



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0122957  
(43) 공개일자 2015년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/027 (2006.01) G03F 1/26 (2012.01)

H01L 21/3065 (2006.01) H01L 21/324 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0049159

(22) 출원일자 2014년04월24일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

에스케이하이닉스 주식회사

경기도 이천시 부발읍 경충대로 2091

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

임상우

서울특별시 강남구 압구정로 321 한양아파트 32동 1002호

추혁성

경기도 군포시 번영로 580 신환아파트 104동 204호

서동완

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 수원아이파크시티 217동 1102호

(74) 대리인

특허법인 대아

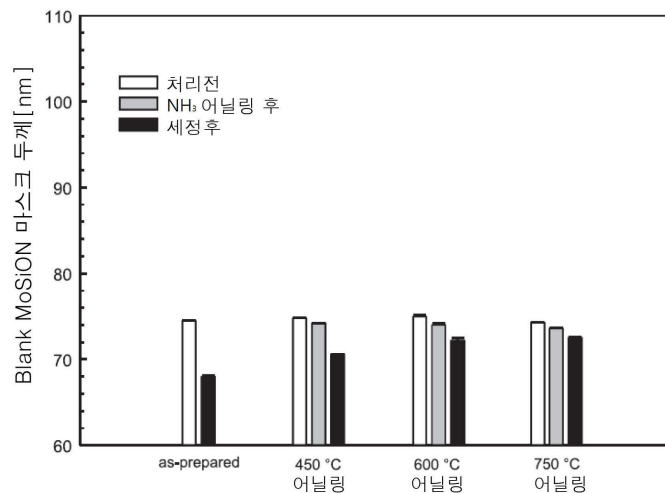
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법 및 이를 이용한 세정 방법

(57) 요약

본 발명은 위상 반전 마스크(phase shift mask; PSM)의 표면 개질 방법 및 이를 이용한 세정 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크의 표면을 플라즈마 또는 어닐링 공정을 통해 개질하는 방법 및 상기의 표면 개질 방법을 이용한 세정 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도11



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서,

상기 위상 반전 마스크 상에  $N_2O$  플라즈마 처리,  $NH_3$  플라즈마 처리 및  $NH_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계를 포함하는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기  $NH_3$  어닐링은 450 ~ 750 °C에서 수행되는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기  $NH_3$  어닐링은  $NH_3$  가스를 0.5 ~ 1 시간 동안 주입시켜 수행되는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기  $NH_3$  어닐링은 상기  $NH_3$  가스가 분당 0.25 ~ 0.35 cc의 유속으로 제공되는 조건으로 수행되는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기  $NH_3$  플라즈마 처리 또는  $N_2O$  플라즈마 처리는 1 ~ 20 분 동안 수행되는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계는 상기 위상 반전 마스크의 표면을 황산 또는 암모늄을 포함하는 용액으로 세정한 후 수행되는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 세정은 상온에서 수행되는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법.

#### 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 위상 반전 마스크의 표면을 황산 또는 암모늄을 포함하는 용액으로 세정한 후 탈이온수로 적어도 1 회 린스한 뒤, 상기 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계가 수행되는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법.

#### 청구항 9

투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서,

(a) 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따라 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계; 및

(b) 상기 (a) 단계 후, 적어도 한 번의 세정 공정을 수행하는 단계;

를 포함하는 위상 반전 마스크의 세정 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (b) 단계는 황산 또는 암모늄을 포함하는 용액으로 상기 위상 반전 마스크를 세정하는 것인 위상 반전 마스크의 세정 방법.

#### 청구항 11

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 1 회의 세정 공정당 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하는 위상 반전 마스크의 세정 방법.

#### 청구항 12

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  어닐링 공정에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 0.01 nm/분 이하의 식각비(etch rate)를 가지는 위상 반전 마스크의 세정 방법.

#### 청구항 13

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  어닐링 공정에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 5 회의 세정 공정당 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하는 위상 반전 마스크의 세정 방법.

#### 청구항 14

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 또는  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 0.02 nm/분 이하의 식각비(etch rate)를 가지는 위상 반전 마스크의 세정 방법.

#### 청구항 15

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 또는  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 5 회의 세정 공정당 1.5 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하는 위상 반전 마스크의 세정 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 위상 반전 마스크(phase shift mask; PSM)의 표면 개질 방법 및 이를 이용한 세정 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크의 표면을 플라즈마 또는 어닐링 공정을 통해 개질하는 방법 및 상기의 표면 개질 방법을 이용한 세정 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 포토마스크는 포토리소그래피 과정을 통해 웨이퍼 상에 구현하고자 하는 패턴을 형성하기 위해 이용되고 있다. 포토마스크를 제조하기 위해서는 먼저, 투명기관 상에 패턴대상막 및 레지스트막을 형성한 후, 레지스트막에 원하는 회로 패턴을 전자빔으로 전사한다.

[0003] 다음으로, 현상공정을 수행하여 레지스트 패턴을 형성하고 레지스트 패턴을 식각 마스크로 사용한 식각 공정을 수행하여 마스크 패턴을 형성한다. 이러한 마스크 패턴의 형성 과정 이후에 포토마스크 상에 유발된 이물질들을 제거하기 위해서 세정 과정이 수행되고 있다.

[0004] 상기 이물질들은 주로 마스크의 투명한 석영 부분에 주로 발생하며, 황화물 이온( $\text{SO}_4^{2-}$ )과 암모늄 이온( $\text{NH}_4^+$ )에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다.

[0005] 황화물 이온이나 암모늄 이온은 석영 기관 상에 마스크 기관을 플라즈마 식각한 후, 플라즈마 식각시 유발되는 식각 잔류물 또는 부산물을 제거하는 세정 과정에 사용된 세정액 또는 화학액으로부터 포토마스크 상에 유발되며, 이러한 잔류 이온들은 노광 과정 중에 인가되는 노광 광원에 의해 활성화되어 상호 반응함으로써 암모늄 황화물과 같은 성장성 이물질로 성장된다.

[0006] 이와 같이 발생된 이물질 또는 헤이즈(haze)는 주변의 투명한 석영 기관 부분의 투과도를 저하시켜, 실제 패턴이 존재하지 않는 부분에 패턴 부분이 형성되는 패턴 결함을 유도하게 된다. 이러한 패턴 결함이 웨이퍼 상에 유발될 경우, 회로 패턴들이 원하지 않게 연결되는 브릿지(bridge) 결함이 발생할 수 있다.

[0007] 따라서, 이물질 등에 의한 패턴 결함을 방지하게 위해, 마스크 상에서의 이물질의 생성 또는 헤이즈를 억제하고자 하는 노력들이 시도되고 있다.

[0008] 대표적인 방법으로, 이러한 고착성 이물질은 한번의 세정으로는 제거하기가 용이하지 않아 세정 공정의 횟수를 반복하여 진행하고 있다. 다만, 고착성 이물질을 제거하기 위해 반복 세정 공정을 진행하면, 세정액(APM; ammonium hydroxide-hydrogen peroxide mixture)에 의해 기관 또는 위상반전 패턴의 표면이 미세하게 식각되어 위상반전 패턴의 높이가 낮아져 위상차가 저하되거나 투과율이 변하는 문제점이 발생되고 있다.

[0009] 또한, 고착성 이물질 또는 헤이즈의 주된 발생 요인으로 평가되는 황화물 이온을 억제하기 위해, 황화물 이온을

제공하는 황산의 사용을 배제하고자 하는 시도가 이루어지고 있다.

[0010] 그림에도 불구하고, 황산을 포함하는 황산 및 과산화수소 혼합물(SPM)의 강한 유기물 제거 능력을 대체하기는 어려워, 실질적으로 황산을 배제하고 충분한 포토마스크 상의 세정이 구현되기는 어려운 상태이다. 이에 따라, 황화물 이온의 잔류를 보다 억제하기 위해서, 잔류 이온들은 분해 제거하기 위한 열처리 등이 제시되고 있으나, 잔류 이온의 분해에 한계를 가져 헤이즈 발생을 근본적으로 억제하기가 어렵다.

[0011] 이에 따라, 포토마스크에의 고착성 이물질 또는 헤이즈 유발에 의해 반도체 소자의 제조 수율 저하 및 생산성 저하가 원하지 않게 발생되고 있다. 따라서, 반도체 소자의 제조 수율 개선이나 생산성의 제고를 위해서, 개선된 마스크의 세정 방법에 대한 요구가 지속적으로 이어져 오고 있다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) P. Marmillion, W. Trybula, B. Grenon, 24th annual BACUS symposium on photomask technology, in: Proceedings of SPIE, vol. 5567, 2004, pp. 506-510.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 이와 같은 기술적 배경 하에서, 본 발명자들은 반도체 소자의 제조 수율 또는 생산성의 제고를 위해 고착성 이물질 또는 헤이즈 손상을 억제하기 위한 마스크의 세정 방법을 개발하기 위해 오랜 기간 동안 예의 노력하였으며, 결국 마스크의 표면 개질을 통해 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

[0014] 따라서, 본 발명은 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, 상기 위상 반전 마스크 상에  $N_2O$  플라즈마 처리,  $NH_3$  플라즈마 처리 및  $NH_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계를 포함하는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법을 제공하고자 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계 및 상기 개질 단계 후 적어도 한 번의 세정 공정을 수행하는 단계를 포함하는 위상 반전 마스크의 세정 방법을 제공하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 측면에 따르면, 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, 상기 위상 반전 마스크 상에  $N_2O$  플라즈마 처리,  $NH_3$  플라즈마 처리 및  $NH_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계를 포함하는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법이 제공될 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기  $NH_3$  어닐링은 450 ~ 750 °C에서 수행될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기  $NH_3$  어닐링은  $NH_3$  가스를 0.5 ~ 1 시간 동안 주입시켜 수행될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기  $NH_3$  어닐링은 상기  $NH_3$  가스가 250 ~ 350 sccm의 유속으로 제공되는 조건으로 수행될 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기  $NH_3$  플라즈마 처리 또는  $N_2O$  플라즈마 처리는 1 ~ 20 분 동안 수행될 수 있다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계는 상기 위상 반전 마스크의 표면을 황산 또는 암모늄을 포함하는 용액으로 세정한 후 수행될 수 있다.

- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 세정은 상온에서 수행될 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 위상 반전 마스크의 표면을 황산 또는 암모늄을 포함하는 용액으로 세정한 후 탈이온수로 적어도 1 회 린스한 뒤, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계가 수행될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, (a) 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계 후, 적어도 한 번의 세정 공정을 수행하는 단계;를 포함하는 위상 반전 마스크의 세정 방법이 제공될 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 황산 또는 암모늄을 포함하는 용액으로 상기 위상 반전 마스크를 세정하는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 1 회 이상의 세정 공정당 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생할 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  어닐링 공정에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 0.01 nm/분 이하의 식각비(etch rate)를 가질 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  어닐링 공정에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 5 회 이상의 세정 공정당 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생할 수 있다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 또는  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 0.02 nm/분 이하의 식각비(etch rate)를 가질 수 있다.
- [0030] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 또는  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 5 회 이상의 세정 공정당 1.5 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생할 수 있다.

### 발명의 효과

- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, 상기 위상 반전 마스크 상에  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리,  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 및  $\text{NH}_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질함으로써 세정 공정 동안 위상 반전 마스크 상의 고착성 이물질 및/또는 헤이즈 손상이 발생하는 것을 효과적으로 감소시킨 위상 반전 마스크를 제공할 수 있다.
- [0032] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, 상기 위상 반전 마스크 상에  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리,  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 및  $\text{NH}_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질한 후 적어도 한 번의 세정 공정을 수행함으로써 반복 세정 공정에도 불구하고 위상 반전 마스크 상에 고착성 이물질 및/또는 헤이즈 손상이 효과적으로 제거될 수 있는 세정 방법을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 반복 세정에 의해 발생된 위상 반전 마스크 상의 임계치수(critical dimension) 손실을 나타낸 것이다.
- 도 2는  $\text{O}_2$  플라즈마 처리로 표면 개질된  $\text{MoSiON}$  (blank) 마스크의 반복 세정에 따른 두께 변화를 나타낸 것이다.
- 도 3은  $\text{O}_2$  플라즈마 처리로 표면 개질된 패턴(patterned) 마스크의 반복 세정에 따른 임계치수(critical

dimension) 손실 결과를 나타낸 것이다.

도 4는  $N_2$  플라즈마 처리로 표면 개질된 MoSiON (blank) 마스크의 반복 세정에 따른 두께 변화를 나타낸 것이다.

도 5는  $N_2$  플라즈마 처리로 표면 개질된 패턴(patterned) 마스크의 반복 세정에 따른 임계치수(critical dimension) 손실 결과를 나타낸 것이다.

도 6은  $N_2O$  플라즈마 처리로 표면 개질된 MoSiON (blank) 마스크의 반복 세정에 따른 두께 변화를 나타낸 것이다.

도 7은  $N_2O$  플라즈마 처리로 표면 개질된 패턴(patterned) 마스크의 반복 세정에 따른 임계치수(critical dimension) 손실 결과를 나타낸 것이다.

도 8은  $NH_3$  플라즈마 처리로 표면 개질된 MoSiON (blank) 마스크의 반복 세정에 따른 두께 변화를 나타낸 것이다.

도 9는  $NH_3$  플라즈마 처리로 표면 개질된 패턴(patterned) 마스크의 반복 세정에 따른 임계치수(critical dimension) 손실 결과를 나타낸 것이다.

도 10 및 도 11은  $NH_3$  어닐링 처리로 표면 개질된 MoSiON (blank) 마스크의 반복 세정에 따른 두께 변화를 나타낸 것이다.

도 12는  $NH_3$  어닐링 처리로 표면 개질된 패턴(patterned) 마스크의 반복 세정에 따른 임계치수(critical dimension) 손실 결과를 나타낸 것이다.

도 13은 표면 개질되지 않은 마스크의 XPS depth profile로부터 얻어진 Si, O, N 및 Mo의 원자 농도를 나타낸 것이다.

도 14는  $O_2$  플라즈마 처리된 마스크의 XPS depth profile로부터 얻어진 Si, O, N 및 Mo의 원자 농도를 나타낸 것이다.

도 15는  $N_2$  플라즈마 처리된 마스크의 XPS depth profile로부터 얻어진 Si, O, N 및 Mo의 원자 농도를 나타낸 것이다.

도 16은  $NH_3$  어닐링 처리된 마스크의 XPS depth profile로부터 얻어진 Si, O, N 및 Mo의 원자 농도를 나타낸 것이다.

도 17은 각 표면 개질 조건에 대한 Si2p의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 18은 각 표면 개질 조건에 대한 O1s의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 19는 각 표면 개질 조건에 대한 N1s의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 20은 각 표면 개질 조건에 대한 Mo3d의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명을 더 쉽게 이해하기 위해 편의상 특정 용어를 본원에 정의한다. 본원에서 달리 정의하지 않는 한, 본 발명에 사용된 과학 용어 및 기술 용어들은 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 의미를 가질 것이다. 또한, 문맥상 특별히 지정하지 않는 한, 단수 형태의 용어는 그것의 복수 형태도 포함하는 것이며, 복수 형태의 용어는 그것의 단수 형태도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0035] 또한, 본 명세서 전반에 걸쳐 사용되는 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0036] 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

- [0037] 본 발명의 일 측면에 따르면, 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, 상기 위상 반전 마스크 상에  $N_2O$  플라즈마 처리,  $NH_3$  플라즈마 처리 및  $NH_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계를 포함하는 위상 반전 마스크의 표면 개질 방법이 제공될 수 있다.
- [0038] 보다 구체적으로, 위상 반전 마스크를 제조하기 위해서는 석영(quartz)과 같은 투광 기관 상에 위상 반전막 및 차광막을 형성한 후, 차광막을 선택적으로 노출시키는 레지스트 패턴을 이용한 제1 패터닝공정을 수행하여 차광 패턴 및 위상 반전 패턴을 형성한다.
- [0039] 이어서, 칩 영역의 위상 반전 패턴을 선택적으로 노출시키는 레지스트 패턴을 이용하여 상기 위상 반전 패턴 위의 차광 패턴을 스트립하여 제거하고, 프레임 영역의 차광 패턴은 잔존시키는 제2 패터닝 공정을 수행한다.
- [0040] 여기서, 상기 위상반전막은 투과되는 광의 위상을 반전시킬 수 있는 물질로서 탄탈륨(Ta), 코발트(Co), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 바나듐(V), 팔라듐(Pd), 티타늄(Ti), 백금(Pt), 망간(Mn), 철(Fe), 실리콘(Si), 니켈(Ni), 카드뮴(Cd), 지르코늄(Zr), 마그네슘(Mg), 리튬(Li), 셀레늄(Se), 구리(Cu), 이트륨(Y), 황(S), 인듐(In), 주석(Sn), 하프늄(Hf), Ti(티타늄), 칼슘(Ca), 갈륨(Ga), 아연(Zn) 알루미늄(Al) 또는 비소(As) 등의 금속 또는 이들 금속의 1종 또는 2종 이상의 합금에 반응성 가스로 산소( $O_2$ ), 질소( $N_2$ ), 일산화탄소(CO), 이산화탄소( $CO_2$ ), 이산화질소( $NO_2$ ), 산화질소(NO), 암모니아( $NH_3$ ), 메탄( $CH_4$ ) 또는 불소(F) 등을 사용하는 재료 또는 융점이 높은 금속의 실리사이드(Si), 예를 들면 몰리브덴(Mo), 하프늄(Hf), 주석(Sn), 텅스텐(W), 탄탈륨(Ta), 지르코늄(Zr) 등의 실리사이드(Si)에 산소( $O_2$ ), 질소( $N_2$ ), 이산화탄소( $CO_2$ ) 또는 이산화질소( $NO_2$ ) 등의 반응성 가스가 1종 또는 2종 이상이 사용된 재료를 포함하여 형성될 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 위상 반전막은  $MoSiON$ ,  $MoSiN$ ,  $MoSiOCN$ ,  $WSiON$ ,  $WSiOCN$ ,  $HfON$ ,  $HfOCN$ ,  $HfCO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $SnON$ ,  $SnOCN$ ,  $ITO$ ,  $TaSiN$ ,  $TaSiON$ ,  $ZrSi$ ,  $ZrSiN$ ,  $ZrSiON$  및  $ZrSiOCN$ 로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하여 형성될 수 있으며, 바람직하게는  $MoSiON$  또는  $MoSiN$ 를 포함하여 형성될 수 있다.
- [0042] 이와 같이, 제2 패터닝 공정을 수행한 이후, 위상 반전 마스크 표면에는 묘화, 현상 및 식각공정 등의 패터닝 공정 과정에서 유발된 이물질들이 잔존할 수 있으며, 이러한 이물질들이 경화되어 고착성 이물질로 변할 수도 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따른 세정 공정은 이러한 고착성 이물질을 제거하기 위한 과정에 적용될 수 있으며, 본 발명의 다른 실시예에 따른 표면 개질 공정은 상기 세정 공정을 수행하기 전에 상기 위상 반전 마스크를 전처리하는 방법으로서, 상기 세정 공정의 반복적인 수행에도 불구하고 상기 위상 반전 마스크 상에 발생할 수 있는 임의의 손상(defect)을 억제 및/또는 저감하기 위해 적용될 수 있다.
- [0044] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, 상기 위상 반전 마스크 상에  $N_2O$  플라즈마 처리,  $NH_3$  플라즈마 처리 및  $NH_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 여기서, 표면 개질(surface modification)이란 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면에 포함된 원소들의 조성(농도) 변화를 야기하는 처리를 의미하며, 일 실시예에 있어서, 상기 표면 개질에 의해 상기 표면 상의 실리콘(Si), 산소(O) 및/또는 질소(N)의 조성(농도)이 변화될 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 표면 상의  $SiO_2$  및/또는  $Si_3N_4$ 의 조성의 변화(농도)가 야기될 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 세정 공정에 의해 상기 위상 반전 마스크 상에 발생할 수 있는 임의의 손상을 억제 및/또는 저감하기 위한 전처리 수단으로  $NH_3$  어닐링 공정이 제안된다. 상기  $NH_3$  어닐링 공정은 퍼니스(furnace)를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0047]  $NH_3$  어닐링 공정은  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  이상으로 유지되는 온도 조건의 암모니아( $NH_3$ ) 분위기에서 0.5 ~ 1 시간 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  이상으로 유지되는 온도 조건의 암모니아 분위기에서 0.5 ~ 1 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0048] 이 때, 암모니아( $NH_3$ ) 분위기를 조성하기 위한 암모니아( $NH_3$ ) 가스는 상기 퍼니스(furnace) 내로 250 ~ 350 sccm (standard cubic centimeter per minutes; 1분당 1cc로 흐르는 유량의 단위)의 유속으로 제공되는 것이



바람직하다.

- [0049] 상기와 같은 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 분위기를 조성하기 위해 제공되는 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 가스의 유속과 어닐링 시간은  $\text{NH}_3$  어닐링에 의해 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면에 포함된 원소들의 조성(농도) 변화를 야기하기에 충분한 조건이면 무방하다.
- [0050] 다만, 상기 퍼니스(furnace) 내로 유입되는 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 가스의 유속이 250 sccm 미만인 경우, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면 상에서 세정 공정을 수행하는 동안 0.01 nm/분 이하의 식각비(etch rate)를 가지거나 5 회의 세정 공정당 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하는 정도의 조성(농도) 변화를 야기할 수 없으며, 350 sccm을 초과할 경우, 오히려 표면 개질 정도가 심해져 패턴 결함이 발생하는 등의 문제가 발생한다.
- [0051] 또한, 상기  $\text{NH}_3$  어닐링 공정에 의한 표면 개질 정도는 상기 어닐링 온도에 의해 좌우된다. 즉, 상기 어닐링 온도가 450 °C 미만일 경우, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면에 포함된 원소들의 조성(농도) 변화, 보다 구체적으로 상기 표면에 포함된 실리콘(Si), 산소(O) 및/또는 질소(N)의 조성(농도) 변화를 야기하기에 충분한 에너지가 공급되기 어렵다.
- [0052] 물론 어떠한 어닐링도 수행되지 않은 표면보다 450 °C 미만의 어닐링 온도 조건일지라도  $\text{NH}_3$  어닐링 공정이 수행된 표면에서 임의의 손상은 어느 정도 억제될 수 있으나, 불충분한 에너지 조건에서의 어닐링은 예를 들어, 세정 공정을 수행하는 동안 0.01 nm/분 이하의 식각비(etch rate)를 가지거나 5 회의 세정 공정당 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하는 등과 같이 본 발명에서 목적으로 하는 충분한 표면 개질 효과를 나타내기 어렵다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른  $\text{NH}_3$  어닐링 공정은 450 °C 이상의 온도 조건이라면 적절히 선택되어 수행될 수 있다. 다만, 바람직하게는 상기 어닐링 온도는 600 °C 이상인 것이 바람직하다.
- [0054] 본원에 설명된 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따라 표면 개질된 위상 반전 마스크는 세정 공정을 수행하는 동안 1 회의 세정 공정당 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하도록 하는 것을 목적으로 한다.
- [0055] 하기의 설명될 실시예에 나타난 바와 같이, 어떠한 어닐링도 수행되지 않은 경우, 5회의 세정 공정당 약 3 nm의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생한다. 반면, 450 °C의 어닐링 온도로 표면 개질된 경우, 5 회의 세정 공정당 약 1 nm의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하며, 이는 본 발명의 목적에 부합하는 것을 확인할 수 있다. 다만, 상기의 어닐링 온도가 600 °C 이상일 경우, 상기 임계치수(critical dimension) 손실은 현저하게 억제되어 약 0.5 nm 이하를 나타낸다.
- [0056] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 세정 공정에 의해 상기 위상 반전 마스크 상에 발생할 수 있는 임의의 손상을 억제 및/또는 저감하기 위한 전처리 수단으로  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 또는  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리 공정이 제안된다. 상기 플라즈마 처리 공정에 사용되는 플라즈마 장비는 PEVCD (plasma-enhanced chemical vapor deposition)을 통해 플라즈마를 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면 상에 증착시킬 수 있다.
- [0057] 여기서, 상기  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 또는  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리 공정은 서로 동일한 장비를 통해 수행될 수 있으나, 플라즈마 처리를 위해 제공되는  $\text{NH}_3$  및  $\text{N}_2\text{O}$ 의 유속 및 압력은 서로 상이한 조건에서 수행될 수 있다.
- [0058] 상기  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리는 300 ~ 400 mTorr의 압력 하, 50 ~ 70 sccm의 유속으로 제공되는 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 분위기에서 1 ~ 20 분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 330 ~ 370 mTorr의 압력 하, 55 ~ 65 sccm의 유속으로 제공되는 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 분위기에서 5 ~ 15 분 동안 수행될 수 있다.
- [0059] 상기  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리는 500 ~ 600 mTorr의 압력 하, 1400 ~ 1600 sccm의 유속으로 제공되는 아산화질소( $\text{N}_2\text{O}$ ) 분위기에서 1 ~ 20 분 동안 수행될 수 있고, 바람직하게는 530 ~ 570 mTorr의 압력 하, 1450 ~ 1550 sccm의 유속으로 제공되는 아산화질소( $\text{N}_2\text{O}$ ) 분위기에서 5 ~ 15 분 동안 수행될 수 있다.
- [0060] 상기와 같은 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 또는 아산화질소( $\text{N}_2\text{O}$ ) 분위기를 조성하기 위해 제공되는 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 또는 아산화질소( $\text{N}_2\text{O}$ )의 유속과 사용 압력은 플라즈마 처리에 의해 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면에

포함된 원소들의 조성(농도) 변화를 야기하기에 충분한 조건이면 무방하다.

- [0061] 다만, 상기 제공되는 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 또는 아산화질소( $\text{N}_2\text{O}$ )의 유속이 각각 300 또는 500 sccm 미만인 경우, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면 상에서 세정 공정을 수행하는 동안 0.02 nm/분 이하의 식각비(etch rate)를 가지거나 5 회 이상의 세정 공정당 1.5 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하는 정도의 조성(농도) 변화를 야기할 수 없으며, 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 또는 아산화질소( $\text{N}_2\text{O}$ )의 유속이 각각 400 또는 600 sccm을 초과할 경우, 오히려 표면 개질 정도가 심해져 패턴 결함이 발생하는 등의 문제가 발생한다.
- [0062] 또한, 상기 플라즈마 처리 공정에 의한 표면 개질 정도는 상기 플라즈마 처리 시간에 의해 좌우된다. 즉, 상기 플라즈마 처리 시간이 1 분 미만일 경우, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면에 포함된 원소들의 조성(농도) 변화, 보다 구체적으로 상기 표면에 포함된 실리콘(Si), 산소(O) 및/또는 질소(N)의 조성(농도) 변화를 야기하기에 충분한 플라즈마 시간을 제공할 수 없다.
- [0063] 즉, 상기에 명시된 압력과 유속 조건으로 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면 상에 플라즈마를 처리할 경우, 적어도 1 분의 활성화(activation) 시간이 필요하다.
- [0064] 플라즈마 처리 시간이 1 분을 초과하면, 표면 개질에 따른 손상(defect)억제 효과는 선형적으로 증가되는 반면, 오히려 플라즈마 처리 시간이 20 분을 넘어서면 상기 노출 표면이 열화됨에 따른 패턴 손상이 발생할 수 있다.
- [0065] 일 실시예에 있어서, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계는 상기 위상 반전 마스크의 표면을 황산 또는 암모늄을 포함하는 용액으로 세정한 후 수행될 수 있으며, 상기 세정은 상온에서 수행될 수 있다.
- [0066] 일 실시예에 있어서, 상기 용액 내 황산 및 과산화수소의 혼합 비율이 2:1 (부피%) 내지 5:1 (부피%)일 수 있다.
- [0067] 일 실시예에 있어서, 상기 위상 반전 마스크의 표면을 SPM 용액으로 세정한 후 탈이온수로 적어도 1 회 린스한 뒤, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계가 수행될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, (a) 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계 후, 적어도 한 번의 세정 공정을 수행하는 단계;를 포함하는 위상 반전 마스크의 세정 방법이 제공될 수 있다.
- [0069] 여기서, 상기 (a) 단계는 상기 위상 반전 마스크 상에  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리,  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 및  $\text{NH}_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질하는 것을 특징으로 한다.
- [0070] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계는 황산 또는 암모늄을 포함하는 용액으로 상기 위상 반전 마스크를 세정하는 것일 수 있다.
- [0071] 상기 황산 또는 암모늄을 포함하는 용액으로는 황산 및 순수를 포함하는 SPM 용액 및/또는 수산화 암모늄, 과산화 수소 및 순수를 포함하는 APM 용액으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0072] 일반적으로, 위상 반전 마스크의 표면 상에 부착된 이물질을 제거하기 위한 세정 공정에서 반복 세정에 따른 투광 기관 또는 위상 반전 패턴이 식각되어 두께가 변화됨에 따라 상기 투광 기관을 투과하는 투과율 및/또는 상기 위상 반전 패턴의 위상차가 변할 수 있다.
- [0073] 또한, 암모니아 용액 또는 황산 용액을 포함하는 세정액은 세정 능력이 우수하여 상기 위상 반전 마스크의 표면 상에 경화된 고착성 이물질을 제거하기에는 용이하나, 상기 투광 기관 또는 위상 반전 패턴의 표면이 미세하게 식각되어 두께 변화를 야기하고 이에 따른 투과율 및/또는 위상차의 변화를 야기하는 바, 상기 고착성 이물질을 제거하기 위한 세정 횟수의 제한이 따른다.
- [0074] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 위상 반전 마스크 상에  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리,  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 및  $\text{NH}_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질한 후, 적어도 한 번의 세정 공정을 수행할 경우, 암모니아 용액 또는 황산 용액을 포함하는 세정액을 사용하여 반복 세정을 하더라도 상기 투광 기관의 투과율 및/또는 상기 위상 반전 패턴의 위상차의 변화를 효과적으로 억제할 수 있다.

- [0075] 즉, 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면 상의 실리콘(Si), 산소(O) 및/또는 질소(N)의 조성(농도), 보다 구체적으로 상기 표면 상의  $\text{SiO}_2$  및/또는  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 조성의 변화(농도)를 야기할 수 있는 표면 개질을 통해 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면의 두께 손실을 억제할 수 있으며, 이에 따라 세정 공정의 여유도를 확보하여 반복 세정하는 횟수를 증가시킬 수 있다.
- [0076] 따라서, 상기 위상 반전 마스크의 표면 상에 유발된 고착성 이물질을 반복 세정을 통해 완전히 제거함과 동시에 상기 투광 기관의 표면 및 위상 반전 패턴이 세정액에 의해 미세하게 식각됨에 따른 투과율 및/또는 위상차의 변화를 방지할 수 있다.
- [0077] 예를 들어, 상기 (a) 단계에서  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리,  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 및  $\text{NH}_3$  어닐링으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 1 회의 세정 공정당 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생할 수 있다.
- [0078] 보다 구체적으로, 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  어닐링 공정에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 0.01 nm/분 이하의 식각비(etch rate)를 가질 수 있다.
- [0079] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  어닐링 공정에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 5 회의 세정 공정당 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생할 수 있다.
- [0080] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 또는  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 0.02 nm/분 이하의 식각비(etch rate)를 가질 수 있다.
- [0081] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계에서  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리 또는  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리에 의해 표면 개질된 위상 반전 마스크는 상기 (b) 단계의 세정 공정을 수행하는 동안 5 회의 세정 공정당 1.5 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생할 수 있다.
- [0082] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

## [0083] 실시예

### [0084] 실험 방법

- [0085] 실험에 사용된 위상 반전 마스크는 MoSiON 마스크로 Blank 마스크의 두께는 75 nm이며 패턴 마스크(patterned mask)의 패턴 크기(pattern size)는 165 nm 였다. APM 세정액( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28-30%, Sigma-Aldrich :  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, Sigma-Aldrich : DI water)을 이용한 마스크의 세정 후에 CD loss 를 줄이기 위하여, 우선 MoSiON 마스크를 SPM 세정액을 사용하여 상온에서 10분 세정 한 뒤 DI water 로 두 번 린스(rinse) 하였다.
- [0086] 그리고 나서, 린스된 마스크를 건조시킨 뒤, 각각에 대하여  $\text{O}_2$  플라즈마,  $\text{N}_2$  플라즈마,  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마,  $\text{NH}_3$  플라즈마 또는  $\text{NH}_3$  어닐링 처리를 수행하였다.
- [0087]  $\text{O}_2$  플라즈마 처리는 반응성 이온 에칭(Reactive Ion Etching; RIE, EDD Co., E5) 장비를 이용하여 200 W의 RF 전력 및 200 mTorr의 압력 하에서  $\text{O}_2$  가스를 50 sccm의 유속으로 제공하면서 20분 동안 수행되었다.  $\text{N}_2$  플라즈마 처리는 동일한 장비를 이용하여 500 W의 RF 전력 및 500 mTorr의 압력 하에서,  $\text{N}_2$  가스를 50 sccm의 유속으로 제공하면서 20분 동안 수행되었다.
- [0088] 또한,  $\text{N}_2\text{O}$  플라즈마 처리는 PECVD 장비를 이용하여 60 W의 RF 전력 및 550 mTorr의 압력 하에서,  $\text{N}_2\text{O}$  가스를 1500 sccm의 유속으로 제공하면서 20분 동안 수행되었다. 마찬가지로,  $\text{NH}_3$  플라즈마 처리는 동일한 장비를 이용

하여 60 W의 RF 전력 및 350 mTorr의 압력 하에서,  $\text{NH}_3$  가스를 60 sccm의 유속으로 제공하면서 20분 동안 수행되었다.

[0089] 마지막으로  $\text{NH}_3$  어닐링 처리는 저압화학기상증착(Low Pressure Chemical Vapor Deposition; LPCVD, SUNGJIN SEMITECH Co., SJF1000-T1) 장비를 이용하여 250 mTorr의 압력 하에서,  $\text{NH}_3$  가스를 300 sccm의 유속으로 제공하되, 각각 450 °C, 600 °C 및 750 °C 조건에서 30분 동안 수행되었다.

[0090] 각각의 플라즈마 또는 어닐링 처리를 마친 뒤 항온조기를 이용해 30 °C에서 APM ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28-30%, Sigma-Aldrich :  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%, Sigma-Aldrich : DI water 1:1:100) 세정액을 이용해 6시간 동안 세정을 수행하였으며, 세정이 이루어지는 동안 파라필름을 이용해 세정용액의 오염방지 및 농도변화를 방지했으며 2시간마다 새로운 APM 세정액으로 교체하였다.

[0091] MoSiON 의 Blank 마스크의 임계치수(critical dimension) 손실 변화를 확인하기 위해 69.8°의 입사각(incident angle)에서 분광타원해석기(Spectroscopic Ellipsometer; Nano-view, SE MG-1000)를 사용하여 표면 개질 전, 후 및 APM 세정 후의 두께를 측정하였으며, 패턴 마스크(Patterned mask)의 임계치수(critical dimension) 손실 변화를 확인하기 위해 필드 방사 주사형 전자 현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM, JEOL, JSM-6701F)을 사용하여 표면 개질 전, 후 및 APM 세정 후의 패턴 크기(Pattern size)를 측정했다. 또한, 표면 개질 전, 후 표면에서의 조성 변화를 살펴보기 위해 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS Depth profile, Thermo U. K., K-alpha)을 사용하여 분석하였다.

#### [0092] 플라즈마 처리에 따른 표면 개질 결과

[0093] 도 2, 도 4, 도 6 및 도 8에는 MoSiON (blank) 마스크의 표면 개질 전, 표면 개질 후 및 APM (SC1) 세정액을 이용한 반복 세정 후에 따른 마스크의 두께 변화가 도시되어 있다.

[0094]  $\text{O}_2$  플라즈마 처리에 따른 표면 개질 결과를 나타난 도 2를 참조하면,  $\text{O}_2$  플라즈마 처리에 의해 blank 마스크의 두께가 증가된 것을 확인할 수 있으며, 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 blank 마스크의 두께도 증가되었다. 또한, 초기 마스크의 두께를 고려한 임계치수(critical dimension) 손실의 경우,  $\text{O}_2$  플라즈마 처리 시간이 20 분일 경우에 한하여, 5 회의 세정 공정당 약 1 nm 정도의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하였다.

[0095] 상기  $\text{O}_2$  플라즈마 처리 시간에 따른 임계치수(critical dimension) 손실값의 변화는 하기의 표 1에 기재되어 있다.

**표 1**

$\text{O}_2$ 플라즈마 처리 시간	초기 마스크 두께 고려한 임계치수 손실값 (nm/5회)	초기 마스크 두께 고려하지 않은 임계치수 손실값 (nm/5회)
미처리	3	-
2분	2	2
6분	2	3
20분	1	2

[0097]  $\text{N}_2$  플라즈마 처리에 따른 표면 개질 결과를 나타난 도 4를 참조하면,  $\text{N}_2$  플라즈마 처리에 의해 blank 마스크의 두께가 증가된 것을 확인할 수 있었으며, 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 blank 마스크의 두께도 증가되었다. 또한, 임계치수(critical dimension) 손실의 경우,  $\text{N}_2$  플라즈마 처리 시간이 2 ~ 6 분일 경우에 한하여, 5 회의 세정 공정당 약 1 nm 정도의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하였다. 초기 마스크의 두께를 고려한 임계치수(critical dimension) 손실의 경우, (-) 값을 나타내었는데 이는 세정 후  $\text{N}_2$  플라즈마 결과물이 마스크 표면 상에 잔류하여 발생하는 것으로 확인되었다.

[0098] 상기  $N_2$  플라즈마 처리 시간에 따른 임계치수(critical dimension) 손실값의 변화는 하기의 표 2에 기재되어 있다.

표 2

[0099]

$N_2$ 플라즈마 처리 시간	초기 마스크 두께 고려한 임계치수 손실값 (nm/5회)	초기 마스크 두께 고려하지 않은 임계치수 손실값 (nm/5회)
미처리	3	-
2분	-1	1
6분	-1	1
20분	-5	2

[0100]  $N_2O$  플라즈마 처리에 따른 표면 개질 결과를 나타낸 도 6을 참조하면,  $N_2O$  플라즈마 처리 전, 후에 걸쳐 blank 마스크의 두께 변화는 관찰되지 않았으며, 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따른 blank 마스크의 두께의 변화도 미비하였다. 또한, 20 분 동안 플라즈마를 처리한 경우를 제외하고, 모든 플라즈마 처리 조건에서 미처리된 마스크보다 적은 임계치수(critical dimension) 손실값을 나타내었다.

[0101] 상기  $N_2O$  플라즈마 처리 시간에 따른 임계치수(critical dimension) 손실값의 변화는 하기의 표 3에 기재되어 있다.

표 3

[0102]

$N_2O$ 플라즈마 처리 시간	식각비 (nm/min)	임계치수 손실값 (nm/5회)
미처리	0.03	3
1분	0.02	2
2분	0.02	2
5분	0.02	2
10분	0.02	1.5
20분	0.03	3

[0103]  $NH_3$  플라즈마 처리에 따른 표면 개질 결과를 나타낸 도 8을 참조하면,  $NH_3$  플라즈마 처리 전, 후에 걸쳐 blank 마스크의 두께 변화는 관찰되지 않았으며, 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따른 blank 마스크의 두께의 변화도 미비하였다. 또한, 모든 플라즈마 처리 조건에서 미처리된 마스크보다 적은 임계치수(critical dimension) 손실값을 나타내었다.

[0104] 상기  $NH_3$  플라즈마 처리 시간에 따른 임계치수(critical dimension) 손실값의 변화는 하기의 표 4에 기재되어 있다.

표 4

[0105]

$NH_3$ 플라즈마 처리 시간	식각비 (nm/min)	임계치수 손실값 (nm/5회)
미처리	0.03	3
1분	0.02	2
2분	0.02	2
5분	0.02	2
10분	0.01	1.4
20분	0.02	2

[0106] 도 3, 도 5, 도 7 및 도 9에는 패턴(patterned) 마스크의 표면 개질 전, 표면 개질 후 및 APM (SC1) 세정액을 이용한 반복 세정 후에 따른 임계치수(critical dimension) 손실 결과가 도시되어 있다.

[0107] O<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 따른 표면 개질 결과를 나타낸 도 3을 참조하면, 초기 패턴 마스크의 폭을 고려한 임계치수(critical dimension) 손실값의 경우(A-C), 20분 동안 O<sub>2</sub> 플라즈마의 처리 조건에서 5 회의 세정 공정당 약 0.4 nm 정도의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하였다. 다만, O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 후 패턴 크기의 증가가 확인되었다. 이러한 패턴 크기의 증가는 반도체 공정 시 심각한 패턴 오류를 야기할 수 있다.

[0108] N<sub>2</sub> 플라즈마 처리에 따른 표면 개질 결과를 나타낸 도 5를 참조하면, O<sub>2</sub> 플라즈마 처리보다 더 큰 패턴 크기 증가를 유발하였다.

[0109] N<sub>2</sub>O 또는 NH<sub>3</sub> 플라즈마 처리에 따른 표면 개질 결과를 나타낸 도 7 및 도 9를 참조하면, 초기 패턴 마스크의 폭을 고려한 임계치수(critical dimension) 손실값의 경우, 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 감소되는 것을 확인할 수 있었으며, O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub> 플라즈마 처리 결과와 같은 패턴 크기의 증가는 관찰되지 않았다.

#### [0110] 어닐링 처리에 따른 표면 개질 결과

[0111] 도 10에는 MoSiON (blank) 마스크의 표면 개질 전, 표면 개질 후 및 APM (SC1) 세정액을 이용한 반복 세정 후에 따른 마스크의 두께 변화가 도시되어 있다.

[0112] NH<sub>3</sub> 어닐링 처리에 따른 표면 개질 결과를 나타낸 도 10을 참조하면, NH<sub>3</sub> 어닐링 처리 전, 후에 걸쳐 blank 마스크의 두께 변화는 관찰되지 않았으며, 어닐링 온도가 증가함에 따른 blank 마스크의 두께의 변화도 미비하였다. 또한, 모든 어닐링 처리 조건에서 미처리된 마스크보다 상당히 적은 임계치수(critical dimension) 손실값을 나타내었으며, 특히 어닐링 온도가 증가함에 따라 임계치수(critical dimension) 손실값은 더욱 감소되었다(도 11 참조).

[0113] 상기 NH<sub>3</sub> 어닐링 온도에 따른 임계치수(critical dimension) 손실값의 변화는 하기의 표 5에 기재되어 있다.

표 5

NH <sub>3</sub> 어닐링 온도	초기 마스크 두께 고려한 임계치수 손실값 (nm/5회)
미처리	3
450 °C	1
600 °C	0.5
750 °C	0.4

[0115] 도 12에는 패턴(patterned) 마스크의 표면 개질 전, 표면 개질 후 및 APM (SC1) 세정액을 이용한 반복 세정 후에 따른 임계치수(critical dimension) 손실 결과가 도시되어 있다.

[0116] NH<sub>3</sub> 어닐링 처리에 따른 표면 개질 결과를 나타낸 도 12를 참조하면, 750 °C의 NH<sub>3</sub> 어닐링 처리 조건에서 5 회의 세정 공정당 약 1 nm 이하의 임계치수(critical dimension) 손실이 발생하였다. 또한, O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub> 플라즈마 처리 결과와 같은 패턴 크기의 증가는 관찰되지 않았다.

#### [0117] 표면 개질 조건에 따른 마스크 표면에서의 조성 변화

[0118] 표면 개질 조건에 따른 마스크 표면에서의 원자별 농도 변화를 확인하기 위해 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)을 이용하여 depth profile을 분석하였다(도 13 내지 도 16 참조).



- [0119] 표면 개질되지 않은 마스크의 XPS depth profile로부터 얻어진 Si, O, N 및 Mo의 원자 농도를 나타낸 도 13을 참조하면, 표면으로부터 4nm 까지는 조성의 증감이 이루어 지며, 이후 60 nm 까지는 각 원소 별 성분이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 가장 많은 원소의 비중을 차지하는 것은 Si (Silicon)이며 가장 적은 원소의 비중을 차지하는 것은 Mo (Molybdenum) 이었다. 여기서, Silicon 은 Oxygen 또는 Nitrogen 과 결합을 하고 있는 것으로 확인되며, 적은 양의 Molybdenum 이 Oxygen 과 결합하고 있는 것으로 확인된다. 75 nm 이후의 원자 농도의 변화는 퀴즈층으로 향해감에 따른 변화라고 볼 수 있다.
- [0120] O<sub>2</sub> 플라즈마 처리된 마스크의 XPS depth profile로부터 얻어진 Si, O, N 및 Mo의 원자 농도를 나타낸 도 14를 참조하면, 표면으로부터 15nm 까지는 Oxygen 이 증가했으며, 이후 70nm 까지는 각 원자별 농도가 일정하게 유지되었다. 이후 약 85nm 이후에는 Silicon과 Oxygen 만이 존재하는 것을 확인할 수 있었는 바, 이는 SiO<sub>2</sub>층이라고 볼 수 있다.
- [0121] N<sub>2</sub> 플라즈마 처리된 마스크의 XPS depth profile로부터 얻어진 Si, O, N 및 Mo의 원자 농도를 나타낸 도 15를 참조하면, 표면으로부터 20nm 까지 SiO<sub>2</sub> 가 나타나며 이후 각 원자별 농도의 증감을 나타내다가 약 40nm 에서 95nm까지는 모든 원자의 농도가 일정해지는 것을 확인할 수 있다.
- [0122] NH<sub>3</sub> 어닐링 처리된 마스크의 XPS depth profile로부터 얻어진 Si, O, N 및 Mo의 원자 농도를 나타낸 도 16을 참조하면, 표면으로부터 4nm 까지 Oxygen 의 농도는 증가하고, Nitrogen 의 농도는 감소하였으며, 70 nm 까지는 각 원소자별 농도가 일정하게 유지되었다.
- [0123] 상기 각 표면 개질 조건에 따른 XPS depth profile을 토대로 마스크 표면에서의 조성 변화를 확인하기 위해 피크 조정(pick fitting)을 수행하였다(도 17 내지 도 20 참조).
- [0124] 각 표면 개질 조건에 대한 Si2p의 XPS 스펙트럼을 나타낸 도 17을 참조하면, SiO<sub>2</sub>와 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>에 대한 피크가 관찰되었으며, 플라즈마 처리된 마스크에서는 많은 양의 SiO<sub>2</sub> 를 나타내는 피크와 극소량의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>를 나타내는 피크가 관찰되었다.
- [0125] 반면, 어닐링 처리된 마스크에서는 역시 많은 양의 SiO<sub>2</sub>를 나타내는 피크가 관찰되었지만 이와 동등한 수준의 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 피크도 관찰되었으며, 상기 두 피크의 counts 차이는 약  $1 \times 10^3$  정도이다.
- [0126] 각 표면 개질 조건에 대한 O1s의 XPS 스펙트럼을 나타낸 도 18을 참조하면, 모든 표면 개질 조건 하에서 SiO<sub>2</sub>에 대한 단일 피크가 관찰되었으나, 각 표면 개질 조건에 대한 N1s의 XPS 스펙트럼을 나타낸 도 19를 참조하면, 표면 개질되지 않은 마스크(as-received)와 어닐링 처리된 마스크에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 에 대한 피크가 관찰되었으나, 플라즈마 처리된 마스크에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 에 대한 피크가 관찰되지 않았다.
- [0127] 각 표면 개질 조건에 대한 Mo3d의 XPS 스펙트럼을 나타낸 도 20을 참조하면, Mo<sup>4+</sup> 및 Mo<sup>6+</sup>에 대한 두 피크는 플라즈마 처리된 마스크에서는 관찰되지 않았으나, 표면 개질되지 않은 마스크(as-received)와 어닐링 처리된 마스크에서는 관찰되었다.
- [0128] NH<sub>3</sub> 어닐링 처리 결과 oxygen의 농도가 증가된 것을 확인할 수 있었으며, 상기 증가된 농도의 oxygen은 SiO<sub>2</sub>와 결합을 형성하여 임계치수(critical dimension) 손실을 감소시킬 수 있는 것이다.
- [0129] 반면, 플라즈마 처리된 마스크는 어닐링 처리된 마스크보다 더 높은 oxygen의 농도를 가지고 있으나, 과도하게 증가된 oxygen의 농도가 오히려 임계치수(critical dimension) 손실을 증가시키는 결과를 초래하였다.
- [0130] 즉, 상기에 상세히 설명된 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따르면, 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, 상기 위상 반전 마스크 상에 N<sub>2</sub>O 플라즈마 처리, NH<sub>3</sub> 플라즈마 처리 및 NH<sub>3</sub> 어닐링 으로부터 선택되는 적어도 하나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질함으로써 세정 공정 동안 위상 반전 마스크 상의 고착성 이물질 및/또는 헤이즈 손상이 발생하는 것을 효과적으로 감소시킨 위상 반전 마스크를 제공할 수 있다.
- [0131] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 투광 기관 상에 위상 반전 패턴이 형성된 위상 반전 마스크에 있어서, 상기 위상 반전 마스크 상에 N<sub>2</sub>O 플라즈마 처리, NH<sub>3</sub> 플라즈마 처리 및 NH<sub>3</sub> 어닐링으로부터 선택되는 적어도 하

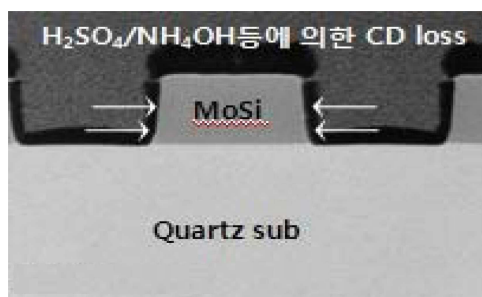
나의 공정을 수행하여 상기 위상 반전 패턴 및 상기 투광 기관의 노출된 표면을 개질한 후 적어도 한 번의 세정 공정을 수행함으로써 반복 세정 공정에도 불구하고 위상 반전 마스크 상에 고착성 이물질 및/또는 헤이즈 손상 등이 효과적으로 제거될 수 있는 세정 방법을 제공할 수 있다.

[0132]

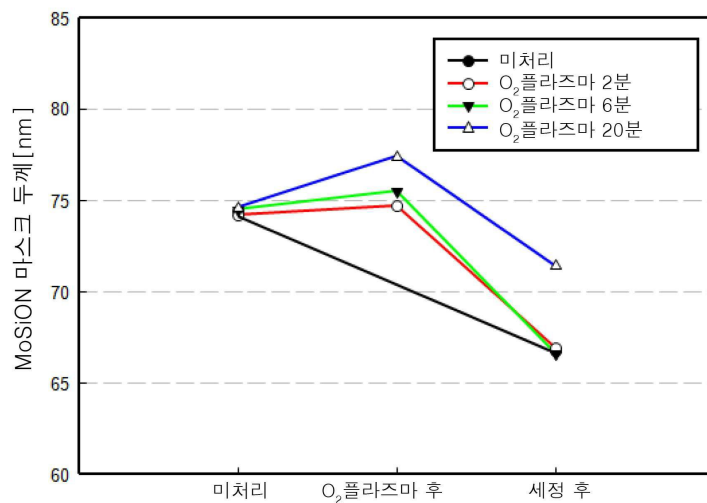
이상, 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다 할 것이다.

## 도면

### 도면1

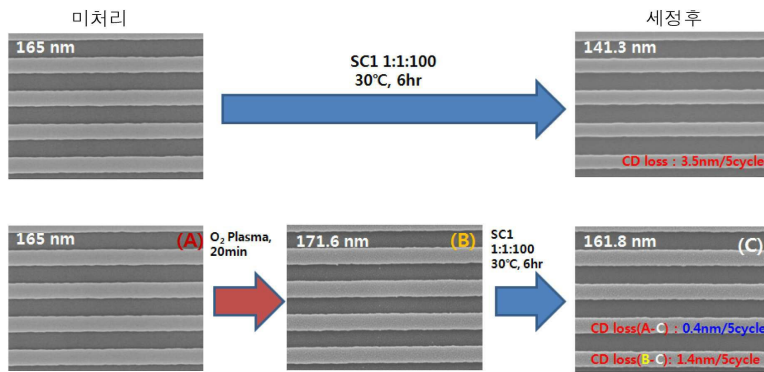


### 도면2

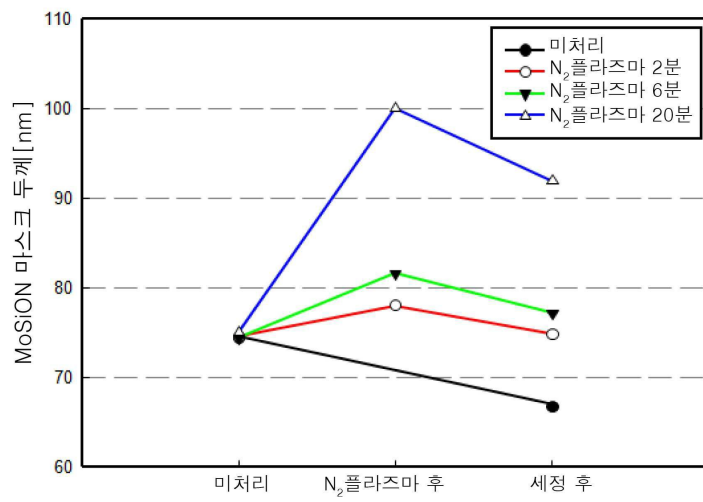




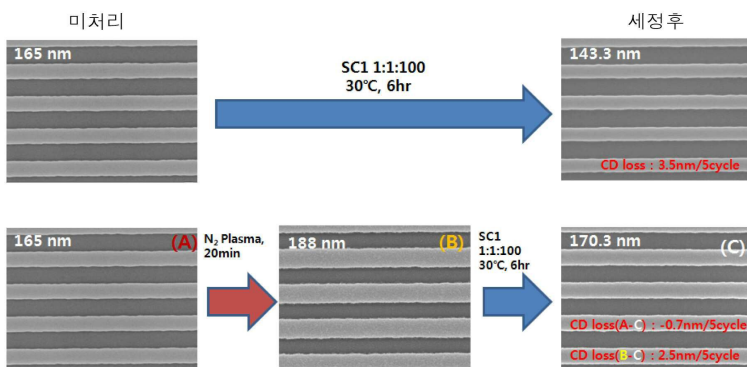
도면3



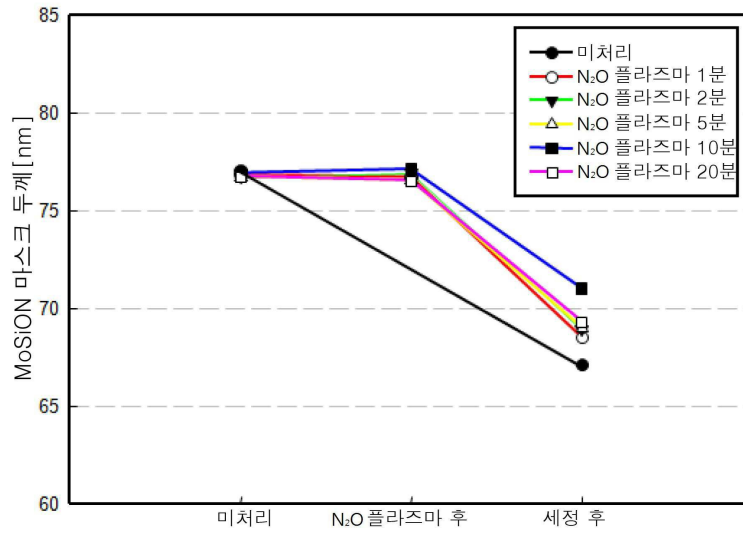
도면4



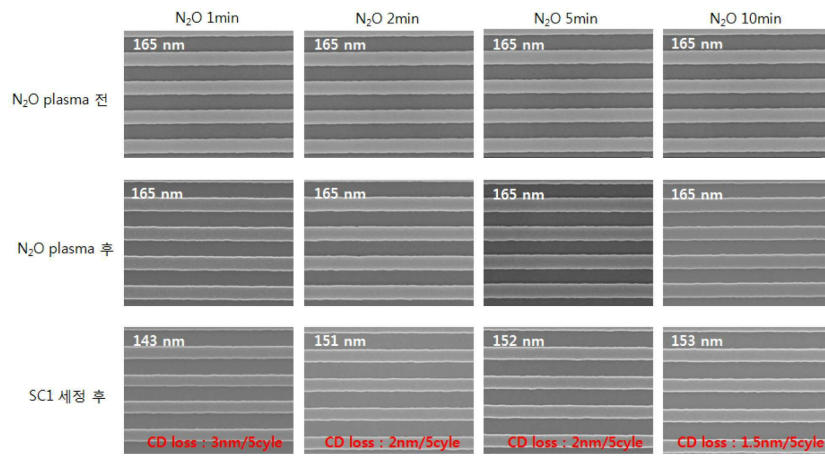
도면5



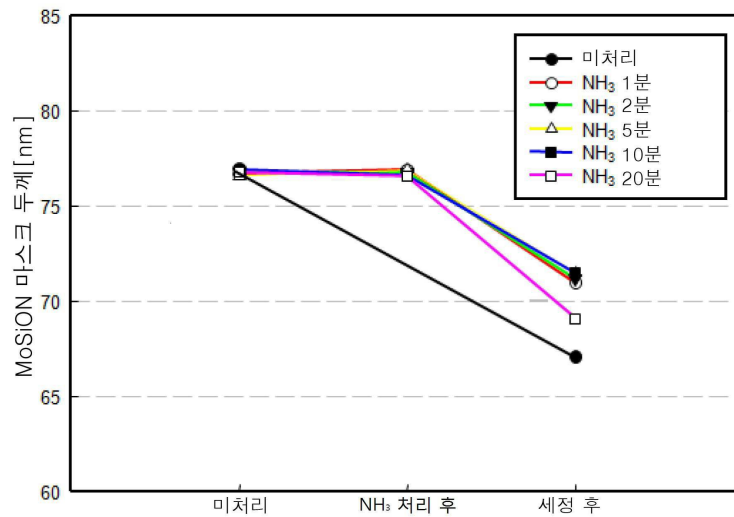
도면6



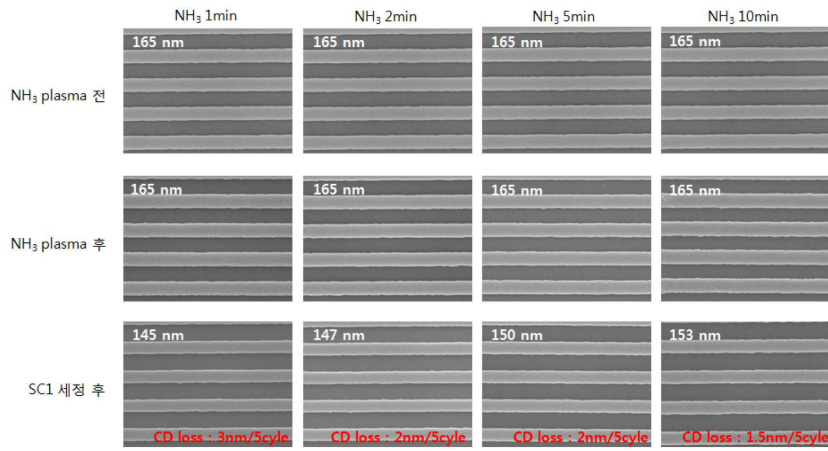
도면7



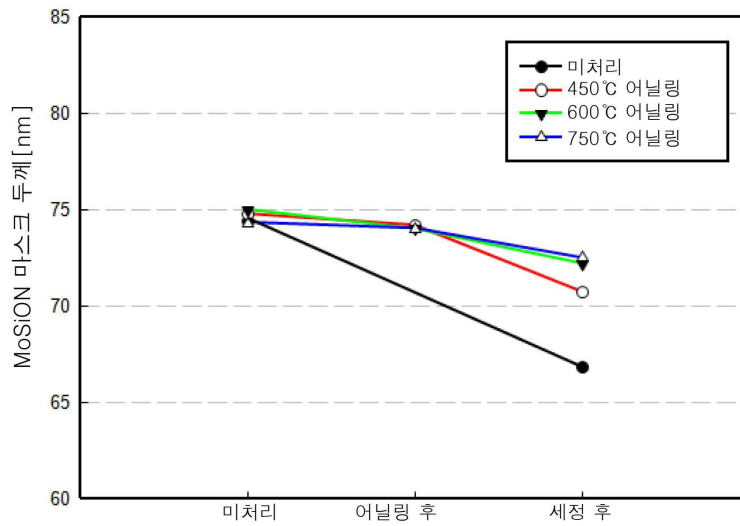
도면8



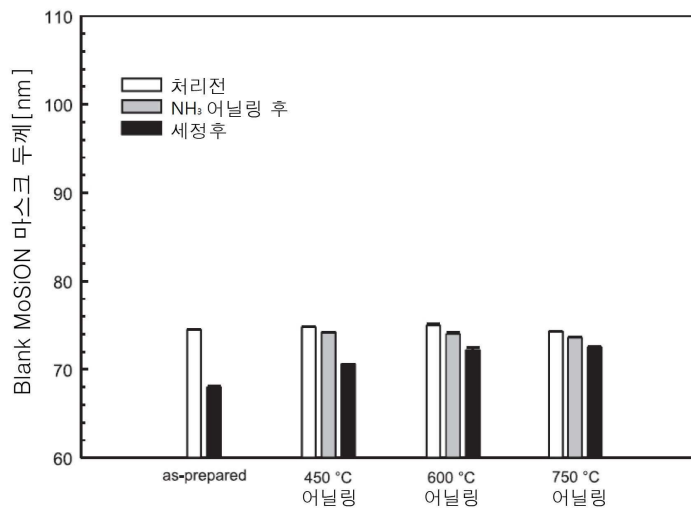
도면9



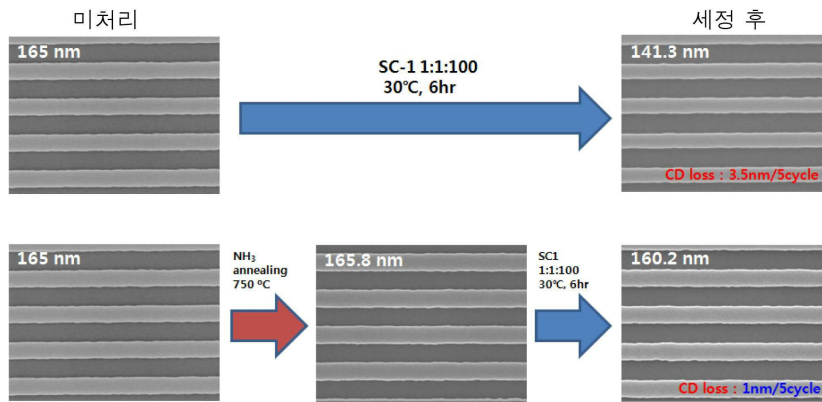
도면10



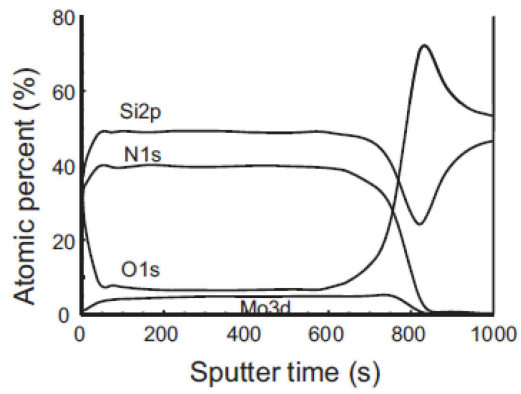
도면11



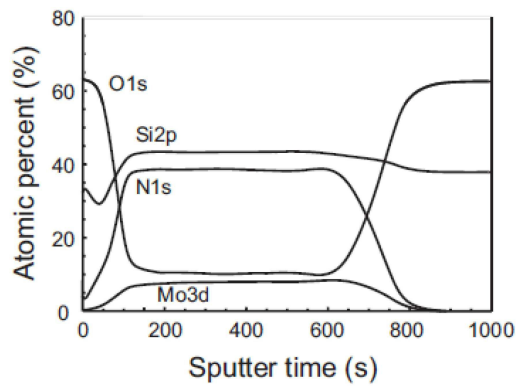
도면12



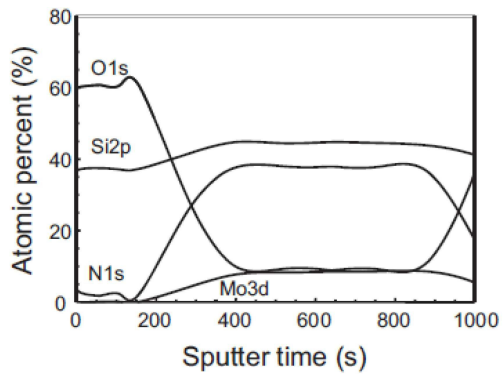
도면13



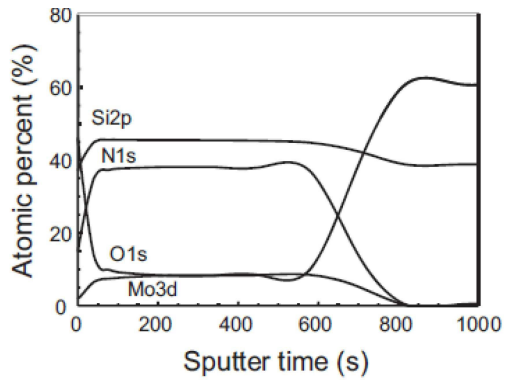
도면14



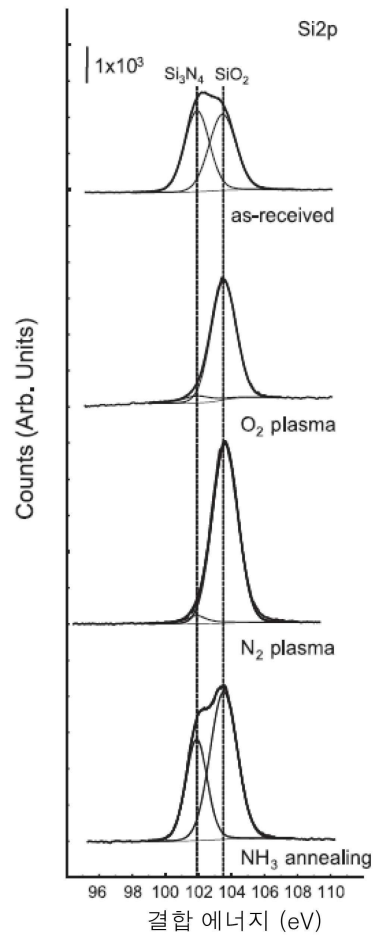
도면15



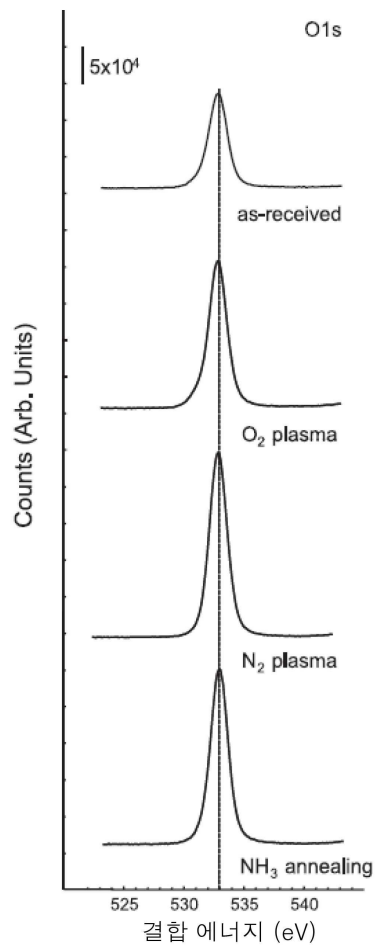
도면16



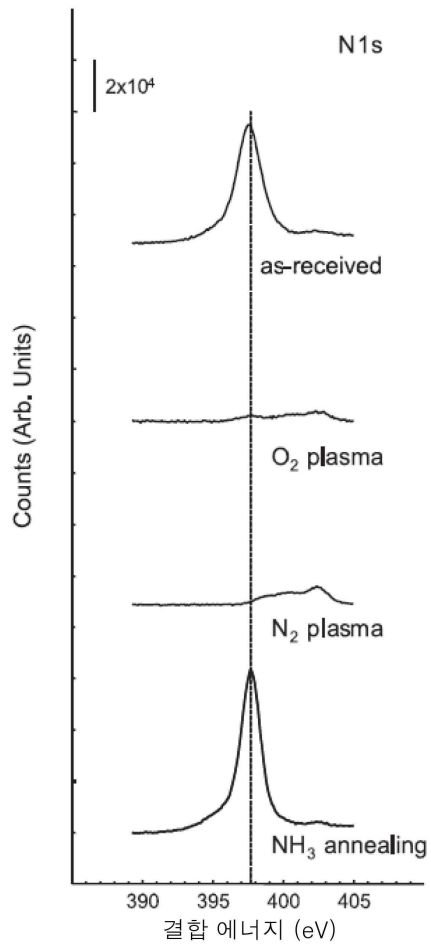
도면17



도면18



도면19





도면20

