



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0141083
(43) 공개일자 2019년12월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/24 (2012.01) G03F 1/52 (2012.01)
G03F 7/09 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)
H01L 21/033 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 1/24 (2013.01)
G03F 1/52 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0066478
- (22) 출원일자 2019년06월05일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-112601 2018년06월13일 일본(JP)
JP-P-2019-090435 2019년05월13일 일본(JP)

- (71) 출원인
에이지씨 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코
- (72) 발명자
다나베 히로요시
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코 에이지씨 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인
장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 15 항

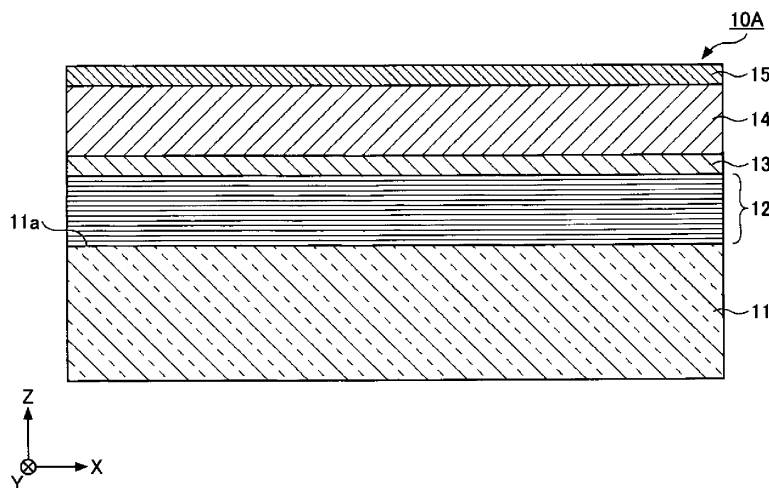
(54) 발명의 명칭 반사형 마스크 블랭크, 반사형 마스크 및 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법

(57) 요약

흡수층의 표면이 산화하여, 흡수층의 표면에 결함이 발생하는 것을 억제할 수 있는 반사형 마스크 블랭크를 제공한다.

반사형 마스크 블랭크(10A)는 기판(11) 상에 EUV광을 반사하는 반사층(12)과, EUV광을 흡수하는 흡수층(14)을 기판측으로부터 이 순서대로 갖는 반사형 마스크 블랭크이며, 흡수층(14)은 Sn을 함유하고, 흡수층(14) 상에 흡수층(14)의 산화를 방지하는 방지층(15)을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/091 (2013.01)

G03F 7/2004 (2013.01)

G03F 7/70033 (2013.01)

H01L 21/02266 (2013.01)

H01L 21/0337 (2013.01)

H01L 2924/0105 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기판 상에, EUV광을 반사하는 반사층과, EUV광을 흡수하는 흡수층을 기판측으로부터 이 순서대로 갖는 반사형 마스크 블랭크이며,

상기 흡수층은 Sn을 함유하고,

상기 흡수층 상에 상기 흡수층의 산화를 방지하는 방지층을 갖는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방지층은, Ta, Ru, Cr, Ti 및 Si로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하고, Sn 및 산소를 함유하지 않는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 방지층은, Ta 단체, Ru 단체, Cr 단체, Ti 단체, Si 단체, Ta의 질화물, Ru의 질화물, Cr의 질화물, Ti의 질화물, Si의 질화물, Ta의 붕화물, Ru의 붕화물, Cr의 붕화물, Ti의 붕화물, Si의 붕화물 및 Ta의 붕소질화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 성분을 함유하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방지층은, He, Ne, Ar, Kr 및 Xe로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방지층의 막 두께는 10nm 이하인 반사형 마스크 블랭크.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흡수층은, Ta, Cr 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 함유하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방지층 상에 안정층을 갖는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 안정층은, Ta을 포함하는 산화물, 산질화물 및 산붕화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 안정층의 막 두께는 10nm 이하인 반사형 마스크 블랭크.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반사층과 상기 흡수층 사이에 보호층을 갖는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방지층 상 또는 상기 방지층의 최표면측의 층 상에 하드 마스크층을 갖는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 하드 마스크층은, Cr, Si 및 Ru로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 반사형 마스크 블랭크의 상기 흡수층에, 패턴이 형성되어 있는 반사형 마스크.

청구항 14

기판 상에, EUV광을 반사하는 반사층과, EUV광을 흡수하는 흡수층을 상기 기판측으로부터 이 순서대로 갖는 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법이며,

상기 기판 상에 상기 반사층을 형성하는 공정과,

상기 반사층 상에 Sn을 함유하는 상기 흡수층을 형성하는 공정과,

상기 흡수층 상에 상기 흡수층의 산화를 방지하는 방지층을 형성하는 공정

을 포함하는 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 흡수층을 형성하는 공정과, 상기 방지층을 형성하는 공정을, 2원 스퍼터법을 사용함으로써, 성막실 내에서 연속하여 실시하는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반사형 마스크 블랭크, 반사형 마스크 및 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 반도체 디바이스를 구성하는 집적 회로의 미세화에 수반하여, 가시광이나 자외광(파장 193 내지 365nm) 또는 ArF 엑시머 레이저광(파장 193nm) 등을 사용한 종래의 노광 기술을 대신하는 노광 방법으로서, 극단 자외광(Extreme Ultra Violet: 이하, 「EUV」라고 칭한다.) 리소그래피가 검토되고 있다.

[0003] EUV 리소그래피에서는, 노광에 사용하는 광원으로서, ArF 엑시머 레이저광보다도 단파장의 EUV광이 사용된다. 또한, EUV광이란, 연X선 영역 또는 진공 자외선 영역의 파장의 광을 말하며, 구체적으로는, 파장이 0.2 내지 100nm 정도인 광이다. EUV광으로서, 예를 들어, 파장이 13.5nm 정도인 EUV광이 사용된다.

[0004] EUV광은, 모든 물질에 대하여 흡수되기 쉽기 때문에, 종래의 노광 기술에서 사용되고 있었던 굴절 광학계를 사용할 수 없다. 그 때문에, EUV 리소그래피에서는, 반사형 마스크나 미러 등의 반사 광학계가 사용된다. EUV 리소그래피에 있어서는, 반사형 마스크를 전사용 마스크로서 사용할 수 있다.

[0005] 반사형 마스크는, 기판 상에 EUV광을 반사하는 반사층이 형성되고, 해당 반사층 상에 EUV광을 흡수하는 흡수층이 패턴 형상으로 형성되어 있다. 반사형 마스크는, 기판 상에 반사층 및 흡수층을 기판측으로부터 이 순서로 적층하여 구성된 반사형 마스크 블랭크를 원판으로서 사용하고, 흡수층의 일부를 제거하여 소정의 패턴으로 형성한 후, 세정액으로 세정함으로써 얻어진다.

[0006] 반사형 마스크에 입사한 EUV광은, 흡수층에서 흡수되고, 반사층에서 반사된다. 반사된 EUV광은, 광학계에 의해 노광 재료(레지스트를 도포한 웨이퍼)의 표면에 결상된다. 이에 의해, 흡수층의 패턴이 노광 재료의 표면에 전사된다.

[0007] EUV 리소그래피에 있어서는, EUV광은, 통상, 약 6° 경사진 방향으로부터 반사형 마스크에 입사되고, 마찬가지로 비스듬히 반사되고 있다. 그 때문에, 흡수층의 막 두께가 두꺼우면, EUV광의 광로가 차단될(새도잉(Shadowing)) 가능성이 있다. 새도잉의 영향에 의해, 기판 등에 흡수층의 그림자가 되는 부분이 발생하면, 노광 재료의 표면 상에는 반사형 마스크의 패턴이 충실하게 전사되지 않아, 패턴 정밀도가 악화될 가능성이 있다.

한편, 흡수층의 막 두께를 얇게 하면, 반사형 마스크에서의 EUV광의 차광 성능은 저하되고, EUV광의 반사율이 커지기 때문에, 반사형 마스크의 패턴 부분과 그 이외의 부분의 콘트라스트가 저하될 가능성이 있다.

[0008] 그래서, 반사형 마스크의 패턴을 충실하게 전사하면서 콘트라스트의 저하를 억제하는 반사형 마스크 블랭크에 대하여 검토되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1에는, 흡수체막을, Ta을 주성분으로 해서 50원자%(at%) 이상 포함하고, 또한 Te, Sb, Pt, I, Bi, Ir, Os, W, Re, Sn, In, Po, Fe, Au, Hg, Ga 및 Al로부터 선택된 적어도 1종의 원소를 포함하는 재료로 구성된 반사형 마스크 블랭크가 기재되어 있다.

[0009] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 반사형 마스크 블랭크에서는, 흡수체막의 표면이 산화하여 흡수체막의 표면에 미립자가 발생하여, 흡수체막의 표면에 결함이 발생할 가능성이 있다. 예를 들어, 흡수체막이 Ta 및 Sn의 합금으로 형성되어 있는 경우, 흡수체막의 표면이 산화하여, 흡수체막의 표면에 산화주석의 미립자가 발생할 가능성이 있다. 반사형 마스크를 제작할 때에, 건식 에칭으로 흡수체막을 깎아야할 장소에 미립자가 존재하면, 이 부분이 에칭되지 않고 흡수체막이 남는 패턴 결함이 될 가능성이 있다. 이 경우, 웨이퍼 노광 시에 반사형 마스크 상의 패턴 결함이, 웨이퍼에 도포한 노광 재료(레지스트)에 전사되기 때문에 바람직하지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2007-273678호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일 형태는, 흡수층의 표면이 산화하여, 흡수층의 표면에 결함이 발생하는 것을 억제할 수 있는 반사형 마스크 블랭크의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 따른 반사형 마스크 블랭크의 일 형태는, 기관 상에, EUV광을 반사하는 반사층과, EUV광을 흡수하는 흡수층을 기관측으로부터 이 순서대로 갖는 반사형 마스크 블랭크이며, 상기 흡수층은 Sn을 함유하고, 상기 흡수층 상에 흡수층의 산화를 방지하는 방지층을 갖는다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 일 형태에 의하면, 흡수층의 표면이 산화하여, 흡수층의 표면에 결함이 발생하는 것을 억제할 수 있는 반사형 마스크 블랭크를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 제1 실시 형태에 따른 반사형 마스크 블랭크의 개략 단면도이다.
- 도 2는 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법의 일례를 도시하는 흐름도이다.
- 도 3은 반사형 마스크 블랭크의 다른 형태의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 4는 반사형 마스크 블랭크의 다른 형태의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 5는 반사형 마스크의 구성의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 6은 반사형 마스크의 제조 공정을 설명하는 도면이다.
- 도 7은 제2 실시 형태에 따른 반사형 마스크 블랭크의 개략 단면도이다.
- 도 8은 반사형 마스크 블랭크의 다른 형태의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 9는 비교예 1의 반사형 마스크 블랭크의 개략 단면도이다.
- 도 10은 비교예 1의 반사형 마스크 블랭크의 흡수층의 표면의 관찰 결과를 도시하는 도면이다.

도 11은 실시예 1의 반사형 마스크 블랭크의 흡수층의 표면의 관찰 결과를 도시하는 도면이다.

도 12는 실시예 2의 반사형 마스크 블랭크의 흡수층의 표면의 관찰 결과를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다. 또한, 설명의 이해를 용이하게 하기 위해서, 각 도면에 있어서 동일한 구성 요소에 대해서는 동일한 부호를 부여하고, 중복되는 설명은 생략한다. 또한, 도면에 있어서의 각 부재의 축척은 실제와는 상이한 경우가 있다. 본 명세서에서는, 3축 방향(X축 방향, Y축 방향, Z축 방향)의 3차원 직교 좌표계를 사용하고, 기관의 주면에 있어서의 좌표를 X축 방향 및 Y축 방향으로 하고, 높이 방향(두께 방향)을 Z축 방향으로 한다. 기관 아래로부터 위로 향하는 방향(기관의 주면으로부터 반사층을 향하는 방향)을 +Z축 방향으로 하고, 그 반대 방향을 -Z축 방향으로 한다. 이하의 설명에 있어서, +Z축 방향을 위라고 하고, -Z축 방향을 아래라고 하는 경우가 있다. 본 명세서에 있어서 수치 범위를 나타내는 「내지」는, 특별한 언급이 없는 한, 그 전후로 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 것을 의미한다.
- [0016] <반사형 마스크 블랭크>
- [0017] 제1 실시 형태에 따른 반사형 마스크 블랭크에 대하여 설명한다. 도 1은, 제1 실시 형태에 따른 반사형 마스크 블랭크의 개략 단면도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 반사형 마스크 블랭크(10A)는 기관(11) 상에 반사층(12), 보호층(13), 흡수층(14) 및 방지층(15)을 이 순서대로 적층하여 구성하고 있다.
- [0018] (기관)
- [0019] 기관(11)은 열팽창 계수가 작은 것이 바람직하다. 기관(11)의 열팽창 계수가 작은 쪽이, EUV광에 의한 노광 시의 열에 의해 흡수층(14)에 형성되는 패턴에 변형이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 기관(11)의 열팽창 계수는, 구체적으로는, 20℃에서, $0 \pm 1.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, $0 \pm 0.3 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하다.
- [0020] 열팽창 계수가 작은 재료로서는, 예를 들어, SiO₂-TiO₂계 유리 등을 사용할 수 있다. SiO₂-TiO₂계 유리는, SiO₂를 90질량% 내지 95질량%, TiO₂를 5질량% 내지 10질량% 포함하는 석영 유리를 사용하는 것이 바람직하다. TiO₂의 함유량이 5질량% 내지 10질량%이면, 실온 부근에서의 선팽창 계수가 대략 제로로서, 실온 부근에서의 치수 변화가 거의 발생하지 않는다. 또한, SiO₂-TiO₂계 유리는, SiO₂ 및 TiO₂ 이외의 미량 성분을 포함해도 된다.
- [0021] 기관(11)의 반사층(12)이 적층되는 측의 제1 주면(11a)은, 높은 평활성을 갖는 것이 바람직하다. 제1 주면(11a)의 평활성은, 원자간력 현미경으로 측정함으로써 얻어지는 표면 조도로 평가할 수 있다. 제1 주면(11a)의 표면 조도는, 제곱 평균 평방근 조도 Rq로, 0.15nm 이하가 바람직하다.
- [0022] 제1 주면(11a)은, 소정의 평탄도가 되도록 표면 가공되는 것이 바람직하다. 이것은, 반사형 마스크가 높은 패턴 전자 정밀도 및 위치 정밀도를 얻기 위해서이다. 기관(11)은 제1 주면(11a)의 소정의 영역(예를 들어, 132mm×132mm의 영역)에 있어서, 평탄도가 100nm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50nm 이하이고, 더욱 바람직하게는 30nm 이하이다.
- [0023] 또한, 기관(11)은 반사형 마스크 블랭크, 패턴 형성 후의 반사형 마스크 블랭크 또는 반사형 마스크의 세정 등에 사용하는 세정액에 대하여 내성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0024] 또한, 기관(11)은 기관(11) 상에 형성되는 막(반사층(12) 등)의 막응력에 의한 변형을 방지하기 위해서, 높은 강성을 갖는 것이 바람직하다. 예를 들어, 기관(11)은 65GPa 이상의 높은 영률을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0025] 기관(11)의 크기나 두께 등은, 반사형 마스크의 설계값 등에 따라 적절히 결정된다.
- [0026] 기관(11)의 제1 주면(11a)은, 평면으로 보아, 직사각형이나 원형으로 형성되어 있다. 본 명세서에 있어서, 직사각형이란, 직사각형이나 정사각형 외에, 직사각형이나 정사각형의 모서리에 라운딩을 형성한 형을 포함한다.
- [0027] (반사층)
- [0028] 반사층(12)은 EUV광에 대하여 높은 반사율을 갖는다. 구체적으로는, EUV광이 입사각 6°로 반사층(12)의 표면에 입사했을 때, 파장 13.5nm 부근의 EUV광의 반사율의 최댓값은, 60% 이상이 바람직하고, 65% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 반사층(12) 상에 보호층(13) 및 흡수층(14)이 적층되어 있는 경우에도, 마찬가지로, 파장

13.5nm 부근의 EUV광의 반사율의 최댓값은, 60% 이상이 바람직하고, 65% 이상이 보다 바람직하다.

- [0029] 반사층(12)은 굴절률이 서로 다른 원소를 주성분으로 하는 각 층이 주기적으로 복수 적층된 다층막이다. 반사층(12)은 일반적으로, EUV광에 대하여 높은 굴절률을 나타내는 고굴절률층과, EUV광에 대하여 낮은 굴절률을 나타내는 저굴절률층을 기관(11)측으로부터 교대로 복수 적층시킨 다층 반사막이 사용된다.
- [0030] 다층 반사막은, 고굴절률층과 저굴절률층을 기관(11)측으로부터 이 순서대로 적층한 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층해도 되고, 저굴절률층과 고굴절률층을 이 순서대로 적층한 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층해도 된다. 또한, 이 경우, 다층 반사막은, 최표면의 층(최상층)을 고굴절률층으로 하는 것이 바람직하다. 이것은, 저굴절률층은 용이하게 산화되기 쉽기 때문에, 저굴절률층이 반사층(12)의 최상층이 되면, 반사층(12)의 반사율이 감소할 가능성이 있기 때문이다.
- [0031] 고굴절률층으로서, Si를 포함하는 층을 사용할 수 있다. Si를 포함하는 재료로서는, Si 단체 이외에, Si에, B, C, N 및 O로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 Si 화합물을 사용할 수 있다. Si를 포함하는 고굴절률층을 사용함으로써, EUV광의 반사율이 우수한 반사형 마스크가 얻어진다. 저굴절률층으로서, Mo, Ru, Rh 및 Pt로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 또는 이들의 합금을 사용할 수 있다. 본 실시 형태에서는, 저굴절률층이 Mo를 포함하는 층이며, 고굴절률층이 Si를 포함하는 층인 것이 바람직하다. 또한, 이 경우, 반사층(12)의 최상층을 고굴절률층(Si를 포함하는 층)으로 함으로써, 최상층(Si를 포함하는 층)과 보호층(13) 사이에, Si와 O를 포함하는 규소 산화물층을 형성하여, 반사형 마스크의 세정 내성을 향상시킨다.
- [0032] 반사층(12)은 고굴절률층 및 저굴절률층을 각각 복수 구비하고 있지만, 고굴절률층끼리의 막 두께 또는 저굴절률층끼리의 막 두께는 반드시 동일하지는 않아도 된다.
- [0033] 반사층(12)을 구성하는 각 층의 막 두께 및 주기는, 사용하는 막재료, 반사층(12)에 요구되는 EUV광의 반사율 또는 EUV광의 파장(노광 파장) 등에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 반사층(12)이 파장 13.5nm 부근의 EUV광의 반사율의 최댓값을 60% 이상으로 하는 경우, 저굴절률층(Mo를 포함하는 층)과 고굴절률층(Si를 포함하는 층)을 교대로 30주기 내지 60주기 적층한 Mo/Si 다층 반사막이 바람직하게 사용된다.
- [0034] 또한, 반사층(12)을 구성하는 각 층은, 마그네트론 스퍼터링법, 이온빔 스퍼터링법 등의 공지된 성막 방법을 사용하여 원하는 막 두께가 되도록 성막할 수 있다. 예를 들어, 이온빔 스퍼터링법을 사용하여 반사층(12)을 제작하는 경우, 고굴절률 재료의 타깃 및 저굴절률 재료의 타깃에 대하여 이온원으로부터 이온 입자를 공급함으로써 행한다. 반사층(12)이 Mo/Si 다층 반사막일 경우, 이온빔 스퍼터링법에 의해, 예를 들어, 먼저 Si 타깃을 사용하여, 소정의 막 두께의 Si를 포함하는 층을 기관(11) 상에 성막한다. 그 후, Mo 타깃을 사용하여, 소정의 막 두께의 Mo를 포함하는 층을 성막한다. 이 Si를 포함하는 층 및 Mo를 포함하는 층을 1주기로 하여, 30 주기 내지 60 주기 적층시킴으로써, Mo/Si 다층 반사막이 성막된다.
- [0035] (보호층)
- [0036] 보호층(13)은 후술하는 반사형 마스크(20)(도 5 참조)의 제조 시에 있어서, 흡수층(14)을 에칭(통상, 건식 에칭)하여 흡수층(14)에 흡수체 패턴(141)(도 5 참조)을 형성할 때, 반사층(12)의 표면이 에칭에 의해 대미지를 받는 것을 억제하여, 반사층(12)을 보호한다. 또한, 에칭 후의 반사형 마스크 블랭크에 남아있는 레지스트층(19)(도 6 참조)을 세정액으로 박리하고, 반사형 마스크 블랭크를 세정할 때에 반사층(12)을 세정액으로부터 보호한다. 그 때문에, 얻어지는 반사형 마스크(20)(도 5 참조)의 EUV광에 대한 반사율은 양호해진다.
- [0037] 도 1에서는, 보호층(13)이 1층인 경우를 나타내고 있지만, 보호층(13)은 복수층이어도 된다.
- [0038] 보호층(13)을 형성하는 재료로서는, 흡수층(14)의 에칭 시에, 에칭에 의한 손상을 받기 어려운 물질이 선택된다. 이 조건을 충족하는 물질로서는, 예를 들어, Ru 금속 단체, Ru에, B, Si, Ti, Nb, Mo, Zr, Y, La, Co 및 Re로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속을 함유한 Ru 합금, Ru 합금에 질소를 포함하는 질화물 등의 Ru계 재료; Cr, Al, Ta 및 이들에 질소를 포함하는 질화물; SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃ 또는 이들의 혼합물 등이 예시된다. 이들 중에서도, Ru 금속 단체 및 Ru 합금, CrN 및 SiO₂가 바람직하다. Ru 금속 단체 및 Ru 합금은, 산소를 포함하지 않는 가스에 대하여 에칭되기 어려워, 반사형 마스크의 가공 시의 에칭 스톱퍼로서 기능하는 점에서 특히 바람직하다.
- [0039] 보호층(13)이 Ru 합금으로 형성되는 경우, Ru 합금 중의 Ru 함유량은, 95at% 이상 100at% 미만인 것이 바람직하다. Ru 함유량이 상기 범위 내이면, 반사층(12)이 Mo/Si 다층 반사막일 경우, 반사층(12)의 Si층으로부터 Si가 보호층(13)에 확산되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 보호층(13)은 EUV광의 반사율을 충분히 확보하면서, 흡수층

(14)을 에칭 가공했을 때의 에칭 스톱퍼로서의 기능을 가질 수 있다. 또한, 반사형 마스크의 세정 내성을 가질 수 있음과 동시에 반사층(12)의 경시적 열화를 방지할 수 있다.

- [0040] 보호층(13)의 막 두께는 보호층(13)으로서의 기능을 행하는 것이 가능한 한 특별히 제한되지 않는다. 반사층(12)으로 반사된 EUV광의 반사율을 유지하는 점에서, 보호층(13)의 막 두께는 1nm 이상이 바람직하고, 1.5nm 이상이 보다 바람직하고, 2nm 이상이 더욱 바람직하다. 보호층(13)의 막 두께는 8nm 이하가 바람직하고, 6nm 이하가 보다 바람직하고, 5nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0041] 보호층(13)의 형성 방법으로서, 마그네트론 스퍼터링법 또는 이온빔 스퍼터링법 등의 공지된 막 형성 방법을 사용할 수 있다.
- [0042] (흡수층)
- [0043] 흡수층(14)은 EUV 리소그래피의 반사형 마스크에 사용하기 위해서는, EUV광의 흡수 계수가 높을 것, 용이하게 에칭할 수 있을 것 및 세정액에 대한 세정 내성이 높을 것 등의 특성을 가질 필요가 있다.
- [0044] 흡수층(14)은 EUV광을 흡수하여, EUV광의 반사율이 매우 낮다. 구체적으로는, EUV광이 흡수층(14)의 표면에 조사되었을 때의, 파장 13.5nm 부근의 EUV광의 반사율의 최댓값은, 2% 이하가 바람직하고, 1% 이하가 보다 바람직하다. 그 때문에, 흡수층(14)은 EUV광의 흡수 계수가 높을 필요가 있다.
- [0045] 또한, 흡수층(14)은 Cl₂, SiCl₄ 및 CHCl₃ 등의 염소(Cl)계 가스 또는 CF₄, CHF₃ 등의 불소(F)계 가스를 사용한 건식 에칭 등에 의해 에칭하여 가공된다. 그 때문에, 흡수층(14)은 용이하게 에칭할 수 있을 필요가 있다.
- [0046] 또한, 흡수층(14)은 후술하는 반사형 마스크(20)(도 5 참조)의 제조 시에 있어서, 에칭 후의 반사형 마스크 블랭크에 남아있는 레지스트 패턴(191)(도 6 참조)을 세정액으로 제거할 때에 세정액에 노출된다. 그 때, 세정액으로서, 황산과수(SPM), 황산, 암모니아, 암모니아과수(APM), OH 라디칼 세정수 및 오존수 등이 사용된다. EUV 리소그래피에서는, 레지스트의 세정액으로서 SPM이 일반적으로 사용된다. 또한, SPM이란, 황산과 과산화수소를 혼합한 용액이며, 예를 들어, 황산과 과산화수소를 체적비로 3:1의 비율로 혼합한 용액이다. 이때, SPM의 온도는, 에칭 속도를 향상시키는 점에서, 100℃ 이상으로 제어하는 것이 바람직하다. 그 때문에, 흡수층(14)은 세정액에 대한 세정 내성을 높게 할 필요가 있다. 흡수층(14)은 예를 들어, 황산이 75vol%, 과산화수소가 25vol%인 100℃의 용액에 침지했을 때의 에칭 속도가 낮은(예를 들어, 0.10nm/분 이하) 것이 바람직하다.
- [0047] 상기와 같은 특성을 달성하기 위해서, 흡수층(14)은 Sn을 함유한다. Sn은 흡수 계수가 크기 때문에, 흡수층(14)은 Sn을 함유함으로써, 흡수층(14)의 반사율을 낮게 할 수 있다. 또한, 흡수층(14)은 Sn을 함유함으로써, Cl계 가스 등으로 용이하게 에칭할 수 있다.
- [0048] 흡수층(14)은 Sn 이외에, Ta, Cr 또는 Ti를 포함하는 것이 바람직하다. 이들 원소는 1종 단독으로 포함해도 되고, 2종 이상을 포함해도 된다. 흡수층(14)은 Sn 외에 이들 원소 중 1종 이상을 더 함유함으로써 세정 내성을 높인다.
- [0049] 흡수층(14)은 Sn 이외에, 추가로, N, B, Hf 또는 H를 포함해도 된다. 이들 원소는 1종 단독으로 포함해도 되고, 2종 이상을 포함해도 된다. 특히, 흡수층(14)은 이들 원소 중에서도, N 또는 B 중 적어도 한쪽을 포함하는 것이 바람직하다. 흡수층(14)은 N 또는 B 중 적어도 한쪽을 포함함으로써, 흡수층(14)의 결정 상태를 아몰퍼스 또는 미결정의 구조로 할 수 있다.
- [0050] 흡수층(14)의 바람직한 조성은, 예를 들어, SnTa, SnTa_nN, SnTaB 또는 SnTaBN이다.
- [0051] 흡수층(14)은 결정 상태가 아몰퍼스인 것이 바람직하다. 이에 의해, 흡수층(14)은 우수한 평활성 및 평탄도를 가질 수 있다. 또한, 흡수층(14)의 평활성 및 평탄도가 향상됨으로써, 흡수체 패턴(141)(도 5 참조)의 에지 러프니스가 작아져, 흡수체 패턴(141)(도 5 참조)의 치수 정밀도를 높게 할 수 있다.
- [0052] 흡수층(14)은 단층의 막이어도 되고, 복수의 막을 포함하는 다층막이어도 된다. 흡수층(14)이 단층막일 경우에는, 마스크 블랭크 제조 시의 공정수를 삭감할 수 있어서 생산 효율을 향상할 수 있다. 흡수층(14)이 다층막일 경우, 흡수층(14)의 상층층의 층의 광학 상수나 막 두께를 적절하게 설정함으로써, 흡수층(14)의 상층층의 층은, 검사광을 사용하여 흡수체 패턴(141)(도 5 참조)을 검사할 때의 반사 방지막으로서 사용할 수 있다. 이에 의해, 흡수체 패턴의 검사 시에 있어서의 검사 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0053] 흡수층(14)의 막 두께는 흡수층(14)의 조성 등에 따라 적절히 설계 가능한데, 새도잉의 영향을 억제하는 점에서, 얇은 편이 바람직하다. 흡수층(14)의 막 두께는 흡수층(14)의 반사율을 1% 이하로 유지하면서, 충분한

한 콘트라스트를 얻는 점에서, 예를 들어, 40nm 이하인 것이 바람직하다. 흡수층(14)의 막 두께는 35nm 이하가 보다 바람직하고, 30nm 이하가 더욱 바람직하고, 25nm 이하가 더욱 바람직하고, 20nm 이하가 특히 바람직하다. 흡수층(14)의 막 두께는 반사율로 결정되며, 얇을수록 좋다. 흡수층(14)의 막 두께는 예를 들어, X선 반사율법(XRR) 또는 TEM 등을 사용하여 측정할 수 있다.

[0054] 흡수층(14)은 마그네트론 스퍼터링법이나 이온빔 스퍼터링법 등의 공지된 성막 방법을 사용하여 형성할 수 있다. 예를 들어, 흡수층(14)으로서, 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 SnTa막을 형성하는 경우, Sn 및 Ta를 포함하는 타깃을 사용하고, Ar 가스를 사용한 스퍼터링법에 의해, 흡수층(14)을 성막할 수 있다. 또한, Sn 타깃과 Ta 타깃을 동시에 사용하는 2원 스퍼터링법으로도, 흡수층(14)을 성막할 수 있다.

[0055] (방지층)

[0056] 방지층(15)은 흡수층(14)의 상방(+Z축 방향)의 주면 상에 형성되어 있다.

[0057] 방지층(15)을 형성하는 재료로서는, Ta, Ru, Cr, Ti 또는 Si를 사용할 수 있다. 이들 원소는, 1종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상 포함되어 있어도 된다.

[0058] 방지층(15)은 Ta 단체, Ru 단체, Cr 단체, Ti 단체, Si 단체, Ta의 질화물, Ru의 질화물, Cr의 질화물, Ti의 질화물, Si의 질화물, Ta의 붕화물, Ru의 붕화물, Cr의 붕화물, Ti의 붕화물, Si의 붕화물 또는 Ta의 붕소질화물을 사용할 수 있다. 이들은, 1종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2종 이상 포함되어 있어도 된다.

[0059] 방지층(15)의 바람직한 조성은, 예를 들어, Ta, TaN, TaB 또는 TaBN이다. 예를 들어, 후술하는 바와 같이, 방지층(15) 상에 안정층(21)을 갖는 제2 실시 형태에 따른 반사형 마스크 블랭크(10B)(도 7 참조)를 형성하는 것으로 한다. 그리고, 안정층(21)이 Ta를 포함하는 산화물, 산질화물 또는 산붕화물을 포함하는 것으로 한다. 이 경우, 방지층(15)이 이들 재료라면, 방지층(15)과 안정층(21)을 성막할 때에 동일한 타깃을 사용할 수 있다. 그 때문에, 필요한 성막실의 수를 삭감할 수 있다는 등, 반사형 마스크 블랭크(10B)(도 7 참조)의 생산성이 우수하다.

[0060] 방지층(15)은 또한, He, Ne, Ar, Kr 또는 Xe 등의 원소를 포함해도 된다.

[0061] 방지층(15)은 Sn 및 산소를 함유하지 않는 층이다. Sn 및 산소를 함유하지 않는다면, 방지층(15)을 성막한 직후에는, 방지층(15)의 표면 및 내부에 Sn 및 산소가 존재하지 않는 것을 말한다. 방지층(15)이 산소를 포함하는 분위기 중에 노출되면, 방지층(15)이 산소와 접촉하는 면에는, 방지층(15)에 포함되는 성분이 산소와 반응(산화)함으로써, 방지층(15)의 표면에 산화물의 막이 생성되는 경우가 있다. 이때, 만일 방지층(15)에 Sn이 함유되어 있으면, 방지층(15)의 표면에 존재하는 Sn이 산소와 반응하여, 방지층(15)의 표면에, 산화주석 등의 Sn을 포함하는 미립자가 석출물로서 발생할 가능성이 있으므로, 방지층(15)은 Sn을 포함하지 않는다.

[0062] 또한, 방지층(15)이 산소를 함유하지 않는다면, 방지층(15)을 성막한 후의 공정에서, 방지층(15)이 산소와 접촉한 면에 있어서 생성된 산화물의 막이 있는 경우, 그의 산화물의 막에 포함되는 산소는 포함하지 않는다. 한편, 흡수층(14)과 방지층(15)의 계면은, 산소에 접촉할 일이 없기 때문에, 방지층(15)과 흡수층(14)의 계면에는 산소는 포함되지 않는다.

[0063] 방지층(15)은 마그네트론 스퍼터링법이나 이온빔 스퍼터링법 등의 공지된 성막 방법을 사용하여, 불활성 가스 분위기 중, 또는 불활성 가스에 질소를 선택적으로 첨가한 가스 분위기 중에서 형성할 수 있다. 예를 들어, 방지층(15)으로서, 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 Ta막, Ru막, Cr막 또는 Si막을 형성하는 경우, Ta, Ru, Cr 또는 Si를 포함하는 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, He, Ar 또는 Kr 등의 불활성 가스, 또는 불활성 가스에 질소를 선택적으로 첨가한 가스를 사용함으로써, 방지층(15)이 성막된다.

[0064] 방지층(15)의 막 두께는, 방지층(15)이 너무 두꺼우면, 방지층(15)의 에칭에 시간이 걸린다. 또한, 새도잉 등이 커질 가능성이 있다. 한편, 방지층(15)이 너무 얇으면, 방지층(15)으로서의 기능이 안정적으로 충분히 발휘될 수 없을 가능성이 있다. 그 때문에, 방지층(15)의 막 두께는 반사형 마스크 블랭크(10A)의 패턴의 두께를 억제하는 점에서, 수nm 정도이면 되고, 10nm 이하인 것이 바람직하다. 방지층(15)의 막 두께는 8nm 이하가 보다 바람직하고, 6nm 이하가 더욱 바람직하고, 5nm 이하가 더욱 바람직하고, 4nm이 특히 바람직하다. 방지층(15)의 막 두께는 0.5nm 이상이 보다 바람직하고, 1nm 이상이 더욱 바람직하고, 1.5nm 이상이 더욱 바람직하고, 2nm 이상이 특히 바람직하다. 방지층(15)의 막 두께는 예를 들어, XRR이나 TEM 등을 사용하여 측정할 수 있다.

[0065] 이와 같이, 반사형 마스크 블랭크(10A)는 Sn을 함유하는 흡수층(14) 상에 방지층(15)을 갖고 있다. 흡수층(14)이 산소와 접촉하면, 흡수층(14)의 표면에 존재하는, 일부의 Sn이 산소와 반응하여, 흡수층(14)의 표면에, 산

화주석 등을 포함하는, Sn을 포함하는 미립자가 석출물로서 발생할 가능성이 있다. 방지층(15)은 상술한 바와 같이, 흡수층(14) 상에 스퍼터 가스로서, He, Ar 또는 Kr 등의 불활성 가스, 또는 불활성 가스에 질소를 선택적으로 첨가한 가스만을 사용하여 성막된다. 그 때문에, 흡수층(14)이 산소 등의 가스에 접촉하기 전에 방지층(15)을 형성함으로써, 흡수층(14)이 산소 등에 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 이에 의해, 흡수층(14)의 표면이 산화하여, 흡수층(14)의 표면에 석출물이 발생하는 것을 방지하여, 흡수층(14)의 표면에 결함이 발생하는 것을 억제할 수 있다.

[0066] 따라서, 반사형 마스크 블랭크(10A)를 사용하여, 반사형 마스크(20)(도 5 참조)를 제작할 때, 반사형 마스크(20)(도 5 참조)에 결함이 발생하는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 반사형 마스크 블랭크(10A)를 사용하면, 결함이 없는 패턴을 안정적으로 형성할 수 있다.

[0067] 반사형 마스크 블랭크(10A)는 방지층(15)을 Ta, Ru, Cr 또는 Si 중 적어도 1가지 이상의 원소를 포함하여 형성할 수 있다. 이들 원소는 건식 에칭이 용이하며, 세정 내성도 우수하다. 따라서, 방지층(15)이 Ta 등을 포함하여 구성하면, 흡수층(14)이 Sn을 포함하고 있더라도, 흡수층(14)의 표면의 산화를 방지하면서, 세정 내성이 강한 흡수체 패턴(141)(도 5 참조)을 형성할 수 있다.

[0068] 반사형 마스크 블랭크(10A)는 방지층(15)을 Ta 단체, Ru 단체, Cr 단체, Si 단체, Ta의 질화물, Ru의 질화물, Cr의 질화물, Si의 질화물, Ta의 붕화물, Ru의 붕화물, Cr의 붕화물, Si의 붕화물 또는 Ta의 붕소질화물을 사용하여 형성할 수 있다. 이들 단체, 질화물, 붕화물 및 붕소질화물은 아몰퍼스이기 때문에, 흡수체 패턴(141)(도 5 참조)의 에지 러프니스를 억제할 수 있다. 따라서, 방지층(15)을 Ta의 질화물 등을 포함하여 구성하면, Sn을 포함하는 흡수층(14)의 표면 산화를 방지하면서, 고정밀도의 흡수체 패턴(141)(도 5 참조)을 형성할 수 있다.

[0069] 반사형 마스크 블랭크(10A)는 방지층(15)에, He, Ne, Ar, Kr 또는 Xe 중 적어도 1가지 이상의 원소를 포함하여 형성할 수 있다. 방지층(15)의 성막 시에 이들 원소가 스퍼터 가스로서 사용됨으로써, 이들 원소가 방지층(15)에 미량 포함되는 경우가 있다. 이 경우에도, 방지층(15)의 성질에 영향을 줄 일 없이, 방지층(15)의 기능을 발휘할 수 있다.

[0070] 반사형 마스크 블랭크(10A)는 방지층(15)의 막 두께를 10nm 이하로 할 수 있다. 이에 의해, 방지층(15)의 두께를 억제할 수 있으므로, 반사형 마스크 블랭크(10A)는 흡수체 패턴(141)(도 5 참조)과, 그 위에 형성되는 방지층(15)의 패턴의 전체의 두께를 억제할 수 있다.

[0071] 반사형 마스크 블랭크(10A)는 흡수층(14)을, Ta, Cr 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하여 구성할 수 있다. 이들 원소가 흡수층(14)에 포함됨으로써, 흡수층(14)의 세정 내성을 보다 높일 수 있으므로, 흡수층(14)을 보다 얇게 할 수 있다. 이 결과, 얇게 하더라도 EUV광의 흡수율이 높은 흡수층(14)을 얻을 수 있다. 따라서, 반사형 마스크 블랭크(10A)의 박막화 및 반사형 마스크(20)(도 5 참조)의 패턴의 박막화를 도모하면서, 흡수층(14)에서의 EUV광의 반사율을 낮게 할 수 있다.

[0072] 반사형 마스크 블랭크(10A)는 보호층(13)을 반사층(12)과 흡수층(14) 사이에 마련하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 반사형 마스크(20)(도 5 참조)의 제조 시에, 흡수층(14)을 에칭할 때나 반사형 마스크 블랭크를 세정할 때에 반사층(12)을 보호할 수 있다. 그 때문에, 얻어지는 반사형 마스크(20)(도 5 참조)의 EUV광에 대한 반사율을 양호하게 할 수 있다.

[0073] <반사형 마스크 블랭크의 제조 방법>

[0074] 이어서, 도 1에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10A)의 제조 방법에 대하여 설명한다. 도 2는, 반사형 마스크 블랭크(10A)의 제조 방법의 일례를 도시하는 흐름도이다.

[0075] 도 2에 도시한 바와 같이, 기관(11) 상에 반사층(12)을 형성한다(반사층(12)의 형성 공정: 스텝 S11). 반사층(12)은 기관(11) 상에 상기한 바와 같이 공지된 성막 방법을 사용하여 원하는 막 두께가 되도록 성막한다.

[0076] 이어서, 반사층(12) 상에 보호층(13)을 형성한다(보호층(13)의 형성 공정: 스텝 S12). 보호층(13)은 반사층(12) 상에 공지된 막 형성 방법을 사용하여, 원하는 막 두께가 되도록 성막한다.

[0077] 이어서, 보호층(13) 상에 흡수층(14)을 형성한다(흡수층(14)의 형성 공정: 스텝 S13). 흡수층(14)은 보호층(13) 상에 공지된 성막 방법을 사용하여, 원하는 막 두께가 되도록 성막한다. 예를 들어, 흡수층(14)은 공지된 성막 장치를 사용하여, 성막 장치의 성막실 내에서 형성할 수 있다.

[0078] 또한, 흡수층(14)의 형성 후, 흡수층(14)의 형성에 사용한 성막 장치의 성막실로부터 취출하여 보관실에 옮긴

후, 보관실 내를 고진공 상태로 하고, 예를 들어 흡수층(14) 상에 방지층(15)을 형성할 때까지 등, 사용할 때까지 보관해도 된다.

- [0079] 이어서, 흡수층(14) 상에 방지층(15)을 형성한다(방지층(15)의 형성 공정: 스텝 S14). 방지층(15)은 흡수층(14) 상에 공지된 성막 방법을 사용하여, 불활성 가스 분위기 중, 또는 불활성 가스에 질소를 선택적으로 첨가한 가스 분위기 중에서, 원하는 막 두께가 되도록 성막한다.
- [0080] 이에 의해, 도 1에 도시한 바와 같은 반사형 마스크 블랭크(10A)가 얻어진다.
- [0081] 또한, 본 실시 형태에 있어서는, 반사형 마스크 블랭크(10A)의 제조 방법은, 흡수층(14)의 형성 공정(스텝 S13)과 방지층(15)의 형성 공정(스텝 S14)을 연속하여 실시할 수 있다. 이 경우, Sn 타깃 등의 흡수층(14)을 구성하는 금속 등의 타깃과, Ta 타깃 등의 방지층(15)을 구성하는 금속 등의 타깃을 사용하는 2원 스퍼터법을 사용할 수 있다. 2원 스퍼터법을 사용하여, 흡수층(14)을 구성하는 금속 등의 타깃으로의 하전을 방지층(15)을 구성하는 금속 등의 타깃으로의 하전보다도 빨리 종료함으로써, 성막 장치의 성막실 내에서, 흡수층(14)의 형성과 방지층(15)의 형성을 연속하여 행할 수 있다.
- [0082] (기타의 층)
- [0083] 반사형 마스크 블랭크(10A)는 도 3에 도시한 바와 같이, 방지층(15) 상에 하드 마스크층(17)을 구비할 수 있다. 하드 마스크층(17)으로서는, Cr계 막, Si계 막 및 Ru계 막 등의 에칭에 대하여 내성이 높은 재료가 사용된다.
- [0084] Cr계 막으로서는, 예를 들어, Cr 단체 및 Cr에 O 또는 N을 첨가한 재료 등을 들 수 있다. 구체적으로는, CrO, CrN 및 CrON 등을 들 수 있다.
- [0085] Si계 막으로서는, Si 단체 그리고 Si에 O, N, C 및 H로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 첨가한 재료 등을 들 수 있다. 구체적으로는, SiO₂, SiON, SiN, SiO, Si, SiC, SiCO, SiCN 및 SiCON 등을 들 수 있다. 그 중에서도, Si계 막은, 흡수층(14)을 건식 에칭할 때에 측벽의 후퇴가 발생하기 어렵기 때문에, 바람직하다.
- [0086] Ru계 막으로서는, 예를 들어, Ru 및 Ru에 O 또는 N을 첨가한 재료 등을 들 수 있다. 구체적으로는, RuO, RuN 및 RuON 등을 들 수 있다.
- [0087] 방지층(15) 상에 하드 마스크층(17)을 형성함으로써, 흡수체 패턴(141)의 최소 선폭이 작아지더라도, 건식 에칭을 실시할 수 있다. 그 때문에, 흡수체 패턴(141)의 미세화에 대하여 유효하다. 또한, 방지층(15) 상에 다른 층이 적층되는 경우에는, 하드 마스크층(17)은 방지층(15)의 최표면층의 층 상에 마련하면 된다.
- [0088] 반사형 마스크 블랭크(10A)는 도 4에 도시한 바와 같이, 기관(11)의 반사층(12)이 적층되는 측과는 반대측의 제2 주면(11b)에, 정전 척용의 이면 도전층(18)을 구비할 수 있다. 이면 도전층(18)에는, 특성으로서, 시트 저항값이 낮을 것이 요구된다. 이면 도전층(18)의 시트 저항값은, 예를 들어, 250Ω/□ 이하이고, 200Ω/□ 이하가 바람직하다.
- [0089] 이면 도전층(18)을 포함하는 재료는, 예를 들어, Cr 또는 Ta 등의 금속 또는 이들의 합금을 사용할 수 있다. Cr을 포함하는 합금으로서는, Cr에, B, N, O 및 C로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유한 Cr 화합물을 사용할 수 있다. Cr 화합물로서는, 예를 들어, CrN, CrON, CrCN, CrCON, CrBN, CrBON, CrBCN 및 CrBOCN 등을 들 수 있다. Ta를 포함하는 합금으로서는, Ta에, B, N, O 및 C로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 함유한 Ta 화합물을 사용할 수 있다. Ta 화합물로서는, 예를 들어, TaB, TaN, TaO, TaON, TaCON, TaBN, TaBO, TaBON, TaBCON, TaHf, TaHfO, TaHfN, TaHfON, TaHfCON, TaSi, TaSiO, TaSiN, TaSiON 및 TaSiCON 등을 들 수 있다.
- [0090] 이면 도전층(18)의 막 두께는 정전 척용으로서의 기능을 충족하는 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 10 내지 400nm로 한다. 또한, 이 이면 도전층(18)은 반사형 마스크 블랭크(10A)의 제2 주면(11b) 측의 응력 조정도 구비할 수 있다. 즉, 이면 도전층(18)은 제1 주면(11a) 측에 형성된 각종 층으로부터의 응력과 균형을 잡고, 반사형 마스크 블랭크(10A)를 평탄하게 하도록 조정할 수 있다.
- [0091] 이면 도전층(18)의 형성 방법은, 마그네트론 스퍼터링법 또는 이온빔 스퍼터링법 등 공지된 성막 방법을 사용할 수 있다.
- [0092] 이면 도전층(18)은 예를 들어, 보호층(13)을 형성하기 전에, 기관(11)의 제2 주면(11b)에 형성할 수 있다.
- [0093] <반사형 마스크>

- [0094] 이어서, 상술한, 도 1에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10A)를 사용하여 얻어지는 반사형 마스크에 대하여 설명한다. 도 5는, 반사형 마스크의 구성의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도 5에 도시한 바와 같이, 반사형 마스크(20)는 도 1에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10A)의 흡수층(14)에, 원하는 흡수체 패턴(141)을 형성한 것이다.
- [0095] 반사형 마스크(20)의 제조 방법의 일례에 대하여 설명한다. 도 6은, 반사형 마스크(20)의 제조 공정을 설명하는 도면이다. 도 6의 (a)에 도시하는 바와 같이, 상술한, 도 1에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10A)의 흡수층(14) 상에 레지스트층(19)을 형성한다.
- [0096] 그 후, 레지스트층(19)에 원하는 패턴을 노광한다. 노광 후, 레지스트층(19)의 노광 부분을 현상하고, 순수로 세정(린스)함으로써, 도 6의 (b)에 도시하는 바와 같이, 레지스트층(19)에 소정의 레지스트 패턴(191)을 형성한다.
- [0097] 그 후, 레지스트 패턴(191)이 형성된 레지스트층(19)을 마스크로서 사용하여, 흡수층(14)을 건식 에칭한다. 이에 의해, 도 6의 (c)에 도시하는 바와 같이, 레지스트 패턴(191)에 대응한 흡수체 패턴(141)을 흡수층(14)에 형성한다.
- [0098] 에칭 가스로서는, F계 가스, Cl계 가스, Cl계 가스와, O₂, He 또는 Ar을 소정의 비율로 포함하는 혼합 가스 등을 사용할 수 있다.
- [0099] 그 후, 레지스트 박리액 등에 의해 레지스트층(19)을 제거하여, 흡수층(14)에 원하는 흡수체 패턴(141)을 형성한다. 이에 의해, 도 5에 도시한 바와 같이, 흡수층(14)에, 원하는 흡수체 패턴(141)이 형성된 반사형 마스크(20)를 얻을 수 있다.
- [0100] 얻어진 반사형 마스크(20)에, 노광 장치의 조명 광학계로부터 EUV광을 조사시킨다. 반사형 마스크(20)에 입사한 EUV광은, 흡수층(14)이 없는 부분(흡수체 패턴(141)의 부분)에서는 반사되고, 흡수층(14)이 있는 부분에서는 흡수된다. 그 결과, 흡수층(14)에서 반사된 EUV광의 반사광은, 노광 장치의 축소 투영 광학계를 통하여, 노광 재료(예를 들어, 웨이퍼 등)에 조사된다. 이에 의해, 흡수층(14)의 흡수체 패턴(141)이 노광 재료 상에 전사되어, 노광 재료 상에 회로 패턴이 형성된다.
- [0101] [제2 실시 형태]
- [0102] 제2 실시 형태에 따른 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 도면을 참조하여 설명한다. 또한, 상기 실시 형태와 동일한 기능을 갖는 부재에는, 동일한 부호를 부여하여 상세한 설명은 생략한다.
- [0103] 도 7은, 제2 실시 형태에 따른 반사형 마스크 블랭크의 개략 단면도이다. 도 7에 도시하는 바와 같이, 반사형 마스크 블랭크(10B)는 도 1에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10A)의 방지층(15) 상에 안정층(21)을 갖는다. 즉, 반사형 마스크 블랭크(10B)는 기판(11), 반사층(12), 보호층(13), 흡수층(14), 방지층(15) 및 안정층(21)을 기판(11)측으로부터 이 순서대로 적층하여 구성하고 있다.
- [0104] 안정층(21)으로서, Ta를 포함하는 산화물, 산질화물 및 산붕화물을 사용할 수 있다. Ta를 포함하는 산화물, 산질화물 및 산붕화물로서는, 예를 들어, TaO, Ta₂O₅, TaON, TaCON, TaBO, TaBON, TaBCON, TaHfO, TaHfON, TaHfCON, TaSiO, TaSiON 및 TaSiCON 등을 들 수 있다.
- [0105] 안정층(21)의 막 두께는 10nm 이하가 바람직하다. 안정층(21)의 막 두께는 7nm 이하가 보다 바람직하고, 6nm 이하가 더욱 바람직하고, 5nm 이하가 더욱 바람직하고, 4nm 이하가 특히 바람직하다. 안정층(21)의 막 두께는 1nm 이상이 보다 바람직하고, 2nm 이상이 더욱 바람직하고, 3nm 이상이 특히 바람직하다.
- [0106] 안정층(21)은 마그네트론 스퍼터링법이나 이온빔 스퍼터링법 등 공지된 성막 방법을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0107] 이와 같이, 반사형 마스크 블랭크(10B)는 방지층(15) 상에 안정층(21)을 가짐으로써, 방지층(15)의 내세정성을 더욱 높게 할 수 있다. 안정층(21)을 가짐으로써, 견고하고 안정된 막을 재현성 좋게 형성할 수 있고, 반사형 마스크 블랭크 및 반사형 마스크의 특성을 안정화할 수 있다.
- [0108] 반사형 마스크 블랭크(10B)는 Sn을 함유하는 흡수층(14) 상에 방지층(15)을 갖고 있기 때문에, 방지층(15) 상에 안정층(21)을 형성할 때에, 흡수층(14)의 표면이 산소에 접촉할 일은 없다. 예를 들어, 안정층(21)이 반응성 스퍼터링법을 사용하여 형성되는 경우, 상술한 바와 같이, 스퍼터 가스로서, He, Ar 또는 Kr 등의 불활성 가스에 산소를 혼합한 혼합 가스, 또는 불활성 가스에 질소를 선택적으로 첨가하고, 또한 산소를 혼합한 혼합 가스

가 사용된다. 방지층(15)은 흡수층(14) 상에 형성되어 있으므로, 안정층(21)을 형성할 때에 흡수층(14)의 표면이 스퍼터 가스인 혼합 가스에 접촉할 일은 없다. 그 때문에, 흡수층(14)의 표면이 산화할 일은 없고, 흡수층(14)의 표면에 석출물이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0109] 반사형 마스크 블랭크(10B)는 안정층(21)을 Ta을 포함하는 산화물, 산질화물 또는 산붕화물을 사용하여 형성함으로써, 세정에 의해 안정층(21) 중의 조성의 변화는 발생하지 않기 때문에, 보다 내세정성이 우수한 반사형 마스크 블랭크 및 반사형 마스크를 얻을 수 있다.

[0110] 반사형 마스크 블랭크(10B)는 안정층(21)의 막 두께를 10nm 이하로 함으로써, 반사형 마스크 블랭크(10B)의 박막화, 반사형 마스크의 패턴 박막화를 도모하면서, 방지층(15)의 내세정성을 유지할 수 있다.

[0111] 또한, 반사형 마스크 블랭크(10B)는 도 8에 도시하는 바와 같이, 도 4에 도시하는 제1 실시 형태에 따른 반사형 마스크 블랭크(10A)와 마찬가지로, 안정층(21) 상에 하드 마스크층(17)을 구비해도 된다.

[0112] [실시에]

[0113] 예 1은 비교예이며, 예 2 내지 예 4는 실시예이다.

[0114] [예 1]

[0115] 반사형 마스크 블랭크(100)를 도 9에 도시하였다. 반사형 마스크 블랭크(100)는 도 1에 도시하는 제1 실시 형태에 따른 반사형 마스크 블랭크(10A)에 있어서, 흡수층(14) 상에 방지층(15)을 갖고 있지 않은 것이다.

[0116] (반사형 마스크 블랭크의 제작)

[0117] 성막용의 기판으로서, SiO₂-TiO₂계의 유리 기판(외형이 한 변이 약 152mm인 사각형, 두께가 약 6.3mm)을 사용하였다. 또한, 유리 기판의 열팽창 계수는 0.02×10⁻⁷/°C 이하였다. 유리 기판을 연마하고, 표면 조도를 평균 평균 평방근 조도 Rq로 0.15nm 이하, 평탄도를 100nm 이하의 평활한 표면으로 가공하였다. 유리 기판의 이면 상에는, 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여, 막 두께가 약 100nm인 Cr층을 성막하여, 정전 척용의 이면 도전층(도전막)을 형성하였다. Cr층의 시트 저항값은 100Ω/□ 정도였다. Cr막을 사용하여 유리 기판을 고정된 후, 유리 기판의 표면 상에 이온빔 스퍼터링법을 사용하여, Si막 및 Mo막을 교대로 성막하는 것을 40주기 반복하였다. Si막의 막 두께는 약 4.5nm로 하고, Mo막의 막 두께는 약 2.3nm로 하였다. 이에 의해, 합계의 막 두께가 약 272nm((Si막: 4.5nm+Mo막: 2.3nm)×40)의 반사층(다층 반사막)을 형성하였다. 그 후, 반사층 상에 이온빔 스퍼터링법을 사용하여 Ru층(막 두께가 약 2.5nm)을 성막하여, 보호층(보호막)을 형성하였다. 이어서, 보호층 상에 Sn-Ta 합금을 포함하는 막 두께 40nm의 흡수층(흡수체막)을 마그네트론 스퍼터링법에 의해 성막하였다. 스퍼터 가스로는 Ar 가스를 사용하였다. 스퍼터에 사용한 타깃은, Sn이 60at%, Ta가 40at%였지만, 스퍼터된 흡수층 중의 Ta 함유량은, 48at%였다. 또한, 흡수층 중의 Sn 함유량 및 Ta 함유량은, 형광 X선 분석법(XRF)(올림푸스 사제, Delta)을 사용하여 측정하였다. 이에 의해, 도 9에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(100)를 제작하였다. 흡수층의 막 두께는 X선 회절 장치(가부시키가이샤 리카쿠사제, SmartLab HTP)를 사용하여 XRR로 측정하였다. 또한, 동일 장치를 사용한 X선 회절(XRD) 측정 결과로부터 Sn-Ta 합금을 포함하는 흡수층은 아몰퍼스인 것이 확인되었다.

[0118] (반사형 마스크 블랭크의 표면의 관찰)

[0119] 반사형 마스크 블랭크(100)의 표면을 주사형 전자 현미경(칼짜이스사제, Ultra60)을 사용하여 관찰하였다. 반사형 마스크 블랭크의 표면의 관찰 결과를 도 10에 도시한다. 도 10에 도시하는 바와 같이, 반사형 마스크 블랭크의 표면에는 미립자가 관찰되었다. 이 미립자를 에너지 분산형 X선 분석(EDX)으로 해석한 결과, 미립자는 산화주석으로 형성되어 있는 것이 확인되었다. 흡수층의 표면의 미립자는, 흡수층이 대기에 노출되었을 때, 흡수층에 포함되는 Sn이 대기 중의 산소와 반응하여 발생한 것으로 생각된다. 이러한 미립자는, 흡수층의 에칭 후에, 반사형 마스크에 패턴 결함으로서 남은 경우가 있기 때문에, 바람직하지 않다.

[0120] [예 2]

[0121] 본 예에서는, 예 1에 있어서, 제작한 반사형 마스크 블랭크(100)의 흡수층 상에 방지층이 되는 TaN막을 4nm 성막하여, 도 1에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10A)를 제작하였다. 또한, 방지층은, 반응성 스퍼터링법을 사용하여, 스퍼터 가스로서 Ar 및 질소를 혼합한 혼합 가스를 사용하고, Ar의 유량은 70sccm으로 하고, 질소의 유량은 2sccm으로 하였다. 또한, 예 1에 있어서 제작한 반사형 마스크 블랭크(100)는 그 흡수층 상에 방지층을 형성할 때까지, 흡수층의 형성에 사용한 성막 장치의 성막실로부터 보관실에 옮기고, 보관실 내를 고진공 상태

로 하여 보관하였다.

[0122] (반사형 마스크 블랭크의 표면의 관찰)

[0123] 반사형 마스크 블랭크(10A)의 표면을 주사형 전자 현미경을 사용하여 관찰하였다. 반사형 마스크 블랭크(10A)의 흡수층의 표면의 관찰 결과를 도 11에 도시한다. 도 11에 도시한 바와 같이, 반사형 마스크 블랭크(10A)의 흡수층의 표면에는 미립자는 발생하지 않았다. 이것은, 흡수층의 표면에 방지층이 존재하기 때문에, 대기 중의 산소가 흡수층에 포함되는 Sn과 접촉하지 않기 때문이라고 할 수 있다.

[0124] [예 3]

[0125] 본 예에서는, 예 1에 있어서, 제작한 반사형 마스크 블랭크(100)의 흡수층 상에 Ta를 포함하는 방지층을 마그네트론 스퍼터링법에 의해 2nm 성막하고, 또한 방지층 상에 TaO를 포함하는 안정층을 반응성 스퍼터링법을 사용해서 2nm 성막하였다. 이에 의해, 도 7에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10B)를 제작하였다. 또한, 방지층을 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 성막할 때, 스퍼터 가스에는 Ar 가스를 사용하였다. 안정층을 반응성 스퍼터링법을 사용하여 성막할 때, 스퍼터 가스로서 Ar 및 산소를 혼합한 혼합 가스를 사용하고, Ar의 유량은 40sccm으로 하고, 산소의 유량은 30sccm으로 하였다. 또한, 예 1에서 제작한 반사형 마스크 블랭크(100)는 그 흡수층 상에 방지층을 형성할 때까지, 흡수층의 형성에 사용한 성막 장치의 성막실로부터 보관실에 옮기고, 보관실 내를 고진공 상태로 하여 보관하였다.

[0126] 성막 후의 반사형 마스크 블랭크(10B)의 방지층 및 안정층을 XRR로 측정할 때, Ta의 막 두께는 0.9nm, TaO의 막 두께는 4.6nm로 되어 있었다. 이것은 Ta막 상에 TaO막을 성막할 때에 스퍼터 가스 중에 포함되는 산소와 Ta막의 Ta가 반응하여 TaO막이 되어, 팽창했기 때문이라고 생각된다.

[0127] 그 후, 도 7에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10B)를 건식 에칭 장치를 사용하여 건식 에칭하였다. 건식 에칭은, F계 가스를 사용하여 방지층 및 안정층을 제거한 후, Cl계 가스를 사용하여 흡수층을 제거하였다.

[0128] (반사형 마스크 블랭크의 표면의 관찰)

[0129] 반사형 마스크 블랭크(10B)의 표면을 주사형 전자 현미경을 사용하여 관찰하였다. 반사형 마스크 블랭크(10B)의 표면의 흡수층의 관찰 결과를 도 12에 도시하였다. 도 12에 도시하는 바와 같이, 반사형 마스크 블랭크(10B)의 표면에는 미립자 등의 석출물은 관찰되지 않았다. 본 예에서는, 방지층을 성막할 때, 스퍼터 가스로서는 Ar만을 사용하고 있다. 그 때문에, 흡수층의 표면이 산소를 포함하는 분위기에 노출될 일이 없기 때문에, 흡수층의 표면에 존재하는 Sn이 산소와 반응할 일은 없다. 이에 의해, 흡수층의 표면에 석출물이 발생하는 것이 억제되었다고 할 수 있다.

[0130] [예 4]

[0131] (반사형 마스크 블랭크의 제작)

[0132] 본 예에서는, 예 3에 있어서, Sn-Ta 합금을 포함하는 흡수층을 성막할 때, Sn-Ta 합금 타깃 대신에, Sn 타깃 및 Ta 타깃을 동시에 사용하는 2원 스퍼터링법을 사용하였다. 그리고, 스퍼터 가스에는 Ar 가스를 사용하고, Ar의 유량은 70sccm으로 하고, Sn 타깃으로의 입력 파워를 130W, Ta 타깃으로의 입력 파워를 200W로 하였다. 2원 스퍼터링을 행했을 때, Sn 타깃 및 Ta 타깃으로의 하전은 동시에 개시하였다. Sn 타깃 및 Ta 타깃으로의 하전의 종료 시각은, Sn 타깃에서는 하전 개시부터 520초 후로 하고, Ta 타깃에서는 하전 개시부터 608초 후로 하였다. 이에 의해, Sn-Ta 합금을 포함하는 막 두께 35nm의 흡수층 및 흡수층 상에 Ta를 포함하는 막 두께 2nm의 방지층이 1회의 스퍼터링으로 연속하여 형성되었다. 그 후, 방지층 상에 예 3과 마찬가지로, TaO를 포함하는 안정층을 반응성 스퍼터링법을 사용해서 2nm 성막하였다. 이에 의해, 도 7에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10B)를 제작하였다. 또한, 스퍼터링 흡수층 중의 Ta 함유량을 XRF를 사용하여 측정할 때, 35%였다.

[0133] (반사형 마스크 블랭크의 표면의 관찰)

[0134] 본 예에서 제작된 반사형 마스크 블랭크(10B)의 표면을 주사형 전자 현미경을 사용하여 관찰할 때, 반사형 마스크 블랭크(10B)의 표면에는 미립자 등의 석출물은 관찰되지 않았다. 예 2 또는 예 3과 같이, 흡수층과 방지층을 2회의 스퍼터링으로 성막하는 경우, 예 1에 있어서 흡수층을 성막하여 제작한 반사형 마스크 블랭크(100)를 흡수층의 형성에 사용한 성막 장치의 성막실로부터 보관실로 되돌릴 필요가 있다. 보관실은 고진공으로 유지되어 있는데, 미량으로 잔류하고 있는 산소에 의해, 흡수층의 표면에 산화물의 미립자가 발생할 위험성이 있다. 본 예에서는, 흡수층 및 방지층을 성막 장치의 성막실 중에서 연속하여 성막하여, 반사형 마스크 블랭크(10B)를 제

작하고 있기 때문에, 보관실에서의 산화물의 미립자 발생을 저감할 수 있다. 또한, 스퍼터가 1회로 되기 때문에, 반사형 마스크 블랭크(10B)의 제작 시간을 단축할 수 있다.

[0135] 이상과 같이, 실시 형태를 설명했지만, 상기 실시 형태는, 예로서 제시한 것이며, 상기 실시 형태에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는, 기타의 다양한 형태로 실시되는 것이 가능하고, 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 여러가지 조합, 생략, 치환, 변경 등을 행하는 것이 가능하다. 이들 실시 형태나 그 변형은, 발명의 범위나 요지에 포함됨과 함께, 특허 청구 범위에 기재된 발명과 그 균등의 범위에 포함된다.

[0136] 본 출원은, 2018년 6월 12일에 일본 특허청에 출원한 일본 특허 출원 제2018-112601호에 기초하는 우선권을 주장하는 것이며, 일본 특허 출원 제2018-112601호의 전체 내용을 본 출원에 원용한다.

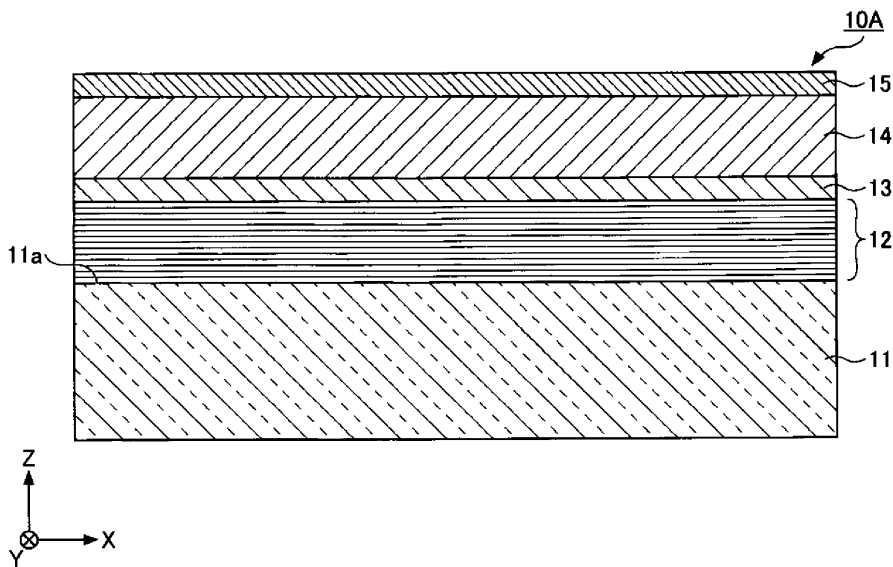
부호의 설명

[0137] 10A, 10B: 반사형 마스크 블랭크

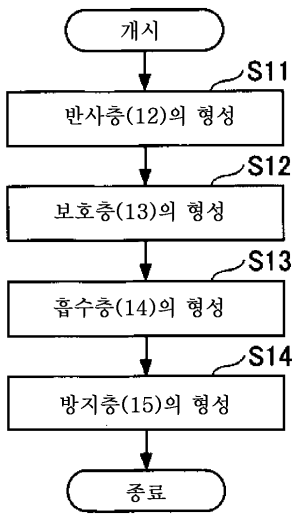
- 11: 기판
- 12: 반사층
- 13: 보호층
- 14: 흡수층
- 15: 방지층
- 17: 하드 마스크층
- 18: 이면 도전층
- 19: 레지스트층
- 20: 반사형 마스크
- 21: 안정층

도면

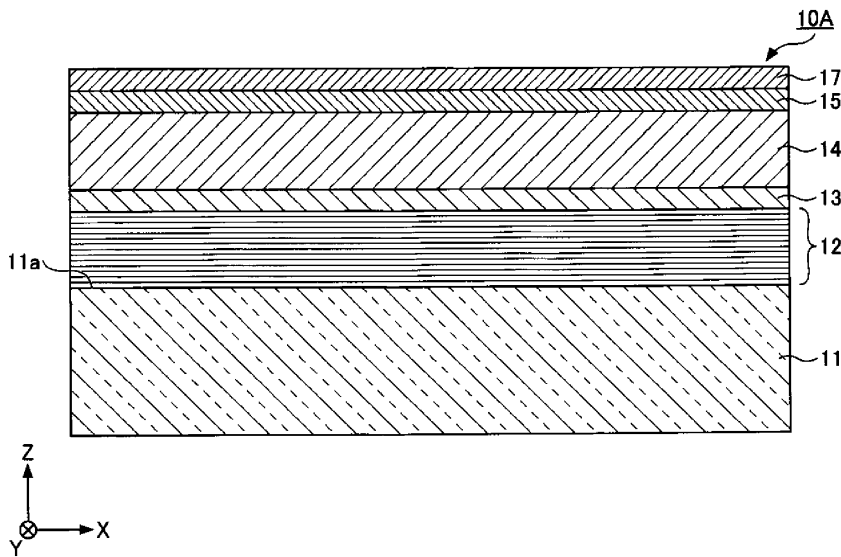
도면1



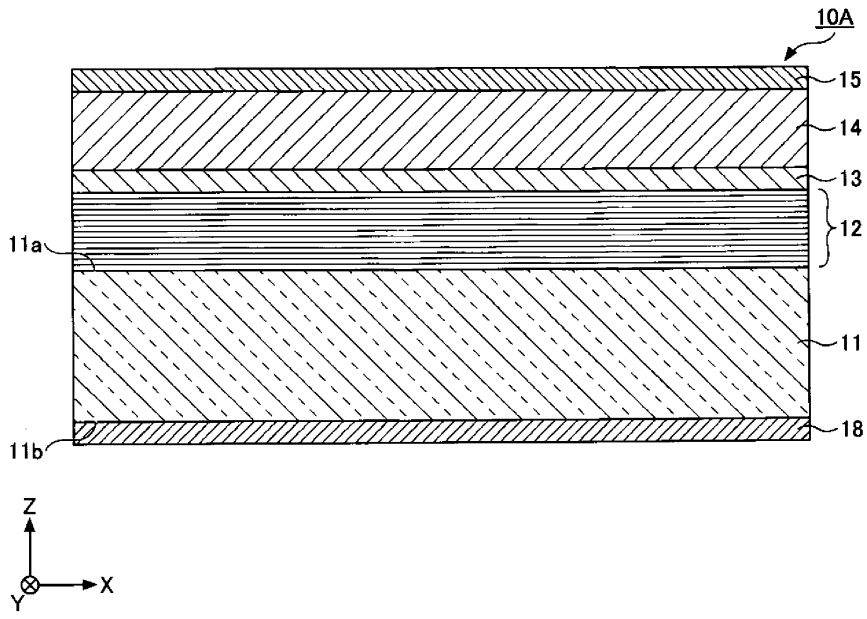
도면2



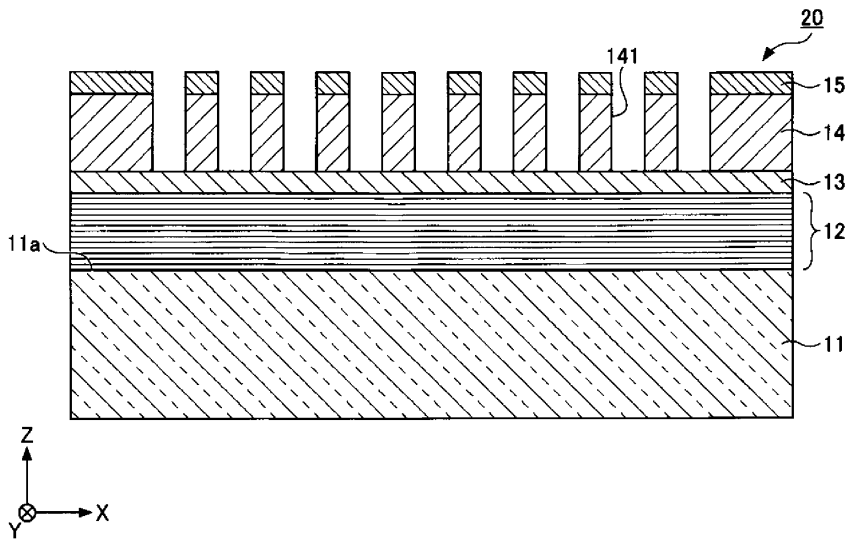
도면3



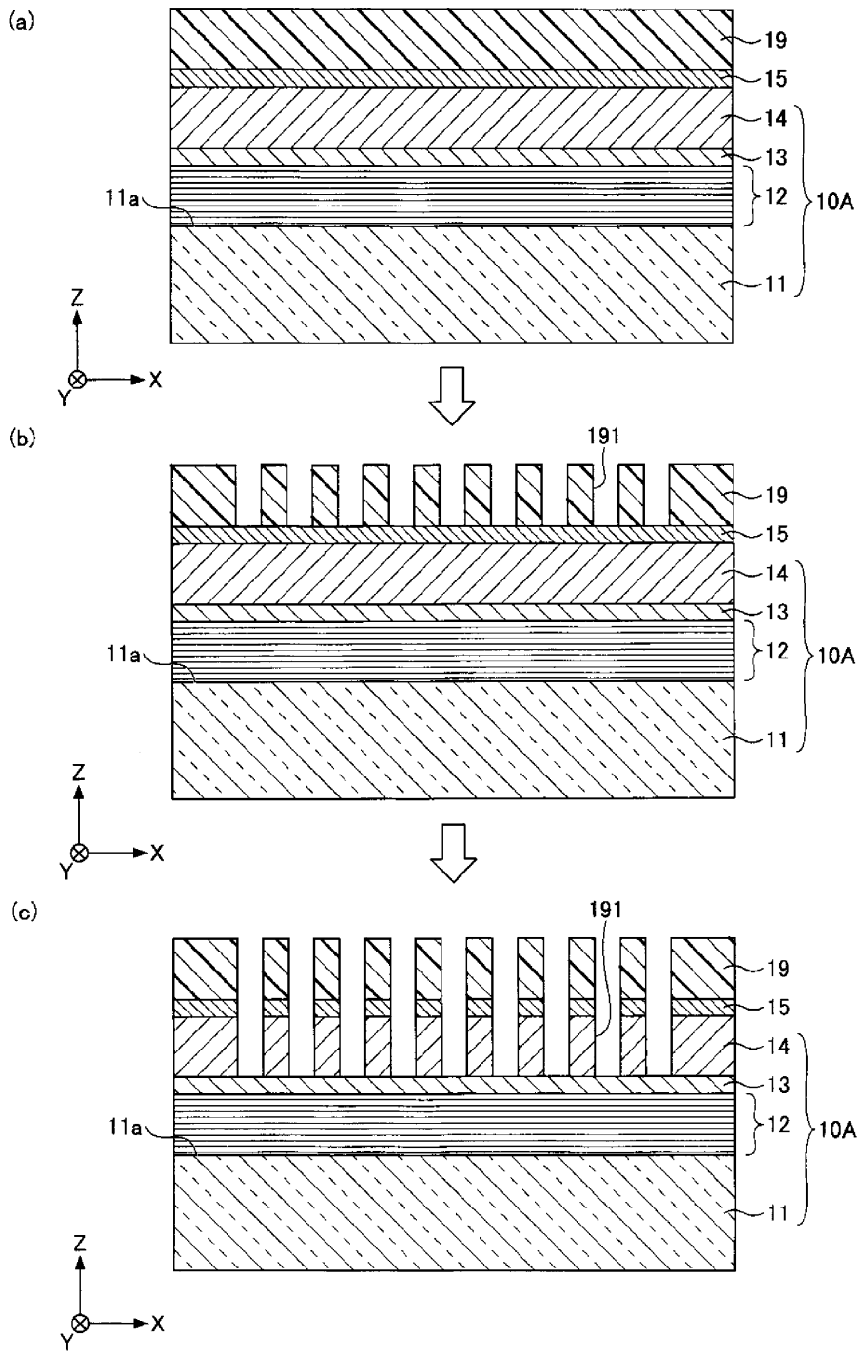
도면4



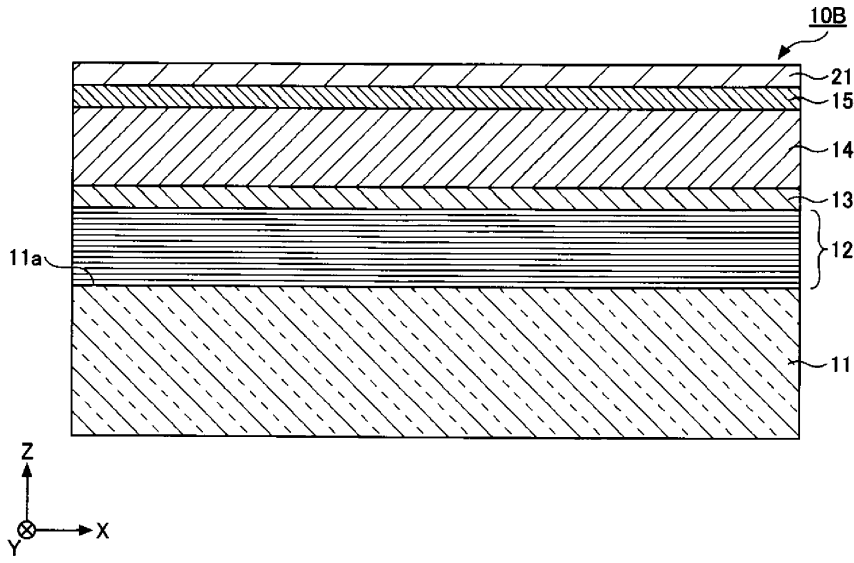
도면5



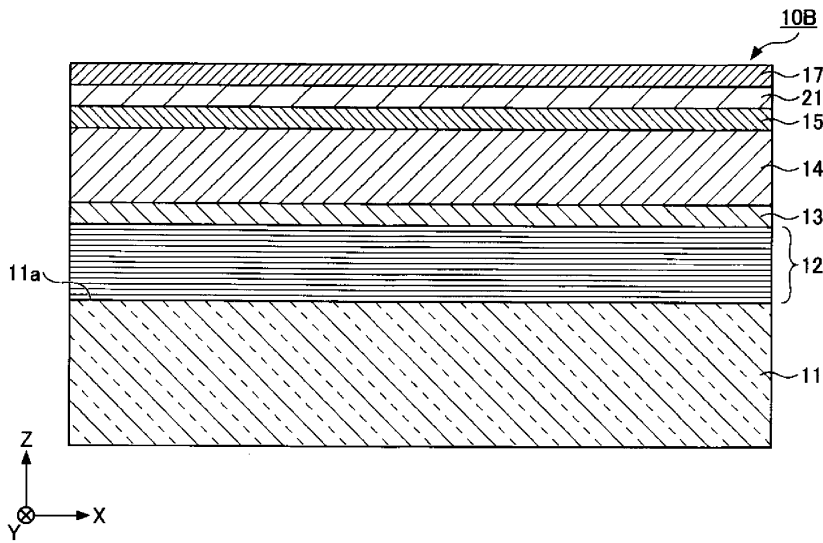
도면6



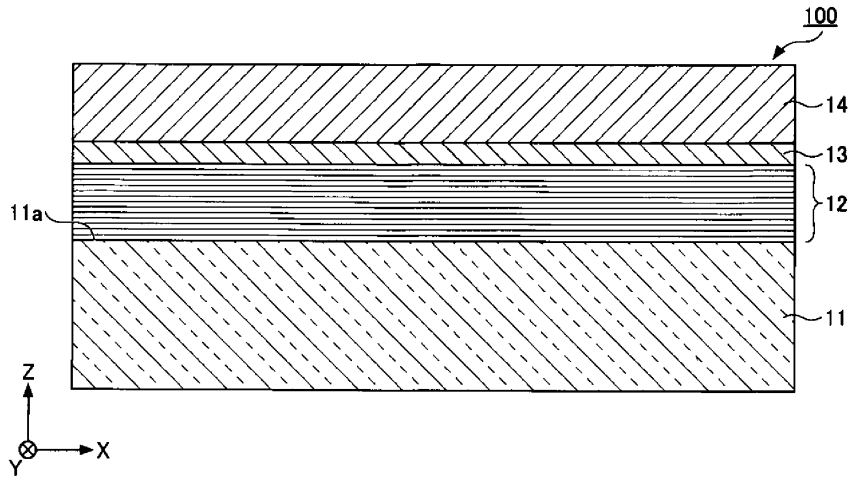
도면7



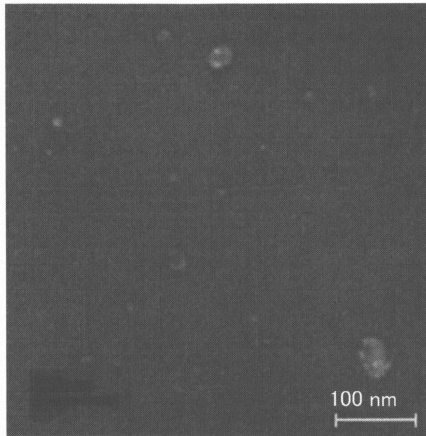
도면8



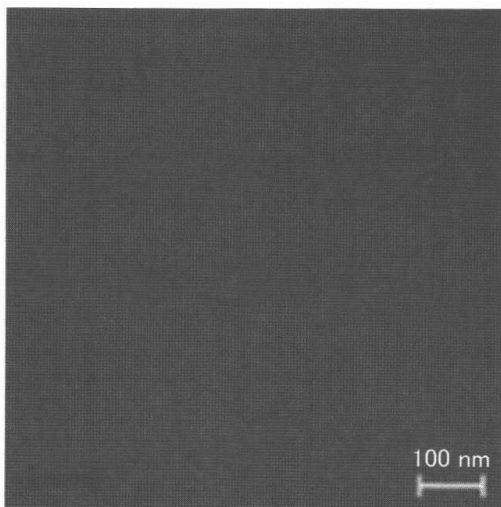
도면9



도면10



도면11



도면12

