



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0007534
 (43) 공개일자 2013년01월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/027 (2006.01) *G03F 1/22* (2012.01)
G02B 5/08 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7008639
 (22) 출원일자(국제) 2010년12월03일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년04월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/071738
 (87) 국제공개번호 WO 2011/068223
 국제공개일자 2011년06월09일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2009-276178 2009년12월04일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가라스 가부시키키가이샤
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
 (72) 발명자
미카미 마사키
 일본 도쿄도 지요다쿠 유라쿠초 1초메 12방 1고
 아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

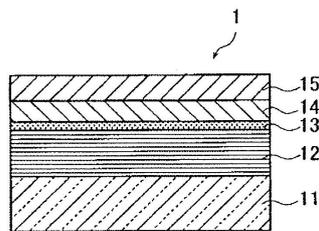
(54) 발명의 명칭 E U V 리소그래피용 광학 부재 및 E U V 리소그래피용 반사층 부착 기판의 제조 방법

(57) 요약

Ru 보호층의 산화에 의한 반사율의 저하가 억제된 EUV 광학 부재, 및 그 EUV 광학 부재의 제조에 사용되는 기능막 부착 기판, 그리고 그 기능막 부착 기판의 제조 방법의 제공.

기판 상에, EUV 광을 반사시키는 반사층과, 그 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서로 형성된 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판으로서, 상기 반사층이, Mo/Si 다층 반사막이고, 상기 보호층이, Ru 층, 또는, Ru 화합물층이고, 상기 반사층과 상기 보호층 사이에, 산소를 0.5 ~ 20 at% 함유하며, Si 를 80 ~ 99.5 at% 함유하는 중간층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기판 상에, EUV 광을 반사시키는 반사층과, 그 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서로 형성된 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판으로서,

상기 반사층이, Mo/Si 다층 반사막이고,

상기 보호층이, Ru 층, 또는, Ru 화합물층이고,

상기 반사층과 상기 보호층 사이에, 산소를 0.5 ~ 20 at% 함유하며, Si 를 80 ~ 99.5 at% 함유하는 중간층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Mo/Si 다층 반사막으로 이루어지는 반사층의 최상층이 Si 막이고, 당해 Si 막면에 상기 중간층을 갖는 것을 특징으로 하는 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 중간층의 막두께가 0.2 ~ 2.5 nm 인, EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호층 표면의 표면 조도 (rms) 가 0.5 nm 이하인, EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호층의 막두께가 1 ~ 10 nm 인, EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 반사층 부착 기판의 보호층 상에 흡수체층을 형성하여 이루어지는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 흡수체층이 탄탈 (Ta) 을 주성분으로 하는 재료로 형성되는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

에칭 가스로서 염소계 가스를 사용하여 드라이 에칭을 실시하였을 때의 상기 보호층과 상기 흡수체층의 에칭 선택비가 10 이상인, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수체층 상에, 탄탈 (Ta) 을 주성분으로 하는 재료로 형성된, 마스크 패턴의 검사에 사용하는 검사광에

있어서의 저반사층이 형성되어 있는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

흡수체층에 형성되는 패턴의 검사에 사용되는 광의 파장에 대한 상기 보호층 표면에서의 반사광과, 상기 저반사층 표면에서의 반사광의 콘트라스트가 30 % 이상인, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 11

제 6 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 EUV 마스크 블랭크를 패터닝한, EUV 리소그래피용 반사형 마스크.

청구항 12

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판을 사용한, EUV 리소그래피용 반사형 미러.

청구항 13

기판의 성막면 상에, EUV 광을 반사시키는 다층 반사막을 형성한 후, 상기 다층 반사막 상에 그 다층 반사막의 보호층을 형성함으로써, EUV 리소그래피 (EUVL) 용 반사층 부착 기판을 제조하는, EUVL 용 반사층 부착 기판의 제조 방법으로서,

상기 다층 반사막이, Mo/Si 다층 반사막이고,

상기 보호층이, Ru 층, 또는, Ru 화합물층이고,

상기 Mo/Si 다층 반사막의 형성 후, 그 Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 층 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시킨 후에 상기 보호층을 형성하는 것을 특징으로 하는 EUVL 용 반사층 부착 기판의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 산소 함유 분위기의 산소 분압 (Torr) 과 폭로 시간 (s) 의 곱이 1×10^{-6} Torr · s 이상이고, 그 산소 함유 분위기의 온도가 0 ~ 150 °C 인, EUVL 용 반사층 부착 기판의 제조 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 Mo/Si 다층 반사막의 형성 후, 그 Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 층 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시킬 때, 상기 산소 함유 분위기를 플라즈마 상태로 유지하거나, 또는 그 Si 층 표면을 열처리하거나, 또는 그 Si 층 표면에 자외선을 조사하는, EUVL 용 반사층 부착 기판의 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은, 반도체 제조 등에 사용되는 EUV (Extreme Ultraviolet : 극단 자 외. 이하 EUV 로 약칭한다) 용 광학 부재, 구체적으로는 리소그래피용 반사층 부착 기판 (이하, 본 명세서에 있어서, 「EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판」, 또는 간단히 「반사층 부착 기판」 이라고도 한다), EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크스 (이하, 본 명세서에 있어서, 「EUV 마스크 블랭크」 라고도 한다), 그 EUV 마스크 블랭크를 패터닝한 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 (이하, 본 명세서에 있어서, 「EUV 마스크」 라고 한다), EUV 리소그래피용 반사형 미러 (이하, 본 명세서에 있어서, 「EUV 미러」 라고 한다) (이하 이들을 총칭하여 EUV 리소그래피용 광학 부재라고도 한다), 및 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [0002] 종래, 반도체 산업에 있어서, 실리콘 기판 등에 미세한 패턴으로 이루어지는 집적 회로를 형성하는 데에 있어서 필요한 미세 패턴의 전자 기술로서, 가시광이나 자외광을 사용한 포토리소그래피법이 사용되어 왔다. 그러나, 반도체 디바이스의 미세화가 가속되고 있는 한편, 종래의 포토리소그래피법의 한계에 가까워져 왔다. 포토리소그래피법의 경우, 패턴의 해상 한계는 노광 파장의 1/2 정도이고, 액침법을 이용해도 노광 파장의 1/4 정도로 일컬어지고 있으며, ArF 레이저 (193 nm) 의 액침법을 이용해도 45 nm 정도가 한계로 예상된다. 그래서 45 nm 보다 짧은 노광 파장을 사용한 차세대의 노광 기술로서, ArF 레이저보다 더욱 단파장의 EUV 광을 사용한 노광 기술인 EUV 리소그래피가 유망시되고 있다. 본 명세서에 있어서, EUV 광이란, 연 X 선 영역 또는 진공 자외선 영역의 파장의 광선을 가리키며, 구체적으로는 파장 10 ~ 20 nm 정도, 특히 13.5 nm ± 0.3 nm 정도의 광선을 가리킨다.
- [0003] EUV 광은, 모든 물질에 대하여 흡수되기 쉬우며, 또한 이 파장에서 물질의 굴절률이 1 에 가깝기 때문에, 종래의 가시광 또는 자외광을 사용한 포토리소그래피와 같은 굴절 광학계를 사용할 수 없다. 이 때문에, EUV 광 리소그래피에서는, 반사 광학계, 즉 반사형 포토마스크와 반사형 미러가 사용된다.
- [0004] 마스크 블랭크는, 포토마스크 제조에 사용되는 패턴링 전의 적층체이다. EUV 마스크 블랭크의 경우, 유리제 등의 기판 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층과, EUV 광을 흡수하는 흡수체층이 이 순서로 형성된 구조를 갖고 있다. 반사층으로는, 고굴절층인 몰리브덴 (Mo) 층과 저굴절층인 규소 (Si) 층을 교대로 적층함으로써, EUV 광을 층 표면에 조사하였을 때의 광선 반사율이 높아진 Mo/Si 다층 반사막이 통상적으로 사용된다.
- [0005] 흡수체층에는, EUV 광에 대한 흡수 계수가 높은 재료, 구체적으로는 예를 들어 크롬 (Cr) 이나 탄탈 (Ta) 을 주 성분으로 하는 재료가 사용된다.
- [0006] 상기 반사층과 흡수체층 사이에는 통상적으로 보호층이 형성된다. 그 보호층은, 흡수체층에 패턴 형성할 목적으로 실시되는 에칭 프로세스에 의해 반사층이 데미지를 받지 않도록, 그 반사층을 보호할 목적으로 형성되는 것이다. 특허문헌 1 에는, 보호층의 재료로서 루테튬 (Ru) 의 사용이 제안되어 있다. 특허문헌 2 에는, Ru 와, Mo, Nb, Zr, Y, B, Ti, La 에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 루테튬 화합물 (Ru 함유량 10 ~ 95 at %) 로 이루어지는 보호층이 제안되어 있다.
- [0007] EUV 리소그래피에 사용되는 미러는, 유리 기판 등의 기판 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층이 형성된 구조를 갖고 있다. 반사층으로는, 고 EUV 광선 반사율을 달성할 수 있다는 점에서, 통상적으로는 고굴절률층과 저굴절률층을 교대로 복수 회 적층시킨 다층 반사막이 사용된다. 따라서, EUV 광 리소그래피에 사용되는 미러로는, 이와 같은 기판 상에 다층 반사막이 형성된 다층막 미러가 통상적으로 사용된다 (특허문헌 3 참조).
- [0008] 이와 같은 다층막 미러에서는, 다층 반사막을 화학적, 물리적인 침식으로부터 보호할 목적으로 보호층 (보호 캡핑층) 이 그 다층 반사막 상에 형성되는 경우가 많다. 특허문헌 3 에는, EUV 미러의 구성으로서, 화학적, 물리적인 침식에 견딜 수 있기 위하여, 반사층 상에 특정의 캡핑층 (보호층) 을 형성하는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 3 에 기재된 다층막 미러의 경우, 루테튬 (Ru) 및 로듐 (Rh) 그리고 그들의 화합물이나 합금 중에서 선택되는 재료로 이루어지는 보호 캡핑층을 구비하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2002-122981호 (미국 특허 제6699625호 명세서)
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2005-268750호
- (특허문헌 0003) 일본 특허공보 제4068285호 (유럽 공개특허공보 제1065568호)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 보호층의 재료로서 Ru 를 사용한 경우, 흡수체층에 대하여 높은 에칭 선택비가 얻어진다. 또한, 반사층 상에 보호층을 형성한 경우라도, 보호층 표면에 EUV 광을 조사하였을 때에 고반사율이 얻어진다.

- [0011] 그러나, 보호층의 재료로서 Ru 를 사용한 경우, 마스크 블랭크나 미러 제조시에 실시되는 공정이나 그 마스크 블랭크로부터 포토마스크를 제조할 때에 실시되는 공정 (예를 들어, 세정, 결함 검사, 가열 공정, 드라이 에칭, 결함 수정의 각 공정) 에 있어서, 혹은 그 EUV 노광시에 있어서, Ru 보호층, 나아가서는 다층 반사막의 최상층 (Mo/Si 다층 반사막인 경우, Si 층) 이 산화됨으로써, 보호층 표면에 EUV 광을 조사하였을 때의 EUV 광선 반사율이 저하된다는 문제가 있다.
- [0012] 특히, EUV 노광시의 EUV 광선 반사율의 저하는 시간 경과적으로 진행되기 때문에, 노광 조건을 도중에 변경하는 상황이 되어, 포토마스크나 미러의 수명 단축으로 이어지므로 문제가 되는 경우가 있다.
- [0013] 이하, 본 명세서에 있어서, 마스크 블랭크나 미러 제조시에 실시되는 공정이나 그 마스크 블랭크로부터 포토마스크를 제조할 때에 실시되는 공정 (예를 들어, 세정, 결함 검사, 가열 공정, 드라이 에칭, 결함 수정의 각 공정) 에 있어서, 혹은 그 EUV 노광시에 있어서, Ru 보호층, 나아가서는 다층 반사막의 최상층이 산화됨으로써, 보호층 표면에 EUV 광을 조사하였을 때의 EUV 광선 반사율이 저하되는 것을, 간단히 「Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하」 라고 하는 경우가 있다.
- [0014] 특허문헌 2 에 기재된 보호층은, 다층 반사막의 반사율의 저하를 초래하지 않고, 또한 충분히 다층 반사막의 산화 방지 효과가 얻어진다고 기재되어 있다. 그러나, 여기에서 말하는 다층 반사막의 반사율의 저하는, 동일 문헌의 단락 번호 [0006] 의 기재로부터 분명한 바와 같이, Ru 보호층 성막시나 그 후의 가열 처리 등에 의해, 다층 반사막의 최상층인 Si 층과 Ru 보호층이 확산층을 형성함으로써 반사율이 저하되는 것을 의도한 것으로서, 상기 서술한 바와 같은, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하를 의도하고 있는지는 불명하다.
- [0015] 상기 서술한 점을 감안하여, 본 발명은, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하가 억제된, EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판, EUV 마스크 블랭크, EUV 마스크나 EUV 미러 등의 광학 부재, 및 그 반사층 부착 기판의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, Mo/Si 다층 반사막과 Ru 보호층 사이에 Si 및 O 를 소정량 함유하는 중간층을 형성함으로써, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하를 억제할 수 있는 것을 알아냈다.
- [0017] 본 발명은, 상기한 본 발명자들의 지견에 기초하여 이루어진 것으로, 기판 상에, EUV 광을 반사시키는 반사층과, 그 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서로 형성된 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판으로서,
- [0018] 상기 반사층이, Mo/Si 다층 반사막이고,
- [0019] 상기 보호층이, Ru 층, 또는, Ru 화합물층이고,
- [0020] 상기 반사층과 상기 보호층 사이에, 산소를 0.5 ~ 20 at% 함유하며, Si 를 80 ~ 99.5 at% 함유하는 중간층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판 (이하, 본 명세서에 있어서, 「본 발명의 반사층 부착 기판」 이라고도 한다) 을 제공한다.
- [0021] 본 발명에 있어서, Mo/Si 다층 반사막으로 이루어지는 반사층의 최상층이 Si 막이고, 당해 Si 막면에 상기 중간층을 갖는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 반사층 부착 기판에 있어서, 상기 중간층의 막두께가 0.2 ~ 2.5 nm 인 것이 바람직하다.
- [0023] 본 발명의 반사층 부착 기판에 있어서, 상기 보호층 표면의 표면 조도 (rms) 가 0.5 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0024] 본 발명의 반사층 부착 기판에 있어서, 상기 보호층의 막두께가 1 ~ 10 nm 인 것이 바람직하다.
- [0025] 또한, 본 발명은, 상기한 본 발명의 반사층 부착 기판의 보호층 상에 흡수체층을 형성하여 이루어지는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크 (이하, 「본 발명의 EUV 마스크 블랭크」 라고도 한다) 를 제공한다.
- [0026] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크에 있어서, 상기 흡수체층이 탄탈 (Ta) 을 주성분으로 하는 재료로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크에 있어서, 에칭 가스로서 염소계 가스를 사용하여 드라이 에칭을 실시하였을 때의 상기 보호층과 상기 흡수체층의 에칭 선택비가 10 이상인 것이 바람직하다.

- [0028] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크에 있어서, 상기 흡수체층 상에, 탄탈 (Ta) 을 주성분으로 하는 재료로 형성된, 마스크 패턴의 검사에 사용하는 검사광에 있어서의 저반사층이 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0029] 흡수체층 상에 저반사층이 형성되어 있는 경우에 있어서, 흡수체층에 형성되는 패턴의 검사에 사용되는 광의 파장에 대한 상기 보호층 표면에서의 반사광과, 상기 저반사층 표면에서의 반사광의 콘트라스트가 30 % 이상인 것이 바람직하다.
- [0030] 또한, 본 발명은, 상기한 본 발명의 EUV 마스크 블랭크를 패턴닝한 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 (이하, 「본 발명의 EUV 마스크」라고도 한다) 를 제공한다.
- [0031] 또한, 상기 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판을 사용한 EUV 리소그래피용 반사형 미러 (이하, 「본 발명의 EUV 미러」라고도 한다) 를 제공한다.
- [0032] 또한, 본 발명은, 기판의 성막면 상에, EUV 광을 반사시키는 다층 반사막을 형성한 후, 상기 다층 반사막 상에 그 다층 반사막의 보호층을 형성함으로써, EUV 리소그래피 (EUVL) 용 반사층 부착 기판을 제조하는, EUVL 용 반사층 부착 기판의 제조 방법으로서,
- [0033] 상기 다층 반사막이, Mo/Si 다층 반사막이고,
- [0034] 상기 보호층이, Ru 층, 또는, Ru 화합물층이고,
- [0035] 상기 Mo/Si 다층 반사막의 형성 후, 그 Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시킨 후에 상기 보호층을 형성하는 것을 특징으로 하는 EUVL 용 반사층 부착 기판의 제조 방법을 제공한다.
- [0036] 본 발명의 EUVL 용 반사층 부착 기판의 제조 방법에 있어서, 상기 산소 함유 분위기의 산소 분압 (Torr) 과 폭로 시간 (s) 의 곱이 1×10^{-6} Torr · s (= 1 L (Langmuir)) 이상이고, 그 산소 함유 분위기의 온도가 0 ~ 150 °C 인 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명의 EUVL 용 반사층 부착 기판의 제조 방법에 있어서, 상기 Mo/Si 다층 반사막의 형성 후, 그 Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 층 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시킬 때, 상기 산소 함유 분위기를 플라즈마 상태로 유지하거나, 또는 그 Si 층 표면을 열처리하거나, 또는 그 Si 층 표면에 자외선을 조사하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명의 반사층 부착 기판, 및, 그 반사층 부착 기판을 사용한 EUV 마스크 블랭크나 EUV 미러에서는, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하가 억제되어 있다. 그리고, EUV 노광시의 EUV 광선 반사율의 시간 경과적인 진행의 억제에 의해, 노광 조건을 도중에 변경할 필요가 적어져, EUV 마스크나 EUV 미러의 수명의 장기화를 도모할 수 있다.
- [0039] 또한, 본 발명의 EUV 마스크 블랭크를 사용하여 제작되는 EUV 마스크는, EUV 노광시에 있어서, EUV 광선 반사율의 시간 경과적인 변화가 작은, 신뢰성이 높은 EUV 마스크이다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1 은, 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 실시형태를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 2 는, 도 1 의 EUV 마스크 블랭크의 흡수체층 상에 저반사층을 형성한 실시형태를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 3 은, 도 2 의 EUV 마스크 블랭크 (1') 의 흡수체층 (15) 및 저반사층 (16) 에 패턴 형성한 상태를 나타내고 있는 개략 단면도이다.
- 도 4 는, 본 발명의 EUV 미러의 실시형태를 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다.
- [0042] 도 1 은, 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 일 실시형태를 나타내는 개략 단면도이다. 도 1 에 나타내는 마스크 블랭크 (1) 는, 기판 (11) 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층 (12) 과, 그 반사층 (12) 을 보호하기 위한 보호층 (14) 이 이 순서로 형성되어 있다. 본 발명의 EUV 마스크 블랭크에서는, 반사층 (12) 과 보호층 (14)

사이에, 산소 및 Si 를 후술하는 소정량 함유하는 중간층 (13) 이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다. 보호층 (14) 에는, 흡수체층 (15) 이 형성되어 있다.

- [0043] 도 4 는, 본 발명의 EUV 미러의 일 실시형태를 나타내는 개략 단면도이다. 도 4 에 나타내는 EUV 미러 (21) 는, 기관 (11) 상에 EUV 광을 반사시키는 반사층 (12) 과, 그 반사층 (12) 을 보호하기 위한 보호층 (14) 이 이 순서로 형성되어 있다. 본 발명의 EUVL 용 다층막 미러에서는, 반사층 (12) 과 보호층 (14) 사이에 후술하는 중간층 (13) 이 형성되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 이하, 마스크 블랭크 (1) 및 미러 (21) 의 각각의 구성 요소에 대하여 설명한다. 또한, 마스크 블랭크나 미러 등의 EUV 광을 반사시키는 다층막을 갖는 부재를 「EUV 광학 부재」라고도 한다.
- [0045] 기관 (11) 은, EUV 광학 부재용 기관으로서의 특성을 만족시키는 것이 중요하다. 그 때문에, 기관 (11) 은, 저열팽창 계수를 갖는 것이 중요하다. 구체적으로는, 기관 (11) 의 열팽창 계수는, $0 \pm 1.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $0 \pm 0.3 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $0 \pm 0.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 $0 \pm 0.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 $0 \pm 0.05 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 이다. 또한, 기관은, 평활성, 평탄도, 및 마스크 블랭크 또는 패턴 형성 후의 포토마스크의 세정 등에 사용하는 세정액에 대한 내성이 우수한 것이 바람직하다. 기관 (11) 으로는, 구체적으로는 저열팽창 계수를 갖는 유리, 예를 들어 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 계 유리 등을 사용하는데, 이것에 한정되지 않고, β 석영 고용체를 석출한 결정화 유리나 석영 유리나 실리콘이나 금속 등의 기관을 사용할 수도 있다. 또한, 기관 (11) 상에 응력 보정막과 같은 막을 형성해도 된다.
- [0046] 기관 (11) 은, 표면 조도 (rms) 가 0.15 nm 이하인 평활한 표면과, 100 nm 이하인 평탄도를 갖고 있는 것이 패턴 형성 후의 포토마스크에 있어서 고반사율 및 전사 정밀도가 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0047] 기관 (11) 의 크기나 두께 등은 마스크의 설계값 등에 따라 적절히 결정되는 것이다. 이후에 나타내는 실시예에서는 외형 가로세로 6 인치 (152.4 mm) 이고, 두께 0.25 인치 (6.3 mm) 인 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 계 유리를 사용하였다. 미러에 사용되는 기관의 사이즈는 노광기의 설계값 등에 따라 적절히 결정되고, 직경 50 ~ 500 mm 정도 크기의 기관이 통상적으로 사용된다.
- [0048] 마스크 블랭크용 기관은 평면 형상이 정사각형 등의 직사각형이다. 한편, 미러용 기관은 평면 형상이 원형이나 타원형, 다각형이 많다.
- [0049] 기관 (11) 의 다층계의 반사층 (12) 이 형성되는 측의 표면에는 결점이 존재하지 않는 것이 바람직하다. 그러나, 존재하고 있는 경우라도, 오목상 결점 및/또는 볼록상 결점에 의해 위상 결점이 생기지 않도록, 오목상 결점의 깊이 및 볼록상 결점의 높이가 2 nm 이하이며, 또한 이들 오목상 결점 및 볼록상 결점의 반치폭이 60 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0050] EUV 광학 부재의 반사층 (12) 에 있어서 중요한 특성은, 고 EUV 광선 반사율인 것이다. 구체적으로는, EUV 광의 파장 영역의 광선을 반사층 (12) 표면에 입사 각도 6 도로 조사하였을 때에, 파장 13.5 nm 부근의 광선 반사율의 최대치가 60 % 이상인 것이 바람직하고, 65 % 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 반사층 (12) 상에 중간층 (13) 및 보호층 (14) 을 형성한 경우라도, 파장 13.5 nm 부근의 광선 반사율의 최대치가 60 % 이상인 것이 바람직하고, 65 % 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0051] 반사층으로는, EUV 파장역에 있어서 고반사율을 달성할 수 있는 점에서, 고굴절률막과 저굴절률막을 교대로 복수 회 적층시킨 다층 반사막이 널리 사용되고 있다. 본 발명의 EUV 광학 부재에서는, 고굴절률막으로서의 Mo 막과, 저굴절률막으로서의 Si 막을 교대로 복수 회 적층시킨 Mo/Si 다층 반사막을 사용한다. 이 Mo/Si 다층 반사막에 있어서, 기관 (11) 에 접하는 제 1 층은 Mo 막이고, 적층된 Mo/Si 다층 반사막의 최상층은 Si 막이 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0052] Mo/Si 다층 반사막인 경우에, EUV 광선 반사율의 최대치가 60 % 이상인 반사층 (12) 으로 하려면, 막두께 2.3 ± 0.1 nm 의 Mo 층과, 막두께 4.5 ± 0.1 nm 의 Si 층을 반복 단위수가 30 ~ 60 이 되도록 적층시키면 된다.
- [0053] 또한, Mo/Si 다층 반사막을 구성하는 각 층은, 마그네트론 스퍼터링법, 이온 빔 스퍼터링법 등, 주지된 성막 방법을 이용하여 원하는 두께가 되도록 성막하면 된다. 예를 들어, 이온 빔 스퍼터링법을 이용하여 Mo/Si 다층 반사막을 형성하는 경우, 타깃으로서 Mo 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서 Ar 가스 (가스압 1.3×10^{-2} Pa ~ 2.7×10^{-2} Pa) 를 사용하고, 이온 가속 전압 300 ~ 1500 V, 성막 속도 0.03 ~ 0.30 nm/sec 로 두께 2.3

nm 가 되도록, 기판면 상에 Mo 층을 성막하고, 다음으로, 타깃으로서 Si 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서 Ar 가스 (가스압 1.3×10^{-2} Pa ~ 2.7×10^{-2} Pa) 를 사용하고, 이온 가속 전압 300 ~ 1500 V, 성막 속도 0.03 ~ 0.30 nm/sec 로 두께 4.5 nm 가 되도록 Si 층을 성막하는 것이 바람직하다. 이것을 1 주기로 하여, Mo 층 및 Si 층을 40 ~ 50 주기 적층시킴으로써 Mo/Si 다층 반사막이 성막된다.

[0054] 본 발명의 EUV 광학 부재는, 반사층 (12) 과 보호층 (14) 사이에, 산소를 0.5 ~ 20 at% 함유하며, Si 를 80 ~ 99.5 at% 함유하는 중간층 (13) 을 형성함으로써, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하를 억제한다. 반사층 (12) 과 보호층 (14) 사이에 상기 조성의 중간층 (13) 을 형성함으로써, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하가 억제되는 이유는 이하에 의한 것으로 생각된다.

[0055] 상기 조성의 중간층 (13) 은, 반사층 (12) 의 최상층인 Si 막 중에 Ru 보호층의 산화에 의해 산소가 다량으로 함유되는 것에 의한 반사율의 저하가 발생하지 않도록, 중간층 (13) 에 미리 산소를 함유시킴으로써, 성막 후의 EUV 광선 반사율이 높으며, 또한 추가적인 산화를 억제하는 효과를 갖는 것으로 생각된다. 이로써, (1) 광학 부재의 제조시에 실시되는 공정이나, (2) 마스크 블랭크로부터 포토마스크를 제조할 때에 실시되는 공정 (예를 들어, 세정, 결함 검사, 가열 공정, 드라이 에칭, 결함 수정의 각 공정) 에 있어서, 혹은 (3) EUV 노광시에 있어서, Ru 보호층이 산화되는 것과 같은 상황이 발생한 경우라도, 추가적인 산화를 억제하는 효과를 갖는 중간층 (13) 이 존재함으로써, 그 중간층 (13) 하에 있는 Mo/Si 다층 반사막이 산화되는 것, 보다 구체적으로는, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막이 산화되는 것이 억제되는 것으로 생각된다. 그 결과, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하가 억제되는 것으로 생각된다.

[0056] 또한, 반사층 (12) (Mo/Si 다층 반사막) 과 보호층 (14) (Ru 보호층) 사이에 중간층 (13) 을 형성함으로써, 보호층 (14) 의 형성시에 Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막 중의 Si 가 Ru 보호층 중에 확산되는 것도 억제할 수 있다.

[0057] 중간층 (13) 에 있어서의 산소의 함유율이 0.5 at% 미만인 경우, 상기 서술한 추가적인 산화를 억제하는 효과가 불충분해져, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하를 억제하는 효과가 불충분해진다.

[0058] 상세하게는 후술하겠지만, 본 발명에 있어서, 상기 조성의 중간층 (13) 은, Mo/Si 다층 반사막을 형성한 후, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시킴으로써 형성할 수 있다. 그러나, 중간층 (13) 에 있어서의 산소의 함유율이 20 at% 초과인 경우, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막의 성막시, 또는, 중간층 (13) 상에 형성되는 보호층 (14) 의 성막시 중 어느 일방, 혹은 그들 양방의 성막시에 산소가 첨가되어 있었던 것으로 생각되지만, 산소를 첨가한 성막은 성막 중의 결점이 증가하여 문제가 발생할 가능성이 있다.

[0059] 중간층 (13) 은 산소를 0.5 ~ 15 at% 함유하며, Si 를 85 ~ 99.5 at% 함유하는 것이 바람직하고, 산소를 0.5 ~ 10 at% 함유하며, Si 를 80 ~ 99.5 at% 함유하는 것이 보다 바람직하고, 산소를 2 ~ 8 at% 함유하며, Si 를 92 ~ 98 at% 함유하는 것이 보다 바람직하고, 산소를 3 ~ 7 at% 함유하며, Si 를 93 ~ 97 at% 함유하는 것이 더욱 바람직하고, 산소를 4 ~ 6 at% 함유하며, Si 를 94 ~ 96 at% 함유하는 것이 특히 바람직하다.

[0060] 중간층 (13) 중의 Si 가 침식될 우려가 있기 때문에, 중간층 (13) 은 불소를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 중간층 (13) 중에 탄소나 수소가 함유되어 있으면, 그 중간층 (13) 중의 산소와 반응하여, 그 중간층 (13) 중의 산소가 방출될 우려가 있기 때문에, 그 중간층 (13) 은 탄소나 수소를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이들의 이유로부터, 중간층 (13) 에 있어서의 불소, 탄소 및 수소의 함유율은 3 at% 이하인 것이 바람직하고, 1 at% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0061] 중간층 (13) 의 막두께는 0.2 ~ 2.5 nm 인 것이, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하를 억제하는 효과 면에서 바람직하고, 0.4 ~ 2.0 nm 인 것이 보다 바람직하며, 0.5 ~ 1.5 nm 인 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 중간층 (13) 은, Mo/Si 다층 반사막의 형성 후, 그 Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시켜, 그 Si 막 표면을 경미하게 산화시킴으로써 형성할 수 있다.

[0063] 또한, Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시킴으로써 발생하는 그 Si 막 표면의 산화는 경미하기 때문에, EUV 광선 반사율의 저하로 이어지는 것이 아니다.

[0064] 즉, 상기 서술한 Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하는, 광학 부재의 제조시나 포토마스크의 제조시, 혹은 EUV 노광시에 있어서, Ru 보호층, 및, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막이, 매우 산화되기 쉬운 상

황에 놓인 결과, 현저하게 산화되는 것에 의해 일어나는 것이다. 여기에서 말하는, 매우 산화되기 쉬운 상황의 구체예로는, (1) 결점 검사시에 실시되는 레이저 조사나 전자선 조사, Ru 보호층 또는 그 Ru 보호층 하에 있는 Mo/Si 다층 반사막의 결점 수정 목적으로 실시되는 이온 빔 조사, 혹은, EUV 노광시의 EUV 광 조사와 같은 고에너지선 조사나, (2) 흡수체층에 패턴 형성할 목적으로 실시되는 드라이 에칭 프로세스, 산화 작용이 강한 오존을 사용한 세정, 포토마스크를 제조할 때에 실시되는 프리베이크, 포스트베이크와 같이 대상을 150 ℃ 이상의 온도로 가열하는 공정, (3) 제조 후의 포토마스크 표면의 탄화물을 제거하기 위한 산화 처리를 들 수 있다.

[0065] 이에 반하여, Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시키는 순서는, 후술하는 바와 같이 비교적 저온 환경에서 실시하는 점에서, Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시킴으로써 발생하는 그 Si 막 표면의 산화는 경미하여, 문제가 될 것과 같은 EUV 광선 반사율의 저하로 이어지는 경우는 없다.

[0066] 본 발명에 있어서, Si 막 표면을 폭로시키는 산소 함유 분위기는, 산소 분압 (Torr) 과 폭로 시간 (s) 의 곱이 1×10^{-6} Torr · s (= 1 L (Langmuir)) 이상인 것이 바람직하다. 산소 분압과 폭로 시간의 곱은, 산소 함유 분위기 중의 산소가 Si 막 표면에 충돌하는 빈도를 나타내는 지표이고, 이하, 본 명세서에 있어서, 「산소의 폭로량」이라고 하는 경우도 있다. 이 값이 1×10^{-6} Torr · s 이상인 것이 Si 막 표면의 산화에 의해 상기 조성의 중간층 (13) 을 형성하는 데에 있어서 바람직하고, 1×10^{-3} Torr · s 이상인 것이 보다 바람직하며, 1×10^{-2} Torr · s 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1×10^{-1} Torr · s 이상인 것이 더욱 바람직하다.

[0067] Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시키는 순서로서, 실시예 1, 4 에 나타내는 바와 같이, Si 막 표면을 대기에 폭로시키는 순서를 실시해도 되고, 실시예 2, 3, 5 에 나타내는 바와 같이, 감압 분위기하에서 Si 막 표면을 산소 가스 (산소 가스와 아르곤 등의 불활성 가스의 혼합 가스여도 된다) 에 폭로시키는 순서를 실시해도 된다. Si 막 표면을 대기에 폭로시키는 순서는, 조작이 단순하고 특별한 장치가 불필요한 점에서 바람직하다. 한편, 감압 분위기하에서 Si 막 표면을 산소 가스에 폭로시키는 순서는, 다층 반사막의 성막과 보호층의 성막을 동일한 챔버를 사용하여 실시하는 경우에, Si 막 표면을 산소 가스에 폭로시키는 순서의 실시 후, 보호층의 성막을 실시하기 전에 챔버 내의 산소 가스를 배기하는 것이 중요한 점을 고려하면 바람직한 순서이다. 또한, Si 막 표면에 대한 산소 가스의 폭로량을 제어함으로써, 중간층 (13) 의 산소 함유량을 제어할 수 있다는 점에서도 바람직한 순서이다. 감압 분위기하에서 Si 막 표면을 산소 가스, 또는, 산소 가스와 아르곤 등의 불활성 가스의 혼합 가스에 폭로시키는 경우, 실시예 3 에 나타내는 바와 같이, 그 감압 분위기 중에서 Si 막 표면에 자외선을 조사하는 것이 Si 막 표면의 산화를 촉진시키는 데에 있어서 바람직하다.

[0068] Si 막 표면을 폭로시키는 산소 함유 분위기가 상기의 조건을 만족시키는 한, Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시키는 순서는 특별히 한정되지 않는다. 단, 실시예 2, 3, 5 에 나타내는 순서와 같이, 감압 분위기하에서 Si 막 표면을 산소 가스, 또는, 산소 가스와 아르곤 등의 불활성 가스의 혼합 가스에 폭로시키는 순서는, 다층 반사막의 성막과 보호층의 성막을 동일한 챔버를 사용하여 실시하는 경우에, Si 막 표면을 산소 가스 (또는 산소 가스와 아르곤 등의 불활성 가스의 혼합 가스) 에 폭로시키는 순서의 실시 후, 보호층의 성막을 실시하기 전에 챔버 내의 산소 가스 (또는 산소 가스와 아르곤 등의 불활성 가스의 혼합 가스) 를 배기하는 것이 필요한 점을 고려하면 바람직한 순서이다. 또한, 이 순서는, Si 막 표면에 대한 산소 가스 (또는 산소 가스와 아르곤 등의 불활성 가스의 혼합 가스) 의 폭로량을 제어함으로써, 중간층 (13) 의 산소 함유량을 제어할 수 있다는 점에서도 바람직한 순서이다.

[0069] 또한, 감압 분위기하에서 Si 막 표면을 산소 가스, 또는, 산소 가스와 아르곤 등의 불활성 가스의 혼합 가스에 폭로시키는 경우, 실시예 2 에 나타내는 순서와 같이, 그 감압 분위기를 플라즈마 상태로 유지하는 것이 Si 막 표면의 산화를 촉진시키는 데에 있어서 바람직하다. 이 경우라도, 플라즈마 상태에서 이온화된 산소 가스 (또는 산소 가스와 아르곤 등의 불활성 가스의 혼합 가스) 에 전압을 인가하여 Si 막 표면에 이온 조사하면, 이온화된 산소가 가속된 상태에서 Si 막 표면에 충돌하기 때문에, Si 막의 산화가 과도하게 진행되어 Mo/Si 다층 반사막의 EUV 광선 반사율의 저하가 발생할 우려가 있으므로, 플라즈마 상태에서 이온화된 산소 가스 (또는 산소 가스와 아르곤 등의 불활성 가스의 혼합 가스) 에 전압을 인가하지 않는 것, 요컨대, 이온 조사를 하지 않는 것이 중간층 (13) 의 산소량을 적당량으로 제어할 수 있다는 점에서 특히 바람직하다.

[0070] 본 발명에 있어서, Si 막 표면을 폭로시키는 산소 함유 분위기의 온도가 0 ~ 150 ℃ 인 것이 바람직하다. 산소 함유 분위기의 온도가 0 ℃ 미만이면, 진공 중의 잔류 수분의 흡착에 의한 영향의 문제가 발생할 우려가 있다. 산소 함유 분위기의 온도가 150 ℃ 초과이면, Si 막의 산화가 과도하게 진행되어, Mo/Si 다층 반사막

의 EUV 광선 반사율의 저하가 발생할 우려가 있다.

- [0071] 산소 함유 분위기의 온도는 10 ~ 140 °C 인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 120 °C 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0072] 또한, 감압 분위기 중에서 Si 막 표면에 자외선을 조사하는 경우에는, Si 막 표면의 산화가 촉진되기 때문에, 산소 함유 분위기의 온도는 50 °C 이하인 것이 바람직하다.
- [0073] 또한, 그 감압 분위기를 플라즈마 상태로 유지하는 경우에도, Si 막 표면의 산화가 촉진되기 때문에, 산소 함유 분위기의 온도는 50 °C 이하인 것이 바람직하다.
- [0074] 후술하는 실시예 1 ~ 5 에서는, Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시키는 시간이 10 분 (600 초) 으로 하고 있지만, Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시키는 시간은 이것에 한정되지 않고, 상기 서술한 산소 함유 분위기에 관한 조건을 만족시키는 범위에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0075] 보호층 (14) 은, 에칭 프로세스, 통상적으로는 드라이 에칭 프로세스에 의해 흡수체층 (15) 에 패턴 형성할 때에, 반사층 (12) 이 에칭 프로세스에 의한 데미지를 받지 않도록 반사층 (12) 을 보호할 목적으로 형성된다. 따라서 보호층 (14) 의 재질로는, 흡수체층 (15) 의 에칭 프로세스에 의한 영향을 잘 받지 않는, 요컨대 이 에칭 속도가 흡수체층 (15) 보다 느리고, 또한 이 에칭 프로세스에 의한 데미지를 잘 받지 않는 물질이 선택된다.
- [0076] 또한, 보호층 (14) 은, 보호층 (14) 을 형성한 후라도 반사층 (12) 에서의 EUV 광선 반사율을 저해하는 경우가 없도록, 보호층 (14) 자체나 EUV 광선 반사율이 높은 것이 바람직하다.
- [0077] 본 발명에서는, 상기의 조건을 만족시키기 위하여, 보호층 (14) 으로서, Ru 층, 또는, Ru 화합물층이 형성된다. 상기 Ru 화합물층의 Ru 화합물로는, 예를 들어, RuB, RuZr, RuSi, 및 RuNb 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종이 바람직하다. 보호층 (14) 이 Ru 화합물층인 경우, Ru 의 함유량은 50 at% 이상, 80 at%, 특히 90 at% 이상인 것이 바람직하다. 보호층 (14) 이 RuNb 층인 경우, 보호층 (14) 중의 Nb 의 함유율이 10 ~ 40 at% 정도인 것이, EUV 반사율의 저감 방지의 관점에서 바람직하다.
- [0078] 본 발명에 있어서, 보호층 (14) 표면의 표면 조도 (rms) 가 0.5 nm 이하인 것이 바람직하다. 보호층 (14) 표면의 표면 조도가 크면, 그 보호층 (14) 상에 형성되는 흡수체층 (15) 의 표면 조도가 커지고, 그 흡수체층 (15) 에 형성되는 패턴의 에지 러프니스가 커져, 패턴의 치수 정밀도가 악화된다. 패턴이 미세해짐에 따라 에지 러프니스의 영향이 현저해지기 때문에, 흡수체층 (15) 표면은 평활한 것이 중요하다.
- [0079] 보호층 (14) 표면의 표면 조도 (rms) 가 0.5 nm 이하이면, 그 보호층 (14) 상에 형성되는 흡수체층 (15) 표면이 충분히 평활하기 때문에, 에지 러프니스의 영향에 의해 패턴의 치수 정밀도가 악화될 우려가 없다. 보호층 (14) 표면의 표면 조도 (rms) 는, 0.4 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0080] 보호층 (14) 의 두께는 1 ~ 10 nm 인 것이, EUV 광선 반사율을 높이며, 또한 내에칭 특성을 얻을 수 있다는 이유에서 바람직하다. 보호층 (14) 의 두께는, 1 ~ 5 nm 인 것이 보다 바람직하고, 2 ~ 4 nm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0081] 보호층 (14) 은, 마그네트론 스퍼터링법, 이온 빔 스퍼터링법 등 주지된 성막 방법을 이용하여 성막할 수 있다.
- [0082] 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 보호층 (14) 으로서 Ru 층을 형성하는 경우, 타깃으로서 Ru 타깃을 사용하고, 아르곤 (Ar) 분위기 중에서 방전시키면 된다. 구체적으로는, 이하의 조건에서 마그네트론 스퍼터링을 실시하면 된다.
- [0083] · 스퍼터 가스 : Ar (가스압 $1.0 \times 10^{-1} \sim 10 \times 10^{-1}$ Pa, 바람직하게는 $1.0 \times 10^{-1} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ Pa, 보다 바람직하게는 $1.0 \times 10^{-1} \sim 3.0 \times 10^{-1}$ Pa).
- [0084] · 투입 전력 (각 타깃에 대하여) : 30 ~ 1000 W, 바람직하게는 50 ~ 750 W, 보다 바람직하게는 80 ~ 500 W.
- [0085] · 성막 속도 : 0.1 ~ 6 nm/sec, 바람직하게는 0.1 ~ 4.5 nm/sec, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 3 nm/sec.
- [0086] 또한, 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 흡수체층을 형성하기 전 상태, 즉, 도 1 에 나타내는 마스크 블랭크 (1) 의 흡수체층 (15) 을 제외한 구조가 본 발명의 반사층 부착 기관이다. 또한, 본 발명의 반사층 부착 기관은 EUV 미러로서 사용할 수도 있다.
- [0087] 본 발명의 반사층 부착 기관은, 후술하는 실시예에 기재하는 순서에 따라, 보호층 (14) 표면을 오존수 세정한

경우에, 세정 전후에서의 EUV 광선 반사율의 저하가 0.9 % 이하인 것이 바람직하고, 0.5 % 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0088] 흡수체층 (15)의 중요한 특성은, EUV 광선 반사율이 매우 낮은 것이다. 구체적으로는, EUV 광의 파장 영역의 광선을 흡수체층 (15) 표면에 조사하였을 때에, 파장 13.5 nm 부근의 최대 광선 반사율이 0.5 % 이하인 것이 바람직하고, 0.1 % 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0089] 상기의 특성을 달성하기 위하여, EUV 광의 흡수 계수가 높은 재료로 구성되는 것이 바람직하고, 탄탈 (Ta) 을 주성분으로 하는 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0090] 이와 같은 흡수체층 (15) 으로는, Ta, B, Si 및 질소 (N) 를 이하에 서술하는 비율로 함유하는 것 (TaBSiN 막) 을 들 수 있다.
- [0091] · B 의 함유율 : 1 at% 이상 5 at% 미만, 바람직하게는 1 ~ 4.5 at%, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 4 at%.
- [0092] · Si 의 함유율 : 1 ~ 25 at%, 바람직하게는 1 ~ 20 at%, 보다 바람직하게는 2 ~ 12 at%.
- [0093] · Ta 와 N 의 조성비 (Ta:N) : 8:1 ~ 1:1.
- [0094] · Ta 의 함유율 : 바람직하게는 50 ~ 90 at%, 보다 바람직하게는 60 ~ 80 at%.
- [0095] · N 의 함유율 : 바람직하게는 5 ~ 30 at%, 보다 바람직하게는 10 ~ 25 at%.
- [0096] 상기 조성의 흡수체층 (15) 은, 그 결정 상태는 아모르퍼스이고, 표면의 평활성이 우수하다.
- [0097] 상기 조성의 흡수체층 (15) 은, 표면 조도 (rms) 가 0.5 nm 이하이다. 흡수체층 (15) 표면의 표면 조도가 크면, 흡수체층 (15) 에 형성되는 패턴의 에지 러프니스가 커져, 패턴의 치수 정밀도가 악화된다. 패턴이 미세해짐에 따라 에지 러프니스의 영향이 현저해지기 때문에, 흡수체층 (15) 표면은 평활한 것이 중요하다.
- [0098] 흡수체층 (15) 표면의 표면 조도 (rms) 가 0.5 nm 이하이면, 흡수체층 (15) 표면이 충분히 평활하기 때문에, 에지 러프니스의 영향에 의해 패턴의 치수 정밀도가 악화될 우려가 없다. 흡수체층 (15) 표면의 표면 조도 (rms) 는, 0.4 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0099] 흡수체층 (15) 은, 상기의 구성임으로써, 에칭 가스로서 염소계 가스를 사용하여 드라이 에칭을 실시하였을 때의 에칭 속도가 빠르고, 보호층 (14) 과의 에칭 선택비는 10 이상을 나타낸다. 본 명세서에 있어서, 에칭 선택비는, 하기 (1) 식을 사용하여 계산할 수 있다.
- [0100] · 에칭 선택비
- [0101] = (흡수체층 (15) 의 에칭 속도)/(보호층 (14) 의 에칭 속도) ... (1)
- [0102] 에칭 선택비는, 10 이상이 바람직하고, 11 이상인 것이 더욱 바람직하며, 12 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0103] 흡수체층 (15) 의 두께는, 50 ~ 100 nm 인 것이 바람직하다. 상기한 구성의 흡수체층 (15) 은, 마그네트론 스퍼터링법이나 이온 빔 스퍼터링법과 같은 스퍼터링법 등, 주지된 성막 방법을 이용하여 형성할 수 있다. 마그네트론 스퍼터링법을 이용하는 경우, 하기 (1) ~ (3) 의 방법으로 흡수체층 (15) 을 형성할 수 있다.
- [0104] (1) Ta 타깃, B 타깃 및 Si 타깃을 사용하고, Ar 로 희석한 질소 (N₂) 분위기 중에서 이들 각각의 타깃을 동시에 방전시킴으로써 흡수체층 (15) 을 형성한다.
- [0105] (2) TaB 화합물 타깃 및 Si 타깃을 사용하고, 이들 타깃을 Ar 로 희석한 N₂ 분위기 중에서 동시 방전시킴으로써 흡수체층 (15) 을 형성한다.
- [0106] (3) TaBSi 화합물 타깃을 사용하고, 이 3 원소가 일체화된 타깃을 Ar 로 희석한 N₂ 분위기 중에서 방전시킴으로써 흡수체층 (15) 을 형성한다.
- [0107] 한편, 상기 서술한 방법 중, 2 이상의 타깃을 동시에 방전시키는 방법 ((1), (2)) 에서는, 각 타깃의 투입 전력을 조절함으로써, 형성되는 흡수체층 (15) 의 조성을 제어할 수 있다.
- [0108] 상기 중에서도 (2) 및 (3) 의 방법이, 방전의 불안정화나 막의 조성이나 막두께의 편차를 회피할 수 있는 점에서 바람직하고, (3) 의 방법이 특히 바람직하다. TaBSi 화합물 타깃은, 그 조성이 Ta = 50 ~ 94 at%, Si = 5 ~ 30 at%, B = 1 ~ 20 at% 인 것이, 방전의 불안정화나 막의 조성이나 막두께의 편차를 회피할 수 있

는 점에서 특히 바람직하다.

- [0109] 상기 예시한 방법으로 흡수체층 (15) 을 형성하려면, 구체적으로는 이하의 성막 조건에서 실시하면 된다.
- [0110] [TaB 화합물 타깃 및 Si 타깃을 사용하는 방법 (2)]
- [0111] · 스퍼터 가스 : Ar 과 N₂ 의 혼합 가스 (N₂ 가스 농도 3 ~ 80 vol%, 바람직하게는 5 ~ 30 vol%, 보다 바람직하게는 8 ~ 15 vol%).
- [0112] · 가스압 : 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 10 × 10⁻¹ Pa, 바람직하게는 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 5 × 10⁻¹ Pa, 보다 바람직하게는 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 3 × 10⁻¹ Pa.
- [0113] · 투입 전력 (각 타깃에 대하여) : 30 ~ 1000 W, 바람직하게는 50 ~ 750 W, 보다 바람직하게는 80 ~ 500 W.
- [0114] · 성막 속도 : 2.0 ~ 60 nm/sec, 바람직하게는 3.5 ~ 45 nm/sec, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 nm/sec.
- [0115] [TaBSi 화합물 타깃을 사용하는 방법 (3)]
- [0116] · 스퍼터 가스 : Ar 과 N₂ 의 혼합 가스 (N₂ 가스 농도 3 ~ 80 vol%, 바람직하게는 5 ~ 30 vol%, 보다 바람직하게는 8 ~ 15 vol%).
- [0117] · 가스압 : 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 10 × 10⁻¹ Pa, 바람직하게는 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 5 × 10⁻¹ Pa, 보다 바람직하게는 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 3 × 10⁻¹ Pa.
- [0118] · 투입 전력 : 30 ~ 1000 W, 바람직하게는 50 ~ 750 W, 보다 바람직하게는 80 ~ 500 W.
- [0119] · 성막 속도 : 2.0 ~ 60 nm/sec, 바람직하게는 3.5 ~ 45 nm/sec, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 nm/sec.
- [0120] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크는, 도 2 에 나타내는 EUV 마스크 블랭크 (1') 와 같이, 흡수체층 (15) 상에 마스크 패턴의 검사에 사용하는 검사광에 있어서의 저반사층 (16) 이 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0121] EUV 마스크를 제작할 때, 흡수체층에 패턴을 형성한 후, 이 패턴이 설계대로 형성되어 있는지 여부를 검사한다. 이 마스크 패턴의 검사에서는, 검사광으로서 통상적으로 257 nm 정도의 광을 사용한 검사가 사용된다. 요컨대, 이 257 nm 정도의 광의 반사율의 차, 구체적으로는, 흡수체층 (15) 이 패턴 형성에 의해 제거되어 노출된 면과, 패턴 형성에 의해 제거되지 않고 남은 흡수체층 (15) 표면의 반사율의 차에 의해 검사된다. 여기에서, 전자는 보호층 (14) 표면이다. 따라서, 검사광의 파장에 대한 보호층 (14) 표면과 흡수체층 (15) 표면의 반사율의 차가 작으면 검사시의 콘트라스트가 악화되어, 정확한 검사를 할 수 없게 된다.
- [0122] 상기한 구성의 흡수체층 (15) 은, EUV 광선 반사율이 매우 낮아, EUV 마스크 블랭크의 흡수층으로서 우수한 특성을 갖고 있지만, 검사광의 파장에 대하여 본 경우, 광선 반사율이 반드시 충분히 낮다고는 할 수 없다. 이 결과, 검사광의 파장에서의 흡수체층 (15) 표면의 반사율과 보호층 (14) 표면의 반사율의 차가 작아져, 검사시의 콘트라스트가 충분히 얻어지지 않을 가능성이 있다. 검사시의 콘트라스트가 충분히 얻어지지 않으면, 마스크 검사에 있어서 패턴의 결함을 충분히 판별하지 못하여, 정확한 결함 검사를 실시할 수 없게 된다.
- [0123] 도 2 에 나타내는 EUV 마스크 블랭크 (1') 와 같이, 흡수체층 (15) 상에 저반사층 (16) 을 형성함으로써, 검사시의 콘트라스트가 양호해지고, 다른 표현으로 하면, 검사광의 파장에서의 광선 반사율이 매우 낮아진다. 이와 같은 목적으로 형성하는 저반사층 (16) 은, 검사광의 파장 영역의 광선을 조사하였을 때에, 그 검사광의 파장의 최대 광선 반사율이 15 % 이하인 것이 바람직하고, 10 % 이하인 것이 보다 바람직하며, 5 % 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0124] 저반사층 (16) 에 있어서의 검사광의 파장의 광선 반사율이 15 % 이하이면, 그 검사시의 콘트라스트가 양호하다. 구체적으로는, 보호층 (14) 표면에 있어서의 검사광의 파장의 반사율과, 저반사층 (16) 표면에 있어서의 검사광의 파장의 반사율의 콘트라스트가, 30 %, 바람직하게는 40 % 이상이 된다.
- [0125] 본 명세서에 있어서, 콘트라스트는 하기 (2) 식을 사용하여 구할 수 있다.
- [0126] · 콘트라스트 (%) = ((R₂ - R₁)/(R₂ + R₁)) × 100 ... (2)
- [0127] 여기에서, 검사광의 파장에 있어서의 R₂ 는 보호층 (14) 표면에서의 반사율이고, R₁ 은 저반사층 (16) 표면에서

의 반사율이다. 또한, 상기 R_1 및 R_2 는, 도 2 에 나타내는 EUV 마스크 블랭크 (1') 의 흡수체층 (15) 및 저반사층 (16) 에 패턴을 형성한 상태 (요컨대, 도 3 에 나타내는 상태) 에서 측정한다. 상기 R_2 는, 도 3 중, 패턴 형성에 의해 흡수체층 (15) 및 저반사층 (16) 이 제거되어, 외부로 노출된 보호층 (14) 표면에서 측정 한 값이며, R_1 은 패턴 형성에 의해 제거되지 않고 남은 저반사층 (16) 표면에서 측정 한 값이다.

- [0128] 본 발명에 있어서, 상기 식으로 나타내는 콘트라스트가 45 % 이상인 것이 보다 바람직하고, 60 % 이상인 것이 더욱 바람직하며, 80 % 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0129] 저반사층 (16) 은, 상기의 특성을 달성하기 위하여, 검사광의 파장의 굴절률이 흡수체층 (15) 보다 낮은 재료로 구성되고, 그 결정 상태가 아모르퍼스인 것이 바람직하다.
- [0130] 이와 같은 저반사층 (16) 의 구체예로는, Ta, B, Si 및 산소 (O) 를 이하에 서술하는 비율로 함유하는 것 (저반사층 (TaBSiO)) 을 들 수 있다.
- [0131] · B 의 함유율 : 1 at% 이상 5 at% 미만, 바람직하게는 1 ~ 4.5 at%, 보다 바람직하게는 1.5 ~ 4 at%.
- [0132] · Si 의 함유율 : 1 ~ 25 at%, 바람직하게는 1 ~ 20 at%, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 at%.
- [0133] · Ta 와 O 의 조성비 (Ta:O) : 7:2 ~ 1:2, 바람직하게는 7:2 ~ 1:1, 보다 바람직하게는 2:1 ~ 1:1.
- [0134] 또한, 저반사층 (16) 의 구체예로는, Ta, B, Si, O 및 N 을 이하에 서술하는 비율로 함유하는 것 (저반사층 (TaBSiON)) 을 들 수 있다.
- [0135] · B 의 함유율 : 1 at% 이상 5 at% 미만, 바람직하게는 1 ~ 4.5 at%, 보다 바람직하게는 2 ~ 4.0 at%.
- [0136] · Si 의 함유율 : 1 ~ 25 at%, 바람직하게는 1 ~ 20 at%, 보다 바람직하게는 2 ~ 10 at%.
- [0137] · Ta 와 O 및 N 의 조성비 (Ta:(O + N)) : 7:2 ~ 1:2, 바람직하게는 7:2 ~ 1:1, 보다 바람직하게는 2:1 ~ 1:1.
- [0138] 저반사층 (TaBSiO), (TaBSiON) 은, 상기의 구성인 점에서, 그 결정 상태는 아모르퍼스이고, 그 표면이 평활성이 우수하다. 구체적으로는, 저반사층 (TaBSiO), (TaBSiON) 표면의 표면 조도 (rms) 가 0.5 nm 이하이다.
- [0139] 상기한 바와 같이, 에지 러프니스의 영향에 의한 패턴의 치수 정밀도의 악화를 방지하기 때문에, 흡수체층 (15) 표면은 평활한 것이 중요하다. 저반사층 (16) 은, 흡수체층 (15) 상에 형성되기 때문에, 동일한 이유에서, 그 표면은 평활한 것이 중요하다.
- [0140] 저반사층 (16) 표면의 표면 조도 (rms) 가 0.5 nm 이하이면, 저반사층 (16) 표면이 충분히 평활하기 때문에, 에지 러프니스의 영향에 의해 패턴의 치수 정밀도가 악화될 우려가 없다. 저반사층 (16) 표면의 표면 조도 (rms) 는, 0.4 nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3 nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0141] 흡수체층 (15) 상에 저반사층 (16) 을 형성하는 경우, 흡수체층 (15) 과 저반사층 (16) 의 합계 두께가 55 ~ 130 nm 인 것이 바람직하다. 또한, 저반사층 (16) 의 두께가 흡수체층 (15) 의 두께보다 크면, 흡수체층 (15) 에서의 EUV 광 흡수 특성이 저하될 우려가 있기 때문에, 저반사층 (16) 의 두께는 흡수체층 (15) 의 두께 보다 작은 것이 바람직하다. 이 때문에, 저반사층 (16) 의 두께는 5 ~ 30 nm 인 것이 바람직하고, 10 ~ 20 nm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0142] 저반사층 (TaBSiO), (TaBSiON) 은, 마그네트론 스퍼터링법이나 이온 빔 스퍼터링법과 같은 스퍼터링법 등, 주지된 성막 방법을 이용하여 형성할 수 있고, 마그네트론 스퍼터링법을 이용하는 경우, 하기 (1) ~ (3) 의 방법으로 저반사층 (TaBSiO) 을 형성할 수 있다.
- [0143] (1) Ta 타깃, B 타깃 및 Si 타깃을 사용하고, 아르곤 (Ar) 으로 희석한 산소 (O₂) 분위기 중에서 이들 각각의 타깃을 동시에 방전시킴으로써 저반사층 (TaBSiO) 을 형성한다.
- [0144] (2) TaB 화합물 타깃 및 Si 타깃을 사용하고, 이들 타깃을 아르곤으로 희석한 산소 분위기 중에서 동시 방전시킴으로써 저반사층 (TaBSiO) 을 형성한다.
- [0145] (3) TaBSi 화합물 타깃을 사용하고, 이 3 원소가 일체화된 타깃을 아르곤으로 희석한 산소 분위기 중에서 방전시킴으로써 저반사층 (TaBSiO) 을 형성한다.
- [0146] 한편, 상기 서술한 방법 중, 2 이상의 타깃을 동시에 방전시키는 방법 ((1), (2)) 에서는, 각 타깃의 투입 전력

을 조절함으로써, 형성되는 저반사층 (TaBSiO) 의 조성을 제어할 수 있다.

- [0147] 상기 중에서도 (2) 및 (3) 의 방법이, 방전의 불안정화나 막의 조성이나 막두께의 편차를 회피할 수 있는 점에서 바람직하고, (3) 의 방법이 특히 바람직하다. TaBSi 화합물 타깃은, 그 조성이 Ta = 50 ~ 94 at%, Si = 5 ~ 30 at%, B = 1 ~ 20 at% 인 것이, 방전의 불안정화나 막의 조성이나 막두께의 편차를 회피할 수 있는 점에서 특히 바람직하다.
- [0148] 저반사층 (TaBSiON) 을 형성하는 경우, 아르곤으로 희석한 산소 분위기 대신에 아르곤으로 희석한 산소·질소 혼합 가스 분위기에서, 상기와 동일한 순서를 실시하면 된다.
- [0149] 상기의 방법으로 저반사층 (TaBSiO) 을 형성하려면, 구체적으로는 이하의 성막 조건에서 실시하면 된다.
- [0150] [TaB 화합물 타깃 및 Si 타깃을 사용하는 방법 (2)]
- [0151] ·스퍼터 가스 : Ar 과 O₂ 의 혼합 가스 (O₂ 가스 농도 3 ~ 80 vol%, 바람직하게는 5 ~ 30 vol%, 보다 바람직하게는 8 ~ 15 vol%).
- [0152] ·가스압 : 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 10 × 10⁻¹ Pa, 바람직하게는 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 5 × 10⁻¹ Pa, 보다 바람직하게는 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 3 × 10⁻¹ Pa.
- [0153] ·투입 전력 (각 타깃에 대하여) : 30 ~ 1000 W, 바람직하게는 50 ~ 750 W, 보다 바람직하게는 80 ~ 500 W.
- [0154] ·성막 속도 : 2.0 ~ 60 nm/sec, 바람직하게는 3.5 ~ 45 nm/sec, 보다 바람직하게는 5 ~ 30 nm/sec.
- [0155] [TaBSi 화합물 타깃을 사용하는 방법 (3)]
- [0156] ·스퍼터 가스 : Ar 과 O₂ 의 혼합 가스 (O₂ 가스 농도 3 ~ 80 vol%, 바람직하게는 5 ~ 30 vol%, 보다 바람직하게는 8 ~ 15 vol%).
- [0157] ·가스압 : 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 10 × 10⁻¹ Pa, 바람직하게는 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 5 × 10⁻¹ Pa, 보다 바람직하게는 1.0 × 10⁻¹ Pa ~ 3 × 10⁻¹ Pa.
- [0158] ·투입 전력 : 30 ~ 1000 W, 바람직하게는 50 ~ 750 W, 보다 바람직하게는 80 ~ 500 W.
- [0159] ·성막 속도 : 2.0 ~ 50 nm/sec, 바람직하게는 2.5 ~ 35 nm/sec, 보다 바람직하게는 5 ~ 25 nm/sec.
- [0160] 상기의 방법으로 저반사층 (TaBSiON) 을 형성하려면, 구체적으로는 이하의 성막 조건에서 실시하면 된다.
- [0161] [TaB 화합물 타깃 및 Si 타깃을 사용하는 방법 (2)]
- [0162] ·스퍼터 가스 : Ar 과 O₂ 와 N₂ 의 혼합 가스 (O₂ 가스 농도 5 ~ 30 체적%, N₂ 가스 농도 5 ~ 30 체적%, 바람직하게는 O₂ 가스 농도 6 ~ 25 체적%, N₂ 가스 농도 6 ~ 25 체적%, 보다 바람직하게는 O₂ 가스 농도 10 ~ 20 체적%, N₂ 가스 농도 15 ~ 25 체적%).
- [0163] ·가스압 : 1.0 × 10⁻² Pa ~ 10 × 10⁻² Pa, 바람직하게는 1.0 × 10⁻² Pa ~ 5 × 10⁻² Pa, 보다 바람직하게는 1.0 × 10⁻² Pa ~ 3 × 10⁻² Pa.
- [0164] ·투입 전력 (각 타깃에 대하여) : 30 ~ 1000 W, 바람직하게는 50 ~ 750 W, 보다 바람직하게는 80 ~ 500 W.
- [0165] ·성막 속도 : 2.0 ~ 50 nm/sec, 바람직하게는 2.5 ~ 35 nm/sec, 보다 바람직하게는 5 ~ 25 nm/sec.
- [0166] [TaBSi 화합물 타깃을 사용하는 방법 (3)]
- [0167] ·스퍼터 가스 : Ar 과 O₂ 와 N₂ 의 혼합 가스 (O₂ 가스 농도 5 ~ 30 체적%, N₂ 가스 농도 5 ~ 30 체적%, 바람직하게는 O₂ 가스 농도 6 ~ 25 체적%, N₂ 가스 농도 6 ~ 25 체적%, 보다 바람직하게는 O₂ 가스 농도 10 ~ 20 체적%, N₂ 가스 농도 15 ~ 25 체적%).
- [0168] ·가스압 : 1.0 × 10⁻² Pa ~ 10 × 10⁻² Pa, 바람직하게는 1.0 × 10⁻² Pa ~ 5 × 10⁻² Pa, 보다 바람직하게는

1.0×10^{-2} Pa ~ 3×10^{-2} Pa.

- [0169] · 투입 전력 : 30 ~ 1000 W, 바람직하게는 50 ~ 750 W, 보다 바람직하게는 80 ~ 500 W.
- [0170] · 성막 속도 : 2.0 ~ 50 nm/sec, 바람직하게는 2.5 ~ 35 nm/sec, 보다 바람직하게는 5 ~ 25 nm/sec.
- [0171] 또한, 도 2 에 나타내는 EUV 마스크 블랭크 (1') 와 같이, 흡수체층 (15) 상에 저반사층 (16) 을 형성하는 것이 바람직한 것은, 패턴의 검사광의 파장과 EUV 광의 파장이 상이하기 때문이다. 따라서, 패턴의 검사광으로서 EUV 광 (13.5 nm 부근) 을 사용하는 경우, 흡수체층 (15) 상에 저반사층 (16) 을 형성할 필요는 없을 것으로 생각된다. 검사광의 파장은, 패턴 치수가 작아지는 것에 수반하여 단파장측으로 시프트되는 경향이 있어, 장래적으로는 193 nm, 나아가서는 13.5 nm 로 시프트되는 것도 생각할 수 있다. 검사광의 파장이 13.5 nm 인 경우, 흡수체층 (15) 상에 저반사층 (16) 을 형성할 필요는 없을 것으로 생각된다.
- [0172] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크는, 반사층 (12), 중간층 (13), 보호층 (14), 흡수체층 (15), 저반사층 (16) 이외에, EUV 마스크 블랭크의 분야에 있어서 공지된 기능막을 갖고 있어도 된다. 이와 같은 기능막의 구체예로는, 예를 들어, 일본 공표특허공보 2003-501823호에 기재되어 있는 바와 같이, 기관의 정전 척킹을 촉진시키기 위하여, 기관의 이면측에 실시되는 고유전성 코팅을 들 수 있다. 여기에서, 기관의 이면이란, 도 1 의 기관 (11) 에 있어서, 반사층 (12) 이 형성되어 있는 측과는 반대측의 면을 가리킨다. 이와 같은 목적으로 기관의 이면에 실시하는 고유전성 코팅은, 시트 저항이 100 Ω/□ 이하가 되도록, 구성 재료의 전기 전도율과 두께를 선택한다. 고유전성 코팅의 구성 재료로는, 공지된 문헌에 기재되어 있는 것에서 넓게 선택할 수 있다. 예를 들어, 일본 공표특허공보 2003-501823호에 기재된 고유전율의 코팅, 구체적으로는, 실리콘, TiN, 몰리브덴, 크롬, 및 TaSi 로 이루어지는 군에서 선택되는 코팅을 적용할 수 있다. 고유전성 코팅의 두께는, 예를 들어 10 ~ 1000 nm 로 할 수 있다.
- [0173] 고유전성 코팅은, 공지된 성막 방법, 예를 들어, 마그네트론 스퍼터링법, 이온 빔 스퍼터링법과 같은 스퍼터링법, CVD 법, 진공 증착법, 전해 도금법을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0174] 또한, 본 발명은, 상기한 반사층 부착 기관, 및, EUV 마스크 블랭크에 더하여, 그 EUV 마스크 블랭크에 패턴 형성한 EUV 마스크도 제공한다.
- [0175] 본 발명의 EUV 마스크는, 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 흡수체층 (흡수체층 상에 저반사층이 형성되어 있는 경우에는, 흡수체층 및 저반사층) 을 적어도 패터닝함으로써 제조할 수 있다. 흡수체층 (흡수체층 상에 저반사층이 형성되어 있는 경우에는, 흡수체층 및 저반사층) 의 패터닝 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 흡수체층 (흡수체층 상에 저반사층이 형성되어 있는 경우에는, 흡수체층 및 저반사층) 상에 레지스트를 도포하여 레지스트 패턴을 형성하고, 이것을 마스크로서 흡수체층 (흡수체층 상에 저반사층이 형성되어 있는 경우에는, 흡수체층 및 저반사층) 을 에칭하는 방법을 채용할 수 있다. 레지스트의 재료나 레지스트 패턴의 묘화법은, 흡수체층 (흡수체층 상에 저반사층이 형성되어 있는 경우에는, 흡수체층 및 저반사층) 의 재질 등을 고려하여 적절히 선택하면 된다. 흡수체층 (흡수체층 상에 저반사층이 형성되어 있는 경우에는, 흡수체층 및 저반사층) 의 에칭 방법도 특별히 한정되지 않고, 반응성 이온 에칭 등의 드라이 에칭 또는 웨트 에칭을 채용할 수 있다. 흡수체층 (흡수체층 상에 저반사층이 형성되어 있는 경우에는, 흡수체층 및 저반사층) 을 패터닝한 후, 레지스트를 박리액으로 박리함으로써, 본 발명의 EUV 마스크가 얻어진다.
- [0176] 본 발명에 관련된 EUV 마스크를 사용하여 반도체 집적 회로를 제조함에 있어서는, EUV 광을 노광용 광원으로 사용하는 포토리소그래피법에 의한 반도체 집적 회로의 제조 방법에 적용할 수 있다. 구체적으로는, 레지스트를 도포한 실리콘 웨이퍼 등의 기관을 스테이지 상에 배치하고, 반사경을 조합하여 구성된 반사형의 노광 장치에 상기 EUV 마스크를 설치한다. 그리고, EUV 광을 광원으로부터 반사경을 개재하여 EUV 마스크에 조사하고, EUV 광을 EUV 마스크에 의해 반사시켜 레지스트가 도포된 기관에 조사한다. 이 패턴 전사 공정에 의해, 회로 패턴이 기관 상에 전사된다. 회로 패턴이 전사된 기관은, 현상에 의해 감광 부분 또는 비감광 부분을 에칭한 후, 레지스트를 박리한다. 반도체 집적 회로는, 이와 같은 공정을 반복함으로써 제조된다.
- [0177] 실시예
- [0178] 이하, 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 설명한다.
- [0179] [실시예 1]
- [0180] 본 실시예에서는, 도 2 에 나타내는 마스크 블랭크 (1') 를 제작하였다.

- [0181] 성막용의 기판 (11) 으로서, SiO₂-TiO₂ 계의 유리 기판 (외형 가로세로 6 인치 (152.4 mm), 두께가 6.3 mm) 을 사용하였다. 이 유리 기판의 열팽창률은 $0.2 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$, 영률은 67 GPa, 푸아송비는 0.17, 비강성은 $3.07 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$ 이다. 이 유리 기판을 연마에 의해, 표면 조도 (rms) 가 0.15 nm 이하인 평활한 표면과 100 nm 이하인 평탄도로 형성하였다.
- [0182] 기판 (11) 의 이면측에는, 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 두께 100 nm 의 Cr 막을 성막함으로써, 시트 저항 100 Ω/□ 의 고유전성 코팅 (도시 생략) 을 실시하였다.
- [0183] 평판 형상을 한 통상적인 정전 척에, 형성한 Cr 막을 사용하여 기판 (11) (외형 가로세로 6 인치 (152.4 mm), 두께 6.3 mm) 을 고정시키고, 그 기판 (11) 의 표면 상에 이온 빔 스퍼터링법을 이용하여 Mo 막 및 Si 막을 교대로 성막하는 것을 50 주기 반복함으로써, 합계 막두께 340 nm ((2.3 nm + 4.5 nm) × 50) 의 Mo/Si 다층 반사막 (반사층 (12)) 을 형성하였다. 또한, 다층 반사막 (12) 의 최상층은 Si 막이다.
- [0184] Mo 막 및 Si 막의 성막 조건은 이하와 같다.
- [0185] [Mo 막의 성막 조건]
- [0186] · 타겟 : Mo 타겟.
- [0187] · 스퍼터 가스 : Ar 가스 (가스압 0.02 Pa).
- [0188] · 전압 : 700 V.
- [0189] · 성막 속도 : 0.064 nm/sec.
- [0190] · 막두께 : 2.3 nm.
- [0191] [Si 막의 성막 조건]
- [0192] · 타겟 : Si 타겟 (붕소 도프).
- [0193] · 스퍼터 가스 : Ar 가스 (가스압 0.02 Pa).
- [0194] · 전압 : 700 V.
- [0195] · 성막 속도 : 0.077 nm/sec.
- [0196] · 막두께 : 4.5 nm.
- [0197] 다음으로, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막 표면을, 산소 함유 분위기로 하고, 대기중 (산소 농도 21 vol%) 에 실온하에서 10 분간 폭로시킨 후, 보호층 (14) 인 Ru 층을, 이온 빔 스퍼터링법을 이용하여 형성하였다. 또한, Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시켰을 때의 산소의 폭로량은, $760 \text{ (Torr)} \times 0.21 \times 600 \text{ (s)} = 9.6 \times 10^4 \text{ Torr} \cdot \text{s} = 9.6 \times 10^{10} \text{ L}$ 이 된다.
- [0198] 보호층 (14) 의 형성 조건은 이하와 같다.
- [0199] · 타겟 : Ru 타겟.
- [0200] · 스퍼터 가스 : Ar 가스 (가스압 0.02 Pa).
- [0201] · 전압 : 700 V.
- [0202] · 성막 속도 : 0.052 nm/sec.
- [0203] · 막두께 : 2.5 nm
- [0204] 다음으로, 보호층 (14) 상에, 흡수체층 (15) 으로서 TaBSiN 층을, 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 형성한다.
- [0205] TaBSiN 층의 성막 조건은 이하와 같다.
- [0206] [TaBSiN 층의 성막 조건]
- [0207] · 타겟 : TaBSi 화합물 타겟 (조성비 : Ta 80 at%, B 10 at%, Si 10 at%).

- [0208] · 스퍼터 가스 : Ar 과 N₂ 의 혼합 가스 (Ar : 86 체적%, N₂ : 14 체적%, 가스압 : 0.3 Pa).
- [0209] · 투입 전력 : 150 W.
- [0210] · 성막 속도 : 0.12 nm/sec.
- [0211] · 막두께 : 60 nm.
- [0212] 다음으로, 흡수체층 (15) 상에, 저반사층 (16) 으로서 TaBSiON 층을, 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 형성함으로써, 도 2 에 나타내는 마스크 블랭크 (1') 를 제작한다.
- [0213] TaBSiON 층의 성막 조건은 이하와 같다.
- [0214] [TaBSiON 층의 성막 조건]
- [0215] · 타겟 : TaBSi 타겟 (조성비 : Ta 80 at%, B 10 at%, Si 10 at%).
- [0216] · 스퍼터 가스 : Ar 과 N₂ 와 O₂ 의 혼합 가스 (Ar : 60 체적%, N₂ : 20 체적%, O₂ : 20 체적%, 가스압 : 0.3 Pa).
- [0217] · 투입 전력 : 150 W.
- [0218] · 성막 속도 : 0.18 nm/sec.
- [0219] · 막두께 : 10 nm.
- [0220] 상기의 순서로 얻어지는 마스크 블랭크에 대하여 하기의 평가를 실시한다.
- [0221] (1) 막 조성
- [0222] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 의 표면으로부터 반사층 (Mo/Si 다층 반사막) (12) 까지의 깊이 방향 조성을, X 선 광전자 분광 장치 (X-ray Photoelectron Spectrometer) (알박·파이사 제조 : Quantera SXM) 를 사용하여 측정함으로써, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막과 보호층 (14) 사이에 중간층 (13) 이 형성되어 있는 것을 확인하였다. 중간층 (13) 의 조성은, 산소 5 at%, Si 95 at% 였다. 또한, 중간층 (13) 의 막두께는 1 nm 였다.
- [0223] (2) 표면 조도
- [0224] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 의 표면 조도를, JIS-B 0601 (1994년) 에 따라, 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscope) (세이코 인스트루먼트사 제조 : 번호 SPI3800) 을 사용하여 확인하였다. 보호층 (14) 의 표면 조도 (rms) 는 0.15 nm 였다.
- [0225] (3) 세정 내성
- [0226] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 표면을 오존수에 의한 스핀 세정으로 합계 300 초 처리하였다. 이 처리 전후에 보호층 (14) 표면에 EUV 광 (파장 13.5 nm) 을 조사하고, EUV 반사율을 EUV 반사율계 (AIXUV 사 제조 MBR (제품명)) 를 사용하여 측정하였다. 이 처리 전후에서의 EUV 반사율의 저하는 0.4 % 로, 양호하였다.
- [0227] (4) 반사 특성 (콘트라스트 평가)
- [0228] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 표면에 있어서의 패턴 검사광 (파장 257 nm) 의 반사율을 분광 광도계를 사용하여 측정한다. 또한, 저반사층 (16) 까지 형성한 샘플에 대하여, 저반사층 (16) 표면에 있어서의 패턴 검사광의 반사율을 측정한다. 그 결과, 보호층 (14) 표면에서의 반사율은 60.0 % 이며, 저반사층 (16) 표면의 반사율은 6.9 % 이다. 이들 결과와 상기 서술한 식을 사용하여 콘트라스트를 구하면 79.4 % 가 된다.
- [0229] 얻어지는 EUV 마스크 블랭크 (1') 에 대하여, 저반사층 (16) 표면에 EUV 광 (파장 13.5 nm) 을 조사하여 EUV 광의 반사율을 측정한다. 그 결과, EUV 광의 반사율은 0.4 % 로, EUV 흡수 특성이 우수하다는 것이 확인된다.
- [0230] (5) 에칭 특성

- [0231] 에칭 특성에 대해서는, 상기 순서로 제작된 EUV 마스크 블랭크를 사용하여 평가하는 대신에 이하의 방법으로 평가한다.
- [0232] RF 플라즈마 에칭 장치의 시료대 (4 인치 석영 기판) 상에, 시료로서 하기에 기재된 방법으로 Ru 막 또는 TaBSiN 막이 각각 성막된 Si 칩 (10 mm × 30 mm) 을 설치한다. 이 상태에서 시료대에 설치된 Si 칩의 Ru 막 또는 TaBSiN 막을 이하의 조건으로 플라즈마 RF 에칭을 실시한다.
- [0233] · 바이어스 RF : 50 W.
- [0234] · 에칭 시간 : 120 sec.
- [0235] · 트리거 압력 : 3 Pa.
- [0236] · 에칭 압력 : 1 Pa.
- [0237] · 에칭 가스 : Cl₂/Ar.
- [0238] · 가스 유량 (Cl₂/Ar) : 20/80 sccm.
- [0239] · 전극 기판간 거리 : 55 mm.
- [0240] Ru 막의 성막은, 이온 빔 스퍼터링법에 의해, 이하의 성막 조건에서 실시한다.
- [0241] [Ru 막의 성막 조건]
- [0242] · 타겟 : Ru 타겟.
- [0243] · 스퍼터 가스 : Ar 가스 (가스압 : 2 mTorr, 유량 : 15 sccm).
- [0244] · 출력 : 150 W.
- [0245] · 성막 속도 : 0.023 nm/sec.
- [0246] · 막두께 : 2.5 nm.
- [0247] TaBSiN 막은, 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여, TaB 타겟 및 Si 타겟을 질소 분위기하에서 동시 방전시킴으로써 성막한다. 또한, 성막은 이하의 3 가지 조건에서 실시한다.
- [0248] [TaBSiN 막의 성막 조건 (1)]
- [0249] · 타겟 : TaB 타겟 (조성비 : Ta 80 at%, B 20 at%), Si 타겟.
- [0250] · 스퍼터 가스 : Ar 과 N₂ 의 혼합 가스 (Ar : 86 체적%, N₂ : 14 체적%, 가스압 : 2 mTorr).
- [0251] · 출력 : 150 W (TaB 타겟), 30 W (Si 타겟).
- [0252] · 성막 속도 : 0.13 nm/sec.
- [0253] · 막두께 : 60 nm.
- [0254] [TaBSiN 막의 성막 조건 (2)]
- [0255] · 타겟 : TaB 타겟 (조성비 : Ta 80 at%, B 20 at%), Si 타겟.
- [0256] · 스퍼터 가스 : Ar 가스, N₂ 가스 (Ar : 86 체적%, N₂ : 14 체적%, 가스압 : 2 mTorr).
- [0257] · 출력 : 150 W (TaB 타겟), 50 W (Si 타겟).
- [0258] · 성막 속도 : 0.12 nm/sec.
- [0259] · 막두께 : 60 nm
- [0260] [TaBSiN 막의 성막 조건 (3)]
- [0261] · 타겟 : TaB 타겟 (조성비 : Ta 80 at%, B 20 at%), Si 타겟.
- [0262] · 스퍼터 가스 : Ar 가스, N₂ 가스 (Ar : 86 체적%, N₂ : 14 체적%, 가스압 : 2 mTorr, 유량 : 13 sccm (Ar),

2 sccm (N₂)).

- [0263] · 출력 : 150 W (TaB 타깃), 100 W (Si 타깃).
- [0264] · 성막 속도 : 0.11 nm/sec.
- [0265] · 막두께 : 60 nm.
- [0266] 상기 조건에서 성막한 Ru 막, 및 TaBSiN 막 (1) ~ (3) 에 대하여 에칭 속도를 구하고, 하기 (3) 식을 사용하여 에칭 선택비를 구한다.
- [0267] · 에칭 선택비
- [0268] = (TaBSiN 막의 에칭 속도)/(Ru 막의 에칭 속도) ... (3)
- [0269] 보호층 (14) 과의 에칭 선택비는 10 이상이 바람직하는데, TaBSiN 막 (1) ~ (3) 의 에칭 선택비는 이하와 같아, 모두 충분한 선택비를 갖고 있다.
- [0270] · TaBSiN 막 (1) : 10.0
- [0271] · TaBSiN 막 (2) : 12.3
- [0272] · TaBSiN 막 (3) : 13.9
- [0273] [실시예 2]
- [0274] 실시예 2 는, 이하의 조건에 따라, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막을 산소 함유 분위기에 폭로시킨 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 순서를 실시하였다.
- [0275] [폭로 조건] (RF 방전 중에 폭로 가스 및 캐리어 가스를 공급)
- [0276] · 캐리어 가스 : Ar 가스, 유량 17 sccm.
- [0277] · 폭로 가스 : 산소 가스, 유량 50 sccm.
- [0278] · 산소 가스압 : 0.2 mTorr (2.6×10^{-2} Pa).
- [0279] · 분위기 압력 : 0.3 mTorr (3.5×10^{-2} Pa).
- [0280] · 폭로 시간 : 600 sec.
- [0281] · 폭로 온도 : 20 °C.
- [0282] · 폭로량 : 1.2×10^5 L (1 L (Langmuir) = 1×10^{-6} Torr · s)
- [0283] 상기의 순서로 얻어지는 마스크 블랭크에 대하여 하기의 평가를 실시하였다.
- [0284] (1) 막 조성
- [0285] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 의 표면으로부터 반사층 (Mo/Si 다층 반사막) (12) 까지의 깊이 방향 조성을, X 선 광전자 분광 장치 (X-ray Photoelectron Spectrometer) (알박 · 파이사 제조 : Quantera SXM) 를 사용하여 측정함으로써, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막과 보호층 (14) 사이에 중간층 (13) 이 형성되어 있는 것을 확인하였다. 중간층 (13) 의 조성은, 산소 3 at%, Si 97 at% 였다. 또한, 중간층 (13) 의 막두께는 1 nm 였다.
- [0286] (2) 표면 조도
- [0287] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 의 표면 조도를, JIS-B 0601 (1994년) 에 따라, 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscope) (세이코 인스트루먼트사 제조 : 번호 SPI3800) 을 사용하여 확인하였다. 보호층 (14) 의 표면 조도 (rms) 는 0.15 nm 였다.
- [0288] (3) 세정 내성
- [0289] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 표면을 오존수에 의한 스핀 세정으로 합계 300 초 처리하였다. 이 처리 전후에 보호층 (14) 표면에 EUV 광 (파장 13.5 nm) 을 조사하고, EUV 반사율을

EUV 반사율계 (AIXUV 사 제조 MBR (제품명)) 를 사용하여 측정하였다. 이 처리 전후에서의 EUV 반사율의 저하는 0.5 % 였다.

- [0290] [실시예 3]
- [0291] 실시예 3 은, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막을 산소 함유 분위기에 폭로시킬 때에, 이하의 조건에 따라, RF 방전을 실시하지 않고, Si 막 표면에 자외선을 조사하는 것 이외에는, 실시예 2 와 동일한 순서로 실시하였다.
- [0292] [폭로 조건] (RF 방전을 실시하지 않고, 폭로 가스 및 캐리어 가스를 공급)
- [0293] · 캐리어 가스 : Ar 가스, 유량 17 sccm.
- [0294] · 폭로 가스 : 산소 가스, 유량 50 sccm.
- [0295] · 산소 가스 분압 : 0.2 mTorr (2.6×10^{-2} Pa).
- [0296] · 분위기 압력 : 0.3 mTorr ($3.5 \text{ Torr} \times 10^{-2}$ Pa).
- [0297] · 분위기 온도 : 20 ℃.
- [0298] · 폭로 시간 : 600 sec.
- [0299] · 폭로량 : 1.2×10^5 L (1 L (Langmuir) = 1×10^{-6} Torr · s).
- [0300] · 자외선 조사 광원 : 아르곤 엑시머 램프.
- [0301] · 자외선 파장 : 126 nm.
- [0302] · 램프창 (불화마그네슘) ~ 기판간 거리 : 5 cm
- [0303] 상기의 순서로 얻어진 마스크 블랭크에 대하여 하기의 평가를 실시하였다.
- [0304] (1) 막 조성
- [0305] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 의 표면으로부터 반사층 (Mo/Si 다층 반사막) (12) 까지의 깊이 방향 조성을, X 선 광전자 분광 장치 (X-ray Photoelectron Spectrometer) (알박 · 파이 사 제조 : Quantera SXM) 를 사용하여 측정함으로써, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막과 보호층 (14) 사이에 중간층 (13) 이 형성되어 있는 것을 확인하였다. 중간층 (13) 의 조성은, 산소 3 at%, Si 97 at% 였다. 또한, 중간층 (13) 의 막두께는 1 nm 였다.
- [0306] (2) 표면 조도
- [0307] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 의 표면 조도를, JIS-B 0601 (1994년) 에 따라, 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscope) (세이코 인스트루먼트사 제조 : 번호 SPI3800) 을 사용하여 확인하였다. 보호층 (14) 의 표면 조도 (rms) 는 0.15 nm 였다.
- [0308] (3) 세정 내성
- [0309] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 표면을 오존수에 의한 스핀 세정으로 함께 300 초 처리하였다. 이 처리 전후에 보호층 (14) 표면에 EUV 광 (파장 13.5 nm) 을 조사하고, EUV 반사율계 (AIXUV 사 제조 MBR (제품명)) 를 사용하여 측정하였다. 이 처리 전후에서의 EUV 반사율의 저하는 0.5 % 였다.
- [0310] [비교예 1]
- [0311] 비교예 1 은, 반사층 (Mo/Si 다층 반사막) (12) 의 형성 후, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막을 산소 함유 분위기에 폭로시키지 않고 보호층 (14) 을 형성한 것 이외에는 실시예 1 과 동일한 순서를 실시하였다.
- [0312] 상기의 순서로 얻어진 마스크 블랭크에 대하여 하기의 평가를 실시하였다.
- [0313] (1) 막 조성
- [0314] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 의 표면으로부터 반사층 (Mo/Si 다층 반사

막) (12) 까지의 깊이 방향 조성을, X 선 광전자 분광 장치 (X-ray Photoelectron Spectrometer) (알박·파이어사 제조 : Quanterra SXM) 를 사용하여 측정함으로써, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막과 보호층 (14) 사이에 중간층 (13) 의 형성은 확인되지 않고, Si 층과 보호층 (14) 의 적층체에 있어서의 산소 함유율은 0 % 였다.

[0315] (2) 표면 조도

[0316] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 의 표면 조도를, JIS-B 0601 (1994년) 에 따라, 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscope) (세이코 인스트루먼트사 제조 : 번호 SPI3800) 을 사용하여 확인하였다. 보호층 (14) 의 표면 조도 (rms) 는 0.15 nm 였다.

[0317] (3) 세정 내성

[0318] 상기의 순서로 보호층 (14) 까지 형성한 샘플에 대하여, 보호층 (14) 표면을 오존수에 의한 스핀 세정으로 함께 300 초 처리하였다. 이 처리 전후에 보호층 (14) 표면에 EUV 광 (파장 13.5 nm) 을 조사하고, EUV 반사율을 EUV 반사율계 (AIXUV 사 제조 MBR (제품명)) 를 사용하여 측정하였다. 이 처리 전후에서의 EUV 반사율의 저하는 1 % 였다.

[0319] 이 결과로부터, 비교예 1 의 마스크 블랭크는, 실시예 1, 2 의 마스크 블랭크에 비해 세정 내성이 열등한 것이 확인되었다.

[0320] [실시예 4]

[0321] 본 실시예에서는, 도 4 에 나타내는 EUVL 용 다층막 미러 (21) 를 제작하였다.

[0322] 성막용의 기판 (11) 으로서 SiO₂-TiO₂ 계의 유리 기판을 사용하였다. 이 유리 기판의 열팽창률은 $0.2 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$, 영률은 67 GPa, 푸아송비는 0.17, 비강성은 $3.07 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$ 이다. 이 유리 기판을 연마에 의해, 표면 조도 (rms) 가 0.15 nm 이하인 평활한 표면으로 형성하였다.

[0323] 그 기판 (11) 의 표면 상에 이온 빔 스퍼터법을 이용하여 Mo 막 및 Si 막을 교대로 성막하는 것을 50 주기 반복함으로써, 함께 막두께 340 nm ((2.3 nm + 4.5 nm) × 50) 의 Mo/Si 다층 반사막 (반사층 (12)) 을 형성하였다. 또한, 다층 반사막 (12) 의 최상층은 Si 막이다.

[0324] Mo 막 및 Si 막의 성막 조건은 이하와 같다.

[0325] [Mo 막의 성막 조건]

[0326] · 타겟 : Mo 타겟.

[0327] · 스퍼터 가스 : Ar 가스 (가스압 0.02 Pa).

[0328] · 전압 : 700 V.

[0329] · 성막 속도 : 0.064 nm/sec.

[0330] · 막두께 : 2.3 nm.

[0331] [Si 막의 성막 조건]

[0332] · 타겟 : Si 타겟 (붕소 도프).

[0333] · 스퍼터 가스 : Ar 가스 (가스압 0.02 Pa).

[0334] · 전압 : 700 V.

[0335] · 성막 속도 : 0.077 nm/sec.

[0336] · 막두께 : 4.5 nm.

[0337] 다음으로, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막 표면을, 산소 함유 분위기로 하고, 대기중 (산소 농도 21 vol%) 에 실온하에서 10 분간 폭로시킨 후, 보호층 (14) 인 Ru 층을, 이온 빔 스퍼터법을 이용하여 형성하였다. 또한, Si 막 표면을 산소 함유 분위기에 폭로시켰을 때의 산소의 폭로량은, 760 (Torr) ×

$0.21 \times 600 \text{ (s)} = 9.6 \times 10^4 \text{ Torr} \cdot \text{s} = 9.6 \times 10^{10} \text{ L}$ 이 된다.

- [0338] 보호층 (14) 의 형성 조건은 이하와 같다.
- [0339] · 타깃 : Ru 타깃.
- [0340] · 스퍼터 가스 : Ar 가스 (가스압 0.02 Pa).
- [0341] · 전압 : 700 V.
- [0342] · 성장 속도 : 0.052 nm/sec.
- [0343] · 막두께 : 2.5 nm.
- [0344] 상기의 순서로 얻어진 EUVL 용 다층막 미러에 대하여 하기의 평가를 실시하였다.
- [0345] (1) 막 조성
- [0346] 보호층 (14) 의 표면으로부터 반사층 (Mo/Si 다층 반사막) (12) 까지의 깊이 방향 조성을, X 선 광전자 분광 장치 (X-ray Photoelectron Spectrometer) (알박·파이사 제조 : Quantera SXM) 를 사용하여 측정함으로써, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막과 보호층 (14) 사이에 중간층 (13) 이 형성되어 있는 것을 확인하였다. 중간층 (13) 의 조성은, 산소 5 at%, Si 95 at% 였다. 또한, 중간층 (13) 의 막두께는 1 nm 였다.
- [0347] (2) 표면 조도
- [0348] 보호층 (14) 의 표면 조도를, JIS-B 0601 (1994년) 에 따라, 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscope) (세이코 인스트루먼트사 제조 : 번호 SPI3800) 을 사용하여 확인하였다. 보호층 (14) 의 표면 조도 (rms) 는 0.15 nm 였다.
- [0349] (3) 세정 내성
- [0350] 보호층 (14) 표면을 오존수에 의한 스핀 세정으로 함께 300 초 처리하였다. 이 처리 전후에 보호층 (14) 표면에 EUV 광 (파장 13.5 nm) 을 조사하고, EUV 반사율을 EUV 반사율계를 사용하여 측정하였다. 이 처리 전후에서의 EUV 반사율의 저하는 0.4 % 였다.
- [0351] [실시예 5]
- [0352] 실시예 5 는, 이하의 조건에 따라, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막을 산소 함유 분위기에 폭로시킨 것 이외에는, 실시예 4 와 동일한 순서를 실시하였다.
- [0353] [폭로 조건]
- [0354] · 캐리어 가스 : Ar 가스, 유량 17 sccm.
- [0355] · 폭로 가스 : 산소 가스, 유량 50 sccm.
- [0356] · 산소 가스압 : 0.2 mTorr (2.6×10^{-2} Pa).
- [0357] · 분위기 압력 : 0.3 mTorr (3.5×10^{-2} Pa).
- [0358] · 폭로 시간 : 600 sec.
- [0359] · 폭로 온도 : 20 ℃.
- [0360] · 폭로량 : $1.2 \times 10^5 \text{ L}$ (1 L (Langmuir) = $1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$)
- [0361] 상기의 순서로 얻어지는 EUVL 용 다층막 미러에 대하여 하기의 평가를 실시하였다.
- [0362] (1) 막 조성
- [0363] 보호층 (14) 의 표면으로부터 반사층 (Mo/Si 다층 반사막) (12) 까지의 깊이 방향 조성을, X 선 광전자 분광 장치 (X-ray Photoelectron Spectrometer) (알박·파이사 제조 : Quantera SXM) 를 사용하여 측정함으로써, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막과 보호층 (14) 사이에 중간층 (13) 이 형성되어 있는 것을 확인하였다. 중간층 (13) 의 조성은, 산소 3 at%, Si 97 at% 였다. 또한, 중간층 (13) 의 막두께는 1 nm 였다.

- [0364] (2) 표면 조도
- [0365] 보호층 (14) 의 표면 조도를, JIS-B 0601 (1994년) 에 따라, 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscope) (세이코 인스트루먼트사 제조 : 번호 SPI3800) 을 사용하여 확인하였다. 보호층 (14) 의 표면 조도 (rms) 는 0.15 nm 였다.
- [0366] (3) 세정 내성
- [0367] 보호층 (14) 표면을 오존수에 의한 스핀 세정으로 함께 300 초 처리하였다. 이 처리 전후에 보호층 (14) 표면에 EUV 광 (파장 13.5 nm) 을 조사하고, EUV 반사율을 EUV 반사율계 (AIXUV 사 제조 MBR (제품명)) 를 사용하여 측정하였다. 이 처리 전후에서의 EUV 반사율의 저하는 0.5 % 였다.
- [0368] [비교예 2]
- [0369] 비교예 2 는, 반사층 (Mo/Si 다층 반사막) (12) 의 형성 후, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막을 산소 함유 분위기에 폭로시키지 않고 보호층 (14) 을 형성한 것 이외에는 실시예 4 와 동일한 순서로 실시하였다.
- [0370] 상기의 순서로 얻어진 EUVL 용 다층막 미러에 대하여 하기의 평가를 실시하였다.
- [0371] (1) 막 조성
- [0372] 보호층 (14) 의 표면으로부터 반사층 (Mo/Si 다층 반사막) (12) 까지의 깊이 방향 조성을, X 선 광전자 분광 장치 (X-ray Photoelectron Spectrometer) (알박·파이사 제조 : Quantera SXM) 를 사용하여 측정함으로써, Mo/Si 다층 반사막의 최상층인 Si 막과 보호층 (14) 사이에 중간층 (13) 의 형성은 확인되지 않고, Si 층과 보호층 (14) 의 적층체에 있어서의 산소 함유율은 0 % 였다.
- [0373] (2) 표면 조도
- [0374] 보호층 (14) 의 표면 조도를, JIS-B 0601 (1994년) 에 따라, 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscope) (세이코 인스트루먼트사 제조 : 번호 SPI3800) 을 사용하여 확인하였다. 보호층 (14) 의 표면 조도 (rms) 는 0.15 nm 였다.
- [0375] (3) 세정 내성
- [0376] 보호층 (14) 표면을 오존수에 의한 스핀 세정으로 함께 300 초 처리하였다. 이 처리 전후에 보호층 (14) 표면에 EUV 광 (파장 13.5 nm) 을 조사하고, EUV 반사율을 EUV 반사율계를 사용하여 측정하였다. 이 처리 전후에서의 EUV 반사율의 저하는 1 % 였다.
- [0377] 이 결과로부터, 비교예 2 의 EUVL 용 다층막 미러는, 실시예 4, 5 의 EUVL 용 다층막 미러에 비해 세정 내성이 열등한 것이 확인되었다.
- [0378] 산업상 이용가능성
- [0379] 본 발명의 반사층 부착 기관, 및 그 반사층 부착 기관을 사용한 EUV 마스크 블랭크나 EUV 미러에 의하면, Ru 보호층의 산화에 의한 EUV 광선 반사율의 저하가 억제되어 있기 때문에, 노광 조건을 도중에 변경할 필요가 적어져, EUV 마스크나 EUV 미러의 수명의 장기화를 도모할 수 있다.
- [0380] 또한, 본 발명의 EUV 마스크 블랭크를 사용하여 제작되는 EUV 마스크는, EUV 노광시에 있어서, EUV 광선 반사율의 시간 경과적인 변화가 작은, 신뢰성이 높은 EUV 마스크이고, 미세한 패턴으로 이루어지는 집적 회로의 제조에 유용하다.
- [0381] 한편, 2009년 12월 4일에 출원된 일본 특허 출원 2009-276178호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하여, 본 발명의 개시로서 받아들이는 것이다.

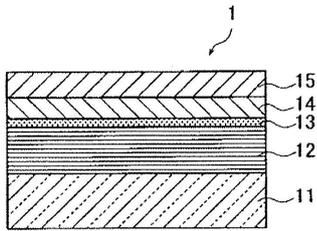
부호의 설명

- [0382] 1, 1' : EUV 마스크 블랭크
- 11 : 기관
- 12 : 반사층
- 13 : 중간층

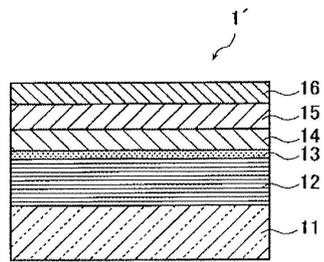
- 14 : 보호층
- 15 : 흡수체층
- 16 : 저반사층
- 21 : EUV 미러

도면

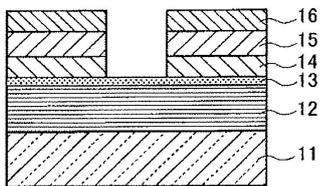
도면1



도면2



도면3



도면4

