



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월17일
 (11) 등록번호 10-1353253
 (24) 등록일자 2014년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03F 1/52 (2012.01) H01L 21/027 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7027204
 (22) 출원일자(국제) 2007년06월08일
 심사청구일자 2012년02월16일
 (85) 번역문제출일자 2008년11월06일
 (65) 공개번호 10-2009-0016664
 (43) 공개일자 2009년02월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/062064
 (87) 국제공개번호 WO 2007/142365
 국제공개일자 2007년12월13일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-159414 2006년06월08일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005268750 A
 전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자
 아사히 가라스 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
 (72) 발명자
 하야시 가즈유키
 일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠쵸 1초메 12-1 아사
 히 가라스 가부시키키가이샤 나이
 가도와키 가즈오
 일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠쵸 1초메 12-1 아사
 히 가라스 가부시키키가이샤 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

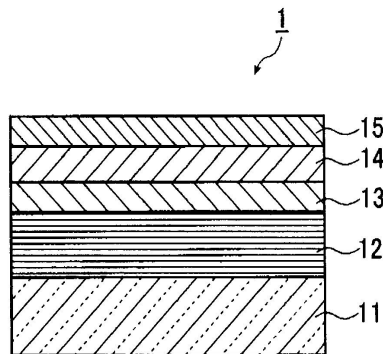
심사관 : 이원재

(54) 발명의 명칭 E U V 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 및 이를 위한 기능막을 구비한 기판

(57) 요약

EUV 노광 시 반사율의 저하를 억제하는 EUV 마스크 블랭크와, 이 EUV 마스크 블랭크의 제조에 사용될 기능막을 구비한 기판을 제공하는 것이다. 기판, 및 상기 기판 상에 EUV 광을 반사하는 반사층과 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서대로 형성되는 반사층과 보호층을 포함하고, 보호층은 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하며; 보호층에서는, Ru 함유율이 70at% 내지 95at% 이고, B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 30at% 인, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

스기야마 다카시

일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 12-1 아사히
가라스 가부시카가이샤 나이

미카미 마사키

일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠쵸 1쵸메 12-1 아사히
가라스 가부시카가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

기판, 및

상기 기판 상에 EUV 광을 반사하는 반사층과 상기 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서대로 형성되는 상기 반사층과 상기 보호층을 포함하고,

상기 보호층은 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하며;

상기 보호층에서는, Ru 함유율이 70at% 내지 95at% 이고, B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 30at% 인, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

청구항 2

기판, 및

상기 기판 상에 EUV 광을 반사하는 반사층과 상기 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서대로 형성되는 상기 반사층과 상기 보호층을 포함하고,

상기 보호층은 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하고;

상기 보호층은 상기 보호층 내의 B 와 Zr 의 총 함유율이 상기 반사층 측에서 높고 표면 측에서 낮도록 상기 보호층 내의 B 와 Zr 의 총 함유율이 상기 보호층의 두께 방향을 따라서 변화하는 그래디언트 조성막 (gradient composition film) 이고;

상기 B 와 Zr 의 총 함유율은 상기 반사층 측에서 5at% 내지 30at% 이며;

상기 B 와 Zr 의 총 함유율은 상기 표면 측에서 0at% 내지 20at% 인, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 보호층은 다음의 고용체들 중 어느 하나를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

Ru 와 B 의 고용체,

Ru 와 Zr 의 고용체, 및

Ru, B 및 Zr 의 고용체

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 보호층은 아몰퍼스 상태인, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

청구항 5

기판, 및

상기 기판 상에 EUV 광을 반사하는 반사층과 상기 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서대로 형성되는 상기 반사층과 상기 보호층을 포함하고,

상기 보호층은 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하고;

상기 보호층에서는, Ru 함유율이 70at% 내지 95at% 이고, B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 30at% 이며;

상기 보호층이 아몰퍼스 구조를 갖는, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

청구항 6

기판, 및

상기 기판 상에 EUV 광을 반사하는 반사층과 상기 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서대로 형성되는 상기 반사층과 상기 보호층을 포함하고,

상기 보호층은 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하고;

상기 보호층은 상기 보호층 내의 B 와 Zr 의 총 함유율이 상기 반사층 측에서 높고 표면 측에서 낮도록 상기 보호층 내의 B 와 Zr 의 총 함유율이 상기 보호층의 두께 방향을 따라서 변화하는 그래디언트 조성막 (gradient composition film) 이고;

상기 B 와 Zr 의 총 함유율은 상기 반사층 측에서 5at% 내지 30at% 이고;

상기 B 와 Zr 의 총 함유율은 상기 표면 측에서 0at% 내지 20at% 이며;

상기 보호층은 아몰퍼스 구조를 갖는, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 보호층은 다음의 고용체들 중 어느 하나를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

Ru 와 B 의 고용체,

Ru 와 Zr 의 고용체, 및

Ru, B 및 Zr 의 고용체

청구항 8

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호층은 Ru 와 B 를 함유하고, 상기 보호층은 진공 (1Pa 이하) 에서 200℃ 까지 아몰퍼스 상태를 유지하는, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

청구항 9

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호층은 Ru 와 Zr 를 함유하고, 상기 보호층은 진공 (1Pa 이하) 에서 400℃ 까지 아몰퍼스 상태를 유지하는, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

청구항 10

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호층 표면의 표면 거칠기 (roughness) 는 0.5nm rms 이하인, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

청구항 11

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호층의 두께는 1nm 내지 10nm 인, EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판.

청구항 12

제 1 항, 제 2 항, 제 5 항 또는 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판, 및

상기 기판의 상기 보호층 상에 형성된 흡수체층을 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 흡수체층은 주성분으로서 탄탈 (Ta) 을 함유하는 재료로 이루어지는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 보호층에 대한 상기 흡수체층의 에칭 선택비는 플라즈마 에칭의 경우 적어도 10 인, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

마스크 패턴의 검사에 사용될 검사 광에 대한 저반사층은 상기 흡수체층 상에 주성분으로서 탄탈 (Ta) 을 함유하는 재료로 형성되는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 흡수체층 상에 형성될 패턴의 검사에 사용될 광의 파장에서 상기 보호층 표면에서의 반사된 광과 상기 저반사층 표면에서의 반사된 광 사이의 콘트라스트가 적어도 30% 인, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 17

제 12 항에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 상에 패턴을 형성함으로써 준비되는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크.

명세서

기술분야

본 발명은 반도체 제조 등에 사용될 EUV (극자외선, Extreme Ultraviolet) 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 (이하 본 명세서에서는, "EUV 마스크 블랭크" 라 함), EUV 마스크 블랭크의 제조에 사용될 기능막을 구비한 기관, 및 EUV 마스크 블랭크 상에 패턴을 형성하여 준비되는 EUV 마스크에 관한 것이다.

배경기술

반도체 산업에서는 실리콘 기관등에 미세한 패턴을 포함하는 집적회로를 형성하는데 요구하는 기술로서 가시광 또는 자외선 광을 이용한 포토리소그래피 방법을 이용하고 있었다. 그러나, 반도체 디바이스들의 미세화가 가속화되면서 광 노출을 이용한 종래의 포토리소그래피 기술은 한계에 가까워졌다. 포토리소그래피 방법의 경우, 패턴의 해상도 한계가 노광 파장의 약 1/2 이며, 액침법을 이용해도 노광 파장의 약 1/4 라고 한다. ArF 레이저 (193nm) 를 이용한 액침법을 이용해도, 해상도 한계가 약 45nm 라고 예상된다. 이러한 관점에서, 45nm 이하를 위한 노광 기술로서 ArF 레이저보다 짧은 파장을 갖는 EUV 광을 이용한 노광 기술인 EUV 리소그래피를 전도 유망한 것으로서 고려하고 있다. 본 명세서에서, "EUV 광" 이란 것은 소프트 X 선 영역 또는 진공 자외선 영역의 파장을 갖는 광선, 구체적으로 약 10nm 내지 20nm 인 파장을 갖는 광선, 특히 약 13.5nm±0.3nm 인 광선을 의미하는 것을 주목해야 한다.

EUV 광이 임의의 물질에 의해 흡수되기 쉽고, 상기 파장에서 그 물질의 굴절률이 1 에 가깝기 때문에, 가시광 또는 자외선 광을 이용한 포토리소그래피에서와 같이 종래의 굴절 광학 시스템에서 EUV 광을 이용하는 것이 불가능하다. 이러한 이유로, EUV 광 리소그래피에서는 반사 광학 시스템, 즉, 반사형 포토마스크 및 거울의 결합을 이용한다.

마스크 블랭크는 아직 패터닝되지 않은, 포토마스크의 제조에 사용될 적층된 부재이다. 마스크 블랭크는 EUV 마스크 블랭크의 경우, 유리 등으로 이루어진 기관이 EUV 광을 반사하는 반사층과 EUV 광을 흡수하는 흡수체층이 이 순서대로 형성되는 상기 반사층과 상기 흡수체층을 갖는 구조물을 구비한다. 반사층은 통상 EUV 광으로 층 표면을 조사 시 광 반사율을 증가시키도록 교대로 적층되는 고굴절층으로서 폴리브덴 (Mo) 층과 저굴

절층으로서 실리콘 (Si) 층을 포함하는 다층 반사막을 구비한다.

- [0007] 흡수체층은 EUV 광에 대한 높은 흡수 계수를 갖는 재료, 구체적으로, 예를 들어, 주성분으로서 크롬 (Cr) 또는 탄탈 (Ta) 을 함유한 재료를 포함한다.
- [0008] 반사층과 흡수체층 사이에서는, 통상 반사층의 표면이 산화되는 것을 방지하기 위하여 보호층을 형성한다. 보호층의 재료로서는, Si 가 널리 사용되고 있었다. 한편, 특허 문헌 1 에서는 보호층의 재료로서 (Ru) 재료의 사용을 제안하였다.
- [0009] 보호층의 재료로서 Ru 가 사용되는 경우, 흡수체층에 대해서 높은 에칭 선택비를 획득하며, 또한 보호층으로서 Si 필름이 사용되는 경우와 비교해 고반사율을 획득한다. 그러나, 보호층의 재료로서 Ru 가 사용되는 경우 에, 마스크의 제조의 가열 단계 (예를 들어, 레지스트 베이킹 단계) 나 EUV 노광 시 다층 반사막의 최외각 Si 층과 Ru 보호층 간에 확산층이 형성되고, 또 확산층이 산화되어, 이로써 반사층의 반사율 저하에 이른다.
- [0010] 특히, EUV 노광 시 반사율의 저하가 시간에 따라 진행되기 때문에, 노광 조건들을 동작중 변경하여야 하거나, 마스크의 수명이 짧아질 수도 있다.
- [0011] 이러한 문제들을 해결하기 위하여, 특허 문헌 2 는 Ru 와, Mo, Nb, Zr, Y, B, Ti 및 La 으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하는 루테튬 화합물 (10at% 내지 95at% 인 함유율) 로 이루어진 보호층을 제안한다.
- [0012] 이러한 보호층을 이용함으로써, 마스크의 제조의 가열 단계 (레지스트 베이킹) 시 다층 반사막의 최외각층으로서의 Si 층과 루테튬 화합물로 이루어진 보호층 간에 확산층의 형성을 억제할 수 있음이 개시된다.
- [0013] 특허 문헌 1: JP-A-2002-122981
- [0014] 특허 문헌 2: JP-A-2005-268750
- [0015] **발명의 개시**
- [0016] 발명이 해결하고자 하는 과제
- [0017] 그러나, 특허 문헌 2 에 개시된 보호층의 경우에서, EUV 노광 시 반사율의 저하가 억제되는지 여부가 명확하지 않고, 루테튬 화합물에 함유된 Mo 와 같은 원소가 Ru 에 비해 높은 에칭 속도를 제공하기 때문에, 이러한 원소의 함유율이 큰 경우, 보호층의 에칭 특성이 열화하는 경향이 있다.
- [0018] 종래 기술의 상기 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 목적은 EUV 노광 동안 반사율의 저하를 억제하는 EUV 마스크 블랭크와, 이러한 EUV 마스크 블랭크의 제조에 사용될 기능막을 구비한 기판을 제공하는 것이다.
- [0019] 문제 해결을 위한 수단
- [0020] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 광범위한 연구를 수행하였고, 그 결과, 재료로서 Ru 함유한 보호층 이 아몰퍼스 구조를 갖게 함으로써 다층 반사막의 최외각층으로서의 Si 층과 보호층 간에 확산층의 형성을 억제 할 수 있고, EUV 노광 시 반사율의 저하를 억제할 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0021] 또한, 본 발명자들은 보호층이 아몰퍼스 구조를 갖게 하도록, 보호층이 Ru, 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 로 이루어진 그룹 중 적어도 선택된 하나의 원소를 함유하고, 각각의 성분들의 비율이 특정 범위 내에 있는 것이 효과적이라는 것을 발견하였다.
- [0022] 본 발명은 위의 발견들에 기초하여 달성되었고, 기판, 및 상기 기판 상에 EUV 광을 반사하는 반사층과 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서대로 형성되는 상기 반사층과 상기 보호층을 포함하고, 보호층은 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하며; 보호층에서는, Ru 함유율이 70at% 내지 95at% 이고, B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 30at% 인 EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판을 제공한다.
- [0023] 또한, 본 발명은 기판, 및 상기 기판 상에 EUV 광을 반사하는 반사층과 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서대로 형성되는 상기 반사층과 상기 보호층을 포함하고, 보호층은 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 으 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 함유하고; 보호층은 상기 보호층 내의 B 와 Zr 의 총 함유율이 반사층 측에서 높고, 표면 측에서 낮도록 보호층의 두께 방향에 따라 변화하는 그레디언트 조성막이고; B 와 Zr 의 총 함유율은 반사층 측에서 5at% 내지 30at% 이며; B 와 Zr 의 총 함유율은 표면 측에서 0at% 내지 20at% 인 EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기판을 제공한다.

- [0024] 이후 본 명세서에서는, 위의 EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기관들을 종종 "본 발명의 반사층을 구비한 기관" 으로서 칭한다.
- [0025] 본 발명의 반사층을 구비한 기관에서는, 보호층이 아몰퍼스 상태인 것이 바람직하다.
- [0026] 또한, 본 발명은 기관, 및 상기 기관 상에 EUV 광을 반사하는 반사층과 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서대로 형성되는 상기 반사층과 상기 보호층을 포함하고, 보호층은 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 원소를 함유하고; 보호층에서는, Ru 함유율이 70at% 내지 95at% 이고, B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 30at% 이며; 보호층이 아몰퍼스 구조를 갖는 EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기관을 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명은 기관, 및 상기 기관 상에 EUV 광을 반사하는 반사층과 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서대로 형성되는 상기 반사층과 상기 보호층을 포함하고, 보호층은 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 로 이루어진 그룹으로부터 적어도 선택된 어느 하나의 원소를 함유하고; 보호층은 상기 보호층 내의 B 와 Zr 의 총 함유율이 반사층 측에서 높고, 표면 측에서 낮도록 보호층의 두께 방향에 따라 변화하는 그레디언트 조성막 (gradient composition film) 이고; B 와 Zr 의 총 함유율은 반사층 측에서의 5at% 내지 30at% 이고; B 와 Zr 의 총 함유율은 표면 측에서의 0at% 내지 20at% 이며; 보호층은 아몰퍼스 구조를 갖는 EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기관을 제공한다.
- [0028] 이하의 본 명세서에서는 상기 EUV 리소그래피용 반사층을 구비한 기관을 때로 "본 발명의 반사층을 구비한 기관" 으로서 칭한다.
- [0029] 본 발명의 반사층을 구비한 기관에서는, 보호층이 다음의 고용체들 중 어느 하나를 포함하는 것이 바람직하다:
- [0030] Ru 와 B 의 고용체,
- [0031] Ru 와 Zr 의 고용체, 및
- [0032] Ru, B 및 Zr 의 고용체
- [0033] 본 발명의 반사층을 구비한 기관에서, 보호층이 Ru 와 B 를 함유하는 경우, 보호층은 진공 (1Pa 이하) 에서 200 °C 까지 아몰퍼스 상태를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 반사층을 구비한 기관에서, 보호층이 Ru 와 Zr 을 함유하는 경우, 보호층은 진공 (1Pa 이하) 에서 400°C 까지 아몰퍼스 상태를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 반사층을 구비한 기관에서, 보호층 표면의 표면 거칠기 (surface roughness) 는 0.5nm rms 이하인 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명의 반사층을 구비한 기관에서, 보호층은 1nm 내지 10nm 인 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명은 또한 상기 본 발명의 반사층을 구비한 기관과 상기 기관의 보호층 상에 형성되는 흡수체층을 포함하는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 (이하 때로 "본 발명의 EUV 마스크 블랭크" 로서 칭함) 를 제공한다.
- [0038] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크에서, 흡수체층은 주성분으로 탄탈 (Ta) 을 함유하는 재료로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크에서, 보호층에 대한 흡수체층의 에칭 선택비는 플라즈마 에칭의 경우 적어도 10 인 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크에서, 마스크 패턴의 검사에 사용될 검사 광에 대한 저반사층은 흡수체층 상에 주성분으로서 탄탈 (Ta) 을 함유한 재료에 의해 형성되는 것이 바람직하다.
- [0041] 흡수체층 상에 저반사층이 형성되는 경우, 흡수체층 상에 형성될 패턴의 검사에 사용될 광의 파장에서 보호층 표면 상에서의 반사된 광과 저반사층 표면 상에서의 반사된 광 사이의 콘트라스트가 적어도 30% 인 것이 바람직하다.
- [0042] 본 발명은 여전히 또한 상기 본 발명의 EUV 마스크 블랭크 상에 패턴을 형성하여 준비되는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 (이하 종종 "본 발명의 EUV 마스크" 로서 칭함) 를 제공한다.

- [0043] 발명의 효과
- [0044] 본 발명의 반사층을 구비한 기관에서, 보호층을 형성할 때 다층 반사층의 최외각층으로서의 Si 층과 보호층 간에 확산층의 형성을 억제할 수 있다. 이로써, 확산층의 형성에 의한 반사율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크에서, 레지스트 베이킹과 같은 열처리 시 다층 반사막의 최외각층으로서의 Si 층과 보호층 간에 확산층의 형성을 억제할 수 있다. 이로써, 확산층의 형성에 의한 반사율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 EUV 마스크에서, EUV 노광 시 다층 반사막의 최외각층으로서의 Si 층과 보호층 간에 확산층의 형성을 억제할 수 있다. 이로써, 확산층의 형성에 의한 반사율의 저하를 억제할 수 있다. 따라서, 본 발명의 EUV 마스크는 시간에 따라 반사율의 변화가 작고 신뢰성이 높은 EUV 마스크이다.
- [0047] **도면의 간단한 설명**
- [0048] 도 1 은 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 일 실시형태를 나타내는 개략적인 단면도이다.
- [0049] 도 2 는 흡수체층 상에 형성되는 저반사층을 갖는, 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 일 실시형태를 나타내는 개략적인 단면도이다.
- [0050] 도 3 은 도 2 에 도시된 EUV 마스크 블랭크 (1) 의 TaBSiN (및 저반사층 (15)) 상에 패턴을 형성한 상태를 나타낸다.
- [0051] 부호의 설명
- [0052] 1: EUV 마스크 블랭크
- [0053] 11: 기관
- [0054] 12: 반사층 (이하 다층 반사막)
- [0055] 13: 보호층
- [0056] 14: 흡수체층
- [0057] 15: 저반사층
- [0058] **본 발명을 실시하기 위한 최선의 형태**
- [0059] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 EUV 마스크 블랭크를 설명한다.
- [0060] 도 1 은, 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 일 실시형태를 나타내는 개략적인 단면도이다. 도 1 에 도시된 마스크 블랭크 (1) 는, 기관 (11), 및 기관 (11) 상에 EUV 광을 반사하는 반사층 (12) 과 이 반사층을 보호하는 보호층 (13) 이 이 순서대로 형성되는 반사층 (12) 과 보호층 (13) 을 포함한다. 보호층 (13) 상에서는, 흡수체층 (14) 을 형성한다.
- [0061] 이하에서는 마스크 블랭크 (1) 의 각 구성요소들을 설명한다.
- [0062] 기관 (11) 은 EUV 마스크 블랭크용 기관으로서의 특성들을 만족할 것이 요구된다. 따라서, 기관 (11) 은 낮은 열팽창 계수 ($0 \pm 1.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 인 것이 바람직하고, $0 \pm 0.3 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 인 것이 더욱 바람직하고, $0 \pm 0.2 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 인 것이 더욱 더 바람직하고, $0 \pm 0.1 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 인 것이 더욱 더 한층 바람직하며, $0 \pm 0.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 인 것이 특히 바람직함) 을 갖고, 평활성, 평탄도, 및 예를 들어, 마스크 블랭크 또는 패턴 형성 후의 포토마스크에 사용될 세정액에 대해 내성에 우수한 것이 바람직하다. 기관 (11) 으로서는, 구체적으로, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 유리와 같은 낮은 열팽창 계수를 갖는 유리를 이용할 수도 있지만, 기관은 이것에 한정되지 않고, 또한 β 석영 고용체가 침전된 결정화 유리, 석영 유리, 실리콘, 금속 등으로 이루어진 기관을 이용할 수도 있다. 또한, 기관 (11) 상에 스트레스 보정막과 같은 막을 형성할 수도 있다.
- [0063] 기관 (11) 은 0.15nm rms 이하인 평활한 표면과 100nm 이하인 평탄도를 가져 패턴 형성 후 포토마스크의 고반사율과 프린팅 정확도를 획득하기에 바람직하다.
- [0064] 기관 (11) 의 치수, 두께 등은 마스크의 설계값 등에 따라 적절히 결정된다. 이후에 서술되는 실시예들에서, 6 인치 (152.4mm) 제곱인 외부 치수와 0.25 인치 (6.3mm) 인 두께를 갖는 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 유리를 사용

하였다.

- [0065] 반사층 (12) 을 형성하는 층의 기관 (11) 표면 상에 결함이 존재하지 않는 것이 바람직하다. 그러나, 결함이 존재하는 경우라도, 오목형 결함 및/또는 볼록형 결함에 의해 위상 결함을 형성하지 않도록, 오목형 결함의 깊이와 볼록형 결함의 높이가 2nm 이하이며, 오목형 결함 및 볼록형 결함의 반치폭이 60nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0066] 반사층 (12) 은 EUV 마스크 블랭크용 반사층으로서의 원하는 특성을 갖기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 반사층 (12) 에 특히 요구되는 특성은 높은 EUV 광 반사율을 갖는 막일 것이다. 구체적으로, 6° 인 입사각으로 EUV 광의 파장 범위에서의 광선을 반사층 (12) 에 조사하는 경우, 13.5nm 부근의 파장을 갖는 광에 대한 최대 반사율이 적어도 60% 인 것이 바람직하고, 적어도 65% 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 반사층 (12) 상에 보호층 (13) 을 형성하는 경우에도, 13.5nm 부근의 파장을 갖는 광에 대한 최대 반사율이 적어도 60% 인 것이 바람직하고, 적어도 65% 인 것이 보다 바람직하다.
- [0067] 반사층 (12) 으로서는, 통상 높은 EUV 광 반사율을 달성하는, 수차례 교대로 적층되는 고굴절률층과 저굴절률층을 갖는 다층 반사막을 사용한다. 반사층 (12) 을 위한 다층 반사막에서는, 고굴절률층을 위해 Mo 가 널리 사용되고, 저굴절률층을 위해 Si 가 널리 사용된다. 즉, Mo/Si 다층 반사막이 가장 일반적으로 사용된다. 그러나, 다층 반사막은 이에 제한되지 않고, 예를 들어, Mo 화합물/ Si 화합물 다층 반사막이 이용될 수도 있다.
- [0068] 반사층 (12) 을 위한 다층 반사막을 구성하는 층들의 두께 및 반복 단위 수는 사용되는 막재료와 반사층에 요구되는 EUV 광 반사율에 따라 적절히 선택된다. 예로서 Mo/Si 반사층의 경우, 반사층 (12) 은 적어도 60% 인 최대 EUV 광 반사율을 갖기 위하여 30 내지 60 인 반복 단위 수로 $2.3 \pm 0.1\text{nm}$ 인 두께를 갖는 Mo 층과 $4.5 \pm 0.1\text{nm}$ 인 두께를 갖는 Si 층을 적층시켜 다층 반사막을 형성한다.
- [0069] 반사층 (12) 용 다층 반사막을 구성하는 각층들은 마그네트론 스퍼터링 또는 이온 빔 스퍼터링과 같은 공지된 성막 방법에 의해 원하는 두께를 갖도록 형성될 수도 있다. 예를 들면, 이온 빔 스퍼터링에 의해 Si/Mo 다층 반사막을 형성하는 경우, 0.03nm/sec 내지 0.30nm/sec 인 성막 속도에서 300V 내지 1,500V 인 이온 가속 전압을 가지고, 타겟으로서 Si 타겟과 스퍼터링 가스로서 Ar 가스 ($1.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 내지 $2.7 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 인 가스 압력을 가짐) 를 이용하여 4.5nm 인 두께를 갖도록 Si 막을 성막한 후, 0.03nm/sec 내지 0.30nm/sec 인 성막 속도에서 300V 내지 1,500V 인 이온 가속 전압을 가지고, 타겟으로서 Mo 타겟과 스퍼터링 가스로서 Ar 가스 ($1.3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 내지 $2.7 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 인 가스 압력을 가짐) 를 이용하여 2.3nm 인 두께를 갖도록 Mo 막을 성막하는 것이 바람직하다. 각 사이클이 위의 단계를 포함하는 40 내지 50 사이클로 Si 막과 Mo 막을 적층함으로써, Si/Mo 다층 반사막을 성막한다.
- [0070] 에칭 프로세스에 의해, 통상 플라즈마 에칭 프로세스에 의해 흡수체층 (14) 상의 패턴 형성 시 반사층 (12) 이 에칭 프로세스에 의해 손상되는 것을 보호하기 위한 목적과, 반사층 (12) 표면이 산화되는 것을 방지하기 위한 목적으로 보호층 (13) 을 형성한다. 보호층 (13) 자체는, 보호층 (13) 의 형성 후에도 반사층 (12) 의 EUV 광 반사율을 약화시키지 않도록 높은 EUV 광 반사율을 갖는 것이 바람직하다.
- [0071] EUV 마스크 블랭크 (1) 에서는, 보호층 (13) 이 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 함유하고, 이하에 기술되는 특정의 범위 내에서 이들의 성분 비율을 갖는다. 보호층 (13) 에서는, Ru, 및 B 와 Zr 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 어느 하나의 성분은 다음의 고용체들 중 하나를 형성한다. 여기서, 고용체는 2 개 이상의 원소들이 서로 용해되어 전체적으로 균일한 고체상이 되며, 결정 격자 등을 갖는 금속간 화합물 (intermetallic compound) 을 포함하지 않는다:
- [0072] Ru 와 B 의 고용체 (고용체 (A))
- [0073] Ru 와 Zr 의 고용체 (고용체 (B))
- [0074] Ru, B 및 Zr 의 고용체 (고용체 (C))
- [0075] 보호층 (13), 즉, 위의 고용체에서는, Ru 함유율이 70at% 내지 95at% 이고, B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 30at% 이어서, 보호층 (13) 에서 Ru, B 및 Zr 이 결정 격자를 갖는 화합물을 거의 형성하지 않고, 이로써 보호층 (13) 은 거의 아몰퍼스 상태가 되기 쉬운 것이 바람직하다. 따라서, 고용체 (A) 의 경우, Ru 함유율은 바람직하게 70at% 내지 95at% 이고, B 함유율은 바람직하게 5at% 내지 30at% 이어서, 보호층 (13) 이 아몰퍼스

상태일 것이다. 고용체 (B) 의 경우, Ru 함유율은 바람직하게 70at% 내지 95at% 이고, Zr 함유율은 바람직하게 5at% 내지 30at% 이어서, 보호층 (13) 이 아몰퍼스 상태일 것이다. 고용체 (C) 의 경우, Ru 함유율은 바람직하게 70at% 내지 95at% 이고, B 와 Zr 의 총 함유율은 바람직하게 5at% 내지 30at% 이어서, 보호층 (13) 이 아몰퍼스 상태일 것이다.

- [0076] 보호층 (13) 은 보호층으로서 기술적인 효과를 갖지만 하면 Ru, B 및 Zr 이외의 원소를 함유할 수도 있다.
- [0077] 이상의 고용체 (A) 와 고용체 (B) 각각이 위의 Ru, B 및 Zr 함유율을 가질 때 보호층 (13) 이 아몰퍼스 상태인 이유는 다음과 같이 고려된다.
- [0078] 고용체 내에 포함된 원자의 부피 차이 (원자 반경의 차이) 가 크기 때문에 보호층 (13) (고용체) 이 위의 Ru 함유율과 B 함유율을 갖는 경우 아몰퍼스 상태인 경향이 있는 것으로 고려된다. 또한, 고용체가 위의 Ru 함유율과 Zr 함유율을 가질 때 공용점 부근의 조성을 가져, 보호막 (13) 이 형성될 때 고용체가 급속 냉각됨으로써 보호층 (13) 이 아몰퍼스 상태일 것으로 고려된다.
- [0079] 위의 고용체에서, Ru 함유율, 및 B 와 Zr 의 총 함유율이 위의 범위 내에 있을 경우, 보호층 (13) 은 아몰퍼스 상태가 된다. 위의 고용체에서, B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 미만인 경우, B 와 Zr 의 함유율이 매우 낮아, 보호층 (13) 은 아몰퍼스 상태가 되지 않는다. 한편, B 와 Zr 의 총 함유율이 30at% 를 초과하는 경우, 보호층 (13) 의 에칭 내성은 약한 경향이 있다. 또한, Zr 함유율이 매우 높은 경우, 에칭 속도는 빠른 경향이 있으며, Zr 함유율이 높은 경우, 보호층은 산화되기 쉽다. 또한, B 함유율이 매우 높은 경우, 보호층 (13) 의 형성에 사용될 스퍼터링 타겟의 준비가 어려운 경향이 있다.
- [0080] 특허 문헌 2 에서는, Mo, Nb 등도 B 및 Zr 과 같은 수준으로 이용된다. 그러나, 본 발명자들에 의한 연구의 결과로서, Ti 및 Nb 의 성막 속도가 Ru 의 그것과 현저하게 차이가 나고, Ti 또는 Nb 에 대한 첨가량의 증가가 특히 어렵다는 것을 발견하였다. 또한, Mo 에 대해서는, 보호층이 아몰퍼스 상태로 만들기 위한 성막 조건들을 아직 발견하지 못했다.
- [0081] 즉, 특허 문헌 2 에 개시된 도펀트들은 어느 한 양태의 효과만을 고려하여 구체화되는 것으로 추정되나, 특별히 유용한 도펀트들이 아니라는 것이 발견되었다. 바꿔말하면, 특허 문헌 2 는 특별히 유용할 수 있는지 여부의 기술적인 판단없이 유용할 수도 있을 것 같은 도펀트들의 예시일뿐이다. 따라서, 특허 문헌 2 는 어느 도펀트가 당업자들에게 특히 유용한 것인지를 개시하는데 실패했고, 종래 기술로서 적격성을 갖지 않는 것으로 고려된다.
- [0082] 위의 고용체에서는, Ru 함유율이 80at% 내지 95at% 이고 B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 20at% 인 것이 바람직하고, Ru 함유율이 80at% 내지 90at% 이고 B 와 Zr 의 총 함유율이 10at% 내지 20at% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0083] 본 명세서에서, "보호층 (13) 이 아몰퍼스 상태인 것" 은 결정 구조가 전혀 없는 아몰퍼스 구조뿐만 아니라 미세결정 구조를 포함한다.
- [0084] 아몰퍼스 상태인, 즉 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖는 보호층 (13) 은 X-선 회절 (XRD) 에 의해 확인될 수 있다. 보호층 (13) 이 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖는 경우, XRD 측정에 의해 획득가능한 회절 피크에서 샤프한 피크는 보이지 않는다.
- [0085] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크 (1) 에서는, 아몰퍼스 상태인 보호층 (13) 에 의해 반사층 (12) 을 위한 다층 반사막의 최외각층과 보호층 (13) 사이에 확산층의 형성을 억제한다. 보호층 (13) 이 결정 구조를 갖는 경우, 다층 반사막의 최외각층으로서 일반적인 Si 층 내의 Si 가 보호층 (13) 의 연속하는 그레인 경계들로부터 확산하여 확산층을 형성하는 것으로 고려된다. 보호층 (13) 이 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖는 경우, 그레인 경계들이 존재하지 않거나 그레인 경계들이 불연속적이기 때문에, Si 의 확산이 거의 발생하지 않아 확산층의 형성을 억제하는 것으로 고려된다. 반사층 (12) 을 위한 다층 반사막의 최외각층과의 계면의 주위에서 보호층이 특히 아몰퍼스 상태인 것이 바람직하다.
- [0086] 보호층 (13) 과 반사층 (12) 을 위한 다층 반사막의 최외각층 사이의 계면 부근에서 보호층 (13) 이 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖는 경우 확산층의 형성을 억제하는 효과를 달성하는 것으로 고려된다. 따라서, 전체 보호층 (13) 이 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 가질 필요는 없다. 예를 들어, 보호층 (13) 은 반사층 (12) 측에서만 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖고, 흡수체층 (14) 측 (즉, 보호층 (13) 표면 측) 에서는 결정 구조를 가질 수도 있다. 이로써, 보호층 (13) 은 이하에서 서술되는 그레디언트 조성막 (gradient

composition film) 일 수도 있다. 그러나, 보호층 (13) 이 그레디언트 조성막인 경우에서도, 전체 보호층 (13) 은 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖는 것이 바람직하다. 전체 보호층 (13) 이 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖는 경우, 보호층 (13) 이 자신의 표면 측에서 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖기 때문에 보호층 (13) 표면은 평활성이 우수하다.

- [0087] 본 명세서에서, 보호층 (13) 이 그레디언트 조성막인 경우, 보호층 (13) 을 위한 고용체 내의 B 와 Zr 의 총 함유율은 반사층 (12) 측에서 높고 흡수체층 (14) 측 (즉, 보호층 (13) 의 표면측) 에서 낮도록 보호층 (13) 의 두께 방향을 따라서 변화한다. 보호층 (13) 을 위한 고용체는 상기 고용체 (A) 내지 고용체 (C) 중 어느 하나일 수도 있다.
- [0088] 보호층 (13) 이 그레디언트 조성막일 경우 다음 효과들이 달성될 것이다.
- [0089] 보호층 (13) 이 반사층 (12) 측에서 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖기 때문에, 확산층의 형성을 억제하는 효과가 달성된다. 또한, 보호층 (13) 의 표면측에서의 B 와 Zr 의 낮은 함유율로 인해, 보호층 (13) 의 표면에 산화가 억제될 수 있다. 보호층 (13) 의 표면 측에서 B 또는 Zr 함유율이 높은 경우, 보호층 (13) 의 표면이 쉽게 산화되는 경향이 있다.
- [0090] 위의 효과를 달성하기 위하여, 보호층 (13) 을 위한 그레디언트 조성막은 다음의 조성을 갖는다.
- [0091] (1) 반사층 (12) 측에서, 보호층 (13) 내, 즉, 고용체 내의 B 와 Zr 의 총 함유율은 5at% 내지 30at% 이다.
- [0092] (2) 보호층 (13) 의 표면 측 (도 1 의 흡수체층 (14) 측) 에서, 보호층 (13) 내, 즉, 고용체 내의 B 와 Zr 의 총 함유율은 0at% 내지 20at% 이다.
- [0093] 따라서, 보호층 (13) 은 표면 측에서 B 또는 Zr 를 함유하지 않을 수도 있다.
- [0094] 보호층 (13) 을 위한 그레디언트 조성막에서, (1) 조성을 갖는 부분은 반사층 (12) 측의 표면으로부터 두께가 1 nm 내지 1.5nm 인 것이 바람직하고, 1nm 내지 2nm 인 것이 더욱 바람직하다. 또한, Ru 함유율이 80at% 내지 95at% 이고 B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 20at% 인 것이 바람직하고, Ru 함유율이 85at% 내지 95at% 이고 B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 15at% 인 것이 더욱 바람직하다. 한편, (2) 조성을 갖는 부분은 흡수체층 (14) 측의 표면으로부터 두께가 1nm 내지 1.5nm 인 것이 바람직하고, 1nm 내지 2nm 인 것이 더욱 바람직하다. 또한, Ru 함유율이 85at% 내지 100at% 이고 B 와 Zr 의 총 함유율이 0at% 내지 15at% 인 것이 바람직하고, Ru 함유율이 90at% 내지 95at% 이고 B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 10at% 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0095] 그레디언트 조성막은 보호층 (13) 내, 즉, 고용체 내의 B 와 Zr 의 총 함유율이 보호층 (13) 의 두께 방향을 따라서 연속적으로 변화하는 것이거나, 고용체 내의 B 와 Zr 의 총 함유율이 상이한 복수의 층들의 적층일 수도 있다.
- [0096] 상술한 바와 같이, 마스크의 준비 시의 가열 단계 (예를 들어, 레지스트 베이킹 단계) 또는 EUV 노광 시에 확산층이 형성될 수도 있다. 따라서, 보호층 (13) 은 이러한 조건들 동안 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖는 것을 유지하도록 요구된다. EUV 노광시 확산층의 형성이 노광 중에 노광 조건들을 변경시키는 것을 필요로 하기 때문에, EUV 노광시 보호층 (13) 이 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖는 것을 유지하는 것이 특히 중요하다.
- [0097] 보호층 (13) 이 Ru 와 B 를 함유, 즉, 고용체 (A) 내에 Ru 와 B 를 함유하는 경우, 보호층 (13) 은 진공 (1Pa 이하) 에서 200℃ 까지 아몰퍼스 상태를 유지할 수 있다.
- [0098] 이러한 경우, EUV 노광 시 보호층 (13) 을 가열하는 온도가 200℃ 이하이도록 노광 조건들을 설정한다. 한편, 보호층 (13) 이 Ru 와 Zr 을 함유, 즉, 고용체 (B) 내에 Ru 와 Zr 을 함유하는 경우 경우, 보호층 (13) 은 진공 (1Pa 이하) 에서 400℃ 까지 아몰퍼스 상태를 유지할 수 있다. 이러한 경우, EUV 노광 시 보호층 (13) 을 가열하는 온도가 400℃ 이하이도록 노광 조건들을 설정한다.
- [0099] 보호층 (13) 이 그레디언트 조성막인 경우, 초기 형성된 보호층 (13), 즉, 보호층 (13) 의 반사층 측의 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖는 일 부분에 상기 사항을 적용한다.
- [0100] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크 (1) 에서는, EUV 조사 시 반사층 (12) 을 위한 다층 반사막의 최외각층과 보호층 (13) 사이에 확산층의 형성을 억제하고, 이로써 EUV 조사 시 반사율의 저하를 억제한다. 구체적으로, 8 시간 동안 입사각 θ (6°) 로 EUV 광 조사 후 반사율의 저하가 1% 이하인 것이 바람직하고, 0.8% 이하인 것이 더

욱 바람직하며, 0.5% 이하인 것이 더욱 더 바람직하다.

- [0101] 보호층 (13) 이 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조를 갖기 때문에, 보호층 (13) 표면의 표면 거칠기는 0.5nm rms 이하이다. 보호층 (13) 표면의 표면 거칠기가 크면, 보호층 (13) 상에 형성될 흡수체층 (14) 의 표면 거칠기가 현저해지는 경향이 있고, 흡수체층 (14) 상에 형성될 패턴의 에지 거칠기가 현저해지는 경향이 있어 패턴의 치수 정확도를 열화시킨다. 패턴이 미세화함에 따라 에지 거칠기의 영향이 증가하는 경향이 있기 때문에, 흡수체층 (14) 의 표면은 평활하도록 요구된다.
- [0102] 보호층 (13) 표면의 표면 거칠기가 0.5nm rms 이하일 경우, 보호층 (13) 상에 형성될 흡수체층 (14) 의 표면은 현저히 평활하고, 이로써 패턴의 치수 정확도는 에지 거칠기에 의해 열화되지 않는다. 보호층 (13) 표면의 표면 거칠기는 0.4nm rms 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.3nm rms 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0103] EUV 광 반사율을 증가시키고 에칭 내성을 획득하는 관점에서 보호층 (13) 의 두께는 1nm 내지 10nm 인 것이 바람직하다. 보호층 (13) 의 두께는 1nm 내지 5nm 인 것이 더욱 바람직하고, 2nm 내지 4nm 인 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0104] 특허 문헌 2 에서는, Ru 막이 Si 막과의 확산층을 형성할 수 있을 것 같기 때문에 Ru 층에 Mo 등을 첨가하여 확산층의 형성을 방지할 수 있음이 개시된다.
- [0105] 그러나, 본 발명자들에 의한 연구에 따르면, Ru 막에 소정 금속의 첨가만으로 Si 층과의 확산층의 형성을 방지할 수 없음을 발견하였다. 상세한 설명은 다음과 같다.
- [0106] 특허 문헌 2 에서는, Ru 층에 첨가될 금속으로서 Mo 뿐만 아니라 Zr 및 B 를 구체적으로 예시하고, 실시예 5 (RuZr) 및 실시예 10 내지 실시예 13 (RuB) 에서 구체적인 실시예들을 개시한다. 그러나, 실시예 5 에서의 Zr 함유율은 50at% 이며, 실시예 10 내지 실시예 13 에서의 B 함유율은 30at% (실시예 10), 50at% (실시예 11), 60at% (실시예 12), 및 66at% (실시예 13) 와 같이 커지고 있다. 즉, 실시예 5 및 실시예 10 내지 실시예 13 에서는, Ru 함유율이 매우 낮고, 이렇게 낮은 함유율의 경우 Ru 층이 초기에 갖는 특성들을 획득하지 못할 수 있다.
- [0107] 또한, 실시예 5 및 실시예 10 내지 실시예 13 에서는, 보호층의 재료는 조성으로부터의 금속간 화합물일 것으로 고려되며, 본 발명자에 의한 연구에 따라 소정 결정 구조를 갖는 금속간 화합물이 Si 의 확산을 방지하는 특성이 부족하고 그 결과 반사율의 저하를 억제하는 것이 어렵다는 것을 발견하였다.
- [0108] 그런데, 본 발명에서는, 특정 범위 내의 각각의 성분들의 함유율로 Ru, 및 B 와 Zr 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 함유하는 보호층에 의해, 보호층 내의 Ru 함유량을 소정 범위 이상으로 확보할 수 있고, 또한 보호층을 아몰퍼스 구조로 하여 Si 의 확산을 방지할 수 있고, 그 결과 반사율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0109] 즉, 본 발명은 보호층이 루테튬 (Ru), 및 붕소 (B) 와 지르코늄 (Zr) 으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하고, 보호층 내의 Ru 함유율이 70at% 내지 95at% 이고, B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 30at% 이며, 보호층이 아몰퍼스 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0110] 또한, 본 발명은 보호층이 Ru, 및 B 와 Zr 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 함유하고, 보호층이, 보호층 내의 B 와 Zr 의 총 함유율이 반사층 측에서 높고 표면 측에서 낮도록 보호층의 두께 방향에 따라 변화되는 그레디언트 조성막이고, 반사층 측에서 B 와 Zr 의 총 함유율이 5at% 내지 30at% 이고, 표면 측에서 B 와 Zr 의 총 함유율이 0at% 내지 20at% 이며, 보호층이 아몰퍼스 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0111] 마그네트론 스퍼터링 또는 이온 빔 스퍼터링과 같은 공지된 성막 방법에 의해 보호층 (13) 을 형성할 수 있다.
- [0112] 마그네트론 스퍼터링에 의해 상기 고용체 (A) 를 포함하는 보호층 (13) 을 형성하는 경우, 타깃으로서 Ru 타깃과 B 타깃을 이용하여 아르곤 (Ar) 분위기에서 이들 타깃들을 동시에 방전시킨다. 구체적으로, 마그네트론 스퍼터링을 다음의 조건들하에서 수행한다.
- [0113] 스퍼터링 가스: Ar (가스 압력: 1.0×10^{-1} Pa 내지 10×10^{-1} Pa 이고, 바람직하게는 1.0×10^{-1} Pa 내지 5×10^{-1} Pa 이고, 더욱 바람직하게는 1.0×10^{-1} Pa 내지 3.0×10^{-1} Pa 임)
- [0114] (각 타깃에 대해) 인가된 전력: 30W 내지 1,000W 이고, 바람직하게는 50W 내지 750W 이고, 더욱 바람직하게는 80W 내지 500W 임

- [0115] 성막 속도: 1.0nm/sec 내지 60nm/sec 이고, 바람직하게는 1.0nm/sec 내지 45nm/sec 이고, 더욱 바람직하게는 1.0nm/sec 내지 30nm/sec 임
- [0116] 마그네트론 스퍼터링에 의해 상기 고용체 (B) 를 포함하는 보호층 (13) 을 형성하는 경우, 타깃으로서 Ru 타깃 과 Zr 타깃을 이용하여 Ar 분위기에서 이들 타깃들을 동시에 방전시킨다. 구체적으로, 마그네트론 스퍼터링 을 다음의 조건들하에서 수행한다.
- [0117] 스퍼터링 가스: Ar (가스 압력: 1.0×10^{-1} Pa 내지 10×10^{-1} Pa 이고, 바람직하게는 1.0×10^{-1} Pa 내지 5.0×10^{-1} Pa 이고, 더욱 바람직하게는 1.0×10^{-1} Pa 내지 3.0×10^{-1} Pa 임)
- [0118] (각 타깃에 대해) 인가된 전력: 30W 내지 1,000W 이고, 바람직하게는 50W 내지 750W 이고, 더욱 바람직하게는 80W 내지 500W 임
- [0119] 성막 속도: 1.0nm/sec 내지 60nm/sec 이고, 바람직하게는 1.0nm/sec 내지 45nm/sec 이고, 더욱 바람직하게는 1.0nm/sec 내지 30nm/sec 임
- [0120] 흡수체층 (14) 에 특히 요구되는 특성은 매우 낮은 EUV 광 반사율이다. 구체적으로, EUV 광의 파장 범위 중 하나의 광선을 흡수체층 (14) 에 조사할 경우, 13.5nm 부근의 파장을 갖는 광에 대한 최대 반사율은 0.5% 이하 인 것이 바람직하고, 0.1% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0121] 상기 특성을 달성하기 위하여, 흡수체층 (14) 은 EUV 광에 대해 높은 흡수 계수를 갖는 재료로 이루어지는 것이 바람직하고, 주성분으로서 탄탈 (Ta) 을 함유한 재료로 이루어지는 것이 더욱 바람직하다.
- [0122] 이러한 흡수체층 (14) 은 다음의 함유율로 Ta, B, Si, 및 질소 (N) 를 함유한 것 (TaBSiN 막) 일 수도 있다.
- [0123] B 함유율: 1at% 이상 5at% 미만이고, 바람직하게는 1at% 내지 4.5at% 이고, 더욱 바람직하게는 1.5at% 내지 4at% 임.
- [0124] Si 함유율: 1at% 내지 25at%, 바람직하게는 1at% 내지 20at% 이고, 더욱 바람직하게는 2at% 내지 12at% 임.
- [0125] N 에 대한 Ta 의 조성비 (Ta:N) 8:1 내지 1:1 임
- [0126] Ta 함유율: 바람직하게는 50at% 내지 90at% 이고, 더욱 바람직하게는 60at% 내지 80at% 임.
- [0127] N 함유율: 바람직하게는 5at% 내지 30at% 이고, 더욱 바람직하게는 10at% 내지 25at% 임.
- [0128] 상기 조성을 갖는 흡수체층 (14) 은 아몰퍼스 상태이고 표면 평활성이 우수하다.
- [0129] 상기 조성을 갖는 흡수체층 (14) 의 표면 거칠기는 0.5nm rms 이하이다. 흡수체층 (14) 표면의 표면 거칠기 가 큰 경우, 흡수체층 상에 형성될 패턴의 에지 거칠기가 현저해지는 경향이 있으며, 이로써 패턴의 치수 정확 도를 열화시킨다. 패턴이 미세화함에 따라 에지 거칠기의 영향이 증가하는 경향이 있기 때문에, 흡수체층 (14) 의 표면은 평활할 것이 요구된다.
- [0130] 흡수체층 (14) 표면의 표면 거칠기가 0.5nm rms 이하인 경우, 흡수체층 (14) 의 표면은 충분히 평활하며, 따라 서 에지 거칠기의 영향에 의해 패턴의 치수 정확도는 열화되지 않는다. 흡수체층 (14) 표면의 표면 거칠기 는 0.4nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.3nm 이하인 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0131] 흡수체층 (14) 의 두께는 50nm 내지 100nm 인 것이 바람직하다. 상기 구조를 갖는 흡수체층 (14) 은 공지된 성막 방법, 예를 들어, 마그네트론 스퍼터링이나 이온 빔 스퍼터링과 같은 스퍼터링에 의해 형성될 수 있다. 마그네트론 스퍼터링의 경우, 흡수체층 (14) 은 다음의 방법 (1) 내지 방법 (3) 중 어느 하나에 의해 형성될 수 있다.
- [0132] (1) Ta 타깃, B 타깃 및 Si 타깃을 이용하여, 아르곤 (Ar) 으로 희석된 질소 (N₂) 분위기에서 각각의 타깃들을 동시에 방전시킴으로써 흡수체층 (14) 을 형성한다.
- [0133] (2) TaB 화합물 타깃 및 Si 타깃을 이용하여, 아르곤으로 희석된 N₂ 분위기에서 이들 타깃들을 동시 방전시킴으 로써 흡수체층 (14) 을 형성한다.
- [0134] (3) TaBSi 화합물 타깃을 이용하여, 아르곤으로 희석된 N₂ 분위기에서 결합된 이들 3 원소들을 포함하는 타깃을 방전시킴으로써 흡수체층 (14) 을 형성한다.

- [0135] 상술한 방법들 중에서, 2 이상의 타깃들을 동시에 방전시키는 방법들 ((1) 및 (2)) 의 경우, 각 타깃들에 인가된 전력을 조정함으로써 형성될 흡수체층 (14) 의 조성을 제어할 수 있다.
- [0136] 상기 방법들 중에서, 방법 (2) 및 방법 (3) 은 불안정한 방전 또는 막의 조성 및 두께의 디스퍼전 (dispersion) 을 회피하는 점에서 바람직하고, 방법 (3) 이 특히 바람직하다. TaBSi 화합물 타깃은 Ta=50at% 내지 94at% 이고, Si=5at% 내지 30at% 이고, B=1at% 내지 20at% 인 조성을 가져 불안정한 방전 또는 막의 조성 및 두께의 디스퍼전을 회피하는데 특히 바람직하다.
- [0137] 상기 예시된 방법에 의해 흡수체층 (14) 을 형성하기 위하여, 특히, 다음의 성막 조건들 하에서 성막을 수행한다.
- [0138] TaB 화합물 타깃과 Si 타깃을 이용한 방법 (2)
- [0139] 스퍼터링 가스: Ar 과 N₂ 혼합 가스 (N₂ 가스 농도: 3vol% 내지 80vol% 이고, 바람직하게는 5vol% 내지 30vol% 이고, 더욱 바람직하게는 8vol% 내지 15vol% 이며, 가스 압력: 1.0×10⁻¹Pa 내지 10×10⁻¹Pa 이고, 바람직하게는 1.0×10⁻¹Pa 내지 5×10⁻¹Pa 이고, 더욱 바람직하게는 1.0×10⁻¹Pa 내지 3×10⁻¹Pa 임)
- [0140] (각 타깃에 대해) 인가된 전력: 30W 내지 1,000W 이고, 바람직하게는 50W 내지 750W 이고, 더욱 바람직하게는 80W 내지 500W 임
- [0141] 성막 속도: 2.0nm/sec 내지 60nm/sec 이고, 바람직하게는 3.5nm/sec 내지 45nm/sec 이고, 더욱 바람직하게는 5nm/sec 내지 30nm/sec 임
- [0142] TaBSi 화합물 타깃을 이용한 방법 (3)
- [0143] 스퍼터링 가스: Ar 과 N₂ 혼합 가스 (N₂ 가스 농도: 3vol% 내지 80vol% 이고, 바람직하게는 5vol% 내지 30vol% 이고, 더욱 바람직하게는 8vol% 내지 15vol% 이며, 가스 압력: 1.0×10⁻¹Pa 내지 10×10⁻¹Pa 이고, 바람직하게는 1.0×10⁻¹Pa 내지 5×10⁻¹Pa 이고, 더욱 바람직하게는 1.0×10⁻¹Pa 내지 3×10⁻¹Pa 임)
- [0144] 인가된 전력: 30W 내지 1,000W 이고, 바람직하게는 50W 내지 750W 이고, 더욱 바람직하게는 80W 내지 500W 임
- [0145] 성막 속도: 2.0nm/sec 내지 60nm/sec 이고, 바람직하게는 3.5nm/sec 내지 45nm/sec 이고, 더욱 바람직하게는 5nm/sec 내지 30nm/sec 임
- [0146] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크는 도 2 에 도시된 바와 같이, 흡수체층 (14) 상에 형성되는, 마스크 패턴의 검사에 사용될 검사 광에 대한 저반사층 (15) 을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0147] EUV 마스크의 준비 시, 흡수체층 상에 패턴을 형성한 후, 설계된 바와 같이 이 패턴이 형성되는지 여부에 대해 그 EUV 마스크를 검사한다. 이 마스크 패턴의 검사에서, 검사 광으로서 통상 약 257nm 인 파장에서의 광을 채용하는 검사 머신을 사용한다. 즉, 약 257nm 인 파장에서의 이 광에 대한 반사율의 차이에 의해, 구체적으로, 패턴 형성에 의해 흡수체층 (14) 이 제거되는 노출된 면과 패턴 형성에 의해 제거되지 않고 남은 흡수체층 (14) 의 표면 사이에서의 반사율의 차이에 의해 그 EUV 마스크를 검사한다. 전자의 면은 보호층 (13) 표면에 대응한다. 따라서, 검사 광의 파장에서의 광에 대해 보호층 (13) 의 표면과 흡수체층 (14) 의 표면 사이에서의 반사율 차이가 작다면, 검사 시의 콘트라스트가 나빠져 정확한 검사를 수행하지 못한다.
- [0148] 상술한 구조를 갖는 흡수체층 (14) 은 EUV 광 반사율이 매우 낮고 EUV 마스크 블랭크 (1) 용 흡수체층으로서 우수한 특성을 갖지만, 검사 광의 파장에 대해서, 자신의 광 반사율이 반드시 충분히 낮을 필요는 없다. 따라서, 검사 광의 파장에서 흡수체층 (14) 표면 상의 반사율과 보호층 (13) 표면 상의 반사율 사이의 차이가 작아, 검사 시에 충분한 콘트라스트를 얻지 못할 수도 있다. 검사 시의 충분한 콘트라스트를 얻을 수 없는 경우, 마스크 검사 시에 패턴의 결함을 충분히 판별하지 못하고, 결함 검사를 정확하게 실시할 수 없다.
- [0149] 흡수체층 (14) 상에 저반사층 (15) 을 형성하여 검사 시에 양호한 콘트라스트를 얻고, 즉, 검사 광의 파장에서의 광 반사율이 매우 낮다. 이러한 목적을 위해 형성된 저반사층 (15) 은, 검사 광의 파장 범위 내의 광선으로 조사되는 경우, 그 검사 광의 파장에서의 최대 광 반사율이 15% 이하인 것이 바람직하고, 10% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5% 이하인 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0150] 검사 광의 파장에서 저반사층 (15) 이 15% 이하인 광 반사율을 갖는 경우, 검사 시 양호한 콘트라스트를

연는다. 구체적으로, 보호층 (13) 표면 상에서 검사 광의 파장에서의 반사된 광과 저반사층 (15) 표면 상에서 검사 광의 파장에서의 반사된 광 사이의 콘트라스트는 적어도 40% 이다.

- [0151] 본 명세서에서는, 다음의 공식에 의해 콘트라스트를 결정할 수 있다.
- [0152] $\text{콘트라스트 (\%)} = ((R_2 - R_1) / (R_2 + R_1)) \times 100$
- [0153] 검사 광의 파장에서의 R_2 는 보호층 (13) 표면 상에서의 반사율이며, R_1 은 저반사층 (15) 표면 상에서의 반사율이다. 상기 R_1 및 R_2 는, 도 2 에 도시된 EUV 마스크 블랭크 (1) 의 흡수체층 (14) 과 저반사층 (15) 상에 패턴을 형성한 상태 (즉, 도 3 에 도시된 상태) 에서 측정된다. 상기 R_2 는 도 3 의 패턴 형성에 의해 흡수체층 (14) 과 저반사층 (15) 이 제거되어, 외부에 노출되는 보호층 (13) 표면 상에서 측정된 값이며, R_1 은 패턴 형성에 의해 제거되지 않고 남은 저반사층 (15) 표면 상에서 측정된 값이다.
- [0154] 본 발명에서, 위의 공식에 의해 나타낸 콘트라스트는 적어도 45% 가 더욱 바람직하고, 적어도 60% 가 더욱 더 바람직하며, 적어도 80% 가 특히 바람직하다.
- [0155] 저반사층 (15) 은 검사 광의 파장에서의 굴절률이 흡수체층 (14) 의 그것보다 낮은 재료로 이루어지는 것이 바람직하고, 상기 특성을 달성하기 위하여 아몰퍼스 상태인 것이 바람직하다.
- [0156] 이러한 저반사층 (15) 의 구체적인 실시예로서, 다음의 함유율에서의 Ta, B, Si 및 산소 (O) 를 함유하는 것 (저반사층 (TaBSiO)) 을 언급할 수도 있다.
- [0157] B 함유율: 1at% 이상 5at% 미만이고, 바람직하게는 1at% 내지 4.5at% 이고, 더욱 바람직하게는 1.5at% 내지 4at% 임.
- [0158] Si 함유율: 1at% 내지 25at%, 바람직하게는 1at% 내지 20at% 이고, 더욱 바람직하게는 2at% 내지 10at% 임.
- [0159] O 에 대한 Ta 의 조성비 (Ta:O) 7:2 내지 1:2 이고, 바람직하게는 7:2 내지 1:1 이고, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 1:1 임.
- [0160] 또한, 저반사층 (15) 의 구체적인 실시예로서, 다음의 함유율에서의 Ta, B, Si, O 및 N 를 함유하는 것 (저반사층 (TaBSiON)) 을 언급할 수도 있다.
- [0161] B 함유율: 1at% 이상 5at% 미만이고, 바람직하게는 1at% 내지 4.5at% 이고, 더욱 바람직하게는 2at% 내지 4.0at% 임.
- [0162] Si 함유율: 1at% 내지 25at%, 바람직하게는 1at% 내지 20at% 이고, 더욱 바람직하게는 2at% 내지 10at% 임.
- [0163] O 와 N 에 대한 Ta 의 조성비 (Ta:(O+N)) 7:2 내지 1:2 이고, 바람직하게는 7:2 내지 1:1 이고, 더욱 바람직하게는 2:1 내지 1:1 임.
- [0164] 상기 구조를 갖는 저반사층 (TaBSiO) 또는 저반사층 (TaBSiON) 은 아몰퍼스 상태이고 평활성이 우수한 표면을 갖는다. 구체적으로, 저반사층 (TaBSiO) 또는 저반사층 (TaBSiON) 표면의 표면 거칠기는 0.5nm rms 이하이다.
- [0165] 상술한 바와 같이, 흡수체층의 표면은 에지 거칠기의 영향에 의해 패턴의 치수 정확도의 열화를 방지하도록 평활한 것이 요구된다. 흡수체층 (14) 상에 저반사층 (15) 을 형성하기 때문에, 동일한 이유로 자신의 표면은 평활한 것이 요구된다.
- [0166] 저반사층 (15) 표면의 표면 거칠기가 0.5nm rms 이하인 경우, 저반사층 (15) 의 표면이 충분히 평활하기 때문에 에지 거칠기의 영향에 의해 패턴의 치수 정확도는 열화되지 않는다. 저반사층 (15) 표면의 표면 거칠기는 0.4nm rms 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.3nm rms 이하인 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0167] 흡수체층 (14) 상에 저반사층 (15) 을 형성하는 경우, 흡수체층 (14) 과 저반사층 (15) 의 총 두께는 55nm 내지 130nm 인 것이 바람직하다. 또한, 저반사층 (15) 이 흡수체층 (14) 보다 두꺼운 경우, 흡수체층 (14) 의 EUV 광 흡수 특성이 감소할 수도 있기 때문에 저반사층 (15) 은 흡수체층 (14) 보다 얇은 것이 바람직하다. 따라서, 저반사층 (15) 의 두께는 5nm 내지 30nm 인 것이 바람직하고, 10nm 내지 20nm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0168] 공지된 성막 방법, 예를 들어, 마그네트론 스퍼터링 또는 이온 빔 스퍼터링과 같은 스퍼터링 방법에 의해 저반

사층 (TaBSiO) 또는 저반사층 (TaBSiON) 을 형성할 수 있다. 마그네트론 스퍼터링의 경우, 저반사층 (TaBSiO) 은 다음의 방법 (1) 내지 방법 (3) 중 어느 하나의 방법에 의해 형성될 수 있다.

- [0169] (1) Ta 타깃, B 타깃 및 Si 타깃을 이용하여, 아르곤 (Ar) 으로 희석된 산소 (O₂) 분위기에서 각각의 타깃들을 동시에 방전시켜 저반사층 (TaBSiO) 을 형성한다.
- [0170] (2) TaB 화합물 타깃 및 Si 타깃을 이용하여, 아르곤으로 희석된 산소 분위기에서 이들 타깃들을 동시 방전시켜 저반사층 (TaBSiO) 을 형성한다.
- [0171] (3) TaBSi 화합물 타깃을 이용하여, 아르곤으로 희석된 산소 분위기에서 결합된 이들 3 원소들을 포함하는 타깃을 방전시켜 저반사층 (TaBSiO) 을 형성한다.
- [0172] 상술한 방법들 중에서, 2 이상의 타깃들을 동시에 방전시키는 방법들 ((1) 및 (2)) 에서, 각 타깃들에 인가된 전력을 조정함으로써 형성될 저반사층 (TaBSiO) 의 조성을 제어할 수 있다.
- [0173] 상기 방법들 중에서, 방법 (2) 및 방법 (3) 은 불안정한 방전 또는 막의 조성 및 두께의 디스퍼전을 회피하는 점에서 바람직하고, 방법 (3) 이 특히 바람직하다. TaBSi 화합물 타깃은 Ta=50at% 내지 94at% 이고, Si=5at% 내지 30at% 이고, B=1at% 내지 20at% 인 조성을 가져 불안정한 방전 또는 막의 조성 및 두께의 격차를 회피하는데 특히 바람직하다.
- [0174] 저반사층 (TaBSiON) 을 형성하는 경우, 아르곤으로 희석된 산소 분위기 대신 아르곤으로 희석된 산소/질소 혼합 가스의 분위기에서 상기와 같은 동일 절차를 수행한다.
- [0175] 상기 방법에 의해 저반사층 (TaBSiO) 을 형성하기 위하여, 구체적으로, 다음의 성막 조건들 하에서 성막을 수행한다.
- [0176] TaB 화합물 타깃 및 Si 타깃을 이용한 방법 (2)
- [0177] 스퍼터링 가스: Ar 과 O₂ 혼합 가스 (O₂ 가스 농도: 3vol% 내지 80vol% 이고, 바람직하게는 5vol% 내지 30vol% 이고, 더욱 바람직하게는 8vol% 내지 15vol% 이며, 가스 압력: 1.0×10⁻¹Pa 내지 10×10⁻¹Pa 이고, 바람직하게는 1.0×10⁻¹Pa 내지 5×10⁻¹Pa 이고, 더욱 바람직하게는 1.0×10⁻¹Pa 내지 3×10⁻¹Pa 임)
- [0178] (각 타깃에 대해) 인가된 전력: 30W 내지 1,000W 이고, 바람직하게는 50W 내지 750W 이고, 더욱 바람직하게는 80W 내지 500W 임
- [0179] 성막 속도: 2.0nm/sec 내지 60nm/sec 이고, 바람직하게는 3.5nm/sec 내지 45nm/sec 이고, 더욱 바람직하게는 5nm/sec 내지 30nm/sec 임
- [0180] TaBSi 화합물 타깃을 이용한 방법 (3)
- [0181] 스퍼터링 가스: Ar 과 O₂ 혼합 가스 (O₂ 가스 농도: 3vol% 내지 80vol% 이고, 바람직하게는 5vol% 내지 30vol% 이고, 더욱 바람직하게는 8vol% 내지 15vol% 이며, 가스 압력: 1.0×10⁻¹Pa 내지 10×10⁻¹Pa 이고, 바람직하게는 1.0×10⁻¹Pa 내지 5×10⁻¹Pa 이고, 더욱 바람직하게는 1.0×10⁻¹Pa 내지 3×10⁻¹Pa 임)
- [0182] 인가된 전력: 30W 내지 1,000W 이고, 바람직하게는 50W 내지 750W 이고, 더욱 바람직하게는 80W 내지 500W 임
- [0183] 성막 속도: 2.0nm/sec 내지 50nm/sec 이고, 바람직하게는 2.5nm/sec 내지 35nm/sec 이고, 더욱 바람직하게는 5nm/sec 내지 25nm/sec 임
- [0184] 상기 방법에 의해 저반사층 (TaBSiON) 을 형성하기 위하여, 구체적으로, 다음의 성막 조건들 하에서 성막을 수행한다.
- [0185] TaB 화합물 타깃 및 Si 타깃을 이용한 방법 (2)
- [0186] 스퍼터링 가스: Ar, O₂ 및 N₂ 혼합 가스 (O₂ 가스 농도: 5vol% 내지 30vol% 이고, N₂ 가스 농도: 5vol% 내지 30vol% 이며, 바람직하게는 O₂ 가스 농도: 6vol% 내지 25vol% 이고, N₂ 가스 농도: 6vol% 내지 25vol% 이며, 더욱 바람직하게는 O₂ 가스 농도: 10vol% 내지 20vol% 이고, N₂ 가스 농도: 15vol% 내지 25vol% 이며, 가스 압력: 1.0×10⁻²Pa 내지 10×10⁻²Pa 이고, 바람직하게는 1.0×10⁻²Pa 내지 5×10⁻²Pa 이고, 더욱 바람직하게는 1.0×10⁻²

2 Pa 내지 $3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 임)

- [0187] (각 타깃에 대해) 인가된 전력: 30W 내지 1,000W 이고, 바람직하게는 50W 내지 750W 이고, 더욱 바람직하게는 80W 내지 500W 임
- [0188] 성막 속도: 2.0nm/sec 내지 50nm/sec 이고, 바람직하게는 2.5nm/sec 내지 35nm/sec 이고, 더욱 바람직하게는 5nm/sec 내지 25nm/sec 임
- [0189] TaBSi 화합물 타깃을 이용한 방법 (3)
- [0190] 스퍼터링 가스: Ar, O₂ 및 N₂ 혼합 가스 (O₂ 가스 농도: 5vol% 내지 30vol% 이고, N₂ 가스 농도: 5vol% 내지 30vol% 이며, 바람직하게는 O₂ 가스 농도: 6vol% 내지 25vol% 이고, N₂ 가스 농도: 6vol% 내지 25vol% 이며, 더욱 바람직하게는 O₂ 가스 농도: 10vol% 내지 20vol% 이고, N₂ 가스 농도: 15vol% 내지 25vol% 이며, 가스 압력: $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 내지 $10 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 이고, 바람직하게는 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 내지 $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 이고, 더욱 바람직하게는 $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 내지 $3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 임)
- [0191] 인가된 전력: 30W 내지 1,000W 이고, 바람직하게는 50W 내지 750W 이고, 더욱 바람직하게는 80W 내지 500W 임
- [0192] 성막 속도: 2.0nm/sec 내지 50nm/sec 이고, 바람직하게는 2.5nm/sec 내지 35nm/sec 이고, 더욱 바람직하게는 5nm/sec 내지 25nm/sec 임
- [0193] 패턴 검사 광의 파장과 EUV 광의 파장이 상이하기 때문에 도 2 에 도시된 EUV 마스크 블랭크 (1) 의 흡수체층 (14) 상에 저반사층 (15) 을 형성하는 것이 바람직하다. 따라서, 패턴 검사 광으로서 EUV 광 (13.5nm 부근) 을 사용하는 경우, 흡수체층 (14) 상에 저반사층 (15) 을 형성하는 것이 필요하지 않는 것으로 고려된다. 검사 광의 파장은 패턴 치수의 감소에 따라서 단 파장 측으로 이동하는 경향이 있고, 장래에 193nm 로 이동하고, 또한 13.5nm 로 더 이동하는 것으로 고려된다. 검사 광의 파장이 13.5nm 인 경우, 흡수체층 (14) 상에 저반사층 (15) 을 형성하는 것이 필요하지 않는 것으로 고려된다.
- [0194] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크 (1) 는 반사층 (12), 보호층 (13) 및 흡수체층 (14) 뿐만 아니라 EUV 마스크 블랭크의 분야에서 공지된 기능막을 가질 수도 있다. 이러한 기능막의 구체적인 실시예는, JP-A-2003-501823 에 개시된 바와 같이 기관의 정전 척킹 (electrostatic chucking) 을 촉진하기 위하여 기관의 이면 측 상에 형성될 고유전성 코팅을 포함한다. 기관의 이면은 도 1 의 기관 (11) 에 반사층 (12) 이 형성되는 면과 반대측의 면을 나타낸다. 상기 목적으로 면 저항이 $100 \Omega / \square$ 이하가 되도록 기관의 이면에 형성될 고유전성 코팅의 구성 재료의 전기 전도율과 두께를 선택한다. 고유전성 코팅의 구성 재료로서는, 공지된 문헌에 개시된 것들로부터 폭넓게 선택될 수 있다. 예를 들어, JP-A-2003-501823 에 개시된 바와 같은 고유전성 코팅, 구체적으로, 실리콘, TiN, 몰리브덴, 크롬 또는 TaSi 를 포함한 코팅을 도포할 수 있다. 고유전성 코팅의 두께는 예를 들어, 10nm 내지 1,000nm 일 수도 있다.
- [0195] 공지된 성막 방법, 예를 들어, 마그네트론 스퍼터링 또는 이온 빔 스퍼터링과 같은 스퍼터링 방법, CVD 방법, 진공 증착 방법 또는 전해 도금 방법에 의해 고유전성 코팅을 형성할 수 있다.
- [0196] 본 발명은 상술한 EUV 마스크 블랭크뿐만 아니라, 이 EUV 마스크 블랭크의 제조에 사용될 반사막을 구비한 기관 및 이 EUV 마스크 블랭크 상에 패턴을 형성하여 준비된 EUV 마스크 블랭크를 더 제공한다. 반사막을 구비한 기관은 흡수체층이 형성되기 전의 상태, 즉, 흡수체층 (14) 을 제외한 도 1 에 도시된 상태에서 상기 EUV 마스크 블랭크이다.
- [0197] **실시예**
- [0198] 이하, 실시예들을 참고하여 본 발명을 더 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이러한 구체적인 실시예들에 결코 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0199] 실시예 1
- [0200] 본 실시예에서는, 도 2 에 도시된 EUV 마스크 블랭크 (1) 를 준비했다.
- [0201] 성막용 기관 (11) 로서는, SiO₂-TiO₂ 유리 기관 (6 인치 (152.4mm) 제곱인 외부 치수와 6.3mm 인 두께) 을 사용했다. 이 유리 기관은 $0.2 \times 10^{-7} / ^\circ \text{C}$ 인 열팽창 계수, 67GPa 인 영률 (Young's modulus), 0.17 인 포아송 비

(Poisson's ratio) 와 $3.07 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$ 인 비강성 (specific rigidity) 을 갖는다. 0.15nm rms 이하인 평활 표면과 100nm 이하인 평탄도를 갖도록 이 유리 기판을 연마했다.

- [0202] 기판 (11) 의 이면에는, 마그네트론 스퍼터링에 의해 100nm 인 두께를 갖는 Cr 막을 성막하여 $100\Omega/\square$ 인 면저항을 갖는 고유전성 코팅 (미도시) 을 도포했다.
- [0203] 평판 형상의 종래의 정전척에 형성된 그 Cr 막을 이용하여 기판 (11) (6 인치 (152.4mm) 제곱인 외부 치수와 6.3mm 인 두께) 을 고정시키고, 이온 빔 스퍼터링에 의해 그 기판 (11) 의 표면 상에 Si 막과 Mo 막을 교대로 성막하는 것을 포함한 사이클을 40 사이클 반복하여 272nm ((4.5nm+2.3nm)×40) 인 총 막 두께를 갖는 Si/Mo 다층 반사막 (반사층 (12)) 을 형성하였다. 최외각층은 Mo 의 산화를 방지하기 위한 목적으로 Si 막이었다.
- [0204] Si 막과 Mo 막의 성막 조건들은 다음과 같다.
- [0205] (Si 막의 성막 조건들)
- [0206] 타겟: Si 타겟 (붕소 도핑됨)
- [0207] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 0.02Pa)
- [0208] 전압: 700V
- [0209] 성막 속도: 0.077nm/sec
- [0210] 막 두께: 4.5nm
- [0211] (Mo 막의 성막 조건들)
- [0212] 타겟: Mo 타겟
- [0213] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 0.02Pa)
- [0214] 전압: 700V
- [0215] 성막 속도: 0.064nm/sec
- [0216] 막 두께: 2.3nm
- [0217] 이후, 마그네트론 스퍼터링에 의해 반사층 (12) 상에 고용체 (A) 를 포함한 보호층 (13) 을 형성하였다.
- [0218] 보호층 (13) 의 성막 조건들은 다음과 같다.
- [0219] 타겟: Ru 타겟, B 타겟
- [0220] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 2mTorr (2.6×10^{-1} Pa))
- [0221] 출력: 30W (Ru 타겟), RF 250W (B 타겟)
- [0222] 성막 속도: 4.8nm/sec
- [0223] 막 두께: 2.5nm
- [0224] 상기 절차에 의해 획득된 보호층 (13) 에 대해서 다음 평가들을 수행하였다.
- [0225] (1) 막 조성
- [0226] X-선 광전자 스펙트로미터 (PERKIN ELEMER-PHI 제조, 번호 5,500) 를 이용하여 보호층 (13) 의 조성을 측정하였다. 보호층 (13) 의 조성비 (at%) 는 Ru:B=87.5:12.5 이었다.
- [0227] (2) 결정 구조
- [0228] X-선 회절장치 (X-Ray Diffractometer, Rigaku Corporation 제조) 에 의해 보호층 (13) 의 결정 구조를 확인하였다. 결정 구조의 확인을 위하여, 상기 성막 조건들 하에서 실리콘 기판 상에 성막되는, 100nm 인 두께를 갖는 고용체 (A) 를 포함한 막을 사용하였다. 획득된 회절 피크에서 샤프한 피크를 보지 못하였기 때문에 보호층 (13) 의 결정 구조가 아몰퍼스 구조 또는 미세결정 구조인 것을 확인하였다. 또한, 진공 (1Pa 이하) 에서 가열 시험을 수행했고, 그 결과로서 200℃ 까지 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조가 유지되었다.

- [0229] (3) 표면 거칠기
- [0230] JIS-B0601 (1994) 에 따라 원자간력 현미경 (atomic force microscope, Seiko Instruments Inc. 제조, 번호 SPI3800) 을 이용하여 보호층 (13) 의 표면 거칠기를 확인하였다. 보호층 (13) 의 표면 거칠기는 0.15nm rms 이었다.
- [0231] (4) EUV 내성
- [0232] 8 시간 동안 입사각 θ (6°) 로 EUV 광 (싱크로트론 방사) 을 보호층 (13) 에 조사하였다. EUV 광 조사후, EUV 반사율의 감소가 0.5% 이하였다.
- [0233] 이후, 마그네트론 스퍼터링에 의해 보호층 (13) 상에 흡수체층 (14) 로서 TaBSiN 층을 형성하였다.
- [0234] TaBSiN 층의 성막 조건들은 다음과 같다.
- [0235] (TaBSiN 층의 성막 조건들)
- [0236] 타깃: TaBSi 화합물 타깃 (조성비: Ta 80at%, B 10at%, Si 10at%)
- [0237] 스퍼터링 가스: Ar 및 N₂ 혼합 가스 (Ar: 86vol%, N₂: 14vol%, 가스 압력: 0.3Pa)
- [0238] 인가된 전력: 150W
- [0239] 성막 속도: 7.4nm/sec
- [0240] 막 두께: 60nm
- [0241] 상기 절차에 의해 획득된 흡수체층 (14) (TaBSiN 층) 에 대해 다음의 평가들을 수행하였다.
- [0242] (1) 막 조성
- [0243] X-선 광전자 스펙트로미터 (PERKIN ELEMER-PHI 제조, 번호 5,500) 를 이용하여 흡수체층 (14) (TaBSiN 층) 의 조성을 측정하였다. 흡수체층 (14) 의 조성비 (at%) 는 Ta:B:Si:N=70:3:10:17 이었다.
- [0244] (2) 결정 구조
- [0245] X-선 회절장치 (Rigaku Corporation 제조) 에 의해 흡수체층 (14) (TaBSiN 막) 의 결정 구조를 확인하였다. 획득된 회절 피크에서 샤프한 피크를 보지 못하였기 때문에 흡수체층 (14) 의 결정 구조가 아몰퍼스 구조 또는 미세결정 구조인 것을 확인하였다.
- [0246] (3) 표면 거칠기
- [0247] JIS-B0601 (1994) 에 따라 원자간력 현미경 (Seiko Instruments Inc. 제조, 번호 SPI3800) 을 이용하여 흡수체층 (14) (TaBSiN 막) 의 표면 거칠기를 확인하였다. 흡수체층 (14) 의 표면 거칠기는 0.15nm rms 이었다.
- [0248] 마지막으로, 기관 (11), 및 상기 기관 상에 반사층 (12), 보호층 (13), 흡수체층 (14) 및 저반사층 (15) 이 이 순서대로 형성되는 반사층 (12), 보호층 (13), 흡수체층 (14) 및 저반사층 (15) 을 포함한 EUV 마스크 블랭크 (1) 를 획득하기 위하여 흡수체층 (14) 상에 저반사층 (15) 로서 TaBSiON 층을 형성하였다.
- [0249] TaBSiON 층의 성막 조건들은 다음과 같다.
- [0250] (TaBSiON 층의 성막 조건들)
- [0251] 타깃: TaBSi 타깃 (조성비: Ta 80at%, B 10at%, Si 10at%)
- [0252] 스퍼터링 가스: Ar, N₂ 및 O₂ 혼합 가스 (Ar: 60vol%, N₂: 20vol%, O₂: 20vol%, 가스 압력: 0.3Pa)
- [0253] 인가된 전력: 150W
- [0254] 성막 속도: 11nm/sec
- [0255] 막 두께: 10nm
- [0256] X-선 광전자 스펙트로미터 (PERKIN ELEMER-PHI 제조, 번호 5,500) 를 이용하여 상기 절차에 의해 획득된 저반사층 (15) 의 조성비를 측정하였고 그 결과로서 Ta:B:Si:N:O=40:3:10:10:37 이었다.

- [0257] 반사 특성들 (콘트라스트 평가)
- [0258] 보호층 (13) 을 형성한 후, 분광광도계 (spectrophotometer) 에 의해 보호층 (13) 표면 상에서의 패턴 검사 광 (파장 257nm) 에 대한 반사율을 측정하였다. 또한, 저반사층 (15) (TaBSiON 층) 을 형성한 후, 저반사층 (15) 표면 상에서의 패턴 검사 광에 대한 반사율을 측정하였다. 그 결과, 보호층 (13) 표면 상에서의 반사율은 60.0% 이고, 저반사층 (15) 표면 상에서의 반사율은 6.9% 이었다. 콘트라스트는 상기 결과들과 상술된 공식으로부터 결정되었고, 그 결과, 79.4% 이었다.
- [0259] 에칭 특성
- [0260] 상기 절차에 의해 준비된 EUV 마스크 블랭크를 이용한 평가대신 다음의 방법으로 에칭 특성들을 평가하였다.
- [0261] RF 플라즈마 에칭 장치의 샘플 지지대 (4 인치 석영 기판) 상에 샘플들로서 그 상에 성막되는 고용체 (A) 를 포함한 막을 갖는 Si 칩 (1) (10mm×30mm) 과 그 상에 성막되는 TaBSiON 막을 갖는 Si 칩 (2) (10mm×30mm) 을 배치하였다. 이러한 상태에서, 샘플 지지대 상에 배치된 Si 칩들의 고용체 (A) 을 포함한 막과 TaBSiN 막 상에 플라즈마 에칭 (RF 플라즈마 에칭) 을 다음의 조건하에서 수행하였다.
- [0262] 바이어스 RF: 50W
- [0263] 에칭 시간: 120 초
- [0264] 트리거 압력: 3Pa
- [0265] 에칭 압력: 1Pa
- [0266] 에칭 가스: Cl₂/Ar
- [0267] 가스 유량 (Cl₂/Ar): 20/80sccm
- [0268] 전극 기판들 간의 거리: 55mm
- [0269] 상기와 동일한 방식으로 마그네트론 스퍼터링에 의해 고용체 (A) 를 포함한 막과 TaBSiN 막을 성막하였다. 고용체 (A) 를 포함한 막과 TaBSiN 막에 대해서 에칭 속도를 획득하여 다음 공식을 이용한 에칭 선택비를 결정하였다.
- [0270] 에칭 선택비 = (TaBSiN 막의 에칭 속도) / (고용체 (A) 를 포함한 막의 에칭 속도)
- [0271] 플라즈마 에칭의 경우, 보호층 (13) 에 대한 흡수체층 (14) 의 에칭 선택비는 적어도 10 인 것이 바람직하다. 고용체 (A) 를 포함한 막에 대한 TaBSiN 막의 에칭 선택비는 15 이었고, 여기서 이것은 충분한 선택비였다.
- [0272] 실시예 2
- [0273] 실시예 2 에서는, 고용체 (B) 를 포함한 보호층 (13) 을 형성하는 것을 제외하고 실시예 1 에서와 동일한 공정을 수행하였다. 마그네트론 스퍼터링에 의해 고용체 (B) 를 포함한 보호층 (13) 을 다음의 조건들 하에서 성막하였다.
- [0274] (보호층 (13) 의 성막 조건들)
- [0275] 타겟: Ru 타겟, Zr 타겟
- [0276] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 2mTorr (2.6×10^{-1} Pa))
- [0277] 출력: 150W (Ru 타겟), 100W (Zr 타겟)
- [0278] 성막 속도: 18.2nm/sec
- [0279] 막 두께: 2.5nm
- [0280] 위의 절차에 의해 획득된 보호층 (13) 에 대해서 다음 평가들을 수행하였다.
- [0281] (1) 막 조성
- [0282] X-선 광전자 스펙트로미터 (PERKIN ELEMER-PHI, 번호 5,500 제조) 를 이용하여 보호층 (13) 의 조성을 측정하였다. 보호층 (13) 의 조성비 (at%) 는 Ru:Zr=80.4:19.6 이었다.

- [0283] (2) 결정 구조
- [0284] X-선 회절장치 (Rigaku Corporation 제조) 에 의해 보호층 (13) 의 결정 구조를 확인하였다. 결정 구조의 확인을 위하여, 상기 성막 조건들 하에서 실리콘 기판 상에 성막되는, 100nm 인 두께를 갖는 고용체 (B) 를 포함한 막을 사용하였다. 획득된 회절 피크에서 샤프한 피크를 보지 못하였기 때문에 보호층 (13) 의 결정 구조가 아몰퍼스 구조 또는 미세결정 구조인 것을 확인하였다. 또한, 1Pa 이하인 압력 하에서 가열 시험을 수행하였고, 그 결과로서 400℃ 까지 아몰퍼스 구조나 미세결정 구조가 유지되었다.
- [0285] (3) 표면 거칠기
- [0286] JIS-B0601 (1994) 에 따라 원자간력 현미경 (Seiko Instruments Inc., 번호 SPI3800 제조) 을 이용하여 보호층 (13) 의 표면 거칠기를 확인하였다. 보호층 (13) 의 표면 거칠기는 0.15nm rms 이었다.
- [0287] (4) EUV 내성
- [0288] 실시예 1 에서와 동일한 시간 기간 동안 입사각 θ (6°) 으로 EUV 광 (싱크로트론 방사) 을 보호층 (13) 에 조사하였다. EUV 광 조사후, EUV 반사율의 감소가 0.5% 이하였다.
- [0289] (5) 반사 특성들
- [0290] 실시예 1 에서와 동일한 방식으로 보호층 (13) 과 저반사층 (15) (TaBSiON 층) 의 표면 상에서의 패턴 검사 광 (파장 257nm) 에 대한 반사율을 측정하였다. 그 결과, 보호층 (13) 표면 상에서의 반사율은 60.0% 이고, 저반사층 (15) 표면 상에서의 반사율은 6.9% 이었다. 콘트라스트는 상기 결과들과 상술된 공식으로부터 결정되었고, 그 결과, 79.4% 이었다.
- [0291] (6) 에칭 특성들
- [0292] 고용체 (B) 를 포함한 막에 대해서는, 상기와 동일한 방식으로 에칭 특성들을 평가하였다. 그 결과, 고용체 (B) 를 포함한 막에 대한 TaBSiN 막의 에칭 선택비는 11.5 이었고, 여기서 이것은 충분한 선택비였다.
- [0293] 비교예 1
- [0294] 비교예 1 에서는, 보호층 (13) 으로서 5at% 미만인 B 함유율을 갖는 고용체 (A) 를 포함한 막을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1 에서와 동일한 공정을 수행하였다. 다음의 조건들 하에서 보호층 (13) 을 성막하였다.
- [0295] (보호층 (13) 의 형성 조건들)
- [0296] 타겟: Ru 타겟, B 타겟
- [0297] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 2mTorr (2.6×10^{-1} Pa))
- [0298] 출력: 30W (Ru 타겟), RF 150W (B 타겟)
- [0299] 성막 속도: 4.8nm/sec
- [0300] 막 두께: 2.5nm
- [0301] X-선 광전자 스펙트로미터 (PERKIN ELEMER-PHI 제조, 번호 5,500) 를 이용하여 그 획득된 보호층 (13) 의 조성을 측정하였다. 보호층 (13) 의 조성비 (at%) 는 Ru:B=95.2:4.8 이었다.
- [0302] X-선 회절장치에 의해 그 획득된 보호층 (13) 의 결정 구조를 확인하였고, 그 결과 획득된 회절 피크에서 샤프한 피크가 보여졌기 때문에 보호층 (13) 이 결정질인 것으로 확인되었다. 결정 구조의 확인을 위해, 상기 조건들 하에서 실리콘 기판 상에 성막되는, 100nm 인 두께를 갖는 고용체 (A) 를 포함한 막을 사용하였다.
- [0303] 획득된 보호층 (13) 에 대해서 실시예 1 에서와 동일한 방식으로 EUV 내성을 검사하였고, 그 결과 실시예 2 에서와 동일한 시간 기간 동안 조사 후 2% 만큼 반사율이 감소되어 보호층 (13) 의 EUV 내성이 불량한 것을 확인하였다.
- [0304] 비교예 2
- [0305] 비교예 2 에서는, 보호층 (13) 으로서 30at% 를 초과하는 B 함유율을 갖는 고용체 (A) 를 포함한 막을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1 에서와 동일한 공정을 수행하였으나, 보호층 (13) 을 형성할 수 없었다.

- [0306] (보호층 (13) 의 형성 조건들)
- [0307] 타깃: Ru 타깃, B 타깃
- [0308] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 2mTorr (2.6×10^{-1} Pa))
- [0309] 출력: 30W (Ru 타깃), RF 400W (B 타깃)
- [0310] 성막 속도: 5.0nm/sec
- [0311] 막 두께: 2.5nm
- [0312] 비교예 3
- [0313] 비교예 3 에서는, 보호층 (13) 으로서 5at% 미만인 Zr 함유율을 갖는 고용체 (B) 를 포함한 막을 사용하는 것을 제외하고 실시예 2 에서와 동일한 공정을 수행하였다. 다음의 조건들 하에서 보호층 (13) 을 형성하였다.
- [0314] (보호층 (13) 의 형성 조건들)
- [0315] 타깃: Ru 타깃, Zr 타깃
- [0316] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 2mTorr (2.6×10^{-1} Pa))
- [0317] 출력: 150W (Ru 타깃), 50W (Zr 타깃)
- [0318] 성막 속도: 15.8nm/sec
- [0319] 막 두께: 2.5nm
- [0320] X-선 광전자 스펙트로미터 (PERKIN ELEMER-PHI 제조, 번호 5,500) 를 이용하여 획득된 보호층 (13) 의 조성을 측정하였다. 보호층 (13) 의 조성비 (at%) 는 Ru:Zr=96:4 이었다.
- [0321] X-선 회절장치에 의해 그 획득된 보호층 (13) 의 결정 구조를 확인하였고, 그 결과 획득된 회절 피크에서 샤프한 피크가 보여졌기 때문에 보호층 (13) 이 결정질인 것으로 확인되었다. 결정 구조의 확인을 위해, 상기 조건들 하에서 실리콘 기판 상에 성막되는, 100nm 인 두께를 갖고 5at% 미만인 Zr 함유율을 갖는 고용체 (B) 를 포함한 막을 사용하였다.
- [0322] 획득된 보호층 (13) 에 대해서 실시예 2 에서와 동일한 방식으로 EUV 내성을 검사하였고, 그 결과 실시예 1 에서와 동일한 시간 기간 동안 조사 후 2% 만큼 반사율이 감소되어 보호층 (13) 의 EUV 내성이 불량한 것을 확인하였다.
- [0323] 비교예 4
- [0324] 비교예 4 에서는, 보호층 (13) 으로서 30at% 를 초과하는 Zr 함유율을 갖는 고용체 (B) 를 포함한 막을 사용하는 것을 제외하고 실시예 2 에서와 동일한 공정을 수행하였다. 다음의 조건들 하에서 보호층 (13) 을 형성하였다.
- [0325] (보호층 (13) 의 형성 조건들)
- [0326] 타깃: Ru 타깃, Zr 타깃
- [0327] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 2mTorr (2.6×10^{-1} Pa))
- [0328] 출력: 24W (Ru 타깃), 150W (Zr 타깃)
- [0329] 성막 속도: 10.9nm/sec
- [0330] 막 두께: 2.5nm
- [0331] X-선 광전자 스펙트로미터 (PERKIN ELEMER-PHI 제조, 번호 5,500) 를 이용하여 그 획득된 보호층 (13) 의 조성을 측정하였다. 보호층 (13) 의 조성비 (at%) 는 Ru:Zr=58:42 이었다.
- [0332] 30at% 를 초과하는 Zr 함유율을 갖는 고용체 (B) 를 포함한 막에 대해서, 상기와 동일한 방식으로 에칭 특성들을 평가하였다. 그 결과, 고용체 (B) 를 포함한 막에 대한 TaBSiN 막의 에칭 선택비는 5.6 이었고, 여기서

이것은 충분하지 않은 선택비였다.

- [0333] 비교예 5
- [0334] 비교예 5 에서는, 보호층 (13) 으로서 Ru 와 Ti 를 함유한 막을 사용하는 것을 제외하고 실시예 2 에서와 동일한 공정을 수행하였다. 보호층 (13) 내의 Ti 함유율을 조정하기 위하여 다음 3 개의 타깃 출력 조건들 하에서 스퍼터링을 수행하였다.
- [0335] (보호층 (13) 의 형성 조건들)
- [0336] 타깃: Ru 타깃, Ti 타깃
- [0337] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 2mTorr (2.6×10^{-1} Pa))
- [0338] 출력 조건 (1): 150W (Ru 타깃), 50W (Ti 타깃)
- [0339] 출력 조건 (2): 150W (Ru 타깃), 100W (Ti 타깃)
- [0340] 출력 조건 (3): 50W (Ru 타깃), 150W (Ti 타깃)
- [0341] 막 두께: 2.5nm
- [0342] X-선 회절장치에 의해 그 획득된 보호층 (13) 의 결정 구조를 확인하였고, 그 결과 획득된 회절 피크에서 샤프한 피크가 보여졌기 때문에 보호층 (13) 이 결정질인 것으로 확인되었다. 결정 구조의 확인을 위해, 상기 조건들 하에서 실리콘 기판 상에 성막되는, 100nm 인 두께를 갖고 Ru 와 Ti 를 함유한 막을 사용하였다.
- [0343] 비교예 6
- [0344] 비교예 6 에서는, 보호층 (13) 으로서 Ru 와 Mo 를 함유한 막을 사용하는 것을 제외하고 실시예 2 에서와 동일한 공정을 수행하였다. 보호층 (13) 내의 Mo 함유율을 조정하기 위하여 다음 3 개의 타깃 출력 조건들 하에서 스퍼터링을 수행하였다.
- [0345] (보호층 (13) 의 형성 조건들)
- [0346] 타깃: Ru 타깃, Mo 타깃
- [0347] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 2mTorr (2.6×10^{-1} Pa))
- [0348] 출력 조건 (1): 150W (Ru 타깃), 50W (Mo 타깃)
- [0349] 출력 조건 (2): 150W (Ru 타깃), 100W (Mo 타깃)
- [0350] 출력 조건 (3): 150W (Ru 타깃), 150W (Mo 타깃)
- [0351] 막 두께: 2.5nm
- [0352] X-선 회절장치에 의해 그 획득된 보호층 (13) 의 결정 구조를 확인하였고, 그 결과 획득된 회절 피크에서 샤프한 피크가 보여졌기 때문에 보호층 (13) 이 결정질인 것으로 확인되었다. 결정 구조의 확인을 위해, 상기 조건들 하에서 실리콘 기판 상에 성막되는, 100nm 인 두께를 갖고 Ru 와 Mo 를 함유한 막을 사용하였다.
- [0353] 비교예 7
- [0354] 비교예 7 에서는, 보호층 (13) 으로서 Ru 와 Nb 를 함유한 막을 사용하는 것을 제외하고 실시예 2 에서와 동일한 공정을 수행하였다. 보호층 (13) 내의 Nb 함유율을 조정하기 위하여 다음 3 개의 타깃 출력 조건들 하에서 스퍼터링을 수행하였다.
- [0355] (보호층 (13) 의 형성 조건들)
- [0356] 타깃: Ru 타깃, Nb 타깃
- [0357] 스퍼터링 가스: Ar 가스 (가스 압력 2mTorr (2.6×10^{-1} Pa))
- [0358] 출력 조건 (1): 150W (Ru 타깃), 30W (Nb 타깃)
- [0359] 출력 조건 (2): 150W (Ru 타깃), 50W (Nb 타깃)

[0360] 출력 조건 (3): 150W (Ru 타겟), 100W (Nb 타겟)

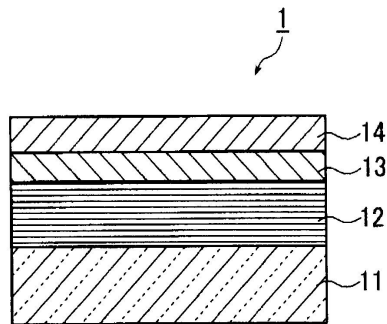
[0361] 막 두께: 2.5nm

[0362] X-선 회절장치에 의해 그 획득된 보호층 (13) 의 결정 구조를 확인하였고, 그 결과 획득된 회절 피크에서 샤프한 피크가 보여졌기 때문에 보호층 (13) 이 결정질인 것으로 확인되었다. 결정 구조의 확인을 위해, 상기 조건들 하에서 실리콘 기판 상에 성막되는, 100nm 인 두께를 갖고 Ru 와 Nb 를 함유한 막을 사용하였다.

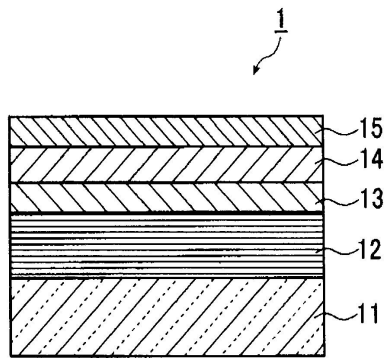
[0363] 상세한 설명, 청구범위, 도면 및 요약서를 포함한 2006 년 06 월 08 일 출원된 일본 특허 출원 제 2006-159414 호의 전체 개시물은 전체로 본 명세서에 참조로서 병합된다.

도면

도면1



도면2



도면3

