



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0012736
(43) 공개일자 2025년01월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/24 (2012.01) G03F 1/48 (2012.01)
G03F 1/54 (2012.01) G03F 1/80 (2012.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 1/24 (2013.01)
G03F 1/48 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2025-7001411(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2021년11월26일
심사청구일자 2025년01월15일
- (62) 원출원 특허 10-2023-7017782
원출원일자(국제) 2021년11월26일
심사청구일자 2023년12월19일
- (85) 번역문제출일자 2025년01월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/043502
- (87) 국제공개번호 WO 2022/118762
국제공개일자 2022년06월09일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-201198 2020년12월03일 일본(JP)
JP-P-2021-174692 2021년10월26일 일본(JP)

- (71) 출원인
에이지씨 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
- (72) 발명자
아카기 다이지로
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내
가와하라 히로토모
미국 95014 캘리포니아주 쿠퍼티노 스위트230 스티븐즈 크릭 블리바드 19200 에이지씨 비즈니스 디벨롭먼트 아메리카즈 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
한상욱, 최희준, 이석재

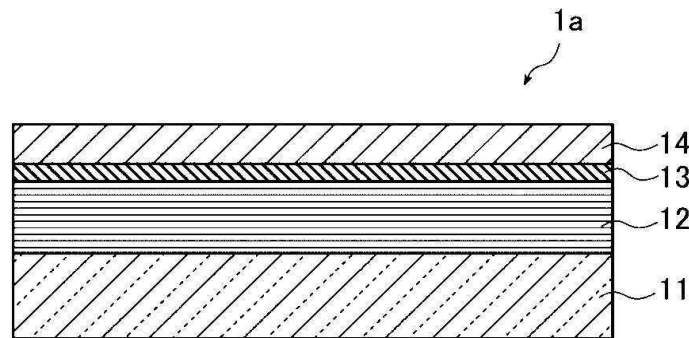
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 및 그들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 EUV 광을 반사하는 다층 반사막과, 상기 다층 반사막의 보호막과, EUV 광을 흡수하는 흡수층이, 이 순으로 형성된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크이며, 상기 보호막이 로듐(Rh) 또는 Rh와, 질소(N), 산소(O), 탄소(C), 붕소(B), 루테튬(Ru), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 지르코늄(Zr) 및 티타늄(Ti)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 로듐계 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 1/54 (2013.01)

G03F 1/80 (2013.01)

(72) 발명자

사사키 겐이치

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메
5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내

이시카와 이치로

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메
5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내

우노 도시유키

일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메
5방 1고 에이지씨 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상에,

EUV 광을 반사하는 다층 반사막과,

확산 배리어층과,

상기 다층 반사막의 보호막과,

EUV 광을 흡수하는 흡수층이, 이 순으로 형성된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크이며,

상기 보호막이, 로듐(Rh) 또는, Rh와, 질소(N), 산소(O), 탄소(C), 붕소(B), 루테튬(Ru), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 지르코늄(Zr) 및 티타늄(Ti)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 로듐계 재료로 이루어지고,

상기 확산 배리어층이, Nb, Ru, 규소(Si), 및 Zr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 보호막이, Rh와, N, O, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 보호막이, Rh를 40at% 이상 99at% 이하, N, O, C 및 B에서 선택되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 1at% 이상 60at% 이하의 범위에서 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 보호막이, Rh를 90at% 이상 포함하고, 막 밀도가 10.0 내지 $14.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 인, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호막이, Ru, Nb, Mo, Ta, Ir, Pd, Zr 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소(X)를, Rh와 X의 조성비(at%)(Ru:X)로 99:1 내지 1:1의 범위에서 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호막은, 막 두께가 1.0nm 이상 10.0nm 이하인, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 보호막 표면의 표면 조도(rms)가, 0.3nm 이하인, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 확산 배리어층이, 또한, O, N, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 더 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수층이, Ru, Ta, 크롬(Cr), Nb, 백금(Pt), Ir, 레늄(Re), 텅스텐(W), 망간(Mn), 금(Au), Si, 알루미늄(Al) 및 하프늄(Hf)에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 흡수층이 또한, O, N, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수층 상에, 에칭 마스크막을 갖고 있고, 상기 에칭 마스크막이, Cr, Nb, Ti, Mo, Ta 및 Si로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 에칭 마스크막이, 또한, O, N, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 더 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

청구항 13

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

청구항 14

기판 상에 EUV 광을 반사하는 다층 반사막을 형성하는 공정과,

상기 다층 반사막 상에 확산 배리어층을 형성하는 공정과,

상기 확산 배리어층 상에 보호막을 형성하는 공정과,

상기 보호막 상에, EUV 광을 흡수하는 흡수층을 형성하는 공정을 포함하는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법이며,

상기 보호막이, Rh 또는, Rh와, N, O, C, B, Ru, Nb, Mo, Ta, Ir, Pd, Zr 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 로듐계 재료로 이루어지고,

상기 확산 배리어층이, Nb, Ru, 규소(Si), 및 Zr로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 제조한 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 흡수층을 패턴링하여, 패턴을 형성하는, EUV 리소그래피용 반사형 마스크의 제조 방

법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 제조 등에 사용되는 EUV(Extreme Ultra Violet: 극단자외) 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크(이하, 본 명세서에 있어서, 「EUV 마스크 블랭크」라고 한다.), EUV 리소그래피용 반사형 마스크 및 그들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 반도체 산업에 있어서, Si 기판 등에 미세한 패턴으로 이루어지는 집적 회로를 형성함에 있어서 필요한 미세 패턴의 전사 기술로서, 가시광이나 자외광을 사용한 포토리소그래피법이 사용되어 왔다. 그러나, 반도체 디바이스의 미세화가 가속되는 가운데, 종래의 포토리소그래피법의 한계에 가까워져 왔다. 포토리소그래피법의 경우, 패턴의 해상 한계는 노광 파장의 1/2 정도이다. 액침법을 사용해도 노광 파장의 1/4 정도로 알려져 있으며, ArF 레이저(193nm)의 액침법을 사용해도 20nm 이상 30nm 이하 정도가 한계라고 예상된다. 그래서 20nm 이상 30nm 이하 이후의 노광 기술로서, ArF 레이저보다 더욱 단파장의 EUV 광을 사용한 노광 기술의 EUV 리소그래피가 유망시되고 있다. 본 명세서에 있어서, EUV 광이란, 연X선 영역 또는 진공 자외선 영역의 파장 광선을 가리킨다. 구체적으로는 파장 10nm 이상 20nm 이하 정도, 특히 13.5nm±0.3nm 정도의 광선을 가리킨다.

[0003] EUV 광은, 모든 물질에 대하여 흡수되기 쉬우며, 또한 이 파장에서 물질의 굴절률이 1에 가깝다. 그 때문에, 종래의 가시광 또는 자외광을 사용한 포토리소그래피와 같은 굴절 광학계를 사용할 수 없다. 이 때문에, EUV 리소그래피에서는, 반사 광학계, 즉 반사형 마스크와 미러가 사용된다.

[0004] 마스크 블랭크는 포토마스크 제조용에 사용되는 패턴링전의 적층체이다. EUV 마스크 블랭크의 경우, 유리 등의 기판 상에 EUV 광을 반사하는 다층 반사막과, 보호막과, EUV 광을 흡수하는 흡수층이, 이 순으로 형성된 구조를 갖는다. 보호막은, 건식 에칭 프로세스에 의해 흡수층에 전사 패턴을 형성할 때에, 다층 반사막을 보호한다. 보호막의 재료로서는, 에칭 가스로서, 염소계 가스와 같은 할로젠계 가스를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도가 흡수층보다 느리고, 또한 이 건식 에칭에 의해 대미지를 받기 어려운 재료로서, 루테튬(Ru)을 포함하는 재료가 널리 사용되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허 제6343690호 공보
(특허문헌 0002) 일본특허 제3366572호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 근년, 패턴의 미세화·고밀도화가 진행되는 가운데, 보다 고해상도의 패턴이 요구된다. 고해상도의 패턴을 얻기 위해서는, 레지스트의 막 두께를 얇게 하는 것이 필요해진다. 그러나, 레지스트의 막 두께를 얇게 하면, 에칭 공정 실시 중의 레지스트막의 소모에 의해, 흡수층에 전사되는 패턴 정밀도가 저하될 우려가 있다.

[0007] 흡수층의 에칭 조건에 대하여 내성을 갖는 에칭 마스크막을 흡수층 상에 마련함으로써 레지스트를 박막화할 수 있는 것이 알려져 있다(특허문헌 1 참조).

[0008] 특허문헌 1에 기재된 EUV 마스크 블랭크에서는, 에칭 마스크막에 크롬(Cr)을 포함하는 재료가 사용되고 있다. 특허문헌 1에 기재된 EUV 마스크 블랭크에서는, 에칭 가스로서, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 사용해서 건식 에칭을 행하고, Cr을 포함하는 재료를 사용한 에칭 마스크막을 제거한다.

[0009] Ru를 포함하는 재료를 사용한 보호막은, 에칭 가스로서, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스를 사용한 건식

에칭에 의해 에칭된다(특허문헌 2 참조).

- [0010] 그 때문에, 에칭 가스로서, 염소계 가스와 산소 가스의 혼합 가스와 같은, 산소계 가스를 사용한 건식 에칭에 의해, Ru를 포함하는 재료를 사용한 보호막이 대미지를 받을 우려가 있다.
- [0011] 흡수층에 Cr이나 루테튬(Ru)을 포함하는 재료가 사용되고 있는 경우도 있다. 이 경우, 에칭 가스로서, 산소계 가스를 사용한 건식 에칭에 의해 흡수층에 전사 패턴을 형성한다. 그 때문에, Ru를 포함하는 재료를 사용한 보호막이 대미지를 받을 우려가 있다.
- [0012] 에칭 프로세스에 의해 보호막이 대미지를 받으면 다층 반사막에도 대미지가 미친다. 다층 반사막이 대미지를 받으면, 다층 반사막의 반사율 저하 등, EUV 마스크 블랭크의 광학 특성의 열화로 이어진다.
- [0013] 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해서, 에칭 가스로서, 할로젠계 가스를 사용한 건식 에칭 및 에칭 가스로서, 산소계 가스를 사용한 건식 에칭에 의한, 다층 반사막의 대미지가 억제되는, EUV 마스크 블랭크의 제공을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] [1] 기관 상에,
- [0015] EUV 광을 반사하는 다층 반사막과,
- [0016] 상기 다층 반사막의 보호막과,
- [0017] EUV 광을 흡수하는 흡수층이, 이 순으로 형성된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크이며,
- [0018] 상기 보호막이, 로듐(Rh) 또는, Rh와, 질소(N), 산소(O), 탄소(C), 붕소(B), 루테튬(Ru), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 지르코늄(Zr) 및 티타늄(Ti)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 로듐계 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0019] [2] 상기 보호막이, Rh와, N, O, C 및 B로 이루어지는 군이 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, [1]에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0020] [3] 상기 보호막이, Rh를 40at% 이상 99at% 이하, N, O, C 및 B에서 선택되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 1at% 이상 60at% 이하의 범위에서 포함하는, [2]에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0021] [4] 상기 보호막이, Rh를 90at% 이상 포함하고, 막 밀도가 10.0 내지 $14.0\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 인, [1]에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0022] [5] 상기 보호막이, Ru, Nb, Mo, Ta, Ir, Pd, Zr 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소(X)를, Rh와 X의 조성비(at%)(Ru:X)로 99:1 내지 1:1의 범위에서 포함하는, [1] 내지 [4]의 어느 것에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0023] [6] 상기 보호막은, 막 두께가 1.0nm 이상 10.0nm 이하인, [1] 내지 [5]의 어느 것에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0024] [7] 상기 보호막 표면의 표면 조도(rms)가, 0.3nm 이하인, [1] 내지 [6]의 어느 것에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0025] [8] 상기 다층 반사막과 상기 보호막 사이에 확산 배리어층을 갖고 있고, 상기 확산 배리어층이, Nb, Ru, Ta, 규소(Si), Zr, Ti 및 Mo에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, [1] 내지 [7]의 어느 것에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0026] [9] 상기 확산 배리어층이, 또한 O, N, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 더 포함하는, [8]에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0027] [10] 상기 흡수층이, Ru, Ta, 크롬(Cr), Nb, 백금(Pt), Ir, 레늄(Re), 텅스텐(W), 망간(Mn), 금(Au), Si, 알루미늄(Al) 및 하프늄(Hf)에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, [1] 내지 [9]의 어느 것에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0028] [11] 상기 흡수층이 또한, O, N, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, [10]에

기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.

- [0029] [12] 상기 흡수층 상에 에칭 마스크막을 갖고 있고, 상기 에칭 마스크막이, Cr, Nb, Ti, Mo, Ta 및 Si로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는, [1] 내지 [11]의 어느 것에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0030] [13] 상기 에칭 마스크막이, 또한 O, N, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 더 포함하는, [12]에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크.
- [0031] [14] [1] 내지 [13]의 어느 것에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크의 상기 흡수층에, 패턴이 형성되어 있는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크.
- [0032] [15] 기판 상에 EUV 광을 반사하는 다층 반사막을 형성하는 공정과,
- [0033] 상기 다층 반사막 상에 보호막을 형성하는 공정과,
- [0034] 상기 보호막 상에, EUV 광을 흡수하는 흡수층을 형성하는 공정을 포함하고,
- [0035] 상기 보호막이 Rh 또는, Rh와, N, O, C, B, Ru, Nb, Mo, Ta, Ir, Pd, Zr 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 로듐계 재료로 이루어지는 것을 특징으로 하는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법.
- [0036] [16] [15]에 기재된 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해, 제조한 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 흡수층을 패터닝하여, 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크의 제조 방법.

발명의 효과

- [0037] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크는, 에칭 가스로서, 할로젠계 가스를 사용한 건식 에칭 및 에칭 가스로서, 산소계 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여, 에칭 내성이 우수한 보호막을 갖는다.
- [0038] 그 때문에, 에칭 가스로서, 할로젠계 가스를 사용한 건식 에칭 및 에칭 가스로서, 산소계 가스를 사용한 건식 에칭에 의한, 다층 반사막의 대미지가 억제된다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 EUV 마스크 블랭크가 다른 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 3은 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 또 다른 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 EUV 마스크의 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 5는 예 1에 대해서, 산소계 가스에 의한 건식 에칭 처리 후의 샘플을 TEM 관찰한 결과를 도시하는 도면이다.
- 도 6은 예 6에 대해서, 산소계 가스에 의한 건식 에칭 처리 후의 샘플을 TEM 관찰한 결과를 도시하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 EUV 마스크 블랭크를 설명한다.
- [0041] 도 1은 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다. 도 1에 도시한 EUV 마스크 블랭크(1a)는 기판(11) 상에 EUV 광을 반사하는 다층 반사막(12)과, 다층 반사막(12)의 보호막(13)과, EUV 광을 흡수하는 흡수층(14)이, 이 순으로 형성되어 있다.
- [0042] 이하, EUV 마스크 블랭크(1a)의 개개의 구성 요소를 설명한다.
- [0043] 기판(11)은 EUV 마스크 블랭크용의 기판으로서의 특성을 충족한다. 그 때문에, 기판(11)은 저열 팽창 계수(구체적으로는, 20℃에 있어서의 열팽창 계수가 $0 \pm 0.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, 특히 바람직하게는 $0 \pm 0.03 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$)를 갖고, 평활성, 평탄도 및 산 또는 염기를 사용하는 세정액으로의 내성이 우수하다. 기판(11)으로서는, 구체적으로는 저열 팽창 계수를 갖는 유리, 예를 들어 SiO₂-TiO₂계 유리 등을 사용하지만, 이것에 한정되지

않고, β 석영 고용체를 석출한 결정화 유리나 석영 유리나 실리콘이나 금속 등의 기판도 사용할 수 있다.

- [0044] 기판(11)은, 표면 조도(rms) 0.15nm 이하의 평활한 표면과 100nm 이하의 평탄도를 가지면, 패턴 형성 후의 반사형 마스크에 있어서 고반사율 및 전사 정밀도가 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0045] 기판(11)의 크기나 두께 등은 마스크의 설계값 등에 의해 적절히 결정된다. 나중에 나타내는 실시예에서는 외형 한변이 6인치(152mm)인 정사각형으로, 두께 0.25인치 (6.3mm)의 SiO₂-TiO₂계 유리를 사용했다.
- [0046] 기판(11)의 다층 반사막(12)이 형성되는 층의 표면에 결점이 존재하지 않는 것이 바람직하다. 그러나, 결점이 존재하고 있어도, 오목형 결점 및/또는 볼록형 결점에 의해 위상 결점이 발생하지 않으면 된다. 구체적으로는, 오목형 결점의 깊이 및 볼록형 결점의 높이가 2nm 이하, 또한 이들 오목형 결점 및 볼록형 결점의 반값폭이 60 nm 이하가 바람직하다. 오목형 결점의 반값폭이란, 오목형 결점의 깊이의 1/2 깊이 위치에서의 폭을 가리킨다. 볼록형 결점의 반값폭이란, 볼록형 결점의 높이의 1/2 높이 위치에서의 폭을 가리킨다.
- [0047] 다층 반사막(12)은 고굴절률층과 저굴절률층을 교대로 복수회 적층시킴으로써, 고EUV 광선 반사율을 달성한다. 다층 반사막(12)에 있어서, 고굴절률층에는, Mo가 널리 사용되고, 저굴절률층에는 Si가 널리 사용된다. 즉, Mo/Si 다층 반사막이 가장 일반적이다. 단, 다층 반사막은 이것에 한정되지 않고, Ru/Si 다층 반사막, Mo/Be 다층 반사막, Mo 화합물/Si 화합물 다층 반사막, Si/Mo/Ru 다층 반사막, Si/Mo/Ru/Mo 다층 반사막, Si/Ru/Mo/Ru 다층 반사막도 사용할 수 있다.
- [0048] 다층 반사막(12)은 반사형 마스크 블랭크의 다층 반사막으로서 원하는 특성을 갖는 것인 한 특별히 한정되지 않는다. 여기서, 다층 반사막(12)에 특히 요구되는 특성은, 고EUV 광선 반사율이다. 구체적으로는, EUV 광의 파장 영역 광선을 입사각 6도로 다층 반사막(12) 표면에 조사했을 때에, 파장 13.5nm 부근의 광선 반사율의 최댓값이 60% 이상이 바람직하고, 65% 이상이 보다 바람직하다.
- [0049] 다층 반사막(12)을 구성하는 각 층의 막 두께 및 층의 반복 단위의 수는, 사용하는 막 재료 및 다층 반사막에 요구되는 EUV 광선 반사율에 따라서 적절히 선택할 수 있다. Mo/Si 다층 반사막을 예로 들면, EUV 광선 반사율의 최댓값이 60% 이상의 다층 반사막(12)으로 하기 위해서는, 다층 반사막은 막 두께 2.3±0.1nm의 Mo층과, 막 두께 4.5±0.1nm의 Si층을 반복 단위수가 30 이상 60 이하가 되도록 적층시키면 된다.
- [0050] 또한, 다층 반사막(12)을 구성하는 각 층은, 마그네트론 스퍼터링법, 이온빔 스퍼터링법 등, 주지의 성막 방법을 사용해서 원하는 두께가 되도록 성막하면 된다. 예를 들어, 이온빔 스퍼터링법을 사용해서 Si/Mo 다층 반사막을 형성하는 경우, 타깃으로서 Si타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, Ar 가스(가스압 1.3×10⁻²Pa 이상 2.7×10⁻²Pa 이하)을 사용하여, 이온 가속 전압 300V 이상 1500V 이하, 성막 속도 0.030nm/sec 이상 0.300nm/sec 이하이고 두께 4.5nm가 되도록 Si층을 성막하고, 이어서, 타깃으로서 Mo 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, Ar 가스(가스압 1.3×10⁻²Pa 이상 2.7×10⁻²Pa 이하)을 사용하여, 이온 가속 전압 300V 이상 1500V 이하, 성막 속도 0.030nm/sec 이상 0.300nm/sec 이하이고 두께 2.3nm가 되도록 Mo층을 성막하는 것이 바람직하다. 이것을 1주기로 해서, Si층 및 Mo층을 40주기 이상 50주기 이하 적층함으로써 Si/Mo 다층 반사막이 성막된다.
- [0051] 다층 반사막(12) 표면의 산화를 방지하기 위해서, 다층 반사막(12)의 최상층은 산화되기 어려운 재료의 층이 바람직하다. 산화되기 어려운 재료의 층은 다층 반사막(12)의 캡층으로서 기능한다. 캡층으로서 기능하는 산화되기 어려운 재료의 층 구체예로서는, Si층을 예시할 수 있다. 다층 반사막(12)이 Si/Mo막인 경우, 최상층을 Si층으로 하면, 해당 최상층이 캡층으로서 기능한다. 그 경우 캡층의 막 두께는, 11±2nm가 바람직하다.
- [0052] 본 발명에 있어서의 보호막(13)은, 로듐(Rh) 또는 Rh와, 질소(N), 산소(O), 탄소(C), 붕소(B), 루테튬(Ru), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 지르코늄(Zr) 및 티타늄(Ti)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 로듐계 재료로 이루어진다. Rh 또는 로듐계 재료로 이루어지는 보호막은, 예칭 가스로서 할로젠계 가스를 사용한 건식 예칭(이하, 「할로젠계 가스에 의한 건식 예칭」이라 기재하는 경우가 있다.) 및 예칭 가스로서 산소계 가스를 사용한 건식 예칭(이하, 「산소계 가스에 의한 건식 예칭」이라 기재하는 경우가 있다.)의 어느 것을 실시한 경우도 예칭 속도가 낮다. 그 때문에, 흡수층(14)에 패턴 형성할 때에 널리 사용되는 할로젠계 가스에 의한 건식 예칭 및 예칭 마스크막의 제거나, 후술하는 루테튬(Ru)계 재료를 사용한 흡수층(14)에 패턴 형성할 때에 사용되는 산소계 가스에 의한 건식 예칭의 어느 것에 대해서도 우수한 내성을 나타낸다.
- [0053] 할로젠계 가스에 의한 건식 예칭이란, Cl₂, SiCl₄, CHCl₃, CCl₄, BCl₃ 등의 염소계 가스 및 이들의 혼합 가스를

사용한 건식 에칭, 그리고 CF_4 , CHF_3 , SF_6 , BF_3 , XeF_2 등의 불소계 가스 및 이들의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭을 가리킨다.

- [0054] 산소계 가스에 의한 건식 에칭이란, 산소 가스를 사용한 건식 에칭 및 산소 가스와 할로젠계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭을 가리킨다. 할로젠계 가스로서는, 상기의 염소계 가스 및 그들의 혼합 가스, 그리고, 상기의 불소계 가스 및 그들의 혼합 가스를 사용한다.
- [0055] 또한, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭에 대한 보호막(13)의 내성 및 산소계 가스에 의한 건식 에칭에 대한 보호막(13)의 내성은, 하기 식에 의해 구해지는 흡수층(14)에 대한 에칭 선택비에 의해 평가할 수 있다.
- [0056] 에칭 선택비
- [0057] =보호막(13)의 에칭 속도/흡수층(14)의 에칭 속도
- [0058] 보호막(13)은, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭 및 산소계 가스에 의한 건식 에칭의 어느 것에 대해서도, 흡수층(14)에 대한 에칭 선택비가 1/5 이하가 바람직하다.
- [0059] 보호막(13)은, EUV 리소그래피에 있어서, 레지스트의 세정액으로서 사용되는 황산과수(SPM)에 대하여 내성을 가질 것이 요구된다. Rh 또는 로듐계 재료로 이루어지는 보호막은, SPM에 대한 내성이 우수하다.
- [0060] EUV 마스크 블랭크는, 다층 반사막(12) 상에 보호막(13)을 마련한 상태에서도 고EUV 광선 반사율을 달성할 것이 요구된다. 구체적으로는, 다층 반사막(12) 상에 보호막(13)을 마련한 상태에서도 파장 13.5nm 부근의 광선 반사율의 최댓값이 60% 이상이 바람직하고, 65% 이상이 보다 바람직하다. Rh 또는 로듐계 재료로 이루어지는 보호막은, EUV 광의 파장 영역에 있어서의 굴절률 및 소외 계수가 낮다. 그 때문에, 상기의 EUV 광선 반사율을 달성할 수 있다.
- [0061] Rh로 이루어지는 보호막(13)은, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭 및 산소계 가스에 의한 건식 에칭에 대한 내성이 특히 우수하다.
- [0062] Rh와, Ru, Nb, Mo, Ta, Ir, Pd, Zr 및 Ti로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소(X)를 포함하는 로듐계 재료로 이루어지는 보호막(13)은 Rh와 원소 X의 합금막이다. Rh와 원소 X의 합금막은, Rh로 이루어지는 보호막에 비하여, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭 및 산소계 가스에 의한 건식 에칭에 대한 내성이 낮아지지만, 다층 반사막(12) 상에 보호막(13)을 마련한 상태에서의 EUV 광선 반사율이 향상된다. 원소 X로서는 Ru, Nb, Mo 및 Zr이, 다층 반사막(12) 상에 보호막(13)을 마련한 상태에서의 EUV 광선 반사율이 향상되기 때문에 바람직하다.
- [0063] Rh와 원소 X의 합금막은, Rh 및 원소 X를, Rh와 X의 조성비(at%)(Ru:X)로 99:1 내지 1:1의 범위에서 포함하는 것이 바람직하다. Rh와 X의 조성비(at%)로 99:1보다 X가 많으면, 다층 반사막(12) 상에 보호막(13)을 마련한 상태에서의 EUV 광선 반사율이 향상된다. Rh와 X의 조성비(at%)로 1:1보다 X가 적으면, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭 및 산소계 가스에 의한 건식 에칭에 대한 내성이 우수하다. Rh와 원소 X의 합금막은, Rh 및 원소 X를, Rh와 X의 조성비(at%)(Ru:X)는 10:3 내지 1:1의 범위에서 포함하는 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, 산소계 가스에 의한 건식 에칭으로서, 산소 가스와 할로젠계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭을 실시하는 경우, 산소 가스와 할로젠계 가스의 혼합비를 변화시켜도, Rh 또는 Rh계 재료로 이루어지는 보호막의 에칭 속도는 크게 변화하지 않는다. 따라서, 흡수층(14)의 에칭 속도가 최대가 되게, 산소 가스와 할로젠계 가스의 혼합비를 조절함으로써, 흡수층(14)에 대한 에칭 선택비를 작게 할 수 있다.
- [0065] 본 발명에 있어서의 보호막(13)은, Rh 또는, Rh 및 원소 X에 더하여, N, O, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소 Y를 포함하고 있어도 된다. 원소 Y를 포함하면, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭 및 산소계 가스에 의한 건식 에칭에 대한 내성이 낮아지지만, 막의 결정성이 낮아져, 막의 결정 상태가 아몰퍼스 구조 또는 미결정 구조가 된다. 이에 의해, 보호막의 평활성이 향상된다. 막의 결정 상태가 아몰퍼스 구조 또는 미결정 구조인 것은, X선 회절(XRD)법에 의해 확인 할 수 있다. 막의 결정 상태가 아몰퍼스 구조이거나 또는 미결정 구조이면, XRD 측정에 의해 얻어지는 회절 피크에 샤프한 피크가 보이지 않는다.
- [0066] 원소 Y로서 N, O, C 및 B에서 선택되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 경우, Rh 또는 Rh 및 원소 X의 합계를 40at% 이상 99at% 이하, N, O, C 및 B에서 선택되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 합계로 1at% 이상 60at% 이하로 포함하는 것이 바람직하고, Rh 또는 Rh 및 원소 X의 합계를 80at% 이상 99at% 이하, N, O, C 및 B에서 선택되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 합계로 1at% 이상 20at% 이하로 포함

하는 것이 보다 바람직하다.

- [0067] 또한, 보호막(13)이, Rh를 90at% 이상 포함하고, 막 밀도가 10.0 내지 $14.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 인 경우도, 막의 결정성이 낮아지고, 막의 결정 상태가 아몰퍼스 구조 또는 미결정 구조가 된다. 이에 의해, 보호막의 평활성이 향상된다. 또한, 이 경우, 보호막(13)은 Rh 이외에 원소 X 및/또는 원소 Y를 함유한다. 보호막(13)의 막 밀도는 11.0 내지 $13.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 이 바람직하다. 보호막(13)이 Rh를 100at%로 포함하는 경우, 즉 보호막(13)이 Rh로 이루어지는 경우도, 막 밀도가 11.0 내지 $12.0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 의 범위이면, 막의 결정성이 낮아지고, 막의 결정 상태가 아몰퍼스 구조 또는 미결정 구조가 된다. 이에 의해, 평활성이 향상된다.
- [0068] 또한, 보호막(13)의 막 밀도는, 후술하는 실시예에서는 X선 반사율법을 사용하여 측정했지만, 이것에 한정되지 않고, 예를 들어 러더포드 후방 산란 분광법에 의해 측정한 면 밀도와 투과 전자 현미경에 의해 측정된 막 두께와의 비로 밀도를 산출하는 것도 가능하다.
- [0069] 보호막(13)은 막 두께가 1.0nm 이상 10.0nm 이하가 바람직하고, 2.0nm 이상 3.5nm 이하가 보다 바람직하다.
- [0070] 보호막(13)은 표면 평활성이 우수한 것이 바람직하다. 보호막(13)은 표면 평활성이 우수하면, 보호막(13) 상에 형성되는 흡수층(14)의 표면 평활성이 향상된다. 보호막 표면의 표면 조도(rms)은, 0.3nm 이하가 바람직하고, 0.1nm 이하가 보다 바람직하다. 보호막 표면의 표면 조도(rms)은, 0.001nm 이상이 바람직하고, 0.01nm 이상이 보다 바람직하다.
- [0071] 보호막(13)은 마그네트론 스퍼터링법, 이온빔 스퍼터링법 등의 주지의 성막 방법을 사용해서 성막한다. 예를 들어, DC 스퍼터링법을 사용하여, Rh막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Rh 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서 Ar 가스(가스압 $1.0\times 10^{-2}\text{Pa}$ 이상 $1.0\times 10^0\text{Pa}$ 이하)를 사용하여, 타깃 면적당 투입 전력 밀도 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 이상 $8.5\text{W}/\text{cm}^2$ 이하, 성막 속도 $0.020\text{nm}/\text{sec}$ 이상 $1.000\text{nm}/\text{sec}$ 이하이고 두께 1nm 이상 10nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다. 또한, Rh막을 형성하는 경우, 스퍼터 가스로서 N_2 가스, 혹은 Ar gas와 N_2 의 혼합 가스(혼합 가스 중의 N_2 가스의 체적비($\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$)=0.05 이상 1.0 이하), 가스압 $1.0\times 10^{-2}\text{Pa}$ 이상 $1.0\times 10^0\text{Pa}$ 이하)를 사용해도 된다.
- [0072] DC 스퍼터링법을 사용하여, RhO막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Rh 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서 O_2 가스, 혹은 Ar gas와 O_2 의 혼합 가스(혼합 가스 중의 O_2 가스의 체적비($\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$)=0.05 이상 1.0 이하), 가스압 $1.0\times 10^{-2}\text{Pa}$ 이상 $1.0\times 10^0\text{Pa}$ 이하)를 사용하여, 타깃 면적당 투입 전력 밀도 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 이상 $8.5\text{W}/\text{cm}^2$ 이하, 성막 속도 $0.020\text{nm}/\text{sec}$ 이상 $1.000\text{nm}/\text{sec}$ 이하이고 두께 1nm 이상 10nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다. DC 스퍼터링법을 사용하여, RhRu막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Rh 타깃 및 Ru 타깃 또는 RhRu 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서 Ar 가스(가스압 $1.0\times 10^{-2}\text{Pa}$ 이상 $1.0\times 10^0\text{Pa}$ 이하)를 사용하여, 타깃 면적당 투입 전력 밀도 $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 이상 $8.5\text{W}/\text{cm}^2$ 이하, 성막 속도 $0.020\text{nm}/\text{sec}$ 이상 $1.000\text{nm}/\text{sec}$ 이하이고 두께 1nm 이상 10nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다.
- [0073] 흡수층(14)은 Ru, Ta, 크롬(Cr), Nb, 백금(Pt), Ir, 레늄(Re), 텅스텐(W), 망간(Mn), 금(Au), Si, 알루미늄(Al) 및 하프늄(Hf)에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0074] 바이너리 마스크용 흡수층(14)의 경우, 흡수층(14)은 Ta, Nb, Pt, Ir, Re 및 Cr에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 바람직하고, Ta 및 Nb에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 보다 바람직하고, Ta를 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 흡수층(14)이 Ta 및 Nb의 적어도 한쪽을 포함하는 경우에는, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭에 의해 전사 패턴을 형성하는 것이 바람직하고, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭으로서, 염소계 가스를 사용해서 건식 에칭을 실시하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 흡수층(14)이 Pt 및 Ir의 적어도 한쪽을 포함하는 경우, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭에 의해 전사 패턴을 형성하는 것이 바람직하고, 할로젠계 가스로서 불소계 가스의 사용이 바람직하다. 흡수층(14)이 Cr 및 Re의 적어도 한쪽을 포함하는 경우에는, 산소계 가스에 의한 건식 에칭에 의해 전사 패턴을 형성하는 것이 바람직하고, 산소계 가스에 의한 건식 에칭으로서, 산소 gas와 염소계 가스의 혼합 가스를 사용해서 건식 에칭을 실시하는 것이 보다 바람직하다.
- [0075] 위상 시프트 마스크용 흡수층(14)의 경우, 흡수층(14)은, Ru를 포함하는 것이 바람직하고, 또한 Ta, Cr, Ir, Re, W 및 Hf에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 보다 바람직하다. Ru와 상기 원소를 포함하는

경우, Ru와 상기 원소가 합금을 이룬다. Ru와, Ta, Cr, Ir, Re, W 및 Hf에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 Ru 합금의 경우, Ru에 대한 상기 원소의 함유량에 의해, EUV 광선 반사율을 제어할 수 있기 때문에, 원하는 EUV 광선 반사율이 되게 상기 원소의 함유량을 조절할 수 있다. 반면에, Ru에 대한 상기 원소의 함유량이 너무 많으면, EUV 광의 파장 영역에 있어서의 굴절률 n 이 커지고, 위상을 반전하는 데 필요한 막 두께가 두꺼워져버리기 때문에, 상기 원소의 함유량은 Ru에 대하여 50at% 이하가 바람직하다. 또한, Ru 합금이 상기 원소를 2종 이상 포함하는 경우, 상기 원소의 함유량은, 2종 이상의 원소 합계 함유량을 가리킨다.

- [0076] 흡수층(14)이, Ru를 포함하는 또는, Ru와 Ta, Cr, Ir, Re, W 및 Hf에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 Ru 합금을 포함하는 경우, 산소계 가스에 의한 건식 에칭에 의해 전사 패턴을 형성하는 것이 바람직하고, 산소계 가스에 의한 건식 에칭으로서, 산소 가스와 할로젠계 가스의 혼합 가스를 사용해서 건식 에칭을 실시하는 것이 보다 바람직하다. 산소계 가스 중의 산소 가스와 할로젠계 가스의 혼합비에 의해 흡수층(14)의 에칭 속도를 조절할 수 있다. 산소 가스와 할로젠계 가스의 혼합비는, 산소 가스와 할로젠계 가스의 체적비(산소 가스: 할로젠계 가스)이, 바람직하게는 10:90 내지 50:50이고, 보다 바람직하게는 20:80 내지 40:60이다. 또한, Ru 합금이 Ta, Cr, Ir 및 W에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 경우에는, 할로젠계 가스로서, 불소계 가스를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0077] 바이너리 마스크용 흡수층(14) 및 위상 시프트 마스크용 흡수층(14)의 어느 경우도, 흡수층(14)은, 상기의 원소 외에, O, N, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함해도 된다. 이들의 원소를 포함함으로써, 막의 결정성이 낮아져 흡수층의 표면 평활성이 향상된다. O, N 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 보다 바람직하고, O 및 N으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0078] 바이너리 마스크용 흡수층(14)으로서는, 예를 들어 Ta와 N을 포함하는 TaN막을 들 수 있다. 위상 시프트 마스크용 흡수층(14)으로서는, 예를 들어 Ru와 O와 N을 포함하는 RuON막을 들 수 있다.
- [0079] 바이너리 마스크용 흡수층(14) 및 위상 시프트 마스크용 흡수층(14)의 어느 경우도, 흡수층(14)의 막 두께는, 20nm 이상 80nm 이하가 바람직하고, 30nm 이상 70nm 이하가 보다 바람직하고, 40nm 이상 60nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0080] 바이너리 마스크용 흡수층(14) 및 위상 시프트 마스크용 흡수층(14)의 어느 경우도, 마그네트론 스퍼터링법, 이온빔 스퍼터링법 등의 주지의 성막 방법을 사용해서 성막한다.
- [0081] 예를 들어, 마그네트론 스퍼터링법을 사용해서 TaN막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Ta 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, Ar 및 N₂의 혼합 가스(가스압 1.0×10⁻¹Pa 이상 50×10⁻¹Pa 이하)를 사용해서 투입 전력 밀도 1.0W/cm² 이상 8.5W/cm² 이하, 성막 속도 0.020nm/sec 이상 1.000nm/sec 이하이고 두께 20nm 이상 80nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다.
- [0082] 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여, RuON막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Ru 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, Ar, O₂ 및 N₂를 포함하는 혼합 가스(가스압 1.0×10⁻²Pa 이상 1.0×10⁰Pa 이하)를 사용해서 투입 전력 밀도 1.0W/cm² 이상 8.5W/cm² 이하, 성막 속도 0.020nm/sec 이상 1.000nm/sec 이하이고 두께 20nm 이상 80nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다.
- [0083] 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여, RuN막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Ru 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, Ar 및 N₂의 혼합 가스(가스압 1.0×10⁻²Pa 이상 1.0×10⁰Pa 이하)를 사용해서 투입 전력 밀도 1.0W/cm² 이상 8.5W/cm² 이하, 성막 속도 0.020nm/sec 이상 1.000nm/sec 이하이고 두께 20nm 이상 80nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다.
- [0084] 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여, RuB막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Ru 타깃 및 B 타깃을 사용하고 또는 RuB 화합물 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, Ar 가스(가스압 1.0×10⁻²Pa 이상 1.0×10⁰Pa 이하)를 사용해서 투입 전력 밀도 0.1W/cm² 이상 8.5W/cm² 이하, 성막 속도 0.010nm/sec 이상 1.000nm/sec 이하이고 두께 20nm 이상 80nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다.
- [0085] 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여, RuTa막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Ru 타깃 및 Ta 타깃 또는 RuTa 화합물 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, Ar 가스(가스압 1.0×10⁻²Pa 이상 1.0×10⁰Pa 이하)를 사용해서 투입 전

력 밀도 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 이상 $8.5\text{W}/\text{cm}^2$ 이하, 성막 속도 $0.020\text{nm}/\text{sec}$ 이상 $1.000\text{nm}/\text{sec}$ 이하이고 두께 20nm 이상 80nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다.

- [0086] 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여, RuW막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Ru 타깃 및 W타깃 또는 RuW 화합물 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, Ar 가스(가스압 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 이상 $1.0 \times 10^0\text{Pa}$ 이하)를 사용해서 투입 전력 밀도 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 이상 $8.5\text{W}/\text{cm}^2$ 이하, 성막 속도 $0.020\text{nm}/\text{sec}$ 이상 $1.000\text{nm}/\text{sec}$ 이하이고 두께 20nm 이상 80nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다.
- [0087] 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여, RuCr막을 형성하는 경우, 타깃으로서, Ru 타깃 및 Cr 타깃 또는 RuCr 화합물 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서, Ar 가스(가스압 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 이상 $1.0 \times 10^0\text{Pa}$ 이하)를 사용해서 투입 전력 밀도 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 이상 $8.5\text{W}/\text{cm}^2$ 이하, 성막 속도 $0.020\text{nm}/\text{sec}$ 이상 $1.000\text{nm}/\text{sec}$ 이하이고 두께 20nm 이상 80nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다.
- [0088] 바이너리 마스크용 흡수층(14)으로서 적합한 Ta를 포함하는 흡수층은, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭에 의해 전사 패턴을 형성할 수 있다.
- [0089] 위상 시프트 마스크용 흡수층(14)으로서 적합한 Ru를 포함하는 흡수층은, 산소계 가스에 의한 건식 에칭에 의해 전사 패턴을 형성할 수 있다.
- [0090] 도 2는 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 다른 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다. 도 2에 도시한 EUV 마스크 블랭크(1b)는, 기관(11) 상에 다층 반사막(12)과, 확산 배리어층(15)과, 보호막(13)과, 흡수층(14)이, 이 순으로 형성되어 있다.
- [0091] EUV 마스크 블랭크(1b)의 구성 요소 중, 기관(11), 다층 반사막(12), 보호막(13) 및 흡수층(14)은, 상기한 EUV 마스크 블랭크(1a)와 마찬가지로 생략한다.
- [0092] 보호막(13)의 Rh 또는 로듐계 재료가 다층 반사막(12)의 최상층(Si층)에 확산하면 EUV 반사율이 저하될 우려가 있다. 확산 배리어층(15)을 마련함으로써, 보호막(13)의 Rh 또는 로듐계 재료가 다층 반사막(12)의 최상층(Si층)으로 확산하는 것을 억제할 수 있다.
- [0093] 확산 배리어층(15)은, Nb, Ru, Ta, Si, Zr, Ti 및 Mo에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 바람직하고, Nb, Si 및 Ru에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0094] 확산 배리어층(15)은, 상기의 원소 외에, O, N, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함해도 된다. 이들의 원소를 포함함으로써, 보호막(13)으로부터 다층 반사막(12)으로의 확산을 억제하기 위해서 필요한 확산 배리어층(15)의 막 두께를 얇게 할 수 있다. O, N 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 보다 바람직하고, O 및 N으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0095] 확산 배리어층(15)은 막 두께가 0.5nm 이상 2.0nm 이하가 바람직하고, 0.5nm 이상 1.0nm 이하가 보다 바람직하다.
- [0096] 확산 배리어층(15)은 마그네트론 스퍼터링법, 이온빔 스퍼터링법 등의 주지의 성막 방법을 사용해서 성막한다. 마그네트론 스퍼터링법에 의해 Ru막을 성막하는 경우, 타깃으로서 Ru 타깃을 사용하고, 스퍼터 가스로서 Ar 가스(가스압 $1.0 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 이상 $1.0 \times 10^0\text{Pa}$ 이하)를 사용해서 투입 전압 30V 이상 1500V 이하, 성막 속도 $0.020\text{nm}/\text{sec}$ 이상 $1.000\text{nm}/\text{sec}$ 이하이고 두께 0.1nm 이상 2nm 이하가 되도록 성막하는 것이 바람직하다.
- [0097] 도 3은 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 또 다른 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다. 도 3에 도시한 EUV 마스크 블랭크(1c)는, 기관(11) 상에 다층 반사막(12)과, 보호막(13)과, 흡수층(14)과, 에칭 마스크막(16)이, 이 순으로 형성되어 있다.
- [0098] EUV 마스크 블랭크(1c)의 구성 요소 중, 기관(11), 다층 반사막(12), 보호막(13) 및 흡수층(14)은, 상기한 EUV 마스크 블랭크(1a)와 마찬가지로 생략한다.
- [0099] 도 3에 도시한 EUV 마스크 블랭크(1c)는 흡수층(14) 상에 에칭 마스크막(16)을 마련함으로써 레지스트를 박막화할 수 있다.
- [0100] 에칭 마스크막(16)은 Cr, Nb, Ti, Mo, Ta 및 Si로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는

것이 바람직하다.

- [0101] 바이너리 마스크용 흡수층(14)으로서 적합한 Ta를 포함하는 흡수층의 경우, 에칭 마스크막(16)은 Cr을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0102] 위상 시프트 마스크용 흡수층(14)으로서 적합한 Ru를 포함하는 흡수층의 경우, 에칭 마스크막(16)은 Nb를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0103] 에칭 마스크막(16)은 상기의 원소 외에, O, N, C 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함해도 된다. O, N 및 B로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 보다 바람직하고, O 및 N으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0104] 에칭 마스크막(16)의 막 두께는 2nm 이상 30nm 이하가 바람직하고, 2nm 이상 25nm 이하가 보다 바람직하고, 2nm 이상 10nm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0105] 에칭 마스크막(16)은 공지된 성막 방법, 예를 들어 마그네트론 스퍼터링법, 이온빔 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다.
- [0106] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크(1a 내지 1c)는, 다층 반사막(12), 보호막(13), 확산 배리어층(15), 흡수층(14) 및 에칭 마스크막(16) 이외에, EUV 마스크 블랭크의 분야에 있어서 공지된 기능막을 가져도 된다. 이러한 기능 막의 구체예로서는, 예를 들어 일본특허공보 제2003-501823호 공보의 기재와 같은, 기관의 정전 척킹을 촉진하기 위해서, 기관의 이면측에 실시되는 고유전성 코팅을 들 수 있다. 여기서, 기관의 이면이란, 도 1의 기관(11)에 있어서, 다층 반사막(12)이 형성되어 있는 측과는 반대측의 면을 가리킨다. 이와 같은 목적으로 기관의 이면에 실시하는 고유전성 코팅은, 시트 저항이 100Ω/□ 이하가 되도록, 구성 재료의 전기 전체 도면율과 두께를 선택한다. 고유전성 코팅의 구성 재료로서는, 공지된 문헌에 기재된 것으로부터 넓게 선택할 수 있다. 예를 들어, 일본특허공보 제2003-501823호 공보에 기재된 고유전율의 코팅, 구체적으로는, 실리콘, TiN, 폴리브덴, 크롬, TaSi로 이루어지는 코팅을 적용할 수 있다. 고유전성 코팅의 두께는, 예를 들어 10nm 이상 1000nm 이하로 할 수 있다.
- [0107] 고유전성 코팅은, 공지된 성막 방법, 예를 들어 마그네트론 스퍼터링법, 이온빔 스퍼터링법이라고 한 스퍼터링법, CVD법, 진공 증착법, 전해 도금법을 사용해서 형성할 수 있다.
- [0108] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 제조 방법은 하기 공정 a) 내지 공정 c)를 포함한다.
- [0109] a) 기관 상에 EUV 광을 반사하는 다층 반사막을 형성하는 공정
- [0110] b) 공정 a)에서 형성된 다층 반사막 상에 Rh 또는 로듐계 재료로 이루어지는 보호막을 형성하는 공정
- [0111] c) 공정 b)에서 형성된 보호막 상에 EUV 광을 흡수하는 흡수층을 형성하는 공정
- [0112] 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 제조 방법에 의하면, 도 1에 도시한 EUV 마스크 블랭크(1a)가 얻어진다.
- [0113] 도 4는 본 발명의 EUV 마스크의 일 실시 형태를 도시하는 개략 단면도이다. 도 4에 도시한 EUV 마스크(2)는, 도 1에 도시한 EUV 마스크 블랭크(1a)의 흡수층(14)에 패턴(흡수층 패턴)(140)이 형성되어 있다. 즉, 기관(11) 상에 EUV 광을 반사하는 다층 반사막(12)과, 다층 반사막(12)의 보호막(13)과, EUV 광을 흡수하는 흡수층(14)이, 이 순으로 형성되어 있고, 흡수층(14)에 패턴(흡수층 패턴)(140)이 형성되어 있다.
- [0114] EUV 마스크(2)의 구성 요소 중, 기관(11), 다층 반사막(12), 보호막(13) 및 흡수층(14)은, 상기한 EUV 마스크 블랭크(1a)와 마찬가지로이다.
- [0115] 본 발명의 EUV 마스크의 제조 방법에서는, 본 발명의 EUV 마스크 블랭크의 제조 방법에 의해 제조된 EUV 마스크 블랭크의 흡수층(14)을 패터닝해서 패턴을 형성한다. 본 발명의 EUV 마스크 블랭크는, 보호막(13)이, 할로젠계 가스에 의한 건식 에칭 및 산소계 가스에 의한 건식 에칭에 대한 내성이 우수하기 때문에, 흡수층(14)의 패터닝 시의 다층 반사막(12)의 대미지를 억제할 수 있다.
- [0116] 실시예
- [0117] 이하에 실시예를 사용해서 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 예 1 내지 예 19 중, 예 1 내지 예 5, 예 8 내지 19가 실시예이고, 예 6 내지 예 7이 비교예이다.
- [0118] <예 1>

- [0119] 예 1에서는, 도 1에 도시한 EUV 마스크 블랭크를 제작했다.
- [0120] 성막용의 기관으로서, SiO₂-TiO₂계의 유리 기관(외형 한변이 6인치(152mm)인 정사각형, 두께가 6.3mm)을 사용했다. 이 유리 기관의 20℃에 있어서의 열팽창 계수는 $0.02 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$, 영률은 67GPa, 푸아송비는 0.17, 비강성은 $3.07 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$ 였다. 이 유리 기관을 연마에 의해, 표면 조도(rms)이 0.15nm 이하의 평활한 표면과 100nm 이하의 평탄도로 형성했다.
- [0121] 기관의 이면측에는, 마그네트론 스퍼터링법을 사용해서 두께 100nm의 Cr막을 성막 함으로써, 시트 저항 100Ω/□의 고유전성 코팅을 실시했다.
- [0122] 평판 형상을 한 통상의 정전 척에, 형성한 Cr막을 통해 기관(외형 한변이 6인치(152mm)인 정사각형, 두께 6.3mm)을 고정하여, 해당 기관의 표면 상에 이온빔 스퍼터링법을 사용해서 Si막 및 Mo막을 교대로 성막하는 것을 40주기 반복함으로써, 합계 막 두께 272nm((4.5nm+2.3nm)×40)의 Si/Mo 다층 반사막(12)을 형성했다.
- [0123] 또한, Si/Mo 다층 반사막 상에, DC 스퍼터링법을 사용해서 Rh막(막 두께 2.5nm)을 성막함으로써, 보호막을 형성했다. 보호막을 형성 후의 EUV 광선 반사율은, 최대로 64.5%였다.
- [0124] Si막, Mo막 및 Rh막의 성막 조건은 이하와 같다.
- [0125] <Si막의 성막 조건>
- [0126] 타깃: Si 타깃(붕소 도프)
- [0127] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)
- [0128] 전압: 700V
- [0129] 성막 속도: 0.077nm/sec
- [0130] 막 두께: 4.5nm
- [0131] <Mo막의 성막 조건>
- [0132] 타깃: Mo 타깃
- [0133] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)
- [0134] 전압: 700V
- [0135] 성막 속도: 0.064nm/sec
- [0136] 막 두께: 2.3nm
- [0137] <Rh막의 성막 조건>
- [0138] 타깃: Rh 타깃
- [0139] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)
- [0140] 타깃 면적당 투입 전력 밀도: 3.7W/cm²
- [0141] 성막 속도: 0.048nm/sec
- [0142] 이어서, 보호막 상에 RuON을 포함하는 흡수층(RuON막), RuN을 포함하는 흡수층(RuN막), 혹은 TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)을, 마그네트론 스퍼터링법으로서, 반응성 스퍼터링법을 사용해서 성막했다. RuON을 포함하는 흡수층(RuON막), RuN을 포함하는 흡수막(RuN막) 및 TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)의 성막 조건은 이하와 같다.
- [0143] <RuON막의 성막 조건>
- [0144] 타깃: Ru 타깃
- [0145] 스퍼터 가스: Ar gas와 O₂와 N₂의 혼합 가스(혼합 가스 중의 O₂ 가스의 체적비(O₂/(Ar+O₂+N₂))=0.17, 혼합 가스

중의 N₂ 가스의 체적비(N₂/(Ar+O₂+N₂))=0.17, 가스압: 2.0×10⁻¹Pa)

- [0146] 타깃 면적당 투입 전력 밀도: 7.4W/cm²
- [0147] 성막 속도: 0.20nm/sec
- [0148] RuON의 조성비(at%)는 Ru:O:N=40:55:5이다.
- [0149] 막 두께: 52nm
- [0150] <RuN막의 성막 조건>
- [0151] 타깃: Ru 타깃
- [0152] 스퍼터 가스: Ar 가스와 N₂의 혼합 가스(혼합 가스 중의 N₂ 가스의 체적비(N₂/(Ar+N₂))=0.17, 가스압: 2.0×10⁻¹Pa)
- [0153] 타깃 면적당 투입 전력 밀도: 6.2W/cm²
- [0154] 성막 속도: 0.20nm/sec
- [0155] RuN의 조성비(at%)는 Ru:N=98:2이다.
- [0156] 막 두께: 35nm
- [0157] <TaN막의 성막 조건>
- [0158] 타깃: Ta 타깃
- [0159] 스퍼터 가스: Ar 가스와 N₂의 혼합 가스(혼합 가스 중의 N₂ 가스의 체적비(N₂/(Ar+N₂))=0.17, 가스압: 2.0×10⁻¹Pa)
- [0160] 타깃 면적당 투입 전력 밀도: 4.3W/cm²
- [0161] 성막 속도: 0.029nm/sec
- [0162] 막 두께: 60nm
- [0163] 또는, 보호막 상에 RuB를 포함하는 흡수층(RuB막)을, 마그네트론 스퍼터링법을 사용해서 성막했다. RuB를 포함하는 흡수층(RuB막)의 성막 조건은 이하와 같다.
- [0164] <RuB막의 성막 조건>
- [0165] 타깃: Ru 타깃
- [0166] B 타깃
- [0167] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 2.0×10⁻¹Pa)
- [0168] Ru 타깃 면적당 투입 전력 밀도: 0.2W/cm²
- [0169] B 타깃 면적당 투입 전력 밀도: 10.0W/cm²
- [0170] 성막 속도: 0.013nm/sec
- [0171] RuB의 조성비(at%)는 Ru:B=80:20이다.
- [0172] 막 두께: 35nm
- [0173] 상기의 수순으로 얻어진 EUV 마스크 블랭크에 대하여, 하기의 에칭 내성 평가 (1) 내지 (3)을 실시했다. 하기 평가 (1) 내지 (3)은, 보호막 상에 흡수층을 적층하지 않은 것이나 실리콘 웨이퍼 상에 Rh막을 성막한 것도, 마찬가지로의 평가 결과가 얻어진다. 각 예에 있어서의 막 조성은, X선 광 전자 분광 분석 장치(X-ray Photoelectron Spectroscopy)(알백 파이사제)를 사용해서 분석했다.

- [0174] (1) 산소계 가스로서, 산소 가스와 염소 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭 내성의 평가
- [0175] ICP(유도 결합 방식) 플라즈마 에칭 장치의 시료대 상에, 보호막(Rh막)이 형성된 시료를 설치하고, 이하에 나타내는 조건에서 ICP 플라즈마 에칭하고, 에칭 속도를 구하였다. 또한, RuON, RuN 또는 RuB를 포함하는 흡수층(RuON막, RuN막 또는 RuB막)이 형성된 시료를 설치하고, 마찬가지로 수순으로 에칭 속도를 구하였다.
- [0176] ICP 안테나 바이어스: 200W
- [0177] 기관 바이어스: 40W
- [0178] 트리거 압력: 3.5×10^0 Pa
- [0179] 에칭 압력: 3.0×10^{-1} Pa
- [0180] 에칭 가스: O₂와 Cl₂의 혼합 가스
- [0181] 가스 유량(Cl₂/O₂): 10/10sccm
- [0182] 상기 에칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 에칭 속도는 0.4nm/min이었다. 또한, RuON, RuN, RuB를 포함하는 흡수층(RuON막, RuN막 또는 RuB막)의 에칭 속도는 각각 45.8nm/min, 18.3nm/min, 12.3nm/min이었다. RuON, RuN, RuB를 포함하는 흡수층(RuON막, RuN막 또는 RuB막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 8.7×10^{-3} , 2.2×10^{-2} , 3.3×10^{-2} 이고, 흡수층(RuON막, RuN막 또는 RuB막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 가스와 염소 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0183] 상기의 수순으로 기관 상에 Si/Mo 다층 반사막 및 Rh막을 형성한 샘플을 상기와 동일한 조건에서, 60초간 에칭 처리했다. 에칭 처리 전후의 샘플에 대해서, 샘플 표면의 조성을 X선 광 전자 분광 분석 장치(XPS)를 사용해서 분석했다. 에칭 처리를 하기 전의 조성은 Rh:Si:Mo=81.4:17.3:1.3이고, 에칭 처리 후의 샘플 조성은, Rh:Si:Mo=81.0:18.4:0.6이었다. 에칭 전후에서 샘플의 조성 차이는 거의 보이지 않았다. 또한, Si 및 Mo가 검출되어 있는 것은 XPS는 깊이 방향의 분해능이 수nm 내지 10nm 정도이기 때문에, Rh막의 하지가 되는 Si막 및 Mo막을 검출하고 있기 때문이다.
- [0184] 또한, 에칭 처리 후의 샘플을 TEM(transmission electron Microscope) 관찰을 행한 결과를 도 5에 나타낸다. TEM상으로부터도 에칭 처리 후도 Rh 보호막이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0185] (2) 할로겐계 가스로서, 불소계 가스를 사용한 건식 에칭 내성의 평가
- [0186] (1)과 마찬가지로, 이하에 나타내는 조건에서 ICP 플라즈마 에칭하여, 에칭 속도를 구하였다. 또한, TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)이 형성된 시료를 설치하고, 마찬가지로 수순으로 에칭 속도를 구하였다.
- [0187] ICP 안테나 바이어스: 100W
- [0188] 기관 바이어스: 40W
- [0189] 트리거 압력: 3.5×10^0 Pa
- [0190] 에칭 압력: 3.0×10^{-1} Pa
- [0191] 에칭 가스: He와 CF₄의 혼합 가스
- [0192] 가스 유량(He/CF₄): 12/12sccm
- [0193] 상기 에칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 에칭 속도는 1.4nm/min이었다. 또한, TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)의 에칭 속도는 22.1nm/min이었다. TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 0.063이고, 흡수층(TaN막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서 할로겐계 가스로서, 불소계 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0194] (3) SPM 내성의 평가
- [0195] 보호막(Rh막)이 형성된 시료를 이하의 용액에 침지 처리하고, 처리 전후의 막 두께의 변화를 조사했다.

- [0196] 용액: 농황산:과산화수소=3:1(체적비)
- [0197] 용액 온도: 100℃
- [0198] 처리 시간: 20분
- [0199] 침지 처리 후, Rh막은 0.7nm 정도 막 두께가 증가하고 있고, SPM 내성은 문제 없는 것을 확인했다.
- [0200] <예 2>
- [0201] 예 2는, 보호막으로서, Rh막(막 두께 2.5nm)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 1과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0202] <Rh막의 성막 조건>
- [0203] 타겟: Rh 타겟
- [0204] 스퍼터 가스: Ar 가스와 N₂의 혼합 가스(혼합 가스 중의 N₂ 가스의 체적비(N₂/(Ar+N₂))=0.31, 가스압: 1.5×10⁻¹Pa)
- [0205] 타겟 면적당 투입 전력 밀도: 3.7W/cm²
- [0206] 성막 속도: 0.037nm/sec
- [0207] 또한, 시료대(4인치 석영 기관) 상에, 시료로서 보호막(Rh막)을 상기와 동일한 조건에서 성막했다. 상기의 시료에 대하여, X선 반사율법(XRR(X-ray Reflectometry))을 사용한 막 밀도의 측정을 행하였다. Rh막의 막 밀도는 11.9g·cm⁻³이었다. 이 시료에 대해서, XRD 측정을 실시했다. 얻어지는 회절 피크에 샤프한 피크가 보이지 않고, 막의 결정 상태가 아몰퍼스 구조이거나 또는 미결정 구조인 것을 확인할 수 있었다.
- [0208] 산소계 가스로서, 산소 가스와 염소 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 0.77nm/min이고, 할로젠계 가스로서, 불소계 가스를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 2.7nm/min이었다. RuON을 포함하는 흡수층에 대한 에칭 선택비, TaN을 포함하는 흡수층에 대한 에칭 선택비는 각각 0.017, 0.12이고, 모두 흡수층의 에칭 속도에 대하여 충분히 느렸다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 가스와 염소 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭 및 할로젠계 가스로서, 불소계 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0209] <예 3>
- [0210] 예 3은, 보호막으로서, RhRu막(막 두께 2.5nm)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 1과 마찬가지로 실시했다.
- [0211] <RhRu막의 성막 조건>
- [0212] 타겟: Rh 타겟
- [0213] Ru 타겟
- [0214] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 2.0×10⁻¹Pa)
- [0215] Rh 타겟 면적당 투입 전력 밀도: 3.7W/cm²
- [0216] Ru 타겟 면적당 투입 전력 밀도: 1.5W/cm²
- [0217] 성막 속도: 0.58nm/sec
- [0218] RhRu의 조성비(at%)는 Rh:Ru=75:25이다.
- [0219] 산소계 가스로서, 산소 가스와 염소 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 1.0nm/min이고, 할로젠계 가스로서, 불소계 가스를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 3.2nm/min이었다. RuON을 포함하는 흡수층(RuON막)에 대한 에칭 선택비, TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)에 대한 에칭 선택비는 각각 0.022, 0.14이고, 모두 흡수층(RuON막, TaN막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 가스와 염소 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭 및 할로젠계 가스로서, 불소계 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.

- [0220] <예 4>
- [0221] 예 4는, 보호막으로서, RhRu막(막 두께 2.5nm)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 1과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0222] <RhRu막의 성막 조건>
- [0223] 타겟: Rh 타겟
- [0224] Ru 타겟
- [0225] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 2.0×10^{-1} Pa)
- [0226] Rh 타겟 면적당 투입 전력 밀도: 3.7 W/cm^2
- [0227] Ru 타겟 면적당 투입 전력 밀도: 4.7 W/cm^2
- [0228] 성막 속도: 0.88 nm/sec
- [0229] RhRu의 조성비(at%)는 Rh:Ru=50:50이다.
- [0230] 산소계 가스로서, 산소 gas와 염소 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 1.2 nm/min 이고, 할로젠계 가스로서, 불소계 gas를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 3.7 nm/min 이었다. RuON을 포함하는 흡수층(RuON막)에 대한 에칭 선택비, TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)에 대한 에칭 선택비는 각각 0.026, 0.17이고, 모두 흡수층(RuON막, TaN막)의 에칭에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 gas와 염소 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 에칭 및 할로젠계 가스로서, 불소계 gas를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0231] <예 5>
- [0232] 예 5는, 보호막으로서, RhO막(막 두께 2.5nm)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 1과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0233] <RhO막의 성막 조건>
- [0234] 타겟: Rh 타겟
- [0235] 스퍼터 가스: Ar gas와 O₂의 혼합 gas(혼합 gas 중의 O₂ gas의 체적비(O₂/(Ar+O₂))=0.31, 가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0236] Rh 타겟 면적당 투입 전력 밀도: 3.7 W/cm^2
- [0237] 성막 속도: 0.073 nm/sec
- [0238] RhO의 조성비(at%)는 Rh:O=42:58이다.
- [0239] 산소계 가스로서, 산소 gas와 염소 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 1.4 nm/min 이고, 할로젠계 가스로서, 불소계 gas를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 5.0 nm/min 이었다. RuON을 포함하는 흡수층(RuON막)에 대한 에칭 선택비, TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)에 대한 에칭 선택비는 각각 0.030, 0.22이고, 모두 흡수층(RuON막, TaN막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 gas와 염소 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 에칭 및 할로젠계 가스로서, 불소계 gas를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0240] <예 6>
- [0241] 예 6은, 보호막으로서, Ru막(막 두께 2.5nm)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 1과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0242] <Ru막의 성막 조건>
- [0243] 타겟: Ru 타겟
- [0244] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 2.0×10^{-1} Pa)

- [0245] Ru 타깃 면적당 투입 전력 밀도: $6.2\text{W}/\text{cm}^2$
- [0246] 성막 속도: $0.053\text{nm}/\text{sec}$
- [0247] 산소계 가스로서, 산소 gas와 염소 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 $20.0\text{nm}/\text{min}$ 이었다. RuON을 포함하는 흡수층(RuON막)에 대한 에칭 선택비는 0.44이고, 충분하지 않다. 또한, 상기의 수순으로 기판 상에 Si/Mo 다층 반사막 및 Rh막을 형성한 샘플을 예 1과 동일한 조건에서 산소계 gas를 사용해서 60초간 에칭 처리했다. 에칭 처리 전후의 샘플에 대해서, 샘플 표면의 조성을 XPS를 사용해서 분석했다. 에칭 처리를 하기 전의 조성은 Ru:Si:Mo=89.3:9.9:1.0이고, 에칭 처리 후의 조성은, Ru:Si:Mo=3.8:92.9:3.3이었다. 에칭 처리 후에 보호막의 Ru막이 소실되고 있고, 다층 반사막에의 대미지가 염려된다. 또한, Si 및 Mo가 검출되고 있는 것은, XPS는 깊이 방향의 분해능이 수nm 내지 10nm 정도이기 때문에, Ru막의 하지가 되는 Si막 및 Mo막을 검출하고 있기 때문이다. 또한, 에칭 처리 후의 샘플을 TEM 관찰을 행한 결과를 도 6에 나타낸다. TEM상으로부터 도 에칭 처리 후, Ru 보호막이 소실되고 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0248] <예 7>
- [0249] 예 7은, 보호막으로서, RhSi막(막 두께 2.5nm)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 1과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0250] <RhSi막의 성막 조건>
- [0251] 타깃: Rh 타깃
- [0252] Si 타깃
- [0253] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: $2.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$)
- [0254] Rh 타깃 면적당 투입 전력 밀도: $3.7\text{W}/\text{cm}^2$
- [0255] Si타깃 면적당 투입 전력 밀도: $6.9\text{W}/\text{cm}^2$
- [0256] 성막 속도: $0.083\text{nm}/\text{sec}$
- [0257] RhSi의 조성비(at%)는 Rh:Si=60:40이다.
- [0258] 산소계 가스로서, 산소 gas와 염소 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 $1.2\text{nm}/\text{min}$ 이고, 할로젠계 가스로서, 불소계 gas를 사용한 건식 에칭의 에칭 속도는 $7.6\text{nm}/\text{min}$ 이었다. TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)에 대한 에칭 선택비는 0.34이고 충분하지 않다. 그 때문에, TaN을 포함하는 흡수층(TaN막)의 에칭 시에 다층 반사막이 대미지를 받을 우려가 있다.
- [0259] <예 8>
- [0260] 예 8은, 흡수층으로서, RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)을 마그네트론 스퍼터를 사용해서 하기 조건에서 성막한 것 이외에는, 예 1과 마찬가지로 수순으로 EUV 마스크 블랭크를 제작하고, 하기의 에칭 내성 평가 (4)를 실시했다. 하기의 에칭 내성 평가 (4)는, 실리콘 웨이퍼 상에 Rh막이나 흡수막을 성막한 것도, 마찬가지로의 평가 결과가 얻어진다. 각 예에 있어서의 막 조성은, X선 광 전자 분광 분석 장치(X-ray Photoelectron Spectroscopy)(알백·파이사제)를 사용해서 분석했다.
- [0261] <RuTa막의 성막 조건>
- [0262] 타깃:
- [0263] Ru 타깃
- [0264] Ta 타깃
- [0265] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: $1.5 \times 10^{-1}\text{Pa}$)
- [0266] 타깃 면적당 투입 전력 밀도:
- [0267] Ru: $7.5\text{W}/\text{cm}^2$
- [0268] Ta: $1.2\text{W}/\text{cm}^2$

- [0269] RuTa의 조성비(at%)는 Ru:Ta=82:18이다.
- [0270] 성막 속도: 0.16nm/sec
- [0271] 막 두께: 35nm
- [0272] (4) 산소계 가스로서, 산소 가스와 불소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭 내성의 평가
- [0273] 에칭 내성 평가 (1)과 마찬가지로, 이하에 나타내는 조건에서 ICP 플라즈마 에칭하고, 에칭 속도를 구하였다. 또한, RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)이 형성된 시료를 설치하고, 마찬가지로 수순으로 에칭 속도를 구하였다.
- [0274] ICP 안테나 바이어스: 200W
- [0275] 기관 바이어스: 40W
- [0276] 트리거 압력: 3.5×10^0 Pa
- [0277] 에칭 압력: 3.0×10^{-1} Pa
- [0278] 에칭 가스: O₂와 CF₄의 혼합 가스
- [0279] 가스 유량(O₂/CF₄): 4/28sccm일 때, 상기 에칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 에칭 속도는 1.0nm/min이었다. 또한, RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)의 에칭 속도는 31.4nm/min이었다. RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 3.3×10^{-2} 이고, 흡수층(RuTa막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 가스와 불소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0280] <예 9>
- [0281] 예 9는, 흡수층으로서, RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 8과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0282] <RuTa막의 성막 조건>
- [0283] 타겟:
- [0284] Ru 타겟
- [0285] Ta 타겟
- [0286] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0287] 타겟 면적당 투입 전력 밀도:
- [0288] Ru: 7.5W/cm²
- [0289] Ta: 2.7W/cm²
- [0290] RuTa의 조성비(at%)는 Ru:Ta=67:33이다.
- [0291] 성막 속도: 0.19nm/sec
- [0292] 막 두께: 35nm
- [0293] 가스 유량(O₂/CF₄): 4/28sccm일 때, 상기 에칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 에칭 속도는 1.0nm/min이었다. 또한, RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)의 에칭 속도는 14.0nm/min이었다. RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 7.4×10^{-2} 이고, 흡수층의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 가스와 불소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0294] <예 10>
- [0295] 예 10은, 흡수층으로서, RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 8과 마찬가지로 수순으로 실시했다.

- [0296] <RuTa막의 성막 조건>
- [0297] 타깃:
- [0298] Ru 타깃
- [0299] Ta 타깃
- [0300] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0301] 타깃 면적당 투입 전력 밀도:
- [0302] Ru: 7.5 W/cm^2
- [0303] Ta: 4.7 W/cm^2
- [0304] RuTa의 조성비(at%)는 Ru:Ta=54:46이다.
- [0305] 성막 속도: 0.22 nm/sec
- [0306] 막 두께: 35nm
- [0307] 가스 유량(O_2/CF_4): 8/24sccm일 때, 상기 에칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 에칭 속도는 1.3 nm/min 이었다. 또한, RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)의 에칭 속도는 27.0 nm/min 이었다. RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 4.8×10^{-2} 이고, 흡수층(RuTa막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 가스와 불소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0308] <예 11>
- [0309] 예 11은, 흡수층으로서, RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 8과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0310] <RuTa막의 성막 조건>
- [0311] 타깃:
- [0312] Ru 타깃
- [0313] Ta 타깃
- [0314] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0315] 타깃 면적당 투입 전력 밀도:
- [0316] Ru: 7.0 W/cm^2
- [0317] Ta: 9.9 W/cm^2
- [0318] RuTa의 조성비(at%)는 Ru:Ta=37:63이다.
- [0319] 성막 속도: 0.31 nm/sec
- [0320] 막 두께: 35nm
- [0321] 가스 유량(O_2/CF_4):8/24sccm일 때, 상기 에칭에 의해 산출되는 Rh 보호막의 에칭 속도는 1.4 nm/min 이었다. 또한, RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)의 에칭 속도는 15.7 nm/min 이었다. RuTa를 포함하는 흡수층(RuTa막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 8.7×10^{-2} 이고, 흡수층(RuTa막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 가스와 불소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0322] <예 12>
- [0323] 예 12는, 흡수층으로서, RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)을 마그네트론 스퍼터링법으로서, 반응성 스퍼터링법을 사용해서 하기 조건에서 성막한 것 이외에는 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 8과 마찬가지로 수순으로 실시했다.

- [0324] <RuW막의 성막 조건>
- [0325] 타깃:
- [0326] Ru 타깃
- [0327] W 타깃
- [0328] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0329] 타깃 면적당 투입 전력 밀도:
- [0330] Ru: 7.5 W/cm^2
- [0331] W: 0.9 W/cm^2
- [0332] RuW의 조성비(at%)는 Ru:W=80:20이다.
- [0333] 성막 속도: 0.16 nm/sec
- [0334] 막 두께: 35 nm
- [0335] 가스 유량(O_2/CF_4): $4/28 \text{ sccm}$ 일 때, 상기 예칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 예칭 속도는 1.1 nm/min 이었다. 또한, RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)의 예칭 속도는 34.7 nm/min 이었다. RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)에 대한 Rh 보호막의 예칭 선택비는 3.3×10^{-2} 이고, 흡수층(RuW막)의 예칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 gas와 불소계 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 예칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0336] <예 13>
- [0337] 예 13은, 흡수층으로서, RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 12와 마찬가지로 실시했다.
- [0338] <RuW막의 성막 조건>
- [0339] 타깃:
- [0340] Ru 타깃
- [0341] W 타깃
- [0342] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0343] 타깃 면적당 투입 전력 밀도:
- [0344] Ru: 7.5 W/cm^2
- [0345] W: 2.0 W/cm^2
- [0346] RuW의 조성비(at%)는 Ru:W=66:34이다.
- [0347] 성막 속도: 0.18 nm/sec
- [0348] 막 두께: 35 nm
- [0349] 가스 유량(O_2/CF_4): $4/28 \text{ sccm}$ 일 때, 상기 예칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 예칭 속도는 1.1 nm/min 이었다. 또한, RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)의 예칭 속도는 26.3 nm/min 이었다. RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)에 대한 Rh 보호막의 예칭 선택비는 4.3×10^{-2} 이고, 흡수층(RuW막)의 예칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 gas와 불소계 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 예칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0350] <예 14>
- [0351] 예 14는, 흡수층으로서, RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 12와 마찬가지로 실시했다.
- [0352] <RuW막의 성막 조건>

- [0353] 타깃:
- [0354] Ru 타깃
- [0355] W 타깃
- [0356] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0357] 타깃 면적당 투입 전력 밀도:
- [0358] Ru: 7.5 W/cm^2
- [0359] W: 3.5 W/cm^2
- [0360] RuW의 조성비(at%)는 Ru:W=53:47이다.
- [0361] 성막 속도: 0.21 nm/sec
- [0362] 막 두께: 35 nm
- [0363] 가스 유량(O_2/CF_4): $8/24 \text{ sccm}$ 일 때, 상기 예칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 예칭 속도는 1.4 nm/min 이었다. 또한, RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)의 예칭 속도는 23.6 nm/min 이었다. RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)에 대한 Rh 보호막의 예칭 선택비는 5.9×10^{-2} 이고, 흡수층(RuW막)의 예칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, Rh 보호막은 RuW 흡수막에 대하여, 충분한 예칭 선택비를 갖는다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 gas와 불소계 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 예칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0364] <예 15>
- [0365] 예 15는, 흡수층으로서, RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 12와 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0366] <RuW막의 성막 조건>
- [0367] 타깃:
- [0368] Ru 타깃
- [0369] W 타깃
- [0370] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0371] 타깃 면적당 투입 전력 밀도:
- [0372] Ru: 7.5 W/cm^2
- [0373] W: 8.0 W/cm^2
- [0374] RuW의 조성비(at%)는 Ru:W=30:70이다.
- [0375] 성막 속도: 0.31 nm/sec
- [0376] 막 두께: 35 nm
- [0377] 가스 유량(O_2/CF_4): $8/24 \text{ sccm}$ 일 때, 상기 예칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 예칭 속도는 1.4 nm/min 이었다. 또한, RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)의 예칭 속도는 25.6 nm/min 이었다. RuW를 포함하는 흡수층(RuW막)에 대한 Rh 보호막의 예칭 선택비는 5.5×10^{-2} 이고, 흡수층(RuW막)의 예칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 gas와 불소계 gas의 혼합 gas를 사용한 건식 예칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0378] <예 16>
- [0379] 예 16은, 흡수층으로서, RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)을 마그네트론 스퍼터링법으로서, 반응성 스퍼터링법을 사용해서 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 8과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0380] <RuCr막의 성막 조건>

- [0381] 타겟:
- [0382] Ru 타겟
- [0383] Cr 타겟
- [0384] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0385] 타겟 면적당 투입 전력 밀도:
- [0386] Ru: $7.5\text{W}/\text{cm}^2$
- [0387] Cr: $0.94\text{W}/\text{cm}^2$
- [0388] RuCr의 조성비(at%)는 Ru:Cr=94:6이다.
- [0389] 성막 속도: $0.16\text{nm}/\text{sec}$
- [0390] 막 두께: 35nm
- [0391] 가스 유량(O_2/CF_4): 4/28sccm일 때, 상기 에칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 에칭 속도는 $1.1\text{nm}/\text{min}$ 이었다. 또한, RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)의 에칭 속도는 $19.1\text{nm}/\text{min}$ 이었다. RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 5.8×10^{-2} 이고, 흡수층(RuCr막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 gas와 불소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0392] <예 17>
- [0393] 예 17은, 흡수층으로서, RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 16과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0394] <RuCr막의 성막 조건>
- [0395] 타겟:
- [0396] Ru 타겟
- [0397] Cr 타겟
- [0398] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0399] 타겟 면적당 투입 전력 밀도:
- [0400] Ru: $7.5\text{W}/\text{cm}^2$
- [0401] Cr: $2.1\text{W}/\text{cm}^2$
- [0402] RuCr의 조성비(at%)는 Ru:Cr=86:14이다.
- [0403] 성막 속도: $0.18\text{nm}/\text{sec}$
- [0404] 막 두께: 35nm
- [0405] 가스 유량(O_2/CF_4): 4/28sccm일 때, 상기 에칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 에칭 속도는 $1.1\text{nm}/\text{min}$ 이었다. 또한, RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)의 에칭 속도는 $26.5\text{nm}/\text{min}$ 이었다. RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 4.2×10^{-2} 이고, 흡수층(RuCr막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 gas와 불소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0406] <예 18>
- [0407] 예 18은, 흡수층으로서, RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 16과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0408] <RuCr막의 성막 조건>
- [0409] 타겟:

- [0410] Ru 타겟
- [0411] Cr 타겟
- [0412] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0413] 타겟 면적당 투입 전력 밀도:
- [0414] Ru: 7.5W/cm²
- [0415] Cr: 3.5W/cm²
- [0416] RuCr의 조성비(at%)는 Ru:Cr=77:23이다.
- [0417] 성막 속도: 0.21nm/sec
- [0418] 막 두께: 35nm
- [0419] 가스 유량(O₂/CF₄): 4/28sccm일 때, 상기 에칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 에칭 속도는 1.1nm/min이었다. 또한, RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)의 에칭 속도는 36.7nm/min이었다. RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 3.0×10^{-2} 이고, 흡수층(RuCr막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 가스와 불소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0420] <예 19>
- [0421] 예 19는 흡수층으로서, RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)을 하기 조건에서 성막한 것 이외, 예 16과 마찬가지로 수순으로 실시했다.
- [0422] <RuCr막의 성막 조건>
- [0423] 타겟:
- [0424] Ru 타겟
- [0425] Cr 타겟
- [0426] 스퍼터 가스: Ar 가스(가스압: 1.5×10^{-1} Pa)
- [0427] 타겟 면적당 투입 전력 밀도:
- [0428] Ru: 7.5W/cm²
- [0429] Cr: 8.1W/cm²
- [0430] RuCr의 조성비(at%)는 Ru:Cr=59:41이다.
- [0431] 성막 속도: 0.29nm/sec
- [0432] 막 두께: 35nm
- [0433] 가스 유량(O₂/CF₄): 4/28sccm일 때, 상기 에칭에 의해 산출된 Rh 보호막의 에칭 속도는 1.1nm/min이었다. 또한, RuCr을 포함하는 흡수층의 에칭 속도는 35.8nm/min이었다. RuCr을 포함하는 흡수층(RuCr막)에 대한 Rh 보호막의 에칭 선택비는 3.0×10^{-2} 이고, 흡수층(RuCr막)의 에칭 속도에 대하여 충분히 느리다. 따라서, 산소계 가스로서, 산소 가스와 불소계 가스의 혼합 가스를 사용한 건식 에칭에 대하여 충분한 내성을 갖는다.
- [0434] 본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 양태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고 다양한 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은, 당업자에게 있어서 명백하다.
- [0435] 본 출원은, 2020년 12월 3일 출원의 일본특허출원 2020-201198 및 2021년 10월 26일 출원의 일본특허출원 2021-174692에 기초한 것이고, 그 내용은 여기에 참조로 해서 도입된다.

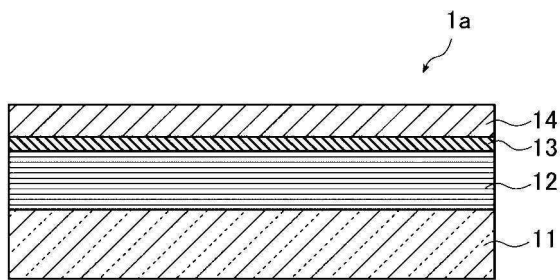
부호의 설명

- [0436] 1a, 1b, 1c: EUV 마스크 블랭크

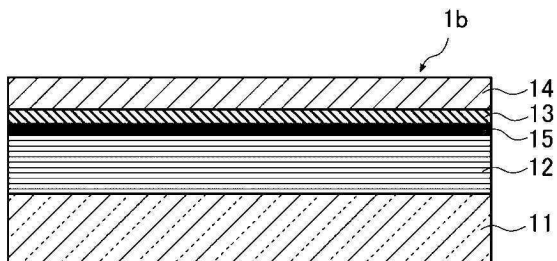
- 2: EUV 마스크
- 11: 기판
- 12: 다층 반사막
- 13: 보호막
- 14: 흡수층
- 15: 확산 배리어층
- 16: 에칭 마스크막
- 140: 흡수층 패턴

도면

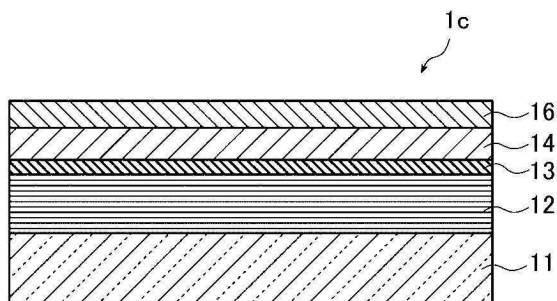
도면1



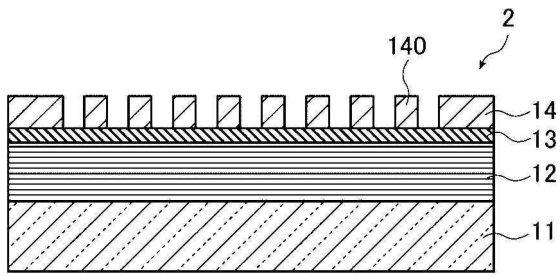
도면2



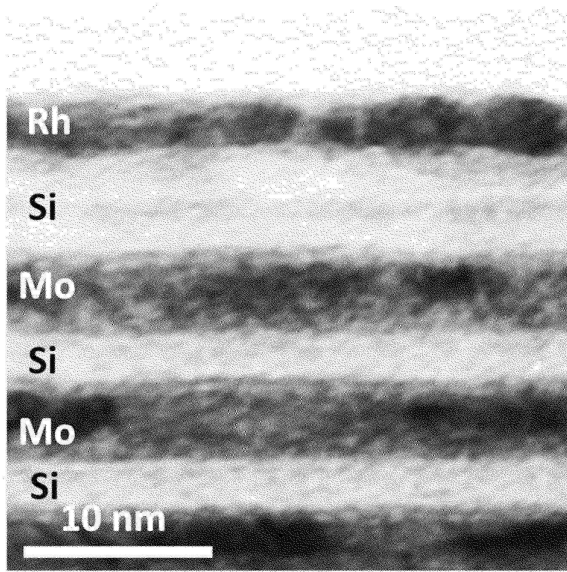
도면3



도면4



도면5



도면6

