



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0089139
(43) 공개일자 2024년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/24 (2012.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 1/24 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7014136
- (22) 출원일자(국제) 2022년10월26일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년04월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/040039
- (87) 국제공개번호 WO 2023/074770
국제공개일자 2023년05월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-176757 2021년10월28일 일본(JP)

- (71) 출원인
호야 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6초메 10-1
- (72) 발명자
나카가와, 마사노리
일본 1600023 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1
스즈끼, 코타
일본 1600023 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1
키시다, 히비끼
일본 1600023 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1
- (74) 대리인
양영준, 윤선근, 이중희

전체 청구항 수 : 총 19 항

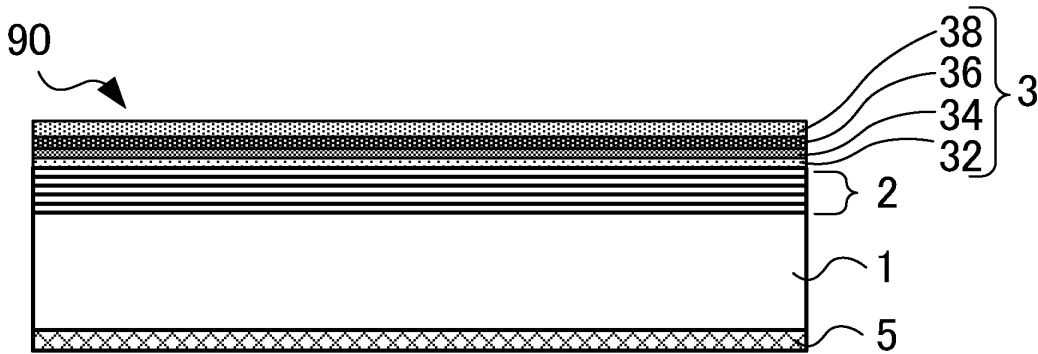
(54) 발명의 명칭 다층 반사막 부착 기판, 반사형 마스크 블랭크 및 반사형 마스크, 그리고 반도체 장치의 제조 방법

(57) 요약

[과제] 금속을 포함하는 재료의 보호막을 배치한 구조를 갖는 다층 반사막 부착 기판에 대하여 EUV광에 대한 다층 반사막의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 다층 반사막 부착 기판을 얻는다.

[해결수단] 기판과, 해당 기판의 위의 다층 반사막과, 해당 다층 반사막 위의 보호막을 갖는 다층 반사막 부착 기판이며, 상기 보호막은, 상기 다층 반사막의 위에, 규소 함유층, 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 이 순서로 갖고, 상기 보호막은, 금속 및 질소를 포함하고, 상기 제1 층의 질소 함유량을 N1, 상기 제2 층의 질소 함유량을 N2 및 상기 제3 층의 질소 함유량을 N3으로 했을 때에, N2가 N1 및 N3보다도 많은 것을 특징으로 하는 다층 반사막 부착 기판이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

기관과, 해당 기관의 위의 다층 반사막과, 해당 다층 반사막 위의 보호막을 갖는 다층 반사막 부착 기관이며,

상기 보호막은, 상기 다층 반사막의 위에, 규소 함유층, 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 이 순서로 갖고,

상기 보호막은, 금속 및 질소를 포함하고,

상기 제1 층의 질소 함유량을 N1, 상기 제2 층의 질소 함유량을 N2 및 상기 제3 층의 질소 함유량을 N3으로 했을 때에, N2가 N1 및 N3보다도 많은 것을 특징으로 하는 다층 반사막 부착 기관.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 층의 금속 함유량을 M1로 하고, 상기 제2 층의 금속 함유량을 M2로 하고, 상기 제3 층의 금속 함유량을 M3으로 했을 때에,

$$(M3/(N3+M3) > M1/(N1+M1) > M2/(N2+M2))$$

의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 다층 반사막 부착 기관.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N1 \geq N3$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 다층 반사막 부착 기관.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N3 > N1$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 다층 반사막 부착 기관.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 금속은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 다층 반사막 부착 기관.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 보호막은, 탈륨(Tl), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 인듐(In), 갈륨(Ga), 비스무트(Bi), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은(Ag), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 아연(Zn), 크롬(Cr), 철(Fe), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 반사막 부착 기관.

청구항 7

기관과, 해당 기관의 위의 다층 반사막과, 해당 다층 반사막 위의 보호막과, 해당 보호막 위의 흡수체막을 갖는 반사형 마스크 블랭크이며,

상기 보호막은, 상기 다층 반사막의 위에, 규소 함유층, 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 이 순서로 갖고,

상기 보호막은, 금속 및 질소를 포함하고,

상기 제1 층의 질소 함유량을 N1, 상기 제2 층의 질소 함유량을 N2 및 상기 제3 층의 질소 함유량을 N3으로 했을 때에, N2가 N1 및 N3보다도 많은 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1 층의 금속 함유량을 M1로 하고, 상기 제2 층의 금속 함유량을 M2로 하고, 그리고 상기 제3 층의 금속 함유량을 M3으로 했을 때에,

$$(M3/(N3+M3)>M1/(N1+M1)>M2/(N2+M2))$$

의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2>N1\geq N3$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 10

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2>N3>N1$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 11

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 금속은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 12

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 보호막은, 탈륨(Tl), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 인듐(In), 갈륨(Ga), 비스무트(Bi), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은(Ag), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 아연(Zn), 크롬(Cr), 철(Fe), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 13

기관과, 해당 기관의 위의 다층 반사막과, 해당 다층 반사막 위의 보호막과, 상기 보호막 위의 흡수체 패턴을 갖는 반사형 마스크이며,

상기 보호막은, 상기 다층 반사막의 위에, 규소 함유층, 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 이 순서로 갖고,

상기 보호막은, 금속 및 질소를 포함하고,

상기 제1 층의 질소 함유량을 N1, 상기 제2 층의 질소 함유량을 N2 및 상기 제3 층의 질소 함유량을 N3으로 했을 때에, N2가 N1 및 N3보다도 많은 것을 특징으로 하는 반사형 마스크.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 제1 층의 금속 함유량을 M1로 하고, 상기 제2 층의 금속 함유량을 M2로 하고, 그리고 상기 제3 층의 금속 함유량을 M3으로 했을 때에,

$$(M3/(N3+M3)>M1/(N1+M1)>M2/(N2+M2))$$

의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서,
 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N1 \geq N3$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크.

청구항 16

제13항 또는 제14항에 있어서,
 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N3 > N1$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크.

청구항 17

제13항 또는 제14항에 있어서,
 상기 금속은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 반사형 마스크.

청구항 18

제13항 또는 제14항에 있어서,
 상기 보호막은, 탈륨(Tl), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 인듐(In), 갈륨(Ga), 비스무트(Bi), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은(Ag), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 아연(Zn), 크롬(Cr), 철(Fe), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크.

청구항 19

제13항 또는 제14항에 기재된 반사형 마스크를 사용하여, 노광 장치를 사용한 리소그래피 프로세스를 행하고, 피전사체에 전사 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 장치의 제조 등에 사용되는 반사형 마스크, 그리고 반사형 마스크를 제조하기 위해서 사용되는 다층 반사막 부착 기관 및 반사형 마스크 블랭크에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 반사형 마스크를 사용한 반도체 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년에 있어서의 초 LSI 디바이스의 고밀도화, 고정밀도화의 더한층의 요구에 수반하여, 극자외(Extreme Ultra Violet, 이하, EUV라고 칭함)광을 사용한 노광 기술인 EUV 리소그래피가 제안되어 있다.

[0003] 반사형 마스크는, 기관의 위에 형성된 노광광을 반사하기 위한 다층 반사막과, 다층 반사막의 위에 형성되고, 노광광을 흡수하기 위한 패턴 형상의 흡수체막인 흡수체 패턴을 갖는다. 다층 반사막에 의해 반사된 광상이, 반사 광학계를 통해서 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기관(피전사체) 위에 전사된다.

[0004] EUV 리소그래피에 사용되는 반사형 마스크를 제조하기 위한 반사층 부착 기관으로서, 예를 들어 특허문헌 1 및 2에 기재된 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기관이 있다. 특허문헌 1 및 2에는, 기관 위에, EUV광을 반사하는 반사층과, 해당 반사층을 보호하는 보호층이 이 순서로 형성된 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기관이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 1에는, 상기 반사층이 Mo/Si 다층 반사막이며, 상기 보호층이 Ru층 또는 Ru 화합물층이며, 상기 반사층과, 상기 보호층의 사이에, 중간층이 형성되어 있는 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기관이 기재되어 있다. 또한 특허문헌 1에는, 다음과 같은 것이 기재되어 있다. 즉, 중간층은, 제1 층 및 제2 층으로 이루어진다. 제1 층은, 질소를 0.5 내지 25at% 함유하고, Si를 75 내지 99.5at% 함유한다. 제2 층은, Ru를 60 내지 99.8at% 함유하고, 질소를 0.1 내지 10at% 함유하고, Si를 0.1 내지 30at% 함유한다. 제1 층 및 제2 층의 합계 막

두께가 0.2 내지 2.5nm이다. 상기 중간층을 구성하는 상기 제1 층이 상기 반사층측에 형성되어 있으며, 상기 제2 층이 상기 제1 층의 위에 형성되어 있다. 상기 보호층이, Si를 실질적으로 함유하지는 않는다.

[0006] 특허문헌 2에는, 상기 반사층이, Mo/Si 다층 반사막이며, 상기 보호층이 Ru층 또는 Ru 화합물층이며, 상기 반사층과, 상기 보호층과의 사이에, 질소를 0.5 내지 25at% 함유하고, Si를 75 내지 99.5at% 함유하는 중간층이 형성되어 있는 EUV 리소그래피용 반사층 부착 기판이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2012/014904호

(특허문헌 0002) 국제 공개 제2011/071123호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상술한 EUV 리소그래피는, 극자외광(EUV광)을 사용한 노광 기술이다. EUV광이란, 연 X선 영역 또는 진공 자외선 영역의 파장대의 광이며, 구체적으로는 파장이 0.2 내지 100nm 정도의 광임을 의미한다. EUV 리소그래피의 경우, 파장 13 내지 14nm(예를 들어 파장 13.5nm)의 EUV광을 사용할 수 있다.

[0009] EUV 리소그래피에는, 흡수체 패턴을 갖는 반사형 마스크가 사용된다. 반사형 마스크에 조사된 EUV광은, 흡수체 패턴이 존재하는 부분에서는 흡수되고, 흡수체 패턴이 존재하지 않는 부분에서는 반사된다. 흡수체 패턴이 존재하지 않는 부분에는, 다층 반사막이 노출되어 있다. 반사형 마스크의 표면에 노출된 다층 반사막이 EUV광을 반사한다. EUV 리소그래피에서는, 다층 반사막(흡수체 패턴이 존재하지 않는 부분)에 의해 반사된 광상이, 반사 광학계를 통해서 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기판(피진사체) 위에 전사된다.

[0010] 다층 반사막으로서는, 일반적으로, 굴절률이 다른 원소가 주기적으로 적층된 다층막이 사용된다. 예를 들어, 파장 13 내지 14nm(예를 들어 파장 13.5nm)의 EUV광에 대한 다층 반사막으로서는, 저굴절률인 Mo막과, 고굴절률인 Si막을 교대로 40 내지 60주기 적층한 Mo/Si 주기 적층막이 사용되어 있다.

[0011] 반사형 마스크를 사용하여 반도체 디바이스의 고밀도화, 고정밀도화를 달성하기 위해서는, 반사형 마스크에 있어서의 반사 영역(다층 반사막의 표면)이 노광광인 EUV광에 대하여 높은 반사율을 갖는 것이 필요하다.

[0012] 반사형 마스크의 제조 공정에 있어서, 흡수체 패턴을 형성할 때에는, 레지스트 패턴 또는 에칭 마스크 패턴을 개재시켜 흡수체막을 에칭에 의해 가공한다. 흡수체막을 설계대로의 형상으로 가공하기 위해서는, 흡수체막에 대하여 약간의 오버에칭을 행할 필요가 있다. 오버 에칭 시에는, 흡수체막 아래의 다층 반사막도, 에칭에 의한 대미지를 받는다. 다층 반사막이 에칭에 의해 대미지를 받는 것을 방지하기 위해서, 흡수체막과 다층 반사막의 사이에 보호막이 마련된다. 따라서, 보호막은, 흡수체막의 에칭에 사용되는 에칭 가스에 대하여 높은 내성을 갖는 것이 요구된다.

[0013] 흡수체막의 에칭 가스에 대하여 높은 내성을 갖는 보호막의 재료로서, 예를 들어 Ru 또는 RuNb 등의 금속이 사용되고 있다. 한편, Mo막 등의 저굴절률층이 다층 반사막의 최표면인 경우, 저굴절률층은 용이하게 산화된다. 저굴절률층의 산화에 의해, 반사형 마스크의 반사율이 감소되는 경우가 있다. 그 때문에, 일반적으로, 다층 반사막의 최표면에는, Si막 등의 규소 함유층을 배치한다. 다층 반사막 부착 기판이, 금속 재료를 포함하는 보호막을 Si막 등의 규소 함유층의 위에 배치한 구조를 갖는 경우에는, 반사형 마스크의 제조 공정에서 다층 반사막 부착 기판 등에 대하여 열처리를 하면, EUV광에 대한 다층 반사막의 반사율이 저하된다는 현상이 발생하는 경우가 있다. 또한, 다층 반사막 부착 기판 또는 반사형 마스크 블랭크에 대한 열처리는, 일반적으로, 다층 반사막 부착 기판 또는 반사형 마스크 블랭크의 응력 조절을 위해서 행하는 경우가 있다.

[0014] 이에, 본 발명은 다층 반사막 부착 기판에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 다층 반사막 부착 기판을 얻는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 반사형 마스크 블랭크 또는 반사형 마스크에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 반사형 마스크 블랭크 또는 반사형 마스크를 얻는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 하기의 구성을 갖는다.
- [0016] (구성 1)
- [0017] 구성 1은, 기판과, 해당 기판의 위의 다층 반사막과, 해당 다층 반사막 위의 보호막을 갖는 다층 반사막 부착 기판이며,
- [0018] 상기 보호막은, 상기 다층 반사막의 위에, 규소 함유층, 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 이 순서로 갖고,
- [0019] 상기 보호막은, 금속 및 질소를 포함하고,
- [0020] 상기 제1 층의 질소 함유량을 N1, 상기 제2 층의 질소 함유량을 N2 및 상기 제3 층의 질소 함유량을 N3으로 했을 때에, N2가 N1 및 N3보다도 많은 것을 특징으로 하는 다층 반사막 부착 기판이다.
- [0021] (구성 2)
- [0022] 구성 2는, 상기 제1 층의 금속 함유량을 M1로 하고, 상기 제2 층의 금속 함유량을 M2로 하고, 상기 제3 층의 금속 함유량을 M3으로 했을 때에,
- [0023] $(M3/(N3+M3)) > M1/(N1+M1) > M2/(N2+M2)$
- [0024] 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 1의 다층 반사막 부착 기판이다.
- [0025] (구성 3)
- [0026] 구성 3은, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N1 \geq N3$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2의 다층 반사막 부착 기판이다.
- [0027] (구성 4)
- [0028] 구성 4는, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N3 > N1$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2의 다층 반사막 부착 기판이다.
- [0029] (구성 5)
- [0030] 구성 5는, 상기 금속은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 4 중 어느 하나의 다층 반사막 부착 기판이다.
- [0031] (구성 6)
- [0032] 구성 6은, 상기 보호막은, 탈륨(Tl), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 인듐(In), 갈륨(Ga), 비스무트(Bi), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은(Ag), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 아연(Zn), 크롬(Cr), 철(Fe), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 5 중 어느 하나의 다층 반사막 부착 기판이다.
- [0033] (구성 7)
- [0034] 구성 7은, 기판과, 해당 기판의 위의 다층 반사막과, 해당 다층 반사막 위의 보호막과, 해당 보호막 위의 흡수 체막을 갖는 반사형 마스크 블랭크이며,
- [0035] 상기 보호막은, 상기 다층 반사막의 위에, 규소 함유층, 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 이 순서로 갖고,
- [0036] 상기 보호막은, 금속 및 질소를 포함하고,
- [0037] 상기 제1 층의 질소 함유량을 N1, 상기 제2 층의 질소 함유량을 N2 및 상기 제3 층의 질소 함유량을 N3으로 했을 때에, N2가 N1 및 N3보다도 많은 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크이다.
- [0038] (구성 8)
- [0039] 구성 8은, 상기 제1 층의 금속 함유량을 M1로 하고, 상기 제2 층의 금속 함유량을 M2로 하고, 그리고 상기 제3 층의 금속 함유량을 M3으로 했을 때에,
- [0040] $(M3/(N3+M3)) > M1/(N1+M1) > M2/(N2+M2)$

- [0041] 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 7의 반사형 마스크 블랭크이다.
- [0042] (구성 9)
- [0043] 구성 9는, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N1 \geq N3$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 7 또는 8의 반사형 마스크 블랭크이다.
- [0044] (구성 10)
- [0045] 구성 10은, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N3 > N1$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 7 또는 8의 반사형 마스크 블랭크이다.
- [0046] (구성 11)
- [0047] 구성 11은, 상기 금속은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 구성 7 내지 10 중 어느 하나의 반사형 마스크 블랭크이다.
- [0048] (구성 12)
- [0049] 구성 12는, 상기 보호막은, 탈륨(Tl), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 인듐(In), 갈륨(Ga), 비스무트(Bi), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은(Ag), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 아연(Zn), 크롬(Cr), 철(Fe), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 7 내지 11 중 어느 하나의 반사형 마스크 블랭크이다.
- [0050] (구성 13)
- [0051] 구성 13은 기판과, 해당 기판의 위의 다층 반사막과, 해당 다층 반사막 위의 보호막과, 해당 보호막 위의 흡수체 패턴을 갖는 반사형 마스크이며,
- [0052] 상기 보호막은, 상기 다층 반사막의 위에, 규소 함유층, 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 이 순서로 갖고,
- [0053] 상기 보호막은, 금속 및 질소를 포함하고,
- [0054] 상기 제1 층의 질소 함유량을 N1, 상기 제2 층의 질소 함유량을 N2 및 상기 제3 층의 질소 함유량을 N3으로 했을 때에, N2가 N1 및 N3보다도 많은 것을 특징으로 하는 반사형 마스크이다.
- [0055] (구성 14)
- [0056] 구성 14는, 상기 제1 층의 금속 함유량을 M1로 하고, 상기 제2 층의 금속 함유량을 M2로 하고, 그리고 상기 제3 층의 금속 함유량을 M3으로 했을 때에,
- [0057] $(M3 / (N3 + M3) > M1 / (N1 + M1) > M2 / (N2 + M2))$
- [0058] 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 13의 반사형 마스크이다.
- [0059] (구성 15)
- [0060] 구성 15는, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N1 \geq N3$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 13 또는 14의 반사형 마스크이다.
- [0061] (구성 16)
- [0062] 구성 16은, 상기 제1 층, 제2 층 및 제3 층은, $N2 > N3 > N1$ 의 관계를 충족하는 것을 특징으로 하는 구성 13 또는 14에 기재된 반사형 마스크이다.
- [0063] (구성 17)
- [0064] 구성 17은, 상기 금속은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 구성 13 내지 16 중 어느 하나의 반사형 마스크이다.
- [0065] (구성 18)
- [0066] 구성 18은, 상기 보호막은, 탈륨(Tl), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 인듐(In), 갈륨(Ga), 비스무트(Bi), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은(Ag), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 아연(Zn), 크롬(Cr), 철(Fe), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를

더 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 13 내지 17 중 어느 하나의 반사형 마스크이다.

[0067] (구성 19)

[0068] 구성 19는, 구성 13 내지 18 중 어느 하나의 반사형 마스크를 사용하여, 노광 장치를 사용한 리소그래피 프로세스를 행하고, 피전사체에 전사 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0069] 본 발명에 따르면, 다층 반사막 부착 기관에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 다층 반사막 부착 기관을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 반사형 마스크 블랭크 또는 반사형 마스크에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 반사형 마스크 블랭크 또는 반사형 마스크를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0070] 도 1은 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기관의 일례를 나타내는 단면 모식도이다.

도 2는 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크의 일례를 나타내는 단면 모식도이다.

도 3은 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크의 다른 예를 나타내는 단면 모식도이다.

도 4는 본 실시 형태의 반사형 마스크의 제조 방법의 일례를 나타내는 단면 모식도이다.

도 5는 EUV 노광 장치의 일례를 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0071] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여, 도면을 참조하면서 구체적으로 설명한다. 또한, 이하의 실시 형태는, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 형태이며, 본 발명을 그 범위 내로 한정하는 것은 아니다.

[0072] 도 1은, 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기관(90)의 일례를 나타내는 단면 모식도이다. 도 1에 도시한 다층 반사막 부착 기관(90)은 기관(1)의 위에 다층 반사막(2) 및 보호막(3)을 구비한다. 보호막(3)은 다층 반사막(2)의 위에 규소 함유층(32), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 이 순서로 갖는다. 또한, 다층 반사막 부착 기관(90)은 이면 도전막(5) 등, 다른 박막을 더 가질 수 있다.

[0073] 도 2는, 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)의 일례를 나타내는 단면 모식도이다. 도 2에 도시한 반사형 마스크 블랭크(100)는 기관(1)의 위에, 다층 반사막(2), 보호막(3) 및 흡수체막(4)을 구비한다. 반사형 마스크 블랭크(100)는 이면 도전막(5)을 가질 수 있다. 또한, 다층 반사막 부착 기관(90)은 레지스트막(11) 등, 다른 박막을 더 가질 수 있다.

[0074] 도 3은, 반사형 마스크 블랭크(100)의 다른 일례를 나타내는 단면 모식도이다. 도 3에 도시한 반사형 마스크 블랭크(100)는 도 2에 도시한 구성에 추가하여, 흡수체막(4) 위에 에칭 마스크막(6)을 더 구비한다. 또한, 반사형 마스크 블랭크(100)는 레지스트막(11) 등, 다른 박막을 더 가질 수 있다.

[0075] 본 명세서에 있어서, 「박막 A(또는 기관) 위에 박막 B를 배치(형성)한다」는 것은, 박막 B가, 박막 A(또는 기관)의 표면에 접해서 배치(형성)되는 것을 의미하는 경우 외에, 박막 A(또는 기관)와, 박막 B의 사이에 다른 박막 C를 갖는 것을 의미하는 경우도 포함한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 예를 들어 「박막 B가 박막 A(또는 기관)의 표면에 접해서 배치된다」는 것은, 박막 A(또는 기관)와 박막 B의 사이에 다른 박막을 통하지 않고, 박막 A(또는 기관)와 박막 B가 직접 접하도록 배치되어 있음을 의미한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「위에」란, 반드시 연직 방향에 있어서의 상측을 의미하는 것은 아니다. 「위에」란, 박막 및 기관(1) 등의 상대적인 위치 관계를 나타내고 있는 데 불과하다.

[0076] <다층 반사막 부착 기관(90)>

[0077] 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기관(90)에 대하여, 구체적으로 설명한다.

[0078] <<기관(1)>>

[0079] 기관(1)은, EUV광에 의한 노광 시의 열에 의한 전사 패턴의 변형을 방지하기 위해서, 0±5ppb/°C의 범위 내의 저열 팽창 계수를 갖는 것이 바람직하게 사용된다. 이 범위의 저열 팽창 계수를 갖는 소재로서는, 예를 들어

SiO₂-TiO₂계 유리, 다성분계 유리 세라믹스 등을 사용할 수 있다.

- [0080] 기관(1)의 전사 패턴(후술하는 흡수체 패턴(4a))이 형성되는 측의 주표면(제1 주표면)은 평탄도를 높이기 위해 가공되는 것이 바람직하다. 기관(1)의 주표면의 평탄도를 높임으로써, 패턴의 위치 정밀도나 전사 정밀도를 높일 수 있다. 예를 들어, EUV 노광의 경우, 기관(1)의 전사 패턴이 형성되는 측의 주표면의 132mm×132mm의 영역에 있어서, 평탄도가 0.1 μ m 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05 μ m 이하, 특히 바람직하게는 0.03 μ m 이하이다. 또한, 전사 패턴이 형성되는 측과 반대측의 제2 주표면(이면)은, 노광 장치에 정전 척에 의해 고정되는 표면이다. 이면의 142mm×142mm의 영역에 있어서, 평탄도가 0.1 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 0.05 μ m 이하, 특히 바람직하게는 0.03 μ m 이하이다. 또한, 본 명세서에 있어서 평탄도는, TIR(Total Indicated Reading)로 나타나는 표면의 휨(변형량)을 나타내는 값이다. 평탄도(TIR)는 기관(1)의 표면을 기준으로 하여 최소 제곱법으로 정해지는 평면을 초평면으로 하고, 이 초평면보다 위에 있는 기관(1)의 표면의 가장 높은 위치와, 초평면보다 아래에 있는 기관(1)의 표면의 가장 낮은 위치의 고저차의 절댓값이다.
- [0081] EUV 노광의 경우, 기관(1)의 전사 패턴이 형성되는 측의 주표면의 표면 조도는, 제곱 평균 평방근 조도(Rq)로 0.1nm 이하인 것이 바람직하다. 또한 표면 조도는, 원자간력 현미경으로 측정할 수 있다.
- [0082] 기관(1)은, 그 위에 형성되는 박막(다층 반사막(2) 등)의 막응력에 의한 변형을 방지하기 위해서, 높은 강성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 특히, 65GPa 이상의 높은 영률을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0083] <<다층 반사막(2)>>
- [0084] 실시 형태의 다층 반사막 부착 기관(90)은 다층 반사막(2)을 포함한다. 다층 반사막(2)은 반사형 마스크(200)에 있어서, EUV광을 반사하는 기능을 부여하는 것이다. 다층 반사막(2)은 굴절률이 다른 원소를 주성분으로 하는 각 층이 주기적으로 적층된 다층막이다.
- [0085] 일반적으로는, 다층 반사막(2)으로서, 고굴절률 재료인 경원소 또는 그 화합물의 박막(고굴절률층)과, 저굴절률 재료인 중원소 또는 그 화합물의 박막(저굴절률층)이 교대로 40 내지 60주기 정도 적층된 다층막이 사용된다.
- [0086] 다층 반사막(2)으로서 사용되는 다층막은, 기관(1) 측으로부터 고굴절률층과 저굴절률층을 이 순서대로 적층한 고굴절률층/저굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층한 구조일 수 있다. 또한, 다층막은, 기관(1) 측으로부터 저굴절률층과 고굴절률층을 이 순서대로 적층한 저굴절률층/고굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층한 구조일 수 있다. 또한, 다층 반사막(2)의 최표면 층, 즉, 기관(1) 측과 반대측의 다층 반사막(2)의 표면층은, 고굴절률층인 것이 바람직하다. 상술한 다층막에 있어서, 기관(1) 측으로부터 고굴절률층과 저굴절률층을 이 순서대로 적층한 고굴절률층/저굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층하는 경우에는, 최상층이 저굴절률층이 된다. 이 경우, 저굴절률층이 다층 반사막(2)의 최표면을 구성하면 용이하게 산화되어 버려 반사형 마스크(200)의 반사율이 감소한다. 그 때문에, 최상층의 저굴절률층 위에 고굴절률층을 더욱 형성하여 다층 반사막(2)으로 하는 것이 바람직하다. 또한, 최상층의 저굴절률층 위에 형성된 고굴절률층은, 후술하는 보호막(3)의 규소 함유층(32)일 수 있다. 한편, 상술한 다층막에 있어서, 기관(1) 측으로부터 저굴절률층과 고굴절률층을 이 순서대로 적층한 저굴절률층/고굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층하는 경우에는, 최상층이 고굴절률층이 된다. 따라서, 이 경우에는, 더한층의 고굴절률층을 형성할 필요는 없다. 또한, 이 경우의 최상층의 고굴절률층은, 후술하는 보호막(3)의 규소 함유층(32)을 겸할 수 있다.
- [0087] 고굴절률층으로서, 규소(Si)를 포함하는 층을 사용할 수 있다. Si를 포함하는 재료로서는, Si 단체 외에, Si에, 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 산소(O) 및/또는 수소(H)를 포함하는 Si 화합물을 사용할 수 있다. Si를 포함하는 고굴절률층을 사용함으로써, EUV광의 반사율이 우수한 반사형 마스크(200)가 얻어진다. 또한, 저굴절률층으로서, 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 백금(Pt)으로부터 선택되는 금속 단체, 또는 이들의 합금을 사용할 수 있다. 또한, 이들의 금속 단체 또는 합금에, 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 산소(O) 및/또는 수소(H)를 첨가해도 된다. 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기관(90)에 있어서는, 저굴절률층이 몰리브덴(Mo)층이며, 고굴절률층이 규소(Si)층인 것이 바람직하다. 예를 들어 파장 13nm 내지 14nm(예를 들어 파장 13.5nm)의 EUV광을 반사하기 위한 다층 반사막(2)으로서, Mo층과 Si층을 교대로 40 내지 60주기 정도 적층한 Mo/Si 주기 적층막을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기관(90)에 있어서는, 저굴절률층이 루테튬(Ru)층이며, 고굴절률층이 규소(Si)층인 것이 바람직하다. 예를 들어 파장 13nm 내지 14nm(예를 들어 파장 13.5nm)의 EUV광을 반사하기 위한 다층 반사막(2)으로서, Ru층과 Si층을 교대로 30 내지 40주기 정도 적층한 Ru/Si 주기 적층막을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0088] 다층 반사막(2)의 단독 반사율은 통상 65% 이상이며, 상한은 통상 73%이다. 또한, 다층 반사막(2)의 각 구성

층의 막 두께 및 주기는, 노광 파장에 의해 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는, 다층 반사막(2)의 각 구성 층의 막 두께 및 주기는, 브래그 반사의 법칙을 충족하도록 선택할 수 있다. 다층 반사막(2)에 있어서, 고굴절률층 및 저굴절률층은 각각 복수 존재하지만, 고굴절률층끼리의 막 두께, 또는 저굴절률층끼리의 막 두께는, 반드시 동일하지 않아도 된다.

[0089] 다층 반사막(2)의 형성 방법은 당해 기술 분야에 있어서 공지이다. 다층 반사막(2)은 예를 들어 이온빔 스퍼터링법에 의해, 각 층을 성막함으로써 형성할 수 있다. 상술한 Mo/Si 주기 다층막의 경우, 예를 들어 이온빔 스퍼터링법에 의해, 우선 Si 타깃을 사용하여 두께 4nm 정도의 Si막을 기판(1)의 위에 성막하고, 그 후 Mo 타깃을 사용하여 두께 3nm 정도의 Mo막을 성막하고, 이것을 1주기로 하여, 40 내지 60주기 적층하고, 다층 반사막(2)을 형성한다(최표면의 층은 Si막으로 함). 또한, 60주기로 한 경우, 40주기보다 공정 수는 증가하지만, EUV광에 대한 반사율을 높일 수 있다.

[0090] <<보호막(3)>>

[0091] 도 1에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기판(90)은 다층 반사막(2)의 위에 소정의 보호막(3)을 갖는다. 다층 반사막(2)의 위에 소정의 보호막(3)을 가짐으로써, 다층 반사막 부착 기판(90)을 사용하여 반사형 마스크(200)를 제조할 때의 다층 반사막(2)의 표면에 대한 대미지를 억제할 수 있다. 그 때문에, 얻어지는 반사형 마스크(200)의 EUV광에 대한 반사율 특성이 양호해진다.

[0092] 본 명세서에서는, 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기판(90)에 사용할 수 있는 소정의 보호막(3)을 「본 실시 형태의 보호막(3)」이라고 하는 경우가 있다.

[0093] 본 실시 형태의 보호막(3)은 다층 반사막(2)의 위에 규소 함유층(32), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 이 순서로 갖는다.

[0094] <<<규소 함유층(32)>>>

[0095] 본 실시 형태의 보호막(3)의 규소 함유층(32)은 다층 반사막(2)의 위에 다층 반사막(2)에 접해서 배치될 수 있다. 규소 함유층(32)은 적어도 규소(Si)를 포함한다. 규소 함유층(32)은 규소(Si)만으로 이루어질 수 있다. 또한, 다층 반사막(2)의 최상층이 고굴절률층인 경우, 최상층의 고굴절률층은, 보호막(3)의 규소 함유층(32)을 겸할 수 있다. 규소 함유층(32)의 성막 시에는, 규소(Si)만을 성막하는 조건에서 성막할 수 있다. 예를 들어, 규소 함유층(32)의 성막은, Si 타깃을 사용하여, 이온빔 스퍼터링법에 의해 행할 수 있다.

[0096] 규소 함유층(32)의 막 두께는 1.0 내지 2.0nm인 것이 바람직하고, 1.2 내지 1.5nm인 것이 보다 바람직하다. 또한, 규소 함유층(32)의 막 두께는, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 성막 후, 단면 TEM(투과형 전자 현미경) 상(像)의 관찰, 및/또는 XPS법(X선 광전자 분광법) 또는 주사 투과 전자 현미경(STEM)을 사용한 EDX법(에너지 분산형 X선 분석법)에 의한 깊이 방향의 조성 프로파일을 측정함으로써 얻을 수 있다. 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)에는, 소정의 금속이 포함된다. 그 때문에, 규소 함유층(32)의 일부의 규소는, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 성막 후, 제1 층(34) 등으로 확산한다. 그 때문에, 규소 함유층(32)의 성막 직후의 막 두께(성막 속도와 성막 시간과의 관계로부터 계산한 막 두께)는 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 성막 후에는, 감소하는 경우가 있다. 또한, 보호막(3)을 구성하는 다른 층의 막 두께에 대해서도 마찬가지이다. 보호막(3)을 구성하는 각 층의 막 두께는, XPS법에 의한 깊이 방향의 조성 프로파일을 측정함으로써 얻을 수 있다.

[0097] <<<제1 층(34)>>>

[0098] 본 실시 형태의 보호막(3)의 제1 층(34)은 규소 함유층(32)의 위에, 규소 함유층(32)에 접해서 배치된다. 제1 층(34)은 금속, 규소(Si) 및/또는 질소(N)를 포함할 수 있다. 제1 층(34)은 금속, 규소 및 질소를 포함하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서는, 제1 층(34)의 질소 함유량을 N1(원자%)로 한다. 제1 층(34)의 질소 함유량 N1은, N1≥0원자%이다.

[0099] 제1 층(34)의 막 두께는 0.5 내지 1.5nm인 것이 바람직하고, 0.8 내지 1.1nm인 것이 보다 바람직하다.

[0100] <<<제2 층(36)>>>

[0101] 본 실시 형태의 보호막(3)의 제2 층(36)은 제1 층(34)의 위에, 제1 층(34)에 접해서 배치된다. 제2 층(36)은 금속 및 질소(N)를 포함한다. 제2 층(36)은 규소(Si)를 더 포함할 수 있다. 제2 층(36)은 금속, 규소 및 질소를 포함하는 것이 바람직하다. 본 명세서에서는, 제2 층(36)의 질소 함유량을 N2(원자%)로 한다. 제2 층(3

6)의 질소 함유량 N_2 는, $N_2 > 0$ 원자%이다.

[0102] 제2 층(36)의 막 두께는, 0.5 내지 1.5nm인 것이 바람직하고, 1.0 내지 1.2nm인 것이 보다 바람직하다.

[0103] <<<제3 층(38)>>>

[0104] 본 실시 형태의 보호막(3)의 제3 층(38)은 제2 층(36)의 위에, 제2 층(36)에 접해서 배치된다. 제3 층(38)은 보호막(3)의 에칭 가스에 대한 내성 및 세정에 대한 내성을 높게 한다고 하는, 보호막(3)으로서의 기능을 가질 수 있다. 제3 층(38)의 질소(N) 함유량은, 낮은 것이 바람직하고, 제3 층(38)은 질소를 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다. 본 명세서에서는, 제3 층(38)의 질소 함유량을 N_3 (원자%)으로 한다. 제3 층(38)의 질소 함유량 N_3 은, $N_3 \geq 0$ 원자%이다.

[0105] 본 명세서에서는, 제3 층(38)에 포함되고, 보호막(3)으로서의 기능을 발휘하기 위한 금속을, 「소정의 금속」이라고 하는 경우가 있다. 제3 층(38)에 포함되는 소정의 금속은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다. 제3 층(38)은 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나만으로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0106] 제3 층(38)의 막 두께는 1.5 내지 5.0nm인 것이 바람직하고, 2.0 내지 4.0nm인 것이 보다 바람직하다.

[0107] 또한, 상술한 규소 함유층(32), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 매우 얇은 박막이기 때문에, 측정에 의해 각 층의 계면을 명확하게 특정하는 것은 곤란한 경우가 있다. 그 경우, 예를 들어 단면 TEM상을 관찰함으로써, 각 층의 계면이라고 생각되는 위치를 특정할 수 있다. 또한, XPS법 또는 EDX법에 의해 보호막(3)의 깊이 방향의 조성 프로파일을 측정하여, 조성 프로파일로부터, 각 층의 계면이라고 생각되는 위치를 특정할 수 있다.

[0108] 또한, 상술한 규소 함유층(32), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 매우 얇은 박막이기 때문에, 측정에 의해 각 층의 조성을 명확하게 특정하는 것은 곤란한 경우가 있다. 그 경우, 예를 들어 단면 TEM상의 관찰함으로써 계면을 특정하는, 및/또는 XPS법 또는 EDX법에 의해 보호막(3)의 깊이 방향의 조성 프로파일을 측정하여, 각 원소의 신호가 극댓값 또는 최댓값의 절반값을 취하는 위치를 계면으로 특정하고, 각 층의 계면 위치로부터, 각 층의 막 두께 방향의 중심을 구하고, 각 층의 막 두께 방향의 중심에 있어서의 조성(금속, 질소 및 규소 등의 함유량)을 각 층의 조성으로 할 수 있다. XPS법 또는 EDX법에 의한 측정에서는, 보호막(3) 위에 흡수체막(4), 또는 흡수체막(4)과 에칭 마스크막(6)을 갖는 반사형 마스크 블랭크의 상태, 또는 흡수체막(4)을 패터닝한 후의 반사형 마스크의 상태에서 측정하고, 각 층의 조성을 특정해도 된다. 또한, 각 층의 막 두께 방향의 중심의 조성을 각 층의 조성으로 하는 경우, 보호막(3)의 표면으로부터, 각 층의 막 두께 방향의 중심까지의 거리를, 「측정 깊이」라고 하는 경우가 있다. 「측정 깊이」란, 각 층의 조성을 결정하기 위한, 보호막(3)의 표면으로부터의 막 두께 방향의 거리를 의미한다.

[0109] 또한, 상술한 바와 같이, 규소 함유층(32), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 매우 얇은 박막이기 때문에, 측정에 의해 각 층의 조성을 명확하게 특정하는 것은 곤란한 경우가 있다. 그 경우, 예를 들어 XPS법 또는 EDX법에 의해 보호막(3)의 깊이 방향의 조성 프로파일을 측정하고, 각 층의 범위에 있어서의 금속, 질소 또는 규소 등의 함유량의 극댓값 또는 극솟값(또는 최댓값 또는 최솟값)을 그 층에 있어서의 금속, 질소 또는 규소의 함유량으로 할 수 있다. 또한, 제1 층(34)에 있어서의 금속의 함유량 극댓값이 발생하는 깊이를, 제1 층(34)의 측정 깊이 d_1 로 하여, 측정 깊이 d_1 에 있어서의 측정값을, 제1 층(34)의 금속, 질소 또는 규소의 함유량으로 할 수 있다. 또한, 제2 층(36)에 있어서의 질소의 함유량의 극댓값이 발생하는 깊이를, 제2 층(36)의 측정 깊이 d_2 로 하여, 측정 깊이 d_2 에 있어서의 측정값을, 제2 층(36)의 금속, 질소 또는 규소의 함유량으로 할 수 있다. 또한, 제3 층(38)에 있어서의 금속의 함유량의 극댓값이 발생하는 깊이를, 제3 층(38)의 측정 깊이 d_3 로 하여, 측정 깊이 d_3 에 있어서의 측정값을, 제3 층(38)의 금속, 질소 또는 규소의 함유량으로 할 수 있다.

[0110] 또한, 상술한 바와 같이, 규소 함유층(32), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 매우 얇은 박막이기 때문에, 측정에 의해 각 층의 조성을 명확하게 특정하는 것은 곤란한 경우가 있다. 그 경우, 예를 들어 XPS법 또는 EDX법에 의해 보호막(3)의 깊이 방향의 조성 프로파일을 측정하여, 각 층의 범위에 있어서의 질소 함유량 N 과 소정의 금속의 함유량 M 의 비인 $M/(N+M)$, 또는 질소 함유량 N , 소정의 금속의 함유량 M 및 규소 함유량 Si 의 비인 $M/(N+Si+M)$ 을 사용하여 측정 깊이를 특정하고, 각 층의 함유량을 특정할 수 있다. 예를 들어, $M/(N+M)$ 또는 $M/(N+Si+M)$ 의 극댓값 또는 극솟값(또는 최댓값 또는 최솟값)이 발생하는 깊이에 있어서의 측정값을, 그 층에 있어서의 금속, 질소 또는 규소의 함유량으로 할 수 있다. 또한, 제1 층(34)에 있어서의 $M/(N+M)$ 또는 $M/(N+Si+M)$ 의 극댓값 또는 극솟값(또는 최댓값 또는 최솟값)이 발생하는 깊이를, 제1 층(34)의 측정 깊이 d_1 로 하여, 측정 깊이 d_1 에 있어서의 측정값을, 제1 층(34)의 금속, 질소 또는 규소의 함유량(M_1 , N_1 또는 Si_1)으로

할 수 있다. 또한, 제2 층(36)에 있어서의 $M/(N+M)$ 또는 $M/(N+Si+M)$ 의 극댓값 또는 극솟값(또는 최댓값 또는 최솟값)이 발생하는 깊이를, 제2 층(36)의 측정 깊이 d_2 로 하여, 측정 깊이 d_2 에 있어서의 측정값을, 제2 층(36)의 금속, 질소 또는 규소의 함유량(M_2 , N_2 또는 Si_2)으로 할 수 있다. 또한, 제3 층(38)에 있어서의 $M/(N+M)$ 또는 $M/(N+Si+M)$ 의 극댓값 또는 극솟값(또는 최댓값 또는 최솟값)이 발생하는 깊이를, 제3 층(38)의 측정 깊이 d_3 로 하여, 측정 깊이 d_3 에 있어서의 측정값을, 제3 층(38)의 금속, 질소 또는 규소의 함유량(M_3 , N_3 또는 Si_3)으로 할 수 있다.

[0111] 또한, EDX법에 있어서, 보호막(3)의 바로 위에 Ta를 포함하는 층이 있는 경우에는, Ta의 M선이 Si의 K선과 중복되기 때문에, Si를 정확하게 정량하는 것이 곤란해진다. 이와 같은 막 구성에 있어서는 규소 함유량을 포함하는 $M/(N+Si+M)$ 보다도, 규소 함유량을 포함하지 않는 $M/(N+M)$ 의 쪽이 측정 깊이를 특정하는 비로서 바람직하다. 한편, EDX법에 있어서, 질소의 K선의 강도는 비교적 작고, 질소 함유율이 낮은 구조로 $M/(N+M)$ 의 깊이 방향의 조성 프로파일을 측정한 경우, S/N비가 나빠져서, 분석에 악영향을 미치는 경우가 있다. 이와 같은 막 구성에 있어서는, $M/(N+M)$ 보다도 $M/(N+Si+M)$ 의 쪽이 측정 깊이를 특정하는 비로서 바람직하다.

[0112] 또한, 상술한 규소 함유층(32), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 금속 및 질소의 함유량은, 각 층의 깊이 방향으로 연속적으로 변화하는 조성 경사가 되는 함유량일 수 있다. 이 경우에도, 상술한 방법에 의해, 보호막(3)의 각 층의 조성을 얻을 수 있다.

[0113] 실시 형태의 보호막(3)은 금속 및 질소를 포함한다. 상술한 바와 같이, 제2 층(36)은 적어도 금속 및 질소를 포함하고, 제3 층(38)은 적어도 금속을 포함한다. 따라서, 보호막(3) 전체적으로는, 금속 및 질소를 포함하게 된다. 또한, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)에 포함되는 금속은, 동일한 금속(소정의 금속)일 수 있다.

[0114] 실시 형태의 보호막(3)은 제1 층(34)의 질소 함유량을 N_1 , 제2 층(36)의 질소 함유량을 N_2 및 제3 층(38)의 질소 함유량을 N_3 으로 했을 때에, N_2 가 N_1 및 N_3 보다도 많다. 이에 의해, 규소(Si)가 규소 함유층(32)으로부터 제3 층(38)(보호막(3)으로서의 기능을 갖는 층)으로 확산하는 것을 억제할 수 있다. 그 때문에, 다층 반사막 부착 기관(90)에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 다층 반사막 부착 기관(90)을 얻을 수 있다.

[0115] 실시 형태의 보호막(3)은 제1 층(34)의 질소 함유량 N_1 , 제2 층(36)의 질소 함유량 N_2 및 제3 층(38)의 질소 함유량 N_3 이, $N_2 > N_1 \geq N_3$ 의 관계를 충족한다. 이 관계는, 보호막(3)이 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 니오븀(Nb) 및 몰리브덴(Mo)으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 포함하는 경우에 보다 바람직하다. 제3 층(38)의 질화율이 높을수록 소외 계수 k 가 증가하고, EUV광의 반사율이 저하되기 때문이다. 또한, 이 관계는 $N_2 > N_1 > N_3$ 인 것이 바람직하다.

[0116] 실시 형태의 보호막(3)은 제1 층(34)의 질소 함유량 N_1 , 제2 층(36)의 질소 함유량 N_2 및 제3 층(38)의 질소 함유량 N_3 이, $N_2 > N_3 > N_1$ 의 관계를 충족한다. 이 관계는, 보호막(3)이 망간(Mn), 인듐(In), 탄탈(Ta), 은(Ag), 아연(Zn), 크롬(Cr) 및 텅스텐(W)으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 포함하는 경우에 보다 바람직하다. 제3 층(38)의 질화율이 높을수록 소외 계수 k 가 감소하여, EUV광의 반사율이 향상되기 때문이다.

[0117] 본 발명자들은, 보호막(3)의 각 층의 질소 함유량이 소정의 값임으로써, 다층 반사막 부착 기관(90)에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있다는 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다. 실시 형태의 보호막(3)을 다층 반사막(2)의 위에 배치함으로써, 보다 효과적으로 EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있다. 즉, 본 실시 형태에서는, 소정의 금속을 포함하는 재료의 보호막(3)을 배치한 구조를 갖는 다층 반사막 부착 기관(90)에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 다층 반사막 부착 기관(90)을 얻을 수 있다. 특히, 보호막(3)에 포함되는 금속이 동일한 경우, 소정의 질소 함유량인 본 실시 형태의 보호막(3)을 갖는 다층 반사막 부착 기관(90)은 질소를 실질적으로 포함하지 않는 보호막(3)에 비하여, 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 본 실시 형태에서는, 소정의 금속을 포함하는 재료의 보호막(3)을 배치한 구조를 갖는 다층 반사막 부착 기관(90)을 구비하는 반사형 마스크 블랭크 또는 반사형 마스크 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 다층 반사막 부착 기관(90)을 구비하는 반사형 마스크 블랭크 또는 반사형 마스크를 얻을 수 있다.

[0118] 본 실시 형태의 보호막(3)에서는, 제1 층(34)의 질소 함유량을 N_1 , 금속 함유량을 M_1 및 규소 함유량을 Si_1 로 하고, 제2 층(36)의 질소 함유량을 N_2 , 금속 함유량을 M_2 및 규소 함유량을 Si_2 로 하고, 그리고 제3 층(38)의 질소 함유량을 N_3 , 금속 함유량을 M_3 및 규소 함유량을 Si_3 으로 했을 때에,

[0119] $N2/(N2+Si2+M2) > N1/(N1+Si1+M1) > N3/(N3+Si3+M3)$

[0120] 의 관계를 충족하는 것이 바람직하다. 또한, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)에 포함되는 금속은, 동일한 금속(소정의 금속)일 수 있다. 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)에 포함되는 금속은, 복수의 금속을 포함해도 되며, 이 경우의 금속 함유량은, 복수의 금속의 합계 함유량이다. 또한, 여기에서의 금속은, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 구성하는 주성분으로서의 금속이며, 금속의 합계 함유량에는 첨가 원소의 함유량은 포함하지 않는 것으로 한다. 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 질소, 금속 및 규소의 함유량이 소정의 관계임으로써, 열처리 시에, 규소 함유층(32)으로부터의 제3 층(38)으로의 규소(Si)가 확산한다는 현상을, 더욱 효과적으로 억제할 수 있다.

[0121] 다층 반사막(2)이 예를 들어 Mo/Si 주기 적층막의 경우, Mo는 대기에 의해 용이하게 산화되기 때문에 다층 반사막(2)의 반사율이 저하될 우려가 있다. 그 때문에, 다층 반사막(2)의 최상층을 Si층으로 하는 것이 행해지고 있다. 본 실시 형태의 보호막(3)의 규소 함유층(32)은 다층 반사막(2)의 최상층의 Si막을 겸할 수 있다. 종래의 다층 반사막 부착 기관(90)에 있어서, Si막과, Ru를 재료로 하는 단층의 보호막(3)이 접하면, 규소(Si)가 보호막(3)으로 용이하게 확산할 우려가 있다. 즉, 종래의 다층 반사막 부착 기관(90)에서는, 다층 반사막(2)의 Si층으로부터, Si 원자가 시간의 경과와 함께 Ru계 보호막(3)의 쪽으로, Ru계 보호막(3)의 입계의 사이를 이동해서 확산하고, Ru 실리사이드(RuSi)를 형성한다. 특히, 다층 반사막 부착 기관(90)이 열처리되는 경우에는, 다층 반사막(2)의 Si층으로부터 보호막(3)으로의 Si 원자의 확산이 증가한다. 그 때문에, 다층 반사막(2)의 반사율이 저하한다는 문제가 발생한다. 본 실시 형태의 보호막(3)이 소정의 질소 함유량을 갖는 제1 층(34) 및 제2 층(36)을 가짐으로써, 규소(Si)가 규소 함유층(32)으로부터 제3 층(38)(보호막(3)으로서의 기능을 갖는 층)으로 확산하는 것을 억제할 수 있다. 그 때문에, 다층 반사막 부착 기관(90)에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 다층 반사막 부착 기관(90)을 얻을 수 있다.

[0122] 본 실시 형태의 보호막(3)에서는, 제1 층(34)의 질소 함유량을 N1, 금속 함유량을 M1로 하고, 제2 층(36)의 질소 함유량을 N2, 금속 함유량을 M2로 하고, 제3 층(38)의 질소 함유량을 N3, 금속 함유량을 M3으로 했을 때에,

[0123] $M3/(N3+M3) > M1/(N1+M1) > M2/(N2+M2)$

[0124] 의 관계를 충족하는 것이 바람직하다.

[0125] 본 실시 형태의 보호막(3)에서는, 제1 층(34)의 질소 함유량을 N1, 금속 함유량을 M1 및 규소 함유량을 Si1로 하고, 제2 층(36)의 질소 함유량을 N2, 금속 함유량을 M2 및 규소 함유량을 Si2로 하고, 그리고 제3 층(38)의 질소 함유량을 N3, 금속 함유량을 M3 및 규소 함유량을 Si3으로 했을 때에,

[0126] $M3/(N3+Si3+M3) > M1/(N1+Si1+M1) > M2/(N2+Si2+M2)$

[0127] 의 관계를 충족하는 것이 바람직하다.

[0128] 또한, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)에 포함되는 금속은, 동일한 금속(소정의 금속)일 수 있다. 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)에 포함되는 금속은, 복수의 금속을 포함해도 되며, 이 경우의 금속 함유량은, 복수의 금속의 합계 함유량이다. 또한, 여기에서의 금속은, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 구성하는 주성분으로서의 금속이며, 금속의 합계 함유량에는 첨가 원소의 함유량은 포함하지 않는 것으로 한다. 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 금속 함유량이 소정의 관계임으로써, 열처리 시에, 규소 함유층(32)으로부터의 제3 층(38)으로의 규소(Si)가 확산한다는 현상을, 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 보호막(3)의 최표면에 배치되는 제3 층(38)의 금속 함유량이 높음으로써, 보호막(3) 전체로서, 보호막(3)으로서의 기능을 가질 수 있다.

[0129] 본 실시 형태의 보호막(3)에 포함되는 금속은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나인 것이 바람직하다. 이들 금속은, 소정의 금속으로서, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)에 포함될 수 있다. 다층 반사막 부착 기관(90)의 생산을 용이하게 하기 위해서, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)에 포함되는 소정의 금속은, 동일한 종류의 금속인 것이 바람직하다.

[0130] 본 실시 형태의 보호막(3)에 포함되는 금속이, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나(특정한 금속)임으로써, 보호막(3)의 에칭 가스에 대한 내성 및 세정에 대한 내성을 높게 한다고 하는, 보호막(3)으로서의 기능을 효과적으로 얻을 수 있다. 또한, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)은 질소와 반응하기 어려운 재료이다. 그 때문에, 제3 층(38)이 특정한 금속을 포함함으로써, 제3 층(38)이 질소(N)를 함유하

는 것을 억제할 수 있다. 그 결과, 제3 층(38)에 규소(Si)가 확산한다는 현상을, 더욱 효과적으로 억제할 수 있다.

- [0131] 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기관(90)은 보호막(3)은 탈륨(Tl), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 인듐(In), 갈륨(Ga), 비스무트(Bi), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은(Ag), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 아연(Zn), 크롬(Cr), 철(Fe), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 더 포함하는 것이 바람직하다. 보호막(3)이 첨가 원소를 더욱 포함함으로써, 규소 함유층(32)과, 제1 층(34)과의 계면의 밀착성을 높일 수 있다. 따라서, 규소 함유층(32) 및 제1 층(34)의 적어도 하나가 첨가 원소를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0132] 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 연속적으로 성막하는 것이 바람직하다. 그 때문에, 보호막(3)을 형성할 때의 생산성을 고려하면, 제1 층(34)뿐만 아니라, 제2 층(36) 및 제3 층(38)도 첨가 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0133] 본 실시 형태의 보호막(3)중, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 첨가 원소의 함유량은 2원자% 이상이 바람직하고, 3원자% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 첨가 원소의 함유량은 15원자% 이하가 바람직하고, 10원자% 이하인 것이 보다 바람직하다. 첨가 원소의 첨가량을 조정함으로써, 규소 함유층(32)과, 제1 층(34)과의 계면의 밀착성을 보다 높일 수 있다.
- [0134] 본 실시 형태의 보호막(3)의 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 공지된 각종 방법, 예를 들어 이온빔 스퍼터링법, 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, 기상 성장법(CVD) 및 진공 증착법에 의해 형성 가능하다. 본 실시 형태의 보호막(3)은 질소 가스 분위기 중에서 마그네트론 스퍼터링법(반응성 스퍼터링법)에 의해 성막하는 것이 바람직하다. 타깃으로서, 예를 들어 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 이리듐(Ir)으로부터 선택되는 적어도 하나의 단일 금속 타깃 또는 합금 타깃을 사용할 수 있다. 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 반응성 스퍼터링법으로 성막하는 경우, 규소 함유층(32)의 성막 후에, 질소 가스 분위기 중에서, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 연속해서 성막할 수 있다.
- [0135] 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 연속해서 성막할 때에 질소 가스의 유량(압력) 및/또는 인가 전력 등의 성막 조건을 변화시킴으로써, 소정의 조성의 각 층을 성막할 수 있다. 단, 적절한 성막 조건을 선택한 경우, 성막 조건을 일정하게 유지해서 성막하여도, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38) 중에서의 소정의 원소의 확산에 의해, 소정의 조성의 각 층을 성막할 수 있다. 예를 들어, 규소(Si)를 포함하는 제1 층(34)은 규소 함유층(32)으로부터의 규소(Si)의 확산에 의해, 형성할 수 있다.
- [0136] 보호막(3)을 형성한 후, 또는 흡수체막(4)을 형성한 후에, 열처리할 수 있다. 이 열처리에 있어서는, 반사형 마스크 블랭크(100)의 제조 공정에 있어서의 레지스트막(11)의 프리베이크 온도(110℃ 정도)보다도 높은 온도에서 가열을 행할 수 있다. 구체적으로는, 열처리의 온도 조건은, 통상 130℃ 이상 300℃ 이하이고, 150℃ 이상 250℃ 이하로 하는 것이 바람직하다. 열처리를 함으로써, 기관(1) 및 기관(1)의 위에 형성한 박막의 응력 조절을 행할 수 있다. 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기관(90) 및 반사형 마스크 블랭크(100)는 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있다.
- [0137] 또한, 상기 열처리를 행함으로써, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)에 포함되는 질소의 확산을 재촉해서, 제3 층(38)으로의 Si의 확산을 억제하기 위해서 보다 바람직한 조성의 제1 층(34) 및 제2 층(36)을 얻을 수 있는 경우가 있다.
- [0138] 보호막(3) 중, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 합계 막 두께(단순히 「보호막(3)의 막 두께」라고 하는 경우가 있음)는, 보호막(3)으로서의 기능을 행하는 것이 가능한 한 특별히 제한되지는 않는다. EUV광의 반사율의 관점에서, 보호막(3)의 막 두께는 1.0nm 내지 8.0nm인 것이 바람직하고, 1.5nm 내지 6.0nm인 것이 보다 바람직하다.
- [0139] 상술한 보호막(3)이 원하는 구성은, 흡수체막(4)을 형성하기 전의 다층 반사막 부착 기관(90)에 있어서의 보호막(3)으로 한정되지 않고, 흡수체막(4)과 에칭 마스크막(6)을 갖는 반사형 마스크 블랭크(100), 또는 흡수체막(4)을 패터닝한 후의 보호막(3)을 갖는 반사형 마스크(200)로부터도 확인할 수 있다.
- [0140] <<이면 도전막(5)>>
- [0141] 본 실시 형태의 다층 반사막 부착 기관(90)은 정전 적용의 이면 도전막(5)을 가질 수 있다. 이면 도전막(5)은 기관(1)의 제2 주표면(이측 주표면)의 위(다층 반사막(2)의 형성면의 반대측이며, 기관(1)에 수소 침입 억제막

등의 중간층이 형성되어 있는 경우에는 중간층의 위)에 형성할 수 있다. 정전 척용으로서, 이면 도전막(5)에 요구되는 시트 저항은, 통상 $100\Omega/\square$ (Ω/square) 이하이다. 이면 도전막(5)의 형성 방법은, 예를 들어 크롬 또는 탄탈 등의 금속, 또는 그것들의 합금의 타깃을 사용한 마그네트론 스퍼터링법 또는 이온빔 스퍼터링법이다. 이면 도전막(5)의 크롬(Cr)을 포함하는 재료는, Cr에 붕소, 질소, 산소 및 탄소로부터 선택한 적어도 하나를 함유한 Cr 화합물인 것이 바람직하다. Cr 화합물로서는, 예를 들어 CrN, CrON, CrCN, CrCON, CrBN, CrBON, CrBCN 및 CrBOCN 등을 들 수 있다. 이면 도전막(5)의 탄탈(Ta)을 포함하는 재료로서는, Ta(탄탈), Ta를 함유하는 합금, 또는 이들 중 어느 것에 붕소, 질소, 산소 및 탄소의 적어도 하나를 함유한 Ta 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 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. 이면 도전막(5)의 막 두께는, 정전 척용으로서의 기능을 충족하는 한 특별히 한정되지는 않지만, 통상 10nm 내지 200nm이다. 또한, 이 이면 도전막(5)은 마스크 블랭크(100)의 제2 주표면층의 응력 조정도 겸비하고 있다. 즉, 이면 도전막(5)은 제1 주표면층에 형성된 각종 막으로부터의 응력과 밸런스를 취해, 평탄한 반사형 마스크 블랭크(100)가 얻어지도록 조정된다.

[0142] 또한, 다층 반사막 부착 기관(90)은 반드시 이면 도전막(5)을 포함할 필요는 없다. 예를 들어, 후술하는 흡수체막(4)을 형성한 후에, 반사형 마스크 블랭크(100)에 대하여 이면 도전막(5)을 형성할 수 있다.

[0143] <반사형 마스크 블랭크(100)>

[0144] 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)에 대하여 설명한다. 도 2에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)는, 상술한 다층 반사막 부착 기관(90)의 보호막(3)의 위에, 흡수체막(4)을 갖는다.

[0145] <<흡수체막(4)>>

[0146] 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)의 흡수체막(4)은 보호막(3)의 위에 형성된다. 흡수체막(4)의 기본적인 기능은, EUV광을 흡수하는 것이다. 흡수체막(4)은 EUV광의 흡수를 목적으로 한 흡수체막(4)이어도 되고, EUV광의 위상차도 고려한 위상 시프트 기능을 갖는 흡수체막(4)이어도 된다. 위상 시프트 기능을 갖는 흡수체막(4)이란, EUV광을 흡수함과 함께 일부를 반사시켜 위상을 시프트시키는 것이다. 즉, 위상 시프트 기능을 갖는 흡수체막(4)이 패터닝된 반사형 마스크(200)에 있어서, 흡수체막(4)이 형성되어 있는 부분에서는, EUV광을 흡수해서 감광하면서 패턴 전사에 악영향이 없는 레벨로 일부의 광을 반사시킨다. 또한, 흡수체막(4)이 형성되어 있지 않은 영역(필드부)에서는, EUV광은, 보호막(3)을 개재시켜 다층 반사막(2)으로부터 반사한다. 그 때문에, 위상 시프트 기능을 갖는 흡수체막(4)으로부터의 반사광과, 필드부에서의 반사광과의 사이에 원하는 위상차를 갖게 된다. 위상 시프트 기능을 갖는 흡수체막(4)은 흡수체막(4)으로부터의 반사광과, 다층 반사막(2)으로부터의 반사광과의 위상차가 170도 내지 260도가 되도록 형성된다. 반전한 위상차의 광끼리가 패턴 에지부에서 서로 간섭함으로써, 투영 광학상의 상 콘트라스트가 향상된다. 그 상 콘트라스트의 향상에 수반되어 해상도가 높아지고, 노광량 여유도 및 초점 여유도 등의 노광에 관한 각종 여유도를 크게 할 수 있다.

[0147] 흡수체막(4)은 단층의 막이어도 되고, 복수의 막(예를 들어, 하층 흡수체막 및 상층 흡수체막)으로 이루어지는 다층막이어도 된다. 단층막의 경우에는, 마스크 블랭크 제조 시의 공정 수를 삭감할 수 있어 생산 효율이 높아진다는 특징이 있다. 다층막의 경우에는, 상층 흡수체막이, 광을 사용한 마스크 패턴 결함 검사 시의 반사 방지막이 되도록, 그 광학 상수와 막 두께를 적당히 설정할 수 있다. 이것에 의해, 광을 사용한 마스크 패턴 결함 검사 시의 검사 감도가 향상된다. 또한, 상층 흡수체막에 산화 내성이 향상되는 산소(O) 및 질소(N) 등이 첨가된 막을 사용하면, 경시 안정성이 향상된다. 이와 같이, 흡수체막(4)을 다층막으로 함으로써 다양한 기능을 부가시키는 것이 가능해진다. 흡수체막(4)이 위상 시프트 기능을 갖는 흡수체막(4)의 경우에는, 다층막으로 함으로써 광학면에서의 조정의 범위를 크게 할 수 있으므로, 원하는 반사율을 얻는 것이 용이해진다.

[0148] 흡수체막(4)의 재료로서는, EUV광을 흡수하는 기능을 갖고, 에칭 등에 의해 가공이 가능(바람직하게는 염소(Cl)계 가스 및/또는 불소(F)계 가스의 건식 에칭으로 에칭 가능)하며, 보호막(3)(제3 층(38))에 대하여 에칭 선택비가 높은 재료인 한, 특별히 한정되지는 않는다. 그와 같은 기능을 갖는 것으로서, 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 금(Au), 이리듐(Ir), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 코발트(Co), 망간(Mn), 주석(Sn), 탄탈(Ta), 바나듐(V), 니켈(Ni), 하프늄(Hf), 철(Fe), 구리(Cu), 텔루륨(Te), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y) 및 규소(Si)로 선택되는 적어도 하나의 금속, 2 이상의 금속을 포함하는 합금 또는 이들 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다. 화합물은, 상기 금속 또는 합금에, 산소(O), 질소(N), 탄소(C) 및/또는 붕소(B)를 포함해도 된다.

- [0149] 흡수체막(4)은 DC 스퍼터링법 및 RF 스퍼터링법 등의 마그네트론 스퍼터링법으로 형성할 수 있다. 예를 들어, 탄탈 화합물 등의 흡수체막(4)은 탄탈 및 붕소를 포함하는 타깃을 사용하고, 산소 또는 질소를 첨가한 아르곤 가스를 사용한 반응성 스퍼터링법에 의해, 흡수체막(4)을 성막할 수 있다.
- [0150] 또한, 평활성 및 평탄성의 점에서, 흡수체막(4)의 결정 상태는, 아몰퍼스 형상 또는 미결정의 구조인 것이 바람직하다. 흡수체막(4)의 표면이 평활·평탄하지 않으면, 흡수체 패턴(4a)의 에지 러프니스가 커져서, 패턴의 치수 정밀도가 나빠지는 경우가 있다. 흡수체막(4)의 바람직한 표면 조도는, 제곱 평균 평방근 조도(Rms)로, 0.5 nm 이하이며, 보다 바람직하게는 0.4nm 이하, 더욱 바람직하게는 0.3nm 이하이다.
- [0151] 본 실시 형태에서는, 고굴절률층의 위에 금속을 포함하는 재료의 보호막(3)을 배치한 구조를 갖는 반사형 마스크 블랭크(100)에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 반사형 마스크 블랭크(100)를 얻을 수 있다.
- [0152] <<에칭 마스크막(6)>>
- [0153] 도 3에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)는 흡수체막(4)의 위에, 에칭 마스크막(6)을 가질 수 있다. 에칭 마스크막(6)의 재료로서는, 에칭 마스크막(6)에 대한 흡수체막(4)의 에칭 선택비(흡수체막(4)의 에칭 속도/에칭 마스크막(6)의 에칭 속도)가 높은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 에칭 마스크막(6)에 대한 흡수체막(4)의 에칭 선택비는 1.5 이상이 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하다.
- [0154] 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)는 흡수체막(4)의 위에, 에칭 마스크막(6)을 갖는 것이 바람직하다.
- [0155] 에칭 마스크막(6)의 재료로서는, 크롬 또는 크롬 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 크롬 화합물의 예로서는, Cr과, N, O, C 및 H로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 재료를 들 수 있다. 에칭 마스크막(6)은 CrN, CrO, CrC, CrON, CrOC, CrCN 또는 CrOCN을 포함하는 것이 보다 바람직하고, 크롬 및 산소를 포함하는 CrO계 막(CrO막, CrON막, CrOC막 또는 CrOCN막)인 것이 더욱 바람직하다.
- [0156] 에칭 마스크막(6)의 재료로서는, 탄탈 또는 탄탈 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 탄탈 화합물의 예로서, Ta와, N, O, B 및 H로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 재료를 들 수 있다. 에칭 마스크막(6)은 TaN, TaO, TaON, TaBN, TaBO 또는 TaBON을 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0157] 에칭 마스크막(6)의 재료로서는, 규소 또는 규소 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 규소 화합물의 예로서, Si와, N, O, C 및 H로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 재료, 그리고 규소 및 규소 화합물에 금속을 포함하는 금속 규소(금속 실리사이드) 및 금속 규소 화합물(금속 실리사이드 화합물) 등을 들 수 있다. 금속 규소 화합물의 예로서는, 금속과, Si와, N, O, C 및 H로부터 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함하는 재료를 들 수 있다.
- [0158] 에칭 마스크막(6)의 막 두께는, 패턴을 고정밀도로 흡수체막(4)에 형성하기 위해서 3nm 이상인 것이 바람직하다. 또한, 에칭 마스크막(6)의 막 두께는, 레지스트막(11)의 막 두께를 얇게 하기 위해서, 15nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0159] <반사형 마스크(200)>
- [0160] 도 4의 (d)에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)는 상술한 반사형 마스크 블랭크(100)의 흡수체막(4)을 패터닝한 흡수체 패턴(4a)을 구비한다.
- [0161] 도 4의 (a) 내지 (d)는, 반사형 마스크(200)의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다. 상술한 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)를 사용하여, 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)를 제조할 수 있다. 이하, 반사형 마스크(200)의 제조 방법의 예에 대하여 설명한다.
- [0162] 우선, 기관(1)과, 기관(1)의 위에 형성된 다층 반사막(2)과, 다층 반사막(2)의 위에 형성된 보호막(3)과, 보호막(3)의 위에 형성된 흡수체막(4)을 갖는 반사형 마스크 블랭크(100)를 준비한다. 다음으로, 흡수체막(4)의 위에 레지스트막(11)을 형성하고, 레지스트막(11) 부착 반사형 마스크 블랭크(100)를 얻는다(도 4의 (a)). 레지스트막(11)에, 전자선 묘화 장치에 의해 패턴을 묘화하고, 추가로 현상·린스 공정을 거침으로써, 레지스트 패턴(11a)을 형성한다(도 4의 (b)).
- [0163] 레지스트 패턴(11a)을 마스크로 하여, 흡수체막(4)을 건식 에칭한다. 이에 의해, 흡수체막(4)의 레지스트 패턴(11a)에 의해 피복되지 않은 부분이 에칭되고, 흡수체 패턴(4a)이 형성된다(도 4의 (c)).

- [0164] 흡수체막(4)의 에칭 가스로서는, 예를 들어 불소계 가스 및/또는 염소계 가스를 사용할 수 있다. 불소계 가스로서는, CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_6 , C_4F_8 , CH_2F_2 , CH_3F , C_3F_8 , SF_6 및 F_2 등을 사용할 수 있다. 염소계 가스로서는, Cl_2 , $SiCl_4$, $CHCl_3$, CCl_4 및 BCl_3 등을 사용할 수 있다. 또한, 불소계 가스 및/또는 염소계 가스와, O_2 를 소정의 비율로 포함하는 혼합 가스를 사용할 수 있다. 이들 에칭 가스는, 필요에 따라 He 및/또는 Ar 등의 불활성 가스를 더 포함할 수 있다.
- [0165] 흡수체 패턴(4a)이 형성된 후, 레지스트 박리액에 의해 레지스트 패턴(11a)을 제거한다. 레지스트 패턴(11a)을 제거한 후, 산성이나 알칼리성의 수용액을 사용한 웨트 세정 공정을 거침으로써, 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)를 얻을 수 있다(도 4의 (d)).
- [0166] 또한, 흡수체막(4)의 위에 에칭 마스크막(6)이 형성된 반사형 마스크 블랭크(100)를 사용한 경우에는, 레지스트 패턴(11a)을 마스크로서 사용하여 에칭 마스크막(6)에 패턴(에칭 마스크 패턴)을 형성한 후, 에칭 마스크 패턴을 마스크로서 사용하여 흡수체막(4)에 패턴을 형성하는 공정이 추가된다.
- [0167] 이와 같이 하여 얻어진 반사형 마스크(200)는 기관(1)의 위에, 다층 반사막(2), 보호막(3) 및 흡수체 패턴(4a)이 적층된 구조를 갖고 있다.
- [0168] 보호막(3)으로 덮인 다층 반사막(2)이 노출되어 있는 영역(반사 영역)은, EUV광을 반사하는 기능을 갖고 있다. 다층 반사막(2) 및 보호막(3)이 흡수체 패턴(4a)에 의해 덮여 있는 영역은, EUV광을 흡수하는 기능을 갖고 있다. 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)는 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 반사 영역의 반사율의 저하를 억제할 수 있다. 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)를 사용함으로써, EUV광에 대한 높은 반사율의 반사 영역을 얻을 수 있으므로, EUV 리소그래피에 있어서, 보다 미세한 패턴을 피전사체에 전사할 수 있다.
- [0169] 본 실시 형태에서는, 고굴절률층의 위에 금속을 포함하는 재료의 보호막(3)을 배치한 구조를 갖는 반사형 마스크(200)에 대하여 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 반사형 마스크(200)를 얻을 수 있다.
- [0170] <반도체 장치의 제조 방법>
- [0171] 본 실시 형태의 반도체 장치의 제조 방법은, 상술한 반사형 마스크(200)를 사용하여, 노광 장치를 사용한 리소그래피 프로세스를 행하고, 피전사체에 전사 패턴을 형성하는 공정을 갖는다.
- [0172] 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)를 사용한 리소그래피에 의해, 반도체 기관(60)(피전사체) 위에 전사 패턴을 형성할 수 있다. 이 전사 패턴은, 반사형 마스크(200)의 패턴이 전사된 형상을 갖고 있다. 반도체 기관(60) 위에 반사형 마스크(200)에 의해 전사 패턴을 형성함으로써, 반도체 장치를 제조할 수 있다.
- [0173] 본 실시 형태에 따르면, 열처리를 한 경우에도, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율의 저하를 억제할 수 있는 다층 반사막 부착 기관(90) 및 반사형 마스크 블랭크(100)를 원료로 하는 반사형 마스크(200)를 사용하여, 반도체 장치를 제조할 수 있다. 그 때문에, 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)를 사용함으로써, 반도체 장치를, 고밀도화, 고정밀도화할 수 있다.
- [0174] 도 5를 이용하여, 레지스트 부착 반도체 기관(60)에 EUV광에 의해 패턴을 전사하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0175] 도 5는, 반도체 기관(60) 위에 형성되어 있는 레지스트막에 전사 패턴을 전사하기 위한 장치인 EUV 노광 장치(50)의 개략 구성을 나타내고 있다. EUV 노광 장치(50)는 EUV광 생성부(51), 조사 광학계(56), 레티클 스테이지(58), 투영 광학계(57) 및 웨이퍼 스테이지(59)가 EUV광의 광로축을 따라 정밀하게 배치되어 있다. EUV 노광 장치(50)의 용기 내에는, 수소 가스가 충전되어 있다.
- [0176] EUV광 생성부(51)는 레이저 광원(52), 주석 액적 생성부(53), 포착부(54), 콜렉터(55)를 갖고 있다. 주석 액적 생성부(53)로부터 방출된 주석 액적에, 레이저 광원(52)로부터의 하이파워의 탄산 가스 레이저가 조사되면, 액적 상태의 주석이 플라즈마화하여 EUV광이 생성된다. 생성된 EUV광은, 콜렉터(55)로 집광되고, 조사 광학계(56)를 거쳐서 레티클 스테이지(58)에 설정된 반사형 마스크(200)에 입사된다. EUV광 생성부(51)는, 예를 들어 13.53nm 파장의 EUV광을 생성한다.
- [0177] 반사형 마스크(200)에서 반사된 EUV광은, 투영 광학계(57)에 의해 통상 1/4 정도로 패턴 상 광으로 축소되어 반도체 기관(60)(피전사 기관(1)) 위에 투영된다. 이에 의해, 반도체 기관(60) 위의 레지스트막에 소여의 회로 패턴이 전사된다. 노광된 레지스트막을 현상함으로써, 반도체 기관(60) 위에 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 레지스트 패턴을 마스크로 하여 반도체 기관(60)을 에칭함으로써, 반도체 기관(60) 위에 집적 회로 패턴을 형성

할 수 있다. 이와 같은 공정 및 그 밖의 필요한 공정을 거침으로써, 반도체 장치가 제조된다.

[0178] 실시예

[0179] 이하, 실시예에 대하여 설명한다. 이들 실시예는 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

[0180] (실시예 1 내지 3)

[0181] 실시예 1 내지 3으로서, 기판(1)의 제1 주표면에 다층 반사막(2) 및 보호막(3)을 형성한 다층 반사막 부착 기판(90)을 제작하였다. 표 1에, 실시예 1 내지 3의 보호막(3)의 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 성막하기 위한 타깃 재료 및 도입한 가스의 종류를 나타낸다. 각 실시예의 다층 반사막 부착 기판(90)은 보호막(3)을 성막할 때의 타깃 재료의 종류가 상이한 것 이외에는, 마찬가지로 하여, 제작하였다.

[0182] 실시예의 다층 반사막 부착 기판(90)의 제작은, 다음과 같이 하여 행하였다.

[0183] 제1 주표면 및 제2 주표면의 양쪽 표면이 연마된 6025사이즈(약 152mm×152mm×6.35mm)의 저열팽창 유리 기판인 SiO₂-TiO₂계 유리 기판을 준비하고, 기판(1)으로 하였다. 평탄하고 평활한 주표면이 되도록, 조연마 가공 공정, 정밀 연마 가공 공정, 국소 가공 공정 및 터치 연마 가공 공정으로 이루어지는 연마를 행하였다.

[0184] 다음으로, 기판(1)의 제1 주표면의 위에 다층 반사막(2)을 형성하였다. 다층 반사막(2)은 파장 13.5nm의 EUV광에 적합한 다층 반사막(2)으로 하기 위해서, Si와 Mo로 이루어지는 주기 다층 반사막(2)으로 하였다. 구체적으로는, 고굴절률 재료의 타깃 및 저굴절률 재료의 타깃으로서, Si 타깃 및 Mo 타깃을 사용하였다. 이들 타깃에 대하여 이온원로부터 크립톤(Kr) 이온 입자를 공급하여, 이온빔 스퍼터링을 행함으로써, 기판(1) 위에 Si층 및 Mo층을 교대로 적층하였다.

[0185] 여기서, Si 및 Mo의 스퍼터 입자는, 기판(1)의 제1 주표면의 법선에 대하여 30도의 각도로 입사시켰다. 우선, Si층을 4.2nm의 막 두께로 성막하고, 계속해서, Mo층을 2.8nm의 막 두께로 성막하였다. 이것을 1주기로 하고, 마찬가지로 하여 40주기 적층하였다. 따라서, 다층 반사막(2)의 최하층, 즉 기판(1)에 가장 가까운 다층 반사막(2)의 재료는 Si이며, 또한 다층 반사막(2)의 최상층의 재료는 Mo이다.

[0186] 다음으로, 실시예의 다층 반사막(2)의 위에, 규소 함유층(32), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)으로 이루어지는 보호막(3)을 형성하였다.

[0187] 우선, 다층 반사막(2)의 표면에, 보호막(3)의 규소 함유층(32)을 형성하였다. 규소 함유층(32)은 상술한 다층 반사막(2)의 Si층의 형성 방법과 동일 조건에서 형성하였다. 이때, 소정의 조건에서의 Si층의 성막 속도와 성막 시간의 관계로부터, 규소 함유층(32)의 막 두께가 4.0nm가 되도록, 규소 함유층(32)을 성막하였다. 또한, 후술하는 바와 같이, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 형성한 후에, 규소 함유층(32)의 막 두께를 측정할바, 1.4nm였다. 규소 함유층(32)의 Si의 일부가 제1 층(34) 등으로 확산했기 때문에, 성막 속도와 성막 시간의 관계로부터 계산한 막 두께보다도 얇아졌다고 생각된다.

[0188] 다음으로, 규소 함유층(32)의 표면에, 표 1에 나타낸 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 형성하였다. 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 표 1에 나타낸 재료의 소결 타깃을 사용하여, 질소(N₂) 가스 분위기 중에서, DC 마그네트론 스퍼터링법(반응성 스퍼터링법)에 의해, 연속적으로 형성하였다.

[0189] 실시예의 보호막(3)과 마찬가지로의 조건에서 제조한 보호막(3)의 깊이 방향의 조성 프로파일을, XPS법에 의해 측정하였다. 그 결과, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 성막 조건을 도중에 변경하지 않더라도, 3개의 층이 소정의 조성이 되도록, 형성할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0190] XPS법에 의해 측정된 깊이 방향의 조성 프로파일로부터 구한 규소 함유층(32), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 막 두께는, 각각 1.4nm, 0.9nm, 1.1nm 및 3.8nm였다.

[0191] 표 1에, 제1 층(34)의 측정 깊이 d1(nm), 제2 층(36)의 측정 깊이 d2(nm) 및 제3 층(38)의 측정 깊이 d3(nm)을 나타낸다. 측정 깊이 d1 내지 d3은, 보호막(3)의 표면으로부터 보호막(3)의 깊이 방향의 거리이다. XPS법에 의해, 보호막(3)의 조성을 표면으로부터 깊이 방향으로 측정하였다. 또한, 제1 층(34)의 범위에 있어서, 소정의 금속의 함유량의 극댓값이 발생하는 깊이를, 제1 층(34)의 측정 깊이 d1로 하였다. 또한, 제2 층(36)의 범위에 있어서 질소의 함유량의 극댓값이 발생하는 깊이를, 제2 층(36)의 측정 깊이 d2로 하였다. 또한, 제3 층(38)의 범위에 있어서, 소정의 금속의 함유량의 극댓값이 발생하는 깊이를, 제3 층(38)의 측정 깊이 d3으로 하였다. 소정의 금속이란, Ru, Rh 또는 RuRh이다. 측정 깊이 d1 내지 d3에 있어서의 조성으로부터, 제1 층(34),

제2 층(36) 및 제3 층(38)의 질소 함유량(N1, N2 및 N3), 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 금속 함유량(M1, M2 및 M3) 그리고 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 규소 함유량(Si1, Si2 및 Si3)을 결정하였다. 「금속 함유량」이란, Ru 및 Rh의 합계의 함유량이며, 실시예 1에서는 Ru 함유량, 실시예 2에서는 Rh 함유량, 실시예 3에서는 Ru 및 Rh의 합계 함유량이다.

[0192] 표 1에, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 질소 함유량(N1, N2 및 N3)을 나타낸다. 또한, 표 1에, 각 층의 질소 함유량, 금속 함유량 및 규소 함유량에 기초하여 계산한 질소의 함유 비율 및 금속의 함유 비율의 값을 나타낸다. 표 1로부터, 실시예 1 내지 3은, 하기의 관계를 모두 충족한다는 것을 이해할 수 있다.

[0193] 질소의 함유량 관계: $N2 > N1 \geq N3$ 및 $N2 > N1 > N3$

[0194] 질소의 함유 비율의 관계: $N2 / (N2 + Si2 + M2) > N1 / (N1 + Si1 + M1) > N3 / (N3 + Si3 + M3)$

[0195] 금속의 함유 비율의 관계: $M3 / (N3 + Si3 + M3) > M1 / (N1 + Si1 + M1) > M2 / (N2 + Si2 + M2)$

[0196] 이상과 같이 하여, 실시예의 다층 반사막 부착 기관(90)을 제조하였다.

[0197] (비교예 1 내지 3)

[0198] 보호막(3)이 규소 함유층(32) 및 제3 층(38)의 2층으로 이루어지는 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로, 비교예 1 내지 3의 다층 반사막 부착 기관(90)을 제조하였다. 표 2에, 비교예 1 내지 3의 제3 층(38)을 성막할 때의 타깃 재료 및 도입한 가스를 나타낸다. 또한, 비교예 1 내지 3의 제3 층(38)은 Kr 가스 분위기 중에서, 표 1에 나타난 재료의 타깃을 사용하여, DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해, 3.5nm의 막 두께로 성막하였다. 즉, 비교예 1 내지 3의 제3 층(38)의 성막 시에는, N₂ 가스를 사용하지 않았다. 이 성막 조건에 의해, 표 2에 나타난 금속이, 깊이 방향으로 거의 균일한 조성인 제3 층(38)을 형성할 수 있다는 것을 확인하였다. 또한, 비교예의 제3 층(38)의 성막 시에, N₂ 가스를 사용하지 않았기 때문에, 비교예 1 내지 3의 제3 층(38)은 실질적으로 질소(N)를 포함하지 않는다는 것을 확인하였다. 또한, 비교예 1 내지 3의 보호막(3)에는, 제1 층(34) 및 제2 층(36)에 상당하는 층은 존재하지 않았다. 이상과 같이 하여, 비교예 1 내지 3의 다층 반사막 부착 기관(90)을 제조하였다.

[0199] (다층 반사막 부착 기관(90)의 평가)

[0200] 상술한 바와 같이 제작한 실시예 및 비교예의 다층 반사막 부착 기관(90)을 사용하여, 다층 반사막 부착 기관(90)에 대한 열처리에 의한 반사율의 변화를 측정하였다.

[0201] 구체적으로는, 우선, 실시예 및 비교예의 다층 반사막 부착 기관(90)의 EUV광(파장 13.5nm)에 대한 반사율(R1, 단위%)을 측정하였다. 다음으로, 다층 반사막 부착 기관(90)을 대기 분위기 중, 200℃에서, 10분간 가열함으로써 열처리를 하였다. 다층 반사막 부착 기관(90)을 열처리한 후, 다층 반사막 부착 기관(90)의 EUV광에 대한 반사율(R2, 단위%)을 측정하였다. 열처리 전의 다층 반사막 부착 기관(90)의 반사율(R1)의 값으로부터 열처리 후의 다층 반사막 부착 기관(90)의 반사율(R2)의 값을 차감함으로써, 다층 반사막 부착 기관(90)의 열처리에 의한 EUV 반사율의 변화를 얻었다. 표 1 및 표 2의 「반사율 변화(%)」란에, 열처리에 의한 EUV 반사율의 변화를 나타낸다. 표 1 및 표 2에 나타난 EUV 반사율의 변화가 모두 부(負)의 값인 점에서 이해할 수 있도록, 실시예 및 비교예의 모든 경우에 있어서, 열처리에 의해 EUV 반사율은 저하되었다.

[0202] 표 3에, 동일한 금속의 보호막(3)의 경우의 실시예와 비교예와의 반사율의 변화(%)의 비를 나타낸다. 예를 들어, 실시예 1 및 비교예 1의 금속은, 양쪽 모두 Ru이며, 동일한 금속이다. 표 3의 「실시예 1/비교예 1」의 「반사율 변화의 비」란에는, 실시예 1의 반사율 변화(%)를 비교예 1의 반사율 변화(%)로 나눈 비를 나타낸다. 이 비는, 금속이 Rh인 경우의 반사율 변화의 비이다. 마찬가지로, 표 3의 「실시예 2/비교예 2」는, 금속이 Rh인 경우의 반사율 변화의 비이며, 「실시예 3/비교예 3」은, 금속이 RuRh인 경우의 반사율 변화의 비이다.

[0203] 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 다층 반사막 부착 기관(90)에서는, 200℃, 10분간의 열 처리 전후에 있어서, 보호막(3)으로서 동일한 금속을 사용한 경우의, EUV광에 대한 반사율의 변화 비는 0.75(실시예 3과 비교예 3과의 비교, RuRh의 경우) 이하였다. 실시예 1 내지 3의 보호막(3)은 질소를 포함하는 소정의 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)이 배치되어 있기 때문에, 규소 함유층(32)으로부터 제3 층(38)으로의 규소의 확산이 억제되었다고 생각된다. 그 때문에, 열 처리 전후에 있어서 반사율의 변화가 작았던 것으로 추정된다.

[0204] (반사형 마스크 블랭크(100))

- [0205] 다음으로, 실시예의 반사형 마스크 블랭크(100)에 대하여 설명한다.
- [0206] 상술한 바와 같이 하여 제조한 다층 반사막 부착 기관(90)의 기관(1)의 이면에 이면 도전막(5)을 형성하고, 보호막(3)의 위에 흡수체막(4)을 형성함으로써, 실시예 1 내지 3의 반사형 마스크 블랭크(100)를 제조하였다.
- [0207] 우선, 다층 반사막 부착 기관(90)의 기관(1)의 제2 주표면(이면)에, CrN막으로 이루어지는 이면 도전막(5)을 마그네트론 스퍼터링(반응성 스퍼터링)법에 의해 하기의 조건에서 형성하였다.
- [0208] 이면 도전막(5)의 형성 조건: Cr 타깃, Ar과 N₂의 혼합 가스 분위기(Ar: 90%, N: 10%), 막 두께 20nm.
- [0209] 다음으로, 다층 반사막 부착 기관(90)의 보호막(3)의 위에, 흡수체막(4)으로서 막 두께 55nm의 TaBN막을 형성하였다. 흡수체막(4)의 조성은, Ta:B:N=75:12:13(원자비)이며, 막 두께는 55nm였다.
- [0210] 이상과 같이 하여, 실시예의 반사형 마스크 블랭크(100)를 제조하였다.
- [0211] (반사형 마스크(200))
- [0212] 다음으로, 실시예 1 내지 3의 반사형 마스크 블랭크(100)를 사용하여, 반사형 마스크(200)를 제조하였다. 도 4를 참조하여 반사형 마스크(200)의 제조를 설명한다.
- [0213] 우선, 도 4의 (a)에 도시한 바와 같이, 반사형 마스크 블랭크(100)의 흡수체막(4)의 위에 레지스트막(11)을 형성하였다. 그리고, 이 레지스트막(11)에 회로 패턴 등의 원하는 패턴을 묘화(노광)하고, 추가로 현상, 린스함으로써 소정의 레지스트 패턴(11a)을 형성하였다(도 4의 (b)). 다음으로, 레지스트 패턴(11a)을 마스크로 하여 흡수체막(4)(TaBN막)을 Cl₂ 가스를 사용하여 건식 에칭함으로써, 흡수체 패턴(4a)을 형성하였다(도 4의 (c)). 그 후, 레지스트 패턴(11a)을 제거하였다(도 4의 (d)).
- [0214] 마지막으로 순수(DIW)를 사용한 웨트 세정을 행하여, 실시예 1 내지 3의 반사형 마스크(200)를 제조하였다.
- [0215] (반도체 장치의 제조)
- [0216] 실시예 1 내지 3의 반사형 마스크(200)를 EUV 스캐너에 세트하고, 피전사체인 반도체 기관(60)의 위에 피가공막과 레지스트막이 형성된 웨이퍼에 대하여 EUV 노광을 행하였다. 그리고, 이 노광이 완료된 레지스트막을 현상함으로써, 피가공막이 형성된 반도체 기관(60) 위에 레지스트 패턴을 형성하였다.
- [0217] 실시예 1 내지 3의 반사형 마스크(200)는 보호막(3)이 소정의 제1 층, 제2 층 및 제3 층을 포함하기 때문에, 보호막으로서 동일한 금속을 사용한 경우와 비교하여, 규소 함유층으로부터 제3 층으로의 Si의 확산이 억제되었다고 생각된다. 그 때문에, 실시예 1 내지 3의 반사형 마스크(200)를 사용함으로써, 반도체 기관(60)(피전사 기관) 위에 미세하고 또한 고정밀도의 전사 패턴(레지스트 패턴)을 형성할 수 있었다.
- [0218] 이 레지스트 패턴을 에칭에 의해 피가공막에 전사하고, 또한 절연막, 도전막의 형성, 도펀트의 도입, 혹은 어닐 등 다양한 공정을 거침으로써, 원하는 특성을 갖는 반도체 장치를 높은 수율로 제조할 수 있었다.
- [0219] (실시예 4 및 5)
- [0220] 실시예 4 및 5로서, 실시예 1과 마찬가지로 제작한, 기관의 제1 주표면에 성막된 다층 반사막(2) 및 규소 함유층(32)의 위에, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)을 형성하였다. 표 4에, 실시예 4 및 5의 보호막(3)의 제1, 제2 및 제3 층을 성막하기 위한 타깃 재료 및 도입한 가스의 종류를 나타낸다. 실시예 4 및 5의 타깃 조성비는 Ru:Rh:Cr=60:30:10이다. 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 표 4에 나타낸 재료의 소결 타깃을 사용하여, N₂ 가스 및 Ar 가스, 또는 N₂ 가스 분위기 중에서, DC 마그네트론 스퍼터링법(반응성 스퍼터링법)에 의해, 연속적으로 형성하였다.
- [0221] 이상과 같이 하여, 실시예 4 및 5의 다층 반사막 부착 기관(90)을 제조하였다. 상술한 바와 같이 하여 제조한 다층 반사막 부착 기관(90)의 보호막(3)의 위에 TaB₀막으로 이루어지는 버퍼층을 마그네트론 스퍼터링법(반응성 스퍼터링법)에 의해 형성하였다. 버퍼층은, TaB 타깃을 사용하여, Ar 가스와 O₂ 가스의 혼합 가스 분위기에서, 3nm의 막 두께가 되도록 성막하였다. 이어서, 버퍼층의 위에 RuCrN 막으로 이루어지는 흡수층을 마그네트론 스퍼터링법(반응성 스퍼터링법)에 의해 형성하였다. 흡수층은, Ru 타깃 및 Cr 타깃을 사용하여, Kr 가스와 N₂ 가스의 혼합 가스 분위기에서, 45nm의 막 두께가 되도록 성막하였다.
- [0222] 다음으로, 다층 반사막 부착 기관(90)에 있어서의 기관의 제2 주표면(이면)에, CrN막으로 이루어지는 이면 도전

막(5)을 마그네트론 스퍼터링법(반응성 스퍼터링법)에 의해 형성하였다. 이면 도전막(5)은 Cr 타깃을 사용하여, Ar 가스와 N₂ 가스의 혼합 가스 분위기에서, 20nm의 막 두께가 되도록 성막하였다.

- [0223] 이상과 같이 하여, 실시예 4 및 5의 반사형 마스크 블랭크를 제조하였다. 그리고, 이 반사형 마스크 블랭크에 대하여 EDX법에 의한 측정을 행하였다. 측정은, 주사 투과 전자 현미경(JEOL사 제조 JEM-ARM200F)에 EDX 장치(JEOL사 제조 JED-2300T)가 연결된 분석 장치를 사용하였다. 측정 조건은 이하와 같았다.
- [0224] 전자선의 가속 전압: 200kV
- [0225] 카메라 길이: 80cm
- [0226] EDX 매핑의 해상도: 256×256픽셀
- [0227] EDX 매핑의 시야 범위: 20nm×20nm
- [0228] 그 결과, 실시예 4 및 5에 있어서의 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)은 성막 조건을 도중에 변경하지 않더라도, 3개의 층이 소정의 조성이 되도록, 형성할 수 있다는 것을 확인하였다.
- [0229] 표 4에, 보호막(3)의 깊이 방향의 조성 프로파일을 측정한 결과를 나타낸다. 제1 층(34)의 측정 깊이 d1(nm), 제2 층(36)의 측정 깊이 d2(nm) 및 제3 층(38)의 측정 깊이 d3(nm)을 나타낸다. 측정 깊이 d1 내지 d3은, 보호막(3)의 표면으로부터 보호막(3)의 깊이 방향의 거리이다. 또한, 제1 층(34)의 범위에 있어서, 소정의 금속의 함유량 M 및 질소 함유량 N의 비인 M/(N+M)의 극댓값이 발생하는 깊이를, 제1 층(34)의 측정 깊이 d1로 하였다. 또한, 제2 층(36)의 범위에 있어서 M/(N+M)의 극솟값이 발생하는 깊이를, 제2 층(36)의 측정 깊이 d2로 하였다. 또한, 제3 층(38)의 범위에 있어서, M/(N+M)의 극댓값이 발생하는 깊이를, 제3 층(38)의 측정 깊이 d3으로 하였다. 소정의 금속이란, 첨가 원소를 제외한 RuRh이다. 측정 깊이 d1 내지 d3에 있어서의 조성으로부터, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 질소 함유량(N1, N2 및 N3), 그리고 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 금속 함유량(M1, M2 및 M3)을 결정하였다. 여기서 「금속 함유량」이란, Ru 및 Rh의 합계의 함유량이다.
- [0230] 표 4에, 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)의 질소 함유량(N1, N2 및 N3)을 나타낸다. 또한, 표 4에, 각 층의 질소 함유량, 금속 함유량에 기초하여 계산한 금속의 함유 비율의 값을 나타낸다. 표 4로부터, 실시예 4 및 5는 하기의 관계를 모두 충족한다는 것을 이해할 수 있다.
- [0231] 질소의 함유량 관계: N2>N3>N1
- [0232] 금속의 함유 비율의 관계: M3/(N3+M3)>M1/(N1+M1)>M2/(N2+M2)
- [0233] (비교예 4)
- [0234] 보호막(3)이 규소 함유층(32) 및 제3 층(38)의 2층으로 이루어지는 것을 제외하고, 실시예 4와 마찬가지로, 비교예 4의 다층 반사막 부착 기관(90)을 제조하였다. 비교예 4의 제3 층(38)은 실시예 4와 같은 RuRhCr 타깃을 사용하여, Ar 가스 분위기에서, DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해, 3.5nm의 막 두께로 성막하였다. 또한, 비교예 4의 제3 층(38)의 성막 시에, N₂ 가스를 사용하지 않았기 때문에, 비교예 4의 제3 층(38)은 실질적으로 질소(N)를 포함하지 않는다는 것을 확인하였다. 또한, 비교예 4의 보호막(3)에는, 제1 층(34) 및 제2 층(36)에 상당하는 층은, 존재하지 않았다. 이상과 같이 하여, 비교예 4의 다층 반사막 부착 기관(90)을 제조하였다.
- [0235] 또한, 다층 반사막 부착 기관(90)의 평가를 행하였다. 비교예 4 그리고 상기 실시예 4 및 5와 마찬가지로 하여 제작한 다층 반사막 부착 기관(90)을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로, 다층 반사막 부착 기관(90)에 대한 열 처리에 의한 반사율의 변화를 측정하였다. 표 4에, 실시예 4 및 5의 반사율 변화(%)를 비교예 4의 반사율 변화(%)로 각각 나눈 비를 나타낸다.
- [0236] 표 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 4 및 5의 다층 반사막 부착 기관(90)에서는, 200℃, 10분간의 열 처리 전후에 있어서, 보호막(3)으로서 RuRhCr을 사용한 경우의, EUV광에 대한 반사율의 변화의 비는 0.80 이하였다. 실시예 4 및 5의 보호막(3)은 질소를 포함하는 소정의 제1 층(34), 제2 층(36) 및 제3 층(38)이 배치되어 있기 때문에, 규소 함유층(32)으로부터 제3 층(38)으로의 규소의 확산이 억제되었다고 생각된다. 그 때문에, 열 처리 전후에 있어서 반사율의 변화가 작았던 것으로 추정된다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3
제1 내지 제3 층의 성막을 위한 타깃 재료	Ru	Rh	RuRh
제1 내지 제3 층의 성막을 위해 도입한 가스	N ₂ 가스	N ₂ 가스	N ₂ 가스
제3 층의 측정 깊이 d3 (nm)	1	0.5	0.5
제2 층의 측정 깊이 d2 (nm)	4	4	4
제1 층의 측정 깊이 d1 (nm)	5.5	5	4.75
N1(원자%)	4.8	8.1	4
N2(원자%)	18	14.9	11.3
N3(원자%)	3.1	3	3.1
N1/(N1+Si1+M1)	0.09	0.12	0.05
N2/(N2+Si2+M2)	0.21	0.17	0.13
N3/(N3+Si3+M3)	0.03	0.03	0.03
M1/(N1+Si1+M1)	0.35	0.35	0.45
M2/(N2+Si2+M2)	0.25	0.29	0.36
M3/(N3+Si3+M3)	0.86	0.89	0.88
반사율 변화(%)	-1.1	-4.8	-3.6

[0237]

표 2

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
보호막(제3 층)의 성막을 위한 타깃 재료	Ru	Rh	RuRh
보호막(제3 층)의 성막을 위해 도입한 가스	Kr 가스	Kr 가스	Kr 가스
반사율 변화(%)	-2.3	-9.8	-4.8

[0238]

표 3

	실시예 1/ 비교예 1	실시예 1/ 비교예 2	실시예 1/ 비교예 3
보호막의 금속	Ru	Rh	RuRh
반사율 변화의 비 (실시예/비교예)	0.48	0.49	0.75

[0239]

표 4

	실시예 4	실시예 5
제1 내지 제3 층의 성막을 위한 타깃 조성비	Ru:Rh:Cr=60:30:10	Ru:Rh:Cr=60:30:10
제1 내지 제3 층의 성막을 위해 도입한 가스	N ₂ (10sccm), Ar (20sccm)	N ₂ (30sccm)
제3 층의 측정 깊이 d3 (nm)	1.5	1.5
제2 층의 측정 깊이 d2 (nm)	3.2	4.5
제1 층의 측정 깊이 d1 (nm)	6.1	7.2
N1(원자%)	2.0	1.7
N2(원자%)	11.5	29.0
N3(원자%)	3.8	5.6
M1/ (N1 + M1)	0.920	0.744
M2/ (N2 + M2)	0.810	0.276
M3/ (N3 + M3)	0.942	0.931
반사율 변화의 비 (실시예/비교예)	0.80	0.47

[0240]

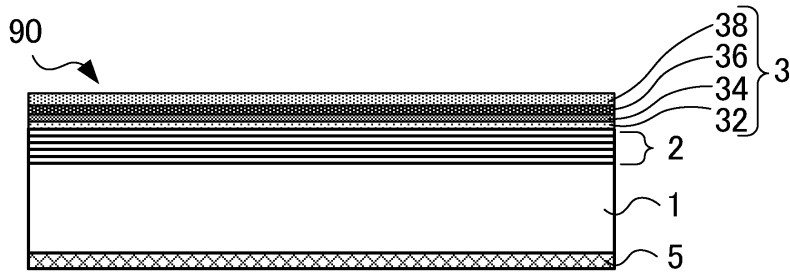
부호의 설명

[0241]

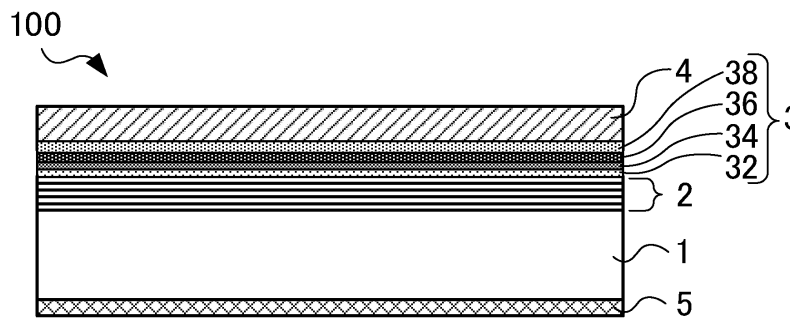
- 1: 기관
- 2: 다층 반사막
- 3: 보호막
- 4: 흡수체막
- 4a: 흡수체 패턴
- 5: 이면 도전막
- 6: 에칭 마스크막
- 11: 레지스트막
- 11a: 레지스트 패턴
- 32: 규소 함유층
- 34: 제1 층
- 36: 제2 층
- 38: 제3 층
- 50: EUV 노광 장치
- 51: EUV광 생성부
- 52: 레이저 광원
- 53: 주석 액적 생성부
- 54: 포착부
- 55: 콜렉터
- 56: 조사 광학계
- 57: 투영 광학계
- 58: 레티클 스테이지
- 59: 웨이퍼 스테이지
- 60: 반도체 기관
- 90: 다층 반사막 부착 기관
- 100: 반사형 마스크 블랭크
- 200: 반사형 마스크

도면

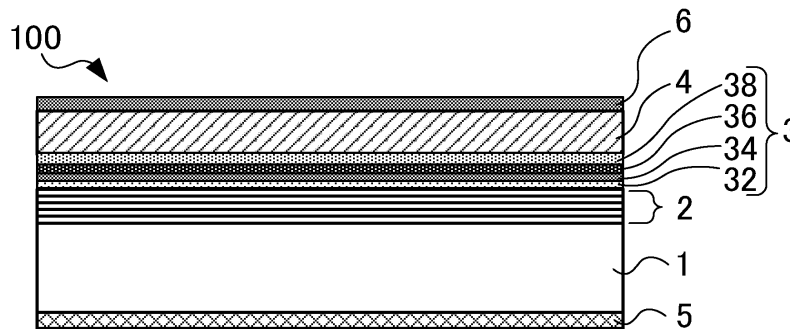
도면1



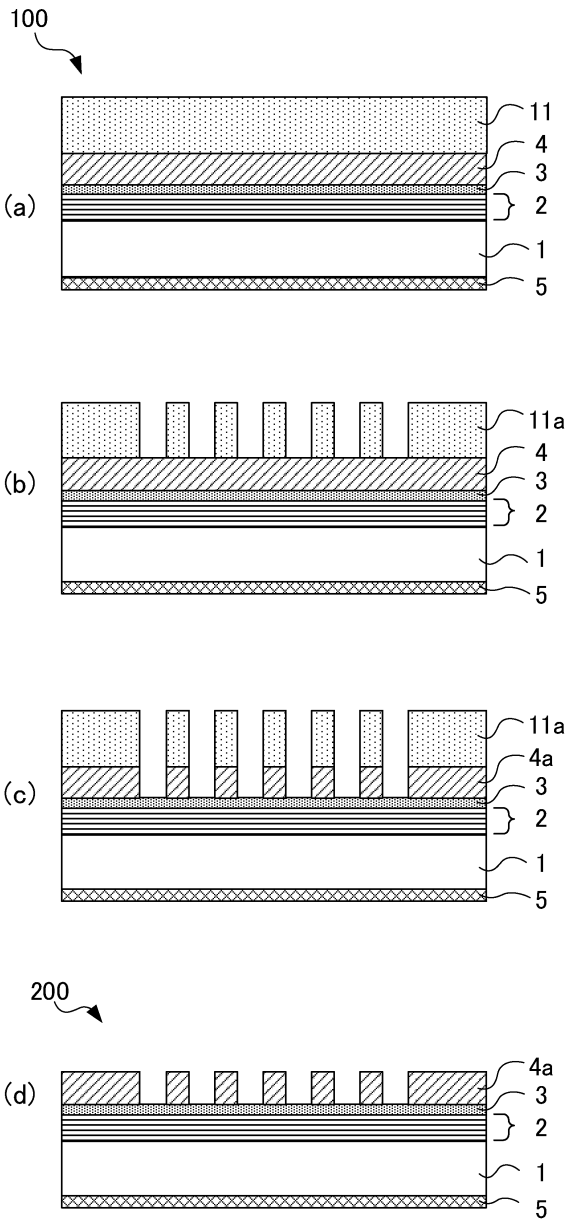
도면2



도면3



도면4



도면5

