



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월06일
(11) 등록번호 10-1702682
(24) 등록일자 2017년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/50 (2012.01) G03F 1/46 (2012.01)
G03F 1/54 (2012.01) G03F 1/84 (2012.01)
(21) 출원번호 10-2011-7027174
(22) 출원일자(국제) 2010년04월09일
심사청구일자 2015년03월13일
(85) 번역문제출일자 2011년11월15일
(65) 공개번호 10-2012-0057569
(43) 공개일자 2012년06월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/056409
(87) 국제공개번호 WO 2010/119811
국제공개일자 2010년10월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-100050 2009년04월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020080113422 A
KR100264095 B1
KR1020070095262 A

(73) 특허권자
호야 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 신주꾸구 니시신주꾸 6초메 10-1
(72) 발명자
노자와, 오사무
일본 161-8525 도쿄도 신주꾸구 나카오찌아이 2조
메 7-5 호야 가부시킴가이샤 내
사카이, 가즈야
일본 161-8525 도쿄도 신주꾸구 나카오찌아이 2조
메 7-5 호야 가부시킴가이샤 내
(74) 대리인
양영준, 이중희

전체 청구항 수 : 총 11 항

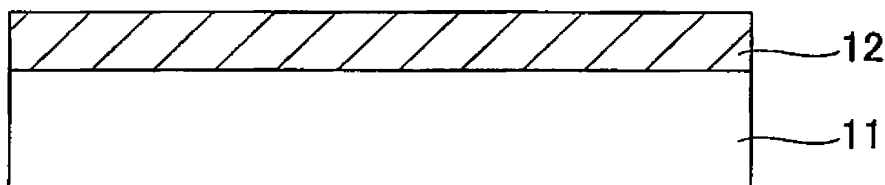
심사관 : 박성호

(54) 발명의 명칭 마스크 블랭크 및 전사용 마스크

(57) 요약

MoSi로 이루어지는 차광막에 있어서, XRR법에서 산출되는 밀도(실제 밀도)와, 재료 조성으로부터 구해지는 이론 밀도로부터, 상대 밀도=실제 밀도/이론 밀도×100으로 나타내어지는 상대 밀도를 구한다. 그 상대 밀도가 94%보다도 큰 치밀한 막을 얻음으로써, MoSi 막 표면의 노광광에 의한 변질층의 두께를 2.0nm 이하로 할 수 있어, 전사 패턴의 치수 변화를 작게 할 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

ArF 노광광이 적용되는 전사용 마스크를 제작하기 위해 이용되고, 투명 기판 상에 전사 패턴을 형성하기 위한 박막을 갖는 마스크 블랭크로서,

상기 박막은, 스퍼터법에 의해 형성된 것이며,

상기 박막은, 탄탈(Ta)을 함유하는 재료로 이루어지고,

또한,

상기 박막의 실제 밀도를 d1으로 하고, 상기 박막의 막 조성으로부터 산출되는 이론 밀도를 d2로 하였을 때,

$$d=(d1/d2)\times 100$$

으로 나타내어지는 상기 박막의 상대 밀도 d가, 83%보다도 큰 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 박막은, 주성분인 탄탈(Ta)과,

붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 산소(O)로부터 선택되는 1 이상의 원소로 이루어지는 재료로 구성되는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 3

ArF 노광광이 적용되는 전사용 마스크를 제작하기 위해 이용되고, 투명 기판 상에 전사 패턴을 형성하기 위한 박막을 갖는 마스크 블랭크로서,

상기 박막은, 스퍼터법에 의해 형성된 것이며,

상기 박막은, 규소(Si)와 천이 금속을 함유하는 재료로 이루어지고,

또한,

상기 박막의 실제 밀도를 d1으로 하고,

상기 박막의 막 조성으로부터 산출되는 이론 밀도를 d2로 하였을 때,

$$d=(d1/d2)\times 100$$

으로 나타내어지는 상기 박막의 상대 밀도 d가, 94%보다도 큰 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 박막은, 규소(Si)와,

티타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 지르코늄(Zr), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 하프늄(Hf), 탄탈(Ta) 및 텅스텐(W)으로부터 선택되는 1 이상의 천이 금속으로 구성되는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 박막의 실제 밀도 d1은, XRR법에 의해 산출되는 XRR 산출 밀도인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 박막의 실제 밀도 d_1 은, XRR법에 의해 산출되는 XRR 산출 밀도인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 박막은, 노광광을 차광하는 차광막이며,

상기 차광막은, 상기 투명 기판측으로부터 차광층 및 표면 반사 방지층이 이 순서대로 적층된 구조인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 박막은, 노광광을 차광하는 차광막이며,

상기 차광막은, 상기 투명 기판측으로부터 차광층 및 표면 반사 방지층이 이 순서대로 적층된 구조인 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 차광막은, 상기 투명 기판과 상기 차광층 사이에 이면 반사 방지층을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 차광막은, 상기 투명 기판과 상기 차광층 사이에 이면 반사 방지층을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크의 상기 박막에 전사 패턴이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 반도체 소자의 제조 과정에 있어서의 미세 패턴 전사시에 마스크로서 이용되는 전사용 마스크 및 일정한 가공 처리를 실시함으로써 전사용 마스크에 형성할 수 있는 중간체로서의 마스크 블랭크, 및 그들에 형성되어 있는 박막의 치밀성을 평가하는 막 치밀성 평가 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 소자의 제조 공정에 있어서, 포토리소그래피법을 이용하여 미세 패턴의 형성이 행해지고 있다. 또한, 이 미세 패턴의 형성에는 통상 수매의 전사용 마스크로 불리워지고 있는 기판이 사용된다. 이 전사용

마스크는, 일반적으로 투광성의 글래스 기판 상에, 금속 박막 등으로 이루어지는 미세 패턴이 형성된 것이며, 이 전사용 마스크의 제조에서도 포토리소그래피법이 이용되고 있다.

[0003] 포토리소그래피법에 의한 전사용 마스크의 제조에는, 글래스 기판 등의 투광성 기판 상에 전사 패턴(마스크 패턴)을 형성하기 위한 박막(예를 들면 차광막 등)을 갖는 마스크 블랭크가 이용된다. 이 마스크 블랭크를 이용한 전사용 마스크의 제조는, 마스크 블랭크 상에 도포된 레지스트막에 원하는 미세 패턴을 형성하고, 상기 레지스트 패턴에 따라서 상기 박막을 에칭하여 행해진다. 그렇기 때문에, 중간체로서의 마스크 블랭크에 형성되는 박막의 특성이, 거의 그대로 전사용 마스크의 성능을 좌우하게 된다.

[0004] 최근, 패턴의 미세화가 점점 더 진행되고 있고, 그것에 수반하여, 사용되는 노광 광원 파장이, KrF 엑시머 레이저(파장 248nm)로부터 ArF 엑시머 레이저(파장(193nm)으로 단파장화가 진행되고 있다. 또한, 전사 패턴의 미세화도 현저하다. 특히 문헌 1에서는, 전사 패턴의 미세화에 대응하기 위해서는, 레지스트막의 박막화가 필요한 것을 지적하고 있다. 그리고, 종래부터 전사 패턴용 박막으로서 이용되고 있는 크롬을 주성분으로 하는 재료는, 산소를 포함하는 염소계 가스로 드라이 에칭하므로, 레지스트 패턴도 에칭시에ダメージ를 받기 쉽기 때문에, 레지스트의 박막화가 곤란하다고 하고 있다. 게다가, 레지스트의 박막화에 대응 가능한 전사 패턴용 박막의 재료로서, 불소계 가스로 드라이 에칭 가능한 탄탈이나 몰리브덴 실리사이드를 적용하고, 또한, 불소계 가스에 대한 높은 에칭 선택성을 갖는 크롬 등의 박막, 소위 하드 마스크막을 형성한 적층 구조를 제안하고 있다. 이 적층 구조를 이용함으로써, 전사 패턴용 박막에의 패턴 전사는, 하드 마스크막에 마스크에 드라이 에칭함으로써 행할 수 있기 때문에, 레지스트막의 막 두께는, 하드 마스크막에 패턴을 전사할 수 있는 만큼의 두께가 있으면 양호해진다. 이와 같은 전사 패턴 형성용의 박막과 하드 마스크막의 적층 구조를 이용함으로써, 크롬을 주성분으로 하는 박막에 레지스트막을 마스크로 하여 직접 전사하는 경우보다도 레지스트의 박막화를 진행시킬 수 있어, 그런대로 효과는 얻어지고 있었다.

[0005] 한편, 이전부터, 하프톤형 위상 시프트 마스크 블랭크에 있어서, 마스크 제작시에 전사 패턴을 형성하는 막인 위상 시프트막에서는, 특히 문헌 2에 기재되어 있는 MoSiOC막과 같은, 금속 실리사이드를 포함하는 재료가 널리 사용되고 있다. 한편, 전사용 마스크에 있어서는, 웨이퍼 상에서 원하는 전사 결과를 얻기 위해서는, 전사 패턴의 면내 치수 균일성이 중요해진다. 국제 반도체 로드 맵 위원회가 발행하고 있는 로드 맵 ITRS 2008 update 에서, DRAM 하프 피치 45nm 미만의 리소그래피에 있어서는, 마스크 패턴의 치수 균일성은, 마스크 면내에서, 2.0nm 이하가 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허 문헌 1 : 일본 특허 공개 제2006-78825호 공보
(특허문헌 0002) 특허 문헌 2 : 일본 특허 공개 제2002-156742호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 최근 패턴의 미세화에 수반하여, 전사용 마스크의 제조 코스트가 현저하게 상승하고 있으므로, 전사용 마스크의 장기 수명화의 니즈가 높아지고 있다.

[0008] 전사용 마스크의 수명을 결정하는 요인으로서, 포토마스크의 반복 세정에 의한 마스크 열화의 문제가 있다. 종래에서는, 예를 들면 헤이즈(황화 암모늄을 주체로 하고 마스크 상에 발생하는 이물)가 발생하면 헤이즈를 제거하기 위한 세정을 행하고 있었기 때문에, 세정에 의한 막 감소(막의 용출)은 피할 수 없고, 말하자면 세정 횟수가 전사용 마스크의 수명을 결정하고 있었다.

[0009] 최근, 헤이즈의 개선에 의해 마스크의 세정 횟수가 저감하였기 때문에, 마스크의 반복 사용 기간이 연장되고, 그만큼, 전사 패턴을 갖는 박막에의 적산 노광 시간도 연장되었다. 그러나, 박막에의 적산 노광 시간이 연장된 것에 기인하여, 이번에는 ArF 엑시머 레이저 등의 단파장광에 대한 내광성의 문제가 새롭게 현재화되고 있다. 특히, 금속 실리사이드를 이용한 위상 시프트막에서는, 다른 재료보다도 내광성이 낮아 문제로 되고 있었다.

[0010] 본 발명자들은, 금속 실리사이드계의 박막을 갖는 전사용 마스크의 경우, 노광 광원의 ArF 엑시머 레이저가, 종전의 마스크의 반복 사용 기간을 초과하여 누적적으로 조사됨으로써, 선폭이 변화된(굵어진)다고 하는 현상이 발생하고 있는 것을 해명하였다. 또한, 본 발명자들은, 반복 사용에 의해 선폭의 변화(굵어짐)가 생긴 전사용 마스크에 있어서의 금속 실리사이드계 박막(금속과 실리콘을 주성분으로 하는 박막)의 패턴을 조사하였다. 그 결과, 도 5에 도시하는 바와 같이, 금속 실리사이드계 박막(2)(예를 들면 MoSi 계 막)의 표층층에 Si와 O, 약간의 금속(예를 들면 Mo)을 포함하는 변질층(2')이 생기고 있고, 이것이 선폭의 변화(굵어짐) Δd 나, 투과율 및 위상차의 변화의 주된 원인의 하나인 것을 해명하였다. 전사용 마스크의 사용 횟수(노광 장치에서 ArF 엑시머 레이저를 조사하는 횟수)가 증가됨에 따라서, 선폭이 변화되어 간다고 하는 것은, 전사용 마스크의 면내 치수 균일성이 저하되어 간다는 것으로 되므로, 전사용 마스크의 장기 수명화의 큰 저해 요인으로 된다.

[0011] 이와 같은 변질층이 생기는 이유(메카니즘)는 다음과 같이 생각된다. 즉, 종래의 스퍼터 성막된 금속 실리사이드계 박막(예를 들면 MoSi 계 막)은 구조적으로는 간극이 있고, 성막 후에 어닐링하였다고 해도 금속 실리사이드계 박막(예를 들면 MoSi 계 막)의 구조의 변화가 작기 때문에, 포토마스크의 사용 과정에 있어서 이 간극에 예를 들면 대기 중의 산소(O_2)나 물(H_2O) 등이 들어가고, 나아가서는 대기 중의 산소(O_2)가 ArF 엑시머 레이저와 반응함으로써 발생하는 오존(O_3) 등이 상기 간극에 들어가, 금속 실리사이드계 박막(예를 들면 MoSi 계 막)을 구성하는 Si나 Mo와 반응한다.

[0012] 즉, 이와 같은 환경에서 금속 실리사이드계 박막(예를 들면 MoSi 계 막)을 구성하는 Si와 금속(M)(예를 들면 Mo)은, 노광광(특히 ArF 등의 단파장광)의 조사를 받으면 여기되어 천이 상태로 되고, Si가 산화되어 팽창함(Si보다도 SiO_2 의 체적이 크기 때문에)과 함께, 금속(M)(예를 들면 Mo)도 산화되어 금속 실리사이드계 박막(예를 들면 MoSi 계 막)의 표층층에 변질층이 생성된다. 이때, 대기 중의 수분량(습도)에 따라서, 생성되는 Si 산화막의 품질은 크게 다르며, 습도가 높을수록 밀도가 낮은 Si 산화막이 형성된다. 저밀도 Si 산화막이 형성되는 환경에서, 전사용 마스크를 반복 사용하는 경우, 노광광의 조사를 누적하여 받으면, Si의 산화 및 팽창이 더 진행됨과 함께, 벌크와 변질층 계면에서 산화된 금속(M)(예를 들면 Mo)은 변질층 내에 확산되고, 표면에 석출하여, 예를 들면 금속(M)의 산화물(예를 들면 MoO_3)로 되어 승화하고, 변질층의 밀도는 더욱 낮아져, 산화되기 쉬운 상태로 된다. 그 결과, 변질층의 두께가 점차로 커지는(금속 실리사이드계 박막(예를 들면 MoSi 계 막) 중에서의 변질층이 차지하는 비율이 커지는) 것으로 생각된다.

[0013] 한편, 금속 실리사이드의 박막 정도는 아니지만, 탄탈을 주성분으로 하는 박막에 있어서도 내광성의 문제는 생기는 경우가 있고, 전사용 마스크의 장기 수명화의 장애로 되어 있었다. 이 탄탈 등의 금속을 주성분으로 하는 박막의 경우라도, 박막의 표층층에 금속의 산화막이 형성되어 있고, ArF 엑시머 레이저와의 반응에서 발생한 오존(O_3) 등이 박막의 간극에 들어간 것에 기인하는 것으로 추측된다.

[0014] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, ArF 노광광을 계속해서 조사해도 마스크 패턴의 면내 치수 변화가 작고, ArF 노광광에 대한 내광성이 높아 마스크 수명이 길고, 또한 생산성을 향상시키는 것이 가능한 마스크 블랭크를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0015] 본 발명은 또한, 상기의 마스크 블랭크를 이용하여 제작한 전사용 마스크를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 본 발명은 또한, 상기의 마스크 블랭크나 전사용 마스크에 있어서의 박막의 치밀성을 평가하는 데에 적합한 막 치밀성 평가 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 과제를 해결하기 위해, 본원 발명자들은 열심히 검토를 거듭한 결과, 금속 실리사이드의 박막도, 탄탈을 주성분으로 하는 박막도, 막의 근소한 구조적인 간극에 오존(O_3) 등이 들어감으로써 산화가 진행되어 가는 것이나, 구조적으로 간극이 비교적 큰 금속 실리사이드의 박막에서는 변질층의 형성이 현저하며, 구조적으로 간극이 비교적 작은 탄탈의 박막에서는 변질층의 형성이 적은 것에 주목하고, 오존(O_3) 등이 박막의 내부에 진행되지 않도록, 치밀하고 보이드(空洞)가 적은 차광막으로 패턴을 형성하면, ArF 엑시머 레이저를 이용한 노광시에 전사 패턴의 면내 치수 변화를 작게 하는 것이 가능하게 되는 것을 발견하였다.

[0018] 박막의 치밀함의 지표로서는, 막 밀도를 사용하는 것을 우선 생각할 수 있다. 박막의 밀도는, XRR(X-Ray Reflectivity)법 등에 의해 구할 수 있다. 그러나, ArF 노광광에 대한 충분한 내광성이 얻어지는 막 밀도의 하한은, 동일한 금속 실리사이드계의 재료라도, 막 조성에 의해 변화되게 되므로, 막 조성마다 막 밀도의 하한을

밝혀내지 않으면 안되고, 지표로서는 범용성이 매우 낮은 것을 알 수 있었다. 그것을 근거로 하여, 본 발명자들은, 다양한 금속 실리사이드 재료로 다양한 조성에 의해 막 밀도의 하한을 밝혀낸 결과, 어떤 막 조성의 박막에 있어서의 ArF 노광광에 대한 내광성이 얻어지는 막 밀도의 하한값을 그 동일한 조성의 재료에 있어서의 이론 밀도로 나누어서 산출한 상대 밀도로 변환하면, 다른 막 조성의 박막이라도, 그들의 상대 밀도의 하한값이 소정 값 이상으로 되는 경향이 있는 것을 발견하였다.

[0019] 또한, 금속 실리사이드계의 재료와는 상대 밀도의 하한값은 다르지만, 탄탈을 주성분으로 하는 박막에 있어서도, ArF 노광광에 대한 내광성이 얻어지는 막 밀도의 하한값을 상대 밀도로 변환해 보면, 막 조성이 다른 탄탈계의 박막이라도, 그들 상대값의 하한값이 소정 값 이상으로 되는 경향이 있는 것을 발견하였다.

[0020] 즉, 본 발명은, 이하의 구성을 갖는다.

[0021] (구성 1)

[0022] ArF 노광광이 적용되는 전사용 마스크를 제작하기 위해 이용되고, 투명 기판 상에 전사 패턴을 형성하기 위한 박막을 갖는 마스크 블랭크로서,

[0023] 상기 박막은, 탄탈(Ta)을 주성분으로 하는 재료로 이루어지고,

[0024] 또한,

[0025] 상기 박막의 실제 밀도를 d_1 로 하고,

[0026] 상기 박막의 막 조성으로부터 산출되는 이론 밀도를 d_2 로 하였을 때,

[0027] $d(\text{상대 밀도}) = (d_1/d_2) \times 100$

[0028] 으로 나타내어지는 상기 박막의 상대 밀도 d 가, 83%보다도 큰 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

[0029] (구성 2)

[0030] 상기 박막은, 주성분인 탄탈(Ta)과,

[0031] 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 및 산소(O)로부터 선택되는 1 이상의 원소로 이루어지는 재료로 구성되는 것을 특징으로 하는 구성 1에 기재된 마스크 블랭크.

[0032] (구성 3)

[0033] ArF 노광광이 적용되는 전사용 마스크를 제작하기 위해 이용되고, 투명 기판 상에 전사 패턴을 형성하기 위한 박막을 갖는 마스크 블랭크로서,

[0034] 상기 박막은, 규소(Si)와 천이 금속을 주성분으로 하는 재료로 이루어지고,

[0035] 또한,

[0036] 상기 박막의 실제 밀도를 d_1 로 하고,

[0037] 상기 박막의 막 조성으로부터 산출되는 이론 밀도를 d_2 로 하였을 때,

[0038] $d(\text{상대 밀도}) = (d_1/d_2) \times 100$

[0039] 으로 나타내어지는 상기 박막의 상대 밀도 d 가, 94%보다도 큰 것을 특징으로 하는 마스크 블랭크.

[0040] (구성 4)

[0041] 상기 박막은, 규소(Si)와,

[0042] 티타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 지르코늄(Zr), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 하프늄(Hf), 탄탈(Ta) 및 텅스텐(W)으로부터 선택되는 1 이상의 천이 금속으로 구성되는 것을 특징으로 하는 구성 3에 기재된 마스크 블랭크.

[0043] (구성 5)

[0044] 상기 박막의 실제 밀도 d_1 은, XRR법에 의해 산출되는 XRR 산출 밀도인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 구성 4 중 어느 하나에 기재된 마스크 블랭크.

- [0045] (구성 6)
- [0046] 상기 박막은, 노광광을 차광하는 차광막이며,
- [0047] 상기 차광막은, 상기 투명 기판측으로부터 차광층 및 표면 반사 방지층이 이 순서대로 적층된 구조인 것을 특징으로 하는 구성 1 내지 구성 5 중 어느 하나에 기재된 마스크 블랭크.
- [0048] (구성 7)
- [0049] 상기 차광막은, 상기 투명 기판과 상기 차광층 사이에 이면 반사 방지층을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 구성 6에 기재된 마스크 블랭크.
- [0050] (구성 8)
- [0051] 구성 1 내지 구성 7 중 어느 하나에 기재된 마스크 블랭크의 상기 박막에 전사 패턴이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 전사용 마스크.
- [0052] (구성 9)
- [0053] 투명 기판 상에 박막을 갖는 마스크 블랭크의, 상기 박막의 치밀성을 평가하는 방법으로서,
- [0054] 상기 박막의 실제 밀도를 d_1 로 하고,
- [0055] 상기 박막의 재료 조성으로부터 산출되는 이론 밀도를 d_2 로 하고,
- [0056] 상기 실제 밀도 d_1 과 상기 이론 밀도 d_2 로부터,
- [0057] $d(\text{상대 밀도}) = (d_1/d_2) \times 100$
- [0058] 을 산출하여, 상기 상대 밀도 d 에 의해 박막의 치밀성을 평가하는 것을 특징으로 하는 막 치밀성 평가 방법.
- [0059] (구성 10)
- [0060] 상기 박막의 실제 밀도 d_1 은, XRR법에 의해 산출되는 XRR 산출 밀도인 것을 특징으로 하는 구성 9에 기재된 막 치밀성 평가 방법.

발명의 효과

- [0061] 본 발명의 구성 1에 따르면, Ta를 주성분으로 하는 재료로 이루어지는 전사 패턴을 형성하기 위한 박막을 구비한 마스크 블랭크로서, 박막의 실제 밀도를 d_1 으로 하고, 박막의 막 조성으로부터 산출되는 이론 밀도를 d_2 로 하고, $d(\text{상대 밀도}) = (d_1/d_2) \times 100$ 으로 나타내어지는 박막의 상대 밀도 d 가, 83%보다도 크게 함으로써, 치밀성이 높은 박막을 얻을 수 있다. 치밀성이 높은 박막을 얻음으로써, 노광광 조사에 의한 박막의 변질을 없앨 수 있으므로, 박막의 실질적인 두께가 변화되지 않는다. 즉, ArF 노광광의 조사에 의해 박막의 표면이 산화되어 일어나는 패턴 치수의 변화가 작고, 수명이 긴 마스크 블랭크를 얻을 수 있어, 마스크 블랭크로서 높은 신뢰성을 얻을 수 있다.
- [0062] 또한, 본 발명은, 상대 밀도라고 하는 평가 지표를 설정함으로써, 다른 조성의 박막이라도 치밀성을 정량적으로 평가할 수 있고, 상기 상대 밀도와 마스크 블랭크 수명과의 관계를 명확하게 하는 것이 가능하게 된다. 긴 수명과 신뢰성이 높은 마스크 블랭크를 얻을 수 있다.
- [0063] 구성 2와 같이, 박막이, 주성분인 탄탈(Ta)과, 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 및 산소(O)로부터 선택되는 1 이상의 원소로 이루어지는 재료로 구성되는 마스크 블랭크에 있어서는, 특히, 상대 밀도 d 와 마스크 블랭크 수명과의 관계가 적절히 이용된다.
- [0064] 본 발명의 구성 3에 따르면, 규소(Si)와 천이 금속을 주성분으로 하는 재료로 이루어지는 전사 패턴을 형성하기 위한 박막을 구비한 마스크 블랭크로서, 박막의 실제 밀도를 d_1 으로 하고, 박막의 막 조성으로부터 산출되는 이론 밀도를 d_2 로 하고, $d(\text{상대 밀도}) = (d_1/d_2) \times 100$ 으로 나타내어지는 박막의 상대 밀도 d 가, 94%보다도 크게 함으로써, 노광광 조사에 의한 박막의 변질을 없앨 수 있으므로, 박막의 실질적인 두께가 변화되지 않는다. 즉, ArF 노광광의 조사에 의해 박막의 표면이 산화되어 일어나는 패턴 치수의 변화가 작고, 수명이 긴 마스크 블랭크를 얻을 수 있어, 마스크 블랭크로서 높은 신뢰성을 얻을 수 있다.
- [0065] 또한, 구성 3의 발명에 있어서는, 상대 밀도라고 하는 평가 지표를 설정함으로써, 다른 조성의 박막이라도 치밀

성을 정량적으로 평가할 수 있고, 상기 상대 밀도와 마스크 블랭크 수명과의 관계를 명확하게 하는 것이 가능하게 된다. 긴 수명과 신뢰성이 높은 마스크 블랭크를 얻을 수 있다.

[0066] 본 발명의 구성 4에 따르면, 박막이, 규소(Si)와, 티타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 지르코늄(Zr), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 하프늄(Hf), 탄탈(Ta) 및 텅스텐(W)으로부터 선택되는 1 이상의 원이 금속으로 구성되는 마스크 블랭크에 있어서는, 특히, 상대 밀도 d와 마스크 블랭크 수명과의 관계가 적절히 이용된다.

[0067] 또한, 구성 5와 같이, 박막의 실제 밀도 d1은, XRR법에 의해 산출되는 XRR 밀도를 적용함으로써, 마스크 블랭크의 박막과 같은 막 두께가 매우 얇은 것으로서, 높은 정밀도로 막 밀도를 산출할 수 있기 때문에, 바람직하다.

[0068] 본 발명의 구성 8에 따르면, 상대 밀도 d에 의해 박막의 치밀성을 정량적으로 평가할 수 있어, 상대 밀도와 마스크 블랭크 수명과의 관계를 명확하게 하는 것이 가능하게 된다. 또한, 이 평가 방법을 이용함으로써, 신뢰성 평가의 지표로 되어, 생산성의 향상을 도모하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 본 발명에 따른 마스크 블랭크의 실시예를 나타내는 단면도.

도 2는 표면 반사 방지층을 구비한 본 발명에 따른 마스크 블랭크의 실시예를 나타내는 단면도.

도 3은 표면 반사 방지층과 이면 반사 방지층을 구비한 본 발명에 따른 마스크 블랭크의 실시예를 나타내는 단면도.

도 4는 본 발명에 따른 전사용 마스크의 실시예를 나타내는 단면도.

도 5는 변질층에 의한 전사 패턴의 선평(두꺼워짐)을 설명하기 위한 모식도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] <실시예>

[0071] 본 발명에 따른 마스크 블랭크에 대해서 설명한다. 도 1은, 본 발명에 따른 마스크 블랭크의 실시예를 나타내는 단면도이다.

[0072] 도 1에 도시하는 바와 같이, 본 실시예에 의한 마스크 블랭크는, 투명 기판(11) 상에 전사 패턴을 형성하기 위한 박막(12)을 갖는 것이며, 전사용 마스크를 제작하기 위해 이용된다. 이 마스크 블랭크는, 투명 기판(11) 상에, 예를 들면, Ta_xB_y , Ta_xN_y , Mo_xSi_y 혹은 Ta_xSi_y 로 이루어지는 박막(12)을 스퍼터법 등에 의해 성막하여 얻을 수 있다. 이 박막(12)은, 포토리소그래피법에 의해, 패턴 가공됨으로써, 전사용 마스크의 차광막으로서 기능한다. 투명 기판(11)으로서, 세로 및 가로 치수가, 약 $152mm \times 152mm$ 이고, 두께가 6.35mm의 합성 석영 글래스 기판을 이용하였다.

[0073] 이하에, 박막이, Ta_xB_y , Ta_xN_y , Mo_xSi_y 및 Ta_xSi_y 의 경우에 대해, 상대 밀도와 변질층의 두께와의 관계에 대해서, 비교예를 이용하여 설명한다.

[0074] (실시예 1 : Ta_xB_y 막의 경우)

[0075] 우선, 박막이 Ta_xB_y 인 경우에 대해, 실시예 및 비교예에 대해서 설명한다.

[0076] (실시예 1-1)

[0077] 투명 기판 상에, 탄탈(Ta)과 붕소(B)와의 혼합 타깃(혼합비 Ta:B=80 원자%:20 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서, 가스압을 0.062Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 탄탈 및 붕소로 이루어지는 Ta_xB_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0078] (실시예 1-2)

[0079] 상기 실시예 1-1과 마찬가지로, 투명 기판 상에 Ta_xB_y 막을 형성한다. 상기 실시예 1-1과 다른 것은, 성막 장치 내의 가스압을 바꿔서 제작한 점이다. 탄탈(Ta)과 붕소(B)와의 혼합 타깃(혼합비 Ta:B=80 원자%:20 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서, 가스압을 0.303Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링

(DC 스퍼터링)에 의해, 탄탈 및 붕소로 이루어지는 Ta_xB_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0080] (실시예 1-3)

[0081] 상기 실시예 1-1과 마찬가지로, 투명 기관 상에 Ta_xB_y 막을 형성한다. 상기 실시예 1-1과 다른 것은, 성막 장치 내의 가스압을 바꿔서 제작한 점이다. 탄탈(Ta)과 붕소(B)와의 혼합 타깃(혼합비 Ta:B=80 원자%:20 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서, 가스압을 0.562Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 탄탈 및 붕소로 이루어지는 Ta_xB_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0082] (비교예 1)

[0083] 상기 실시예 1-1과 마찬가지로, 투명 기관 상에 Ta_xB_y 막을 형성한다. 상기 실시예 1-1과 다른 것은, 성막 장치 내의 가스압을 바꿔서 제작한 점이다. 탄탈(Ta)과 붕소(B)와의 혼합 타깃(혼합비 Ta:B=80 원자%:20 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서, 가스압을 0.911Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 탄탈 및 붕소로 이루어지는 Ta_xB_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0084] (실시예 1-4)

[0085] 상기 실시예 1-1과 마찬가지로, 투명 기관 상에 Ta_xB_y 막을 형성한다. 상기 실시예 1-1과 다른 것은, 스퍼터 가스의 종류를 바꿔서 제작한 점이다. 탄탈(Ta)과 붕소(B)와의 혼합 타깃(혼합비 Ta:B=80 원자%:20 원자%)을 이용하여, 크세논(Xe) 가스 분위기에서, 가스압을 0.060Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 탄탈 및 붕소로 이루어지는 Ta_xB_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0086] (실시예 1-5)

[0087] 상기 실시예 1-4와 마찬가지로, 투명 기관 상에 Ta_xB_y 막을 형성한다. 상기 실시예 1-1과 다른 것은, 성막 장치 내의 스퍼터 가스의 종류와 가스압을 바꿔서 제작한 점이다. 탄탈(Ta)과 붕소(B)와의 혼합 타깃(혼합비 Ta:B=80 원자%:20 원자%)을 이용하여, 크세논(Xe) 가스 분위기에서, 가스압을 0.193Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 탄탈 및 붕소로 이루어지는 Ta_xB_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0088] 다음으로, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5 및 비교예 1의 상대 밀도 d를 구하였다.

[0089] (1) XRR(X선 반사율)법을 이용하여, Ta_xB_y 막의 실제 밀도(g/cm^3)를 산출하였다. X선을 시료 표면에 매우 얇은 각도로 입사시키고, 그 입사각 대 경면 방향으로 반사한 X선 강도 프로파일을 측정한다. 이 측정에서 얻어진 결과를 시뮬레이션 결과와 비교하여, 시뮬레이션 파라미터를 최적화함으로써, XRR 산출 밀도(실제 밀도) d1을 구하였다.

[0090] (2) 문헌값으로부터, 이론 밀도 d2를 산출한다. Ta_xB_y 막은, Ta를 33 원자%보다도 많이 함유하고 있는 경우, TaB_2 (Ta:B=33:67)와 Ta와의 혼합체라고 가정한다. 또한, 반대로 Ta_xB_y 막이, Ta를 33 원자% 미만 함유하고 있는 경우, TaB_2 (Ta:B=33:67)와 B와의 혼합체라고 가정한다. 계산에 이용한 문헌값을 표 1에 기재한다.

[0091] 여기서, Ta_xB_y 막의 실제의 조성을 구하는 분석 방법은, XPS(X선 광전자 분광법), AES(원자 발광 분석법), RBS(러더퍼드 후방 산란 분석법)를 이용한다. 모든 경우에서도, XRF(형광 X선 분석)나 ICP-MS(유도 결합 플라즈마 질량 분석법)의 분석값에 의해 보정할 필요가 있다. XRF나 ICP-MS로 보정하는 재료는, 이론 밀도의 계산으로 이용한 안정적으로 존재하는 합금 조성, TaB_2 (Ta:B=33:67)를 이용한다. 이하의 실시예에 있어서도 마찬가지이다. 상기 분석에 의해 얻어진 Ta_xB_y 막의 조성으로부터, Ta와 TaB_2 의 중량 혼합비 및 체적 혼합비를 산출하고, 또한 표 1의 수치를 이용하여 Ta_xB_y 막의 이론 밀도를 산출하였다.

[0092] (3) 상대 밀도 $d=(XRR \text{ 산출 밀도 } d1/\text{이론 밀도 } d2) \times 100$ 을 구하였다. 표 2에, XRR 산출 밀도(실제 밀도) d1, 이론 밀도 d2 및 상대 밀도 d를 나타낸다.

표 1

혼합 물질	원자량	밀도 [g/cm ³]
TaB ₂	202.57	11.15
Ta	180.95	16.60
B	10.81	2.34

[0093]

표 2

막 재료 Ta _x B _y	막 조성 [at%]		중량 혼합비 [wt%]		체적 혼합비 [vol%]		이론 밀도 d2 [g/cm ³]	XRR 산출 밀도 d1 [g/cm ³]	상대 밀도 d [%]
	Ta	B	Ta	TaB ₂	Ta	TaB ₂			
실시예 1-1	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	14.85	95.5
실시예 1-2	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	14.78	95.1
실시예 1-3	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	14.44	92.9
실시예 1-4	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	15.22	97.8
실시예 1-5	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	13.77	88.5
비교예 1	80	20	86.2	13.8	80.8	19.2	15.55	12.37	79.6

[0094]

[0095] (실시예 2 : Ta_xN_y막)

[0096] 다음으로, 박막이 Ta_xN_y의 경우의 실시예 및 비교예에 대해서 설명한다.

[0097] (실시예 2-1)

[0098] 투명 기판 상에, Ta 타깃을 이용하여, 크세논(Xe)과 질소(N₂)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Xe:N₂=71:29)에서, 가스압을 0.076Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, Ta_xN_y막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0099] (실시예 2-2)

[0100] 상기 실시예 2-1과 마찬가지로, 투명 기판 상에 Ta_xN_y막을 형성한다. 상기 실시예 2-1과 다른 것은 크세논 가스와 질소 가스의 유량비를 변화시켜 제작한 점이다. Ta 타깃을 이용하여, 크세논(Xe)과 질소(N₂)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Xe:N₂=55:45)에서, 가스압을 0.076Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, Ta_xN_y막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0101] (실시예 2-3)

[0102] 상기 실시예 2-1과 마찬가지로, 투명 기판 상에 Ta_xN_y막을 형성한다. 상기 실시예 2-1과 다른 것은 크세논 가스와 질소 가스의 유량비를 변화시켜 제작한 점이다. Ta 타깃을 이용하여, 크세논(Xe)과 질소(N₂)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Xe:N₂=44:56)에서, 가스압을 0.075Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, Ta_xN_y막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0103] (비교예 2-1 : Ta_xN_y막)

[0104] 상기 실시예 2-1과 마찬가지로, 투명 기판 상에 Ta_xN_y막을 형성한다. 상기 실시예 2-1과 다른 것은 크세논 가스와 질소 가스의 유량비를 변화시켜 제작한 점이다. Ta 타깃을 이용하여, 크세논(Xe)과 질소(N₂)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Xe:N₂=38:62)에서, 가스압을 0.075Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, Ta_xN_y막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0105] (비교예 2-2 : Ta막)

- [0106] 상기 실시예 2-1과는 달리, 스퍼터 가스를 희가스(크세논 가스)만으로 하고, 투명 기관 상에 Ta막을 형성한 것이다. Ta 타깃을 이용하여, 크세논(Xe) 가스 분위기에서, 가스압을 0.075Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, Ta막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.
- [0107] 상기 실시예 1과 마찬가지로 하여, 상기 실시예 2-1 내지 실시예 2-3 및 비교예 2-1, 비교예 2-2의 상대 밀도 d를 구하였다.
- [0108] (1) XRR(X선 반사율)법을 이용하여, Ta_xN_y 막의 XRR 산출 밀도(실제 밀도) d1을 구하였다.
- [0109] (2) 문헌값으로부터 이론 밀도 d2를 산출하였다. Ta_xN_y 막은, Ta가 50 원자% 미만 함유하고 있는 경우, TaN(Ta:N=1:1)과 Ta와의 혼합체라고 가정한다. 계산에 이용한 문헌값을 표 3에 기재한다.
- [0110] 실시예 1의 경우와 마찬가지로 하여 분석에 의해 얻어진 Ta_xN_y 막의 조성으로부터, Ta와 TaN의 중량 혼합비 및 체적 혼합비를 산출하고, 또한 표 3의 수치를 이용하여 Ta_xN_y 막의 이론 밀도를 산출하였다.
- [0111] (3) 상대 밀도 $d=(\text{XRR 산출 밀도 d1}/\text{이론 밀도 d2})\times 100$ 을 구하였다. 표 4에 그 산출 결과를 나타낸다.

표 3

혼합 물질	원자량	밀도 $[g/cm^3]$
TaN	194.96	16.30
Ta	180.95	16.60

[0112]

표 4

막 재료 Ta_xN_y	막 조성 [at%]		중량 혼합비 [wt%]		체적 혼합비 [vol%]		이론 밀도 d2 [g/cm ³]	XRR 산출 밀도 d1 [g/cm ³]	상대 밀도 d [%]
	Ta	N	Ta	TaN	Ta	TaN			
실시예 2-1	85	15	81.3	18.7	81.0	19.0	16.54	15.56	94.0
실시예 2-2	77	23	68.1	31.9	67.7	32.3	16.50	14.77	89.5
실시예 2-3	70	30	55.3	44.7	54.8	45.2	16.46	13.78	83.7
비교예 2-1	63	37	39.5	60.5	39.1	60.9	16.42	13.38	81.5
비교예 2-2	100	0	100	0	100	0	16.60	12.38	71.6

[0113]

[0114] (실시예 3 : Mo_xSi_y 막)

[0115] 다음으로, 박막이 Mo_xSi_y 막의 경우의 실시예 및 비교예에 대해서 각각 설명한다.

[0116] (실시예 3-1)

[0117] 투명 기관 상에, 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)와의 혼합 타깃(혼합비 Mo:Si=21.3 원자%:78.7 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서, 가스압을 0.206Pa, DC 전원의 전력을 2.0kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 몰리브덴 및 규소로 이루어지는 Mo_xSi_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0118] (실시예 3-2)

[0119] 상기 실시예 3-1과는 달리, 스퍼터 가스에 아르곤(Ar)과 메탄(CH_4)의 혼합 가스를 사용하고, 투명 기관 상에 Mo_xSi_y 막을 형성한 것이다. 아르곤(Ar)과 메탄(CH_4)과의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 Ar: CH_4 =92:8)에서, 가스압 0.203Pa, DC 전원의 전력을 2.0kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 몰리브덴 및 규소로 이루어지는 Mo_xSi_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0120] (비교예 3 : Mo_xSi_y 막)

[0121] 상기 실시예 3-1과 마찬가지로, 투명 기관 상에 Mo_xSi_y 막을 형성한다. 상기 실시예 3-1과 다른 것은, 성막 장치 내의 가스압을 바꿔서 제작한 점이다. 아르곤(Ar) 가스 분위기에서, 가스압 0.484Pa, DC 전원의 전력을 2.0kW

로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 몰리브덴 및 규소로 이루어지는 Mo_xSi_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0122] (실시예 3-3)

[0123] 실시예 3-1과 마찬가지로, 투명 기판 상에 Mo_xSi_y 막을 형성한다. 실시예 3-1과 다른 것은, 사용하는 스퍼터 타깃을 바꿔서 제작한 점이다. 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)와의 혼합 타깃(혼합비 Mo:Si=33 원자%:67 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서, 가스압을 0.206Pa, DC 전원의 전력을 2.0kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 몰리브덴 및 규소로 이루어지는 Mo_xSi_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0124] (실시예 3-4)

[0125] 실시예 3-1과 마찬가지로, 투명 기판 상에 Mo_xSi_y 막을 형성한다. 실시예 3-1과 다른 것은, 사용하는 스퍼터 타깃을 바꿔서 제작한 점이다. 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)와의 혼합 타깃(혼합비 Mo:Si=4 원자%:96 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서, 가스압을 0.206Pa, DC 전원의 전력을 2.0kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 몰리브덴 및 규소로 이루어지는 Mo_xSi_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

[0126] 다음으로, 상기 실시예 3-1 내지 실시예 3-4 및 비교예 3의 상대 밀도 d를 구하였다.

[0127] (1) XRR법을 이용하여, Mo_xSi_y 막의 XRR 산출 밀도(실제 밀도) d1을 구하였다.

[0128] (2) 문헌값으로부터, 이론 밀도 d2를 구하였다. Mo_xSi_y 막은, Mo가 33 원자% 이하의 경우, MoSi_2 (Mo:Si=33:67)와 Si와의 혼합체라고 가정한다. 또한, 반대로 Mo_xSi_y 막이, Mo를 33 원자%보다도 많이 함유하고 있는 경우, MoSi_2 와 Mo와의 혼합체라고 가정한다. 계산에 이용한 문헌값을 표 5에 기재한다. 실시예 1의 경우와 마찬가지로 하여 분석에 의해 얻어진 Mo_xSi_y 막의 조성으로부터, MoSi_2 와 Si의 중량 혼합비 및 체적 혼합비를 산출하고, 또한 표 5의 수치를 이용하여 Mo_xSi_y 막의 이론 밀도를 산출하였다.

[0129] (3) 상대 밀도 $d=(\text{XRR 산출 밀도 d1}/\text{이론 밀도 d2})\times 100$ 을 구하였다. 표 6에 그 산출 결과를 나타낸다.

표 5

혼합 물질	원자량	밀도 [g/cm^3]
MoSi_2	152.13	6.31
Si	28.09	2.33
Mo	95.95	10.28

표 6

막 재료 Mo_xSi_y	막 조성 [at%]		중량 혼합비 [wt%]		체적 혼합비 [vol%]		이론 밀도 d2 [g/cm^3]	XRR 산출 밀도 d1 [g/cm^3]	상대 밀도 d [%]
	Mo	Si	MoSi_2	Si	MoSi_2	Si			
실시예 3-1	21.3	78.7	88.6	11.4	74.2	25.8	5.28	5.11	96.7
실시예 3-2	21.3	78.7	88.6	11.4	74.2	25.8	5.28	5.16	97.6
실시예 3-3	33	67	100	0	100	0	6.31	5.96	94.5
실시예 3-4	4	96	20.5	79.5	8.7	91.3	2.68	2.60	97.0
비교예 3	21.3	78.7	88.6	11.4	74.2	25.8	5.28	4.91	93.0

[0132] (실시예 4 : Ta_xSi_y 막)

[0133] 다음으로, 박막이 Ta_xSi_y 막의 경우의 실시예 및 비교예에 대해서 각각 설명한다.

[0134] (실시예 4-1)

[0135] 투명 기판 상에, 탄탈(Ta)과 규소(Si)와의 혼합 타깃(혼합비 Ta:Si=33 원자%:67 원자%)을 이용하여, 아르곤

(Ar) 가스 분위기에서, 가스압 0.206Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 탄탈 및 규소로 이루어지는 Ta_xSi_y 막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

(비교예 4)

실시에 4-1과 마찬가지로, 투명 기관 상에 Ta_xSi_y 막을 형성한다. 상기 실시예 4-1과 다른 것은, 성막 장치 내의 가스압을 바꿔서 제작한 점이다. 탄탈(Ta)과 규소(Si)와의 혼합 타깃(혼합비 Ta:Si=33 원자%:67 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar) 가스 분위기에서, 가스압을 0.484Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 탄탈 및 규소로 이루어지는 TaSi막을 50nm의 막 두께로 형성하였다.

다음으로, 실시예 4-1 및 비교예 4의 상대 밀도 d를 구하였다.

(1) XRR법을 이용하여, Ta_xSi_y 막의 XRR 산출 밀도(실제 밀도) d1을 구하였다.

(2) 문헌값으로부터, 이론 밀도 d2를 구하였다. Ta_xSi_y 막은, Ta가 33 원자% 이하의 경우, TaSi(Ta:Si=33:67)와 Si와의 혼합체라고 가정한다. 또한, 반대로 Ta_xSi_y 막이, Ta를 33 원자%보다도 많이 함유하고 있는 경우, $TaSi_2$ 와 Ta와의 혼합체라고 가정한다. 계산에 이용한 문헌값을 표 7에 기재한다.

실시에 1의 경우와 마찬가지로 하여 분석에 의해 얻어진 Ta_xSi_y 막의 조성으로부터, $TaSi_2$ 와 Si의 중량 혼합비 및 체적 혼합비를 산출하고, 또한 표 7의 수치를 이용하여 Ta_xSi_y 막의 이론 밀도를 산출하였다.

(3) 상대 밀도 $d=(XRR \text{ 산출 밀도 } d1/\text{이론 밀도 } d2) \times 100$ 을 구하였다. 표 8에 그 산출 결과를 나타낸다.

표 7

혼합 물질	원자량	밀도[g/cm ³]
TaSi ₂	237.11	9.14
Si	28.09	2.33
Ta	180.95	16.60

표 8

막 재료 Ta_xSi_y	막 조성 [at%]		중량 혼합비 [wt%]		체적 혼합비 [vol%]		이론 밀도 d2 [g/cm ³]	XRR 산출 밀도 d1 [g/cm ³]	상대 밀도 d [%]
	Ta	Si	TaSi ₂	Si	TaSi ₂	Si			
실시예 4-1	33	67	100	0	100	0	9.14	8.73	95.5
비교예 4	33	67	100	0	100	0	9.14	8.41	92.0

(차광막의 치밀성 평가)

상기 실시예 및 비교예에서 제작한 마스크 블랭크에 대하여, ArF 엑시머 레이저를 총 조사량 30kJ/cm²로 되도록 연속 조사하고, 조사 후의 박막 표면의 변질층의 두께를, 각각 측정하였다. 조사량 30kJ/cm²(에너지 밀도는 약 25mJ/cm²)라고 하는 것은, 전사용 마스크를 이용하여 웨이퍼 100,000매분의 레지스트에 대하여 노광을 행한 것에 상당하고, 통상적인 포토마스크의 사용 빈도로 거의 3개월 사용한 것에 상당한다.

여기서, ArF 엑시머 레이저 조사에 의한 패턴 치수 변화는, 박막에 ArF 엑시머 레이저 조사를 행하고, 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)에 의해 관찰하고, 표면의 변질층의 두께를 패턴 치수 변화로 간주하였다. 이하에 그 근거를 설명한다. 표면의 변질은, 산화가 주된 원인이기 때문에, 막 두께의 증가와 변질층 부분의 차광성 저하를 수반한다. 박막의 막 두께 증가는, 패턴 측벽의 패턴 치수 변화에 대응하고, 차광성 저하는, 노광에 있어서의 실질적인 패턴 치수의 변화로 간주한다. 따라서, 변질층의 두께는, 노광에 영향을 주는 패턴 치수의 변화와 증가라고 생각한다.

또한, 변질층의 두께가 2.0nm 이하라고 하는 것은, 하프 피치 45nm 미만에 있어서의 포토리소그래피에 있어서, 마스크의 치수 균일성이 2.4nm 이하의 요구를 만족한다고 할 수 있다. 표 9에, 각 실시예 및 비교예에 있어서

의 상대 밀도와 변질층의 두께를 나타낸다.

표 9

	막 재료	막 조성[at%]					상대 밀도 [%]	변질층 두께 [nm]
		Ta	B	N	Mo	Si		
실시예 1-1	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	95.5	0.5
실시예 1-2	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	95.1	0.5
실시예 1-3	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	92.9	1.0
실시예 1-4	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	97.8	0.5
실시예 1-5	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	88.5	2.0
비교예 1	Ta _x B _y	80	20	0	0	0	79.6	3.0
실시예 2-1	Ta _x N _y	85	0	15	0	0	94.0	0.5
실시예 2-2	Ta _x N _y	77	0	23	0	0	89.5	1.0
실시예 2-3	Ta _x N _y	70	0	30	0	0	83.7	2.0
비교예 2-1	Ta _x N _y	63	0	37	0	0	81.5	2.5
비교예 2-2	Ta _x N _y	100	0	0	0	0	71.6	2.5
실시예 3-1	Mo _x Si _y	0	0	0	21.3	78.7	96.7	1.5
실시예 3-2	Mo _x Si _y	0	0	0	21.3	78.7	97.6	1.0
실시예 3-3	Mo _x Si _y	0	0	0	33	67	94.5	2.0
실시예 3-4	Mo _x Si _y	0	0	0	4	96	97.0	1.0
비교예 3	Mo _x Si _y	0	0	0	21.3	78.7	93.0	6.0
실시예 4-1	Ta _x Si _y	33	0	0	0	67	95.5	1.5
비교예 4	Ta _x Si _y	33	0	0	0	67	92.0	3.5

[0149]

[0150] (평가 : Ta_xB_y막)

[0151] 탄탈을 주성분으로 하는 Ta_xB_y막에 있어서, 비교예 1에서는, 상대 밀도 d가 79.6%일 때, 변질층의 두께는 3.0nm인 것에 대해, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5의 결과 중에서 상대 밀도 d가 가장 낮은 88.5%(실시예 1-5)라도, 변질층의 두께는, 2.0nm이었다.

[0152] (평가 : Ta_xN_y막)

[0153] Ta_xN_y막에 있어서, 비교예 2-1에서는, 상대 밀도 d가 81.5%일 때, 변질층의 두께는 2.5nm인 것에 대해, 실시예 2-1 내지 실시예 2-3의 결과 중에서, 상대 밀도 d가 가장 낮은 83.7%여도, 변질층의 두께는, 2.0nm였다. 또한, 질화시키지 않는 Ta막(비교예 2-2)이라도, 상대 밀도 71.6%로 낮으면, 변질층의 두께는, 2.5nm로 되어 버리는 것을 알 수 있다.

[0154] (평가 : Mo_xSi_y막)

[0155] Mo_xSi_y막에 있어서, 비교예 3에서는, 상대 밀도 d가 93.0%일 때, 변질층의 두께는 6.0nm로 되어 버렸다. 이에 대해, 실시예 3-1 내지 실시예 3-4 중에서, 상대 밀도 d가 가장 낮은 94.5%이어도, 변질층의 두께는, 2.0nm이었다. 또한, 실시예 3-1 내지 실시예 3-4의 결과를 보면 명백해지는 바와 같이, 변질층이 생기는 두께는, 막 조성보다도 상대 밀도 d에 크게 의존하는 것을 알 수 있다.

[0156] (평가 : Ta_xSi_y막)

[0157] Ta_xSi_y막에 있어서, 비교예 4에서는, 상대 밀도 d가 92.0%일 때, 변질층의 두께는 3.5nm인 것에 대해, 실시예 4-1에 나타내는 바와 같이, 상대 밀도 95.5%일 때, 변질층의 두께는, 1.5nm이었다. 실시예 3-1 내지 실시예 3-4와의 대비로도 명백해지는 바와 같이, 규소를 함유하는 박막의 경우, 변질층이 생기는 두께는, 함유하는 원소 금속의 종류보다도 상대 밀도 d에 크게 의존하는 것을 알 수 있다.

[0158] 상기의 결과로부터, 탄탈(Ta)을 주성분으로 하는 TaB 혹은 TaN으로 이루어지는 박막의 경우, 상대 밀도가 83%보다도 크게 함(보다 바람직하게는 84% 이상)으로써, 변질층의 두께를 2.0nm 이하로 할 수 있다. 즉, 이와 같은 박막은, 현재 널리 사용되고 있는 ArF 엑시머 레이저가 적용되는 노광광의 조사에 대하여, 내구성이 있는 것을 알 수 있다. 이에 의해 긴 수명을 얻을 수 있어, 높은 신뢰성을 얻을 수 있다.

[0159] 한편, MoSi 혹은 TaSi로 이루어지는 박막의 경우, 상대 밀도가 94%보다도 크게 함(보다 바람직하게는 95% 이

상)으로써, 변질층의 두께를 2.0nm 이하로 할 수 있다. 즉, 이와 같은 박막도 ArF 엑시머 레이저가 적용되는 노광광의 조사에 대하여, 내구성이 있는 것을 알 수 있다.

[0160] 상기 실시예에서는, 탄탈(Ta)을 주성분으로 하는 박막으로서, TaB와 TaN의 경우에 대해서 설명하였지만, 이에 한정되지 않고, 박막은, 주성분인 탄탈(Ta)과, 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 및 산소(O)로부터 선택되는 하나의 원소로 이루어지는 이원계 재료로 구성되어 있어도 되고, 마찬가지로, 상대 밀도 83%보다도 큰(보다 바람직하게는 84% 이상) 경우에 있어서 높은 막 치밀성이 얻어지므로, 노광광에 대한 내광성을 갖고, 마스크 치수 변화를 작게 할 수 있다. 예를 들면, 박막이 Ta_xO_y 막의 경우에 있어서는, Ta와 Ta_2O_5 와의 혼합체로서 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 Ta_xC_y 막의 경우에 있어서는, TaC와 Ta 또는 C와의 혼합체로서 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0161] 또한, 박막은, 주성분인 탄탈(Ta)과, 붕소(B), 탄소(C), 질소(N), 및 산소(O)로부터 선택되는 2 이상의 원소로 이루어지는 삼원계 이상의 재료로 구성되어 있어도 되고, 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다. 이때 이론 밀도 d2의 산출 방법으로서, 예를 들면, 박막이 $Ta_xO_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Ta, TaN, 및 Ta_2O_5 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Ta_xB_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Ta, B, TaB_2 , 및 TaN으로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0162] 예를 들면, 박막이 $Ta_xC_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Ta, C, TaC, 및 TaN으로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Ta_xB_yO_z$ 막의 경우에 있어서는, Ta, B, TaB_2 , 및 Ta_2O_5 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Ta_xC_yO_z$ 막의 경우에 있어서는, Ta, C, TaC, 및 Ta_2O_5 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0163] 예를 들면, 박막이 $Ta_xC_xO_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Ta, C, TaC, Ta_2O_5 , 및 TaN으로부터 선택되는 3 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Ta_xB_xO_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Ta, B, TaB_2 , Ta_2O_5 , 및 TaN으로부터 선택되는 3 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0164] 천이 금속을 포함하는 재료로 이루어지는 박막으로서, MoSi 및 TaSi에 대해서 설명하였지만, 이 이외에도, 규소(Si)와, 티타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 지르코늄(Zr), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 하프늄(Hf) 및 텅스텐(W)으로부터 선택되는 하나의 천이 금속의 이원계 재료로 구성되어 있어도 되고, 마찬가지로, 상대 밀도 94%보다도 큰(보다 바람직하게는 95% 이상) 경우에 있어서 높은 막 치밀성이 얻어지므로, 노광광에 대한 내광성을 갖고, 마스크 치수 변화를 작게 할 수 있다. 이때 이론 밀도 d2의 산출 방법으로서, 예를 들면, 박막이 Zr_xSi_y 막의 경우에 있어서는, Zr, Si, 및 $ZrSi_2$ 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 W_xSi_y 막의 경우에 있어서는, W, Si, 및 WSi_2 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 Ti_xSi_y 막의 경우에 있어서는, Ti, Si, 및 $TiSi_2$ 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0165] 예를 들면, 박막이 Cr_xSi_y 막의 경우에 있어서는, Cr, Si, 및 $CrSi_2$ 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 Nb_xSi_y 막의 경우에 있어서는, Nb, Si, 및 $NbSi_2$ 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 Hf_xSi_y 막의 경우에 있어서는, Hf, Si, 및 $HfSi_2$ 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0166] 예를 들면, 박막이 V_xSi_y 막의 경우에 있어서는, V, Si, 및 VSi_2 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여,

각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 Ru_xSi_y 막의 경우에 있어서는, Ru, Si, 및 $RuSi_2$ 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 Ni_xSi_y 막의 경우에 있어서는, Ni, Si, 및 $NiSi_2$ 로부터 선택되는 2 이상의 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0167] 또한, 박막은, 규소(Si)와, 티타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 지르코늄(Zr), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 하프늄(Hf), 몰리브덴(Mo), 탄탈(Ta) 및 텅스텐(W)으로부터 선택되는 2 이상의 천이 금속으로 구성되어 있어도 되고, 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다. 이 경우, 상기에 열거한 천이 금속 실리콘사이드로부터 선택하여 가정하고, 각 문헌값을 기초로 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0168] 또한, 천이 금속을 포함하는 재료로 이루어지는 박막으로서, 규소(Si)와, 티타늄(Ti), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 지르코늄(Zr), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 하프늄(Hf) 및 텅스텐(W)으로부터 선택되는 1 이상의 천이 금속 외에, 또한, 탄소(C), 질소(N) 및 산소(O)로부터 선택되는 1 이상의 원소로 이루어지는 삼원계 이상의 재료로 구성되어 있어도 되고, 마찬가지로의 효과를 얻을 수 있다. 이때 이론 밀도 d2의 산출 방법으로서, 예를 들면, 박막이 $Mo_xSi_yO_z$ 막의 경우에 있어서는, Mo, Si, $MoSi_2$, MoO_3 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Mo_xSi_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Mo, Si, $MoSi_2$, MoN, 및 Si_3N_4 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Mo_wSi_xO_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Mo, Si, $MoSi_2$, MoN, Si_3N_4 , MoO_3 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0169] 예를 들면, 박막이 $Mo_xSi_yC_z$ 막의 경우에 있어서는, Mo, Si, C, $MoSi_2$, Mo_2C , 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Mo_wSi_xC_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Mo, Si, C, $MoSi_2$, MoN, Si_3N_4 , Mo_2C , 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Mo_vSi_wO_xC_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Mo, Si, C, $MoSi_2$, MoO_3 , SiO_2 , MoN, Si_3N_4 , Mo_2C , 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0170] 또한, 예를 들면, 박막이 $Zr_xSi_yO_z$ 막의 경우에 있어서는, Zr, Si, $ZrSi_2$, ZrO_2 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Zr_xSi_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Zr, Si, $ZrSi_2$, ZrN, 및 Si_3N_4 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Zr_wSi_xO_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Zr, Si, $ZrSi_2$, ZrN, Si_3N_4 , ZrO_2 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0171] 예를 들면, 박막이 $Zr_xSi_yC_z$ 막의 경우에 있어서는, Zr, Si, C, $ZrSi_2$, ZrC, 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Zr_wSi_xC_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Zr, Si, C, $ZrSi_2$, ZrN, Si_3N_4 , ZrC, 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $Zr_vSi_wO_xC_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, Zr, Si, C, $ZrSi_2$, ZrO_2 , SiO_2 , ZrN, Si_3N_4 , ZrC, 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0172] 또한, 예를 들면, 박막이 $W_xSi_yO_z$ 막의 경우에 있어서는, W, Si, WSi_2 , WO_3 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $W_xSi_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, W, Si, WSi_2 , WN, 및 Si_3N_4 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $W_wSi_xO_yN_z$ 막의 경우에 있어서는, W, Si, WSi_2 ,

WN, Si_3N_4 , WO_3 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0173] 예를 들면, 박막이 $\text{W}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ 막의 경우에 있어서는, W, Si, C, WSi_2 , W_2C , 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{W}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, W, Si, C, WSi_2 , WN, Si_3N_4 , W_2C , 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{W}_v\text{Si}_w\text{O}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, W, Si, C, WSi_2 , WO_3 , SiO_2 , WN, Si_3N_4 , W_2C , 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0174] 또한, 예를 들면, 박막이 $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 막의 경우에 있어서는, Ti, Si, TiSi_2 , TiO_2 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, Ti, Si, TiSi_2 , TiN, 및 Si_3N_4 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{Ti}_w\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, Ti, Si, TiSi_2 , TiN, Si_3N_4 , TiO_2 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0175] 예를 들면, 박막이 $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ 막의 경우에 있어서는, Ti, Si, C, TiSi_2 , TiC, 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{Ti}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, Ti, Si, C, TiSi_2 , TiN, Si_3N_4 , TiC, 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{Ti}_v\text{Si}_w\text{O}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, Ti, Si, C, TiSi_2 , TiO_2 , SiO_2 , TiN, Si_3N_4 , TiC, 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0176] 또한, 예를 들면, 박막이 $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 막의 경우에 있어서는, Hf, Si, HfSi_2 , HfO_2 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, Hf, Si, HfSi_2 , HfN, 및 Si_3N_4 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{Hf}_w\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, Hf, Si, HfSi_2 , HfN, Si_3N_4 , HfO_2 , 및 SiO_2 로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0177] 예를 들면, 박막이 $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{C}_z$ 막의 경우에 있어서는, Hf, Si, C, HfSi_2 , HfC, 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{Hf}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, Hf, Si, C, HfSi_2 , HfN, Si_3N_4 , HfC, 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다. 예를 들면, 박막이 $\text{Hf}_v\text{Si}_w\text{O}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 막의 경우에 있어서는, Hf, Si, C, HfSi_2 , HfO_2 , SiO_2 , HfN, Si_3N_4 , HfC, 및 SiC로부터 선택되는 혼합체라고 가정하여, 각 문헌값을 기초로 마찬가지로의 방법으로 이론 밀도를 산출하면 된다.

[0178] 또한, 박막을 스퍼터링법에 의해 성막할 때에, 수소(H)나, 헬륨(He), 아르곤(Ar), Xe(크세논) 등의 희가스가 박막 중에 혼입하는 경우가 있다. 이들 원소는 막내에 함유되는 양이 기본적으로 적으므로, 이들 원소를 무시하고 상대 밀도를 산출해도, ArF 엑시머 레이저 등의 단파장광에 대한 내광성의 지표로서 문제없이 사용할 수 있다. 또한, 박막 내에 포함되는 그 밖의 금속 성분 이외의 원소에 대해서도, 그 박막 내의 함유량이 미소(예를 들면, 5 원자% 미만)이면, 이들 원소를 무시하고 상대 밀도를 산출해도, ArF 엑시머 레이저 등의 단파장광에 대한 내광성의 지표로서 문제없이 사용할 수 있다.

[0179] 상기 실시예에서는, 투명 기관 상에, 차광막만을 형성한 마스크 블랭크에 대해서 기재하였지만, 도 2에 도시하는 바와 같이, 차광막(12)을, 투명 기관층(11)으로부터 차광층(13) 및, 표면 반사 방지층(14)이 이 순서대로 적층된 구조로 해도 된다.

- [0180] 또한, 도 3에 도시하는 바와 같이, 또한, 차광막(12)을, 투명 기관(11)과 차광층(13) 사이에 이면 반사 방지층(15)을 형성하여 3층의 적층 구조로 해도 된다.
- [0181] 상기 실시예에서는, 박막으로서, 차광성을 갖는, TaB, TaN, MoSi, TaSi를 이용한 경우에 대해서 설명하였지만, 박막으로서 반투과성을 갖는 재료(MoSi나 TaSi 등의 금속 실리사이드의 산화물, 질화물, 산질화물, 탄화산화물, 탄화질화물, 탄화산화질화물 등)를 이용하여, 하프톤형 위상 시프트 마스크나 인헨서 마스크 혹은, 그것을 제작하기 위한 마스크 블랭크이어도 되고, 본 발명이 양호하게 적용된다.
- [0182] (Ta계 차광막 마스크 블랭크의 제조)
- [0183] 다음으로, Ta를 주성분으로 하는 재료로 차광막을 형성하는 바이너리형 마스크 블랭크로서, 차광막을, ArF 노광광에 대한 표면 반사율이나 이면 반사율을 소정값 이하인 특성을 구비하는 구성에 대해서 설명한다.
- [0184] 이 차광막은, 도 2에 도시하는 바와 같이, 투명 기관(11)측으로부터 차광층(13)과 표면 반사 방지층(14)을 순서대로 적층한 구조의 차광막(12)으로 되어 있고, 차광층(13)을 Ta_xN_y 로 형성하고, 표면 반사 방지층(14)을 Ta_aO_b 로 형성하고 있다. 이하에, 차광막(12)의 제조 방법에 대해서 나타낸다.
- [0185] 투명 기관(11) 상에, Ta 타깃을 이용하여, 크세논(Xe)과 질소(N_2)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 $Xe:N_2=44:56$)에서, 가스압을 0.075Pa, DC 전원의 전력을 1.5kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 차광층(Ta_xN_y 막 Ta:N=71 원자%:29 원자%)(13)을 45nm의 막 두께로 형성하였다. 이 성막 조건은, 실시예 2-3과 동일하고, 막 조성도 동일하다. 다음으로, 차광층(13) 상에, Ta 타깃을 이용하여, 아르곤(Ar)과 산소(O_2)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 $Ar:O_2=64:36$)에서, DC 전원의 전력을 0.7kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 표면 반사 방지층(Ta_aO_b 막 Ta:O=42 원자%:58 원자%)(14)을 13nm의 막 두께로 형성하고, 차광층(13)과 표면 반사 방지층(14)의 적층 구조의 차광막(12)을 갖는 바이너리형 마스크 블랭크를 제조하였다.
- [0186] 이 마스크 블랭크는, ArF 노광광에 대한 광학 농도가 3 이상, 표면 반사율이 19.5%, 이면 반사율이 30.3%이고, 바이너리형 마스크 블랭크로서는 충분한 광학 특성을 갖는 것이었다. 또한, 표면 반사 방지층(14)의 Ta_aO_b 막은, 원래 산화되고 있기 때문에, ArF 노광광에 기인하는 변질층은 성장하기 어려워, 상대 밀도를 지표로 성막 조건을 조정할 필요성은 낮은 것이다.
- [0187] (MoSi계 차광막 마스크 블랭크의 제조)
- [0188] 다음으로, Mo와 Si를 주성분으로 하는 재료로 차광막을 형성하는 바이너리형 마스크 블랭크로서, 차광막을, ArF 노광광에 대한 표면 반사율이나 이면 반사율을 소정값 이하인 특성을 구비하는 구성으로 설명한다.
- [0189] 이 차광막은, 도 3에 도시하는 바와 같이, 투명 기관(11)측으로부터 이면 반사 방지층(15), 차광층(13), 표면 반사 방지층(14)을 순서대로 적층한 구조의 차광막(12)으로 되어 있고, 이면 반사 방지층(15)을 $Mo_aSi_bN_c$ 로, 차광층(13)을 Mo_xSi_y 로, 표면 반사 방지층(14)을 $Mo_eSi_fO_gN_h$ 로 형성하고 있다. 이하에, 차광막(12)의 제조 방법에 대해서 나타낸다.
- [0190] 투명 기관(11) 상에, 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)의 혼합 타깃(Mo:Si=4 원자%:96 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar)과 질소(N_2)와 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 $Ar:N_2:He=6:11:16$)에서, 가스압을 0.1Pa, DC 전원의 전력을 3.0kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 이면 반사 방지층($Mo_aSi_bN_c$ 막 Mo:Si:N=2.3 원자%:56.5 원자%:41.2 원자%)(15)을 12nm의 막 두께로 형성하였다. 다음으로, 이면 반사 방지층(15) 상에, 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)의 혼합 타깃(Mo:Si=21.3 원자%:78.7 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar)과 메탄(CH_4)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 $Ar:CH_4=92:8$)에서, 가스압을 0.203Pa, DC 전원의 전력을 2.0kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 차광층(Mo_xSi_y 막)(13)을 31nm의 막 두께로 형성하였다. 이 성막 조건은, 실시예 3-2와 동일하다. 다음으로, 차광층(13) 상에, 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)의 혼합 타깃(Mo:Si=4 원자%:96 원자%)을 이용하여, 아르곤(Ar)과 산소(O_2)와 질소(N_2)와 헬륨(He)의 혼합 가스 분위기(가스 유량비 $Ar:O_2:N_2:He=6:5:11:16$)에서, 가스압을 0.1Pa, DC 전원의 전력을 3.0kW로 해서, 반응성 스퍼터링(DC 스퍼터링)에 의해, 표면 반사 방지층($Mo_eSi_fO_gN_h$ 막 Mo:Si:O:N=2.6 원자%:57.1 원자%:15.9 원자%:24.4 원자%)(14)을 15nm의 막 두께로 형성하고, 이면 반사 방지층(15)과 차광층(13)과 표면 반사 방지층(14)의 3층 적층 구조의 차광

막(12)을 갖는 바이너리형 마스크 블랭크를 제조하였다.

- [0191] 이 마스크 블랭크는, ArF 노광광에 대한 광학 농도가 3 이상, 표면 반사율이 18.8%, 이면 반사율이 9.6%이고, 바이너리형의 마스크 블랭크로서는 충분한 광학 특성을 갖는 것이었다. 또한, 표면 반사 방지층(14)의 $\text{Mo}_x\text{Si}_y\text{O}_z\text{N}_h$ 막이나 이면 반사 방지층(15)의 $\text{Mo}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ 막은, Mo의 함유 비율이 낮아, 고산화나 고질화되어 있기 때문에, ArF 노광광에 기인하는 변질층은 성장하기 어렵다. 따라서, 상대 밀도를 지표에 성막 조건을 조정할 필요성은 낮은 것이다.
- [0192] (Ta계 전사용 마스크의 제작)
- [0193] 다음으로, 상기한 Ta계 차광막 마스크 블랭크를 이용한 전사용 마스크의 제작에 대해서 설명한다.
- [0194] 도 4의 (a)에 도시하는 바와 같이, 차광막(12) 상에 레지스트막(전자선 묘화용 화학 증폭형 레지스트 PRL009:후지 필름 일렉트로닉스 머테리얼사제)(23)을 스핀 코트에 의해 도포한다. 도 2, 도 3에서 설명한 바와 같이, 차광막(12)은 차광층(13), 표면 반사 방지층(14)을 포함한다.
- [0195] 다음으로, 도 4의 (b) 및 (c)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막(23)에 대하여, 원하는 패턴을 노광한 후, 소정의 현상액으로 현상하여 레지스트 패턴(23a)을 형성한다.
- [0196] 다음으로, 도 4의 (d)에 도시하는 바와 같이, 상기 레지스트 패턴(23a)을 마스크로 하여, 차광막(12)을, 표면 반사 방지층(14)에 대해서는 불소계 가스(CHF_3 등)를 이용한 드라이 에칭을 행하고, 차광층(13)에 대해서는 염소 가스(Cl_2 등)를 이용한 드라이 에칭을 행하고, 차광막 패턴(12a)을 형성한다.
- [0197] 마지막으로, 도 4의 (e)에 도시하는 바와 같이, 잔존하는 레지스트 패턴을 박리하여 전사용 마스크(20)를 얻는다.
- [0198] 본 발명의 전사 마스크는, Ta_xN_y 막으로 이루어지는 차광층의 상대 밀도가 83.7%이고, 치밀성이 높으므로, ArF 엑시머 레이저가 적용되는 노광광에 대하여, 내구성이 있다. 따라서, 마스크 치수 변화가 작고, 수명이 길어 높은 신뢰성을 얻을 수 있다.
- [0199] (MoSi 계 전사용 마스크의 제작)
- [0200] 다음으로, 상기한 MoSi 계 차광막 마스크 블랭크를 이용한 전사용 마스크의 제작에 대해서 설명한다.
- [0201] 도 4의 (a)에 도시하는 바와 같이, 차광막(12) 상에 레지스트막(전자선 묘화용 화학 증폭형 레지스트 PRL009:후지 필름 일렉트로닉스 머테리얼사제)(23)을 스핀 코트에 의해 도포한다.
- [0202] 다음으로, 도 4의 (b) 및 (c)에 도시하는 바와 같이, 레지스트막(23)에 대하여, 원하는 패턴을 노광한 후, 소정의 현상액으로 현상하여 레지스트 패턴(23a)을 형성한다.
- [0203] 다음으로, 도 4의 (d)에 도시하는 바와 같이, 상기 레지스트 패턴(23a)을 마스크로 하여, 차광막(12)을, 불소계 가스(SF_6 등)를 이용한 드라이 에칭을 행하고, 차광막 패턴(12a)을 형성한다.
- [0204] 마지막으로, 도 4의 (e)에 도시하는 바와 같이, 잔존하는 레지스트 패턴을 박리하여 전사용 마스크(20)를 얻는다.
- [0205] 본 발명의 전사 마스크는, Mo_xSi_y 막으로 이루어지는 차광층의 상대 밀도가 97.6%이고, 치밀성이 높으므로, ArF 엑시머 레이저가 적용되는 노광광에 대하여, 내구성이 있다. 따라서, 마스크 치수 변화가 작고, 수명이 길어 높은 신뢰성을 얻을 수 있다.
- [0206] 또한, Ta계 차광막 마스크 블랭크나 Ta계 전사용 마스크에 있어서, 표면 반사 방지층(14)의 재료로서는, 상기에 나타낸 것 이외에도, 예를 들면, Ta_xN_y (단 고질화 재료), $\text{Ta}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ta}_x\text{B}_y\text{O}_z$, $\text{Ta}_x\text{B}_y\text{N}_z$, $\text{Ta}_w\text{B}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ta}_x\text{C}_y\text{N}_z$, $\text{Ta}_x\text{C}_y\text{O}_z$, $\text{Ta}_w\text{C}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 등이 적용 가능하다.
- [0207] Ta계 차광막 마스크 블랭크나 Ta계 전사용 마스크에 있어서, 상기 실시예에서는, 투명 기판(11)측으로부터 차광층(13)과 표면 반사 방지층(14)을 순서대로 적층한 구조의 차광막에 대해서 나타내고 있다. 그러나, 이 구성에 한정되는 것이 아니라, 예를 들면, 도 3에 도시한 바와 같은, 투명 기판(11)과 차광층(13) 사이에 이면 반사 방지층(15)을 더 형성한 차광막의 구조로 해도 된다. 이 경우의 이면 반사 방지층(15)의 재료는, 상기한 표면 반

사 방지층(14)에 적용 가능한 재료로부터 선택하면 된다.

[0208] MoSi계 차광막 마스크 블랭크나 MoSi계 전사용 마스크에 있어서, 표면 반사 방지층(14)이나 이면 반사 방지층(15)의 재료로서는, 상기에 나타난 것 이외에도, 예를 들면, $\text{Mo}_x\text{Si}_y\text{N}_z$ (단 고질화 재료), $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{B}_y\text{O}_z$, $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{B}_y\text{N}_z$, $\text{Mo}_v\text{Si}_w\text{B}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$, $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{O}_z$, $\text{Mo}_v\text{Si}_w\text{C}_x\text{O}_y\text{N}_z$ 등이 적용 가능하다.

[0209] MoSi계 차광막 마스크 블랭크나 MoSi계 전사용 마스크에 있어서, 상기 실시예에서는, 투명 기관(11)측으로부터 이면 반사 방지층(15)과 차광층(13)과 표면 반사 방지층(14)을 순서대로 적층한 구조의 차광막에 대해서 나타냈다. 그러나, 이 구성에 한정되는 것이 아니라, 예를 들면, 도 2에 도시하는 바와 같은, 이면 반사 방지층(15)을 형성하지 않는 차광막의 구조로 해도 된다. 단, 이 경우의 차광층(13)의 재료는, 질소를 함유하는 재료, 예를 들면, $\text{Mo}_x\text{Si}_y\text{N}_z$, $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{B}_y\text{N}_z$, $\text{Mo}_w\text{Si}_x\text{C}_y\text{N}_z$ 등을 적용하는 것이 바람직하다.

[0210] (박막의 치밀성 평가 방법)

[0211] 본 발명의 박막의 치밀성 평가 방법은, 투명 기관 상에 박막을 갖는 마스크 블랭크의, 박막의 치밀성을 평가하는 방법으로서, 박막의 실제 밀도를 $d1$ 으로 하고, 박막의 재료 조성으로부터 산출되는 이론 밀도를 $d2$ 로 하고, 실제 밀도 $d1$ 과 이론 밀도 $d2$ 로부터, $d(\text{상대 밀도})=(d1/d2) \times 100$ 을 산출하여, 그 상대 밀도 d 에 의해 박막의 치밀성을 평가하는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0212] 또한, 박막의 실제 밀도는, XRR법에 의해 산출한 XRR 산출 밀도를 적용하는 것이 바람직하다.

[0213] 본 발명의 상대 밀도 d 를 이용함으로써, 박막 조성에 좌우되는 일 없이, 막의 치밀성을 정량적으로 평가할 수 있어, 생산 관리나 신뢰성 향상을 도모하는 점에서 매우 유효하다.

부호의 설명

[0214] 11 : 투명 기관

12 : 박막(차광막)

12a : 차광막 패턴

13 : 차광층

14 : 표면 반사 방지층

15 : 이면 반사 방지층

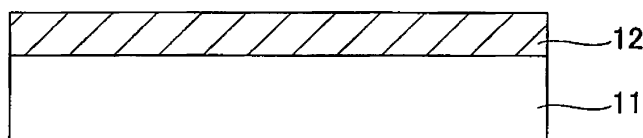
20 : 전사용 마스크

23 : 레지스트막

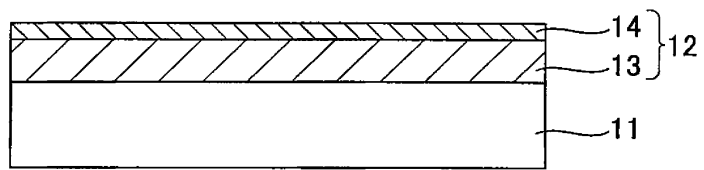
23a : 레지스트 패턴

도면

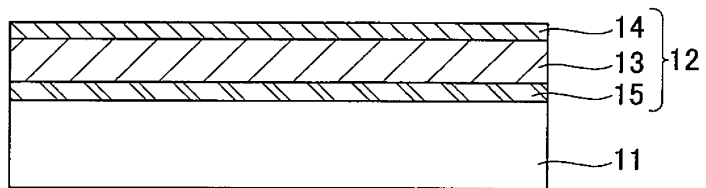
도면1



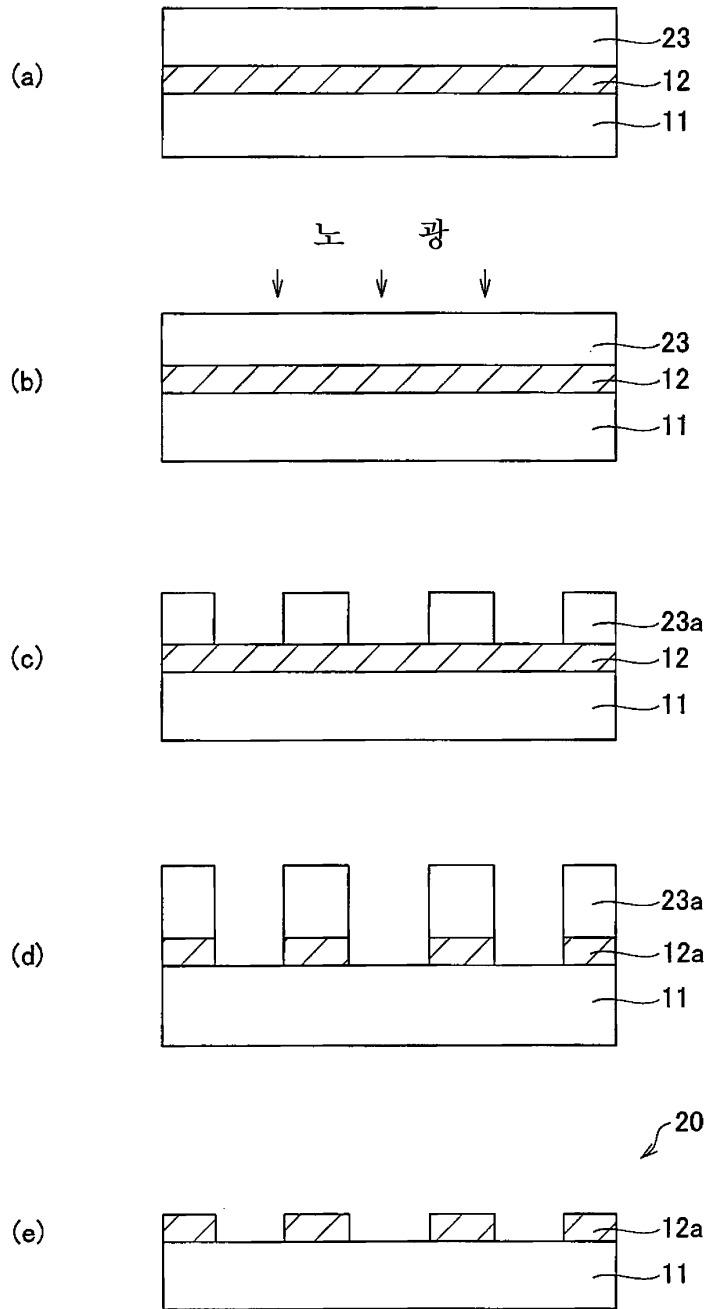
도면2



도면3



도면4



도면5

