

논문 21-2-4

## 플라즈마 처리에 의한 마스크 특성 변화

### The Characteristic Variation of Mask with Plasma Treatment

김좌연<sup>1,a</sup>, 최상수<sup>2</sup>, 강병선<sup>2</sup>, 민동수<sup>2</sup>, 안영진<sup>2</sup>  
(Jwayeon Kim<sup>1,a</sup>, Sangsu Choi<sup>2</sup>, Byungsun Kang<sup>2</sup>, Dongsoo Min<sup>2</sup>, and Youngjin An<sup>2</sup>)

#### Abstract

We have studied surface roughness, contamination of impurity, bonding with some gas element, reflectance and zeta potential on masks to be generated or changed during photolithography/dry or wet etching process. Mask surface roughness was not changed after photolithography/dry etching process. But surface roughness was changed on some area under MoSi film of Cr/MoSi/Qz. There was not detected any impurity on mask surface after plasma dry etching process. Reflectance of mask was increased after variable plasma etching treatment, especially when mask was treated with plasma including O<sub>2</sub> gas. Blank mask was positively charged when the mask was treated with Cr plasma etching gas(Cl<sub>2</sub>:250 sccm/He:20 sccm/O<sub>2</sub>:29 sccm, source power:100 W/bias power:20 W, 300 sec). But this positive charge was changed to negative charge when the mask was treated with CF<sub>4</sub> gas for MoSi plasma etching, resulting better wet cleaning. There was appeared with negative charge on MoSi/Qz mask treated with Cr plasma etching process condition, and this mask was measured with more negative after SC-1 wet cleaning process, resulting better wet cleaning. This mask was charged with positive after treatment with O<sub>2</sub> plasma again, resulting bad wet cleaning condition.

**Key Words** : Mask, Plasma etching, Surface roughness, Contamination, MoSi film, Wet cleaning, Zeta potential

#### 1. 서론

최근 반도체산업이 매우 빠른 속도로 발전되고 있는 가운데 반도체 공정 시 필요한 사진/식각공정은 매우 중요한 공정으로 대두되고 있다. 반도체공정에서 소자의 크기가 작아짐에 따라 사진/식각공정에서 디자인 규격 또한 매우 엄격해지고 있다. 마스크 제작공정의 최종목표는 결함이나 미립자가 없는 정확한 critical dimension이 보증된 마스크를 만드는 것이다.

최근에는 Si 반도체공정에서 미세한 패턴을 갖는 마스크를 만들기 위해 사진공정에서도 파장이

긴 KrF(248 nm) 빔 대신 파장이 짧은 ArF(193 nm) 빔을 사용하는 추세이다[1]. 또한 Si 반도체 공정을 위한 마스크 제작 시 Cr 또는 Cr/MoSi 박막을 patterning하기 위해 건식식각 또는 세정 등의 공정이 필요로 하며, 이들 공정 중 생기는 포토마스크 결함도 엄격히 관리하여야 한다. 사진공정에서 필수적으로 채택되고 있는 phase shift mask(이하 PSM)[2]와 그 패턴을 위한 건식식각 공정의 중요성은 한층 더해지고 있고, 그에 따르는 식각 후의 마스크 표면상태의 변화와 부산물을 최소화하기 위한 오염관리의 중요성은 한층 부각되고 있는 실정이다. 결함은 Cr 식각 시 패턴을 변형시킬 수 있고, 미립자는 마스크 제작 시 반테르발스 결합과 같은 결합으로 표면에 붙어 있을 수 있다. 특히 대부분의 마스크들은 mask glass 영역이나 패턴링 지역에 결함들이 발생하는 것으로 보고 되고 있다 [3,4]. 따라서 세정과정에서 이들 미립자가 제거되지 않는다면, 마스크 사진공정 중 완벽한 마스크를 제작하는 것은 어렵다. 마스크 패턴이 점점 작아짐

1. 호서대학교 신소재공학과  
(충남 아산시 배방면 세솔리 165)

2. (주) PKL

a. Corresponding Author : jykim@hoseo.ac.kr

접수일자 : 2007. 10. 17

차 심사 : 2007. 11. 30

심사완료 : 2007. 12. 31

에 따라 마스크 공정 중 이들 결합, 미립자 등의 제어는 점차 매우 중요한 영역이 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 마스크 전자빔 공정에서 사진/건식식각 후 생길 수 있는 마스크의 표면 거칠기 (AFM)와 여러 분석 장비를 이용하여 표면 성분분석과 이 물질과의 결합에너지, 건식식각과 가스 종류에 따른 반사율, 건식식각 가스종류와 세정에 따른 오염원과의 전기적 결합력 Zeta potential을 측정하였다.

## 2. 실험 방법

Cr/Qz와 Cr/MoSi/Qz 마스크를 사진/식각 공정 후 표면에서의 거칠기와 화학적 변화를 조사하였다. 표면 거칠기는 10 mm × 10 mm × 1 mm 크기로 시편을 제작한 후, atomic force microscopy (AFM)을 사용하여 10 um x 3 nm 영역을 1 nm scan step으로 측정하였다.

사진/건식식각 공정 중 또는 후에 마스크 표면에서 이물질의 특성을 보기 위하여 energy dispersive spectroscopy(EDX)와 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 사용하여 이물질과의 반응 가능성과 세정공정을 진행함에 있어 물질과의 결합에 따른 세정에 미치는 영향, MoSi 막 건식식각 시 recipe 따른 효과 등을 보았다.

투과성 실험을 위한 시편제작과 측정은 다음과 같이 제작하였다. 시편 1은 blank 마스크를 MoSi 건식식각 반응가스인 CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He을 사용하여 50초 동안 건식식각하여 파장에 따른 반사율을 측정할 시편을 제작하였다. 시편 2와 시편 3은 시편 1을 각각 O<sub>2</sub> 플라즈마(100 sccm, source power:200 W/bias power:20 W, 500 sec)와 He 플라즈마(500 sec, 200 sccm, source power 200 W/bias power 20 W)로 한 번 더 플라즈마 처리한 시편을 제작하여 파장에 따른 반사율을 측정하였다. 시편 4와 5는 blank 마스크를 각각 반응가스의 양을 증가시켜 O<sub>2</sub> 플라즈마(500 sccm, 100 sec)와 He 플라즈마(500 sccm, 200 sec)만으로 처리한 시편을 제작하여 파장에 따른 반사율을 측정하였다.

마스크에 생성되는 전하량을 측정하기 위해서 Zeta potential을 측정하였다. 시편제작은 blank 마스크를 Cr 막 건식식각 가스인 Cl<sub>2</sub>를 이용하여 건식식각 처리한 경우와 이를 다시 MoSi 막 반응가스인 CF<sub>4</sub>를 이용하여 건식식각 처리한 마스크의 Zeta potential을 측정하였다. MoSi/Qz 마스크를 Cl<sub>2</sub>로 건식식각 한 후 SC-1 세정과 O<sub>2</sub> 플라즈마 (100 sccm, source power:200 W/bias power:20 W, 500 sec) 플라즈마 처리한 경우의 Zeta potential을 측정하였다.

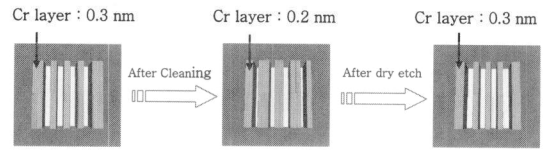


그림 1. Cr/Qz 마스크의 건식식각 전과 후의 AFM 결과.

Fig. 1. AFM results before and after dry etching process of Cr/Qz mask.

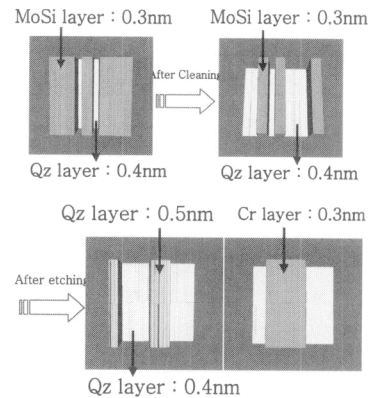


그림 2. Cr/MoSi/Qz 마스크의 건식식각 전과 후의 AFM 결과.

Fig. 2. AFM results before and after dry etching process of Cr/MoSi/Qz mask.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 건식식각에 따른 표면의 거칠기 변화

그림 1은 binary mask type인 Cr/Qz를 건식식각 공정 후 Cr과 Qz의 표면 거칠기를 관찰하기 위한 AFM 측정 결과 값이다. 그림 1에서 관찰된 것과 같이 binary mask의 SC-1 세정, 건식식각 후의 표면 거칠기 변화는 거의 볼 수가 없었다. 세정 후 약간의 차이가 나타나는 것은 오차 범위 내에 있는 것으로 보인다.

Phase shift mask(MoSi/Qz) 시편의 건식식각 전과 후의 표면 거칠기는 그림 2와 같으며 이 시편에서도 거의 변화가 없었다. SC-1을 사용하여 세정을 할 경우 Qz 표면의 거칠기에 영향을 주는 것으로 보고 되어 있으니[5] 여기서는 잘 일치하지 않았다. 그림 2에서 관찰되는 것과 같이 Cr 및 기존의 Qz 거칠기는 변화가 없었으나 MoSi 아래의 거칠기는 기존의 Qz 보다 크게 나타났다. 이는 이물질 흡착 시 표면에 응집력이 커져 세정 시 이물질 제거를 방해하는 영향을 줄 것으로 예상된다.

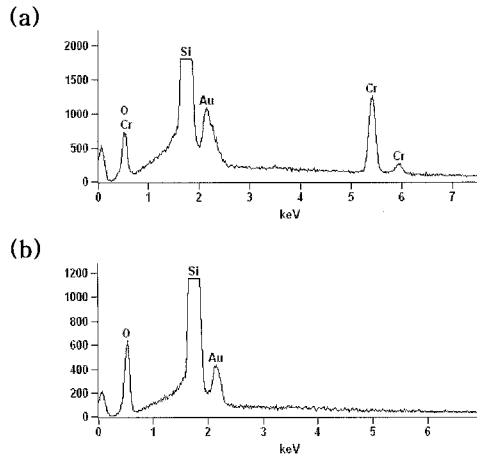


그림 3. Cr/Qz 마스크의 패터닝과 건식식각 공정 후 a) Cr 과 b) Qz 영역에서의 EDX 결과.  
 Fig. 3. EDX results on a) Cr and b) Qz areas after patterning and etching processes of Cr/Qz mask.

3.2 건식 식각 후 mask 표면의 성분 분석

Cr/Qz(BIM)와 Cr/MoSi/Qz(PSM)의 시편에서 Cr 또는 Cr/MoSi 건식식각 시 Cr 막과 Qz 기판의 EDX 결과는 각각 그림 3과 4와 같다. 그림 3(a)과 그림 3(b)는 각각 Cr/Qz 시편의 Cr과 Qz 영역에서의 EDX 결과이다.

EDX의 결과에서와 같이 건식식각 후 마스크 표면에는 다른 성분이 측정되지 않았다. 따라서 EDX 분석 결과로는 건식 식각 진행시 표면에 아무런 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 건식 식각 된 Cr/MoSi/Qz(PSM) 시편의 경우에도 그림 4에서와 같이 Cr과 Qz 면 모두에서 특이 사항을 볼 수 없었다.

Cr/Si(BIM) 시편 과 Cr/MoSi/Si(PSM) 시편에서 각각 Cr과 Cr/MoSi 막을 건식식각 한 후 Qz 기판에서 XPS 결과는 그림 5와 같다. C, N, O, Cr, F에 대한 피크를 자세히 분석한 결과는 그림 6과 같다.

그림 5에서와 같이 MoSi 식각 후 C, F, O<sub>2</sub>가 증가하는 것은 건식식각 반응가스가 마스크 표면에 주입되어 발생 한 것으로 보인다. Cr/MoSi/Qz에서 Cr/MoSi 막을 식각 후 Qz에서 생성된 각 원소 C, N, O, Cr의 결합 에너지는 Cr/Qz 시편에서 Cr을 식각 후 Qz에서 생성된 결합 에너지 보다 높은 것을 볼 수 있다. 이들 원소에 대한 자세한 XPS

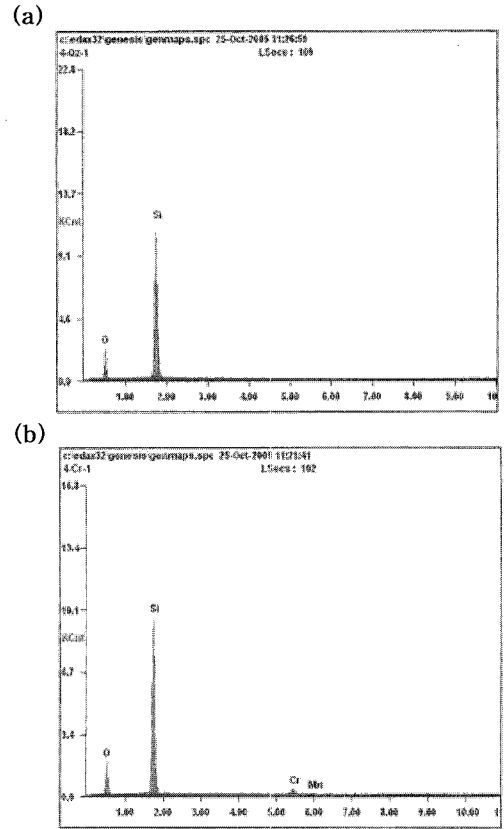


그림 4. Cr/MoSi/Qz 마스크의 패터닝과 건식식각 공정 후 a) Cr 과 b) Qz 영역에서의 EDX 결과.  
 Fig. 4. EDX results on a) Cr b) Qz areas after patterning and etching processes of Cr/MoSi/Qz mask.

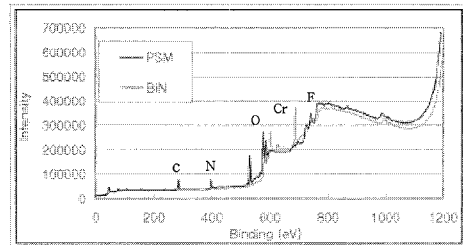


그림 5. Cr/Qz와 Cr/MoSi/Qz 마스크에서 각각 Cr 막과 Cr/MoSi 막을 건식식각 한 후 Qz에서의 XPS 결과.  
 Fig. 5. XPS results on Qz substrate after dry etching of Cr layer and Cr/MoSi layers from Cr/Qz and Cr/MoSi/Qz masks, respectively.

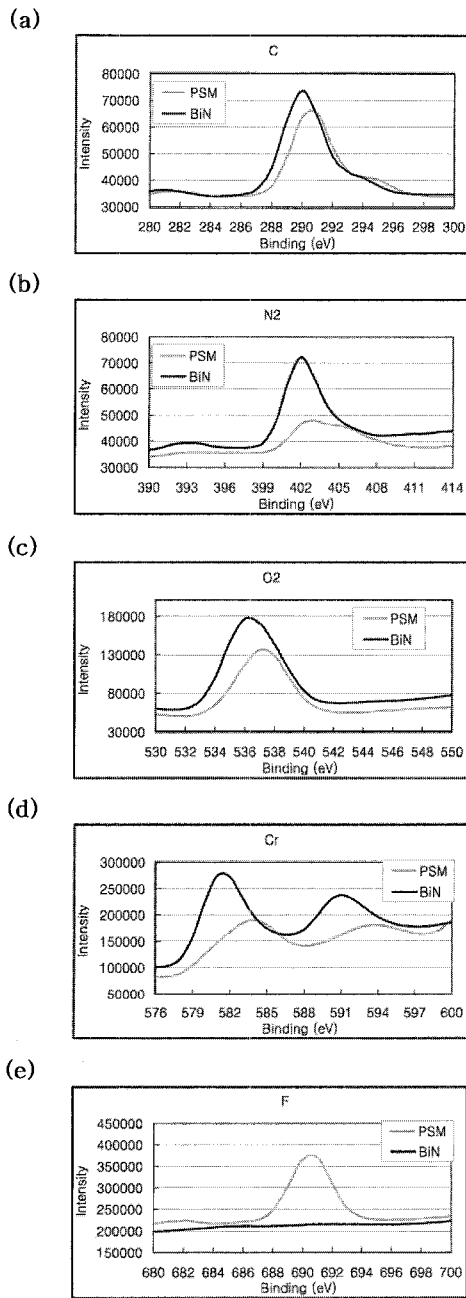


그림 6. Cr/Qz와 Cr/MoSi/Qz 마스크에서 각각 Cr 막과 Cr/MoSi 막을 건식식각 한 후 Qz 기판에서 얻은 C, N, O<sub>2</sub>, F, Cr의 자세한 XPS 결과.

Fig. 6. Detailed XPS results on Qz substrate for C, N, O<sub>2</sub>, F, Cr peaks after dry etching of Cr layer and Cr/MoSi layers from Cr/Qz and Cr/MoSi/Qz masks, respectively.

결과 값은 그림 6과 같다. MoSi 식각 전에 나타나는 탄소의 결합에너지는 모두 산소의 의한 것으로 예상되며, MoSi 식각 이후 탄소의 결합에너지가 증가하는 것은 F에 의한 탄소의 화학적인 변형으로 증가하는 것을 알 수 있다. 화학적 이동은 같은 종류의 원자라 할지라도 그 원자들이 가지고 있는 화학적인 상태에 따라 이들의 결합 에너지는 조금씩 달라지는 현상이 있다. N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cr의 피크에서도 비슷한 결과를 볼 수 있다. 또한 이들 그림으로부터 C, O<sub>2</sub>, F 원소의 양은 Cr 막을 식각 한 후 Qz에서 보다 Cr/MoSi 막을 식각 후 Qz에서 보다 많고, N<sub>2</sub> 원소는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 MoSi 식각가스인 CF<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>/He에 의한 것으로 예측할 수 있다. 그림 6(e)에서 690 eV 이상으로 결합한 에너지는 C-F 결합의 F로 예상된다.

### 3.3 건식 식각 후 마스크 표면의 물리적 변화 (반사율 측정)

일반적인 Cr blank 마스크를 사용하여 Cr Anti-reflect (AR) 막의 건식식각 시 발생할 수 있는 damage을 알아보기 위한 실험결과는 다음과 같다. 그림 7에서와 같이 일반적으로 플라즈마 처리 후는 처리 전에 비하여 반사율이 높아지는 것을 볼 수 있다. CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He 플라즈마 처리한 (a, b, c) 경우에는 Cr 박막을 식각할 수 없는 반응가스를 사용 하였으나 건식식각 시 물리적인 요인과 화학적인 요인으로 AR층이 식각되어 AR 층이 거의 존재하지 않았다. 이로 인해 반사율이 증가한 것으로 판단된다. O<sub>2</sub> 또는 He 만으로 플라즈마 처리한 d)와 e)의 경우는 식각이 거의 없었지만, 그림7d)의 경우는 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 하면 표면에 산소가 많아져서 결합상태가 바뀌어 표면의 결합상태가 변하여 반사율이 증가한 것으로 판단된다. e)의 경우는 물리적인 요인으로 발생한 것으로 판단된다.

### 3.4 건식 식각 후 마스크 표면의 전기적 변화

전기 이중층은 하전을 가진 층을 반대 하전을 가진 층이 감싸는 현상(stem layer와 diffused layer)을 말한다. Zeta potential은 stem layer와 diffused layer 경계에서의 전기적 포텐셜을 말한다. 액상에서 입자와 표면이 전기적으로 하전 되어 있다고 할 수 있다[6]. 이것은 입자와 표면과의 전기적 힘을 나타낸다. 제거된 입자가 음전하를 띄게 되면 EDR 반발력에 의해 제거가 용이하게 되며,

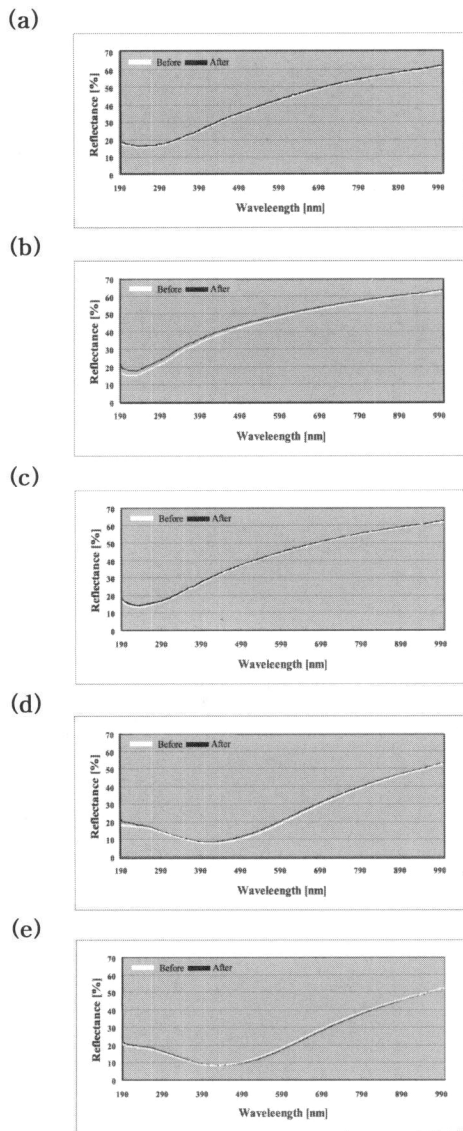


그림 7. Blank 마스크에서 a) CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He 플라즈마 처리 전과 후, b) CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He(50 sec)+O<sub>2</sub>(500 sec) 플라즈마 처리 전과 후, c) CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He(50 sec)+He(500 sec) 플라즈마 처리 전과 후, d) O<sub>2</sub>(500 sec) 플라즈마 처리 전과 후 그리고 e) He(500 sec) 플라즈마 처리 전과 후 파장 길이에 따른 반사율.

Fig. 7. Reflectance as a function of wavelength on blank mask a) before and after CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He plasma treatment, b) CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He(50 sec)+O<sub>2</sub>(500 sec) plasma treatment, c) CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He(50 sec)+He(500 sec) plasma treatment, d) O<sub>2</sub>(500 sec) plasma and e) He(500 sec) plasma treatment.

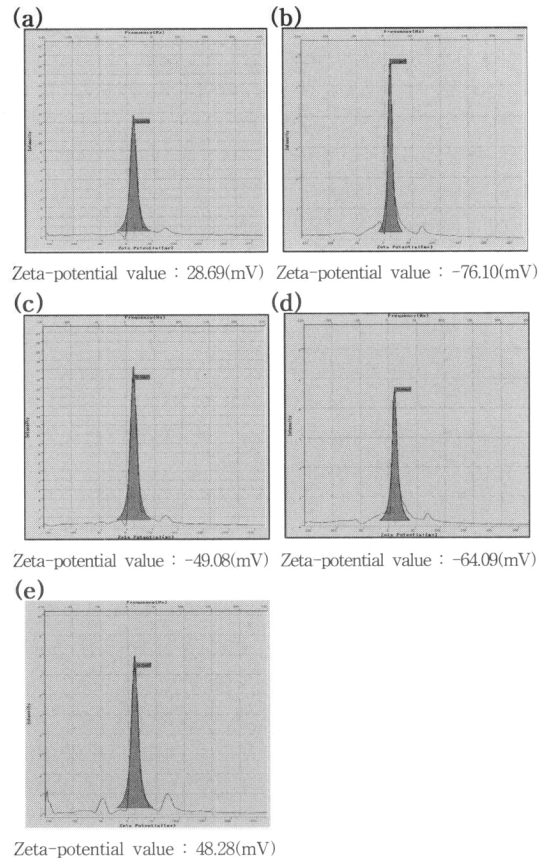


그림 8. Cr/Qz 마스크를 a) Cr 건식식각, b) Cr 건식식각 +CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리 후, 그리고 Cr/MoSi/Qz 마스크를 c) Cr 건식식각 d) Cr 건식식각+SC-1 세정, e) Cr 건식식각 +SC-1 세정 +O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 후 zeta potential 값.

Fig. 8. Zeta-potential values after a) Cr dry etching, b) Cr dry etching+CF<sub>4</sub> plasma treatment on Cr/Qz mask, and, c) Cr dry etching, d) Cr dry etching+SC-1 cleaning, e) Cr dry etching+ SC-1 cleaning+O<sub>2</sub> plasma treatment on Cr/MoSi/Qz mask.

양전하를 띄게 되면 인력이 작용하여 제거가 어렵게 된다. 따라서 마스크가 음전하를 크게 띄게 되면 음전하를 갖는 입자를 쉽게 제거할 수 있다는 것이다. 그림 8(a)와 (b)는 Cr/Qz를 각각 Cr 건식식각과 건식식각+CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리 한 경우이다. 그림 8(c)와 (d)는 Cr/MoSi/Qz를 각각 Cr 건식식각과 건식식각+SC-1 세정한 후의 경우의 Zeta-potential 값이다.

그림 8(a)와 같이 Cr 건식식각 한 시편에서는 28.69 mV의 양전하를 나타내고 있고, (b)와 같이 이 시편을 다시 CF<sub>4</sub> 가스로 플라즈마 처리를 하는 경우 -76.10 mV의 음전하를 나타내고 있다. 이는 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리를 하면 세정에 유리한 것으로 예상 되고, 또한 MoSi 건식식각 시 CF<sub>4</sub> 가스를 사용하며 MoSi 식각공정이 끝나면 더욱 강한 세정력을 갖는 것으로 예상된다. 따라서 공정상의 세정의 장점을 살리려면 마스크 표면이 마이너스 전하를 가지고 있을 때 진행하는 것이 이로운 것으로 예상된다. Contact angle을 측정해 본 결과 MoSi 건식식각 후 30분 이내에 친수성을 가장 잘 유지 하는 것으로 관찰되었다. 그리하여 MoSi 건식식각 후 30분 이내에 세정을 진행한다면 가장 우수한 세정효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

그림 8(c)에서 Cr/MoSi/Qz 시편에서 Cr을 건식식각 한(그림 8(c)) 경우에는 -49.08의 음전하를 나타내고 있으며 이 시편을 다시 SC-1로 세정하는 경우에는 세정 전 보다 큰 -64.09 mV(그림 8(d))를 나타내고 있어 SC-1을 이용하여 세정을 하는 경우에는 반발력을 향상시켜 세정효과를 높여 줄 것을 예측할 수 있다. 이는 SC-1 세정 이후 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온 잔존 량과 Cr 건식식각 후 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온 잔존 량은 분석결과 모두 많은 양의암모니아 이온을 갖는다. 그러므로 SC-1 세정 후 zeta potential 값이 - 값으로 나온 것으로 예상할 수 있다. 암모니아 그 자체는 PH 11 이상으로 oxidation-reduction potential이 -1150 mV인 것으로 알려져 있다[7]. PH는 [H<sup>+</sup>], [OH<sup>-</sup>] 이온의 농도를 나타내는 것으로 PH가 11일 경우 [OH<sup>-</sup>]의 농도가 높다는 것을 말할 수 있다. 그림 8(e)와 같이 이 시편을 다시 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 하는 경우에는 42.28 mV의 양전하를 나타내는 것을 볼 수 있고, 이는 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 하면 세정공정의 효율을 떨어뜨릴 것으로 예측할 수 있다.

#### 4. 결 론

건식식각 후 표면 거칠기 변화는 없었으나 Cr/MoSi/Qz의 경우 MoSi 밑에 부분적으로 증가하는 것으로 나타난다. 이는 표면 거칠기가 증가하면서 이물질이 더해질 수 있는 확률이 증가하게 되고, 표면 거칠기로 인해 흡착력이 증가 하여 마스크 세정 공정 진행 시 어려움을 줄 것으로 예상된다. XPS와 EDX 분석 결과에서 건식식각 진행 후 마스크 표면에는 다른 오염성분이 측정되지 않았

으나, 마스크 표면에 반응 가스의 이온이 잔존하게 됨으로써 이는 공정 중 이물질이 더해졌을 때 표면에 존재하는 이온과 반응할 것으로 예상된다.

건식 식각을 진행함으로써 발생할 수 있는 표면에 물리적인 성질을 알아보기 위해 식각공정 진행 후 반사율을 측정하여 마스크 blank 구조 중 CrON 막의 damage를 반사율을 이용하여 측정하였다.

플라즈마 처리에 따라 반사율은 증가하였고 O<sub>2</sub> 가스가 포함된 상태에서 반사율이 많이 증가하였다. 플라즈마 식각 시 anti-reflective 막인 CrON (반사 방지막)이 제거되었다. Cr/MoSi/Qz 마스크 경우 MoSi 식각을 위한 플라즈마 처리 시 C, O<sub>2</sub>, F의 원소는 증가하고, H<sub>2</sub>는 감소하였다. 이는 건식식각 가스 중 CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/He에 의한 것으로 보인다. Zeta potential 평가를 위해 blank 마스크를 Cr 건식식각 가스로 플라즈마 처리하는 경우 마스크는 28.69 mV의 양전하를 띄었고, 이를 다시 CF<sub>4</sub> 가스로 플라즈마 처리하는 경우 -76.10 mV를 띄어 MoSi 건식식각 시 세정력이 좋아지는 것을 알 수 있다. MoSi/Qz 마스크를 Cr 건식식각으로 플라즈마 처리하는 경우에는 -49.08 mV의 음전하를 나타냈고, 이를 다시 SC-1 용액으로 세정하는 경우 -64.09 mV로 zeta potential의 음전하 값이 증가하여 세정력이 증가하는 것을 알 수 있었다. O<sub>2</sub> 플라즈마 처리하는 경우에는 +48.28 mV의 양전하의 값을 가져 세정에 좋지 않은 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

#### 감사의 글

본 논문은 2005년도 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음(20050247).

#### 참고 문헌

- [1] R. A. Lawea, "Future trends in high-resolution lithography", Applied Surface Science 154-155, p. 519, 2000.
- [2] M. D. Levenson, N. S. Viswanathan, and R. A. Simpson, "Improving resolution in photolithography with a phase-shifting mask", IEEE Trans. Electron. Devices ED-29, p. 1828, 1982.
- [3] K. Bhattacharyya and J. Ayala, "Investigation

- of reticule defect formation at DUV lithography", Proceedings of SPIE, 22nd Annual BACUS Symposium on Photomask Technology, Vol. 4889, p. 478, 2002.
- [4] B. J Grenon, C. R. Peters, and K. Bhattacharyya, "Tracking down cause of DUV sub-pellicle defects", Solid State Technology, p. 45, 2000.
- [5] R. Novak, I. Kashkoush, and G. S. Chen, "Today's binary and EAPSMs need advanced mask cleaning methods", Solid State Technology, p. 55, 2004.
- [6] C. J. Cramer, "Essentials of computational chemistry", John wiley & Sons inc. Chapter 9, 2004.
- [7] 박기채, 일반화학, 일신사, p. 468, 1974.