

고선택비 인산공정에서의 식각율 향상과 SiO₂ 재성장 에 관한 연구

이승훈[†] · 모성원 · 이양호 · 배정현

(주)제우스

Study on Improvement of Etch Rate and SiO₂ Regrowth in High Selectivity Phosphoric Acid Process

Seunghoon Lee[†], Sungwon Mo, Yangho Lee and JeongHyun Bae

ZEUS, Osan 18148, Republic of Korea

(Received September 19, 2018 : Revised September 19, 2018 : Accepted November 13, 2018)

Abstract To improve the etch rate of Si₃N₄ thin film, H₂SiF₆ is added to increase etching rate by more than two times. SiO₃H₂ is gradually added to obtain a selectivity of 170: 1 at 600 ppm. Moreover, when SiO₃H₂ is added, the etching rate of the SiO₂ thin film increases in proportion to the radius of the wafer. In Si₃N₄ thin film, there is no difference in the etching rate according to the position. However, in the SiO₂ thin film, the etching rate increases in proportion to the radius. At the center of the wafer, the re-growth phenomenon is confirmed at a specific concentration or above. The difference in etch rates of SiO₂ thin films and the reason for regrowth at these positions are interpreted as the result of the flow rate of the chemical solution replaced with fresh solution.

Key words H₃PO₄, H₂SiF₆;SiO₃H₂, etchrate, selectivity, regrowth.

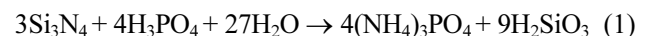
1. 서 론

인산을 이용하여 Si₃N₄ 박막을 식각하는 공정은 전통적인 방법이지만, 현재 반도체 생산에서 더욱더 중요한 공정으로 관심을 받고 있다. 이는 현재 finFET공정과 3D 반도체가 주를 이룸에 따라, 적층과 식각의 반복을 통해 만들어지는 3차원 구조에 대한 정밀한 식각공정이 필요함에 따라 습식방식의 식각을 대체하기가 더욱 어려워지고 있다. 또한 복잡한 3차원 구조의 인산 식각공정에선 구조의 복잡성으로 인하여 식각막이 동시에 노출되지 않고, 순차적으로 나타남으로써 먼저 식각된 패턴이 계속 인산에 노출되어도 인산에 더 이상 식각되지 않는 높은 선택비가 더욱더 중요한 기술적 이슈로 등장하고 있다.

이처럼 미세화되고 복잡해진 Si₃N₄ 박막의 식각이 현재에 이르러 핵심 기술이 되었고, 이전과는 다른 어려

운 공정 스펙을 요구 받고 있다.¹⁾

일반적으로 Si₃N₄ 박막은 많은 식각용액에 안정적이지만 인산에 의해서는 다음 식 (1)과 같은 공정과정으로 식각 된다.²⁾



인산을 이용한 Si₃N₄ 박막 식각 공정의 장점은 SiO₂ 박막 대비 높은 선택비를 가질 수 있다는 것인데, 이것은 복잡한 패턴을 가진 반도체 제작에 있어 아주 큰 장점을 가진다. 예를 들어 V-NAND의 메모리 구조를 만들기 위해 Si₃N₄ 박막과 SiO₂ 박막을 번갈아 적층하고 인산으로 Si₃N₄ 박막을 식각함으로써 생선의 베퉀처럼 SiO₂ 박막만 남기는 작업을 고선택비를 가진 인산을 이용하여 제작하고 있다.

일반적인 인산 식각식(1)을 보면 Si₃N₄ 박막 식각이 진행됨에 따라 수소 부산물들이 계속 생기게 되는데 이는 Si₃N₄ 박막의 식각을 조금씩 저해함과 동시에 SiO₂ 박

[†]Corresponding author

E-Mail : liboff@globalzeus.com (S. H. Lee, ZEUS)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

막의 식각도 방해하기 시작한다. 이러한 이유로 담지 (dipping) 공정 진행시에 처리한 웨이퍼의 수량이 늘어남에 따라 침전조(bath)에 규소의 농도가 계속 커지게 되고 이로 인해 Si_3N_4 박막의 식각율도 떨어지고, SiO_2 박막의 식각도 더욱더 크게 감소한다. 여기에 더하여 규소의 농도가 임계치를 넘어서면 더 이상 SiO_2 박막을 식각하지 않고 그 부산물이 SiO_2 박막 위에 새로운 SiO_2 박막으로 생겨나는 현상이 발생한다.^{3,4)} 이것을 재성장(regrowth)이라 한다. 이러한 재성장은 특히 V-NAND 제조 공정 중 하나인 Pull-Back공정에 있어서 매우 중요한 공정관리지점이다. 왜냐하면 이러한 재성장이 미세패턴의 입구를 막아버리게 되어 이후에 패턴을 매우게 되는 공정을 불가능하게 만드는 불량을 발생시킨다.

이러한 이유로 인해 재성장이 어떠한 공정변수들로 인하여 개선되거나 악화될 수 있는지를 확인하고 이러한 공정변수가 공정에 적용가능한지를 확인하는 연구는 매우 중요하다. 또한 갈수록 더 큰 선택비 공정이 필요하게 되어, 강제적으로 인산에 규소를 첨가한 고선택비 인산을 만들어 사용하게 되었다. 이렇게 첨가된 규소의 양은 V-NAND의 고도화에 따라 더 높아지게 되었으며, 이는 재성장이 더욱더 쉽게 생길 수 있는 방향의 약액이며 동시에 패턴구조는 절대로 재성장이 발생하면 안되는 모순된 상황을 발생시켰다. 이번 실험에서는 인산용액에서 규소의 농도증가에 따른 선택비가 향상되는 것을 확인하였다. 그리고 동시에 300 mm 웨이퍼에서 반지름의 위치에 따라 SiO_2 박막의 식각량이 Si_3N_4 박막식각과는 달리 반지름과 비례하여 나타나는 것을 확인하였다. 현재 배치식 인산공정에서 재성장을 막기 위해 크게 장비적으로 개선하는 두 부분은 첫째, 실시간 규소의 농도관리이고 두번째는 순환하는 용액의 속도를 어떻게 하면 정체가 없이 더욱더 빠르게 할 수 있을 까이다. 이를 위해 침전조내의 용액이 토출되는 노즐의 형태, 크기, 방향과 순환되어 배출되는 출구의 위치와 크기등을 조절하여 재성장없는 공정을 구현하려 한다. 이러한 개발방향에 근거가 되어줄 결과를 본 실험에서 부과적으로 확인하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 장치는 매엽식 방식의 실험장치로, 높은 온도의 인산에 웨이퍼를 담지 시키는 방법이 아니라, 적외선 히터를 이용하여 웨이퍼를 인산의 끓는점 이상으로 직접가열하고 그리고 가열된 웨이퍼 위에 끓는점 이하의 인산을 도포함으로써 순간적인 고온의 식각 반응을 유도하여 끓는점이상의 온도에서 Si_3N_4 박막을 식각하는 방식이다.

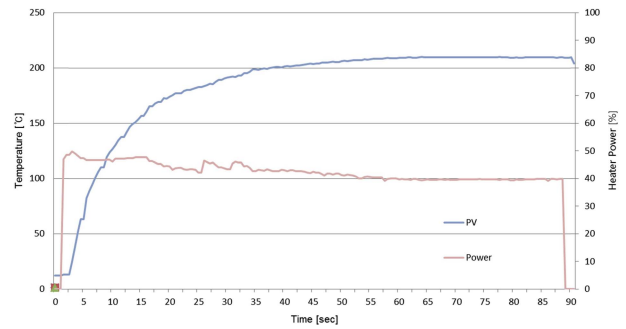


Fig. 1. Graph of Temperature and Heater Power.

장치는 다음과 같이 구성되었다.

수평으로 회전하는 척이 있으며, 이 척 외각부분에 6개의 핀위에 웨이퍼를 수평으로 거치한다. 또한 이 척 내부에는 적외선 램프가 설치되어 있어 석영창을 통해 웨이퍼를 복사방식으로 직접 가열할 수 있도록 구성하였다. 그리고 인산은 웨이퍼 전면에 노즐을 이용하여 공급시키는 구조이다. 공정은 웨이퍼를 일정한 속도로 회전시키면서 진행하였고, 상온의 웨이퍼를 투입하여 목표 온도까지 승온하고 목표온도에서 웨이퍼의 온도를 피드백제어를 통하여 유지시키면서 실험을 진행하였다.

Fig. 1은 실제 고온계로 웨이퍼상의 인산용액의 온도를 실시간 측정하여 온도제어기로 보내어진 데이터의 그래프이다. 보는 바와 같이 30초간 실험온도까지 승온하고, 이 후 60초 동안 실험온도를 피드백제어를 통해 계속 항온으로 유지하였다. 붉은색의 히터파워이력의 경우 목표 온도를 만들기 위해서 처음에는 높은 출력을 내다가 점차적으로 조금씩 파워를 줄여서 목표온도를 유지하고 있다. 이러한 이력은 유량과 회전속도에 따라 다른 이력을 그리는데 그 이유는 웨이퍼를 덮고 있는 인산용액의 양의 차이가 발생하기 때문이다. 온도는 고온계를 이용하여 웨이퍼 표면 위의 약액의 온도를 측정하였고 이 값을 온도 컨트롤러에 입력하여 피드백제어를 통하여 실시간으로 항온의 상태를 유지하였다.

약액의 온도를 측정하였다는 것은 고온계의 특징과 관계가 있는데, 고온계는 400°C 보다 작은 온도에서는 Si 웨이퍼의 온도를 읽을 수 없다. 하지만 약액은 400°C 이하의 온도에서도 측정이 가능하다. 그래서 웨이퍼 위에 도포된 약액을 고온계를 이용하여 실시간 측정하였다. 측정된 온도는 웨이퍼 위에 있는 약액의 실시간온도이다.

식각량은 Eliipsotech의 Elli-SEU-am12 장비로 측정하였다. 인산은 OCI사의 EL Grade 85%를 첨가제로는 99.9%의 SiO_3H_2 파우더를 Sigma Aldrich사로부터 공급받아 사용하였다. 웨이퍼는 Advantec Korea를 통하여 저압화학기상증착장치(LPCVD)로 2000Å의 Si_3N_4 박막을 증

착한 웨이퍼와 퍼니스(Furnace)를 사용하여 2000Å의 SiO₂ 박막을 습식산화법으로 증착한 웨이퍼를 구매하여 사용하였다.

3. 실험 결과

앞선 연구⁵⁾에서 인산의 온도에 따른 식각율의 변화를 관찰하였지만, 같은 온도대비하여 담지법을 통한 식각율보다 높은 결과를 얻지 못했다. 이에 식각율 향상을 위하여 HF를 생성시킬 첨가제로 H₂SiF₆를 사용하였다. 먼저 85%의 H₃PO₄에 H₂SiF₆를 조금씩 추가하면서 Si₃N₄ 박막의 식각율의 변화를 관찰하였다. 2400 ppm의 H₂SiF₆의 인산용액은 85%의 H₃PO₄에 비해 Si₃N₄ 박막의 식각율이 거의 2배정도 증가하였다. 이것은 H₂SiF₆이 인산 수용액속에서 HF를 방출하여 Si₃N₄ 박막의 식각율을 높인 것으로 판단된다.

210 °C에서 작은 비율의 첨가제의 변화만으로 인산계의 실험과 비교하여 2배정도의 식각율의 향상을 얻었다. 일반적으로 고온인산장비의 Si₃N₄ 박막의 식각율은 60 Å 내외로 머물고 있는데 본실험에서는 온도의 상승과 더불어 첨가제를 넣어 양산장비대비 5배 이상의 식각율을 얻을 수 있었다.

이러한 실험 결과를 바탕으로 선택비 향상을 위하여 85%의 H₃PO₄+2400 ppm의 H₂SiF₆에 규소화합물의 일종인 SiO₃H₂를 첨가하여 실험을 진행하였다. SiO₃H₂를 0~600 ppm까지 첨가하여 Si₃N₄ 박막과 SiO₂ 박막에 대한 식각율을 관찰하고 이에 대한 선택비를 조사하였다. 실험

Table 1. Changing of Etch Rate according to H₂SiF₆ Concentration @ 210 °C.

H ₂ SiF ₆ (ppm)	Si ₃ N ₄ Etch Rate (Å/min).
0	168.5
400	204.7
800	276.1
1200	260.6
2400	315.7

Table 2. Changing of Etch Rate according to SiO₃H₂ Concentration @ 210 °C.

SiO ₃ H ₂ (ppm)	Si ₃ N ₄ Etch Rate (Å/min).	SiO ₂ Etch Rate (Å/min).
0	315.7	40.9
10	294.3	39.6
200	310.9	31.8
300	316.6	23.0
400	318.8	18.3
600	309.8	1.8

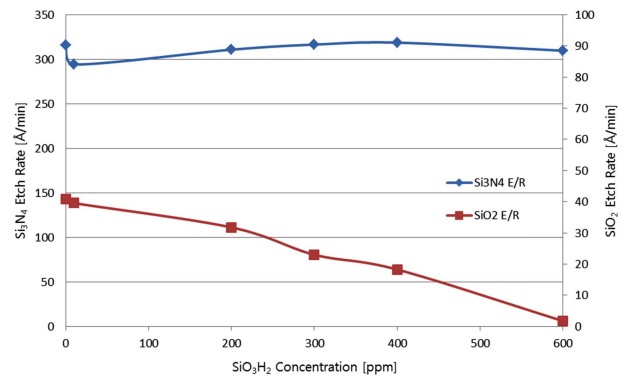


Fig. 1. Graph of Changing Etch Rate according to SiO₃H₂ Concentration.

험의 결과는 Table 2에 표기하였다.

이 표를 그래프로 표현한 것이 Fig. 1의 Etch Rate Graph이다.

위의 그래프를 살펴보면 2가지의 특징을 확인할 수 있다. 첫 번째는 SiO₃H₂의 증가에 따른 Si₃N₄박막의 식각율은 거의 변화가 없다는 것이다. 즉, 규소의 증가에 대하여 Si₃N₄박막의 식각율은 적어도 2400 ppm의 H₂SiF₆이 첨가된 인산용액에서는 변화가 없다는 것이다. 이것은 기존의 연구와는 조금의 차이를 보이는데 일반적으로 인산용액속에 규소가 증가하게 되면 SiO₂ 박막 뿐만 아니라, Si₃N₄ 박막도 식각율이 감소하는 것으로 알려져 있기 때문이다. 이러한 이유는 H₂SiF₆의 첨가로 인하여 발생한 HF의 영향으로 식각율이 2배이상 증가된 약액이기 때문일 것으로 추정한다. 즉, 2배로 증가된 식각율의 주요인자인 HF가 기존의 인산약액만의 식각과 달리 규소의 증가가 HF로 인해 Si₃N₄ 박막을 식각하는 것에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 이러한 정보는 고선택비 공정을 얻고자 하는 연구자의 입장에서는 매우 유용한 결과이다. 첨가제 H₂SiF₆와 SiO₃H₂은 각각 Si₃N₄ 박막의 식각율 향상과 SiO₂ 박막의 식각율 저감을 목적으로 하는데 각각의 첨가율에 따라 독립적인 식각율의 움직임을 보였기 때문에 필요한 공정에 따라 비율을 달리 하면 쉽게 식각율과 선택비를 확보할 수 있다.

또한 600 ppm이상에서 매우 높은 약 170대 1의 선택비를 얻었다.

그리고 본 실험을 통한 또 하나의 결과는 고선택비 인산공정에서 발생하는 재성장이 어떠한 요인으로 인하여 발생하는 지를 이해하는데 매우 유용한 단서를 확인했다는 것이다. 위의 실험에서 Si₃N₄ 박막 식각때에는 300 mm 웨이퍼 전체에서 5%내의 균일한 식각율을 보였지만 SiO₂ 박막식각에서는 반지름의 위치에 따라 매우 큰 차이의 식각율을 보였다. Table 3은 이러한 SiO₂ 박막식각의 결과를 반지름과 SiO₃H₂ 농도에 따른 위치별 식각

Table 3. Changing of Etch Rate according to Wafer Radius and SiO₃H₂ Concentration @ 210 °C.

Wafer Radius [mm]	SiO ₂ Etch Rate [Å/min]					
	0 [ppm]	10 [ppm]	200 [ppm]	300 [ppm]	400 [ppm]	600 [ppm]
0	7.7	6.2	3.3	-3.4	-9.4	-89.1
23.3	9.2	7.8	5.1	-1.5	-8.3	-91.0
46.6	19.5	17.3	13.7	5.7	0.0	-61.9
70.0	37.8	36.8	26.5	19.0	13.7	-38.3
93.3	49.8	46.9	36.9	27.3	21.4	-17.2
116.6	53.0	51.2	41.4	31.3	23.9	-9.6
140.0	60.8	61.8	51.7	40.2	34.5	2.4
147.0	65.7	65.1	55.9	45.0	40.3	10.9

율을 표기하였다.

위의 Table 3를 보면 2가지의 의미있는 결과를 확인할 수 있다.

첫번째는 300 ppm 이상에서 확인할 수 있듯이 식각율이 음수로 나타난 것이다. 즉 식각전보다 식각후의 SiO₂ 박막 두께가 증가했다는 것이다. 이것이 바로 서론부분에서 언급한 SiO₂ 박막의 재성장현상이다. 즉, 인산용액 속에 있는 과용해된 규소가 SiO₂ 박막을 만나 새로운 SiO₂ 박막으로 성장하게 된 것이다. 규소화합물의 일종인 SiO₃H₂의 농도가 증가함에 따라 더욱더 두드러지게 재성장현상이 확인되었다. 이러한 결과들은 다른 연구결과에서도 자주 확인되는데 다른 규소화합물을 이용하여 실험한 결과에서도 농도가 높아지게 되면 식각율이 음수인 결과들이 확인된다.³⁾

두 번째 특이한 점은 전체적으로 웨이퍼 중심부위가 가장자리보다 식각율이 떨어지고 재성장현상이 두드러지게 나타난다는 것이다. Si₃N₄ 박막의 식각이 300 mm 웨이퍼 전체에서 5 %내의 균일한 식각율을 보인 반면에 SiO₂ 박막의 식각에서는 웨이퍼 중심에서 외각으로 갈수록 심하게 식각율이 증가하는 형태를 보였다. 이러한 결과는 SiO₃H₂의 증가와 함께 비슷하게 변화하다가 600 ppm에서는 중심부분의 재성장이 급격히 나타났다. 이것은 식각이 일어나지 않는 임계점을 넘어서면 급격히 재성장이 나타난다는 것으로 해석가능하다.

이것을 전체적으로 그래프로 나타내면 Fig. 2의 그림으로 나타나고, 600 ppm에서 재성장이 매우 심하게 나타나고 반지름의 위치에 따라 외각으로 갈수록 재성장은 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

재성장은 농도의 변화와 동시에 웨이퍼의 위치에 따라 차이를 보인다는 것이다. 아래의 Fig. 3과 Fig. 4는 400 ppm과 600 ppm에서의 웨이퍼중심에서 외각으로 식각율의 그래프를 표기했다.

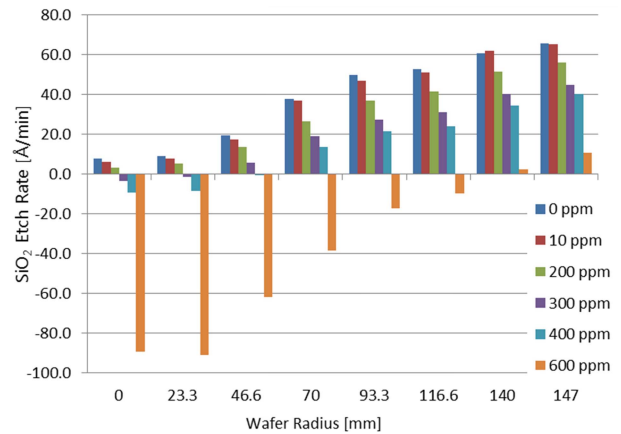


Fig. 2. Graph of Etch Rate according to SiO₃H₂ Concentration and Wafer Radius.

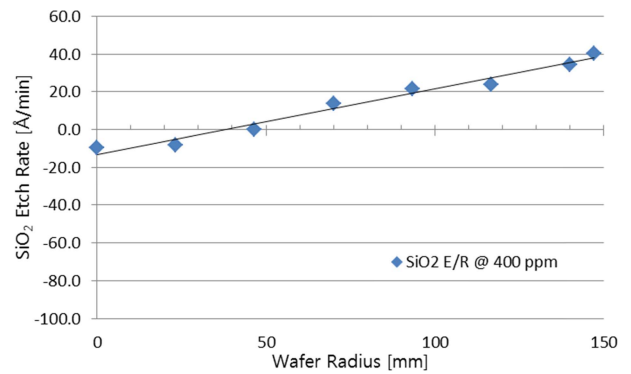


Fig. 3. Graph of Etch Rate according to Wafer Radius at SiO₃H₂ 400 ppm.

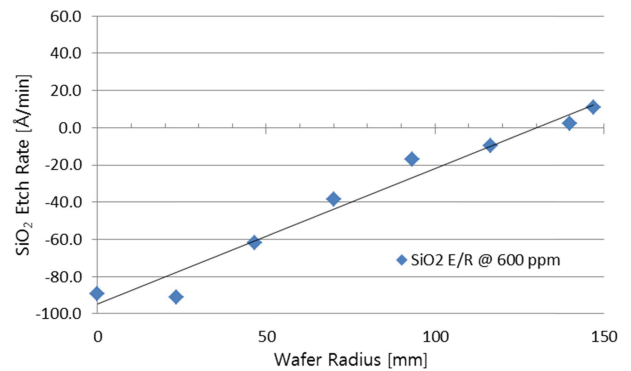


Fig. 4. Graph of Etch Rate according to Wafer Radius at SiO₃H₂ 600 ppm.

Fig. 3과 Fig. 4의 그림을 보면 SiO₂ 박막의 식각율이 음수에서 양수로 선형적으로 웨이퍼중심에서 외각으로 갈수록 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 재성장이 발생하는 요인과 관련하여 매우 중요한 해석의 단초를 알려 주는데, 본 실험상의 장



Fig. 5. Picture of Etching System.

치적 특이성과 연관 지어 보면 이러한 원인을 추정할 수 있다.

아래의 Fig. 5는 본 실험장비의 사진이다. 웨이퍼는 제 자리에서 회전하고 있으며 그 위에 인산용액을 뿌려주면서 식각을 진행한다.

웨이퍼 위로 뿌려진 인산용액은 회전하는 웨이퍼의 원심력으로 인하여 식각을 진행함과 동시에 웨이퍼 외각으로 빠져나가게 된다. 이때 웨이퍼 위의 약액은 회전으로 인해 각각의 웨이퍼의 위치에 따라 반지름에 비례하는 원심력을 받는다.

이러한 이유로 인해 약액은 반지름에 비례하는 원심력으로 유속은 점차적으로 빨라지며 웨이퍼 외각을 통하여 밖으로 배출된다. 즉 웨이퍼 중심과 외각에서는 약액의 유속이 큰 차이를 가질 수 밖에 없는데, 이러한 차이가 약액속에 과포화된 규소가 SiO₂ 박막위에서 재성장할 수 있는 시간의 차이를 제공하고 그 결과 웨이퍼의 위치상의 재성장의 큰 차이를 보여주는 결과를 나타내게 되었다.

실제 딥(deep)패턴을 가진 반도체의 식각공정에서는 빠른 신액으로의 치환이 이루어지지 않으면 결과적으로 재성장현상으로 인한 많은 불량이 발생하는데, 이를 개선하기 위해 대용량 약액펌프를 사용하여 유속을 빠르게 하고 빨리 신액으로 치환함으로써 이러한 문제를 해결하고 있다.

위의 결과가 이러한 실제 양산공정에서 발생한 문제점의 해결방법에 근거가 될 수 있는 실험적 결과라 판단된다.

4. 결 론

순수한 85%의 H₃PO₄에 비하여 H₂SiF₆ 첨가제를 소량 넣게 되면 Si₃N₄ 박막의 식각율이 첨가제의농도에 따라 증가하고 2,400 ppm, 210 °C 일때에는 순수한 H₃PO₄에 비하여 식각율이 2배로 증가하는 것을 확인하였다. 또한 2배로 증가한 이 약액에 선택비 향상을 위하여 SiO₃H₂를 첨가하여 600 ppm에서 Si₃N₄ 박막 식각율 309.8 Å/min과 선택비 170대 1의 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

여기에 또한 SiO₃H₂ 농도가 높아짐에 따라 웨이퍼 위에서 SiO₂의 박막의 재성장을 확인할 수 있었다. 그런데 이러한 현상이 웨이퍼 전 부분에 걸쳐서 나타나는 것이 아니라 웨이퍼의 중심부분에서 많이 나타나고 외각 부분에서는 생기지 않았으며, 이것에 대한 분석으로 웨이퍼 위의 약액의 속도가 재성장의 정도와 비례적 관계가 있음을 실험적으로 확인하였다. 이러한 결론은 실제 양산장비의 침전조내에서 갈수록 유속을 높이려는 시도와 일맥상통하며 현재까지 확인된 재성장 방식에 관한 제어방법중 가장 효과적인 요소임을 본 실험에서도 확인하였다.

Acknowledgments

This research was supported by the grant of the research project of world class 300.

References

1. P. Shih, United States Patent, US 20120007210 A1, 1, (2012).
2. K. B. Sundaram, R. E. Sah, H. Baumann, K. Balachandran and R. M. Todi, *Microelectron. Eng.*, **70**, 109 (2003).
3. D. Seo, J. S. Bae, E. Oh, S. Kim, S. Lim, *Microelectron. Eng.*, **118**, 66 (2014).
4. Thomas B Hackett, United States Patent, US 6303514 B1, (2001).
5. S. Lee, S. Mo and Y. Lee, *New Phys.: Sae Mulli*, **67**, 936 (2017).