KRISS/TR--2023-037

X선-광전자분광법을 이용한 EUV 펠리클 화학물성 변화 측정가이드

Measurement Guide for Chemical Property Changes of EUV Pellicle Using X-ray Photoelectron Spectroscopy

2023. 11.

한 국 표 준 과 학 연 구 원

이 측정가이드는 측정·시험 절차가 없는 신제품(기술)에 대한 신뢰성 제고를 위해 개발되었습니다. 현재까지의 축적된 경험과 과학적 사실에 근거해 해당분야 전문가에 의해 작성되었고 새로운 과학적 타당성이 확인될 경우 언제든지 개정될 수 있습니다.

또한, 이 측정가이드에 기술된 내용은 권고사항으로 법적인 구속력을 갖지 않습니다. 제시된 방법은 최신의 규정과 과학적 근거를 바탕으로 기술한 것으로 추후 관련 규정 개정 및 과학의 발전으로 수정 될 수 있습니다.

이 측정가이드에 대한 의견이나 문의사항이 있을 경우 한국표준과학연구원 중소기업협력그룹으로 연락주시기 바랍니다.

전화번호: (042)868-5411

측정가이드 제·개정 이력

개정 번호	일 시	개정사유	작 성 자	
			소 속	성 명
0	2023.11.03	최초 제정	한 국 표 준 과 학 연 구 원	김안순
최종 제·개정 심의위원			한국전자기술연구원	김슬기
			한국표준과학연구원	김정원
			경희대학교	박용섭
			영남대학교	윤영상
			㈜ 에프에스티	조상진

※ 심의위원 명단은 ‘가나다’ 순서임.

목 차

1. 요약문 ····· 1

2. 적용 범위 ····· 1

3. 인용규격 및 참고문헌 ····· 2

4. 용어의 정의 ····· 2

5. 필요장비 및 요구성능 ····· 6

6. 측정 절차 ····· 7

6.1 측정 원리 ····· 7

6.2 광전자분광기 결합에너지 교정 및 세기 스케일의 선형성 ····· 7

6.3 EUV 노광 후 펠리클 시편 노광 영역 크기 및 XPS 장비에 따른 순서도 ····· 7

6.4 펠리클 시료 XPS 분석 적합성 평가 및 교정 ····· 8

6.5 XPS를 이용한 EUV 노광 전후 펠리클 화학물성 변화 측정 ····· 11

X선-광전자분광법을 이용한 EUV 펠리클 화학물성 변화 측정가이드

Measurement Guide for Chemical Property Changes of EUV Pellicles Using X-ray Photoelectron Spectroscopy

1. 요약문

이 측정가이드는 X선-광전자분광법(XPS)을 이용해 극자외선(EUV) 펠리클의 EUV 노광 환경 노출 전후 화학물성 변화를 평가하기 위한 절차를 제시한다.

이 측정가이드는 EUV 펠리클을 설계/제작/판매하는 회사가 EUV 노광 환경하에서 펠리클의 화학적 성질을 유지할 수 있는 소재를 조기에 발굴하여 검사하고, 품질의 신뢰성을 확보할 수 있는 평가시스템의 구축이 필요할 때 사용된다. 제조회사에서 개발된 EUV 펠리클은 고가의 ASML 노광장치에 도입하여 반도체 제조 기업이 사용하기 위해서는 **사전 기술실증에 대한 신뢰성 있는 결과**가 반드시 필요하다. 따라서 EUV 환경에 노출 후 XPS를 이용해 EUV 펠리클 화학물성 변화를 오프라인으로 평가하는 시험절차를 제공함으로써, EUV 펠리클 제작회사에게 펠리클 안정성 평가 시험절차를 자체적으로 확립할 수 있도록 한다.

국내에서는 펠리클의 반사도 및 투과 특성만 측정하고, 비파괴 화학물성 변화 측정 데이터에 대한 신뢰성이 부재한 실정이다. Free-standing 형태의 다층 초박막구조 EUV 펠리클의 극자외선 노광에 따른 비파괴 분석법을 이용해 화학물성 변화를 신뢰성 있게 측정하기 위해서는 Rutherford Backscattering spectroscopy (RBS)나 X선 광전자분광법(XPS)이 사용될 수 있다. EUV 펠리클의 초박막 구조 특성 및 비파괴 분석, EUV 노광 국소부위 분석과 같은 제한적 요인으로 인해 XPS 분석법이 펠리클 화학물성 변화 분석에 더 적합하다. 하지만 (1) Free-standing 형태의 샘플로 인한 샘플 charging, (2) X선에 의한 빔 damage, (3) 다층 초박막구조로 인한 샘플 inhomogeneity로 인한 정확한 감도계수 산출의 어려움으로 인해 XPS를 이용해 EUV 펠리클 화학물성 변화를 신뢰성 있게 측정하는데 한계가 있다.

본 측정가이드는 XPS를 이용해 EUV 펠리클 화학물성 변화를 측정하기 위해 (1) EUV 노광에 따른 물리적 외관 변화 유무에 따른 XPS 분석법 (2) Free-standing 형태의 펠리클 표면 전하를 최소화하는 방법 (3) X-선 빔 손상 보정법 (4) XPS를 이용한 펠리클 화학물성 변화 측정 방법을 제시하고자 한다.

2. 적용 범위

이 측정가이드는 EUV 노광 전후 펠리클의 화학 물성 변화를 XPS를 이용해 오프라인으

로 측정하는 방법에 대해 수록하고 있다. EUV 노광 챔버와 XPS 챔버가 연결되어 있는 실시간 측정 시스템인 경우에도 본 측정가이드를 적용할 수 있다. 펠리클 두께가 15~60 nm nm로 매우 얇아 샘플링 부주의로 인해 멤브레인 대부분이 파손되었을 경우 이 측정가이드를 적용할 수 없다. 이 측정가이드는 X-선 광전자분광기를 가지고 분광기를 교정할 수 있는 능력을 갖춘 (1) XPS 공인시험분석기관, 반도체 회사 및 공용장비센터, (2) EUV 방사광 가속기, (3) EUV 펠리클을 설계/제작/생산하는 제작회사에게 EUV 노광 전후 펠리클의 화학물성 변화를 시험하기 위한 지침을 제공한다.

3. 인용규격 및 참고문헌

3.1 ISO 18115-1:2013, Surface chemical analysis - Vocabulary - Part 1: General terms and terms used in spectroscopy

3.2 ISO 18116:2005, Surface chemical analysis - Guidelines for preparation and mounting of specimens for analysis

3.3 ISO 15472:2010, Surface chemical analysis – X-ray photoelectron spectrometers – Calibration of energy scales

3.4 ISO 21270:2004, Surface chemical analysis – X-ray photoelectron and Auger electron spectrometers – Linearity of intensity scale

3.5 ISO 18554:2016, Surface chemical analysis — Electron spectroscopies — Procedures for identifying, estimating and correcting for unintended degradation by X-rays in a material undergoing analysis by X-ray photoelectron spectroscopy

3.6 ISO 19318:2021, Surface chemical analysis — X-ray photoelectron spectroscopy – Reporting of methods used for charge control and charge correction

3.7 Alex Shard, “Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS” J. Vac. Sci. Technol. A 38, 041201 (2020)

4. 용어의 정의

4.1 EUV 펠리클 (EUV pellicle)

EUV 펠리클은 EUV 공정 중 발생하는 오염원이 마스크에 부착되는 것을 방지하여 공정 수율을 확보하는데 필수적인 소모품으로 투과 과정에서 EUV 광원의 손실로 인한 생산성 저하를 최소화하기 위해 90% 이상의 투과율이 요구된다. EUV 스캐너 내부에서

의 물리적 움직임에 의해 파손되지 않을 수 있는 수준의 기계적 안정성과 300 W 이상의 EUV 출력(5nm node 기준)으로 인한 열적 부하를 견딜 수 있는 열적 안정성과 EUV 환경에 의한 수소 플라즈마 환경에서의 화학적 안정성이 요구된다.

펠리클은 그림 1과 같이 EUV 마스크를 보호하기 위해 마스크를 향하는 레티클쪽(reticle side)과 스캐너 쪽을 향하는 부분이 있다. 또한 마스크를 보호하고 투과율을 높이기 위해 그림 2와 같이 넓은 면적의 freestanding 형태의 수십 nm 두께의 멤브레인 구조를 지니고 있다. 그림 2에 제시되어 있는 것처럼 펠리클은 단층 혹은 다층 초박막 구조로 두께가 가장 두꺼운 코어층은 EUV 광에 흡수율(k)이 낮은 원소 또는 화합물을 이용하여 단층 또는 다층의 복합막이 펠리클 소재로서 활용된다. 스캐너를 향하는(평평한) 쪽과 레티클이 마주보는(캐비티) 부분에는 매우 얇은 투명 캡 층이 있어 코어층의 산화를 방지하고 외부 에이전트로부터 코어층을 보호하는 역할을 한다. 그림 2의 Interlayer는 캡핑/코어 재료의 혼합을 방지하기 위해 삽입된다.

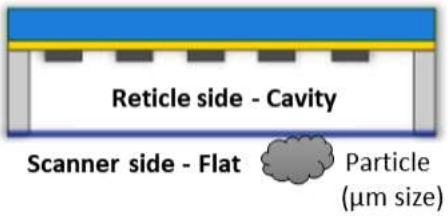

그림 1. reticle에 부착된 EUV 펠리클 모식도

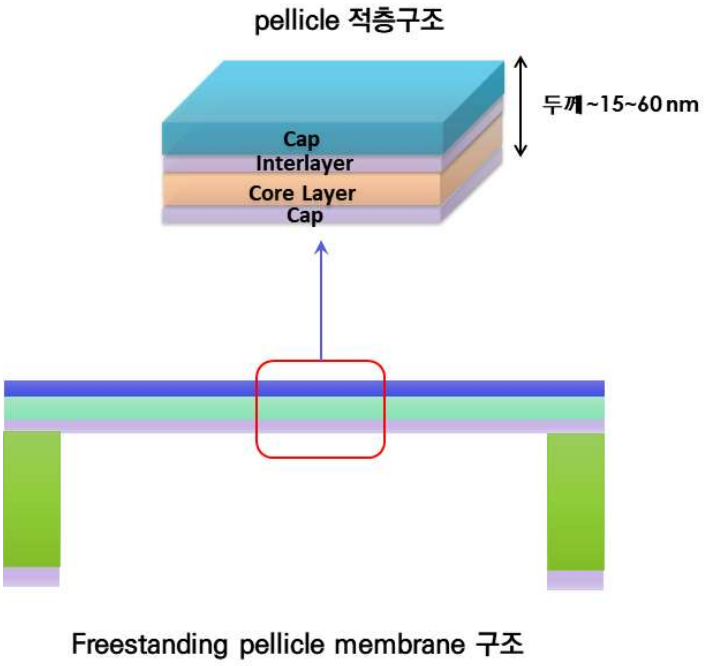

그림 2. 일반적 EUV 펠리클 단면 구조 및 형태

4.2 X선 광전자분광기술(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

X-선 광자를 조사한 표면에서 방출되는 광전자와 Auger 전자의 에너지 분포를 전자분광기를 사용하여 측정하는 방법이다.

XPS는 분석하고자 하는 시료에 X-선 중 상대적으로 파장이 긴 수십에서 수천 eV의 에너지에 해당되는 soft X-선을 시료에 조사하면 분석 시료를 이루고 있는 표면 층 원자로부터 강하게 결합되어 있는 내각준위(core level) 또는 약하게 결합되어 있는 외각 준위(valence level) 전자가 방출되게 된다. 이 때 방출되는 전자를 광전자라고 하고, 광전자가 방출되기 위해서는 전자의 결합에너지(binding energy) 및 일함수(work function)를 뛰어넘을 수 있는 광자에너지가 필요하다. 그림 3의 입사된 X-선의 에너지 hν를 분석 시료의 전자가 전달받아 결합 에너지(E_b)를 끊고 물질의 일함수(φ)를 뛰어넘어 광전자가 방출되게 되고 방출된 광전자의 운동 에너지(E_{kin})를 측정함으로 그 물질에 해당하는 전자의 결합에너지를 아래 식 (1)을 통해 구할 수 있다.

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi \quad (1)$$

XPS를 이용해 측정된 결합 에너지는 원소의 고유한 에너지이므로 분석 시료의 원소를 분석 할 수 있으며 결합에너지는 화학적 결합상태에 따라 변하기 때문에 화학적 결합 상태에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이와 같이 XPS는 시료 구성성분 원자의 화학적 구조와 산화상태에 대한 화학적 정보를 동시에 제공하기 때문에 화학분석을 위한 전자분광법(Electron spectroscopy for chemical analysis)인 ESCA라고 부르기도 한다.

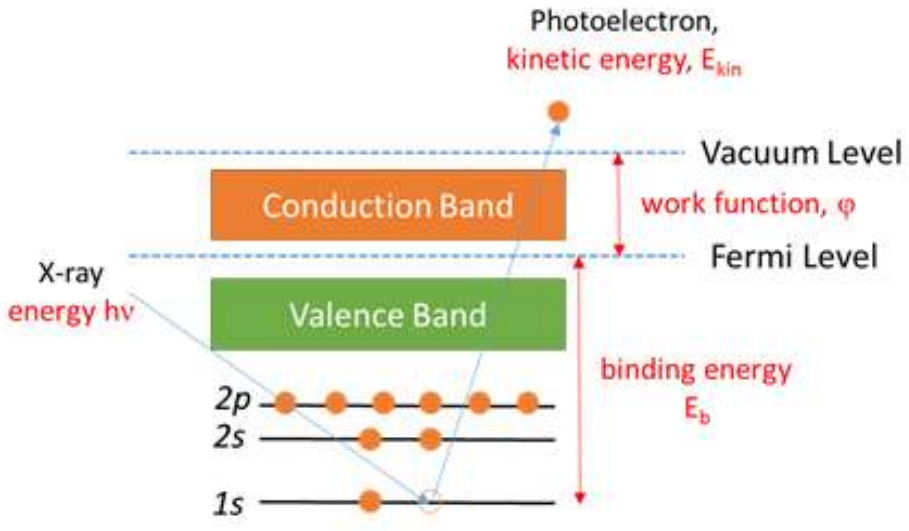

그림 3. X-선 광전자 분광법의 원리

초기 XPS는 고체 및 기체 상태의 원자 또는 분자의 전자구조를 분석하기 위해서 개발되었으나 고체표면으로부터 방출된 광전자의 평균 자유 행로 (mean free path)가 수 나노

미터 정도로 짧다는 것이 밝혀지면서부터 XPS는 표면층의 성분 및 분자 결합상태 등에 대한 정성 분석 및 정량 분석에 활용되고 있다. X-선 광전자 분광기의 구조는 그림 4와 같이 내각준위 전자를 시료로부터 방출시키기 위해 Al-Kα (hν = 1486.6 eV) 또는 Mg-Kα (hν = 1253.6 eV)의 X-선을 주로 사용한다. 수십 kV 전자가 Al anode에 충돌하면 anode로부터 고유 X-선이 발생하게 된다. 발생된 X-선의 반높이너비(FWHM)를 개선하고 세기가 약한 X-선 (Al-$K\alpha_3$)에 의한 약 10 eV 정도 큰 운동에너지 영역에서 나타나는 위성 스펙트럼 (satellite spectrum)을 제거하기 위해 단색화 장치(monochromator)를 이용한다. 단색화 장치로부터 X-선을 샘플 표면에 조사하여 방출된 광전자는 현재 가장 많이 사용되는 반구형 전자에너지 분석기 (hemispherical sector energy analyzer; HSA)를 통해 안쪽과 바깥쪽에 특정 전압을 인가했을 때 분석기 안으로 들어온 전자 중 특정 운동에너지를 가진 전자만 반구를 지나 검출기에 도달하게 된다. 이렇게 측정된 광전자의 결합에너지는 원소의 종류 뿐만 아니라 원자의 전자 분포 변화에 따른 전하 퍼텐셜(charge potential) 변화에 따라 결합에너지 변화로부터 XPS의 가장 큰 특징 중 하나인 원자의 산화상태 및 화학적 결합 상태에 대한 정보를 제공할 수 있다.

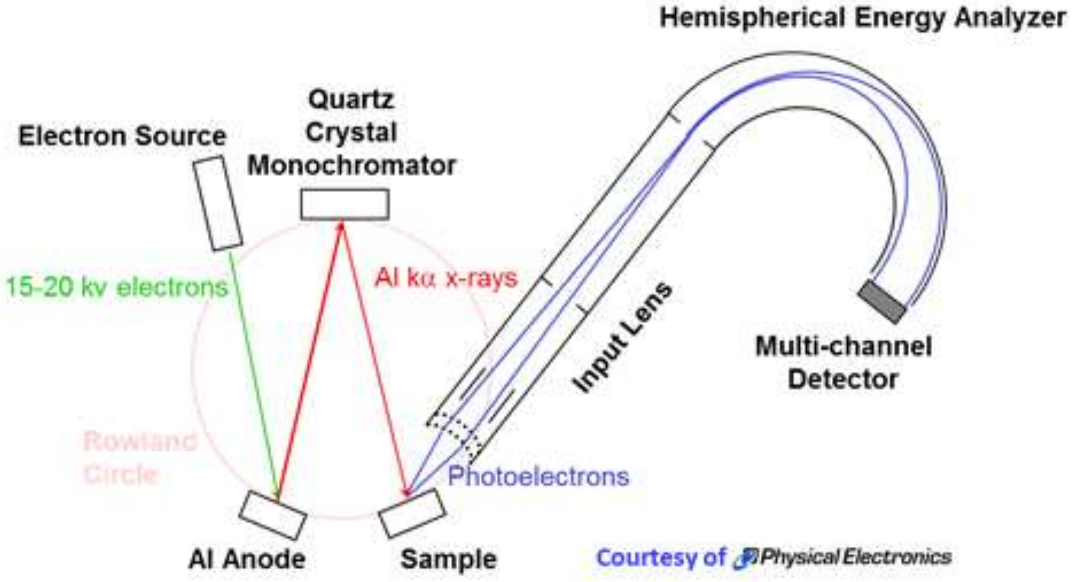

그림 4. 광전자분광기의 구조

4.3 결합에너지 (Binding energy, BE)

전자가 고체시료 내에서 속박되어 결합되어 있는 정전기적 에너지로 XPS로 측정되는 결합에너지의 기준은 페르미 준위(Fermi level) = 0 eV로 함

4.4 Charging potential

irradiation에 의한 절연 시료 표면영역의 전위임

• 항목에 대한 참고 1: 시료의 불균일성 또는 방사선의 입사 플럭스의 불균일한 강도로 인해 시료의 다른 영역 또는 다른 깊이에서 다른 대전(charging) 전위가 발생할 수 있

다.

• 항목 참고 2: 표면 전위와 벌크 전위는 예를 들어 밴드 굽힘, interface dipoles, charge centers와 같은 현상에 의해 다르게 발생할 수 있다.

4.5 전자 flooding (electron flooding)

Charging potential을 변경하거나 안정화하기 위해 시료에 저에너지 전자를 조사하는 행위

4.6 저에너지 이온 flux

Charging potential을 변경하거나 안정화하기 위해 시료에 저에너지 이온을 조사하는 행위

4.7 라인 스캔(line scan)

분광기의 출력 신호 강도, 다른 검출기의 신호 강도 또는 사용 가능한 소프트웨어에서 처리된 강도 정보를 시료 표면의 선에 해당하는 선을 따라 플롯

항목에 대한 참고 1: 선은 대부분 직사각형 래스터의 x 또는 y 라인 스캔이지만, 보다 정교한 시스템에서는 임의의 방향일 수 있다.

4.8 상대 감도 계수(relative sensitivity factor: RSF)

원소마다 원소 내 전자 코어 레벨이 다르며 광전자를 방출할 확률이 달라지기 때문에 XPS 스펙트럼을 정량화할 때 고려해야 하는 계수

5. 필요장비 및 요구성능

장비명	수량	요구성능
5.1 초고진공 (UHV) 챔버	1	진공범위: < 10^{-6} Pa
5.2 전자 에너지 분석기 (electron energy spectrometer)	1	Multichannel detector 에너지 분해능: FWHM < 0.6 eV 각분해능: < 4°
5.3 X선 발생장치	1	Monochromated X-ray Al K-α:1486.6 eV, Mg K-α: 1253.6 eV
5.4 라인 스캔 가능 기능		라인스캔: < 100 μm 포인트로 라인스캔 가능 • X선 Rastering 기능 또는 • 전자 에너지 분석기에 라인스캔 기능: 전자에너지분석기내 multichannel detector와 Position-sensitive detector(PSD) 추가

5.4 카메라	1	시료 위치 촬영용
5.5 시료 홀더 (sample holder)	1	시료를 시스템에 고정하기 위한 홀더로서 시료와 시스템을 접지시키는데 사용함
5.6 Electron flood gun	1	시료가 charging되었을 경우 저에너지 전자총으로 시료 이온을 제거함
5.7 low-energy ion gun	1	시료가 전자로 charging되었을 경우 저에너지 이온총으로 시료 전자를 제거함
5.8 XPS 피크 분석 프로그램	1	기준 펠리클과 테스트 펠리클로부터 얻어진 XPS 피크 분석을 위한 소프트웨어

6. 측정 절차

6.1 측정 원리

EUV 노광 전 기준(reference)펠리클과 노광 후 테스트 펠리클의 XPS 스펙트럼 비교를 통해 화학물성 변화를 결정할 수 있다. 보다 자세하게는 XPS 피크 결합에너지로부터 원소가 결정되고, 노광 조건에 따른 XPS 피크 세기 변화로부터 기준 펠리클에서 얻은 XPS 피크 세기와 비교하여 펠리클 각 층 소재의 손실, 이득, 화학결합 변화를 결정할 수 있게 된다.

6.2 광전자분광기 결합에너지 교정 및 세기 스케일의 선형성

펠리클 시료를 로딩하기 전 XPS 광전자분광기의 결합에너지 스케일 교정을 시행한다. 본 교정은 정기적으로 순수한 Au, Ag, Cu 3개 금속 시편을 이용해 ISO 15472:2010에 따라 결합에너지 스케일 교정을 정기적으로 실시한다. 교정 대상이 되는 결합에너지 영역은 0~1040 eV 이다.

정량적 XPS의 성능지표는 분광기 신호세기의 선형성이다. 이는 계측기 시운전, 서비스 중, 그리고 정기적인 서비스를 수행하지 않는 경우 약 1년 간격으로 평가해야 한다. 분광기 신호세기의 선형성 평가는 Cu 금속 시편을 이용해 ISO 21270:2004에 따라 평가 후 적절히 보정한다.

6.3 EUV 노광 후 펠리클 시편 노광 영역 크기 및 XPS 장비에 따른 순서도

EUV 노광 설비에서 EUV 노광 영역에 대한 위치는 정확히 설정할 수 있다. 그림 5의 아래 그림은 EUV 펠리클 모식도를 나타내고,

(1) EUV 노광 영역이 XPS 공간 분해능보다 작을 경우:

노광 전 펠리클과 노광 후 펠리클의 노광영역이 포함되도록 XPS 포인트 분석을 시행하여 두 스펙트럼을 비교분석한다.

(2) EUV 노광 영역이 XPS 공간 분해능 보다 훨씬 클 경우:

(2-1) XPS가 라인 스캔 가능할 경우:

노광 전 펠리클과 노광 후 펠리클의 노광영역 및 미노광영역의 라인스캔 분석을 시행하여 비교분석한다. 비교분석을 통해 노광 전/후 스캐너 내부의 가스 노출에 의한 화학변화 (2) 를 알 수 있고, 라인 스캔 결과를 통해 EUV 노광에 의한 펠리클 소재 화학변화뿐만 아니라 추가적으로 EUV 노광영역 주변에 대한 소재 화학변화에 대한 정보도 알 수 있다.

(2-2) XPS가 라인 스캔 불가능할 경우:

노광 전 펠리클과 노광 후 펠리클의 노광영역내 XPS 포인트 분석을 시행하여 두 펠리클의 스펙트럼들을 비교분석한다. 비교분석을 통해 EUV 노광에 의한 펠리클 소재 화학변화 대한 정보를 알아낸다.

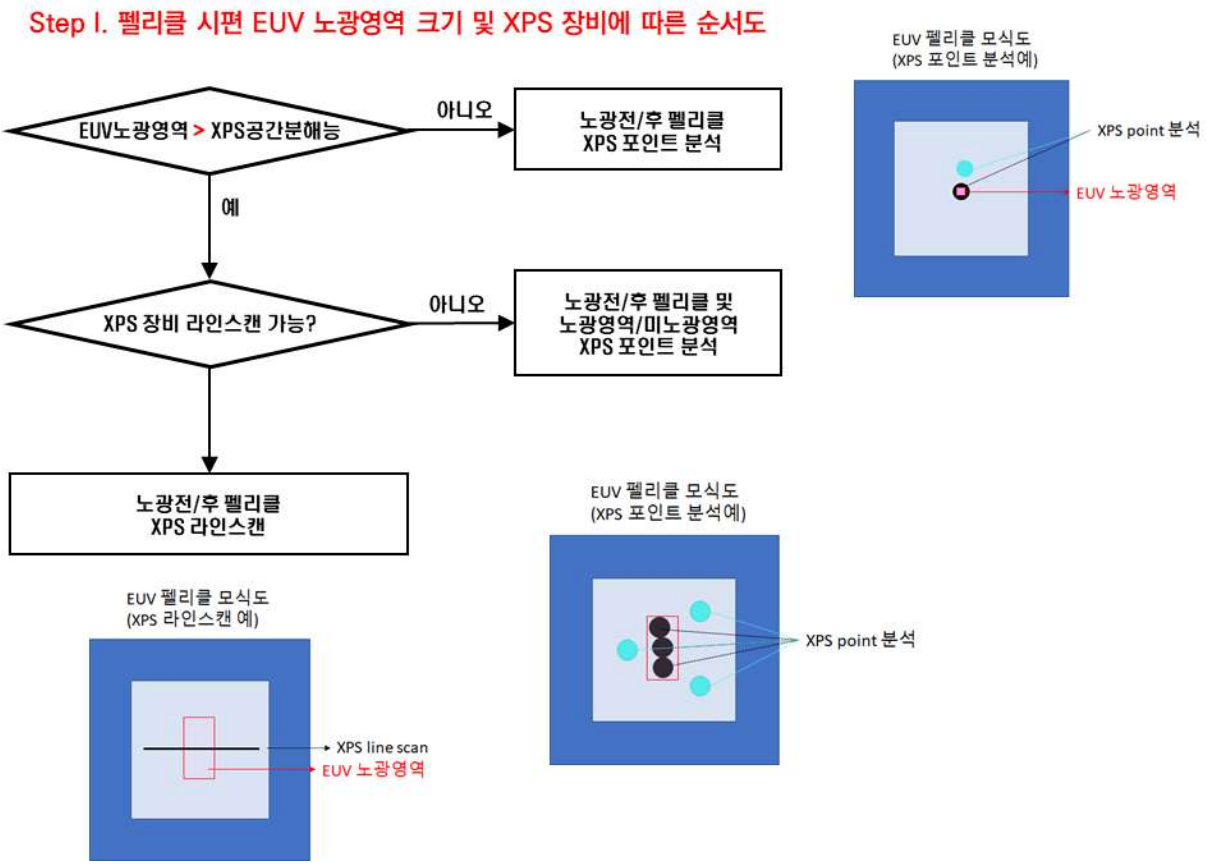

그림 5. 펠리클의 EUV 노광영역 크기 및 XPS 장비 성능에 따른 분석 순서도

6.4 펠리클 시료 XPS 분석 적합성 평가 및 교정

펠리클 시료는 그림 2와 같이 freestanding 구조를 가지고 있기 때문에 노광 후 심하게 산화되어 전도성이 변하거나 시료 마운트시 접지가 잘못된다면 표면 charging이 형성될 수 있고 이로 인해 XPS 결합에너지의 작은 변화(일반적으로 0.1 eV에서 10 eV 사이)가 나타날 수 있다. 그러면 원소 식별 또는 화학 상태 결정에 필요한 정확한 결합에너지를

결정하기가 어렵다. 또한 가끔 시편 종류에 따라 X-선 강도, 검출기 설정, 시편 각도 또는 높이에 따라 X-선에 의한 시편 손상이 야기될 수 있다.

XPS 분석 과정에서 발생될 수 있는 **표면 charging 및 시편 손상**은 펠리클의 노광조건에 따른 화학물성 평가 결과의 신뢰성을 떨어뜨린다. 이를 방지하기 위해 그림 6과 같이 XPS 분석전 적합성 평가를 진행하고 표면 charging 및 시편 손상이 발생하였을 경우 이를 보정하는 방법을 6.4에서는 제시하고자 한다.

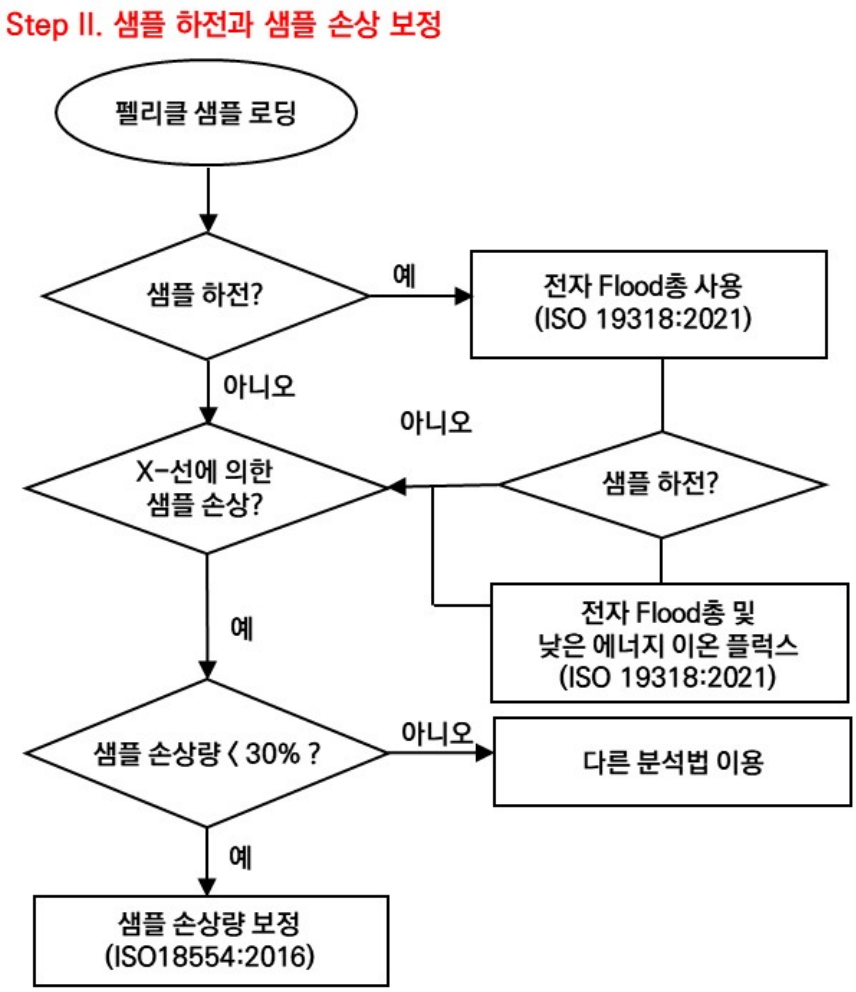

그림 6. 펠리클 시료의 XPS 측정전 점검사항을 묘사한 순서도

6.4.1. 표면 Charging 여부 및 보정법

a. 표면 charging 인식은 XPS 스펙트럼 시퀀스에서 결합에너지 위치(E_b) 및 피크의 FWHM 비교를 기반으로 한다. 연속적으로 E_b 및 FWHM이 변하면 표면 charging이 발생한 것이다.

b. 표면 charging이 발생하였다면 그림 6과 같이 저에너지 전자 flood gun을 이용하여 전하 제어 방법을 통해 표면 charging을 최소화하여 a를 다시 시행한다. 표면 charging이 더 이상 없다면 6.4.2를 시행한다. 그래도 표면 charging이 존재한다면 c를 시행한다.

c. 저에너지 전자 플러드 건과 저에너지 이온 플럭스를 결합한 플럭스를 적용하여 표면 charging을 최소화한다. a를 다시 시행하여 표면 charging 여부를 확인한다. 표면 charging이 더 이상 없다면 6.4.2를 시행한다.

표면 charging이 존재한다면 electron gun과 ion gun의 조건을 조정하여 a ~ c를 반복해 charging이 없을때까지 시행하고 6.4.2를 진행한다.

6.4.2. X-선에 의한 시편 손상 여부 및 보정법

XPS 스펙트럼 측정시 X-선에 의한 시편 손상 인식은 주로 획득 시퀀스에서 첫 번째 스캔과 최종 스캔의 비교를 기반으로 한다. 그림 7과 같이 시편 손상이 인식되었을 경우, 화학 상태의 변화를 보정하려면 그림8과 같이 개별 성분 피크의 강도는 각 수집 시간에 대한 피크 피팅을 통해 결정해야 한다. 수집 시간별 피크 피팅과 식 (2)를 사용하여 계산한 각 화학 상태의 제로 시간 강도를 사용하여 결정해야 한다.

$$I_{0,Z} = \left(I_{i,Z}t_{f,Z} - I_{f,Z}t_{i,Z}\right) / \left(t_{f,Z} - t_{i,Z}\right) \quad \text{.....} (2)$$

$I_{i,Z}$ 및 $I_{f,Z}$는 초기 및 최종 강도

$t_{i,Z}$ 및 $t_{f,Z}$는 초기 및 최종 강도가 기록된 평균 노출 시간

<u>30% 이상 시편 손상이 있을 경우 위 방법으로는 보정이 불가능하다.</u>

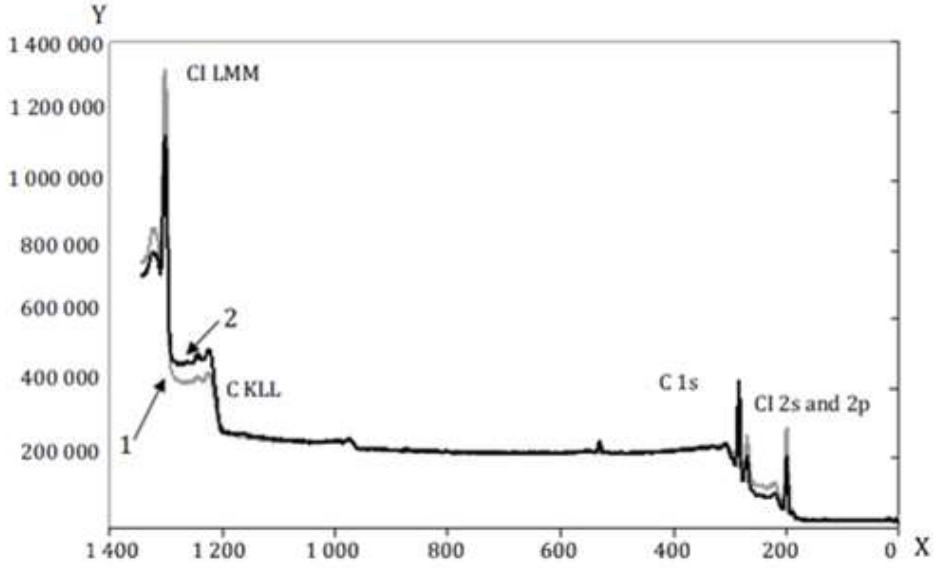

그림 7. XPS 측정중 X-선 조사에 의한 시료 손상 (왼쪽) survey scan (1:초기 2: 최종) (Reference: ISO 18554:2016)

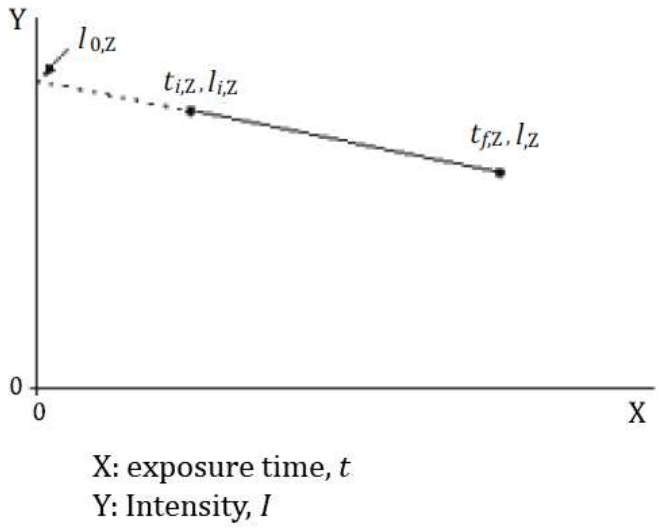

그림 8. X-선 노출 시간에 따른 초기 최종 강도 그래프
(Reference: ISO 18554:2016)

6.5 XPS를 이용한 EUV 노광 전후 펠리클 화학물성 변화 측정

펠리클 시편을 XPS 장비에 로딩하고 XPS 장비의 라인스캔 가능 여부에 따라 펠리클 화학물성 변화를 분석하는 측정 순서도가 그림 9에 제시되어 있다.

6.5.1. 라인스캔 분석법에 의한 펠리클 화학물성 변화 측정 절차

a. 기준(reference) 펠리클과 EUV 노광 후 펠리클을 그림 1의 스캐너쪽이 위로 오도록 XPS 로드락 챔버에 로딩한다.

b. 펠리클 샘플들의 사진을 로드락 챔버에서 촬영 후 스캐너에서 기록된 EUV 노광 영역을 XPS 장비에 로딩된 펠리클 샘플 위치에 기록하고 표시한다.

c. 분석 챔버로 두 펠리클 시편들을 이동시킨 후 각 시편의 가운데 분석 포인트로부터 survey scan을 얻는다.

d. survey scan으로부터 펠리클의 capping 층, interlayer 층 원소에 해당되는 XPS 피크가 모두 관찰되는지 확인한다.

e. EUV 노광영역/미노광영역 모두 포함되도록 그림 9 왼쪽 모식도와 같이 라인스캔할 영역을 지정하고 capping, interlayer에 해당되는 core level을 지정 후 imaging mode (unscanned mode or snapshot mode)를 이용하여 지정된 영역을 line scan 한다. line scan으로 충분한 변화가 관찰되지 않을 경우 포인트 분석으로 전환하여 분석하고 6.5.2로 진행한다.

f. 펠리클을 로드락 챔버로 다시 꺼내어 레티클쪽으로로 뒤집어 다시 로딩한다.

g. b~c를 반복한다.

h. survey scan으로부터 펠리클의 capping 층, core층 원소에 해당되는 XPS 피크가 모두 관찰되는지 확인한다.

i. EUV 노광영역/미노광영역 모두 포함되도록 라인스캔할 영역을 지정하고 capping, core층에 해당되는 core level을 지정 후 imaging mode (unscanned mode or snapshot mode)를 이용하여 지정된 영역을 라인스캔한다. 라인스캔으로 충분한 변화가 관찰되지 않을 경우 포인트 분석으로 전환하여 분석하고 6.5.2로 진행한다.

j. reference 펠리클(노광전)과 노광후 펠리클의 XPS 스펙트럼 비교분석을 통해 **노광전/후 소재 화학물성 변화**를 파악할 수 있다. 또한 EUV 노광영역/미노광영역 라인스캔을 통해 **EUV 노광 위치에 따른 화학 물성 변화**를 확인할 수 있다. reference 펠리클과 EUV 미노광 영역의 XPS 스펙트럼 비교분석을 통해 **스캐너 환경(가스노출)에 따른 화학 물성 변화**를 확인할 수 있다.

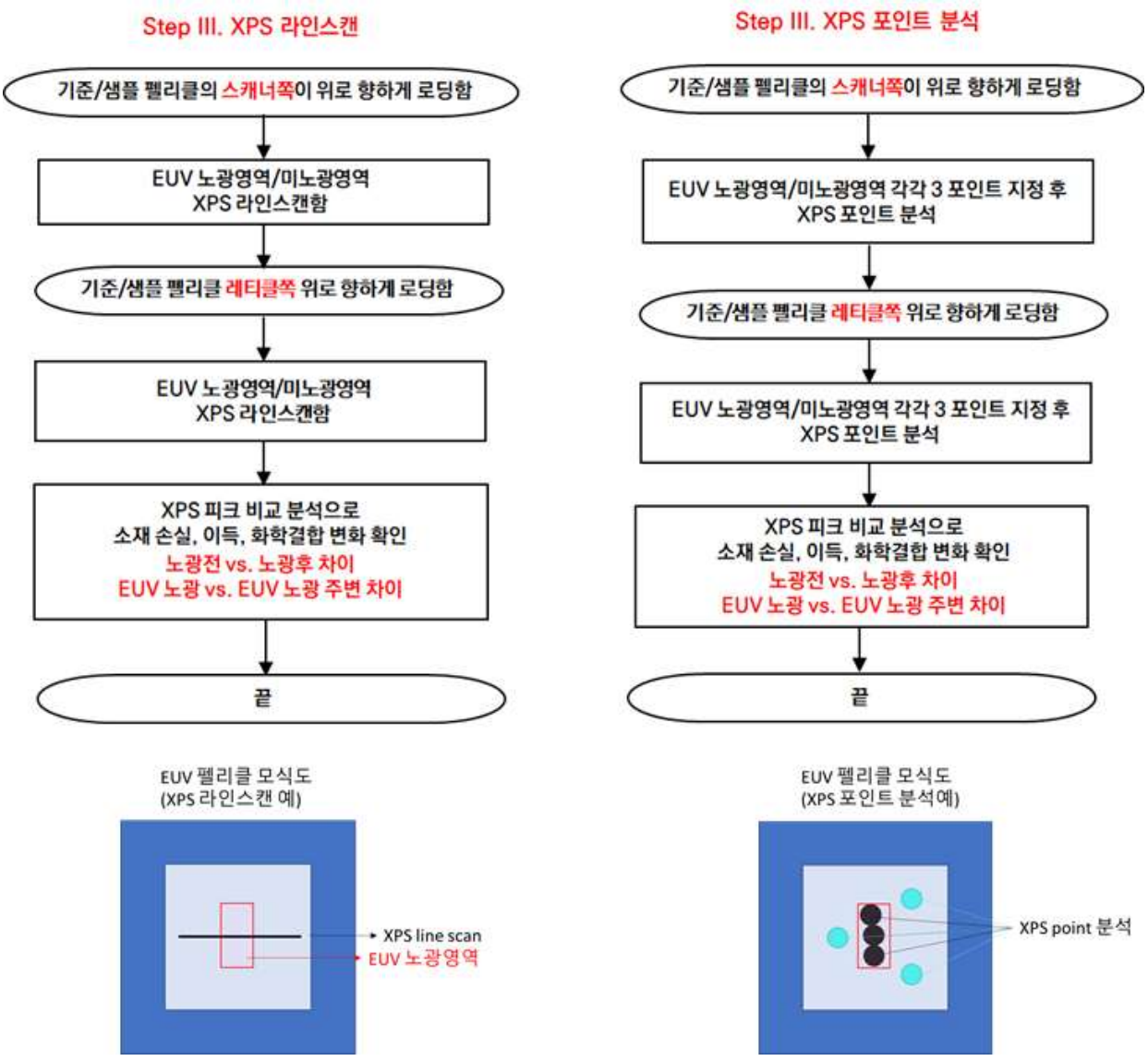

그림 9. (왼쪽) XPS 라인스캔 분석법을 이용한 펠리클 화학물성 변화 측정 순서도 및 (오른쪽) XPS 포인트 분석법을 이용한 펠리클 화학물성 변화 측정 순서도

6.5.2. 포인트 분석법에 의한 펠리클 화학물성 변화 측정 절차

a. reference 펠리클과 EUV 노광 후 펠리클을 그림 1의 스캐너쪽이 위로 오도록 XPS 로드락 챔버에 로딩한다.

b. 펠리클 샘플들의 사진을 로드락 챔버에서 촬영 후 스캐너에서 기록된 EUV 노광 영역을 XPS 장비에 로딩된 펠리클 샘플 위치에 기록하고 표시한다.

c. 분석 챔버로 두 펠리클 시편들을 이동시킨 후 그림 9의 오른쪽 하단 모식도와 같이 펠리클 노광영역이 포함되도록 3개 분석포인트를 지정하고 미노광영역에서 3개 분석 포인티를 지정한다. 기준 펠리클의 경우 샘플 가운데 영역에서 3개 분석 포인트를 지정한다. 각 포인트에서 survey scan을 얻는다.

d. survey scan으로부터 펠리클의 capping 층, interlayer 층 원소에 해당되는 XPS 피크가 모두 관찰되는지 확인한다.

e. 펠리클을 로드락 챔버로 다시 꺼내어 레티클쪽으로 뒤집어 다시 로딩한다.

f. b~c를 반복한다.

g. survey scan으로부터 펠리클의 capping 층, core층 원소에 해당되는 XPS 피크가 모두 관찰되는지 확인한다.

h. 기준 펠리클(노광전)과 노광후 펠리클의 XPS 스펙트럼 비교분석을 통해 **노광전/후 소재 화학물성 변화**를 파악할 수 있다. 또한 EUV 노광영역/미노광영역 포인트 분석 결과를 통해 **EUV 노광 위치에 따른 화학 물성 변화**를 확인할 수 있다. 기준 펠리클과 EUV 미노광 영역의 XPS 스펙트럼 비교분석을 통해 **스캐너 환경(가스노출)에 따른 화학물성 변화**를 확인할 수 있다.

6.5.3. 펠리클 화학물성 변화 분석법 예

기준 펠리클과 노광 후 펠리클로부터 얻어진 XPS 스펙트럼 결과로부터 화학물성 변화를 분석하는 방법을 제시하고자 한다. 라인스캔 분석법을 통해 EUV 노광에 의해 손상된 영역과 손상되지 않은 영역의 물리적 외관 변화와 화학물성 변화와의 상관관계를 평가할 수 있다. capping(CL), interlayer(IL), core(Co) 층으로부터 얻어진 XPS 피크세기로부터 펠리클의 스캐너쪽에서는 CL/IL 값이 얻어지고, 레티클쪽에서는 CL/Co 값이 얻어진다. EUV 노광환경에 따라 CL/IL 및 CL/Co를 라인스캔 영역에서 분석하면 물리적 외관 변화와 화학물성 변화와의 상관관계를 확인할 수 있다.

포인트 분석법에 의해 기준 펠리클 및 EUV 노광 이후 펠리클로부터 얻어진 XPS 세기비로부터 소재의 손실, 이득을 확인할 수 있다. capping(CL), interlayer(IL), core(Co) 층으로부터 얻어진 XPS 피크세기로부터 펠리클의 스캐너쪽에서는 CL/IL 값이 얻어지고, 레티클쪽에서는 CL/Co 값이 얻어진다. EUV 노광환경에 따라 CL/IL 및 CL/Co를 기준 펠리클과 비교하면 각 층에 해당되는 소재의 손실 및 이득을 알 수 있다.

그림 10의 결과는 제작된 펠리클의 EUV 노광 환경 및 가스 노출 환경에 따라 기준 펠리클 대비 변화된 XPS 피크세기 변화를 도식화한 것이다. 그림10(a)는 스캐너쪽에서 측정된 CL/IL XPS 세기비를 기준 펠리클과 EUV 노광 환경 조건별로 Plot한 예시로서 A-4 조건을 제외하고 모두 Capping Layer가 EUV 노광에 의해 제거가 되는 것을 알 수 있다. 반면에 A-4 조건에 의해서는 IL 층의 감소가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 레티클쪽의 결과에서는 Front side보다 변화폭이 줄었으나 레티클쪽 역시 모두 capping layer의 감소가 관찰되었다.

XPS를 이용해 화학조성의 변화 뿐만 아니라 화학결합의 변화도 확인할 수 있다. EUV 스캐너는 수소가스 환경으로 이루어져 있고 EUV 환경에 의해 수소 플라즈마가 형성된다.

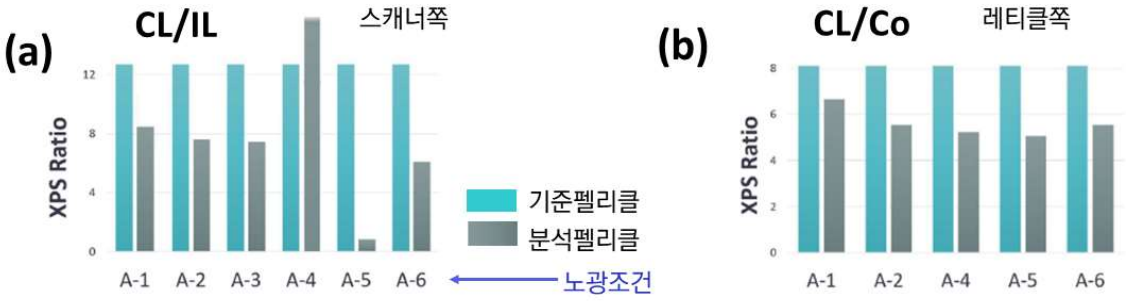

그림 10. 기준펠리클 및 EUV 노광 조건별 분석 펠리클의 (a) 스캐너쪽에서 측정된 capping(CL)층/interlayer(IL)층 XPS 세기비 변화 및 (b) 레티클쪽에서 측정된 capping(CL)층/core(Co)층 XPS 세기비 변화

XPS를 이용해 EUV 환경에 의해 수소 플라즈마가 형성되고 수소플라즈마 노출 시간에 따른 화학결합의 변화 결과에 대한 예가 그림 11에 제시되어 있다. EUV 스캐너는 수소가스 환경으로 이루어져 있고 EUV 환경에 의해 수소 플라즈마가 형성된다. 그림 11은 TaN 소재의 수소 플라즈마 환경 노출 이후 XPS를 이용해 Ta 4f의 core 스펙트럼을 분석하여 화학결합의 변화를 분석한 예이다. 기준 시편의 Ta 4f core 스펙트럼을 Fitting하여 Ta의 화학조성을 확인하고 표 1에 제시된 수소 플라즈마 조건에 시편을 노출시킨 후 각 시편으로부터 Ta 4f core 스펙트럼을 얻는다. 각 시편의 Ta 4f core 스펙트럼을 기준 시편과 같은 조건으로 Ta 4f 피크를 피팅하여 Residual standard deviation이 최소가 되도록 피팅을 하였다. 피팅한 결과 수소 플라즈마 노출 시간이 길어질수록 TaN에서 Ta_2N으로 화학결합이 변한다. TaOx 성분을 제거한 후 조성변화 비교 결과 (표 2)를 보면 보다 명확히 TaN에서 Ta_2N로의 화학결합 변화를 확인할 수 있다.

개발하고 있는 유사 소재인 Pt, PtW, Pt_2W와 TaN의 XPS를 이용한 EUV 노광환경에서의 내구성 평가결과가 그림 12, 그림 13에 제시되어 있다. TaN보다 PtW계 소재가 EUV 노광환경에 내구성이 우수하다는 것을 XPS를 이용해 평가한 예가 제시되어 있다.

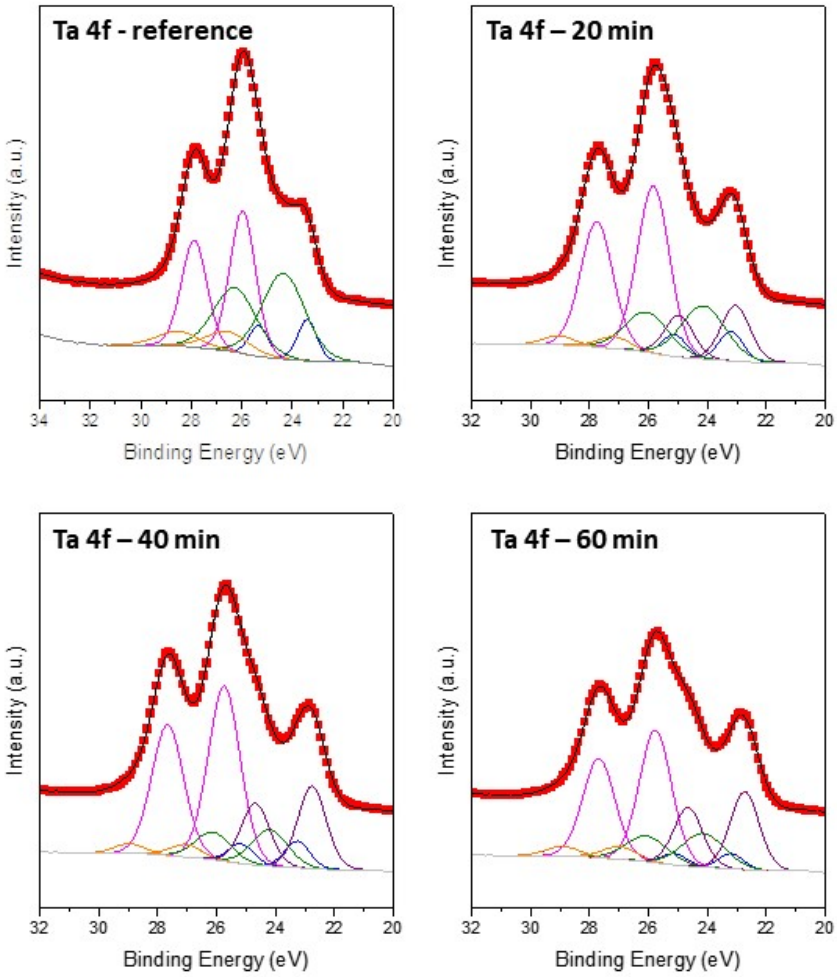

그림 11. EUV 환경 수소플라즈마 노출시간에 따른 TaN 소재 Ta 4f Core 스펙트럼 및 Fitting 결과

표 1. 그림 11의 Ta 4f의 수소플라즈마 노출시간에 따른 Ta 화학결합 조성변화

Component ratio (%)	Ta_2N	TaN	Ta_2O_3	TaO_xN_y	Ta_2O_5
ref	0	8.75	41.35	44.45	5.46
20 min	15.44	6.81	22.66	51.45	3.64
40 min	22.66	6.47	12.72	54.37	3.78
60 min	25.78	4.34	16.34	48.6	4.95

표 2. 표 1 결과에서 TaOx component 제거후 Ta 화학결합 조성변화

Sample	Component ratio (%)		
	Ta_2N	TaN	TaO_xN_y
ref	0.00	16.45	83.55
20 min	20.95	9.24	69.81
40 min	27.14	7.75	65.11
60 min	32.75	5.51	61.74

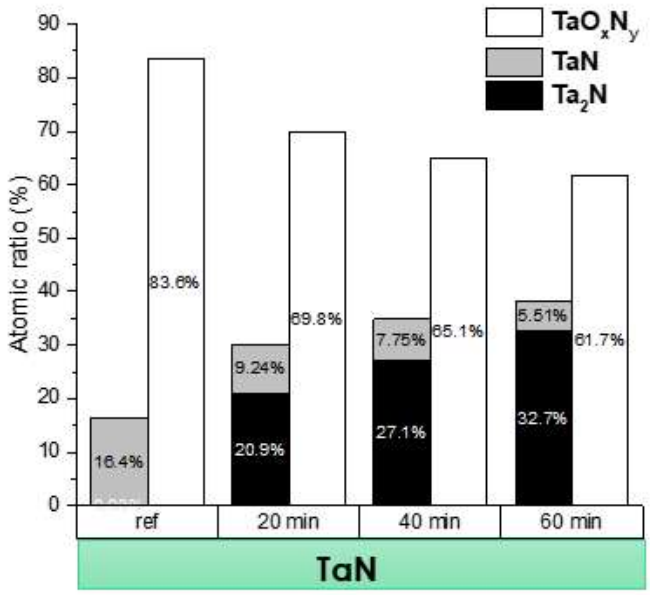

그림 12. 수소플라즈마 노출시간에 따른 TaN 화학조성 변화

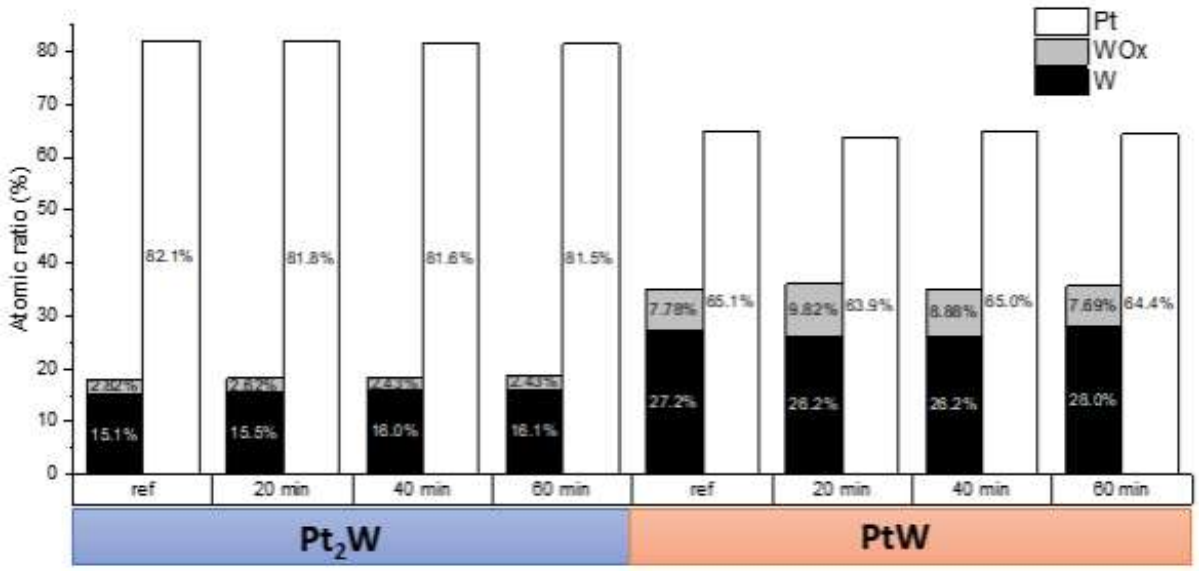

그림 13. 수소플라즈마 노출시간에 따른 Pt_2W 및 PtW 화학조성 변화

주 의

1. 이 보고서는 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구 보고서입니다.

2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 한국표준과학연구원에서 시행한 주요사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.

3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.