



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월18일
(11) 등록번호 10-2400200
(24) 등록일자 2022년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/26 (2012.01) G03F 1/38 (2012.01)
H01L 21/027 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 1/26 (2013.01)
G03F 1/38 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0056931
(22) 출원일자 2021년04월30일
심사청구일자 2021년04월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP2007033470 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
에스케이씨솔믹스 주식회사
경기도 평택시 경기대로 1043 (장당동)
(72) 발명자
이건곤
서울특별시 종로구 종로1길 50 (중학동, 더케이트
원타워B동)
최석영
서울특별시 종로구 종로1길 50 (중학동, 더케이트
원타워B동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정화승

전체 청구항 수 : 총 7 항

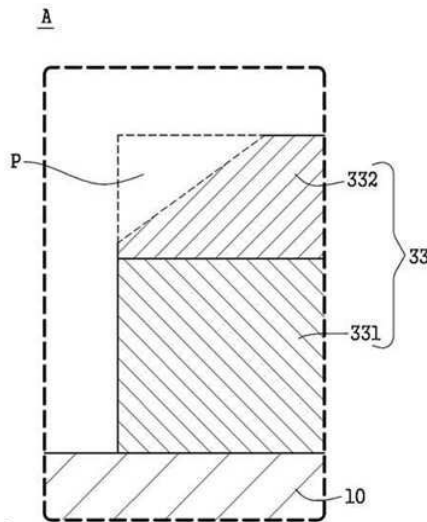
심사관 : 민경구

(54) 발명의 명칭 포토마스크 블랭크, 포토마스크 및 반도체소자의 제조방법

(57) 요약

구현예는 포토마스크 블랭크, 포토마스크, 반도체소자의 제조방법 등에 대한 것으로, 광투과성 기판; 그리고 상기 광투과성 기판 상에 배치되는 다층인 차광막;을 포함하고, 상기 차광막은 제1경도를 갖는 제1차광층; 그리고 제2경도를 갖는 제2차광층;을 포함하고, 상기 제1차광층은 상기 제2차광층보다 상기 광투과성 기판에 가깝게 배치되고, 상기 제1경도는 상기 제2경도보다 큰 값인, 포토마스크 블랭크 등을 제공한다. 구현예의 포토마스크 블랭크, 포토마스크 등은 향상된 내결함 성능을 갖고, 반도체소자의 제조방법은 높은 정밀도로 보다 결함 발생이 적은 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도5



(52) CPC특허분류

H01L 21/027 (2013.01)

(72) 발명자

이형주

서울특별시 종로구 종로1길 50 (중학동, 더케이트
원타워B동)

손성훈

서울특별시 종로구 종로1길 50 (중학동, 더케이트
원타워B동)

신인균

서울특별시 종로구 종로1길 50 (중학동, 더케이트
원타워B동)

김성윤

서울특별시 종로구 종로1길 50 (중학동, 더케이트
원타워B동)

정민교

서울특별시 종로구 종로1길 50 (중학동, 더케이트
원타워B동)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020200066178 A*

JP2009204839 A

KR1020200113553 A

JP2019012132 A

JP2006343601 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

광투과성 기판; 및
상기 광투과성 기판 상에 배치되는 다층인 차광막;을 포함하고,
상기 차광막은,
제1경도를 갖는 제1차광층; 및
제2경도를 갖는 제2차광층;을 포함하고,
상기 제1차광층은 상기 제2차광층보다 상기 광투과성 기판에 가깝게 배치되고,
상기 제1경도는 상기 제2경도보다 큰 값이고,
상기 차광막은 Cr, Ta, Ti 및 Hf으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 천이금속과, 질소 및 산소를 포함하
고,
상기 제2경도는 제1경도의 0.2 내지 0.4배이고,
상기 제1차광층은 상기 천이금속을 30 내지 60 at% 포함하고,
상기 제1차광층의 질소 함량 및 산소 함량을 합한 값이 40 내지 70 at%이고,
상기 제1경도는 1 내지 3 kPa이고,
상기 제2경도는 0.3 내지 0.55 kPa인, 포토마스크 블랭크.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 제2차광층의 영률은 1.0 kPa 내지 4.2 kPa인, 포토마스크 블랭크.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 제1차광층과 상기 제2차광층의 두께비는 1: 0.02 내지 0.25 인, 포토마스크 블랭크.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 차광막은 193 nm 파장에 대한 투과율이 1 내지 1.6 %인,
 포토마스크 블랭크.

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 차광막은 193 nm 파장에서 광학밀도가 1.8 내지 2.0인,
 포토마스크 블랭크.

청구항 9

광투과성 기관; 및
 상기 광투과성 기관 상에 배치되는 다층인 패턴화된 차광막;을 포함하고,
 상기 패턴화된 차광막은,
 제1경도를 갖는 패턴화된 제1차광층; 및
 상기 제1경도보다 작은 값인 제2경도를 갖는 패턴화된 제2차광층;을 포함하고,
 상기 패턴화된 제1차광층은 상기 패턴화된 제2차광층보다 상기 광투과성 기관에 가깝게 배치되고,
 상기 차광막은 Cr, Ta, Ti 및 Hf으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 천이금속과, 질소 및 산소를 포함하
 고,
 상기 제2경도는 제1경도의 0.2 내지 0.4배이고,
 상기 제1차광층은 상기 천이금속을 30 내지 60 at% 포함하고,
 상기 제1차광층의 질소 함량 및 산소 함량을 합한 값이 40 내지 70 at%이고,
 상기 제1경도는 1 내지 3 kPa이고,
 상기 제2경도는 0.3 내지 0.55 kPa인, 포토마스크.

청구항 10

삭제

청구항 11

대상기관을 준비하는 준비단계; 그리고
 상기 대상기관의 일면 상에 포토마스크를 적용해 패턴화하여 패턴화된 대상기관을 제조하는 패턴화단계;
 를 포함하여 반도체 소자를 제조하고,
 상기 포토마스크는 제9항에 따른 것인,
 반도체 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

일 구현예는 향상된 성능을 갖는 포토마스크 블랭크, 포토마스크에 관한 것이다. 다른 구현예는 높은 정밀도로

[0001]

보다 결함 발생이 감소된 반도체소자의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

- [0002] 반도체 디바이스 등의 고집적화로 인해, 반도체 디바이스의 회로 패턴의 미세화가 요구되고 있다. 이로 인해, 웨이퍼 표면에 포토마스크를 이용하여 회로 패턴을 현상하는 기술인 리소그래피 기술의 중요성이 더욱 부각되고 있다.
- [0003] 미세화된 회로 패턴을 현상하기 위해서는 노광 공정에서 사용되는 노광 광원의 단파장화가 요구된다. 최근 사용되는 노광 광원으로는 ArF 엑시머 레이저(파장 193nm) 등이 있다.
- [0004] 한편, 포토마스크에는 바이너리 마스크(Binary mask)와 위상반전 마스크(Phase shift mask) 등이 있다.
- [0005] 바이너리 마스크는 광투과성 기관 상에 차광층 패턴이 형성된 구성을 갖는다. 바이너리 마스크는 패턴이 형성된 면에서, 차광층을 포함하지 않은 투과부는 노광광을 투과시키고, 차광층을 포함하는 차광부는 노광광을 차단함으로써 웨이퍼 표면의 레지스트막 상에 패턴을 노광시킨다. 다만, 바이너리 마스크는 패턴이 미세화될수록 노광공정에서 투과부 가장자리에서 발생하는 빛의 회절로 인해 미세 패턴 현상에 문제가 발생할 수 있다.
- [0006] 위상반전 마스크로는 레벤슨형(Levenson type), 아웃트리거형(Outtrigger type), 하프톤형(Half-tone type)이 있다. 그 중 하프톤형 위상반전 마스크는 광투과성 기관 상에 반투과막으로 형성된 패턴이 형성된 구성을 갖는다. 하프톤형 위상반전 마스크는 패턴이 형성된 면에서, 반투과층을 포함하지 않은 투과부는 노광광을 투과시키고, 반투과층을 포함하는 반투과부는 감쇠된 노광광을 투과시킨다. 상기 감쇠된 노광광은 투과부를 통과한 노광광과 비교하여 위상차를 갖게 된다. 이로 인해, 투과부 가장자리에서 발생하는 회절광은 반투과부를 투과한 노광광에 의해 상쇄되어 위상반전 마스크는 웨이퍼 표면에 더욱 정교한 미세 패턴을 형성할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 국내공개특허 제 10-2012-0121333 호
- (특허문헌 0002) 국내등록특허 제 10-1308838 호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 일 구현예는 향상된 성능을 갖는 포토마스크 블랭크, 및 포토마스크를 제공한다. 다른 구현예는 높은 정밀도로 보다 결함 발생이 감소된 반도체소자의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 일 구현예에 따른 포토마스크 블랭크는 광투과성 기관; 및 상기 광투과성 기관 상에 배치되는 다층인 차광막;을 포함한다.
- [0010] 상기 차광막은, 제1경도를 갖는 제1차광층; 및 제2경도를 갖는 제2차광층;을 포함한다. 상기 제1차광층은 상기 제2차광층보다 상기 광투과성 기관에 가깝게 배치될 수 있다.
- [0011] 상기 제1경도는 상기 제2경도보다 큰 값일 수 있다.
- [0012] 상기 제2경도는 제1경도의 0.15 내지 0.55 배일 수 있다.
- [0013] 상기 제2경도는 0.3 내지 0.55 kPa일 수 있다.
- [0014] 상기 제2차광층의 영률은 1.0 kPa 이상일 수 있다.
- [0015] 다른 일 구현예에 따른 포토마스크 블랭크는 광투과성 기관; 및 상기 광투과성 기관 상에 배치되는 다층인 차광막;을 포함하고, 상기 차광막은, 제1경도를 갖는 제1차광층; 및 상기 제1차광층 상에 배치되고, 제2경도를 갖는 제2차광층;을 포함한다.

- [0016] 상기 제2경도는 0.3 내지 0.55 kPa 일 수 있다.
- [0017] 상기 제1차광층과 상기 제2차광층의 두께비는 1: 0.02 내지 0.25 일 수 있다.
- [0018] 상기 차광막은 193 nm 파장에 대한 투과율이 1 이상일 수 있다.
- [0019] 상기 제2차광층의 영률은 1.0 kPa 이상일 수 있다.
- [0020] 다른 일 구현예에 따른 포토마스크 블랭크는 광투과성 기관; 및 상기 광투과성 기관 상에 배치되는 다층인 차광막;을 포함하고, 상기 차광막은, 제1경도를 갖는 제1차광층; 및 상기 제1차광층 상에 배치되고, 제2경도를 갖는 제2차광층;을 포함한다. 상기 제1차광층은 상기 제2차광층보다 상기 광투과성 기관에 가깝게 배치될 수 있다.
- [0021] 상기 제1경도는 상기 제2경도보다 큰 값일 수 있다.
- [0022] 상기 제2경도는 제1경도의 0.15 내지 0.55 배일 수 있다.
- [0023] 상기 제2경도는 0.3 내지 0.55 kPa일 수 있다.
- [0024] 상기 제2차광층의 영률은 1.0 kPa 이상일 수 있다.
- [0025] 다른 일 구현예에 따른 포토마스크 블랭크는 광투과성 기관; 및 상기 광투과성 기관 상에 배치되는 다층인 패턴화된 차광막;을 포함하고, 상기 패턴화된 차광막은, 제1경도를 갖는 패턴화된 제1차광층; 및 상기 제1차광층 상에 배치되고, 제2경도를 갖는 패턴화된 제2차광층;을 포함한다.
- [0026] 상기 제2경도는 0.55 kPa 이하일 수 있다.
- [0027] 상기 제2경도는 0.3 내지 0.55 kPa 일 수 있다.
- [0028] 상기 제1차광층과 상기 제2차광층의 두께비는 1: 0.02 내지 0.25 일 수 있다.
- [0029] 상기 차광막은 193 nm 파장에 대한 투과율이 1 이상일 수 있다.
- [0030] 상기 제2차광층의 영률은 1.0 kPa 이상일 수 있다.
- [0031] 다른 일 구현예에 따른 반도체 소자의 제조방법은 대상기관을 준비하는 준비단계; 그리고 상기 대상기관의 일면 상에 포토마스크를 적용해 패턴화하여 패턴화된 대상기관을 제조하는 패턴화단계; 를 포함하여 반도체 소자를 제조한다.
- [0032] 상기 포토마스크는 위에서 설명한 포토마스크가 적용된다.

발명의 효과

- [0033] 일 구현예의 포토마스크 블랭크는 경도가 조절된 차광막을 적용하여 다른 성능들은 동등 이상으로 유지하면서 파티클에 따른 결함 정도를 줄일 수 있는 포토마스크 블랭크를 제공할 수 있다.
- [0034] 다른 구현예의 포토마스크는 보다 세밀해진 선폭의 패턴을 적용하여도 파티클에 의한 결함 발생이 감소되고 보다 향상된 차광 효과를 얻을 수 있는 포토마스크를 제공할 수 있다.
- [0035] 또 다른 구현예의 반도체 소자의 제조방법은 위에서 언급한 포토마스크를 활용하여 보다 결함에 적은 반도체 소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 일 구현예에 따른 포토마스크 블랭크의 구조를 단면으로 설명하는 개념도.
- 도 2는 일 구현예에 따른 포토마스크의 구조를 단면으로 설명하는 개념도.
- 도 3은 다른 일 구현예에 따른 포토마스크 블랭크의 구조를 단면으로 설명하는 개념도.
- 도 4는 다른 일 구현예에 따른 포토마스크의 구조를 단면으로 설명하는 개념도.
- 도 5는 도 2의 A의 확대 개념도.
- 도 6a 및 도 6b는 비교예의 단면과 파티클 형성과 관련된 도 6a의 A 부분 확대 개념도.
- 도 7a 및 도 7b는 각각 실험실시예의 비교예 1과 비교예 2에서 스크래치성 파티클 형성예를 보여주는 사진(검사

기에 HF filter 적용 후의 결과임).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 구현예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 구현예는 여러가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0038] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 구현예의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0039] 본 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0040] 본 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A, B, 또는, A 및 B"를 의미한다.
- [0041] 본 명세서 전체에서, "제1", "제2" 또는 "A", "B" 와 같은 용어는 특별한 설명이 없는 한 동일한 용어를 서로 구별하기 위하여 사용된다.
- [0042] 본 명세서에서, A 상에 B가 위치한다는 의미는 A 상에 B가 위치하거나 그 사이에 다른 층이 위치하면서 A 상에 B가 위치하거나 할 수 있다는 것을 의미하며 A의 표면에 맞게 B가 위치하는 것으로 한정되어 해석되지 않는다.
- [0043] 본 명세서에서 단수 표현은 특별한 설명이 없으면 문맥상 해석되는 단수 또는 복수를 포함하는 의미로 해석된다.
- [0044] 본 명세서에 첨부된 도면은 구현예의 개념을 적절히 설명할 목적으로 과장하여 표현될 수 있으며, 도면에 의해 구현예가 한정되어 해석되지 않는다.
- [0045] 본 명세서에 노광파장은 193 nm ArF 파장으로 설명하나, 특별한 언급이 없는 한 구현예의 권리범위가 상기 파장에 적용되는 것으로 한정되어 해석되지 않는다.
- [0047] 반도체 소자의 고집적화에 따라, 반도체 기판 상에 더욱 미세화된 회로 패턴을 형성하는 것이 요구된다. 반도체 기판 상에 현상되는 패턴의 선폭이 더욱 미세화되면서 파티클에 의한 결함에 대해서도 보다 엄격한 제어가 필요하다.
- [0048] 반도체 소자 패턴 형성의 마스크로써 적용되는 포토마스크는 우수한 해상도를 갖는 것이 필수적이다. 디스플레이용 포토마스크와 달리, 패턴이 확대되어 적용되는 반도체용 포토마스크에서는 특히 그 해상도나 결함에 대해 더 엄격한 조건 적용이 필요하다고 생각된다. 단면에서 패턴 상부 모서리(도 2 등에서 A로 표시)가 실질적으로 직각으로 형성되는 것이 이상적이나, 현실적으로 완전히 직각으로 형성되기는 쉽지 않다. 특히, 포토마스크는 식각 과정에서 모서리 부분 등에서 유래하는 파티클이 형성될 수 있으며, 이 파티클은 포토마스크의 스크래치성 파티클로 작용될 수 있다. 즉, 이 파티클은 에칭, 세척 등의 과정에서 기판이나 패턴에 손상을 입힐 수 있고, 이는 결국 포토마스크의 패턴 그리고 이로부터 제조되는 반도체 패턴에 결함 발생으로 이어질 수 있다. 발명자들은 포토마스크의 차광막을 2층 이상의 구조로 형성하고, 각 층 사이의 경도 등의 특성을 제어하여, 파티클 발생을 실질적으로 억제할 수 있다는 점을 확인하고 구현예를 제시한다.
- [0050] 도 1과 도 3은 각각 일 구현예 및 다른 일 구현예에 따른 포토마스크 블랭크의 구조를 단면으로 설명하는 개념도이고, 도 2와 도 4는 각각 일 구현예 및 다른 일 구현예에 따른 포토마스크의 구조를 단면으로 설명하는 개념도이다. 도 5는 도 2의 A의 확대 개념도이다. 이하 도 1 내지 도 5를 참고하여 구현예를 보다 상세히 설명한다.
- [0052] **포토마스크 블랭크(100) 및 포토마스크(300)**
- [0053] 상기 목적을 달성하기 위하여, 구현예의 일 실시예에 따른 포토마스크 블랭크(100)는 광투과성 기판(10); 그리고 상기 광투과성 기판 상에 배치되는 다층인 차광막(30);을 포함한다.
- [0054] 상기 차광막(30)은 제1경도를 갖는 제1차광층(301); 그리고 제2경도를 갖는 제2차광층(302);을 포함한다.

- [0055] 상기 제1차광층(301)은 상기 제2차광층보다 상기 광투과성 기관(10)에 가깝게 배치된다.
- [0056] 상기 포토마스크 블랭크(100)는 광투과성 기관(10); 그리고 차광막(30) 사이에 배치되는 위상반전막(20)을 더 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 포토마스크 블랭크(100)는 차광막(30) 상에 배치되는 하드코팅층(미도시)을 더 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 포토마스크 블랭크(100)는 차광막(30) 상에 위치하는 하드코팅층(미도시) 및 상기 하드코팅층 상에 위치하는 포토레지스트막(미도시)을 더 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 목적을 달성하기 위하여, 구현예의 일 실시예에 따른 포토마스크(300)는 광투과성 기관(10); 그리고 상기 광투과성 기관 상에 배치되는 다층인 패턴화된 차광막(33);을 포함한다.
- [0060] 상기 패턴화된 차광막(33)은 제1경도를 갖는 패턴화된 제1차광층(331); 그리고 제2경도를 갖는 패턴화된 제2차광층(332);을 포함한다.
- [0061] 상기 패턴화된 제1차광층(331)은 상기 패턴화된 제2차광층(332)보다 상기 광투과성 기관(10)에 가깝게 배치된다.
- [0062] 상기 포토마스크(300)는 광투과성 기관(10); 그리고 패턴화된 차광막(33) 사이에 배치되는 패턴화된 위상반전막(23)을 더 포함할 수 있다.
- [0063] 상기 포토마스크(300)는 패턴화된 차광막(33) 상에 배치되는 하드코팅층(미도시)를 더 포함할 수 있다. 상기 하드코팅층은 하드마스크층으로 불리기도 하며, 패턴화된 것일 수 있다.
- [0064] 상기 패턴화된 차광막, 상기 패턴화된 위상반전막은 상기 포토마스크 블랭크의 차광막, 위상반전막이 각각 패턴화되어 형성될 수 있다.
- [0066] **차광막(30) 및 패턴화된 차광막(33)**
- [0067] 구현예에서 차광막(30)은 광투과성 기관(10)의 상면(top side) 상에 위치할 수 있다. 차광막(30)은 광투과성 기관(10)의 하면(bottom side) 측에서 입사하는 노광광을 적어도 일정 부분 차단하는 특성을 갖는다. 또한, 광투과성 기관(10)과 차광막(30) 사이에 위상반전막(20) 등이 위치할 경우, 차광막(30)은 상기 위상반전막(20) 등을 패턴 형성대로 식각하는 공정에서 위상반전막 등 서로 이웃하는 막과 구분되는 식각 특성을 가져서 에칭 마스크로서 역할하기도 한다.
- [0068] 구현예에서 차광막(30)은 제1경도를 갖는 패턴화된 제1차광층(331); 그리고 제2경도를 갖는 패턴화된 제2차광층(332);을 포함한다.
- [0069] 이하에서 특별한 언급이 없으면 패턴화된 차광막, 패턴화된 제1차광층, 패턴화된 제2차광층 등에 대한 설명은 차광막, 제1차광층, 제2차광층 등에 대한 설명에 그대로 적용된다.
- [0070] 상기 제1경도는 상기 제2경도보다 큰 값일 수 있다.
- [0071] 제2차광층은 차광막의 상부에 위치한다. 제1차광층은 차광막의 하부에 위치한다. 이 때, 제2차광층의 경도는 제1차광층의 경도보다 작은 값일 수 있다.
- [0072] 제2차광층은 광투과성 기관으로부터 먼 쪽에 위치한다. 이 때, 광투과성 기관으로부터 먼 쪽이라 함은 제1차광층을 기준으로 하는 제2차광층의 상대위치가 광투과성 기관보다 더 먼 것을 의미한다. 이 때, 제2차광층의 경도는 제1차광층의 경도보다 작은 값일 수 있다.
- [0073] 제2차광층의 경도를 제1차광층의 경도보다 작은 값을 갖도록 함으로써, 차광막의 일부 소실에 의해 발생할 수 있는 파티클 발생 빈도를 줄일 수 있고, 파티클을 원인으로 하는 스크래치 발생 가능성 역시 현저히 낮출 수 있다. 또한, 발생하는 파티클의 크기도 단층의 차광막과 비교하여 작게 형성되므로, 스크래치성 파티클 생성을 더욱 억제할 수 있다(도 5, 도 6a 및 도 6b 참고.)
- [0074] 상기 제2경도는 상기 제1경도의 0.15 내지 0.55 배일 수 있다. 상기 제2경도는 상기 제1경도의 0.2 내지 0.4 배일 수 있다. 상기 제2경도가 상기 제1경도의 0.15 배 미만일 경우 염소계 가스 등의 에천트를 적용한 식각에서 식각물이 느려질 수 있다. 상기 제2경도가 상기 제1경도의 0.55 배 초과일 경우 파티클에 의한 손상 가능성 저하 효과가 미미해질 수 있다. 상기 제2경도는 상기 제1경도의 0.2 내지 0.4 배인 경우 광학밀도 증가에 따른 차광막의 식각특성 저하 가능성을 최소화하면서 파티클에 의한 손상 가능성 저하 효과를 충분히 얻을 수 있다.

- [0075] 상기 제2경도는 0.55 kPa 이하일 수 있다. 상기 제2경도는 0.3 내지 0.55 kPa일 수 있다. 상기 제2경도는 0.42 내지 0.52 kPa일 수 있다. 상기 제2경도는 0.45 내지 0.51 kPa일 수 있다. 이러한 범위에서 상기 제1차 광층은 차광막 전체적으로 적절한 광학 특성을 가지면서 파티클에 의한 스크래치 발생 억제 효과를 적절히 유도할 수 있다.
- [0076] 상기 제1경도는 1 내지 3 kPa일 수 있다. 상기 제1경도는 1.1 내지 2.5 kPa일 수 있다. 상기 제1경도는 1.3 내지 2.5 kPa 일 수 있다. 이러한 제1경도 범위를 가질 경우 차광막 전체적으로 적절한 투과율, 광학밀도 및 시각 특성을 가질 수 있고, 특히 193 nm 파장의 광원 적용에 보다 적합할 수 있다.
- [0077] 상기 제1차광층(301)은 제1영률을 가질 수 있다.
- [0078] 상기 제2차광층(302)은 제2영률을 가질 수 있다.
- [0079] 상기 제1영률은 상기 제2영률보다 큰 값일 수 있다.
- [0080] 제2차광층은 차광막의 상부에 위치한다. 제1차광층은 차광막의 하부에 위치한다. 이 때, 제2차광층의 영률은 제1차광층의 영률보다 작은 값일 수 있다.
- [0081] 제2차광층은 광투과성 기관으로부터 먼 쪽에 위치한다. 이 때, 광투과성 기관으로부터 먼 쪽이라 함은 제1차광층을 기준으로 하는 제2차광층의 상대위치가 광투과성 기관보다 더 먼 것을 의미한다. 이 때, 제2차광층의 영률은 제1차광층의 영률보다 작은 값일 수 있다.
- [0082] 제2차광층의 영률을 제1차광층의 영률보다 작은 값을 갖도록 함으로써, 차광막의 일부 소실에 의해 발생할 수 있는 파티클 발생 빈도를 줄일 수 있고, 파티클을 원인으로 하는 스크래치 발생 가능성 역시 현저히 낮출 수 있다.
- [0083] 상기 제2영률은 상기 제1영률의 0.15 내지 0.55 배일 수 있다. 상기 제2영률은 상기 제1영률의 0.20 내지 0.45 배일 수 있다. 상기 제2영률은 상기 제1영률의 0.23 내지 0.42 배일 수 있다.
- [0084] 상기 제2영률이 상기 제1영률의 0.15 배 미만일 경우 염소계 가스 등의 에천트를 적용한 식각에서 식각물이 느려질 수 있다. 상기 제2영률이 상기 제1영률의 0.55 배 초과일 경우 파티클 발생 저감 효과가 미미해질 수 있다. 상기 제2영률은 상기 제1영률의 0.2 내지 0.45 배인 경우 염소계 식각가스 등의 에천트를 적용하는식각에서 식각특성 저하를 최소화하면서 파티클 발생에 의한 손상 가능성 저하 효과를 충분히 얻을 수 있다.
- [0085] 상기 제2영률은 1.0 kPa 이상일 수 있다. 상기 제2영률은 1.0 내지 4.2 kPa일 수 있다. 상기 제2영률은 1.2 내지 3.7 kPa일 수 있다. 상기 제2영률은 2.3 내지 3.5 kPa일 수 있다. 이러한 범위에서 상기 제1차광층은 차광막 전체적으로 적절한 식각특성을 가지면서 파티클 발생 억제 효과를 적절히 유도할 수 있다.
- [0086] 상기 제1영률은 7 내지 13 kPa일 수 있다. 상기 제1영률은 7.3 내지 12 kPa일 수 있다. 상기 제1영률은 8 내지 11.8 kPa 일 수 있다. 이러한 제1영률 범위를 가질 경우 차광막 전체적으로 적절한 투과율, 광학밀도 및 시각특성을 가질 수 있고, 특히 193 nm 파장의 광원 적용에 보다 적합할 수 있다.
- [0087] 상기 경도와 상기 영률은 AFM으로 측정 가능하다. 구체적으로, Park System 社(장비 모델 XE-150)의 AFM 장비를 사용하여 스캔 속도는 0.5Hz로 Contact Mode, Cantilever 모델 Park System 社의 PPP-CONTSCR을 적용해 측정한다. 측정대상 내의 16개 지점에서 응착력 등을 측정하여 그 평균값을 취하고, 이로부터 얻어지는 경도 또는 영률 값을 위의 경도 또는 영률 값으로 한다. 측정 시 적용되는 측정용 팁은 실리콘 소재의 Berkovich tip(팁의 푸아송비: 0.07)이 적용되며, 경도 및 영률 측정 결과는 Oliver and Pharr Model이 적용하여 AFM 장비사가 제공한 프로그램에 의해 얻어지는 값을 취하여 제시한다.
- [0088] 상기 측정에 의해, 분리력, 응착력 등도 얻어진다. 서로 다른 16개의 위치에서 측정한 분리력 및/또는 응착력은 측정값 전체적으로 그 편차가 작은 특징을 갖고, 이는 측정 위치 전체적으로 상기 차광막의 물성이 고른 특징을 갖는다는 점을 의미한다.
- [0089] 상기 제2차광층(302)의 서로 다른 16개 위치(각 위치는 서로 적어도 1 cm 이상 떨어진 위치로 적용하는 것이 바람직함)에서 측정한 응착력(Adhesion energy)은 그 표준 편차가 상기 응착력 평균의 8% 이하일 수 있고, 6% 이하일 수 있고, 5% 이하일 수 있다. 상기 표준편차는 상기 응착력 평균의 0.001% 이상일 수 있다. 이러한 특징을 갖는 포토마스크 블랭크(100) 또는 포토마스크(300)는 전체적으로 미세한 패턴이 형성되더라도 고르게 파티클 형성 억제, 그리고 파티클에 의한 스크래치 형성 저감 효과를 가질 수 있다.

- [0090] 상기 제2차광층(302)의 응착력은 0.25 fJ 이상일 수 있다. 상기 제2차광층(302)의 응착력은 0.30 fJ 이상일 수 있다. 상기 제2차광층(302)의 응착력은 0.4 fJ 이하일 수 있다.
- [0091] 상기 제2차광층(302)의 응착력은 상기 제1차광층(301)의 응착력보다 0.10 fJ 이상 큰 값일 수 있다. 상기 제2차광층(302)의 응착력은 상기 제1차광층(301)의 응착력보다 0.15 fJ 이하로 큰 값일 수 있다.
- [0092] 상기 제2차광층(302)의 서로 다른 16개 위치에서 측정된 분리력(Pull off force)은 그 표준 편차가 상기 분리력 평균의 5% 이하일 수 있고, 3% 이하일 수 있고, 2% 이하일 수 있다. 상기 표준편차는 상기 분리력 평균의 0.001% 이상일 수 있다. 이러한 특징을 갖는 포토마스크 블랭크(100) 또는 포토마스크(300)는 전체적으로 미세한 패턴이 형성되더라도 고르게 파티클 형성 억제, 그리고 파티클에 의한 스크래치 형성 저감 효과를 가질 수 있다.
- [0093] 상기 제2차광층(302)의 분리력은 4.0 nN 이상일 수 있다. 상기 제2차광층(302)의 분리력은 4.1 nN 이상일 수 있다. 상기 제2차광층(302)의 분리력은 4.8 nN 이하일 수 있다.
- [0094] 상기 제2차광층(302)의 분리력은 상기 제1차광층(301)의 분리력보다 0.6 nN 이상 큰 값일 수 있다. 상기 제2차광층(302)의 분리력은 상기 제1차광층(301)의 응착력보다 1.2 nN 이하로 큰 값일 수 있다.
- [0095] 상기 제1차광층(301)과 상기 제2차광층(302)은 1: 0.02 내지 0.25 의 두께비를 가질 수 있다. 상기 제1차광층(301)과 상기 제2차광층(302)은 1: 0.04 내지 0.18 의 두께비를 가질 수 있다. 이러한 제1차광층과 제2차광층을 모두 포함하는 차광막(30)은 투과율, 광학밀도 등의 조건을 만족하면서도 위에서 파티클 발생과 스크래치 저감 특성을 가질 수 있다.
- [0096] 상기 제2차광층(302)은 30 내지 80 nm 두께일 수 있다. 상기 제2차광층(302)은 40 내지 70 nm 두께일 수 있다. 이러한 두께로 상기 제2차광층을 형성하는 경우 파티클 형성 저감 효과가 보다 뛰어날 수 있다.
- [0097] 상기 두께 또는 두께 비율은 단면의 현미경 사진으로 확인되는 층 구분 등으로 확인할 수 있고, 두께를 확인할 수 있는 방법이라면 제한 없이 적용 가능하다.
- [0098] 상기 차광막(30)은 193 nm 파장에 대한 투과율이 1% 이상일 수 있고, 1.33% 이상일 수 있다. 상기 차광막(30)은 193 nm 파장에 대한 투과율이 1.38% 이상일 수 있고, 1.4% 이상일 수 있다. 상기 차광막(30)은 193 nm 파장에 대한 투과율이 1.6% 이하일 수 있다.
- [0099] 상기 차광막(30)은 193 nm 파장에 대한 광학밀도가 2.0 이하일 수 있고, 1.87 이하일 수 있다. 상기 차광막(30)은 193 nm 파장에 대한 광학밀도가 1.8 이상일 수 있고, 1.83 이상일 수 있다.
- [0100] 상기 차광막(30)과 위상반전막(20)을 포함하는 적층체의 광학밀도는 3.0 이상일 수 있다.
- [0101] 차광막이 이러한 투과율 및 광학밀도를 가질 때 포토마스크 또는 포토마스크 블랭크에 의도하는 우수한 차광 효과를 부여할 수 있다.
- [0102] 상기 제1차광층(301)과 상기 제2차광층(302)은 각각 층 내에 금속 원소를 함유한다.
- [0103] 상기 금속으로는 천이금속이 적용될 수 있고, 상기 천이금속으로 Cr, Ta, Ti 및 Hf으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다. 더 구체적으로 상기 제1차광막(30) 및/또는 상기 제2차광막(30)은 크롬을 함유할 수 있다.
- [0104] 상기 제1차광층(301) 또는 제2차광층(302)에 포함되는 금속은 그 함량에 의해 차광 특성을 부여하면서 동시에 경도 등의 물리적 특성에도 영향을 미친다. 그러나, 차광층의 밀도, 차광층에 포함된 원소들의 결정화 정도, 차광층 내의 비금속 원소 함량, 차광층 내에서 각 구성 원소들의 배치 등 다양한 요소들에 의해 그 물성에 차이를 가져올 수 있다.
- [0105] 상기 제2차광층(302)은 상기 제1차광층(301)보다 높은 금속 함량을 가질 수 있다. 다만, 경도 특성과 영률 특성 등을 한정적으로 제어하는 것이 아니라, 포토마스크에서 요구하는 전체적인 광학 특성, 식각 특성 등도 모두 만족해야 하기 때문에, 단순히 금속 함량만 높이는 것으로는 전체적인 물성 제어가 어려울 수 있다.
- [0106] 상기 제2차광층(302)와 제1차광층(301)의 경도 등의 물성 차이는 위에서 언급한 금속의 함량과 함께, 증착을 위한 스퍼터링 과정에서 적용하는 불활성 가스의 함량비, 제1차광층과 제2차광층의 형성에 적용되는 반응성 가스의 비율 등에 의해서도 조절될 수 있다. 구체적인 내용은 후술한다.

- [0108] **기타 박막**
- [0109] 위상반전막, 하드마스크막, 포토레지스트막 등이 포토마스크 블랭크 또는 포토마스크에 적용될 수 있다는 점은 위에서 언급한 바와 같다.
- [0110] 포토마스크 블랭크(100)는 광투과성 기관(10), 위상반전막(20), 차광막(30), 포토레지스트막(미도시) 등이 순차로 적층될 수 있고, 상기 차광막과 상기 포토레지스트막 사이에 하드마스크막(미도시)가 더 배치될 수 있다.
- [0111] 위상반전막(20)은 광투과성 기관(10)과 차광막(30) 사이에 위치할 수 있다. 위상반전막(20)은 상기 위상반전막(20)을 투과하는 노광광의 광 세기를 감쇄하고, 위상차를 조절하여 전사 패턴 가장자리에 발생하는 회절광을 실질적으로 억제하는 역할을 한다.
- [0112] 광투과성 기관(10)의 파장 193nm의 노광광에 대한 투과율은 85% 이상일 수 있다. 상기 투과율은 87% 이상일 수 있다. 상기 투과율은 99.99% 이하일 수 있다. 예시적으로, 광투과성 기관(10)은 합성 퀴즈 기관이 적용될 수 있다. 이러한 경우, 광투과성 기관(10)은 상기 광투과성 기관(10)을 투과하는 광의 감쇠(attenuated)를 억제할 수 있다. 다만, 광투과성 기관(10)의 소재는 노광광에 대한 광투과성을 갖고 포토마스크(300)에 적용될 수 있는 소재면 제한되지 않는다.
- [0113] 위상반전막(20)은 파장 193nm의 광에 대한 위상차가 170 내지 190° 일 수 있다. 위상반전막(20)은 파장 193nm의 광에 대한 위상차가 175 내지 185° 일 수 있다. 위상반전막(20)은 파장 193nm의 광에 대한 투과율이 3 내지 10%일 수 있다. 위상반전막(20)은 파장 193nm의 광에 대한 투과율이 4 내지 8%일 수 있다. 이러한 경우, 상기 위상반전막(20)이 포함된 포토마스크(300)의 해상도가 향상될 수 있다.
- [0114] 위상반전막(20)은 천이금속 및 규소를 포함할 수 있다. 위상반전막(20)은 천이금속, 규소, 산소 및 질소를 포함할 수 있다. 상기 천이금속은 폴리브텐일 수 있다.
- [0115] 패턴화된 위상반전막(23)에 대한 설명은 위의 위상반전막(20)에 대한 설명이 그대로 적용된다.
- [0116] 하드마스크(미도시)는 패턴 식각 시 포토레지스트막이 무너지는 패턴 붕괴 현상을 억제하는 역할을 할 수 있다. 또, 차광막(30)의 패턴화 과정에서 에칭 마스크막으로써 기능을 할 수도 있다.
- [0117] 하드마스크는 규소와, 질소 및 산소에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다. 예시적으로 상기 하드마스크는 SiON, SiN 등이 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0119] **활용 및 제조**
- [0120] 포토마스크(300)는 상기 포토마스크 블랭크(100)를 목적하는 디자인에 따라 패턴화된 것으로, 패턴화 과정은 적어도 수회의 에칭과 세정 공정을 거친다. 예시적으로 포토레지스트막에 노광 및 현상을 통해 의도하는 패턴을 형성하고, 선택적 에칭으로 하드마스크막 등을 노출한다. 이후, 하드마스크막과 차광막에 비교적 큰 선택비를 갖는 에천트를 활용하여 하드마스크막과 차광막의 디자인에 따라 미리 정해진 부분을 제거한다. 이 때, 에천트를 변경하여 위상반전막도 함께 제거할 수 있다. 이후, 필요에 따라 하드마스크막과 차광막의 일부 또는 전부를 제거하며, 제거 과정 역시 에천트를 적용한다. 에천트는 각 막의 특성에 따라 선택적으로 적용하며, 건식 에칭의 경우, 불소계 에천트, 염소계 에천트 등이 반응성 가스(산소 등)나 비활성 가스(질소, 헬륨 등)과 혼합되어 선택적으로 사용될 수 있다. 또한, 각 에칭 단계에서 에천트를 제거하고 에칭 정도가 적절한지 확인할 목적으로 세정 과정이 진행될 수 있다. 이러한 과정에서 세정액에 의해 또는 막의 밀도 등이 일정하지 않은 부분이 외부적인 충격(예시적으로 세정액 등에 의한 물리적인 충격 등)이나 에천트에 의한 화학적인 손상, 또는 이들의 상호작용에 의하여 의도하지 않은 파티클의 형태로 이물이 발생할 수 있고, 이로 인한 스크래칭 디펙트도 발생할 수 있다.
- [0121] 구현예의 포토마스크 블랭크 및/또는 포토마스크는 차광막 자체를 다층으로 형성하면서 서로 상/하로 배치되는 두 층의 물성을 조절하거나, 상부에 위치하는 차광막의 경도 및/또는 영률 등을 제어하여 현상, 세정 등의 과정에서 파티클 등의 이물 발생을 줄이고, 설사 파티클이 발생하더라도 이로 인하여 발생하는 스크래칭 디펙트를 감소시킬 수 있다. 또한, 이러한 특성은 차광막이 갖는 광학적인 특성, 두께 특성, 에칭 특성 등은 일정 수준 이상으로 유지하면서 얻을 수 있는 장점이다.
- [0122] 이하, 차광막의 제조방법을 설명한다.
- [0123] 차광막의 제조방법은 스퍼터링 챔버 내에 기관 및 스퍼터링 타겟을 설치하는 준비단계; 스퍼터링 챔버 내에 분위기 가스를 주입하고, 스퍼터링 타겟에 전력을 가하여 기관 상에 차광막을 성막하는 성막단계; 성막된 차광막

을 열처리하여 잔류응력을 제어하고 안정화하는 열처리 단계; 및 안정화된 차광막을 냉각시키는 냉각단계;를 포함한다.

- [0124] 상기 기판은 광투과성 기판 또는 광투과성 기판 상에 위상반전막이 증착된 것이 적용될 수 있다.
- [0125] 상기 성막단계는 제1차광층을 성막하는 1차성막과정; 및 상기 제1차광층 상에 제2차광층을 성막하는 2차성막과정;을 포함한다.
- [0126] 상기 1차성막과정과 상기 2차과정은 순차로 진행되어 각각 제1차광층과 제2차광층을 형성하며, 금속 타겟이 분위기 가스와 함께 적용된다.
- [0127] 금속 타겟은 반응성 스퍼터링의 경우 목적하는 금속의 타겟이 적용될 수 있으며, 예를 들어 천이금속으로 크롬을 적용하고자 하는 경우 크롬 타겟이 적용될 수 있다.
- [0128] 분위기 가스는 목적하는 제1차광층 및/또는 제2차광층의 조성, 두께, 밀도 등에 따라 달리 적용될 수 있으며, 비활성 가스와 반응성 가스가 혼용된다.
- [0129] 상기 비활성 가스로는 아르곤 가스, 헬륨 가스 등이 단독으로 또는 혼용되어 적용될 수 있다. 상기 비활성 가스의 적용은 스퍼터링 과정에서 증착 과정에 관여하고 추후 열처리 등에서 제거되어 막의 밀도 제어와 연관된 것으로 생각된다.
- [0130] 상기 반응성 가스로는 질소원소, 산소원소 등을 포함하는 가스가 단독으로 또는 혼용되어 적용될 수 있다. 필요에 따라 이산화탄소도 함께 적용될 수 있다. 예시적으로 상기 반응성 가스로는 CO₂, O₂, N₂, NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅ 등이 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 가스들은 그 적용량에 따라서 박막의 조성에 영향을 줄 수 있으며, 막 내 원소들의 결합 정도, 에칭 정도, 파티클 형성 정도 등에도 영향을 미칠 수 있다.
- [0131] 상기 1차성막과정의 분위기가스인 1차분위기가스는 비활성 가스로 아르곤 가스와 헬륨 등 저분자 비활성가스가 함께 적용될 수 있다. 상기 비활성 가스로 아르곤 가스만이 아니라 헬륨 등의 저분자 비활성 가스가 함께 적용되는 경우 제조되는 차광층의 밀도 등을 제어에 도움을 줄 수 있다. 상기 1차분위기가스는 반응성 가스를 포함할 수 있고, 상기 반응성 가스는 위에서 설명한 질소, 산소 등을 함유하는 가스가 적용될 수 있다. 상기 1차분위기가스 내의 반응성 가스의 함량은 후술하는 2차분위기가스 내의 반응성 가스의 함량과 연관되어 경도, 영률 등을 보다 효율적으로 제어할 수 있도록 한다.
- [0132] 상기 2차성막과정의 분위기가스인 2차분위기가스는 비활성 가스로 아르곤 가스를 적용한다. 경도 등의 충분한 제어를 위해 헬륨 등의 저분자 불활성가스는 별도로 적용하지 않는다. 다만, 반응성 가스의 함량을 조절하여 경도 등을 조절한다.
- [0133] 상기 1차분위기가스에 포함되는 반응성 가스의 함량을 기준으로 하는 상기 2차분위기가스에 포함되는 반응성 가스의 함량의 비율은 0.7 내지 1.1의 범위일 수 있고, 0.8 내지 1.05의 범위일 수 있으며, 0.85 내지 0.95의 범위일 수 있다. 이러한 범위비율로 상기 반응성 가스를 적용하는 경우 제1차광층과 제2차광층의 경도, 영률 등의 제어가 보다 용이하다.
- [0134] 스퍼터링 과정에서 적용되는 DC 전원을 사용할 수 있고, RF 전원을 사용할 수 있다. 스퍼터링 과정에서 적용되는 전력은 0.5 내지 5.0kW로 적용할 수 있다.
- [0135] 상기 1차성막과정과 상기 2차성막과정에서의 스퍼터링 시간은 100: 7 내지 32의 비율로 적용될 수 있다. 이러한 경우 의도하는 적절한 두께 비율을 갖는 차광막을 얻을 수 있다.
- [0136] 상기 열처리 단계는 기판 전체적으로 고르게 열을 가하는 과정이고, 스퍼터링 과정 등에서 발생할 수 있는 잔류응력 등을 제거하고 포토마스크 블랭크의 휨 현상 등을 보다 완화할 수 있다. 상기 열처리 단계에서의 온도는 150 내지 330℃일 수 있다. 상기 열처리 단계에서 열처리는 승온 시간을 제외하고 약 5 내지 50분 동안 수행될 수 있다.
- [0137] 상기 냉각 단계는 공냉 방식으로 10 내지 30℃까지 냉각될 수 있으며, 상기 공냉은 비활성 가스 또는 건조공기가 적용될 수 있다.
- [0138] 이렇게 제조된 차광막(30)은 각각 천이금속과, 산소 및 질소 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1차광층(301) 및 제2차광층(302)을 포함한다.

- [0139] 제2차광층(302)은 천이금속을 50 내지 80 at% 포함할 수 있다. 제2차광층(302)은 천이금속을 55 내지 75 at% 포함할 수 있다. 제2차광층(302)은 천이금속을 60 내지 70 at% 포함할 수 있다. 제2차광층(302)의 산소 함량 및 질소 함량을 합한 값은 10 내지 30 at%일 수 있다. 제2차광층(302)의 산소 함량 및 질소 함량을 합한 값은 15 내지 25 at%일 수 있다. 제2차광층(302)은 질소를 5 내지 15 at% 포함할 수 있다. 제2차광층(22)은 질소를 7 내지 13 at% 포함할 수 있다.
- [0140] 제1차광층(301)은 천이금속을 30 내지 60 at% 포함할 수 있다. 제1차광층(301)은 천이금속을 35 내지 55 at% 포함할 수 있다. 제1차광층(301)은 천이금속을 40 내지 50 at% 포함할 수 있다. 제1차광층(301)의 산소 함량 및 질소 함량을 합한 값은 40 내지 70 at%일 수 있다. 제1차광층(301)의 산소 함량 및 질소 함량을 합한 값은 45 내지 65 at%일 수 있다. 제1차광층(301)의 산소 함량 및 질소 함량을 합한 값은 50 내지 60 at%일 수 있다. 제1차광층(301)은 산소를 20 내지 37 at% 포함할 수 있다. 제1차광층(301)은 산소를 23 내지 33 at% 포함할 수 있다. 제1차광층(301)은 산소를 25 내지 30 at% 포함할 수 있다. 제1차광층(301)은 질소를 20 내지 35 at% 포함할 수 있다. 제1차광층(301)은 질소를 26 내지 33 at% 포함할 수 있다. 제1차광층(301)은 질소를 26 내지 30 at% 포함할 수 있다.
- [0141] 상기 천이금속은 Cr, Ta, Ti 및 Hf 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 천이금속은 Cr일 수 있다.
- [0142] 상기 위상반전막, 상기 하드마스크막, 상기 포토마스크막 등은 통상의 제조방법으로 제조 가능하며, 그 방법에는 특별한 제한이 없다.
- [0144] **반도체 소자의 제조방법**
- [0145] 위에서 설명한 포토마스크를 활용하여 보다 결함이 적은 반도체 소자의 제조가 가능하다.
- [0146] 일 구현예에 따른 반도체 소자의 제조방법은 준비단계 그리고 패턴화단계를 포함한다. 상기 준비단계는 패턴화의 대상이 되는 대상기판을 준비하는 단계이다.
- [0147] 상기 대상기판은 웨이퍼, 웨이퍼 상에 전기전도성층 또는 절연층이 형성된 것, 유리기판 등이 적용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0148] 상기 패턴화단계는 상기 대상기판의 일면 상에 포토마스크를 적용해 리소그래피 공정을 통해 패턴화된 대상기판을 제조하는 단계이다. 리소그래피 공정으로는 통상의 리소그래피 공정이 적용될 수 있으며, 구체적으로 193 nm ArF 광원을 적용한 리소그래피 공정이 적용될 수 있다.
- [0149] 구체적으로, 광원; 상기 광원의 광 경로 상에 위치하는 포토마스크; 그리고 포토레지스트막을 포함하는 대상기판;을 배치하고, 상기 광원으로부터 발(emitting)하여 상기 포토마스크를 통과한 광이 상기 대상기판의 포토레지스트 막에 전달한다. 이때, 상기 대상기판의 포토레지스트막은 상기 광에 의해 그 성질이 변화하고, 이를 현상하는 등의 과정을 통해 대상기판 상에 패턴을 형성한다.
- [0150] 상기 패턴화된 대상기판은 전기전도성 층의 형성, 평탄화, 절연층의 형성 등의 과정을 반복하여 반도체 소재의 미세 배선 패턴을 갖게 되며, 반도체 소자로 제작될 수 있다.
- [0151] 상기 반도체 소자의 제조방법은 위에서 설명한 구현예를 적용해 보다 결함이 적은 패턴을 얻을 수 있고, 우수한 품질의 반도체 소재의 효율적인 제조가 가능하다.
- [0153] 이하, 구체적인 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0154] **제조예: 차광막의 제조**
- [0155] 가로 6인치, 세로 6인치, 두께 0.25인치의 합성 퀴즈 광투과성 기판 상에 193 nm 파장에 대해 약 180°의 동일한 위상반전 효과를 갖는 동일한 기판을 마련하여 이하 차광막의 제조에 적용했다.
- [0156] 상기 기판을 DC 스퍼터링 장비의 챔버 내에 배치하고, 크롬 타겟이 T/S 거리가 255mm, 기판과 타겟간 각도가 25도를 형성하도록 하였다. 제1차광층 성막시 적용한 전력은 1.85 kWh이고, 제2차광층 성막에 적용된 전력은 1.5 kWh이었다.
- [0157] 기판을 회전하면서 아래의 분위기 가스를 적용하여 표 1과 같이 스퍼터링을 진행했고, 각각 제1차광층과 제2차광층을 순차로 형성하여 차광막을 형성했다. 열처리는 200 °C에서 15분 동안 동일하게 적용하였으며, 열처리를 마친 차광막은 20 °C의 분위기에서 5분 동안 건조공기를 적용하여 냉각처리 하였다.

표 1

[0158]

	층 종류	증착 시간(s)	분위기 가스 부피비			반응성가스비율#
			Ar 가스	반응성 가스	He 가스 (저분자량 불활성 가스)	
실시예1	제1차광층	230~300	21	43*	36	1
	제2차광층	20~28	57	43*	0	
실시예2	제1차광층	230~300	19	47**	34	0.915
	제2차광층	20~28	57	43*	0	
실시예3	제1차광층	230~300	17	53***	30	0.811
	제2차광층	20~28	57	43*	0	
비교예1	제1차광층	230~300	21	43*	36	-
	제2차광층	-	-	-	-	
비교예2	제1차광층	230~300	21	43*	36	1.302
	제2차광층	20~28	44	56	0	
비교예3	제1차광층	230~300	19	47**	34	0.426
	제2차광층	20~28	80	20	0	

[0159]

제1차광층 형성 시 적용되는 반응성 가스를 기준으로 하는 제2차광층 형성 시 적용되는 반응성 가스의 비율 (부피비)

[0160]

* 반응성 가스 43은 N₂ 11, CO₂ 32의 부피비로 적용함.

[0161]

** 반응성 가스 47은 N₂ 11, CO₂ 36의 부피비로 적용함.

[0162]

*** 반응성 가스 53은 N₂ 24, CO₂ 29의 부피비로 적용함.

[0163]

- 제2차광층의 반응성가스는 전량 N₂ 를 적용함.

[0165]

실험예: 경도, 영률 등 물성의 평가

[0166]

경도, 영률, 분리력, 응착력 등의 측정은 AMF으로 측정했다. Park System 社(장비 모델 XE-150)의 AFM 장비를 사용하여 스캔 속도는 0.5Hz으로 Contact Mode, Cantilever 모델 Park System 社의 PPP-CONTSCR을 적용해 측정했고, 측정대상 내의 16개 지점에서 응착력 등을 측정하여 그 평균값을 취하고, 이로부터 얻어지는 경도 또는 영률 값을 위의 경도 또는 영률 값으로 아래 표 3에 나타냈다. 실시예 2의 16개 지점에서의 실측 데이터는 표 2에 제시했다. 측정 시 적용되는 측정용 팁은 실리콘 소재의 Berkovich tip(팁의 푸아송비: 0.07)이 적용되며, 경도 및 영률 측정 결과는 Oliver and Pharr Model이 적용하여 AFM 장비사가 제공한 프로그램에 의해 얻어지는 값을 취했다.

표 2

[0167]

측정점	제1차광층		제2차광층	
	분리력(nN)	응착력(fJ)	분리력(nN)	응착력(fJ)
1	3.7	0.22	4.55	0.35
2	3.68	0.21	4.41	0.33
3	3.63	0.21	4.41	0.33
4	3.59	0.2	4.37	0.32
5	3.53	0.2	4.4	0.33
6	3.52	0.19	4.31	0.32
7	3.47	0.19	4.39	0.33
8	3.61	0.2	4.27	0.32
9	3.57	0.2	4.34	0.31
10	3.45	0.19	4.29	0.31
11	3.56	0.2	4.41	0.34
12	3.45	0.19	4.36	0.33
13	3.36	0.18	4.37	0.33
14	3.52	0.19	4.29	0.3

15	3.49	0.19	4.18	0.3
16	3.47	0.19	4.27	0.3
평균	3.538	0.197	4.351	0.322
표준편차*	0.091	0.010	0.084	0.015
평균 대비 표준편차 비율(%)	2.567	5.153	1.935	4.569

[0168] * 표준편차는 엑셀의 STDEV.S 함수를 적용함.

[0169] 광학특성은 엘립소미터를 이용하여 통상의 방법으로 측정했고, 차광막 전체의 투과율과 광학밀도를 경도, 영률 등의 정보와 함께 아래 표 3에 나타냈다.

[0170] 에칭비는 염소계 가스를 적용한 통상의 건식 식각 방법으로 모두 동일한 조건에서 진행했다.

표 3

	층 종류	경도 (kPa)	경도비*	영률 (kPa)	영률비**	투과율	광학밀도	에칭비 (Etch Rate)
실시예1	제1차광층	1.331	0.370	7.403	0.372	1.323	1.88	1.6Å/s
	제2차광층	0.493		2.751				
실시예2	제1차광층	1.630	0.302	9.040	0.305	1.412	1.85	1.8Å/s
	제2차광층	0.493		2.760				
실시예3	제1차광층	2.050	0.242	11.314	0.246	1.526	1.82	1.9Å/s
	제2차광층	0.496		2.780				
비교예1	제1차광층	-	-	-	-	1.415	1.85	1.9Å/s
	제2차광층	-		-				
비교예2	제1차광층	1.338	0.618	7.453	0.621	1.417	1.85	1.7Å/s
	제2차광층	0.828		4.626				
비교예3	제1차광층	1.640	0.102	9.101	0.101	0.993	2.02	1.1Å/s
	제2차광층	0.167		0.920				

[0172] * 경도비는 제1차광층의 경도를 기준으로 하는 제2차광층의 경도의 비율.

[0173] ** 영률비는 제1차광층의 영률을 기준으로 하는 제2차광층의 영률의 비율.

[0175] 비교예 1은 경도 등이 제어되지 않은 단층 차광막으로, 세정 공정 등에서 파티클이 다수 형성되고 그 원인 중 하나로 차광막 패턴 모서리 부분에 발생하는 데미지에 주목해, 이러한 파티클의 발생을 억제하고 파티클이 발생하더라도 포토마스크에 손상이 가해지지 않도록 경도, 영률 등을 제어했다. 포토마스크의 차광막에 요구되는 광학적인 특성 등을 유지하면서 경도 등의 파티클 발생을 저감할 수 있는 특징을 갖도록 해야 하기 때문에, 비교예 2와 같이 제2차광층의 금속 함량을 너무 높이는 경우에는 경도 제어 효과가 미미하여 파티클 개선 효과가 미미해졌고, 제2차광층의 경도를 너무 낮추는 경우에는 식각특성 제어가 어려웠다. 실시예 1 내지 3의 경우 적절한 식각특성 등을 유지하면서 의도하는 경도, 영률 등의 제어 효과를 얻을 수 있다는 점을 확인했다.

[0176] 특히 실시예 2의 경우에는 막 전체적으로 일정한 물성이 확인되어, 파티클 저감 효과, 파티클성 스크래치 저감 효과 등이 가장 우수한 것으로 확인했다. 비교예의 경우, 스크래치성 결함 평가 결과는 검사기를 통한 검사 결과(HF filter로 이미지 검사)를 한 예시를 도 7a와 도 7b에 나타냈다. 도 7a는 비교예 1의 검사 결과로, 대형 스크래치성 파티클 유발과 파티클이 다수 발생한 것을 확인할 수 있었다. 도 6a와 도 6b의 모식도로 나타낸 것과 같이 발생하는 파티클의 크기가 크고, 이로 인하여 스크래치성 파티클도 쉽게 유발되는 것으로 생각된다. 도 7b는 비교예 2의 검사 결과로 스트레치성 파티클의 크기 및 개수는 감소했지만 파티클 발생 빈도가 여전히 상당하다는 점을 확인했다.

[0178] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

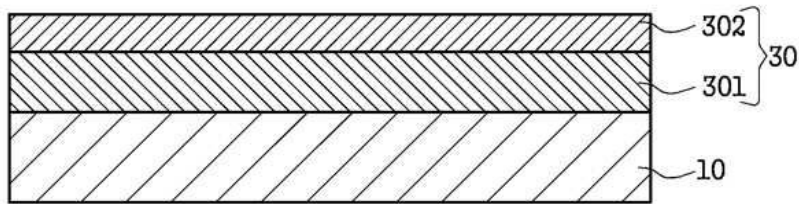
[0180]

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 100: 포토마스크 블랭크 | 300: 포토마스크 |
| 10: 광투과성 기판 | 20: 위상반전막 |
| 23: 패턴화된 위상반전막 | 30: 차광막 |
| 33: 패턴화된 차광막 | 301: 제1차광층 |
| 302: 제2차광층 | 331: 패턴화된 제1차광층 |
| 332: 패턴화된 제2차광층 | P: 파티클 |

도면

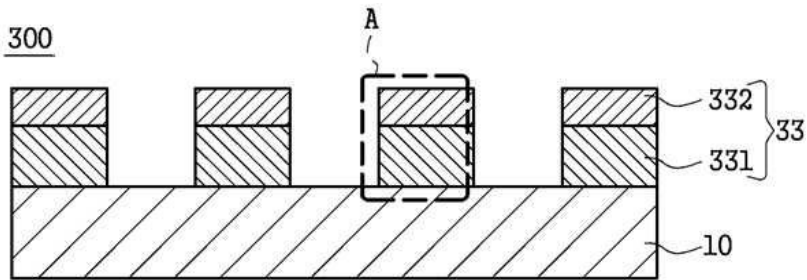
도면1

100



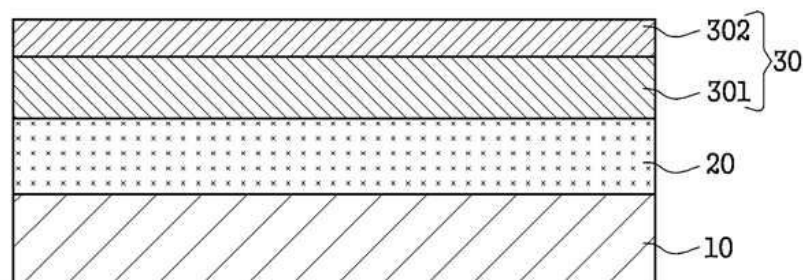
도면2

300



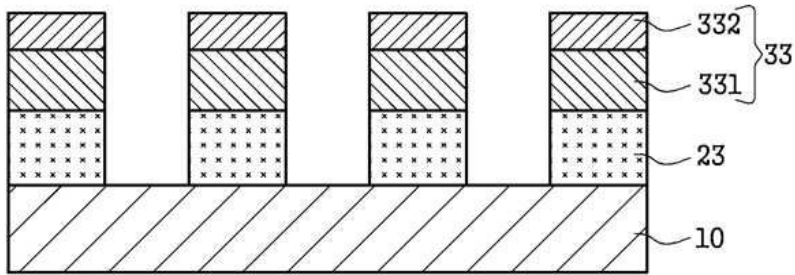
도면3

100



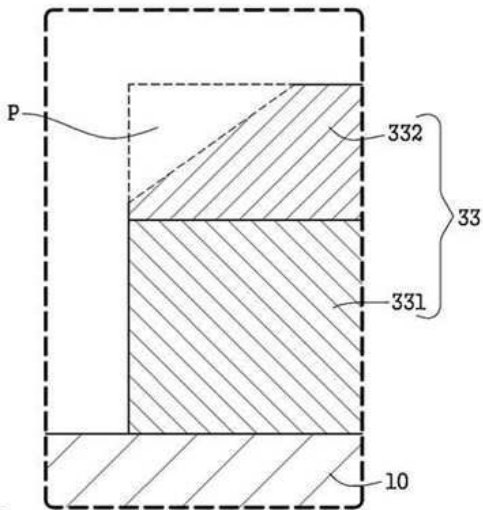
도면4

300



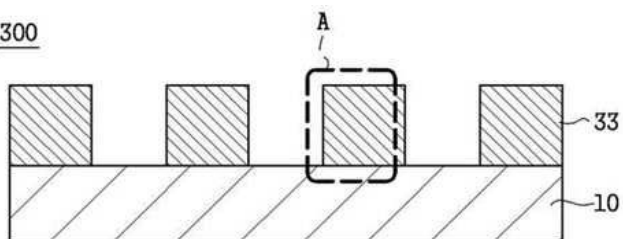
도면5

A

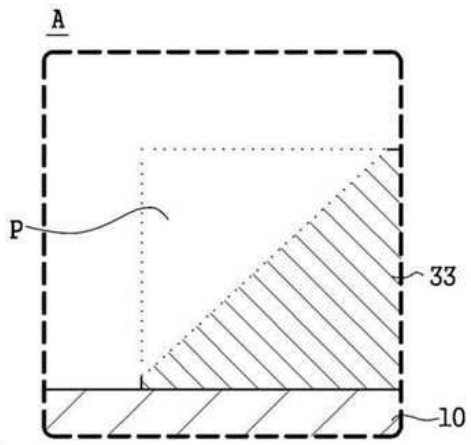


도면6a

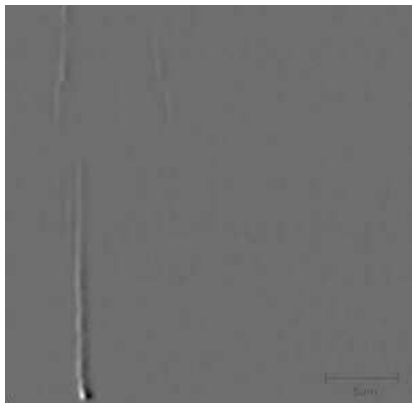
300



도면6b



도면7a



도면7b

