(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년04월05일
(11) 등록번호 10-1027174
(24) 등록일자 2011년03월29일

(51) Int. Cl.
G03F 7/20 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7006606
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년09월05일
심사청구일자 2008년09월30일
(85) 번역문제출일자 2008년03월18일
(65) 공개번호 10-2008-0052598
(43) 공개일자 2008년06월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/065995
(87) 국제공개번호 WO 2007/039374
국제공개일자 2007년04월12일
(30) 우선권주장
11/163,007 2005년09월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20050100745 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인터내셔널 비지네스 머신즈 코포레이션
미국 10504 뉴욕주 아몬크 뉴오차드 로드
(72) 발명자
호메스 스티븐
미국 뉴욕주 12084 길더랜드 길더 레인 103 아파트먼트 11
후루카와 도시하루
미국 버몬트주 05452 에섹스 정션 오크우드 레인 9
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
신정건, 김태홍

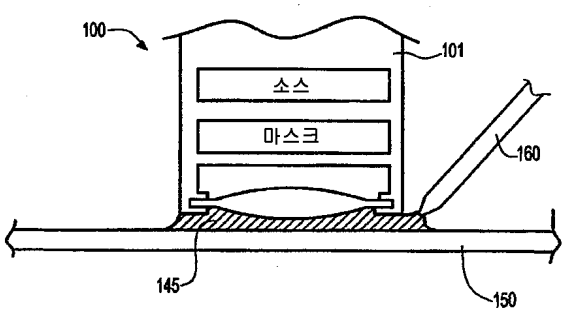
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 이병진

(54) 보호성 광 코팅을 갖는 액침 광 리소그래피 시스템

(57) 요 약

공칭 파장을 갖는 광을 생성하도록 동작할 수 있는 광원과, 광학적 촬상 시스템을 포함하는 액침 리소그래피 시스템이 제공된다. 광학적 촬상 시스템은 광원으로부터 패터닝될 물품에 이르는 광학적 경로에 광학 소자를 가진다. 이 광학 소자는 액체와 접촉하도록 구성된 면(face)을 가진다. 이 액체는 상기 면과 상기 물품 사이의 공간을 점유한다. 광학 소자는, 액체에 의해 열화될 수 있는 물질과, 상기 면을 액체로부터 보호하기 위해 상기 면에 있는 열화가능한 물질을 피복하는 보호성 코팅을 가진다. 이 보호성 코팅은 광에 대해 투명하고, 광에 노출되었을 때 및 액체에 노출되었을 때 안정적이다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

코버거 찰스 3세

미국 뉴욕주 12054 델마 로웨랜드 애비뉴 40

모우멘 나임

미국 뉴욕주 12586 왈덴 써니사이드 애비뉴 19

특허청구의 범위

청구항 1

광원으로부터의 광을 포커싱하는데 사용되는 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자를 형성하는 방법으로서, 상기 광학 소자는 액체와 접촉하도록 구성된 면을 가지며, 상기 액체는 상기 면과 상기 액침 리소그래피 시스템에 의해 패터닝될 물품 사이의 공간을 점유하는 것인, 상기 방법에 있어서,

상기 광학 소자의 면에서 상기 액체에 의해 열화가능한(degradable) 물질 - 상기 열화가능한 물질은 알칼리 토금속의 불화물을 포함하는 것임 - 을 포함하는 광학 소자를 제공하고;

상기 광학 소자의 면을 상기 액체로부터 보호하기 위해 상기 면의 상기 열화가능한 물질을 피복하는 보호성 코팅을 형성하는 것을 포함하고,

상기 보호성 코팅은 상기 광에 대해 투명하고, 상기 광에 노출될 때 및 상기 액체에 노출될 때 안정적인 것이고,

상기 보호성 코팅은, 상기 광학 소자의 면에서 불화물과 접촉하는 복수의 단일층들 중의 제1 단일 층을 포함하는 산화물의 복수의 단일 층들을 연속적으로 형성하도록 하기 위해, 상기 광학 소자의 면에 산소 소스 및 상기 금속 물질의 증기 소스를 제공함으로써, 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 및 스칸듐(Sc)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속 물질의 산화물을 포함하는 것인, 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 단일 층을 형성하는 것은 상기 산화물을 형성하기 위해 상기 광학 소자의 면에 하이드록실기를 형성하고 상기 하이드록실기를 상기 금속 물질의 증기 소스와 반응시키는 것인, 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자 형성 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 하이드록실기는 상기 불화물을 상기 광학 소자의 면에서 수증기에 노출시키는 것인, 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자 형성 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속 물질의 증기 소스는 상기 금속 물질의 염화물을 포함하는 것인, 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자 형성 방법.

청구항 5

광원으로부터의 광을 포커싱하는데 사용되는 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자를 형성하는 방법으로서, 상기 광학 소자는 물을 포함하는 액체와 접촉하도록 구성된 면을 가지며, 상기 액체는 상기 면과 상기 액침 리소그래피 시스템에 의해 패터닝될 물품 사이의 공간을 점유하는 것인, 상기 방법에 있어서,

상기 광학 소자의 면에서 상기 액체에 의해 열화가능한(degradable) 물질 - 상기 열화가능한 물질은 알칼리 토금속의 불화물을 포함하는 것임 - 을 포함하는 광학 소자를 제공하고;

상기 광학 소자의 면에서 불화물과 접촉하는 복수의 단일층들 중의 제1 단일 층을 포함하고 상기 면의 열화가능한 물질을 피복하는 복수의 단일 층들을 연속적으로 형성하는 것에 의해, 상기 액체로부터 상기 광학 소자의 면을 보호하기 위한 보호성 코팅을 형성하는 것을 포함하고,

상기 단일층 각각은 적어도 하나의 알칼리 토금속의 질화물을 포함하는 것이고,

상기 보호성 코팅은 상기 광에 대해 투명하고, 상기 광에 노출될 때 및 상기 액체에 노출될 때 안정적인 것인, 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자 형성 방법.

청구항 6

액침 리소그래피 시스템에 있어서,

공칭 파장을 갖는 광을 생성하도록 동작할 수 있는 광원; 및

상기 광원으로부터 광학적 촬상 시스템에 의해 패터닝될 물품(article)에 이르는 광학적 경로 내에 광학 소자를 포함하는 상기 광학적 촬상 시스템을 포함하고,

상기 광학 소자는,

물을 포함하는 액체와 접촉하도록 구성된 면 - 상기 액체는 상기 면과 상기 물품 사이의 공간을 점유하는 것임 - ;

상기 액체에 의해 열화가능한(degradable), 상기 면의 알칼리 토금속의 불화물, 및

상기 알칼리 토금속의 적어도 하나의 질화물을 포함하는 보호성 코팅을 포함하는 것이고,

상기 보호성 코팅은 상기 면을 상기 액체로부터 보호하기 위해 상기 면의 상기 불화물을 피복하는 것이고, 상기 보호성 코팅은 상기 광에 대해 투명하고 상기 광에 노출되었을 때 및 상기 액체에 노출되었을 때 안정적인 것인, 액침 리소그래피 시스템.

청구항 7

광원으로부터의 광을 포커싱하는데 사용되는 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자를 형성하는 방법으로서, 상기 광학 소자는 물을 포함하는 액체와 접촉하도록 구성된 면을 가지며, 상기 액체는 상기 면과 상기 액침 리소그래피 시스템에 의해 패터닝될 물품 사이의 공간을 점유하는 것인, 상기 방법에 있어서,

상기 광학 소자의 면에서 알칼리 토금속의 불화물 - 상기 불화물은 상기 액체에 의해 열화가능한(degradable) 것임 - 을 포함하는 광학 소자를 제공하고;

상기 액체로부터 상기 광학 소자의 면을 보호하기 위해 상기 면의 불화물을 피복하는 보호성 코팅을 형성하는 것을 포함하고,

상기 보호성 코팅은 상기 알칼리 토금속의 질화물을 포함하는 것이고,

상기 보호성 코팅은 상기 광에 대해 투명하고, 상기 광에 노출될 때 및 상기 액체에 노출될 때 안정적인 것인, 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자 형성 방법.

청구항 8

물품(article)을 패터닝하는 데에 이용가능한 촬상 시스템을 위한 광학 소자에 있어서

면과 상기 촬상 시스템으로 패터닝될 물품 사이의 상기 물품 사이의 공간을 점유하는 물을 포함하는 액체와 접촉하도록 구성된 상기 면;

상기 액체에 의해 열화가능한(degradable), 상기 면의 알칼리 토금속의 불화물, 및

상기 알칼리 토금속의 적어도 하나의 질화물을 포함하는 보호성 코팅을 포함하는 것이고,

상기 보호성 코팅은 상기 면을 상기 액체로부터 보호하기 위해 상기 면의 상기 불화물을 피복하는 것이고, 상기 보호성 코팅은 상기 광에 대해 투명하고, 상기 광에 노출되었을 때 및 상기 액체에 노출되었을 때 안정적인 것인, 액침 리소그래피 시스템.

청구항 9

액침 리소그래피 시스템에 있어서,

공칭 파장을 갖는 광을 생성하도록 동작할 수 있는 광원; 및

상기 광원으로부터 광학적 촬상 시스템에 의해 패터닝될 물품(article)에 이르는 광학적 경로 내에 광학 소자를 포함하는 광학적 촬상 시스템을 포함하고,

상기 광학 소자는,

물을 포함하는 액체와 접촉하도록 구성된 면 - 상기 액체는 상기 면과 상기 물품 사이의 공간을 점유하는 것임 - ;

상기 액체에 의해 열화가능한(degradable), 알칼리 토금속의 불화물을 포함하는 물질, 및

상기 면을 상기 액체로부터 보호하기 위해 상기 면의 상기 열화가능한 물질을 피복하고, 상기 광에 대해 투명하고, 상기 광에 노출될 때 및 상기 액체에 노출될 때 안정적인 보호성 코팅을 포함하고,

상기 보호성 코팅은 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 및 스칸듐(Sc)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 소자의 산화물을 포함하는 것이고,

상기 보호성 코팅은 상기 산화물의 복수의 단일층들을 포함하고, 상기 복수의 단일층들의 제1 단일층은 상기 불화물 위에서 접촉하고, 상기 제1 단일층을 제외한 복수의 단일층들 각각은 상기 복수의 단일층들 중 적어도 하나의 다른 층 위에서 접촉하는 것인, 액침 리소그래피 시스템.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 공칭 파장은 157 나노미터 또는 193 나노미터 중 어느 하나인 것인, 액침 리소그래피 시스템.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광 리소그래피 시스템에 관한 것으로, 더 구체적으로는, 광 액침 리소그래피에서 사용하기 위한 이와 같은 시스템의 구조와 처리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 산업의 성장에 필요한 조건들 중 하나는 집적 회로(IC) 상에 더 작은 형상물(feature)을 프린트하는 능력이다. 그러나, 최근, 광 리소그래피는 반도체 기술의 추가 발전을 저해하는 몇가지 난제들에 직면하고 있다. 종래의 광 리소그래피에 대한 대안으로서 X-선 리소그래피 및 전자 빔 리소그래피와 같은 기술에 투자가 이루어져 왔다. 그러나, 광 액침 리소그래피는 더 작은 크기의 형상물을 프린팅하기 위한 개선된 반도체 기술의 요구를 잠재적으로 만족시키는 것으로 관심을 모아왔다.

[0003] 광 리소그래피 시스템으로 프린팅될 수 있는 최소 선폭 W는 이하의 방정식에 의해 결정된다.

[0004] 방정식 1: $W = \kappa_1 \lambda / n\sin\alpha$

[0005] κ_1은 해상도 인자이고, λ는 노광 복사(exposing radiation)의 파장이며, $n\sin\alpha$는, 프린팅되고 있는 형상물에 대한 계면에서 노광 복사가 전송될 때 통과하는 계면 매질의 개구수("NA")이다.

[0006] 반도체 소자의 개발에서 최소 선폭 W가 감소됨에 따라, 노광 복사의 파장도 역시 감소되어 왔다. 그러나, 더욱 감소된 파장을 갖는 새로운 노광 소스의 개발은 많은 난제들에 직면하고 있으며, 이와 같이 감소된 파장 소스로부터의 광을 전송하고 포커싱하는데 요구되는 광학 장치의 설계 개선도 역시 그렇다.

[0007] 다시 한번 방정식 1을 살펴보면, 최소 선폭 W는 또한 개구수의 함수라는 것을 알 수 있다. 최소 선폭 W는 개구수가 커짐에 따라 더 작아진다. 개구수는 $n\sin\alpha$에 의해 정량화된다. 여기서 n은 렌즈와 프린팅되고 있는 형상간의 계면 매질의 굴절 계수이고, α는 렌즈의 입사각이다. 어떤 임의의 각도의 정현값(sine)은 항상 1보다 작거나 같고 굴절 계수 "n"은 계면 매질이 공기일 때는 대략 1이기 때문에, 공기를 다른 매질로 대체하게 되면 시스템의 개구수가 증가한다. 매질은 또한 다른 요건들도 만족해야 한다. 예를 들어, 계면 매질은 낮은 광 흡수율을 가져야 하며, 포토레지스트 및 렌즈 물질에 관하여 호환되고 이들을 오염시키지 않아야 하며, 전체에 걸쳐 균일한 두께 및 균일한 광학적 특성을 가져야 한다. 물은 낮은 광 흡수율을 가지며, 균일한 매질을 제공하고, 대부분의 포토레지스트 물질과 양립할 수 있다.

[0008] 그러나, 일부의 렌즈 및 기타 광학 소자들을 형성하는 물질은 물과 접촉하면 열화(degrade)될 수 있다. 예를 들어, 193 나노미터 노광원과 함께 사용되는 광학 소자를 형성하는 물질, 칼슘 불화물 및 마그네슘 불화물은 어느 정도 수용성이다. 이와 같은 광학 소자들에 접촉하는 물은 그들의 광학적 특성을 열화시킨다. 그 이유 때문에, 물은 전형적으로 이와 같은 광학적 소자들과 함께 액침액으로서 사용되지 않는다.

[0009] 따라서, 물이 액침액으로서 사용될 수 있도록 허용하는 광학 소자를 형성하는 광 리소그래피 시스템 및 방법을

제공하는 것이 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

[0010] 청구항 1에 기재된 바와 같은 액침 리소그래피 시스템이 제공된다.

[0011] 이 액침 리소그래피 시스템에서, 액체는 양호하게는 물을 포함한다. 열화가능한(degradable) 물질은 알칼리 토금속의 불화물을 포함하고, 보호성 코팅은 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 스칸듐(Sc)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 한 원소의 산화물을 포함한다.

[0012] 예를 들어, 보호성 코팅은 산화물 단일층을 복수개 포함할 수 있다. 복수개의 산화물 단일층에는, 제1 단일층이 불화물과 접촉하며 그 위에 놓여있고, 다른 모든 단일층들은 적어도 하나의 다른 단일층과 접촉하며 그 위에 놓여있다. 양호하게는, 단일층들 각각은 약 1 옹스트롬과 약 2 옹스트롬 사이의 두께를 가지고, 보호성 코팅은 약 30 옹스트롬의 두께를 가진다. 양호하게는, 공칭 파장은 157 나노미터 또는 193 나노미터이다.

[0013] 본 발명의 양호한 양태에 따르면, 액체는 물을 포함하고, 광학 소자는 알칼리 토금속의 적어도 하나의 불화물을 포함하며, 보호성 코팅은 알칼리 토금속의 적어도 하나의 질화물을 포함한다.

[0014] 본 발명의 특정한 양태에 따르면, 광학 소자는 칼슘 불화물을 포함하고 보호성 코팅은 칼슘 질화물을 포함한다.

[0015] 본 발명의 한 양태에 따르면, 광학 소자는 마그네슘 불화물을 포함하고 보호성 코팅은 마그네슘 질화물을 포함한다.

[0016] 본 발명의 특정 양태에 따르면, 보호성 코팅은 불화물 및 질화물의 혼합물을 포함한다. 예를 들어, 보호성 코팅은 칼슘 질화물 및 칼슘 불화물의 혼합물을 포함한다.

[0017] 본 발명은 또한 방법 독립항에 기재된 방법을 제공한다.

[0018] 양호하게는, 광학 소자는 알칼리 토금속의 불화물을 포함하고, 보호성 코팅을 형성하는 단계는, 광학 소자를 산소 소스 및 금속 물질의 증기 소스에 노출시킴으로써, 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 스칸듐(Sc)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 한 금속 물질의 산화물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0019] 양호하게는, 보호성 코팅을 형성하는 단계는, 산화물의 단일층을 복수개 연속하여 형성하는 단계를 포함한다. 복수개의 산화물 단일층들 중에는 광학 소자의 표면의 불화물과 접촉하는 제1 단일층이 포함된다.

[0020] 양호하게는, 상기 제1 단일층을 형성하는 단계는 광학 소자의 표면에 수산기를 형성하는 단계와, 상기 수산기를 금속 물질의 증기 소스와 반응시켜 산화물을 형성하는 단계를 포함한다. 한 예에서, 수산기는 광학 소자 표면의 불화물을 수증기에 노출시킴으로써 형성된다. 금속의 증기 소스는 금속 물질의 불화물을 포함할 수 있다.

[0021] 양호하게는, 액체는 물을 포함하고, 광학 소자는 알칼리 토금속의 적어도 하나의 불화물을 포함하고, 보호성 코팅을 형성하는 단계는 광학 소자의 표면 상에 적어도 하나의 알칼리 토금속의 적어도 하나의 질화물을 형성하는 단계를 포함한다.

[0022] 양호하게는, 보호성 코팅을 형성하는 단계는 불화물과 질화물의 혼합물을 형성하는 단계를 더 포함한다.

[0023] 양호하게는, 보호성 코팅을 형성하는 단계는 광학 소자의 표면 내에 질소를 주입하는 플라즈마 주입 단계를 포함한다. 양호하게는, 보호성 코팅을 형성하는 단계는 표면 내로의 플라즈마 주입 단계가 수행되는 챔버에 실란(silane)을 제공하는 단계를 더 포함한다.

[0024] 양호하게는, 보호성 코팅을 형성하는 단계는, 광학 소자를 어닐링하는 단계를 더 포함한다. 양호하게는, 어닐링하는 단계는, 약 100 나노미터와 200 나노미터 사이의 파장을 갖는 광원에 광학 소자를 노출시키는 단계를 포함한다.

[0025] 양호하게는, 보호성 코팅을 형성하는 단계는, 광학 소자의 표면을 암모니아 및 적어도 하나의 알칼리 토금속의 디케토네이트(diketonate) 소스에 노출시키는 단계를 포함한다.

[0026] 양호하게는, 보호성 코팅을 형성하는 단계는 복수개의 단일층을 연속하여 형성하는 단계를 포함한다. 여기서, 각각의 단일층은 적어도 하나의 알칼리 토금속의 질화물을 포함하고, 복수의 단일층은 광학 소자 표면의 불화물과 접촉하는, 복수의 단일층 중 제1 단일층을 포함한다.

[0027] 양호하게는, 보호성 코팅을 형성하는 단계는, 광학 소자의 표면에 존재하는 알칼리 토금속을 아지드와 반응시키

는 단계와, 아지드가 분해되어 질화물을 형성하도록 하는 단계를 포함한다. 이 질화물은 불화물 내의 적어도 하나의 알칼리 토금속의 질화물을 포함한다. 양호하게는, 알칼리 토금속을 아지드와 반응시키는 단계 및 아지드가 분해되도록 하는 단계는 연속하여 반복된다.

[0028] 양호하게는, 광원으로부터의 광을 포커싱하는데 사용되는 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자를 형성하는 방법이 제공된다. 광학 소자는 액체와 접촉하도록 구성된 면을 가지며, 이 액체는 상기 면과 액침 리소그래피 시스템에 의해 패터닝될 물품(article) 사이의 공간을 점유하며, 광학 소자는 액체에 의해 열화될 수 있는 물질을 포함한다. 이와 같은 방법에서, 질소-함유 화학종은 광학 소자의 표면 상에 분무 피착되어, 상기 면의 열화가능한 물질을 피복하는 보호성 코팅을 형성한다. 이 보호성 코팅은 알칼리 토금속의 질화물을 포함하며, 광에 대해 투명하고, 광에 노출되었을 때 안정적이며, 액체에 노출되었을 때 안정적이다.

[0029] 양호하게는, 보호성 코팅은 열원, 광원, 및 전자빔 소스로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 에너지 소스에 광학 소자를 노출시킴으로써 어닐링된다.

[0030] 양호하게는, 광원으로부터의 광을 포커싱하는데 사용되는 액침 리소그래피 시스템의 광학 소자를 형성하는 방법이 제공된다. 광학 소자는 액체와 접촉하도록 구성된 면을 가진다. 액체는 상기 면과, 액침 리소그래피 시스템에 의해 패터닝될 물품 사이의 공간을 점유한다. 그리고, 광학 소자는 액체에 의해 열화될 수 있는 물질을 포함한다. 이와 같은 방법은, 알칼리 토금속의 질화물을 포함하는 복수개의 단일층들 각각을 광학 소자 상에 연속적으로 형성하여 상기 면의 열화가능한 물질을 피복하는 보호성 코팅을 형성하는 단계를 포함한다. 보호성 코팅은 광에 대해 투명하고, 광에 노출되었을 때 안정적이며, 액체에 노출되었을 때 안정적이다.

실 시 예

[0033] 도 1은 본 발명의 한 실시예에 따른 예시적 액침 리소그래피 시스템(100)을 예시하는 단면도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 액침 리소그래피 시스템(100)은, 광원(103) 및 광학 소자(107)를 포함하는 광학적 촬상 시스템(101)을 포함한다. 포토마스크 또는 "마스크"(105)는 광학적 촬상 시스템의 플랫폼에 장착된다. 광원(103)은 마스크(105)(가끔 "레티클"이라고도 언급됨)의 이미지를, 반도체 웨이퍼 또는 노광 포토리소그래피적으로 이미지-형성할 수 있는 표면을 갖는 기타의 물품과 같은 물품(150) 상에 투사하기 위한 광을 생성하는데 사용된다. 예시적으로, 광원은 248 나노미터, 193 나노미터 또는 157 나노미터의 공칭 파장을 갖는 광을 생성한다. 광학 소자(107)는 물품(150) 상에 마스크의 이미지를 투사하는데 사용된다. 전형적으로, 광학적 촬상 시스템(100)은, 이미지를 물품 상에 투사하는데 있어서 서로 협력하는 일련의 광학 소자, 예를 들어, 포커싱 렌즈, 교정 렌즈, 시준기, 필터등을 포함한다. 광학 소자(107)는 광학적 촬상 시스템(101)의 최하단(110) 또는 그 부근에 있는 이와 같은 한 광학 소자를 나타낸다. 도 1에 예시된 바와 같이, 물품(150)을 향하는 촬상광은 광학 소자(107)의 면(109)을 통해 광학적 촬상 시스템(101)을 탈출한다. 예시적 광학 소자(107)는 볼록 렌즈의 형상을 취하고 있다. 그러나, 광학 소자의 면(109)은 평탄하거나, 오목하거나, 볼록한 형상 중 임의의 형상을 취할 수도 있다. 대안으로서, 면(109)은 평탄한 부분, 오목한 부분 및/또는 볼록한 부분의 하나 이상을 포함할 수도 있다.

[0034] 도 1은, 예를 들어, 반도체 웨이퍼 또는 기타의 리소그래피적으로 패터닝가능한 물품과 같은 물품(150)의 광학적-이미지형성가능한 표면(152) 상에 이미지를 투사하기 위해 액침 리소그래피 시스템(100)의 사용을 예시하고 있다. 액침 리소그래피 시스템은, 광학 소자(107)의 면(109)과 물품(150) 사이의 공간을 점유하는 액체(140)를 통해 물품 상에 마스크의 이미지를 투사한다. 예시적으로, 액체(140)는 물품(150)의 표면(152)을 완전히 피복한다. 도 1에 예시된 바와 같이, 광학 소자(107)의 면(109)은 액체와 접촉한다. 양호하게는, 그 면은 액체 내에 잠긴다. 즉, 액체가 전체 면(109) 위에 존재하고 액체가 면(109)과 광학적-이미지형성가능한 표면(152) 사이의 공간을 완전히 채우도록, 액체와 완전히 접촉한다.

[0035] 도 2는, 액침액(140)이 전체 물품을 완전히 피복하지는 않고 광학 소자(107)의 면(109)과 물품(150) 사이의 계면 영역(145)을 겨우 채우고 있는 액침 리소그래피 시스템(100)의 변형을 예시하고 있다. 이와 같은 시스템에서, 물은 광학적 촬상 시스템(101)의 바로 옆에 위치한 공급 튜브(160)에 의해 투입된다. 촬상 시스템에 관한 물품의 상대적 이동은, 광학적 촬상 시스템과 물품 사이의 계면 영역(145)이 액체(140)로 채워져 있도록 유발한다. 전형적으로, 액침 리소그래피 시스템(100)은 액체가 투입되고 있는 촬상 시스템의 가장자리 맞은 편의 광학적 촬상 시스템(101)의 가장자리에서 액체를 제거하기 위해 진공 또는 기타의 힘을 이용하는 (도시되지 않은) 메커니즘을 역시 포함한다.

[0036] 양호한 실시예에서, 광원은 193 나노미터의 공칭 파장을 갖는 광을 생성하고, 광학 소자(107)는 193 나노미터

파장에 대해 최적화되어 있다. 예시적으로, 광학 소자는 알칼리 토금속의 불화물과 같은 물질을 포함한다. 이들 알칼리 토금속은 베릴륨(Be), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)의 2족 원소들이다. 193 나노미터 파장의 광학 소자들은 통상 칼슘 불화물 또는 마그네슘 불화물로 형성된다. 이와 같은 물질들은 193 나노미터 파장에 특별히 적합화된 광학적 특성을 가진다. 이와 같은 실시예에서, 액체(140)는, 낮은 비용, 즉각적 이용가능성, 및 높은 균일성 때문에, 양호하게는 물을 포함하고, 액체는 더 양호하게는 본질적으로 순수(purified water)로 구성된다. 또한, 물의 굴절 계수 1.43은 물이 액침액으로서 사용되기에 아주 적합하게 해준다.

[0037] 그러나, 알칼리 토금속의 불화물은 물과의 접촉에 의해 열화될 수 있다. 예를 들어, 칼슘 불화물(CaF_2) 및 마그네슘 불화물(MgF_2)은 물과 같은 액체 내에서 어느 정도 용해성이 있다. 액체로부터의 보호를 위해, 광학 소자는 불화 물질을 피복하는 면(109)에 보호성 코팅을 포함한다. 이 보호성 코팅은 액체에 의해 열화될 수 있는 광학 소자의 물질과 액체(예를 들어, 물)간의 접촉을 방지한다. 그러나, 보호성 코팅은 액체와 접촉할 때, 및 물품 상에 이미지를 투사하는데 사용되는 광에 노출되었을 때, 내구성이 있을 것이 요구된다. 달리 말하자면, 보호성 코팅은 액체에 노출되었을 때 안정적이고 소스(103)로부터 광학 소자(107)를 통과하는 광에 노출되었을 때 안정적이다. 또한, 보호성 코팅은 양호한 광학적 속성을 가질 것이 요구된다. 예를 들어, 이미지를 투사하는데 사용되는 광에 대하여 투명하고, 이미지에 과도한 왜곡을 도입하지 않는 속성들을 가질 것이 요구된다. 따라서, 보호성 코팅은 양호한 균일성을 가져야 한다. 즉, 굴절률, 및 영역 전체에 걸친 균일한 흡수율, 및 광학 소자 상의 보호성 코팅의 두께와 같은, 균일한 두께와 균일한 속성을 가져야 한다. 또한, 보호성 코팅은 광원으로부터의 광의 파장에 잘 적합화되어야 한다. 즉, 광학 소자(107)를 통과하는 광원(103)으로부터의 광을 균일하게 통과시킬 수 있는 속성을 가져야 한다.

[0038] 한 예에서, 코팅은 연속 피착된 일련의 산화물 단일층을 포함한다. 이와 같은 산화물은 바람직하게는 불화물 물질과의 양호한 호환성과, 예를 들어, 물과 같은 액침액에 대한 양호한 특성을 갖는 투명한 산화물이다. 예를 들어, 이와 같은 코팅은 하프늄(Hf), 실리콘(Si), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al), 스칸듐(Sc)으로 구성된 그룹으로부터 선택된 물질의 산화물로 된 연속 피착된 일련의 단일층들을 포함한다. 양호하게는, 이와 같은 예에서, 피착된 단일층들 각각은 약 1 옹스트롬과 2 옹스트롬 사이의 두께를 가진다. 양호하게는, 제1 산화물 단일층은 알칼리 토금속 불화물 물질의 노출된 표면 상에 형성된다. 그 후, 각각의 후속 피착된 단일층은 그 특정 단일층 이전에 피착된 하나 이상의 단일층들과 접촉하여 형성된다.

[0039] 예시적인 공정에서, 각각의 단일층은, 광학 소자의 노출된 표면에 산소 소스를 제공한 후 하프늄, 실리콘, 지르코늄 및 알루미늄 중 하나 이상의 금속과 같은 금속 증기 소스를 제공함으로써 피착된다. 금속 증기는 표면의 산소와 결합하여 산화물을 형성한다. 특정한 실시예에서, 광학 소자의 표면 상에는 수산기들이 형성된 다음, 그 수산기들이 금속의 증기 소스와 반응하여 산화물 단일층을 형성한다. 예를 들어, 수산기들은, 광학 소자의 표면을 수증기에 노출시킴으로써, 칼슘 불화물 또는 마그네슘 불화물 물질을 포함하는 표면 상에 형성될 수 있다. 그 다음, 그 표면을 예를 들어 $HfCl_4$와 같은 금속의 염화물에 노출시킴으로써 수산기들은 금속 산화물로 전환될 수 있다. 따라서, 금속 산화물의 단일층은, 불화물의 표면을 수산기 소스 및 금속의 증기 소스에 순차적으로 노출시킴으로써 칼슘 불화물 또는 마그네슘 불화물의 표면 상에 형성된다. 마찬가지로, 추가적인 단일층들의 연속적 피착에서, 각각의 단일층은, 불화물의 표면을 수산기의 소스 및 금속의 증기 소스에 순차적으로 노출시킴으로써, 바로 앞서 피착된 금속 산화물층의 표면 상에 형성된다. 물에 용해되지 않는 막을 형성할 수 있는 다른 방식은, 미국 특허 출원 제2004/0043149호에 기술된 방식으로 실리콘 산화물막의 알루미늄 촉매 성장에 의한 것이다. 이 기술은, 하프늄 산화물, 하프늄 규산염, 지르코늄 산화물, 스칸듐 산화물, 및 다른 비슷한 화합물을 균일하게 피착시키는데 사용될 수 있다.

[0040] 또 다른 예에서, 광학 소자가 알칼리 토금속의 불화물과 같은 물질을 포함하는 경우, 코팅은 하나 이상의 알칼리 토금속의 질화물을 포함할 수 있다. 이와 같은 질화물은 바람직하게는, 불화물 물질과의 양호한 호환성과, 예를 들어 물과 같은 액침액에 비해 상대적인 양호한 특성을 갖는 투명한 질화물이다. 구체적으로, 이와 같은 질화물은 물에 불용성이다. 이와 같은 예에서, 질화물은 광학 소자에 포함된 알칼리 토금속의 질화물과 동일한 알칼리 토금속의 질화물일 수 있으나, 반드시 그럴 필요는 없다. 알칼리 토금속의 불화물은 광학 소자에 포함되어 있다. 예를 들어, 광학 소자가 칼슘 불화물 또는 마그네슘 불화물을 포함할 때, 보호성 코팅은 양호하게는 칼슘, 마그네슘, 바륨 또는 스트론튬의 하나 이상의 질화물을 포함한다.

[0041] 특정한 양호한 실시예에서, 보호성 코팅은 광학 소자의 알칼리 토금속과 동일한 알칼리 토금속의 질화물을 포함하고, 광학 소자는 그 알칼리 토금속의 불화물을 포함한다. 이와 같은 예에서, 질화물은 양호하게는, 광학 소

자의 표면에 포함된 알칼리 토금속 불화물과 질소와의 적절한 조건하에서의 반응에 의해 성장된다. 구체적으로, 이와 같은 예에서, 광학 소자가 칼슘 불화물과 같은 물질을 포함하거나 본질적으로 이러한 물질로 구성될 때, 보호성 코팅은 칼슘 질화물을 포함하거나 본질적으로 이러한 물질로 구성된다. 이와 같은 예의 변형에서, 광학 소자가 마그네슘 불화물을 포함하거나 본질적으로 이러한 물질로 구성될 때, 보호성 코팅은 본질적으로 마그네슘 질화물을 포함하거나 본질적으로 이러한 물질로 구성된다. 양호하게는, 결과적 질화물 코팅의 두께는 약 10 나노미터(nm) 및 50 nm 사이에 있다.

[0042] 이와 같은 질화물을 만드는 예시적인 프로세스는 플라즈마 액침 이온 주입을 포함한다. 이와 같은 프로세스는, 예를 들어 질소 플라즈마를 생성하기 위한 질소 소스로서 질소 개스나 암모니아 증기를 사용하여 광학 소자의 표면 상에 질소 화학종을 주입한다. 이와 같은 프로세스에서, 광학 소자 표면의 불소는, 질소에 의해, 알칼리 토금속의 질화물을 형성하는 반응의 부산물로서의 NF_3 개스의 형태로 스캐빈징된다.

[0043] 특정한 양호한 실시예에서, 실레인(SiH_4) 성분을 질소 플라즈마에 추가하는 것이 바람직할 것이다. 광학 소자 표면의 불소는 실리콘에 의해 스캐빈징되어 SiF_4를 형성한다. 실리콘과 불소 사이의 결합은 강하고 안정적이다. 따라서, 이 프로세스는, 스캐빈징된 불소를, 광학 소자 표면에 노출된 칼슘 또는 마그네슘과의 추가 반응으로부터 효과적으로 격리시킨다. 실레인은 양호하게는, 챔버 내의 질소 개스 소스의 농도에 비해 약 1 내지 약 10 퍼센트 범위의 농도로 챔버 내에 존재하는 개스들의 혼합물에 제공된다. 이와 같은 프로세스는, 전형적으로 실리콘 질화물의 형태로, 광학 소자의 표면에 약간의 실리콘을 혼입되게 한다. 병합된 실리콘 질화물은 보호성 코팅을 부동태화하는(passivate) 역할을 추가로 한다. 이와 같은 프로세스의 결과로서, 알칼리 토금속의 질화물을 포함하고 역시 실리콘 질화물도 역시 포함할 수 있는 하나 이상의 막을 포함하는 코팅이 생성된다. 주입 프로세스 동안에, 코팅의 균일성은, 질소-함유 플라즈마로부터의 이온들을 광학 소자 내로 유도하기 위해 사용되는 전계의 균일성에 달려있다. 전계는 비교적 넓은 면적에 걸쳐 균일하게 잘 제어될 수 있기 때문에, 균일한 특성(균일한 두께, 및 공간적 조성상의 균일성)을 갖는 코팅이 옹스트롬 레벨까지 달성될 수 있다.

[0044] 플라즈마 주입 프로세스에 이어서, 예를 들어, 섭씨 약 200도 내지 약 700도 범위의 온도에서 소정 시간 동안 광학 소자를 유지함으로써, 광학 소자는 양호하게 어닐링된다. 어닐링 프로세스는 플라즈마 주입 프로세스로부터 생긴 코팅의 밀도를 높혀(densify) 그 품질을 개선시킨다.

[0045] 대안으로서, 코팅은, 예를 들어, 약 100 나노미터 (nm) 내지 200 nm의 파장을 갖는 자외선과 같은 자외선 소스에 노출시키는 것과 같은 광학적 어닐링을 통해 밀도를 높힐 수 있다.

[0046] 역시 또 다른 실시예에서, 알칼리 토금속의 하나 이상의 질화물들을 포함하는 코팅은 화학적 증기 피착에 의해 형성될 수 있다. 이와 같은 실시예에서, 바륨, 스트론튬, 칼슘, 또는 마그네슘과 같은 알칼리 토금속의 질화물을 포함하는 막이, 암모니아를 포함하는 개스와 금속 이온의 bis(beta-diketonates)의 혼합물로부터 피착된다. 이와 같은 프로세스 동안에, 금속의 디케토네이트는 피착을 위한 금속 증기 소스로서 섭씨 약 150도 내지 250도의 온도로 가열된다. 이 때, 챔버 내에는 그 시점에서 암모니아 개스가 존재한다. 금속 증기는 광학 소자의 표면으로 운반되고, 그 곳에서 암모니아 개스와의 반응이 발생하여 금속의 질화물을 피착시킨다. 이 프로세스는, 일련의 막들이 희망 코팅 두께로 형성될 때까지, 동일하거나 상이한 알칼리 토금속의 디케토네이트를 사용하여 반복될 수 있다.

[0047] 대안으로서, 원자층 피착 프로세스가 사용될 수 있다. 원자층 피착은, 한번에 하나의 원자층이 약 10 내지 20 개 원자층의 두께까지 코팅되는 덕분에, 고도로 균일한 코팅을 생성할 수 있다. 이와 같은 프로세스에서, 광학 소자는 먼저 암모니아 증기로 처리된다. 이 처리는 플라즈마의 존재하에 또는 플라즈마 없이 수행될 수 있다. 그 결과, 광학 소자 표면이 아미노화된다. 즉, 암모니아 분자들이 광학 소자의 표면에 결합된다. 그 후, 전술한 바와 같은 알칼리 토금속의 디케토네이트의 증기 소스가, 예를 들어 트리메틸 아민과 같은 비반응성 아민을 포함하는 캐리어 개스에 의해 광학 소자의 표면으로 운반된다. 디케토네이트 증기 속에 포함된 금속은 표면-결합된 암모니아와 반응하여 금속 질화물의 단일층을 생성한다. 이러한 암모니아 다음의 금속 디케토네이트에 의한 처리는, 금속 질화물의 충분한 단일층을 포함하는 코팅이, 예를 들어 약 10 내지 20 나노미터와 같은 희망 두께에 도달할 때까지 수회 순차적으로 반복된다.

[0048] 이와 같은 프로세스에서, 칼슘과 같은 특정한 알칼리 토금속의 질화물을 포함하는 일부 단일층과, 예를 들어, 마그네슘, 바륨, 또는 스트론튬과 같은 또 다른 알칼리 토금속을 포함하는 나머지 단일층들을 포함하도록 코팅이 형성될 수 있다. 임의의 조합이 가능하다. 대안으로서, 하나 이상의 단일층들은 특정한 비율의 2개 이상의 알칼리 토금속의 질화물을 포함할 수도 있고, 또 다른 하나 이상의 단일층들은 상이한 비율의 2개 이상의 알칼

리 토금속의 이와 같은 질화물을 포함할 수도 있다.

[0049] 특정한 양호한 실시예에서, 보호성 코팅은 알칼리 토금속의 질화물과, 그 알칼리 토금속의 작은 퍼센트의(또는 몰 퍼센트 또는 중량 퍼센트의) 불화물의 혼합물을 포함할 수 있다. 여기서, 그 알칼리 토금속의 광학 소자는 그 알칼리 토금속의 불화물을 포함하고 있다. 최적의 몰 또는 중량 퍼센트는, 액침액 내에서의 광학적 투과도와 막의 용해도 사이의 상충적인 희망 밸런스에 따라 달라진다. 용해도를 감소시키기 위해서는 질소 함량이 높은 것이 바람직하다. 반면, 광학적 투과도를 높히기 위해서는 불화물 함량이 높은 것이 바람직하다. 동작 포인트의 선택은, 필요한 투과도와 용해 저항도에 따라 달라진다. 이들 특성들은 선택된 막 두께에 따라 달라지므로, 모든 조건에서 최적인 질화물 함량 및 불화물 함량의 퍼센트를 명시하는 것은 가능하지 않다.

[0050] 코팅되기 이전의 광학 소자는 본질적으로 칼슘 불화물로 구성될 수 있다. 이와 같은 예에서, 보호성 코팅은, 중량비 5% 내지 25%의 칼슘 불화물과 그 나머지는 칼슘 질화물인 혼합물을 포함할 수 있다. 이와 같은 예에서, 불화물은, 금속 질화물의 피착 동안에 챔버에 플루오르화 수소산(HF)을 제공함으로써 알칼리 토금속 질화물 내에 병합될 수 있다. 이러한 형성에 후속하여, 예를 들어, 전술한 바와 같은 열적 어닐링 또는 광학적 어닐링에 의해 질화물 막의 밀도를 높힐 수 있다.

[0051] 또 다른 원자층 피착의 예에서, 아지드화 수소(hydrogen azide)(HN_3)와, 광학 소자의 표면에 존재하는 칼슘 불화물 또는 마그네슘 불화물의 반응에 의해 얇은 질화물층이 형성될 수 있다. 이 반응에서, 아지드는 금속 불화물과 반응하여 휘발성 부산물로서 플로오르화 수소산(HF)을 생성한다. 이 HF는 아지드기를 금속에 부착시킨다. 그 다음, 광학 소자를 가열하거나 광학 소자에 빛을 조사하여 아지드가 분해되도록 촉발된다. 이것은 안정적인 부산물로서 질소 개스(N_2)를 방출하고, 반응성 니트렌 화학종을 금속에 부착시켜 둔다. 그 다음, 니트렌은 재정렬하여 금속 질화물을 생성한다. 광학 소자의 표면 상에 균일한 질화물 코팅을 성장시키기 위해 아지드 처리는 수회 반복될 수 있다. 그 후, 예를 들어, 열적 또는 광학적 어닐링을 통해, 질화물 코팅의 밀도를 높힐 수 있다.

[0052] 역시 또 다른 실시예에서, 칼슘 질화물 또는 마그네슘 질화물의 코팅을 피착시키기 위해 제트 증기 피착이 사용된다. 제트 증기 피착은 미국 특허 제4,788,082; 5,256,205; 5,356,672; 5,356,673; 및 5,759,634호에 기술되어 있다. 이 실시예에서, 알칼리 토금속의 화학종을 함유하는 증기가, 질소 플라즈마 또는 암모니아 증기 중 하나 이상을 포함하는 대기의 "제트"로부터 분무 피착되어, 알칼리 토금속의 질화물 막을 직접적으로 생성한다. 낮은 피착 속도에서, 이 방법은, 연속 피착된 일련의 단일층들로서, 높은 균일성을 갖는 얇은 막을 달성할 수 있다. 이와 같은 방법은, 다른 상황에서, 예를 들어 트랜지스터의 게이트 유전체를 제조하는 공정에서 사용되어 왔다. 그 결과, 그 두께가 약 1 내지 2 옹스트롬의 정밀도로 제어되는, 10 내지 15 옹스트롬의 두께를 갖는 고도로 균일한 막을 제조할 수 있다.

[0053] 역시 또 다른 실시예에서, 칼슘 질화물 또는 마그네슘 질화물이 광학 소자 상에 스퍼터링 피착되고, 후속하여 열적 또는 광학적 어닐링이 이어질 수 있다. 스퍼터링에 의한 피착은 전술한 방법들보다 바람직하지 못한데, 이것은 광학 소자의 코팅 두께에서 편차가 발생할 수 있기 때문이다.

[0054] 본 발명이 몇가지 양호한 실시예들에 따라 기술되었지만, 당업자라면 첨부된 특허청구범위에 의해서만 제한되는 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않고 다양한 수정 및 개선이 가능하다는 것을 이해할 것이다.

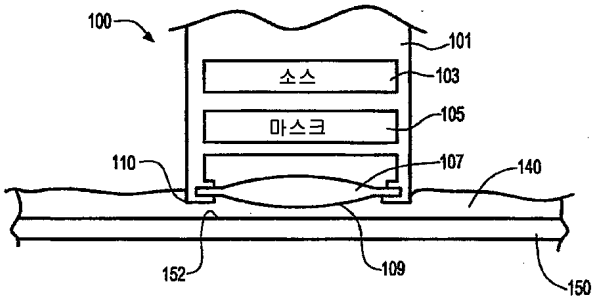
도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 액침 리소그래피 시스템을 예시하는 단면도이다.

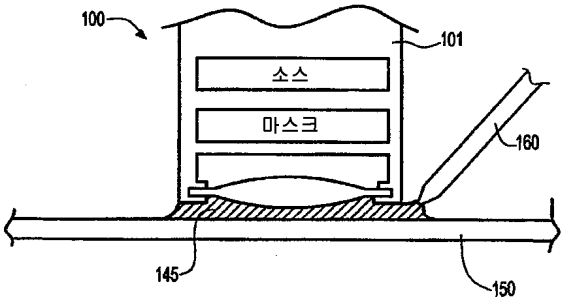
[0032] 도 2는 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 액침 리소그래피 시스템을 예시하는 단면도이다.

도면

도면1


100
101
소스
103
마스크
105
110
107
140
152
109
150

도면2


100
101
소스
마스크
160
145
150