

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. <sup>6</sup> G03F 1/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년12월21일 10-0503833 2005년07월18일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1998-0709402	(65) 공개번호	10-2000-0015852
(22) 출원일자	1998년11월20일	(43) 공개일자	2000년03월15일
번역문 제출일자	1998년11월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/007956	(87) 국제공개번호	WO 1997/44710
국제출원일자	1997년05월09일	국제공개일자	1997년11월27일

(81) 지정국

    국내특허 : 아일랜드, 중국, 일본,

    EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈,

(30) 우선권주장

60/017,989	1996년05월20일	미국(US)
08/797,443	1997년02월10일	미국(US)

(73) 특허권자

    토판 포토마스크스, 인크.  
    미국 78664 텍사스주 라운드 록 올드 세틀러 불리바드 131

(72) 발명자

    카르시아, 피터, 프란시스  
    미국 19810 델라웨어주 윌밍톤 스위트브라이어로드 2413A

    프렌치, 로저, 하워드  
    미국 19803 델라웨어주 윌밍톤 아텐스 로드 1516

(74) 대리인

    주성민  
    안국찬

심사관 : 신주철

(54) 광감쇠식내장형위상시프트포토마스크블랭크

요약

400 nm 미만의 파장에서 적어도 0.001의 광 투과율을 가지며 위상을 180° 시프트시킬 수 있는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크(attenuating embedded phase shift photomask blank)는 광 투과성 재료와 상기 광 흡수성 재료를 주기적이거나 또는 비주기적으로 교대로 적층한 층을 포함하는 것으로, 이 층은 광 투과성 재료 및 광 흡수성 재료로 된 층을 기판 상에 바람직하게는 진공 증착에 의해 교대로 피착시킴으로써 이루어진다.

대표도

도 1

명세서

기술분야

본 발명은 (즉, 400 nm 미만의) 단파장 광을 이용하는 포토리소그래피(photolithography) 기술에서의 위상 시프트 포토마스크 블랭크(phase shift photomask blank)에 관한 것이다. 더 상세히는 본 발명은 대기 중에서 동일한 경로 길이로 전파하고 있는 광에 대해 전송된 광을 감쇠(attenuating)하고 그 위상을 180° 변화시키는 위상 시프트 포토마스크 블랭크에 관한 것이다. 이러한 포토마스크 블랭크는 광 감쇠식 (내장형) 위상 시프트 포토마스크 블랭크 또는 광 감쇠식 하프-톤(half-tone) 위상 시프트 포토마스크 블랭크로서 통상 공지되어 있다. 좀더 상세히는, 본 발명은 신규한 광 감쇠식 내장형 위상-시프트 포토마스크 블랭크를 제안하는 것으로, 초박형 UV 투과층과 초박형 UV 흡수층을 주기적으로(periodically) 또는 비주기적으로(aperiodically) 복수개 적층(mltilayering)함으로써 그 광학 특성이 어떤 파장에서도 엔지니어링(engineered)될 수 있다.

전자 산업은 고밀도 집적 회로 면적을 0.25 μm 이하로 정밀하게 제조하기 위해 광 리소그래피(optical lithography) 기술을 확장하여 왔다. 이를 달성하기 위해, 리소그래피 포토마스크 블랭크는 즉, 400 nm 미만의 단파장 광에서 동작해야 할 필요가 있다. 장래에 지향하는 광 리소그래피에 대한 두개 파장으로 248 nm(KrF 레이저 파장) 및 193nm(ArF 레이저 파장)이 있다. 위상 시프트 마스크는 소 형 회로 특징(small circuit features)의 패터닝된 콘트라스트를 소멸 광 간섭(destructive optical interference)에 의해 증가시킨다.

위상 시프트 포토마스크 블랭크라는 개념은 광을 감쇠하고 이 광의 위상을 변화시킨다는 것으로, H.I Smith에 의해 US 4,890,309("Lithography Mask with a π-Phase Shifting Attenuator")에 개시되어 있다. 공지된 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 기술은 크게 두개의 카테고리로 나누어질 수 있다: (1) Cr, Cr-산화물, Cr- 탄화물, Cr-질화물, Cr-불화물 또는 이들의 조합을 포함하는 Cr-계 포토마스크 블랭크; 및 (2) MoN 또는 MoSiO<sub>2</sub> 등의 탁월한 투과 재료와 함께 SiO<sub>2</sub>, 또는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 함유하는 SiO<sub>2</sub>, 또는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-계 포토마스크 블랭크가 있다. 통상 후자의 물질을 "MoOSiN"으로서 일반적으로 언급한다. Cr-계 포토마스크 블랭크는 화학적 성질이 영속적이어서, 투명한 Cr 포토마스크 블랭크용으로 개발된 대부분의 익숙한 제조 단계를 이용할 수 있다는 장점이 있다. SiO<sub>2</sub>, 또는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>계의 제2 카테고리에 속하는 포토마스크 블랭크는 UV 광의 깊은 곳까지 투과하여 좀더 무해한 불화물계의 화학적 작용으로 건식 에칭이 용이해진다. 그러나, (200 nm 미만의) 좀더 짧은 파장에 대한 포토마스크 블랭크를 현상하게 되면 Cr(즉, 산화물, 질화물, 탄화물, 불화물 또는 이들의 조합)에 주로 기준한 포토마스크 블랭크가 이러한 파장에서는 광을 과도하게 흡수하기 때문에 Cr의 화학적 작용을 덜 바람직하게 만들게 된다. 이러한 단파장 체계에서의 'MoSiON' 포토마스크 블랭크의 단점은 Si가 과도하게 많아 결과적으로 석영(SiO<sub>2</sub>) 기판에 대해 에칭 선택도가 불량해진다 데 있다. 그리하여, 이들은 불소 에칭제로 불량하게 에칭된 재료로 된 층인 에칭 스톱(etch stop)을 필요로 한다.

또한, 수소 처리된(hydrogenated) 비정질 탄소층, 탄탈륨 및 Cr 금속의 층과의 화합물, 또는 hafnium(hafnium) 화합물로 구성된 하나 이상의 층들을 포함하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크에 대한 참조 문헌이 있다.

실제로 위상 시프트 포토마스크 블랭크는 (400 nm 미만의) 동작 파장에서의 및 (통상 488 nm의)검사 파장에서의 요구조건에 맞는 투과율을 필요로 한다. 또한 바람직한 특성으로 전자빔 패터닝을 할 수 있게 하는 전기 전도도(electrical conductivity), 포토레지스트 및 석영 기판에 대한 선택적인 건식-에칭도(dry-etchability), 환경적, 화학적, 및 방사 안정도를 포함한다. 또한, 다른 파장에서도 동일한 제조 방법으로, 필요한 광학적 특성을 갖는 포토마스크 블랭크를 제조할 수 있는 것도 바람직하다.

최상층의 화학적 성질을 변경하거나, 이진(binary) 또는 위상 시프트 포토마스크 블랭크에 층을 부가함으로써, 반사가 방지되거나 화학적으로 좀더 건실하게 됨은 당업자에게 공지되어 있다. 비록 이들 포토마스크 블랭크가 적어도 2개의 층을 갖는다는 의미에서 "다수개"층을 포함한다 하더라도, 이렇게 부가된 층들이 포토마스크 블랭크의 광 투과율 및 전송된 위상을 조정하지는 않는다.

<발명의 요약>

일 양태에서, 본 발명은 400 nm 미만의 선택된 리소그래피 파장에서 적어도 0.001의 광 투과율을 가지며 위상을 180°시프트시킬 수 있는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크를 포함하는 것으로, 이는 광 투과성 재료와 광 흡수성 재료가 교대로 적층되는 층을 포함한다.

다른 양태에서, 본 발명은 400 nm 미만의 선택된 리소그래피 과정에서 적어도 0.001의 광 투과율을 가지며 위상을 180°시프트시킬 수 있는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크를 제조하는 방법을 포함하고, 이 방법은 광 투과성 재료와 광 흡수성 재료를 기판 상에 교대로 피착시키는 방법을 포함한다.

본 발명의 이러한 및 다른 특성들은 도면과 첨부된 청구항을 참조하여 본 명세서를 숙지함으로써 더 잘 이해될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 AlN/MoNx 포토마스크 블랭크의 굴절 지수(index of refraction: n)와 MoNx 비율(%MoNx)과의 관계를 나타내는 그래프.

도 2는 본 발명의 AlN/MoNx 포토마스크 블랭크에서의 소광 계수(extinction coefficient: k)와 MoNx 비율(%MoNx)과의 관계를 나타내는 그래프.

도 3은 본 발명의 AlN/MoNx 포토마스크 블랭크의 광 투과율(%T)을 MoNx 비율(%MoNx)의 함수로서 나타내는 그래프.

도 4는 본 발명의 AlN/TiN 포토마스크 블랭크의 굴절 지수(n)와 TiN의 비율(%TiN)과의 관계를 나타내는 그래프.

도 5는 본 발명의 AlN/TiN 포토마스크 블랭크의 소광 계수(k)와 TiN 비율(%TiN)과의 관계를 나타내는 그래프.

도 6는 본 발명의 AlN/TiN 포토마스크 블랭크의 광 투과율(%T)을 TiN 비율(%TiN)의 함수로서 나타내는 그래프.

도 7은 본 발명의 RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 포토마스크 블랭크의 굴절 지수(n)와 RuO<sub>2</sub> 비율(%RuO<sub>2</sub>)과의 관계를 나타내는 그래프.

도 8은 본 발명의 RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 포토마스크 블랭크의 소광 계수(k)와 RuO<sub>2</sub> 비율(%RuO<sub>2</sub>)과의 관계를 나타내는 그래프.

도 9는 본 발명의 RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 포토마스크 블랭크의 광 투과율(%T)을 RuO<sub>2</sub> 비율(%RuO<sub>2</sub>)의 함수로서 나타내는 그래프.

도 10은 본 발명의 RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 포토마스크 블랭크의 굴절 지수(n)와 RuO<sub>2</sub> 비율(%RuO<sub>2</sub>)과의 관계를 나타내는 그래프.

도 11은 본 발명의 RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 포토마스크 블랭크의 소광 계수(k)와 RuO<sub>2</sub> 비율(%RuO<sub>2</sub>)과의 관계를 나타내는 그래프.

도 12는 본 발명의 RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 포토마스크 블랭크의 광 투과율(%T)을 RuO<sub>2</sub> 비율(%RuO<sub>2</sub>)의 함수로서 나타내는 그래프.

도 13은 본 발명에 따른 AlN/MoNx 포토마스크 블랭크에 대한 광 투과율(%T)을 에너지(E)의 함수로서 나타내는 그래프.

도 14는 본 발명에 따른 AlN/MoNx 포토마스크 블랭크에 대한 광 반사도(%R)를 에너지(E)의 함수로서 나타내는 그래프.

### 실시예

당업자에게 공지된 바와 같이, "포토마스크 블랭크"와 "포토마스크"는, 이미징(imaged)된 다음 "포토마스크 블랭크"를 나타내기 위해 "포토마스크"가 사용된다는 점에서 다르다. 본원의 종래 기술을 이해하기 위한 모든 시도가 이루어진 한편, 당업자는 이러한 특성이 본 발명을 실제적으로 해석하는 것은 아니라는 것을 이해할 것이다. 따라서, 본원에 사용된 "포토마스크 블랭크"라는 용어는 이미징된 및 이미징되지 않은 포토마스크 블랭크 둘다를 포함하는 광범위한 의미로 사용된다.

본 발명의 광학적 다중층은 광 흡수성층(A)과 광 투과성층(T)으로 연속하여 교대로 이루어진 층을 포함하는데, 이는 적어도 0.001의 투과율을 가지며 위상을 180°시프트시키도록 설계된 것이다. 이러한 다중층은 주기적(스택 중에서 T 및 A가 동일한 두께로 유지됨)이거나 또는 비주기적(스택 중에서 T 및 A 두께가 변함)일 수 있다. 예로서, 본원의 다중층의 화학적 성질을 20x(35Å AlN + 15Å CrN)으로 나타낼 수 있는데, 이는 35Å 두께의 AlN으로 된 UV 투과층과, 15Å 두께의 CrN으로 된 UV 흡수층을 20번 반복하여 주기적으로 적층함으로써 전체 막 두께를 1000Å으로 만든 것을 나타낸다.

본원에 기술된 바와 같이, "광 투과성" 재료 또는 층(T)은 소광 계수  $k < 0.3$ 로,  $3\text{eV} < E < 7\text{eV}$  내에 있는 것이다. 광 투과성 재료의 예들로 Hf, Y, Zr, Al, Si, 및 Ge의 산화물; Al, Si, B, C의 질화물; 및 Mg, Ba, 및 Ca의 불화물을 포함한다. "광 흡수성" 재료 또는 층(A)은 소광 계수  $k > 0.3$ 로  $3\text{eV} < E < 7\text{eV}$  내의 범위에 있는 것이다. 광흡수 재료들의 예로 Cr, Ti, Fe, In, Co, Bi, Mn, Cu, Sn, Ni, V, Ta, Mo, Ru 및 W의 산화물; 및 Ti, Nb, Mo, W, Ta, Hf, Zr, 및 Cr의 질화물을 포함한다.

A 대 T의 두께 비율은  $A/T < 5$ 로서, 바람직하게는  $A/T < 1$ 의 범위에 있는 전체적인 스택은 리소그래피 파장에서 적어도 0.001의 투과율을 갖는다. 스택의 전체 두께 d는 리소그래피 광파장  $\lambda$ 의 위상을  $180^\circ$  시프트시키도록 선택된 것으로, 대략적으로  $2(n-1)d = \lambda/2$  또는 그 홀수배에 대응한다. 각각의 투과 및 흡수층의 전체 수  $N > 2$ 으로, 적어도 4개의 층에 대응한다. 각 층 A 및 T의 두께를 d와 일치시켜 광학적으로 설계한다.

광 투과성 화합물과 광 흡수성 화합물로 된 층이 교대로 적층된 층인 포토마스크 블랭크는 Ar과,  $N_2$  또는  $O_2$  등의 다른 반응성 가스로 부분 압력(partial pressure)을 가하여 각각의 금속 타겟으로부터 스퍼터링됨으로써 이루어진다. 이러한 타겟은 물리적으로 분리되어 있어 이들 타겟으로부터 스퍼터링된 플럭스가 중첩되지 않는다. 양 타겟이 동일한 스퍼터링 가스 환경에서 동작되고, 각 타겟에 파워(power)가 인가되었더라도, 결과적으로 그 스퍼터링 레이트는 보통 다르다. 다중층 성장은 각 타겟 아래에 있는 회전 가능한 테이블 상에 기판을 연속적으로 위치시킴으로써(pausing) 진행된다. 막의 화학적 조성은 각 층의 두께에 의해 조정되고, 이들의 피착율 및 각 타겟 아래에서 기판이 잠시 위치하고 있는 시간 길이에 의해 제어된다. 대안적으로, 기판이 일정 속도로 연속하여 회전할 수 있어 각 층 두께는 스퍼터링 레이트에 의해 정해진다. 기판이 타겟 아래에서 위치하고 있을 때, 이들이 정지하고 있는 시간이 프로그래밍될 수 있어, 주기적이거나 또는 불주기적인 다중층 구조들 중 하나로 생성될 수 있다.

**광학 특성**

광학 특성(굴절 지수 n, 및 소광 계수 k)은 광 반사 및 전송 데이터와 조합하여 1.5 내지 6.65 eV의 에너지 범위에 대응하는 186 내지 800 nm의 파장으로 부터 3개의 입사각을 갖는 가변 각도 분광기 엘립소메트리(variable angle spectroscopic ellipsometry)로 부터 판정되었다. 광학 상수들은 이러한 데이터에 일체히 맞춰지며, 기판 및 막의 상층면에서의 (50%) 덜 조밀한 접촉층(interfacial layer)일 수 있는 막의 광 모델을 사용한다. 광학 특성에 의존하는 스펙트럼으로부터 알 수 있는 바와 같이, 위상을  $180^\circ$  시프트시키는 것에 대응하는 막 두께, 광 투과율 및 반사도를 계산할 수 있다.

좀더 상세히는, 초격자(superlattice) 또는 다중층 재료의 광학 특성을 계산하기 위한 일반적인 이론의 형식이 O, Hundrei에 의해 Effective Medium Theory and Nonlocal Effects for Superlattice, J. of Wave Material Interaction, 2(1987)pp. 29-39, 및 O. Hundrei에 의한, The Optical Properties of Thin Films and Superlattices, physica A, 157(1989)pp. 309-322호에 기재되어 있고, 이 기재를 본원에서 참조로 한다. 장 파장을 한정하는 데 있어, Hundrei 및 그 동료들은 다중층 스택을 막에 수직하는 광축을 갖는 단일막과 같이 동작하는 것으로서 고려하고 다음과 같은 통상의 유전 상수를 갖는 것으로 판정한다.

**수학식 1**

$$e_o = f_a e_a + f_t e_t$$

여기서,  $f_a$  및  $f_t$ 는 각각 흡수 및 투과층의 체적 분율(volume fraction)이고,  $e_a$  및  $e_t$ 는 이들에 대응하는 유전 상수이다.

<예>

**예 1 ~5: AlN/MoNx 포토마스크 블랭크**

**제조 및 물리적 특성**

Mo 및 Al 타겟 아래에 놓여있는 회전 테이블 상에 기판을 위치시켜 AlN/MoNx의 주기적인 다중층들을 주기적으로 스퍼터링하는데, 상기 각 타겟은 진공 챔버 내에서 물리적으로 분리되어 있어, 각 타겟에서 스퍼터링된 플럭스가 중첩되지 않는다. 25%  $N_2$  대 75% Ar 가스 화합물(전체 압력  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa) 내에서 스퍼터링을 수행하여 Al 및 Mo의 질화물을 형성한다. 이러한 다중층들의 AlN 및 MoNx 각각의 두께는 각 타겟 아래에서 기판이 위치하고 있는 시간을, 각각 측정된 정적

피착율(static deposition rate) 즉, AlN에 대해 1.0 Å/s 및 MoNx에 대해 0.86Å/s으로 프로그래밍함으로써 정해지는데, 이는 Mo 타겟에 인가되는 25W 및 284V, Al 타겟에 인가되는 250W 및 190V에 대응한다. AlN은 5 cm 직경의 Al 타겟으로 부터 rf 마그네트론 스퍼터링되었고, MoNx는 7.6 cm 직경의 Mo 타겟으로부터 dc 마그네트론 스퍼터링되었다.

다중층을 스퍼터링하기 앞서, N<sub>2</sub>가 주입되기 전에 Mo 및 Al 타겟을 동시에 1.3 x 10<sup>-2</sup> Pa의 Ar을 대략 한시간 정도 프리-스퍼터링(presputtering)하여 프레스리한 반응성의 금속 타겟 표면을 생성하게 된다. Al 타겟은 300 W(360V)에서 프리스퍼터링되었고 Mo 타겟은 150W(300V)에서 프리스퍼터링되었다. 1000Å에 근접하도록 유지된 전체 막 두께가 이중층 두께 (AlN+ MoNx)를 이중층 수 N으로 체배한 것에 대응한다. 표 1은 AlN/MoNx 다중층에 대한 각 층 두께, 전체 이중층의 수(N), 및 전기 시트 저항을 요약한 것이다. AlN이 많은 조성물(예 3 및 4)에 대해서조차, 이들 다중층막은 전자빔 라이팅 (writing) 동안 전하를 방산(dissipating)시키기에 바람직한 비교적 낮은 저항을 갖는다.

[표 1]

예	N	d(AlN), Å	d(MoNx), Å	% MoNx	R(Ω /sq)
1	20	45	5	10	
2	20	40	10	20	3M
3	20	35	15	30	120K
4	20	25	25	50	30K
5	20	20	30	60	

광학 특성

도 1 및 2는 248nm 및 193nm에서 AlN/MoNx 다중층에 대한 MoNx 분율의 함수로서 결정되는 광 상수, 굴절 지수(n) 및 소광 계수(k)를 요약한 것이다. 양 파장에서, k는 MoNx의 두께가 증가하여 AlN보다 높은 흡수성을 갖는 MoNx에 일치할 때 까지 거의 변화없이 증가한다. 248nm에서, 굴절 지수는 MoNx의 분율과는 거의 상관없는 한편, 193nm 파장에서 MoNx가 증가함에 따라 n은 감소한다. 이는 MoNx에 대한 n에 있어 발생하는 에너지가 감소하는 금속과 일치한다. 248nm 파장에서 AlN과 MoNx에 대한 n은 거의 동일한 한편, 193nm 파장에서, MoNx에 대한 n은 작아지게 되나 AlN에 대해서는 커지게 되어 그 밴드갭 에너지(-6.5 eV)에 근접하게 된다.

488nm(2.54 eV)의 파장은 통상 포토마스크 블랭크를 검사하기 위해 사용되고, 예 2 및 3의 투과율은 각각 -47% 및 -35%로서, 이들 포토마스크 블랭크를 검사하기에 적당하다.

위상 시프트 특성

도 3은 193nm 및 248nm 파장에서 위상을 180° 시프트시킨 값에 대응하여 계산된 AlN/MoNx 다중층 두께에 대한 MoNx의 상대 분율(relative fraction)로 결정되는 광 투과율을 요약한 것이다. 248 nm에서, 수용가능한 투과율(5-10%)은 0.25 내지 0.4 MoNx 범위 내에 있는 한편, 193 nm에서는 대략적으로 0.1 내지 0.2 범위 내에 있다. 그리하여 AlN/MoNx 다중층은 248nm 및 193nm에서 위상 시프트 포토마스크 감쇠 블랭크에 대해 이상적으로 조정할 수 있는 시스템이다.

예 6~10: AlN/TiN 포토마스크 블랭크

제조 및 물리적인 특성

AlN/TiN 다중층은 5cm 직경의 Al 타겟으로 부터 rf 마그네트론 스퍼터링에 의해, 및 Ar 및 N<sub>2</sub>의 반응성 가스 화합물에서 7.6cm 직경의 Ti 타겟으로부터의 dc 마그네트론 스퍼터링에 의해 제조된다. 양 타겟을 2.5cm x 3.8cm x 2.286 mm 두께의 석영으로 된 기판을 코팅하기 앞서 Ar으로 프리스퍼터링하였다. 75% Ar 대 25% N<sub>2</sub> 가스 화합물로 된 다중층을 1.3 x

10<sup>-2</sup> Pa에서 성장시키기 위해 사용된 AlN 및 TiN에 대한 정적 피착율은 각각 1Å/s 및 1.1 Å/s이다. 이러한 피착율을 달성하기 위해, Al 타겟은 250W(210V)에서 동작되고 Ti 타겟은 150W(322V)에서 동작하였다. 표2는 각 층의 두께, 전체 이중층의 수(N), 및 AlN/TiN 다중층에 대한 시트 저항을 요약한 것이다.

**[표 2]**

예	N	d(AlN), Å	d(TiN), Å	% TiN	R(Ω/sq)
6	20	29	32	52	160k
7	20	34	26.5	44	1.2M
8	20	44	15.5	26	3.4M
9	20	54	15.5	22	
10	20	54	10	15.5	

광학 특성

도 4 및 5는 AlN/TiN 다중층에서의 TiN의 비율(%TiN)로 결정되는 굴절 지수와 소광 계수를 요약한 것이다. 이는 248nm 및 193nm 파장에서 AlN보다는 TiN에 대해 n이 더 작아지고 k는 더 커지게 되는 것과 일치하기 쉽다. 포토마스크 블랭크를 검사하기 위해 보통 사용되는 파장 길이인 488nm에서, 예 7에서의 투과는 바람직하게 낮은 -40%이다.

위상 시프트 특성

도 6은 193nm 및 248nm에서 위상을 180°시프트시킨 것에 대응하여 계산한 AlN/TiN 다중층 두께에 대한 TiN 비율로 결정되는 광 투과율을 계산한 것이다. 248nm에서, 수용가능한 투과율(5-10%)은 33-45% TiN 범위 내에 있는 한편, 193nm에서 이와 동일한 투과율은 대략 15-25% 범위 내에 있다. 그리하여 AlN/TiN 다중층은 248nm 및 193nm에서 위상 시프트 포토마스크 감쇠 블랭크를 이상적으로 조정할 수 있는 시스템이다.

예11 내지 14: RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 포토마스크 블랭크

제조 및 물리적 특성

RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 다중층들을 5cm 직경의 Ru 타겟으로부터의 dc 마그네트론 스퍼터링과, 7.6cm 직경의 Hf 타겟으로부터의 rf 마그네트론 스퍼터링에 의해 Ar + O<sub>2</sub>의 전체 압력 1.3 x 10<sup>-2</sup> Pa 중 10% 부분 압력에서 반응적으로 제조된다. 2.5cm x 3.8cm x 0.2286mm 석영 기판을 각 타겟 아래에 잠시 위치시켜 연속적으로 다중층들을 형성하게 된다. 각 타겟에 대해 측정된 정적 피착율은 특정한 층 두께를 생성하기 위해 각 타겟 아래에 기판이 잠시 위치하고 있는 시간을 계산하기 위해 사용된다. 예 11-13에서 RuO<sub>2</sub> 피착율은 0.79Å/s인 한편, 예 14에서의 피착율은 3.3Å/s이다; 이는 Ru 타겟에 각각 인가되는 25W(528V) 및 50W(619V)에 대응한다. 이러한 모든 예들에서, 하프늄 타겟에 인가되는 전력은 300W(270V)이었다. 다중층들을 피착하기 앞서, Hf 및 Ru 타겟 둘다 O<sub>2</sub> 가스가 주입되기 전에 1.3 x 10<sup>-2</sup> Pa의 Ar에서 적어도 30분 동안 프리 스퍼터링하여 청결한 금속 표면을 형성하게 된다. 표 3은 4개의 RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 다중층들에 대한 각 층 두께, 전체 이중층 수(N), 및 시트 저항을 대략적으로 요약한 것이다. 모든 저항은 전자 빔 라이팅 동안 전하를 방산(dissipating)시킬 만큼 충분히 작다.

**[표 3]**

예	N	d(RuO <sub>2</sub> ), Å	d(HfO <sub>2</sub> ), Å	% RuO <sub>2</sub>	R(Ω/sq)
11	20	10	40	20	20K

12	20	15	35	30	700
13	20	20	30	40	200
14	20	25	25	50	600

광학 특성

도 7 및 8은 248nm 및 193nm 파장에서 RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 다중층에서의 RuO<sub>2</sub>의 비율(%RuO<sub>2</sub>)로 결정되는 굴절 지수와 소광 계수를 요약한 것이다. RuO<sub>2</sub> 함량을 증가시키는데 있어 n을 감소시키고 k를 증가시키는 것이 일반적이다. 그러나, 소광 계수가 피착 조건에 민감하기 때문에 50% RuO<sub>2</sub> 및 193nm 파장에서 k가 감소되면, 그외의 0.79Å/s에서 스퍼터링된 데 비해 RuO<sub>2</sub>층은 3.3Å/s에서 스퍼터링되어 RuO<sub>2</sub>층의 광학 특성의 차를 반영한다. 즉, 좀더 높은 농도의 O<sub>2</sub>에서 스퍼터링된 막들은 낮은 농도의 O<sub>2</sub>에서 스퍼터링된 막보다 결정도가 덜하고(less crystalline) 193nm 파장에서 더 큰 소광 계수를 갖는다. 예 14에서와 같이, 동일한 O<sub>2</sub> 분압을 유지하면서 이러한 스퍼터링 레이트를 증가시키게 되면 타겟 표면에서 O<sub>2</sub>를 소비하여 부분 압력을 감소시키는 것과 동일하다. 포토마스크 블랭크를 검사하기 위해 공통으로 사용하는 파장 488nm에서, 모든 RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 다중층들에 대한 투과율은 검사하기 바람직한 45% 미만이었다.

위상 시프트 특성

도 9는 193nm 및 248nm 파장에서 위상을 180° 시프트시킨 것에 대응하여 계산한 RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 다중층 두께에 대한 RuO<sub>2</sub> 비율로 결정되는 광 투과율을 요약한 것이다. 248nm 파장에서 수용 가능한 투과율(5-12%)은 25-30% RuO<sub>2</sub> 범위 내에서 생기는 한편, 193nm에서 동일한 투과율은 대략 17-25% 범위 내에서 발생한다. 그리하여 248nm 및 193nm에서 RuO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub> 다중층들은 위상 시프트 포토마스크 감쇠 블랭크를 이상적으로 조정할 수 있는 시스템이다.

예 15-18: RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 포토마스크 블랭크

제조 및 물리적 특성

RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 다중층들은 7.6cm 직경의 Zr 타겟으로부터의 rf 마그네트론 스퍼터링 및 5cm Ru 타겟으로부터의 dc 마그네트론에 의해 10% O<sub>2</sub> 대 90% Ar의 대기의 전체 압력 1.3 x 10<sup>-2</sup> Pa에서 반응적으로 이루어진다. 다중층 합성(multilayering synthesis)에서, Ru 타겟에 515V, 25W가 인가되는 한편, Zr 타겟에 280V, 300W가 인가되었다. 이러한 상태에서, 기관상의 정적 피착율은 RuO<sub>2</sub>에 대해 0.79Å/s이고 ZrO<sub>2</sub>에 대해서는 0.77Å/s이다. RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>의 다중층들은 1.3 x 10<sup>-2</sup> Pa의 Ar으로 Ru와 Zr 타겟을 프리스퍼터링시킨 다음, 연속적으로 각 타겟 아래에 석영 기관을 위치시킴으로써 통상에 방법으로 이루어진다. 표 4는 RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 다중층들의 조성 및 시트 저항을 요약한 것으로, 그 광학 특성들을 측정하여 위상 시프트 포토마스크 감쇠 블랭크로서의 효율을 판정하게 된다. 예 16-18은 전자 빔 라이팅(e-beam writing)에서 전하를 방산(dissipating)시키기에 바람직한 1MΩ/스퀘어(square) 이하의 시트 저항을 갖는다.

**[표 4]**

예	N	d(RuO <sub>2</sub> ), Å	d(ZrO <sub>2</sub> ), Å	% RuO <sub>2</sub>	R(Ω/sq)
15	20	10	40	20	
16	20	15	35	30	1M
17	20	20	30	40	20K
18	20	25	25	50	1.4K

광학 특성

도 10 및 11은 248nm 및 193nm 파장에서 RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 다중층들에 대한 RuO<sub>2</sub> 비율로 결정되는 굴절 지수와 소광 계수를 요약한 것이다. HfO<sub>2</sub>를 갖는 다중층에서와 유사하게, ZrO<sub>2</sub>에 대해 RuO<sub>2</sub> 함량을 증가시키는데 있어 n을 감소시키고 k를 증가시키는 것이 일반적이다.

위상 시프트 특성

도 12는 193nm 및 248nm에서 180° 위상 시프트에 대응하여 계산한 RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 다중층 두께에 대한 RuO<sub>2</sub>의 비율로 결정되는 광 투과율을 요약한다. 248nm에서, 수용가능한 투과율(5-15%)은 35-40%의 RuO<sub>2</sub>에서 생기는 한편, 193nm에서의 동일한 광 투과율은 대략 -20-35%의 범위 내에서 생긴다. 그리하여 RuO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> 다중층들은 248nm 및 193nm에서의 위상 시프트 포토마스크 감쇠 블랭크를 이상적으로 조정하기 위한 시스템이다.

예 19-20: 비주기적 AlN/MoNx 포토마스크 블랭크

예 19 및 20은 각 층들을 비주기적으로 적층함으로써 다중층 포토마스크 블랭크의 광 특성을 조정하는 것이 가능한 방법을 도시한다. 예 19의 다중층은 AlN/MoNx를 주기적으로: 20 x (40Å AlN + 20Å MoNx) 적층하는 한편, 예 20은 막 /에어 인터페이스에서 MoNx 층을 더 두껍게 비주기적으로: [12 x (40Å AlN + 10 Å MoNx) + 5(40 Å AlN + 30Å MoNx) + 3(40Å AlN + 50Å MoNx)] 적층함으로써 구성된다. 두개의 다중층 스택은 AlN(800Å)과 MoNx(420Å)을 동일한 함유하여, 도 13에 도시된 바와 같이 에너지에 대한 이들의 광 투과율은 도처에서 거의 동일하다. 그러나, 예 20(도 14)의 좀더 금속성의 MoNx가 많은 표면의 반사도는 2.54eV(488nm 파장에서)의 검사 에너지에 근접하게 2.2 eV에서 (기준의 10%에 비해 15%의)50% 보다 큰 반사도를 갖는다. 그리하여 동일한 광 투과율 및 위상 시프트를 유지하면서 비주기적으로 적층함으로써 반사도 등의 특정 광학 특성을 갖도록 하는 것이 가능하다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

400 nm 미만의 선택된 리소그래피 파장에서 적어도 0.001의 광 투과율을 가지며 위상을 180° 시프트시킬 수 있는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크(attenuating embedded phase shift photomask blank)에 있어서,

상기 포토마스크 블랭크는 광 투과성 재료 및 광 흡수성 재료가 교대로 적층된 층(alternating layer)을 포함하며,

상기 포토마스크 블랭크의 전체 저항은 상기 포토마스크 블랭크를 위해 선택된 상기 광 투과성 재료 및 상기 광 흡수성 재료에 기초하여 1MΩ/스퀘어(square) 이하이며, 상기 포토마스크의 두께는 상기 광 투과성 재료 및 상기 광 흡수성 재료 중 적어도 하나의 두께에 비례하는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크.

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 광 투과성 재료는 금속 산화물, 금속 질화물, 알칼리 토금속 불화물, 및 이들의 혼합물들로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크.

**청구항 3.**

제1항에 있어서, 상기 광 투과성 재료는 (a) Hf, Y, Zr, Al, Si 또는 Ge의 산화물; (b) Al, Si, B 또는 C의 질화물; (c) Mg, Ba 또는 Ca의 불화물; 및 (d) 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크.

**청구항 4.**

제1항에 있어서, 상기 광 흡수성 재료는 금속 산화물, 금속 질화물 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크.

**청구항 5.**

제1항에 있어서, 상기 광 흡수성 재료는 (a) Cr, Ti, Fe, In, Co, Bi, Mn, Cu, Sn, Ni, V, Ta, Mo, Ru, 란탄계(lanthanide series) 금속 또는 W의 산화물; (b) Ti, Nb, Mo, W, Ta, Hf, Y, Zr 또는 Cr의 질화물; 및 (c) 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크.

**청구항 6.**

제1항에 있어서, 광 투과성 재료로 된 적어도 2개의 층, 및 광 흡수성 재료로 된 적어도 2개의 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크.

**청구항 7.**

제1항에 있어서, 상기 교대로 적층된 층은 주기적(periodic)인 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크.

**청구항 8.**

제1항에 있어서, 상기 교대로 적층된 층은 비주기적인(aperiodic) 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크.

**청구항 9.**

400 nm 미만의 선택된 리소그래피 파장에서 적어도 0.001의 광 투과율을 가지며 위상을 180° 시프트시킬 수 있는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크를 제조하는 방법에 있어서,

기관상에 광 투과성 재료와 광 흡수성 재료를 교대로 적층하는 단계를 포함하며,

상기 포토마스크 블랭크의 전체 저항은 상기 포토마스크 블랭크를 위해 선택된 상기 광 투과성 재료 및 상기 광 흡수성 재료에 기초하여 1MΩ/스퀘어(square) 이하이며, 상기 포토마스크의 두께는 상기 광 투과성 재료 및 상기 광 흡수성 재료 중 적어도 하나의 두께에 비례하는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

**청구항 10.**

제9항에 있어서, 상기 교대로 적층되는 층은 주기적인 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

**청구항 11.**

제9항에 있어서, 상기 교대로 적층되는 층은 비주기적인 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

### 청구항 12.

제9항에 있어서, 광 투과성 재료로 된 적어도 2개의 층이 피착되고, 광 흡수성 재료로 된 적어도 2개의 층이 피착되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

### 청구항 13.

제9항에 있어서, 상기 광 투과성 재료는 금속 산화물, 금속 질화물, 알칼리 토금속 불화물, 및 이들의 혼합물들로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

### 청구항 14.

제9항에 있어서, 상기 광 투과성 재료는 (a) Hf, Y, Zr, Al, Si 또는 Ge의 산화물; (b) Al, Si, B 또는 C의 질화물; 및 (c) Mg, Ba, 또는 Ca의 불화물, 및 (d) 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

### 청구항 15.

제9항에 있어서, 상기 광 흡수성 재료는 금속 산화물, 금속 질화물 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

### 청구항 16.

제9항에 있어서, 상기 광 흡수성 재료는 (a) Cr, Ti, Fe, In, Co, Bi, Mn, Cu, Sn, Ni, V, Ta, Mo, Ru, 란탄계 금속 또는 W의 산화물; (b) Ti, Nb, Mo, W, Ta, Hf, Zr 또는 Cr의 질화물; 및 (c) 이들의 혼합물로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

### 청구항 17.

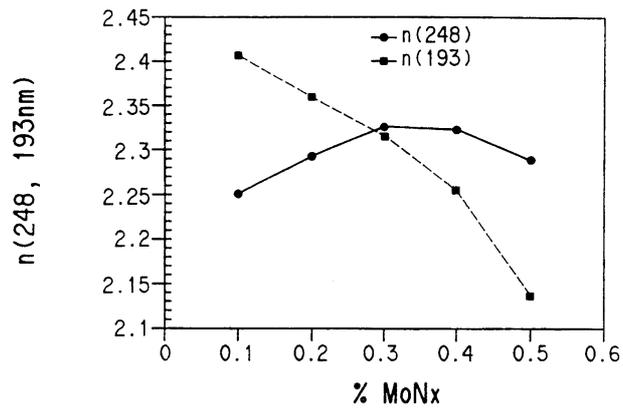
제9항에 있어서, 상기 교대로 적층되는 층은 진공 증착(vapor deposition)에 의해 피착되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

### 청구항 18.

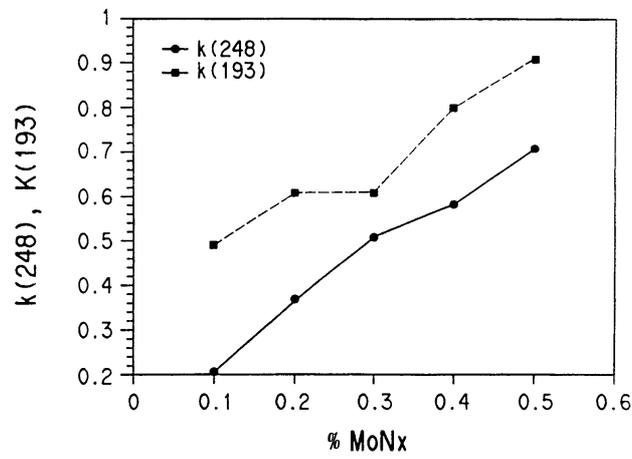
제9항에 있어서, 상기 교대로 적층되는 층은 스퍼터링 증착(sputter deposition)에 의해 피착되는 것을 특징으로 하는 광 감쇠식 내장형 위상 시프트 포토마스크 블랭크 형성 방법.

도면

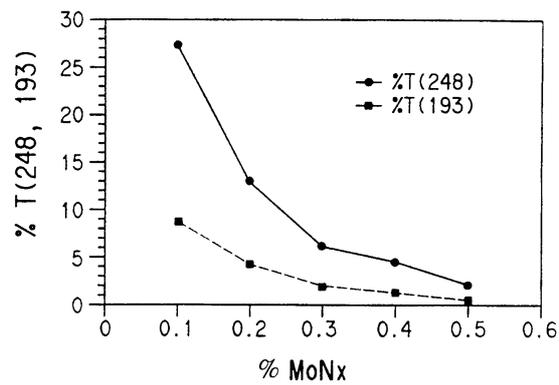
도면1



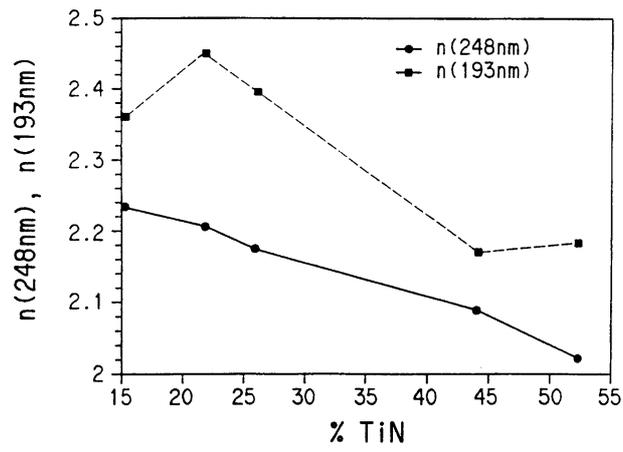
도면2



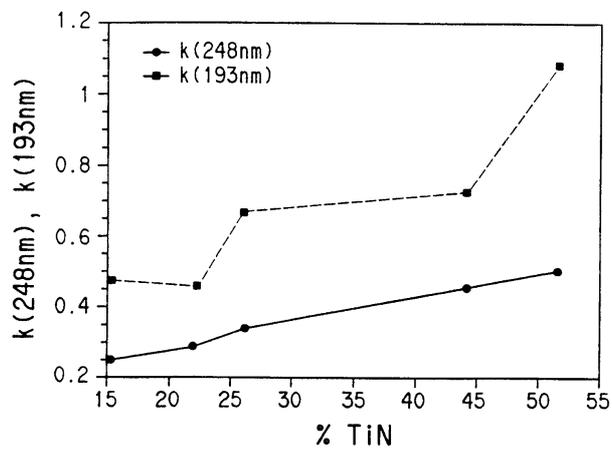
도면3



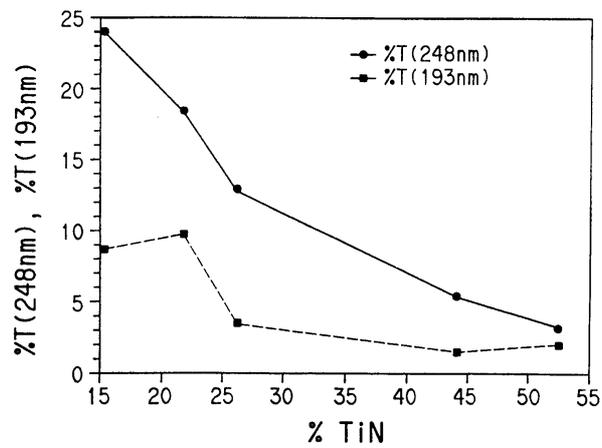
도면4



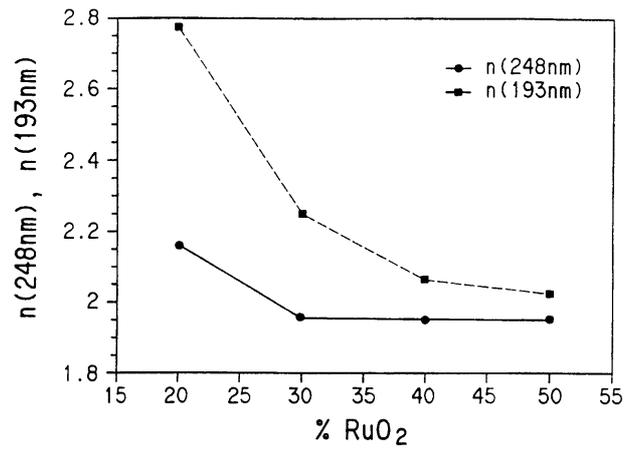
도면5



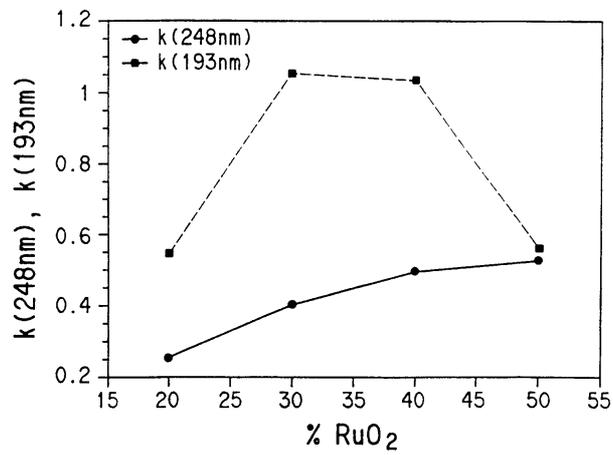
도면6



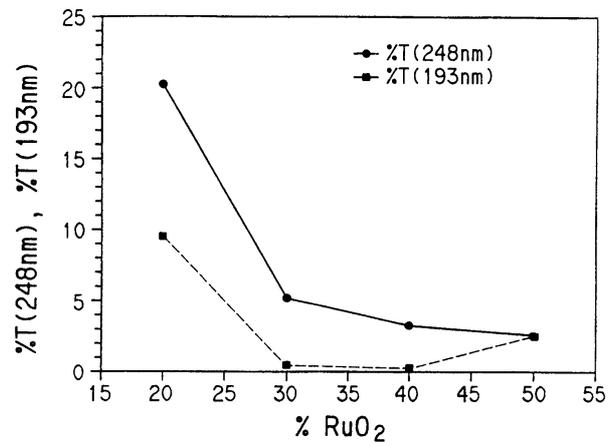
도면7



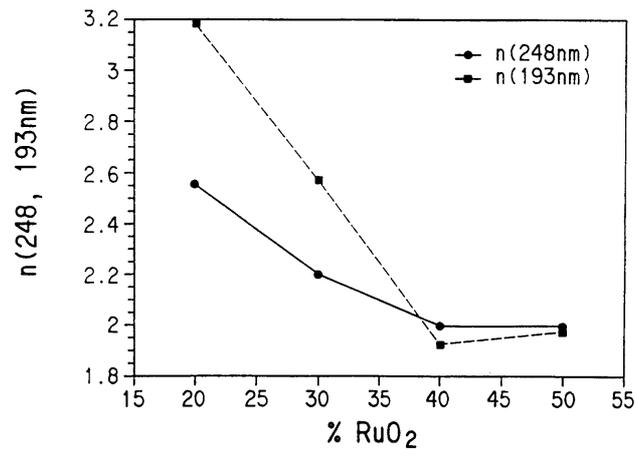
도면8



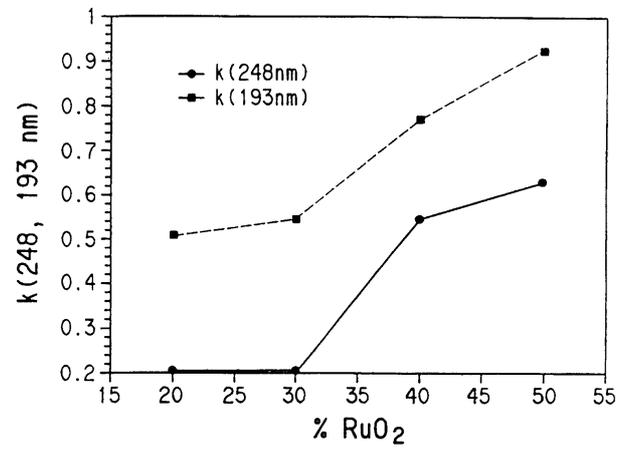
도면9



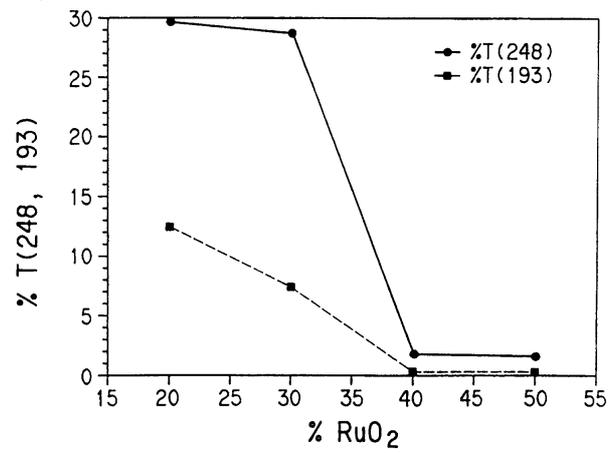
도면10



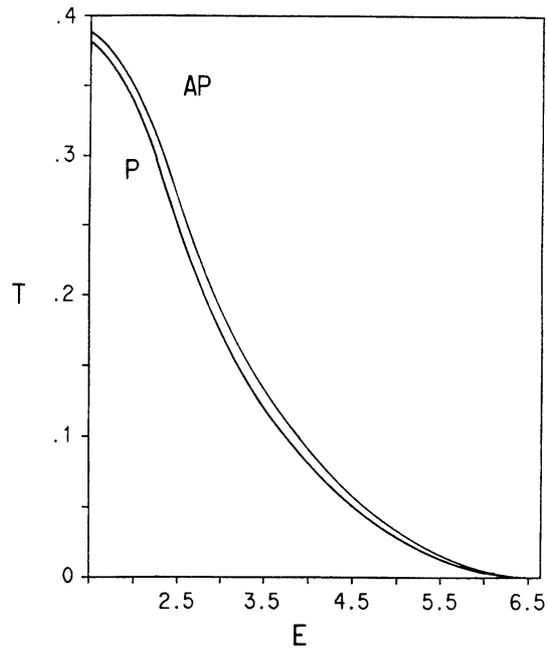
도면11



도면12



도면13



도면14

