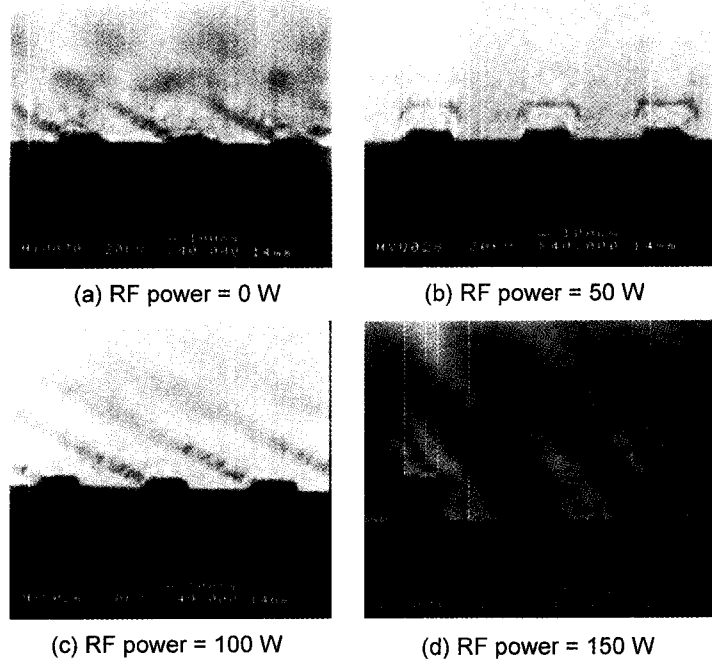
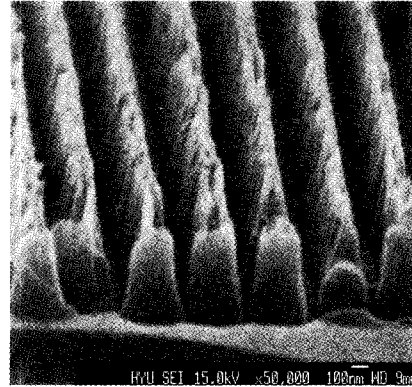


Fig. 6. Etching profile of Ta with various RF power.

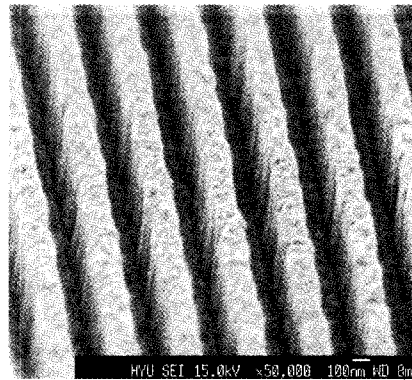
는 압력이상에서 박막의 표면 평활도가 급격히 증가를 보이는데, 이는 압력에 따른 미세구조의 변화에 기인한 것으로 생각된다. 즉 낮은 압력에서는 압축응력을 가지고 고밀도의 치밀한 박막이 생성되어 우수한 표면 평활도를 나타내고 높은 압력에서는 인장응력을 가지는 open structure의 박막을 생성해 표면의 거칠기가 증가하는 것으로 생각된다.¹²⁾

Fig. 6는 etching조건에 따른 흡수체 Ta박막의 식각 결과이다. Substrate bias가 낮은 경우는 Ta표면에 형성되어 있는 oxide제거를 위한 물리적 sputtering효과가 줄어들어 좋지 못한 profile을 보인다.^{14,15)} 따라서 너무 낮은 RF power에서는 거의 식각이 진행이 되지 않았고, 실험 영역 내에서는 RF power 150 W에서 최적의 식각 조건을 얻을 수 있었다. 또 다른 변수로서 공정압력에 따른 식각 특성을 관찰하였는데 공정 압력이 높아지면 식각 반응종의 양이 증가하는 반면 chamber내에서의 빈번한 scattering에 의해 식각이온의 mean free path가 짧아져 energy 손실이 커지고 Ta 식각에 충분한 물리적 energy를 갖지 못하게 되어 낮은 압력일수록 미세패턴 식각에 유리함을 알 수 있었다. 또한 Ar함량 변화에 따른 식각 특성을 조사해본 결과 inert gas인 Ar의 함량이 많아질수록 plasma의 생성률이 높아져서 식각의 taper현상이 심각해져 점점 패턴이 왜곡되어짐을 확인할 수 있었으므로 본 공정에서는 순수 chlorine gas와 공정압력 3 mTorr, RF power 150 W, microwave power 900 W에서 가장 우수한 식각 결과를 가져올 수 있었다.

그런데, 위와 같은 조건에 따라 0.2 μm 이하의 L&S 패턴을 식각한 결과 Fig. 7(a)와 같은 microloading현상이 드러났으며 이러한 현상은 high aspect ratio패턴들에 의한 식각 이온의 geometrical shadowing과 식각 생성물에 의한 passivation의 결과라 알려져 있다.^{16,17)} 이를 극복하기 위하여 본 실험에서는 첫 단계로 표면에 존재하는 oxide 제거를 위하여 위에서 행했던 공정 조건으로 식각을 진행시킨 후 5분간 진공을 유지시켜 공정에 방해가 될 수 있는 식각 부산물들을 없애주었다. 그리고 난 후 Ta식각 공정에서 주요한 etching species인 Cl radical을 활성화 시키기 위하여 microwave power를 900 W에서 1200 W로 증가시켜 주었으며,¹⁸⁾ 이에 따라 radical과 Ta간의 활발한 화학 반응에 의해 비휘발성 식각 부산물인 TaCl_x 가 생성되었으며, 뒤이어 들어온 Cl ion에 의해 휘발성 식각 부산물인 TaCl_{x-1} 과 Cl로 분해가 일어나게 되어¹⁹⁾ Fig. 7(b)와 같이 microloading현상을 극복한 식각 profile을 구현할 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 7. Comparison of etching profile of 0.2 μm Ta L&S patterns.

4. 결 론

X-선을 이용한 노광용 마스크를 제작하기 위해 ECR 플라즈마 CVD, 스퍼터링 장비와 ECR 플라즈마 etcher를 사용하여 멤브레인 투과막과 흡수체 물질을 증착 및 패턴 형성하여 X선 마스크물질로서 적합한 잔류 응력과 미세구조, 표면평활도 등의 변화를 관찰 하였다.

SiC박막은 증착상태에서 압축잔류응력을 가졌으나 RTA를 통해 100 Mpa정도의 인장잔류응력을 갖게 됨을 확인 하였고, 흡수체 물질로서 Ta박막은 공정 압력과 microwave power를 변화시키면서 흡수체로서 적절한 밀도 16 g/cm^3 이상의 Ta 박막을 얻을 수 있었다. 0.25 μm 이상의 Ta박막의 식각은 RF power 150 W, microwave power 900 W, 공정 압력 3 mTorr, Ar을 첨가하지 않은 순수한 Cl_2 의 경우에서 최적의 식각 profile을 얻을 수 있었고, 0.2 μm 이하의 미세한 패턴은 double step식각을 수행하여 microloading effect를

극복한 우수한 식각 profile을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한양대학교 교내 연구비지원으로 수행되었으며 지원에 감사 드립니다.

참고문헌

1. K. Derbyshire, *Solid State Technol.*, 133 (1997).
2. J. P. Silverman, "X-ray lithography: Status, challenges, and outlook for 0.13 μm ," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 15, pp. 2117-2124, 1997.
3. C. W. Gwyn, R. H. Stulen, D. W. Sweeney, D. T. Attwood, "Extreme ultraviolet lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 16, pp. 3142-3149, 1998.
4. S. Berger and J. Gibson, *Appl. Phys. Lett.* 57, 153(1990).
5. W. Brünger, H. Löschner, W. Fallmann, W. Finkelshtein, and J. Melngailis, *Microelectron. Eng.* 27, 323(1995).
6. Henry I. Smith, and M. L. Schattenburg, *SPIE*, 1671, 282 (1992).
7. Chu, Henry I. Smith, M. L. Schattenburg, *Appl. Phys. Lett.*, 59(13), 1641.
8. Johnson, R. Lery, D. J. Resnick, T. E. Saunders, and A. W. Yanhof, *J. Vac. Sci. & Technol.*, B5(1), 257 (1981).
9. Ricardo I. Ruentes, *J. Vac. Sci. & Technol.*, B10(6), 3159 (1992).
10. Sohda, Y. Someda, Y. Nakayama, and N. Suito, *J. Vac. Sci. & Technol.*, B14(6), 3850 (1996).
11. M. Yamada, K. Kondo, M. Nakaishi, J. Kudo, and K. Sujishima, *J. Electrochem. Soc.* 137, 2231 (1990).
12. A. M. Haghiri-Gosnet, F. R. Ladan, C. Mayex, and H. Launois, *J. Vac. Sci. & Technol.*, A7, 2663 (1989).
13. M. Itoh, M. Hori, and S. Nadahara, *J. Vac. Sci. & Technol.*, B9(1), 149 (1991).
14. N. N. Efremow, M. W. Geis, R. W. Mountain, G. A. Lincoln, J. N. Randall and N. P. Economou, *J. Vac. Sci. Technol.*, B4(1), 337(1986).
15. R. Hsiao and D. Miller, *J. Electrochem. Soc.*, 143(10), 3266 (1996).
16. R. J. Xie, J. D. Kava and M. Siegel, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 14(3), 1067 (1996).
17. M. Nakaishi and K. Sugishima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(11B), 3065 (1991).
18. S. Samukawa. and H. Ohtake, *J. Vac. Sci. Technol.*, A. 14(6), 3049 (1996).
19. M. Yamada, M. Nakaishi and K. Sugishima, *J. Electrochem. Soc.*, 138(2), 496 (1991).