



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월14일
(11) 등록번호 10-1317981
(24) 등록일자 2013년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/52 (2012.01) C23C 14/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7002625
(22) 출원일자(국제) 2007년10월10일
심사청구일자 2012년07월10일
(85) 번역문제출일자 2009년02월09일
(65) 공개번호 10-2009-0079188
(43) 공개일자 2009년07월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/070218
(87) 국제공개번호 WO 2008/050644
국제공개일자 2008년05월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2006-284720 2006년10월19일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
EP1607940 A2
US20020106297 A1
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
아사히 가라스 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
(72) 발명자
하야시 가즈유키
일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠초 1초메 12-1 아사
히 가라스 가부시키키가이샤 나이
스기야마 다카시
일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠초 1초메 12-1 아사
히 가라스 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 이원재

(54) 발명의 명칭 E U V 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 제조에 사용되는 스퍼터링 타겟

(57) 요약

반사층으로서 다층 반사막과 보호층으로서 Ru 층이 다수의 사이클 동안 실제 머신을 사용하는 제조 수준에서 수행될 때에도 막 박리에 의한 입자를 방지할 수 있는, EUV 마스크 블랭크의 제조에 사용되는 스퍼터링 타겟을 제공하는 것을 목적으로 한다. 기판 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층의 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 스퍼터링 타겟은, Ru, 및 보론 (B) 과 지르코늄 (Zr) 을 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 5 at% 내지 50 at% 의 B 및 Zr 의 층 함량으로 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

기판 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층의 루테튬 (Ru) 층을 형성하기 위한 스퍼터링 타겟으로서, Ru, 및 보론 (B) 과 지르코늄 (Zr) 을 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 포함하고, 상기 보론과 지르코늄의 총 함량이 5 at% 내지 50 at% 인, 스퍼터링 타겟.

청구항 2

EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기판을 제조하는 방법으로서, 제 1 항에 기재된 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써, 기판 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층의 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 단계를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기판 제조 방법.

청구항 3

EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기판을 제조하는 방법으로서, 제 1 항에 기재된 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써, EUV 광을 반사시키는 반사층 상에, 상기 반사층을 위한 보호층으로서 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 단계를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기판 제조 방법.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 기재된 EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기판 제조 방법에 의해 제조된, EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기판.

청구항 5

EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크를 제조하는 방법으로서, 제 1 항에 기재된 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써, 기판 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층의 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 단계를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 제조 방법.

청구항 6

EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크를 제조하는 방법으로서, 제 1 항에 기재된 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써, EUV 광을 반사시키는 반사층 상에, 상기 반사층을 위한 보호층으로서 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 단계를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 제조 방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 제조 방법에 의해 제조된, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

명세서

[0001] 기술 분야

[0002] 본 발명은, 반도체 제조 등에 이용되는 EUV (Extreme Ultraviolet) 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 (이하, 본 명세서에서는 "EUV 마스크 블랭크" 로 지칭됨) 의 제조에 사용되는 스퍼터링 타겟에 관한 것이다.

[0003] 또한, 본 발명은, 그 스퍼터링 타겟을 사용함으로써 제조된 EUV 마스크 블랭크, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0004] 또한, 본 발명은, 그 스퍼터링 타겟을 사용함으로써 제조된 EUV 마스크 블랭크를 위한 기능성 막을 갖는 기판,

및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0005] 배경 기술

[0006] 반도체 산업에서, 가시광 또는 자외선 광을 이용하는 포토리소그래피 방법은, 실리콘 기판 등 상에 미세한 패턴을 기록하는 기술로서 이용되고 있으며, 이러한 미세 패턴을 포함하는 집적 회로를 기록하는데 필요하다. 그러나, 광 노광을 이용하는 종래의 노광 기술은, 반도체 디바이스가 가속된 속도로 더 미세한 패턴을 가지면서 종래의 포토리소그래피 방법의 한계에 근접하였다. 포토리소그래피 방법의 경우에서, 패턴의 한계 분해능(resolution limit)은 노광 파장의 약 1/2 이고, 액침(液浸)법이 이용되더라도 한계 분해능은 노광 파장의 약 1/4 이라고 한다. ArF 레이저(193 nm)를 이용하는 액침법이 이용되더라도, 한계 분해능은 약 45 nm 인 것으로 추정된다. 이 관점에서 본다면, ArF 레이저보다 더 짧은 파장을 갖는 EUV 광을 이용하는 노광 기술인 EUV 리소그래피가 45 nm 이하를 위한 노광 기술로서 기대되는 것으로 여겨진다. 본 명세서에서, "EUV 광"이란 문구는, 소프트 X 선 영역 또는 진공 자외선 영역의 파장을 갖는 광선, 보다 구체적으로, 약 10 nm 내지 20 nm, 특히 약 13.5 nm ± 0.3 nm 의 파장을 갖는 광선을 의미하는 것임을 주목해야 한다.

[0007] EUV 광은 임의의 물질에 의해 흡수되기 쉽고, 이 물질의 굴절률은 상기 파장에서 1 에 가깝기 때문에, 가시광 또는 자외선광을 이용하는 포토리소그래피에서와 같이 종래 굴절 광학계(dioptic system)에서 EUV 광을 이용하는 것은 불가능하다. 이러한 이유로, EUV 광 리소그래피에서는 반사 광학계(catoptric system) 즉, 반사형 포토마스크와 거울의 조합이 이용된다.

[0008] 마스크 블랭크는 포토마스크의 제조에 사용되도록 적층된 부재이며, 아직 패턴화되지 않았다. EUV 마스크 블랭크의 경우, 유리 등으로 이루어진 기판이, EUV 광을 반사시키는 반사층 및 EUV 광을 흡수하는 흡수층(이 순서로 기판 상에 형성됨)을 갖는 구조를 갖는다. 보통, 반사층은 다층 반사막을 포함하며, 다층 반사막은, 층 표면에 EUV 광이 조사되는 경우 광 반사율을 증가시키기 위해서 스퍼터링 방법에 의해 교대로 적층된, 고 굴절률 층으로서의 몰리브덴(Mo) 층들 및 저 굴절률 층으로서의 실리콘(Si) 층들을 포함한다.

[0009] 흡수층은, EUV 광에 대해 고 흡수 계수를 갖는 재료, 구체적으로 예를 들어, 주요 성분으로서 크롬(Cr) 또는 탄탈륨(Ta)을 포함하는 재료를 포함한다.

[0010] 반사층과 흡수층 사이에는 통상적으로 보호층이 형성되어, 반사층의 표면이 산화되는 것을 방지한다. 보호층의 재료로서 실리콘(Si)이 널리 사용되고 있다. 특허 문헌 1 은 보호층의 재료로서 루테늄(Ru)의 사용을 제안한다.

[0011] Ru 이 보호층의 재료로 사용되는 경우, 흡수층의 고 에칭 선택도가 획득될 것이고, 또한, Si 막이 보호층으로서 사용되는 경우에 비해 고 반사율이 획득될 것이다.

[0012] 또한, 특허 문헌 2 는, Mo, Nb, Zr, Y, B, Ti 및 La 으로부터 선택된 적어도 하나의 부재 및 Ru 를 포함하는 루테늄 화합물(10 at% 내지 95 at% 의 Ru 함량)로 이루어진 보호층을 제안한다.

[0013] 이러한 보호층은, 주로 스퍼터링 방법에 의해 형성된다.

[0014] EUV 마스크 블랭크 제조에서, 반사층의 표면 상의 결함 증가 및 반사층의 표면 상의 산화를 방지하기 위해, 반사층의 형성 및 보호층의 형성은 주로 동일한 성막 챔버 내에서 수행된다.

[0015] 특허 문헌 1: JP-A-2002-122981

[0016] 특허 문헌 2: JP-A-2005-268750

[0017] 발명의 개시

[0018] 발명에 의해 달성될 목적

[0019] 그러나, 반사층으로서 다층 반사막의 형성 및 보호층으로서 Ru 층의 형성이 실제 머신을 사용하는 제조 수준에서 연속적으로 수행되는 경우, 약 100 사이클 이상 후에는 다층 반사막의 표면 및 보호층의 표면에 입자가 부착되고, 이에 따라 성막 결함을 초래한다. 표면에 부착된 입자들을 갖는 이러한 다층 반사막 및 보호층을 갖는 기판을 사용하여, 수십 nm 의 미세한 패턴을 위한 고 인쇄 정밀도가 요구되는 EUV 노광을 위한 반사형 마스크가 제조되고, 이러한 마스크를 사용하여 원하는 기판 상에 EUV 로 패턴링을 수행하는 경우, 입자들은 패턴 결함을 야기할 것이며, 이는 패턴 인쇄 정밀도에 불리한 영향을 줄 것이고, 반도체의 수율이 저하될 것이다.

[0020] 여기서 문제가 되는 입자들은, 반사층으로서 다층 반사막 형성시, 및 보호층으로서 Ru 층 형성시에, 스퍼터링된

원자들 중 일부가 성막 챔버의 내벽과 챔버 내의 구조물, 예를 들어, 기관-고정 유닛, 타겟-고정 유닛, 타겟-차폐판 및 이온 건등과 같은 주변 컴포넌트들에 부착되어 부착막을 형성하고, 이 부착막은 몇몇 원인들에 의해 박리되어 입자를 형성하는 식으로 형성된다. 본 발명의 이하에서, 이러한 입자를 "막 박리에 의한 입자"로 지칭한다.

[0021] 스퍼터링 장치의 보수가 이루어진 후, 스퍼터링 타겟의 표면 및 본래의 산화막 상에서 유기 물질을 제거하도록, 기관이 배치되지 않은 상태에서, 사전-스퍼터링 (pre-sputtering) 이 비교적 장 시간 (예를 들어, 약 60 분) 동안 수행된다. Ru 타겟의 사전-스퍼터링 동안, 비교적 두꺼운 Ru 부착막이 형성되고, 이러한 Ru 부착막은 막 박리에 의한 입자의 형성에 영향을 줄 것으로 여겨진다.

[0022] 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명의 목적은, 반사층으로서의 다층 반사막과 보호층으로서의 Ru 층이 다수의 사이클 동안 실제 머신을 사용하는 제조 수준에서 수행되는 경우에서도 막 박리에 의한 입자를 방지할 수 있는 EUV 마스크 블랭크의 제조에 사용되는 스퍼터링 타겟을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 다른 목적은, 상기 스퍼터링 타겟을 사용하여 제조된 EUV 마스크 블랭크 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0024] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은, 상기 스퍼터링 타겟을 사용하여 제조된 EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기관 (이하에서는, "EUV 반사층이 제공된 기관" 으로 지칭됨) 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0025] **목적 달성하기 위한 수단**

[0026] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 막 박리에 의한 입자에 관한 광범위한 연구를 수행하였고, 그 결과 다음을 발견하였다. 즉, 응력 (stress) 은 성막 챔버의 내벽 및 챔버 내의 구조물에 부착된 부착막을 구성하는 성분에 따라 차이가 있으며, 보다 구체적으로, 보호층으로서 Ru 층의 성막시 부착된 막 성분, 즉 Ru 막의 응력은, 반사층으로서 다층 반사막의 성막시 부착된 막 성분, 즉, Si 막 및 Mo 막에 비해 두드러지게 높으며, 응력에서의 이러한 차이는 막 박리에 의한 입자를 초래한다.

[0027] 본 발명자는 상기 발견에 기초하여 광범위한 연구를 수행하였고, 그 결과, EUV 광 반사율 및 에칭 저항성과 같은 Ru 층에 필요한 특성을 악화시키지 않으면서, 보호층으로서 Ru 층의 형성에 사용될 스퍼터링 타겟에 특정 함량으로 특정 원소를 혼합함으로써, Ru 층의 성막시 부착된 막의 응력이 낮아지고, 이에 의해 막 박리에 의한 입자가 억제될 수 있는 것을 알아내었다.

[0028] 본 발명은, 상기 발견을 기초로 하여 달성되었으며, 기관 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층의 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 스퍼터링 타겟을 제공하는데, 이 스퍼터링 타겟은 Ru, 및 보론 (B) 과 지르코늄 (Zr) 을 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 5 at% 내지 50 at% 의 B 및 Zr 의 총 함량으로 포함한다.

[0029] 본 발명은, EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기관을 제조하는 방법을 또한 제공하는데, 이 방법은, 상기 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써 기관 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층의 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0030] 본 발명은, EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기관을 제조하는 방법을 또한 제공하는데, 이 방법은, 상기 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써 EUV 광을 반사시키는 반사층 상에 보호층으로서 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0031] 본 발명은, 상기 방법에 의해 제조된 EUV 리소그래피용 반사층을 갖는 기관을 또한 제공한다.

[0032] 본 발명은, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크를 제조하는 방법을 또한 제공하는데, 이 방법은, 상기 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써 기관 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층의 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0033] 본 발명은, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크를 제조하는 방법을 또한 제공하는데, 이 방법은 상기 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써, EUV 광을 반사시키는 반사층 상에 반사층을 위한 보호층으로서 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0034] 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크를 또한 제공한다.

[0035] **발명의 효과**

[0036] 본 발명에 따르면, 반사층으로서의 다층 반사막, 보호층으로서의 Ru 층의 형성이 다수의 사이클, 구체적으로

100 이상의 사이클 동안 실제 머신을 사용하는 제조 수준에서 수행될 때에도, 막 박리에 의한 입자가 방지될 수 있다. 따라서, 다층 반사막의 표면 및 보호층의 표면에 부착된 입자의 양이 적은 EUV 마스크 블랭크를 획득할 수 있다.

[0037] 또한, 반사층으로서 다층 반사막과 보호층으로서 Ru 층을 형성하기 위한 사이클의 횟수를 증가시키는 것이 가능하며, 이에 따라 생산성이 향상된다.

[0038] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0039] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0040] 본 발명의 스퍼터링 타겟은, 기판 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층의 (반사층을 위한 보호층으로서 Ru 층과 다층 반사막의 일부로서 Ru 층 모두를 포함하는) 루테튬 (Ru) 층을 형성하는 스퍼터링 타겟이며, Ru, 및 보론 (B) 과 지르코늄 (Zr) 을 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 5 at% 내지 50 at% 의 B 및 Zr 의 총 함량으로 포함한다.

[0041] 본 발명의 스퍼터링 타겟으로서, 다음과 같은 3 가지 실시형태를 생각할 수 있다.

[0042] 스퍼터링 타겟 (A) : 5 at% 내지 50 at% 의 B 함량으로 Ru 및 B 포함.

[0043] 스퍼터링 타겟 (B) : 5 at% 내지 50 at% 의 Zr 함량으로 Ru 및 Zr 포함.

[0044] 스퍼터링 타겟 (C) : 5 at% 내지 50 at% 의 B 및 Zr 함량으로 Ru, B, 및 Zr 포함.

[0045] 스퍼터링 타겟 (C) 에서, B 및 Zr 함량은 B: 2.5 at% 내지 20 at% 및 Zr: 2.5 at% 내지 30 at% 인 것이 바람직하다.

[0046] EUV 광을 반사시키는 반사층의 Ru 층은, 반사층을 위한 보호층으로서의 Ru 층에 추가하여, 반사층으로서 다층 반사막의 일부로서의 Ru 층, 즉 다층 반사막에 고 굴절률 층으로서 통합된 Ru 층을 포함한다.

[0047] 본 발명에서, Ru 층은, Ru 에 추가하여 B 및 Zr 로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 이하에서 설명되는 양으로 포함하는 층이다.

[0048] 본 발명의 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써 Ru 층을 형성하는 경우, 획득될 Ru 층은, Ru 에 추가하여 2.5 at% 내지 30 at% 의 총 함량으로 B 및/또는 Zr 을 포함한다.

[0049] 상기 스퍼터링 타겟 (A) 을 사용하여 Ru 을 형성하는 경우, 획득될 Ru 층은, Ru 에 추가하여 2.5 at% 내지 30 at% 의 함량으로 B 를 포함한다.

[0050] 상기 스퍼터링 타겟 (B) 을 사용하여 Ru 층을 형성하는 경우, 획득될 Ru 층은, Ru 에 추가하여 2.5 at% 내지 30 at% 의 함량으로 Zr 을 포함한다.

[0051] 상기 스퍼터링 타겟 (C) 을 사용하여 Ru 층을 형성하는 경우, 획득될 Ru 층은, Ru 에 추가하여 2.5 at% 내지 30 at% 의 총 함량으로 B 및 Zr 을 포함한다.

[0052] 스퍼터링 타겟 (C) 을 사용하여 형성될 Ru 층에서, B 및 Zr 함량은, B: 1.3 at% 내지 10 at% 이고, Zr: 1.3 at% 내지 15 at% 인 것이 바람직하다.

[0053] 본 발명의 스퍼터링 타겟을 사용하여 Ru 층을 형성하는 경우, 획득될 Ru 층은 비정질이다.

[0054] 본 상세한 설명에서, "Ru 층은 비정질이다" 라는 것은, 결정체 구조가 전혀 없는 비정질의 구조를 갖는 Ru 층에 추가하여 미정질 구조 (microcrystalline structure) 를 갖는 Ru 층을 의미한다.

[0055] 비정질인, 즉, 비정질 구조를 갖거나 미정질 구조를 갖는 Ru 층은, X-선 회절 (XRD) 법으로 확인된다. Ru 층이 비정질 구조 또는 미정질 구조를 갖는 경우, XRD 측정에 의해 획득 가능한 회절 피크 상에서 샤프한 피크가 관찰되지 않을 것이다.

[0056] 2.5 at% 내지 30 at% 의 총 함량으로 B 및 Zr 을 포함하는 Ru 층은 비정질 구조를 가지며, 이에 따라 Ru 층에 발생된 막 응력 (압축 응력) 은 Ru 만으로 구성된 Ru 층에 비해 두드러지게 감소한다. 예를 들어, 이하에서 설명될 실시예들에서, 26 at% 의 함량으로 B 또는 Zr 을 포함하는 Ru 층에 발생된 막 응력 (압축 응력) 은 Ru 만으로 구성된 Ru 층에 비해 약 1/7 까지 감소된다.

[0057] 전술된 바와 동일한 막 응력에서의 감소는 Ru 층 형성시 성막 챔버의 내벽 및 챔버 내의 구조물에 부착될 막 성

분들에 대해서도 발생한다. 그 결과, 반사층으로서 다층 반사막의 성막시에 부착된 막 성분들과 보호층으로서 Ru 층의 성막시에 부착될 막 성분들 사이의 응력 차이는 충분히 작다.

[0058] 이하에서 설명되는 실시예에서, 대체적으로 Si/Mo 다층 반사막의 막 응력 (압축 응력) 은 약 400 MPa 이고, 이에 비해 26 at% 의 함량으로 B 또는 Zr 을 포함하는 Ru 막의 막 응력 (압축 응력) 은 약 320 MPa 이며, 막들 사이의 응력 차이는 약 2,100 MPa 의 Ru 만으로 구성된 Ru 층의 막 응력 (압축 응력) 에 비해 매우 작다. 반사층으로서 다층 반사막의 성막시 부착될 막 성분과 보호층으로서 Ru 층의 성막시 부착될 막 성분 사이의 막 응력에서의 차이에 동일하게 적용된다.

[0059] 전술한 바와 같이, 성막 챔버의 내벽과 챔버 내의 구조물에 부착된 부착막을 구성하는 성분들 사이에서 응력의 분산, 및 보다 구체적으로, 반사층으로서 다층 반사막의 성막시에 부착될 막 성분에 비해 보호층으로서 Ru 층의 성막시에 부착될 막 성분의 상당히 높은 응력이 막 박리에 의한 입자의 발생을 초래한다. 그러므로, 본 발명에 따르면, 반사층으로서 다층 반사막의 성막시에 부착될 막 성분과 보호층으로서 Ru 층의 성막시에 부착될 막 성분 사이의 막 응력 차이가 충분히 작으며, 이에 의해 막 박리에 의한 입자의 형성이 억제될 수 있다.

[0060] B 및 Zr 각각은 Ru 보다 낮거나 동일한 EUV 광에 대한 흡수 계수를 갖고, 이에 따라 EUV 광 반사율은 2.5 at% 내지 30 at% 의 총 함량으로 B 및 Zr 의 혼합에 의해 악화되지 않을 것이다. 또한, 에칭 저항성은 상기 함량으로 B 및 Zr 의 혼합에 의해 악화되지 않을 것이다.

[0061] 본 발명의 스퍼터링 타겟에서, B 및 Zr 의 총 함량은 5 at% 내지 50 at% 이다. B 및 Zr 의 총 함량이 5 at% 보다 적으면, Ru 층의 형성시 성막 챔버의 내벽 및 챔버 내의 구조물에 부착될 막 성분의 막 응력이 충분히 감소될 수 없고, 이에 따라 막 박리에 의한 입자의 형성이 억제될 수 없다. B 및 Zr 의 총 함량이 50 at% 를 초과하면, 스퍼터링 타겟이 형성될 수 없다. 본 발명의 스퍼터링 타겟은 이하에서 설명되는 파우더 소결 방법에 의해 제조된다. 즉, 원재료 (raw material), 즉 Ru, 및 B 과 Zr 은 원하는 조성비와 형성된 압력 안에서 혼합되고, 그 다음에, 대기 압력의 고온 (예를 들어, 1,200 °C) 에서 대기 분위기에서 소결된다. 원재료들 사이에서 B 및 Zr 의 총 함량이 50 at% 를 초과하면, 획득될 소결 제품은 낮은 소결 밀도를 획득하고 매우 부서지기 쉬우며, 스퍼터링 타겟으로 형성되는 경우 쉽게 갈라지거나 부서진다.

[0062] 본 발명의 스퍼터링 타겟의 형상 및 치수는 특별히 한정되지 않고, 필요에 따라 원하는 형상 및 치수가 이용된다.

[0063] 예를 들어, 스퍼터링 타겟의 형상은 원형 또는 직사각형일 수도 있다. 또한, 스퍼터링 타겟의 치수는 약 2 인치 내지 12 인치일 수도 있다. 그러나, 스퍼터링 타겟의 형상 및 치수에 관하여 전술한 설명은 대략적인 하나의 실시예이며, 스퍼터링 타겟의 형상 및 치수는 이에 제한되지 않는다.

[0064] 특허 문헌 2 의 실시예에서, 보호막의 재료로서 Ru 및 B 의 화합물, 및 Ru 및 Zr 의 화합물이 사용된다 (실시예 5 및 6 (ZrRu), 실시예 10 (Ru₇B₃), 실시예 11 및 16 (RuB), 실시예 12 (Ru₂B) 및 실시예 13 (RuB₂)). 그러나, 이들 보호막 모두는 Ru 타겟 상에 성막된 B 또는 Zr 조각을 갖는 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써 형성되는 막, 또는 화합물의 조성에 있어서 상이한 2 개 유형의 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써 형성되는 막, 즉, 하나의 스퍼터링 타겟에 Ru 및 B 를 동시에 포함하는 타겟 (즉, 전술한 스퍼터링 타겟 (A)), 또는 Ru 와 Zr 을 동시에 포함하는 타겟 (즉, 전술한 스퍼터링 타겟 (B)) 을 사용하여 스퍼터링함으로써 형성된 막이 아니라, Ru 타겟과 B 타겟을 조합하여 사용하여 스퍼터링함으로써 형성되는 막 또는 Ru 타겟과 Zr 타겟을 조합하여 사용하여 스퍼터링함으로써 형성된 막으로 여겨진다. 이 근거는, 특허 문헌 2 의 실시예들에서 적어도 30 at% (실시예 5 및 6 (Zr: 50 at%), 실시예 10 (B: 30 at%), 실시예 11 및 16 (B: 50 at%), 실시예 12 (B: 33 at%) 및 실시예 13 (B: 66 at%)) 에서의 보호막 내 B 또는 Zr 의 높은 함량이다.

[0065] 전술한 스퍼터링 타겟 (A) 을 사용하여 스퍼터링을 수행하는 경우, 획득될 보호막 내의 B 함량은 스퍼터링 타겟 내의 B 함량의 약 절반이다. 동일한 방식으로, 전술한 스퍼터링 타겟 (B) 을 사용하여 스퍼터링을 수행하는 경우에서, 획득될 보호막 내의 Zr 함량은 스퍼터링 타겟 내의 Zr 함량의 약 절반이다. 따라서, 실시예 5 및 실시예 6 에서 50 at% 의 Zr 함량을 갖는 보호막은 스퍼터링 타겟 (B) 을 사용하여 스퍼터링함으로써 형성될 수 없다. 동일한 방식으로, 실시예 11, 실시예 13, 및 실시예 16 에서 적어도 50 at% 의 B 함량을 갖는 보호막은 스퍼터링 타겟 (A) 을 사용하여 스퍼터링함으로써 형성될 수 없다. 또한, 실시예 10 및 실시예 12 에서 적어도 30 at% 의 B 함량을 갖는 보호막은 스퍼터링 타겟 (A) 을 사용하여 스퍼터링함으로써 형성될 수 없다. 획득될 보호막에서의 B 함량과 스퍼터링 타겟 (A) 에서의 B 함량 사이의 관계가 실시예 11, 실시예 13 및 실시예 16 에 적용된다면, 이 보호막이 50 at% 이상의 함량으로 B 을 포함하기 위해서, 스퍼터링 타겟 (A) 에서의

B 함량이 60 at% 또는 66 at% 가 되는 것이 필요하다. 그러나, 전술한 바와 같이, B 함량이 50 at% 를 초과하면, 획득될 소결 제품은 낮은 소결 밀도를 갖고 매우 부서지기 쉬우며, 스퍼터링 타겟으로 거의 형성될 수 없다. 또한, 획득될 소결 제품이 타겟으로 형성될 수 있더라도, 이 타겟은 쉽게 갈라지거나 부서질 것이고, 그 결과, 이러한 타겟을 사용하여 막을 성막하기가 어렵다. 즉, 전술한 바와 같이, EUV 마스크 블랭크에서, 막 내의 매우 미세한 결함의 존재는 노광에서 문제가 된다. 쉽게 갈라지거나 부서지는 타겟이 막 성막에 사용되는 경우, 성막시 형성된 타겟으로부터의 미세한 조각은 막과 함께 기관 상에 성막될 것이고, 그 결과 결함이 증가되어, 이 제품은 EUV 마스크 블랭크로서 전혀 사용될 수 없다.

[0066] 상기로부터 증명되는 바와 같이, 특허 문헌 2 의 실시예에서의 보호막으로 Ru 타겟 상에 배치된 B 또는 Zr 조각을 갖는 타겟을 이용하여 스퍼터링함으로써 형성되는 막, Ru 타겟과 B 타겟의 조합을 이용하여 스퍼터링함으로써 형성되는 막, 또는 Ru 타겟과 Zr 타겟의 조합을 이용하여 스퍼터링함으로써 형성되는 막이 고려된다. 이러한 경우, 기관 상에는 균일한 조성을 갖는 막이 형성되지만, 그 주변, 즉 성막 챔버의 내벽 또는 챔버 내의 구조물에 부착된 막 상에, 결정화된 Ru 만을 포함하는 영역이 존재하므로, 막 응력이 증가하고 막 박리에 의한 입자의 형성을 초래한다.

[0067] 반면에, 본 발명의 스퍼터링 타겟을 사용하여 Ru 층을 형성하는 경우, 획득될 Ru 층은 비정질이며, 이에 따라 기관 상에 형성된 Ru 층 뿐만 아니라 주변, 즉 성막 챔버의 내벽과 챔버 내의 구조물에 부착된 막에서, 막 응력(압축 응력)은 현저하게 감소된다. 그 결과, 막 박리에 의한 입자의 형성이 억제된다.

[0068] 또한, 특허 문헌 2 의 실시예에서, 보호층 내의 Ru 함량은 최대 70 at% 로 매우 낮았고, 이에 의해 원래 가졌던 Ru 층의 특성이 존재할 수 없다.

[0069] 본 발명의 스퍼터링 타겟에서, B 및 Zr 의 총 함량은 더 바람직하게 10 at% 내지 45 at% 이며, 또한 바람직하게 20 at% 내지 40 at% 이다.

[0070] 본 발명의 스퍼터링 타겟에서, 다음의 식에 따라 결정된 상대 밀도(relative density)는 바람직하게 적어도 60 % 이다:

[0071] 상대 밀도 (%) = (벌크 밀도(bulk density) / 진밀도(true density)) x 100

[0072] 벌크 밀도(g/cm^3)는 준비된 타겟의 치수와 무게로부터 결정된 측정 밀도이고, 진밀도는 물질의 이론상 밀도 특성으로부터 계산에 의해 결정된 이론상 밀도이다.

[0073] 적어도 60 % 의 스퍼터링 타겟의 상대 밀도는 스퍼터링을 위한 타겟을 형성하는데 충분한 기계적 강도를 제공한다. 더 바람직하게, 스퍼터링 타겟의 상대 밀도는 적어도 80 % 이다.

[0074] 본 발명의 스퍼터링 타겟에서, 바람직하게, 타겟의 저항은 최대 $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 타겟의 저항이 최대 $1.0 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 경우, 타겟의 표면 저항이 충분히 낮으며 이러한 타겟은 스퍼터링 타겟으로서 적합하다. 더 바람직하게, 스퍼터링 타겟의 저항은 최대 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

[0075] 이제, 본 발명에 의한 EUV 마스크 블랭크의 제조 과정을 설명한다. 그러나, 이 과정은, 상기 본 발명의 스퍼터링 타겟이 보호층으로서 Ru 층을 형성하는데 사용되는 것을 제외하고, 종래의 EUV 마스크 블랭크 제조 과정과 기본적으로 동일하다.

[0076] 먼저, 기관 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층을 형성한다.

[0077] 이 기관은 EUV 마스크 블랭크를 위한 기관으로서의 특성을 만족하도록 요구된다. 따라서, 기관은 바람직하게 낮은 열 팽창 계수(바람직하게 $0 \pm 1.0 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 보다 바람직하게 $0 \pm 0.3 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 더욱 바람직하게 $0 \pm 0.2 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 더욱더 바람직하게 $0 \pm 0.1 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$, 특히 바람직하게 $0 \pm 0.05 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)를 갖고, 평활도, 평탄도 및, 예를 들어, 패턴을 형성한 후에 마스크 블랭크 또는 포토마스크에 사용될 세정액에 대한 저항 면에서 우수한 기관이다. 기관으로서, 특히, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 유리와 같은 낮은 열 팽창 계수를 갖는 유리가 사용될 수도 있으나, 기관은 이에 한정되지 않으며, 유리에 침전된 β 퀴츠 고용체를 갖는 결정화된 유리, 퀴츠 유리, 실리콘, 금속 등으로 이루어진 기관이 또한 사용될 수도 있다. 바람직하게, 패턴 형성 후에 포토마스크에서 고 반사율 및 인쇄 정밀도를 획득할 목적으로 기관은 최대 0.15 nm rms 의 매끄러운 표면 및 최대 100 nm 의 평탄도를 갖는다. 기관의 치수, 두께 등은 마스크 등의 설계된 값에 따라 적절히 결정된다.

이하에서 설명되는 실시예에서, 6 인치 (152.4 mm) 스퀘어의 외형 치수 및 0.25 인치 (6.3 mm) 의 두께를 갖는 SiO₂-TiO₂ 유리가 사용되었다. 반사층이 형성되는 면의 기관의 표면 상에는 결함이 존재하지 않는 것이 바람직하다. 그러나, 결함이 존재하는 경우이라도, 오목한 (concave) 결함 및/또는 볼록한 (convex) 결함에 의해 형성되는 페이즈 (phase) 결함이 없도록, 오목한 결함의 깊이 및 볼록한 결함의 높이가 최대 2nm 이고, 오목한 결함과 볼록한 결함의 반폭 값이 최대 60nm 인 것이 바람직하다.

[0078] EUV 마스크 블랭크를 위한 반사층으로서 바람직한 특성을 갖는 반사층은 특별히 한정되지 않는다. 반사층에 특히 요구되는 특성은, 반사층이 고 EUV 광 반사율을 갖는 것이다. 구체적으로, EUV 광의 파장 범위에 있는 광선이 6° 의 입사각으로 반사층으로 조사되는 경우, 13.5 nm 근처의 파장을 갖는 광에 대한 최대 반사율은 바람직하게 적어도 60 %, 더 바람직하게 적어도 65 % 이다. 또한, 반사층 상에 보호층으로서 Ru 층을 형성한 후에도, 13.5 nm 부근의 파장을 갖는 광에 대한 최대 반사율은 바람직하게 적어도 60 %, 더 바람직하게 적어도 65 % 이다.

[0079] 반사층으로서, 여러번 교대로 적층된 고 굴절률 층 및 저 굴절률 층을 갖는 다층 반사막이 주로 사용되는데, 다층 반사막은 고 EUV 광 반사율을 달성한다. 상기 특성을 만족하는 다층 반사막은, 교대로 적층된 Si 막과 Mo 막을 갖는 Si/Mo 다층 반사막, 교대로 적층된 Be 막과 Mo 막을 갖는 Be/Mo 다층 반사막, 교대로 적층된 Si 화합물 막 및 Mo 화합물 막을 갖는 Si 화합물/Mo 화합물 다층 반사막, Si 막과 Mo 막과 Ru 막이 이 순서로 교대로 적층된 Si/Mo/Ru 다층 반사막, 또는 Si 막과 Ru 막과 Mo 막과 Ru 막이 이 순서로 교대로 적층된 Si/Ru/Mo/Ru 다층 반사막일 수도 있다.

[0080] 반사층으로서 다층 반사막을 구성하는 층들의 반복 유닛의 두께 및 개수는, 반사층에 필요한 EUV 광 반사율 및 사용된 막 재료에 따라 적절히 선택된다. 일례로서, Mo/Si 반사층의 경우에서, 반사층은 적어도 60 % 의 최대 EUV 광 반사율을 갖기 위해서 2.3 ± 0.1 nm 의 두께를 갖는 Mo 층, 및 4.5 ± 0.1 nm 의 두께를 갖는 Si 층이 30 내지 60 개의 반복 유닛의 개수로 적층되어 다층 반사막을 형성한다.

[0081] 반사층을 위한 다층 반사막을 구성하는 각 층은, 마그네트론 스퍼터링 또는 이온빔 스퍼터링과 같은 공지된 막 성장막 방법에 의해 원하는 두께를 갖도록 형성될 수도 있다. 예를 들어, 이온빔 스퍼터링으로 Si/Mo 다층 반사막을 형성하는 경우에서, 타겟으로서 Si 타겟, 및 스퍼터링 가스로서 Ar 가스 (가스 압력: 1.3 × 10⁻² Pa 내지 2.7 × 10⁻² Pa) 를 사용하여, 0.03 nm/sec 내지 0.30 nm/sec 의 성장 레이트로, 300 V 내지 1,500 V 의 이온 가속 전압으로 4.5 nm 의 두께를 갖도록 Si 막을 형성하고, 그 다음에, 타겟으로서 Mo 타겟, 및 스퍼터링 가스로서 Ar 가스 (가스 압력: 1.3 × 10⁻² Pa 내지 2.7 × 10⁻² Pa) 를 사용하여, 300 V 내지 1,500 V 의 이온 가속 전압으로 0.03 nm/sec 내지 0.30 nm/sec 의 성장 레이트로 2.3 nm 의 두께를 갖도록 Mo 막을 형성하는 것이 바람직하다. 각 사이클이 상기 단계를 포함하는 40 내지 50 사이클 동안 Si 막과 Mo 막을 적층함으로써, Si/Mo 다층 반사막이 형성된다.

[0082] 상기 다층 반사막들 중 Ru 막을 포함하는 다층 반사막의 경우에서, Ru 막을 형성하는데 본 발명의 스퍼터링 타겟이 사용될 수도 있다.

[0083] 그 다음에, 반사층 상에 보호층이 형성된다.

[0084] 보호층은, 에칭 방법, 주로 플라즈마 에칭 방법에 의해 흡수층 상에 패턴이 형성되는 동안 에칭 방법에 의해 손상되는 것로부터 반사층을 보호하려는 목적, 및 반사층의 표면이 산화되는 것을 방지하려는 목적으로 형성된다. 반사층의 EUV 광 반사율은 보호층의 형성 후에도 손상되지 않는 것이 바람직하다.

[0085] 본 발명에서, 전술된 본 발명의 스퍼터링 타겟을 사용하여 스퍼터링함으로써 반사층 상에 보호층으로서 Ru 층이 형성된다. Ru 층은, EUV 광 반사율을 더욱 증가시키고, EUV 마스크 블랭크의 반사층을 위한 보호층으로서 적합하다. 본 발명의 스퍼터링 타겟을 사용함으로써 형성된 Ru 층은, Ru 에 추가하여, B 및 Zr 을 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 2.5 at% 내지 30 at% 의 총 함량으로 포함하지만, B 및 Zr 각각은 Ru 보다 낮거나 동일한 EUV 광에 대한 흡수 계수를 갖고, 이에 따라 EUV 광 반사율은 상기 총 함량으로 B 및 Zr 의 혼합에 의해 손상되지 않는다. 또한, 에칭 저항성도 상기 총 함량으로 B 및 Zr 의 혼합에 의해 손상되지 않는다.

[0086] B 및 Zr 을 포함하는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 2.5 at% 내지 30 at% 의 총 함량으로 포함하는 보호층으로서의 Ru 층은, 표면 평활도 면에서 우수하다. 구체적으로, 보호층으로서 Ru 층은 최대 0.5 nm rms 의 표면 거칠기를 갖는다. 보호층 표면 상의 표면 거칠기가 큰 경우, 보호층 상에 형성될 흡수층의 표

면 거칠기가 현저해지는 경향이 있고, 흡수층 상에 형성될 패턴의 에지 거칠기가 두드러지는 경향이 있으며, 따라서 패턴의 치수 정확도를 악화시킨다. 패턴이 미세해짐에 따라 에지 거칠기의 영향이 증가하는 경향이 있기 때문에, 흡수층의 표면이 평활하도록 요구된다.

- [0087] 보호층의 표면 상의 표면 거칠기가 최대 0.5 nm rms 인 경우, 보호층 상에 형성될 흡수층의 표면은 충분히 평활해지고, 이에 따라, 패턴의 치수 정확도는 에지 거칠기의 영향에 의해 악화되지 않는다. 보호층의 표면 상의 표면 거칠기는 더 바람직하게 최대 0.4 nm rms, 더욱 더 바람직하게 최대 0.3 nm rms 이다.
- [0088] 보호층의 두께는, EUV 광 반사율을 증가시키고 에칭 저항성을 획득하는 것을 목적으로, 바람직하게 1 nm 내지 10 nm 이다. 보호층의 두께는, 더 바람직하게 1 nm 내지 5 nm, 더욱더 바람직하게 2 nm 내지 4 nm 이다.
- [0089] 보호층을 형성하는 스퍼터링은, 본 발명의 스퍼터링 타겟이 사용되는 한 특별히 한정되지 않으며, 마그네트론 스퍼터링이나 이온빔 스퍼터링일 수도 있다.
- [0090] 구체적으로, 마그네트론 스퍼터링에 의해 보호층이 형성되는 경우, 마그네트론 스퍼터링은 다음의 조건 하에서 수행된다.
- [0091] 스퍼터링 가스 : Ar (가스 압력: 1.0×10^{-1} Pa 내지 10×10^{-1} Pa, 바람직하게 1.0×10^{-1} Pa 내지 5.0×10^{-1} Pa, 더 바람직하게 1.0×10^{-1} Pa 내지 3.0×10^{-1} Pa).
- [0092] 인가된 전력: 30 W 내지 1,000 W, 바람직하게 50 W 내지 750 W, 더 바람직하게 80 W 내지 500 W.
- [0093] 성막 레이트: 1.0 nm/sec 내지 60 nm/sec, 바람직하게 1.0 nm/sec 내지 45 nm/sec, 더 바람직하게 1.0 nm/sec 내지 30 nm/sec.
- [0094] 지금까지의 과정에 의해 EUV 반사층을 갖는 기판이 획득된다. EUV 반사층을 갖는 획득된 기판을 사용하여 EUV 마스크 블랭크를 제조하기 위해서, 상기 과정에 의해 형성된 보호층 상에 공지된 성막 방법, 특히, 마그네트론 스퍼터링 또는 이온빔 스퍼터링과 같은 스퍼터링 방법에 의해 흡수층이 형성된다.
- [0095] 흡수층에 특별히 요구되는 특성은, 매우 낮은 EUV 광 반사율이다. 구체적으로, EUV 광 범위의 파장 내의 광선이 흡수층으로 조사되는 경우, 13.5 nm 부근의 파장을 갖는 광에 대한 최대 반사율은 바람직하게 최대 0.5 %, 더 바람직하게 최대 0.1 % 이다.
- [0096] 흡수층을 구성하는 재료는, EUV 광에 대해 높은 흡수 계수를 갖는 재료, 구체적으로, Cr, Ta, 그들의 질화물 등이다. 특히, 매끄러운 표면을 갖는 비정질의 흡수층이 쉽게 획득되기 때문에 TaN 이 바람직하다. 바람직하게, 흡수층의 두께는 50 nm 내지 100 nm 이다. 흡수층을 성막하는 방법은 스퍼터링 방법인 한 특별히 한정되지 않으며, 마그네트론 스퍼터링이나 이온빔 스퍼터링이 이용될 수도 있다.
- [0097] 이온빔 스퍼터링에 의해 흡수층으로서 TaN 이 성막되는 경우에서, 타겟으로서 Ta 타겟, 및 스퍼터링 가스로서 N₂ 가스 (가스 압력: 1.3×10^{-2} Pa 내지 2.7×10^{-2} Pa) 를 사용하여, 300 V 내지 1,500 V 의 전압으로, 0.01 nm/sec 내지 0.1 nm/sec 의 성막 레이트로 50 nm 내지 100 nm 의 두께를 갖도록 막을 성막하는 것이 바람직하다.
- [0098] 다층 반사막, 보호층, 및 흡수층의 성막에서, 균일한 막을 획득하기 위해서 바람직하게 로터를 사용하여 기판을 회전시킴으로써 성막이 수행된다.
- [0099] EUV 마스크 블랭크의 제조에서, 반사층, 보호층 및 흡수층에 추가하여 EUV 마스크 블랭크 분야에서 공지된 기능성 막이 형성될 수도 있다. 이러한 기능성 막의 특정 예들로는, JP-A-2003-501823 에 개시된 바와 같이 기판의 정전척을 가속하도록 기판의 후면 상에 도포될 고 유전성 코팅을 포함한다. 기판의 후면은, 막이 성막된 기판에 반사층이 형성되는 면에 반대되는 면을 나타낸다. 시트 저항이 최대 100 Ω/□ 가 되도록 구성 재료의 전기 전도도 및 상기의 목적으로 기판의 후면 상에 도포될 고 유전성 코팅의 두께가 선택된다. 고 유전성 코팅의 구성 재료로서 공지된 문헌에 개시된 재료들로부터 광범위하게 선택될 수 있다. 예를 들어, JP-A-2003-501823 에 개시된 고 유전성 코팅, 구체적으로 Si, TiN, Mo, Cr 또는 TaSi 를 포함하는 코팅층이 도포될 수 있다. 고 유전성 코팅의 두께는, 예를 들어, 10 nm 내지 1,000 nm 일 수도 있다.
- [0100] 공지된 성막 방법, 예를 들어, 마그네트론 스퍼터링 또는 이온빔 스퍼터링과 같은 스퍼터링 방법, CVD 법, 진공 증착법 또는 전해 도금법에 의해 고 유전성 코팅이 형성될 수 있다.

- [0101] 이제, 실시예를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 이러한 특정 실시예에 한정되지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0102] 실시예 1
- [0103] 본 실시예에서는, 다음의 과정으로 EUV 반사층을 갖는 기판을 제조하였다.
- [0104] 성막용 기판으로서, SiO₂-TiO₂ 유리 기판 (6 인치 (152.4 mm) 스퀘어의 외형 치수 및 6.3 mm 의 두께) 을 사용하였다. 이 유리 기판은, $0.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 의 열 팽창 계수, 67 GPa 의 영률 (Young's modulus), 0.17 의 푸아송비 (Poisson's ratio), 및 $3.07 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$ 의 비강성 (specific rigidity) 을 갖는다. 최대 0.15 nm 의 rms 및 최대 100 nm 의 평탄도를 갖는 매끄러운 면을 갖도록, 유리 기판을 연마하였다.
- [0105] 기판의 후면 상에는, 마그네트론 스퍼터링으로 100 nm 의 두께를 갖는 Cr 막을 성막함으로써 100 Ω/□ 의 시트 저항을 갖는 고 유전성 코팅을 도포하였다.
- [0106] 그 다음에, 성막 챔버 내에 기판을 배치하고, 반사층으로서 Si/Mo 다층 반사막을 형성하였다. 구체적으로, 기판 (6 인치 (152.4 mm) 스퀘어의 외형 치수 및 6.3 mm 의 두께) 은, 형성된 Cr 막을 이용하여 평판 형상으로 종래의 정전척에 고정하였고, 이온빔 스퍼터링에 의해 기판의 표면 상에 Si 막과 Mo 막을 교대로 성막하는 단계를 포함하는 사이클을 40 번 반복하여, 272 nm ((4.5 nm + 2.3 nm) × 40) 의 총 막 두께를 갖는 Si/Mo 다층 반사막을 형성한다.
- [0107] Si 막 및 Mo 막의 성막 조건은 다음과 같다.
- [0108] (Si 막의 성막 조건)
- [0109] 타겟: (보론이 도핑된) Si 타겟
- [0110] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 0.02 Pa)
- [0111] 전압: 700 V
- [0112] 성막 레이트: 0.077 nm/sec
- [0113] 막 두께: 4.5 nm
- [0114] (Mo 막의 성막 조건)
- [0115] 타겟: Mo 타겟
- [0116] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력: 0.02 Pa)
- [0117] 전압: 700 V
- [0118] 성막 레이트: 0.064 nm/sec
- [0119] 막 두께: 2.3 nm
- [0120] 그 다음에, Si/Mo 다층 반사막을 형성한 성막 챔버 내에서, 상기 스퍼터링 타겟 (A) 을 사용하여 Si/Mo 다층 반사막 상에 보호층으로서 Ru 층을 형성하여, EUV 반사층을 갖는 기판을 획득하였다. Ru 및 B 를 원하는 조성비 (Ru: 50 at%, B: 50 at%), 및 혼합물을 형성하는 압력으로 혼합하여, 대기압 하의 고온 (1,400 °C) 에서 대기 상태에서 혼합물을 소결함으로써 스퍼터링 타겟 (A) 을 제조하였다.
- [0121] 보호층의 성막 조건은 다음과 같다.
- [0122] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력: 0.02 Pa)
- [0123] 전압: 700 V
- [0124] 성막 레이트: 0.064 nm/sec
- [0125] 막 두께: 2.5 nm
- [0126] EUV 반사층을 갖는 획득된 기판에 대하여 다음의 평가를 수행하였다.

- [0127] (보호층의 조성)
- [0128] X-선 광전자 분광계 (PERKIN ELEMER-PHI 에서 제조된 No. 5500) 를 사용하여 보호층의 조성을 측정하였다. 보호층의 조성비 (at%) 는 Ru:B=74:26 였다.
- [0129] (입자의 개수 평가)
- [0130] 레이저 결함 검사 장치 (Lasertec Corporation 에서 제조된 M1350) 로 EUV 반사층을 갖는 획득된 기판 상의 입자의 개수를 계산하였고, 그 결과, 입자의 개수는 0.5 입자/cm² 이었다. 또한, 상기 과정을 150 사이클 동안 반복하였으나, 결함 면에서의 증가가 관찰되지 않았다.
- [0131] (반사 특성 (EUV 반사율))
- [0132] 입사각 θ (6°) 에서 EUV 광 (싱크로트론 방사광) 을 보호층으로 조사하여 반사율을 측정하였다. 그 결과, 보호층의 표면 상에서 EUV 반사율은 64% 였다.
- [0133] (보호층의 막 응력)
- [0134] 보호층으로서 Ru 층의 막 응력을 다음과 같이 측정하였다.
- [0135] 스퍼터링 타겟 (A) 을 사용하여 상기 보호층의 형성과 동일한 방식으로, Si 기판 상에 100 nm 의 막 두께를 갖는 Ru 층을 성막하였고, PROFILE PROJECTOR V12 (Nikon Corporation 제조) 를 사용하여 Ru 층의 막 응력을 측정하였다. Ru 층의 막 응력 (압축 응력) 은 315 MPa 이었다.
- [0136] (표면 거칠기)
- [0137] JIS B0601 (1994) 에 따라, 원자간력 현미경 (atomic force microscope)(Seiko Instruments Incorporated 제조, No. SPI3800) 을 사용하여 보호층의 표면 거칠기를 확인하였다. 보호층의 표면 거칠기는 0.20 nm rms 였다.
- [0138] (에칭 특성)
- [0139] 다음의 방법으로 에칭 특성을 평가하였다.
- [0140] 스퍼터링 타겟 (A) 을 사용하여 상기 보호층의 형성과 동일한 방식으로, Si 조각 (10 mm × 30 mm) 상에 약 100 nm 의 막 두께를 갖는 Ru 층을 성막하여, 에칭 특성 평가를 위한 샘플을 준비하였다.
- [0141] RF 플라즈마 에칭 장치의 샘플 지지대 (4 인치의 쿼츠 기판) 상에 샘플을 배치하였다. 이러한 상태에서, 다음의 조건 하에서 샘플 지지대 상에 배치된 Si 조각 상의 Ru 층에 대하여 플라즈마 에칭 (RF 플라즈마 에칭) 을 수행하였다.
- [0142] 바이어스 RF: 50 W
- [0143] 에칭 시간: 120 sec
- [0144] 트리거 압력: 3 Pa
- [0145] 에칭 압력: 1 Pa
- [0146] 에칭 가스: Cl₂/Ar
- [0147] 가스 유량 (Cl₂/Ar) : 20/80 sccm
- [0148] 전극 기판들 사이의 간격: 55 mm
- [0149] 획득된 에칭 레이트는, 종래의 Ru 보호층의 에칭 레이트 (약 1.48 nm/min) 보다 낮거나 동일한 1.27 nm/min 였고, 보호층은 충분한 에칭 저항성을 가졌다.
- [0150] 실시예 2
- [0151] B 함량 면에서 상이한 스퍼터링 타겟 (A) (조성: Ru 70 at%, B 30 at%) 이 보호층을 형성하는데 사용되는 것을 제외하고, 실시예 1 과 동일한 방식으로 EUV 반사층을 갖는 기판을 형성하였다.
- [0152] EUV 반사층을 갖는 획득된 기판에 대하여 보호층의 조성을 분석하였다. 보호층의 조성비 (at%) 는

Ru:B=86:14 였다.

- [0153] EUV 보호층을 갖는 기판에 대하여 입자의 개수를 측정하였다. 입자의 개수는 0.5 입자/cm² 인 것으로 확인되었다. 상기 과정을 150 사이클 동안 반복한 후에도, 결함 면에서의 증가는 관찰되지 않았다.
- [0154] 보호층으로서 Ru 층의 막 응력을 실시예 1 과 동일한 방식으로 측정하였다. Ru 층의 막 응력 (압축 응력) 은 312 MPa 이었다.
- [0155] 보호층으로서 Ru 층의 표면 거칠기를 실시예 1 과 동일한 방식으로 측정하였다. Ru 층의 표면 거칠기는 0.12 nm rms 였다.
- [0156] 보호층으로서 Ru 층의 에칭 특성을 실시예 1 과 동일한 방식으로 평가하였다. Ru 층의 에칭 레이트는 1.50 nm/min 였다.
- [0157] 실시예 3
- [0158] 상기 스퍼터링 타겟 (B) (조성: Ru 50 at%, Zr 50 at%) 이 보호층을 형성하는데 사용되는 것을 제외하고, 실시예 1 과 동일한 방식으로 EUV 반사층을 갖는 기판을 형성하였다.
- [0159] EUV 반사층을 갖는 획득된 기판에 대하여 보호층의 조성을 분석하였다. 보호층의 조성비 (at%) 는 Ru:Zr=72:28 였다.
- [0160] EUV 보호층을 갖는 기판에 대하여 입자의 개수를 측정하였다. 입자의 개수는 0.5 입자/cm² 인 것으로 확인되었다. 상기 과정을 150 사이클 동안 반복한 후에도 결함 면에서 증가가 관찰되지 않았다.
- [0161] 보호층으로서 Ru 층의 막 응력을 실시예 1 과 동일한 방식으로 측정하였다.
- [0162] Ru 층의 막 응력 (압축 응력) 은 322 MPa 였다.
- [0163] 보호층으로서 Ru 층의 표면 거칠기를 실시예 1 과 동일한 방식으로 측정하였다. Ru 층의 표면 거칠기는 0.15 nm rms 였다.
- [0164] 보호층으로서 Ru 층의 에칭 특성을 실시예 1 과 동일한 방식으로 평가하였다. Ru 층의 에칭 레이트는 1.58 nm/min 였다.
- [0165] 실시예 4
- [0166] B 함량 면에서 실시예 3 과 상이한 스퍼터링 타겟 (B) (조성: Ru 70 at%, Zr 30 at%) 이 보호층을 형성하는데 사용되는 것을 제외하고, 실시예 1 과 동일한 방식으로 EUV 보호층을 갖는 기판을 형성하였다.
- [0167] EUV 보호층을 갖는 획득된 기판에 대하여 보호층의 조성을 분석하였다. 보호층의 조성비 (at%) 는 Ru:Zr=85:15 였다.
- [0168] EUV 보호층을 갖는 기판에 대하여 입자의 개수를 측정하였다. 입자의 개수는 0.5 입자/cm² 인 것으로 확인되었다. 상기 과정을 150 사이클 동안 반복한 후에도, 결함면에서 증가가 관찰되지 않았다.
- [0169] 보호층으로서 Ru 층의 막 응력을 실시예 1 과 동일한 방식으로 측정하였다. Ru 층의 막 응력 (압축 응력) 은 330 MPa 였다.
- [0170] 보호층으로서 Ru 층의 표면 거칠기를 실시예 1 과 동일한 방식으로 측정하였다. Ru 층의 표면 거칠기는 0.14 nm rms 였다.
- [0171] 보호층으로서 Ru 층의 에칭 특성을 실시예 1 과 동일한 방식으로 평가하였다. Ru 층의 에칭 레이트는 1.45 nm/min 였다.
- [0172] **비교예**
- [0173] Ru 만을 포함하는 스퍼터링 타겟이 보호층을 형성하는데 사용된 것을 제외하고 실시예 1 과 동일한 방식으로 EUV 반사층을 갖는 기판을 획득하였다.
- [0174] EUV 반사층을 갖는 획득된 기판에 대하여 보호층의 조성을 분석하여 Ru 만이 포함된 보호층인 것을 확인하였다.

- [0175] EUV 반사층을 갖는 획득된 기판에 대하여 보호층의 표면 상의 입자의 개수를 측정하였고, 그 결과 입자의 개수는 0.6 입자/cm^2 였다. 그러나, 전술한 과정이 100 사이클 동안 반복된 후에, 입자의 개수는 100 입자/cm^2 까지 증가되었다. 입자의 증가는, 성막 챔버의 내벽에 부착된 부착막 및 챔버 내의 구조물로부터의 막 박리에 의해 초래되는 것을 것으로 여겨진다.
- [0176] 실시예 1 과 동일한 방식으로 보호층으로서 Ru 층의 막 응력을 측정하였다. Ru 층의 막 응력 (압축 응력) 은 $2,109 \text{ MPa}$ 이었다.
- [0177] 본 명세서에서는, 상세한 설명, 청구항 및 개요를 포함하는 2006 년 10 월 19 일자로 출원된 일본 특허 출원 제 2006-284720 호의 개시물 전체가 참조로서 통합된다.