

NF₃ / H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정 조건 및 SiO₂ 종류에 따른 식각 이방 특성

오훈정^{*†} · 박세란^{**} · 김규동^{***} · 고대홍^{*}

^{*†}연세대학교 비아이티 마이크로 펌 연구소, ^{**}(주)삼성전자, ^{***}(주)ACN

Etching Anisotropy Depending on the SiO₂ and Process Conditions of NF₃ / H₂O Remote Plasma Dry Cleaning

Hoon-Jung Oh^{*†}, Seran Park^{**}, Kyu-Dong Kim^{***} and Dae-Hong Ko^{*}

^{*†}BIT Micro Fab Research Center, Yonsei University,

^{**}Samsung Electronics, ^{***}ACN Co. Ltd.

ABSTRACT

We investigated the impact of NF₃ / H₂O remote plasma dry cleaning conditions on the SiO₂ etching rate at different preparation states during the fabrication of ultra-large-scale integration (ULSI) devices. This included consideration of factors like Si crystal orientation prior to oxidation and three-dimensional structures. The dry cleaning process were carried out varying the parameters of pressure, NF₃ flow rate, and H₂O flow rate. We found that the pressure had an effective role in controlling anisotropic etching when a thin SiO₂ layer was situated between Si₃N₄ and Si layers in a multilayer trench structure. Based on these observations, we would like to provide further guidelines for implementing the dry cleaning process in the fabrication of semiconductor devices having 3D structures.

Key Words : Dry cleaning, NF₃ / H₂O Dry Cleaning, SiO₂ Cleaning, Oxide Selectivity, Anisotropy

1. 서 론

반도체 산업에서의 소자 미세화 기술의 발전은 2차원 구조의 MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) 에서 선폭 감소에 의한 2차원적 미세화 단계를 넘어 같은 패터닝 선폭이라도 양 옆면을 채널 길이로 활용할 수 있는 Fin-FET과 같은 3차원 구조로의 개발로 이어져, 현재는 선폭 뿐 아니라 나노미터 단위의 채널 두께를 갖는 gate all-around (GAA)-FET, 3차원 구조 기술이 적용된 3-Dimensional Dynamic Random Access Memory (3D-DRAM) 제조기술이 개발되고 있으며, 최근엔 321단 짜리 NAND flash memory 제조기술이 적용된 제품 출시가 보고되었다 [1-4]. 따

라서 현재의 초고집적 반도체소자, ultra-large-scale integration (ULSI) device의 제조 공정 기술은 원자 단위의 제어 능력 뿐만 아니라 3차원 구조에서의 공정 제어 능력을 요구하고 있다.

현재 연구개발 중인 3차원 구조 MOSFET 소자의 10 nm 대 메모리 반도체 소자 제조 기술에 필요한 1 nm의 산화막 품질을 달성하기 위하여는 공정 집적 과정에서 필연적으로 생성되는 자연 산화막의 억제 및 제거 기술이 필수 공정 기술이다. 공정 집적 과정에서 생기는 수 nm의 자연산화막은 전통적으로 HF를 기반으로 하는 습식 세정 과정에서 제거되었는데, 중황비가 큰 3차원 패턴에서 표면장력에 기인한 패턴 무너짐 현상과 약액이 구조 바닥에 충분히 도달하지 못하는 문제, 기판의 크기가 300mm로 커짐에 따른 습식 세정 공정의 산포 증가 등의 문제로

[†]E-mail: hi5hj@yonsei.ac.kr

인하여 HF 가스 또는 불소 라디칼 기반의 건식 세정을 통한 대기 노출이 없는 자연 산화막 제거 공정이 도입되었으며 활발히 연구되고 있다 [5-8]. 또한 ULSI 반도체 제조 기술에 3차원 구조가 적용됨에 따라 SiO₂ 기반 산화막의 식각 기술은 고종횡비의 제어가 가능한 식각률이 높은 이방성 식각 기술의 개발뿐만 아니라 등방성 식각 기술의 개발, 다양한 종류의 산화막에 대한 선택비 제어 기술의 연구개발이 원자크기 수준까지 진행되고 있다 [9,10].

NF₃/H₂O gas 원거리 플라즈마를 이용한 건식 세정 공정은 NH₃/NF₃ 원거리 플라즈마 건식세정 공정에 비하여 고체형 염을 생성하지 않는다는 장점이 있으며 증착된 산화막 종류에 따른 선택비의 조절이 가능한 공정으로 반도체 제조 공정에 활용될 수 있음이 보고되었다 [7,11-12]. 본 논문에서는 다양한 소자제작 공정 단계에서 NF₃/H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정 공정을 통해 원자크기 수준으로 구조를 제어하기 위한 기초 실험 자료를 제공하고자, 20 nm 폭의 3차원 트렌치 구조를 이용하여 Si₃N₄, SiO₂, Si 층의 다층 구조에 끼인 5 nm 두께의 SiO₂ 박막의 식각 거동을 NF₃/H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정 공정 조건에 따라 비교 관찰한 결과를 보고하고자 한다. 또한 3차원 트렌치 구조의 Si를 산화시켜 열린 3차원 구조를 형성한 후 NF₃/H₂O 건식세정 공정 조건에 따른 식각 거동을 실험한 결과, 흥미롭게도 Si 결정면 방향에 따른 이방식각 특성이 있음을 발견한 결과도 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 건식 세정 장비

건식 세정 공정은 (주) ACN에서 제작한 300 mm 기판용 원거리 플라즈마 건식 세정 장비를 이용하였으며 반응 챔버의 개략적인 구조는 Fig.1에 도시하였다 [13]. 본 실험에 사용된 NF₃/H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정 장비는 플라즈마로 직접 여기된 NF₃ 반응종이 있는 영역과 공급된 H₂O 기체와 반응이 일어나는 웨이퍼 표면 영역이 분리된 원거리 플라즈마 방식을 사용함으로써 플라즈마에 의한 기판 손상을 줄이기 위한 방식으로 제작되었다.

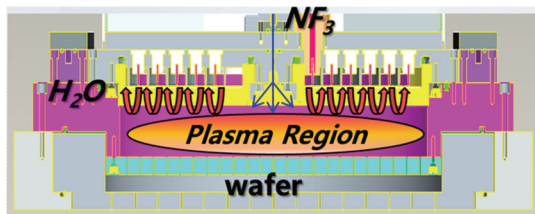


Fig. 1. Schematic representation of the dry cleaning chamber [13].

2.2 시료 준비 방법

300mm P-type (100) prime Si 웨이퍼(저항 1~100 Ωcm, 두께 775 ± 25 μm)에 열 산화방법으로 성장한 SiO₂ 5 nm 위에 기상 화학 증착 방법으로 Si₃N₄ 50 nm 를 증착한 후 100 nm에서 200 nm범위의 선폭을 갖는 선형 trench isolation pattern이 형성된 연구용 트렌치 구조 패턴 웨이퍼(SK하이닉스 제공)를 이용하였다. 제공된 패턴 웨이퍼를 이용하여 Si/SiO₂/Si₃N₄ 다층 박막 구조에 끼인 SiO₂ 박막에 대한 NF₃/H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정 방법의 H₂O 유량과 압력 조건에 따른 이방(anisotropic) 식각 특성을 고찰하였다. 또한 제공된 패턴 웨이퍼를 건식 열산화 방법으로 산화막을 성장시켜 건식 세정 조건에 따른 산화막 식각 특성에 따른 구조 변화를 관찰하였다. 실험에 사용한 산화 전과 산화 후의 Si trench pattern 웨이퍼의 다층 박막 구조의 단면 TEM 사진은 Fig.2에 나타내었다.

Si 웨이퍼 기판 및 패턴 웨이퍼 샘플들은 1 cm X 1 cm의 크기로 잘라서 300 mm Si wafer에 부착하여 NF₃/H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정 조건에 따라 실험하였다.

Si 단결정 방향이 다른 (100), (110), (111) p-type Si 웨이퍼를 HF cleaning하여 자연산화막을 제거한 후 850 °C에서 건식 산화 방법으로 다층박막 구조 패턴 웨이퍼와 동시에 산화시켜 SiO₂ 박막을 성장시킨 후 습식 및 건식세정 실험을 수행하여 비교하였다.

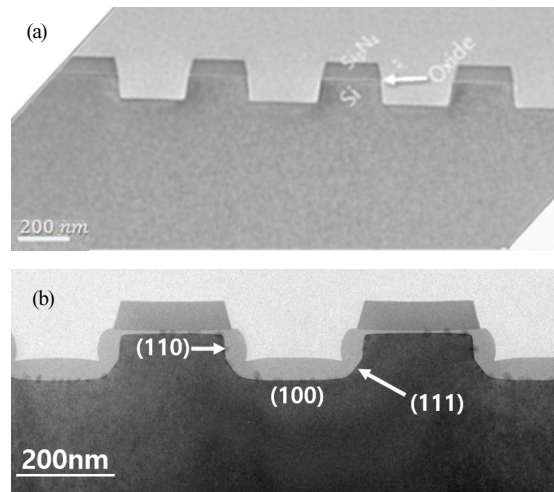


Fig. 2. Cross-section TEM images of (a) the Si trench isolation pattern used in the lateral etching experiments and (b) after the thermal dry oxidation at 850 °C.

2.3 건식세정 실험 조건

NF₃ 및 He의 유량은 각각 70 sccm, 1500 sccm, 플라즈마 파워는 600 W, 공정 압력 13 Torr, 기판 온도 13°C, H₂O 유량 1500 sccm을 기준 조건으로 하였다. Si/SiO₂/Si₃N₄ 트렌치 패턴 구조에서 Si와 Si₃N₄ 박막 사이에 끼인 SiO₂ 박막의 수평방향 식각 거동을 관찰하기 위하여 H₂O 유량을 1300 sccm, 1700 sccm, 공정 압력을 12, 14 Torr로 변화한 조건에서 건식 세정을 수행하여 기준조건과 비교하였다. Si 트렌치 패턴을 산화시킨 후 열린 구조에서의 산화막 식각 실험은 기준 조건에서 NF₃ 유량을 70 sccm, 90 sccm, 120 sccm으로 변화하여 건식 세정하였다.

3차원 구조에서의 이방 식각 특성을 확인하기 위하여 패턴이 없는 Si(100) 평판을 산화시켜 형성한 SiO₂ 박막을 이용하여 각 조건에 따른 식각율을 구한 후 각 실험 조건에서 SiO₂ 식각량이 동일하게 20 nm가 되도록 시간을 조정하여 실험하였다.

Si 단결정 방향에 따라 성장된SiO₂ 산화막은 1vol% HF 용액으로 습식 식각율을 측정하여 비교하였다.

2.4 물리화학적 특성 분석

패턴이 형성되지 않은 웨이퍼 박막의 두께는 엘립소미터(J.A. Woollam Co. Ltd., alpha SE)를 이용하여 측정하였다. 패턴이 형성된 다층 박막 구조의 단면 두께는 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, SEM; JEOL JSM7001)과 투과 전자 현미경(Transmission electron microscopy, TEM; JEOL, 2100F)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 다층구조 패턴에서의 H₂O flow rate 및 압력에 따른 이방 식각 특성 변화

NF₃/H₂O플라즈마를 포함하는 건식 세정에서의 SiO₂ 산화막의 식각 메커니즘으로 H₂O를 포함하는 응축층에서 F 라디칼과의 반응으로 H₂SiF₆ 중간 생성물이 만들어지고 휘발되는 과정이 제시되었다 [12,13]. 이러한 메커니즘의 식각 반응에서는 H₂O를 포함하는 응축층의 생성과 휘발이 3차원 구조에 제한된 좁은 영역의 SiO₂ 박막을 식각할 때에도 큰 영향을 미칠 것이므로 H₂O 공급량과 챔버 압력에 따른 건식세정 식각 특성을 파악하고자 하였다.

H₂O flow rate을 달리하여 NF₃/H₂O건식 세정을 진행한 뒤의 Si/SiO₂/Si₃N₄ 다층구조에서 수평방향으로 SiO₂ 박막이 식각된 두께, T_L을 단면 TEM 분석으로 측정된 결과를 Fig.3에 나타내었다. H₂O flow rate이 1300 sccm, 1500 sccm, 1700 sccm으로 변화함에 따라 T_L은 각각 7.65 nm, 9.55 nm, 9.57 nm로 측정되었다. 1% HF를 사용한 습식 식각의 경우 T_L은

11.34 nm로 측정되었다. 이때 thermal SiO₂ 평판에서의 식각 두께, T_v는 H₂O flow rate이 1300 sccm, 1500 sccm, 1700 sccm으로 변화함에 따라 각각 17.8 nm, 21.2 nm, 19.5 nm 이었고 1% HF 습식 식각의 경우 19.5nm 가 같은 시간 동안 식각되었다. H₂O flow rate이 1300 sccm, 1500 sccm, 1700 sccm으로 증가함에 따라 평판에서의 SiO₂ 식각율, 즉 수직방향의 식각율은 각각 7.1 Å/sec, 8.9 Å/sec, 8.9 Å/sec로 증가하였으며 이러한 경향성은 NF₃와 H₂O 가스를 이용한 건식 세정에 대한 이전 보고와도 일치하였다 [12].

본 실험에서의 수평방향의 SiO₂ 이방 식각 정도, α는 아래 식 (1)로 나타낼 수 있으며 0에 가까울수록 등방성 식각, 1에 가까울수록 이방 식각 특성이 큼을 나타낸다.

$$\alpha = 1 - T_L/T_V \quad (1)$$

H₂O flow rate이 1300 sccm, 1500 sccm, 1700 sccm으로 변화함에 따라 α는 각각 0.57, 0.55, 0.51이었다. 1%HF 습식 식각의 경우, α=0.42이었다. 따라서 NF₃/H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정 조건이 습식 식각의 경우보다 이방성이 크며, NF₃/H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정의 H₂O flow rate이 감소함에 따라 SiO₂ 수평방향 식각 속도가 감소하여 SiO₂ 식각 이방성이 증가함을 확인하였다. 이러한 현상은 H₂O 공급량이 많아질수록 응축층에 의한 Si/SiO₂/Si₃N₄ 다층구조에서 모세관 현상으로 SiO₂ 수평 방향의 침습이 증가하여 이방 식각 특성이 감소하는 것으로 생각된다 [14]. 즉 응축층의 형성과 확산에 H₂O flow rate이 효과적으로 작용하며 응축층의 증가는 습식 식각의 특성인 등방 식각 특성을 증가시키는 방향으로 작용하는 것을 나타내는 결과로 생각된다.

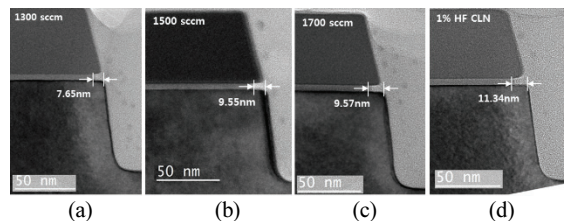


Fig. 3. Cross-sectional TEM images of the Si/5 nm-thick SiO₂/Si₃N₄ trench pattern after NF₃ / H₂O dry cleaning at different H₂O flow rates ; (a) 1300 sccm, (b) 1500 sccm, (c) 1700 sccm, (d) 1% HF wet cleaning.

Si/SiO₂/Si₃N₄ 다층구조에서 NF₃/H₂O건식 세정 조건 중 압력의 변화에 따른 수평방향 SiO₂ 박막 식각 거동은 극적인 결과를 나타내었다. 건식세정 공정 압력이 12 Torr, 13

Torr, 14 Torr로 변화함에 따라 수평방향으로의 SiO₂ 식각에 의한 under-cut 깊이, 즉 T₁은 각각 13.45 nm, 12.34 nm, 3.57 nm로 측정되었다 (Fig. 4). 이때 각 압력 조건에 대한 수직방향의 식각 깊이, T_v는 16.3 nm, 21.2 nm, 21.0 nm이었다. 따라서 수평방향에 대한 이방성, α 는 공정 압력이 12 Torr, 13 Torr, 14 Torr로 변화함에 따라 각각 0.17, 0.42, 0.83로 압력 조건에 따른 변화가 매우 뚜렷하였다. NF₃/H₂O 건식 세정 공정 압력이 12 Torr, 13 Torr, 14 Torr로 증가함에 따라 식각율은 6.3 Å/sec, 8.9 Å/sec, 10.0 Å/sec로 증가하였으며 이러한 경향성은 NF₃와 H₂O 가스를 이용한 건식 세정에 대한 이전 보고와도 일치한다 [12].

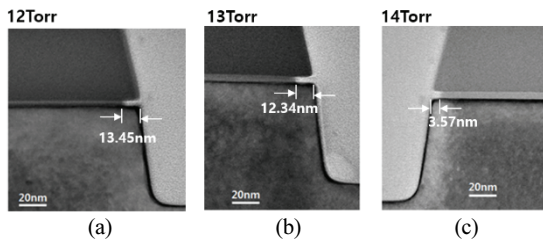


Fig. 4. Cross-sectional TEM images after NF₃ / H₂O dry cleaning SiO₂ at different pressures ; (a) 12Torr, (b) 13 Torr, (c) 14 Torr.

압력 조건에 따른 본 실험 결과는, 평판에서의 식각율은 압력이 증가함에 따라 증가하였으나 선택비가 높은 박막에 끼인 구조의 얇은 산화막의 식각율은 압력이 증가함에 따라 현저히 감소함을 보여주었다. 구조적 영향이 없는 평판에서의 건식 세정 식각율과 구조적 제약이 존재하는 상황에서의 건식 세정 식각율은 전혀 다를 뿐 아니라 수 nm의 미세 구조물의 경우 구조적 제약의 영향력이 더욱 크다는 사실을 확인할 수 있었다. 본 실험 결과는 5 nm 두께 정도의 얇은 SiO₂ 박막이 3차원 구조를 형성하고 있는 경우, 반응물이 표면에 도달하고 반응 후 생성물이 제거되는데 필요한 공간적인 제약이 반응 챔버 압력이 증가함에 따라 더욱 크게 작용하였으며, H₂SiF₆같은 반응 생성물의 제거를 방해하여 최종 형성되는 3차원 모양의 이방 식각 특성에 효과적으로 작용하였음을 나타내는 결과라고 생각된다.

3.2 열린 3 차원 구조에서의 NF₃ flow rate 에 따른 SiO₂ 이방 식각 특성 변화

수 nm의 매우 좁은 영역에 갇힌 구조와 달리 열린 3차원 구조에서의 산화막 식각의 이방성을 확인하고자 Si trench pattern을 산화시켜 Fig.5 (a)와 같이 산화막을 형성한 후 건식 세정을 하여 관찰하였다. NF₃ 유량을 달리하여

NF₃/H₂O 건식 세정한 후의 단면 TEM 결과를 Fig.5에 나타내었다. Fig.5(a)의 단면 TEM 사진을 Fig.2(a)나 Fig.3의 Si trench pattern의 단면 SEM 사진이나 단면 TEM 사진과 비교하여 보면 Si trench 모양에 산화막이 성장하면서 Si 결정면이 뚜렷하게 드러났음을 알 수 있다. 건식 세정 결과 후의 단면 TEM 사진(Fig.5(b)-(d))을 보면 Si 결정면 방향, 즉 Si(100), Si(110), Si(111)에 따라 SiO₂ 식각된 두께가 식각 조건에 따라 상대적으로 변화하였으며, NF₃ 유량 조건이 변화함에 따라 식각된 SiO₂ 박막의 방향에 따른 균일도가 변화하였음을 알 수 있다. TEM 결과로부터 측정된 Si trench pattern의 Si 면 방향에 따른 SiO₂ 식각율을 Fig.6(a)에 도시하여 요약하였다. Si 결정면에 따른 식각 이방성을 확인하기 위하여 결정면이 각각 (100), (110), (111)인 p-type Si 평판 웨이퍼를 같은 건식 산화 조건에서 산화시키고 NF₃ flow rate을 달리하여 건식 세정하여 측정된 식각율을 Fig.6(b)에 도시하였다.

Si trench pattern의 Si 면 방향에 따른 SiO₂ 식각율을 측정 한 결과를 자세히 보면, 건식 세정 NF₃ flow rate에 관계없이 Si(100)에서 성장한 SiO₂ 박막, SiO₂(100)의 식각율이 다른 Si 결정면에서 성장한 SiO₂(110), SiO₂(111)의 식각율에 비해 2-5배 정도 현저히 낮았다. SiO₂(100)의 식각율은 NF₃ 유량이 70 sccm에서 120 sccm으로 증가함에 따라 가장 빠른 식각율을 나타낸 SiO₂(110) 대비 0.2배의 식각율에서 0.5배의 식각율로 상대비가 변화하였다. 반면, NF₃ 유량 변화에 따른 SiO₂(110), SiO₂(111) 박막의 식각율 변화는 SiO₂(100)에 비해 크지 않았다. 결정방향이 다른 Si 단결정 웨이퍼를 이용한 실험 결과에서도 산화 전 Si 기판의 단결정 방향에 따라 식각율이 달랐다. Si 트렌치 구조에서와 같이 Si(110)에서 성장한 산화막, SiO₂(110)의 식각율이 가장 높고, SiO₂(100)의 식각율에 비해 SiO₂(110)의 식각율이 2-3배 높았으며, NF₃ 유량이 증가함에 따라 증가하는 경향이 미약하게 나타나는 특성도 유사하였다. NF₃ 유량이 증가함에 따라 SiO₂(100)의 식각율이 증가하는 경향과 SiO₂(111)이 감소하는 경향은 3차원 Si 트렌치 패턴에서의 결과와 평판에서의 결과가 유사하였다. SiO₂(100)과 SiO₂(111)의 상대적인 식각율은 Si 트렌치 패턴에서의 결과와 평판에서의 결과가 달랐는데, Si 트렌치 패턴에서는 SiO₂(111)의 식각율이 SiO₂(110)과 유사할 정도로 높았던 반면, 평판에서는 SiO₂(111)의 식각율이 NF₃ 유량 조건에 따라 SiO₂(100)과 유사하거나 가장 낮은 식각율을 나타내었다. 이러한 원인으로 SiO₂(111)이 Si trench pattern에서 구조에 의해 받는 스트레스를 들 수 있는데, Si trench pattern에서 SiO₂(111)이 공간적으로 볼 때 모서리에 위치함에 따라 식각 후의 공간적 스트레스가 많이 감소하게 되어 식각 반응 전후의 에너지 차이가 구조적 힘이 없는 평판에서의 반응 전후의 에너지 차이

보다 컸을 것으로 것으로 생각된다 [15]. 메커니즘 규명을 위한 추가의 연구가 필요하겠으나, $\text{SiO}_2(111)$ 이 Si trench pattern에서 구조에 의해 받는 스트레스가 NF_3 유량에 따른 $\text{SiO}_2(111)$ 식각율의 변화도와 $\text{SiO}_2(100)$ 에 대한 상대비가 평판에서보다 Si 트렌치 패턴에서 각각 감소 및 증가되는 현상을 설명할 수 있는 주요 원인이라고 생각된다.

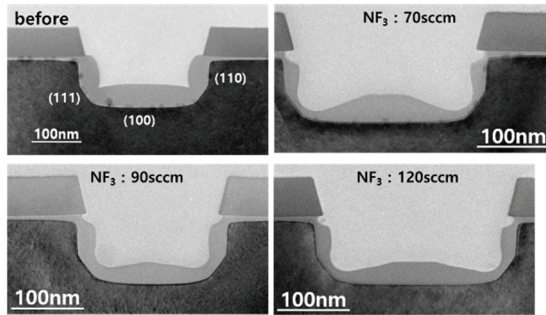


Fig. 5. Cross-sectional TEM images of the trench Si pattern; (a) as-oxidized at 850 °C and before the $\text{NF}_3/\text{H}_2\text{O}$ plasma dry-cleaning, (b) $\text{NF}_3/\text{H}_2\text{O}$ plasma dry-cleaned at 13 Torr, 13 °C, H_2O 1500 sccm, 600 W, NF_3 70 sccm, (c) at NF_3 90 sccm, and (d) at NF_3 120 sccm.

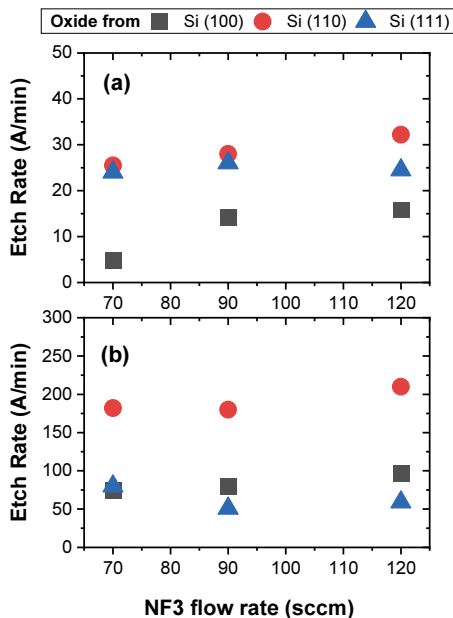


Fig. 6. SiO_2 etching rates depending on the NF_3 flow rates in the $\text{NF}_3/\text{H}_2\text{O}$ remote plasma dry cleaning with the Si crystal orientations of the Si surface prior to the oxidation using (a) the Si trench pattern and (b) non-patterned Si wafers.

$\text{NF}_3/\text{H}_2\text{O}$ 플라즈마를 포함하는 건식 세정에서 식각에 관여하는 라디칼의 유입에 수직으로 놓여있는 $\text{SiO}_2(100)$ 의 식각 속도가 가장 느리게 나타난 본 실험의 결과는 폭이 100 nm가 넘는 열린 3차원 구조인 경우, 3차원 구조에 의한 이방 식각 특성보다는 SiO_2 박막을 이루고 있는 Si, O원자간의 화학적 결합 특성, 식각 반응 전 후의 열역학적 에너지 변화에 따른 화학반응적인 요인을 고려해야 함을 시사한다고 생각된다.

초기 산화 속도를 전산 모사 방법과 AFM을 이용한 nanoelectrode 산화 실험으로 연구한 최근의 원자 단위의 산화 전산 모사 실험 결과에 따르면 SiO_2 산화막 성장속도는 Si의 결정면의 영향을 받지만, 성장된 SiO_2 박막은 Si의 결정면의 종류와는 관계없이 모두 비정질이었다고 한다 [16]. 비정질로 생각되는 SiO_2 박막임에도 불구하고 3차원 구조에 기인한 식각 이방성이 아닌 산화막이 형성되기 이전의Si 결정면 방향에 따라 식각 속도가 달라지는 이방 식각 특성을 나타낸 본 실험 결과는 매우 흥미로운 결과이다. 원인에 대해서는 추가의 메커니즘 연구가 필요하겠지만 H_2O 의 흡착, 표면에서의 반응, 산소의 확산반응을 고려한 전산 모사 실험 결과에서 Si(110), Si(100)면에서는 H_2O 분자의 표면 흡착 반응에 의한 영향이 더 컸던 반면 Si(111) 결정면에서는 중간 생성물, OH의 표면 흡착 반응의 영향이 더 주요했다는 사실은 NF_3 유량이 증가함에 따라 $\text{SiO}_2(110)$, $\text{SiO}_2(100)$ 의 식각율은 증가하였으나 $\text{SiO}_2(111)$ 의 식각율은 감소한 본 실험 결과에의 시사점이 있다고 생각된다 [14]. 결정면이 다른 평판 웨이퍼 산화막을 HF1% 용액으로 습식 식각한 경우의 식각율은 $\text{SiO}_2(111) = 52 \text{ \AA}/\text{min}$, $\text{SiO}_2(100) = 50 \text{ \AA}/\text{min}$, $\text{SiO}_2(110) = 47 \text{ \AA}/\text{min}$ 으로 건식세정결과에 비해 유의미한 차이가 없었다.

초기 산화 속도를 전산 모사 방법과 AFM을 이용한 nanoelectrode 산화 실험으로 연구한 최근의 원자 단위의 산화 전산 모사 실험 결과에 따르면 SiO_2 산화막 성장속도는 Si의 결정면의 영향을 받지만, 성장된 SiO_2 박막은 Si의 결정면의 종류와는 관계없이 모두 비정질이었다고 한다 [16]. 비정질로 생각되는 SiO_2 박막임에도 불구하고 3차원 구조에 기인한 식각 이방성이 아닌 산화막이 형성되기 이전의Si 결정면 방향에 따라 식각 속도가 달라지는 이방 식각 특성을 나타낸 본 실험 결과는 매우 흥미로운 결과이다. 원인에 대해서는 추가의 메커니즘 연구가 필요하겠지만 H_2O 의 흡착, 표면에서의 반응, 산소의 확산반응을 고려한 전산 모사 실험 결과에서 Si(110), Si(100)면에서는 H_2O 분자의 표면 흡착 반응에 의한 영향이 더 컸던 반면 Si(111) 결정면에서는 중간 생성물, OH의 표면 흡착 반응의 영향이 더 주요했다는 사실은 NF_3 유량이 증가함에 따라 $\text{SiO}_2(110)$, $\text{SiO}_2(100)$ 의 식각율은 증가하였으나 $\text{SiO}_2(111)$

의 식각율은 감소한 본 실험 결과에의 시사점이 있다고 생각된다 [14]. 결정면이 다른 평판 웨이퍼 산화막을 HF1% 용액으로 습식 식각한 경우의 식각율은 SiO₂(111) = 52 Å/min, SiO₂(100) = 50 Å/min, SiO₂(110) = 47 Å/min으로 건식세정결과에 비해 유의미한 차이가 없었다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서는 메모리 및 비메모리 반도체 제조 과정에서 많이 쓰이고 있는 Si trench pattern을 이용하여 NF₃/H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정 공정에 대한 3차원 구조에 따른 SiO₂ 박막의 이방 식각 특성을 공정 압력, H₂O 유량, NF₃ 유량 조건을 달리하여 관찰하였다. 결과로부터 NF₃/H₂O 원거리 플라즈마 건식 세정 공정이 기존 습식 세정 공정에 비해 공정 조건 조절을 통해 3차원 구조에서 이방 식각 특성을 제어할 수 있으며, 미세한 차이를 가진 산화막에 대해서도 선택비 조절이 가능함을 확인하였다. 따라서 원자 단위의 제어를 요구하는 반도체 소자 집적 공정에 본 건식 세정 공정이 다양하게 활용될 수 있다.

감사의 글

이 연구 보고서는 정부의 재원으로 전자정보디바이스 산업 원천기술개발사업(반도체) (과제번호 10043438) 및 한국연구재단의 기초연구사업(과제번호 NRF-2017R1A 2B2004986)의 지원을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. <https://irds.ieee.org/editions>.
2. S. B. Samavedam et al., "Future Logic Scaling: Towards Atomic Channels and Deconstructed Chips," 2020 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) Technical Digest, pp. 1.1.1-1.1.10, 2020.
3. https://www.koreatimes.co.kr/www/tech/2023/08/129_356671.html
4. K. Kim, "The Smallest Engine Transforming Humanity: The Past, Present, and Future," 2021 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM) Technocal Digest, pp. 1.1.1-1.1.8, 2021.
5. T. Tanaka, et al., "Mechanism of Resist Pattern Collapse during Development Process", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 32, pp. 6059-6064, 1993.
6. G. W. Gale, "Industry Context for Semiconductor Wet Etch and Surface Preparation", Solid State Phenomena, vol.282, pp. 3-9, 2018.
7. J.W. Park, et al., "In situ dry cleaning of Si wafer using OF₂ / NH₃ remote plasma with low global warming potential", Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 51, 445201, 2018.
8. H. Ogawa, et al., "Dry Cleaning Technology for Removal of Silicon Native Oxide Employing Hot NH₃/NF₃ Exposure", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 41, pp. 5349-5358, 2002.
9. T. Hattori, et al., "Highly Selective Isotropic Gas-Phase Etching of SiO₂ using HF and Methanol at Temperatures -30°C and Lower," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 62, pp.S11001-1-8, 2023.
10. H. Ohtake, et al., "Isotropic Atomic Layer Etchings of Various Materials by Using Dry Chemical Removal," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 62, pp. SG0801-1-12, 2023.
11. H. J. Oh, et al., "NF₃/NH₃ Dry Cleaning Mechanism Inspired by Chemical and Physical Surface Modification of Si, SiO₂, and Si₃N₄," ECS Transactions, vol. 61, no. 38, pp. 1-8, 2014.
12. S.-M. Kang, et al., "Study on Etching Selectivity of Oxide Films in Dry Cleaning Process with NF₃ and H₂O," Solid State Phenomena, vol. 255, pp. 86-90, 2016.
13. S. Park, et al., "SiGe Surface Changes During Dry Cleaning with NF₃/H₂O Plasma," Journal of the Semiconductor & Display Technology, vol.19, no.2, pp.45-50, 2020.
14. W. S. Yang, et al., "A New Surface Modification Method to Prevent the Release-Stiction of Micromechanical Structures During HF Vapor-Phase Etching," Japanese Journal of Applied Physics, vol. 43, pp. 6008-6011, 2004.
15. B. Radjenovic, et al., "Level Set Approach to Anisotropic Wet Etching of Silicon," Sensors, vol.10, pp.4950-4967, 2010.
16. R. M. M. Hasan, et al., "Substrate Orientation Effects on Nanoelectrode Lithography: ReaxFF Molecular Dynamics and Experimental Study," Journal of Physics D: Applied Physics, vol.53, p.295108, 2020.

접수일: 2023년 11월 7일, 심사일: 2023년 12월 5일,
게재확정일: 2023년 12월 12일