(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0055724
(43) 공개일자 2024년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/24 (2012.01) *G03F 1/48* (2012.01)
(52) CPC특허분류
G03F 1/24 (2013.01)
G03F 1/48 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7003753
(22) 출원일자(국제) 2022년09월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년01월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/033127
(87) 국제공개번호 WO 2023/037980
국제공개일자 2023년03월16일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-145749 2021년09월07일 일본(JP)

(71) 출원인
호야 가부시키가이샤
일본 도쿄도 신쥬꾸구 니시신쥬꾸 6쵸메 10-1
(72) 발명자
나까가와, 마사노리
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1 호야 가부시키가이샤 내
우메자와, 데이이찌로
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1 호야 가부시키가이샤 내
이께베, 요헤이
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1 호야 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
양영준, 윤선근, 이중희

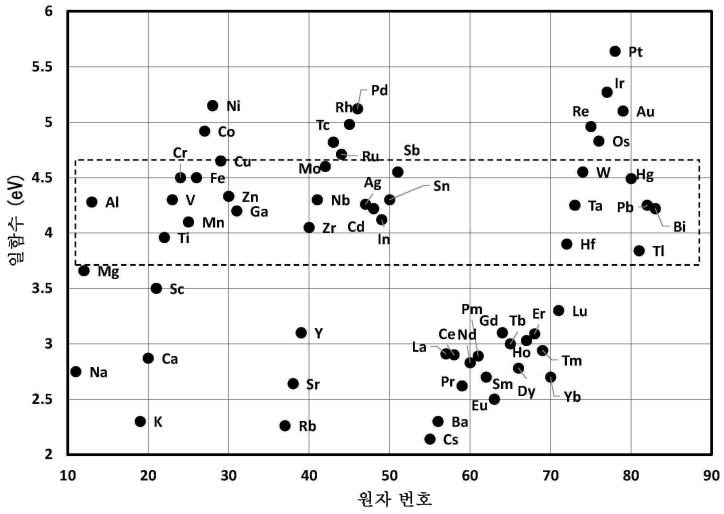
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요 약

얕은 실효 반사면을 갖고, 저굴절률층과, 고굴절률층 사이에서 재료가 되는 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제할 수 있는 다층 반사막을 갖는 다층 반사막 구비 기판을 제공한다. 기판과, 해당 기판 상에 마련된 다층 반사막을 갖는 다층 반사막 구비 기판이며, 상기 다층 반사막은, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 저굴절률층과, 규소(Si)를 포함하는 고굴절률층을 교대로 적층시킨 다층막을 포함하고, 상기 저굴절률층은, 일함수가 3.7eV 초과 4.7eV 미만의 범위에 있는 첨가 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 반사막 구비 기판이다.

대 표 도 - 도7



명 세 서

청구범위

청구항 1

기판과, 해당 기판 상에 마련된 다층 반사막을 갖는 다층 반사막 구비 기판이며,

상기 다층 반사막은, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 저굴절률층과, 규소(Si)를 포함하는 고굴절률층을 교대로 적층시킨 다층막을 포함하고,

상기 저굴절률층은, 일함수가 3.7eV 초과 4.7eV 미만의 범위에 있는 첨가 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 반사막 구비 기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

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

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 저굴절률층과 상기 고굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하였을 때, 적층 구조가 40주기 미만인 것을 특징으로 하는 다층 반사막 구비 기판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다층 반사막 상에 보호막을 갖는 다층 반사막 구비 기판.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 보호막은, 상기 저굴절률층과 동일한 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 반사막 구비 기판.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서,

상기 보호막은, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나와, 상기 저굴절률층과 동일한 첨가 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 반사막 구비 기판.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 다층 반사막 구비 기판의 상기 보호막 상에, 흡수체막을 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 다층 반사막 구비 기판의 상기 다층 반사막 상에, 흡수체막을 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 기재된 반사형 마스크 블랭크의 상기 흡수체막을 패터닝한 흡수체 패턴을 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크.

청구항 10

제9항에 기재된 반사형 마스크를 사용하여, 노광 장치를 사용한 리소그래피 프로세스를 행하여, 피전사체에 전사 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 다층 반사막 구비 기판, 반사형 마스크 블랭크, 반사형 마스크 및 반도체 장치의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년에 있어서의 초LSI 디바이스의 고밀도화, 고정밀도화의 한층 더한 요구에 수반하여, 극자외(Extreme Ultra Violet, 이하, EUV라 칭함)광을 사용한 노광 기술인 EUV 리소그래피가 제안되어 있다.

[0003] 반사형 마스크는, 기판 상에 형성된 노광광을 반사하기 위한 다층 반사막과, 다층 반사막 상에 형성되며, 노광광을 흡수하기 위한 패턴상의 흡수체막인 흡수체 패턴을 갖는다. 다층 반사막에 의해 반사된 광상이, 반사 광학계를 통과하여 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기판(피전사체) 상에 전사된다.

[0004] 반사형 마스크를 제조하기 위한 반사형 마스크 블랭크의 예로서, 특허문헌 1에는, 기판, 상기 기판 상에 적층된 반사막, 상기 반사막 상에 적층된 흡수막을 포함하는 EUV용 블랭크 마스크가 기재되어 있다. 특허문헌 1에는, 반사막이, Ru로 구성되거나, 또는, Ru에 Mo, Nb, Zr 중 1개 이상의 원소가 추가된 Ru 화합물로 구성된 제1 층, 및 Si로 구성된 제2 층을 포함하는 페어가 복수회 적층된 구조를 갖는 것이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 2에는, 서로 굴절률이 다른 A, B, 2종류의 주재료의 교호층으로 이루어지는 다층 박막 구조를 갖는 연X선·진공 자외선용 다층 반사경이 기재되어 있다. 특허문헌 2에는, 적층 계면의 거칠함을 작게 하는 작용을 갖는 부재료 박막이, 각 A-B층간 및/또는 B-A층간에 적어도 1층 이상 적층되어, 주기 구조를 형성하고 있는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 2에는, 저굴절률층은 일반적으로 텅스텐, 몰리브덴 등의 고융점 금속 재료 또는 그것들을 주성분으로 한 화합물로 형성되는 것, 고굴절률층은 일반적으로 탄소, 실리콘, 붕소, 베릴륨 등의 경원소 또는 그것들을 주성분으로 한 화합물로 형성되는 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2에는, 부재료의 예로서, 탄소 C, 붕소 B, 베릴륨 Be, 탄화규소 SiC, 질화규소 Si_3N_4, 산화규소 SiO_2, 질화붕소 BN, 탄화붕소 B_4C, 질화알루미늄 AlN 등의 원자 번호 13 이하의 경원소의 도체 또는 그것들의 화합물을 들 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 3에는, 브래그 회절 효과를 갖는 다층막 분광 소자의 중원소층과 경원소층 사이에, Si와 C로 이루어지는 화합물 중간층을 사용한 것을 특징으로 하는 다층막 분광 반사경이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 3에는, 중원소층으로서 Mo, Ru, Rh, Re를 사용하고, 경원소층에 Si를 사용하고, 중간층에 $Si_{100-x}C_x$를 사용하여 다층막을 제작한 것이 기재되어 있다.

[0007] 특허문헌 4에는, 복수의 물질층을 주기적으로 적층한 다층막 X선 반사 거울이 기재되어 있다. 특허문헌 4에는, 물질층의 각 층간에 중간층을 형성하고, 상기 중간층으로서, 적어도 하나의 상기 물질층보다도 융점이 높은 물질을 사용하는 것이 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 4에는, 중원소층으로서 Mo를 사용하고, 경원소층으로서 Si를 사용하여 Mo/Si 다층막을 제작한 것이 기재되어 있다.

[0008] 비특허문헌 1에는, Mo/Si 다층 반사막(Mo/Si multilayer reflector)에 B_4C 중간막(interlayers)을 사용하는 것이 기재되어 있다. 또한, 비특허문헌 1에는, 다층 반사막으로서, Ru/Si 다층 반사막을 사용하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2021-110953호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 평2-242201호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평5-203798호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 평9-230098호 공보

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Overt Wood et al. "Improved Ru/Si multilayer reflective coatings for advanced extreme-ultraviolet lithography photomasks". Proc. SPIE 9776, Extreme Ultraviolet(EUV) Lithography VII, 977619(18 March 2016)

발명의 내용

[0011] 상술한 EUV 리소그래피는, 극자외광(EUV광)을 사용한 노광 기술이다. EUV광이란, 연X선 영역 또는 진공 자외선 영역의 파장대의 광이며, 구체적으로는 파장이 0.2 내지 100㎚ 정도의 광이다. EUV 리소그래피의 경우, 파장 13 내지 14㎚(예를 들어 파장 13.5㎚)의 EUV광을 사용할 수 있다.

[0012] 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. 노출된 다층 반사막이 EUV광을 반사한다. EUV 리소그래피에서는, 다층 반사막(흡수체 패턴이 존재하지 않는 부분)에 의해 반사된 광상이, 반사 광학계를 통과하여 실리콘 웨이퍼 등의 반도체 기판(피전사체) 상에 전사된다.

[0013] 다층 반사막으로서는, 일반적으로, 굴절률이 다른 원소가 주기적으로 적층된 다층막이 사용된다. 예를 들어, 파장 13 내지 14㎚(예를 들어 파장 13.5㎚)의 EUV광에 대한 다층 반사막으로서는, 저굴절률인 Mo막과, 고굴절률인 Si막을 교대로 40 내지 60주기 적층한 Mo/Si 주기 적층막이 사용되고 있다.

[0014] 반사형 마스크를 사용하여 반도체 디바이스의 고밀도화, 및 고정밀도화를 달성하기 위해서는, 반사형 마스크에 있어서의 반사 영역(다층 반사막의 표면)이, 노광광인 EUV광에 대하여 높은 반사율을 갖는 것이 필요하다.

[0015] 반도체 기판 등의 피전사체에 전사되는 노드(최소 선폭)가 좁아짐에 따라, 전사 특성에 부여하는 3D 효과의 영향이 커지고 있다. 3D 효과를 억제하기 위해서는 흡수체 패턴의 막 두께를 저감하는 것이 유효하다. 그러나, 반사 노광을 사용하는 EUV 리소그래피에서는, 흡수체 패턴을 형성하기 위한 흡수체막의 박막화만으로는 불충분하다. 그 때문에, EUV광이 반사되는 반사면의 제어도 필요하다. 반사면의 제어로서, 구체적으로는, 다층 반사막의 실효 반사면을 가능한 한 표면에 접근시켜, 다층 반사막으로부터 반사된 EUV광이 퍼지지 않도록 제어할 필요가 있다. 본 명세서에서는, 다층 반사막의 표면에 비교적 가까운 실효 반사면을, 「얕은 실효 반사면」이라 하는 경우가 있다. 다층 반사막이, 얕은 실효 반사면을 가짐으로써, 3D 효과를 억제할 수 있어, 다층 반사막의 적층수를 저감시킬 수 있다.

[0016] 다층 반사막의 실효 반사면을 가능한 한 표면에 접근시키기 위해서는, EUV광의 반사율이 높아지도록, 다층 반사막의 재료를 선택할 필요가 있다. 다층 반사막은, 저굴절률층과, 고굴절률층의 적층 구조임으로써, EUV광을 반사한다. EUV광의 반사율이 높아지도록 다층 반사막의 재료를 선택한 경우, 재료에 따라서는, 저굴절률층과, 고굴절률층 사이에서 재료가 되는 원자가 확산된다고 하는 현상이 발생하는 경우가 있다. 이와 같은 확산 현상이 발생하면, 다층 반사막의 반사율은 저하되어 버린다.

[0017] 따라서, 본 발명은, 얕은 실효 반사면을 갖고, 저굴절률층과, 고굴절률층 사이에서 재료가 되는 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제할 수 있는 다층 반사막을 갖는 다층 반사막 구비 기판, 반사형 마스크 블랭크, 및 반사형 마스크를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 상기 반사형 마스크를 사용한 반도체 장치의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0018] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.

[0019] (구성 1)

[0020] 본 발명의 구성 1은, 기판과, 해당 기판 상에 마련된 다층 반사막을 갖는 다층 반사막 구비 기판이며,

[0021] 상기 다층 반사막은, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 저굴절률층과, 규소(Si)를 포함하는 고굴절률층을 교대로 적층시킨 다층막을 포함하고,

[0022] 상기 저굴절률층은, 일함수가 3.7eV 초과 4.7eV 미만의 범위에 있는 첨가 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 반사막 구비 기판이다.

[0023] (구성 2)

[0024] 본 발명의 구성 2는, 상기 저굴절률층은, 탈륨(Tl), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 인듐(In), 갈륨(Ga), 카드뮴(Cd), 비스무트(Bi), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은 (Ag), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 아연(Zn), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 1의 다층 반사막 구비 기판이다.

[0025] (구성 3)

[0026] 본 발명의 구성 3은, 상기 저굴절률층과 상기 고굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하였을 때, 적층 구조가 40주기 미만인 것을 특징으로 하는 구성 1 또는 2의 다층 반사막 구비 기판이다.

[0027] (구성 4)

[0028] 본 발명의 구성 4는, 상기 다층 반사막 상에 보호막을 갖는 구성 1 내지 3 중 어느 다층 반사막 구비 기판이다.

[0029] (구성 5)

[0030] 본 발명의 구성 5는, 상기 보호막은, 상기 저굴절률층과 동일한 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 4의 다층 반사막 구비 기판이다.

[0031] (구성 6)

[0032] 본 발명의 구성 6은, 상기 보호막은, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나와, 상기 저굴절률층과 동일한 첨가 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 구성 4 또는 5의 다층 반사막 구비 기판이다.

[0033] (구성 7)

[0034] 본 발명의 구성 7은, 구성 4 내지 6 중 어느 다층 반사막 구비 기판의 상기 보호막 상에, 흡수체막을 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크이다.

[0035] (구성 8)

[0036] 본 발명의 구성 8은, 구성 1 내지 3 중 어느 다층 반사막 구비 기판의 상기 다층 반사막 상에, 흡수체막을 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크 블랭크이다.

[0037] (구성 9)

[0038] 본 발명의 구성 9는, 구성 7 또는 8의 반사형 마스크 블랭크의 상기 흡수체막을 패터닝한 흡수체 패턴을 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 마스크이다.

[0039] (구성 10)

[0040] 본 발명의 구성 10은, 구성 9의 반사형 마스크를 사용하여, 노광 장치를 사용한 리소그래피 프로세스를 행하여, 피전사체에 전사 패턴을 형성하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 제조 방법이다.

[0041] 본 발명에 따르면, 얕은 실효 반사면을 갖고, 저굴절률층과, 고굴절률층 사이에서 재료가 되는 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제할 수 있는 다층 반사막을 갖는 다층 반사막 구비 기판, 반사형 마스크 블랭크, 및 반사형 마스크를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 상기 반사형 마스크를 사용한 반도체 장치의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판의 일례를 도시하는 단면 모식도이다.

도 2는 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판의 다른 예를 도시하는 단면 모식도이다.

도 3은 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크의 일례를 도시하는 단면 모식도이다.

도 4는 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크의 다른 예를 도시하는 단면 모식도이다.

도 5는 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크의 또 다른 예를 도시하는 단면 모식도이다.

도 6a 내지 도 6d는 본 실시 형태의 반사형 마스크의 제조 방법의 일례를 도시하는 단면 모식도이다.

도 7은 금속 원소의 원자 번호와, 일함수의 관계를 도시하는 도면이다.

도 8은 첨가 원소의 굴절률(n)과, 소쇠 계수(k)의 관계를 도시하는 도면이다.

도 9는 EUV 노광 장치의 일례를 도시하는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여, 도면을 참조하면서 구체적으로 설명한다. 또한, 이하의 실시 형태는, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 형태이며, 본 발명을 그 범위 내에 한정하는 것은 아니다.

[0044] 도 1은 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)의 일례를 도시하는 단면 모식도이다. 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)은, 기판(1)과, 기판(1) 상에 마련된 다층 반사막(2)을 포함한다. 다층 반사막(2)은, 소정의 저굴절률층과, 소정의 고굴절률층을 교대로 적층시킨 다층막을 포함한다. 기판(1)의 이면(다층 반사막(2)이 형성된 측과 반대 측의 면)에는, 정전 척용의 이면 도전막(5)이 형성되어도 된다.

[0045] 도 2는 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)의 다른 일례를 도시하는 단면 모식도이다. 도 2에 도시한 다층 반사막 구비 기판(90)은, 기판(1)과, 기판(1) 상에 형성된 다층 반사막(2)과, 다층 반사막(2) 상에 형성된 보호막(3)을 포함한다. 기판(1)의 이면(다층 반사막(2)이 형성된 측과 반대 측의 면)에는, 정전 척용의 이면 도전막(5)이 형성되어도 된다.

[0046] 본 명세서에 있어서, 「박막 A(또는 기판) 상에 박막 B를 배치(형성)한다」란, 박막 B가, 박막 A(또는 기판)의 표면에 접하여 배치(형성)되는 것을 의미하는 경우 외에, 박막 A(또는 기판)와, 박막 B 사이에 다른 박막 C를 갖는 것을 의미하는 경우도 포함한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 예를 들어 「박막 B가 박막 A(또는 기판)의 표면에 접하여 배치된다」란, 박막 A(또는 기판)와 박막 B 사이에 다른 박막을 개재시키지 않고, 박막 A(또는 기판)와 박막 B가 직접, 접하도록 배치되어 있는 것을 의미한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「상에」란, 반드시 연직 방향에 있어서의 상측을 의미하는 것은 아니다. 「상에」란, 박막 및 기판 등의 상대적인 위치 관계를 나타내고 있는 것에 지나지 않는다.

[0047] 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)에 대하여, 구체적으로 설명한다.

[0048] <기판(1)>

[0049] 기판(1)은, EUV광에 의한 노광 시의 열에 의한 전사 패턴의 변형을 방지하기 위해, 0±5ppb/℃의 범위 내의 저열 팽창 계수를 갖는 것이 바람직하게 사용된다. 이 범위의 저열 팽창 계수를 갖는 소재로서는, 예를 들어 SiO_2-TiO_2계 유리, 다성분계 유리 세라믹스 등을 사용할 수 있다.

[0050] 기판(1)의 전사 패턴(후술하는 흡수체 패턴(4a))이 형성되는 측의 주표면(제1 주표면)은, 평탄도를 높이기 위해 가공되는 것이 바람직하다. 기판(1)의 주표면의 평탄도를 높임으로써, 패턴의 위치 정밀도나 전사 정밀도를 높일 수 있다. 예를 들어, EUV 노광의 경우, 기판(1)의 전사 패턴이 형성되는 측의 주표면의 132㎜×132㎜의 영역에 있어서, 평탄도가 0.1㎛ 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05㎛ 이하, 특히 바람직하게는 0.03㎛ 이하이다. 또한, 전사 패턴이 형성되는 측과 반대 측의 제2 주표면(이면)은, 노광 장치에 정전 척에 의해 고정되는 표면이다. 이면의 142㎜×142㎜의 영역에 있어서, 평탄도가 0.1㎛ 이하, 더욱 바람직하게는 0.05㎛ 이하, 특히 바람직하게는 0.03㎛ 이하이다. 또한, 본 명세서에 있어서 평탄도는, TIR(Total Indicated Reading)로 나타내어지는 표면의 휨(변형량)을 나타내는 값이다. 평탄도(TIR)는, 기판(1)의 표면을 기준으로 하여 최소 제곱법으로 정해지는 평면을 초평면으로 하고, 이 초평면보다 위에 있는 기판(1)의 표면의 가장 높은 위치와, 초평면보다 아래에 있는 기판(1)의 표면의 가장 낮은 위치의 고저차의 절댓값이다.

[0051] EUV 노광의 경우, 기판(1)의 전사 패턴이 형성되는 측의 주표면의 표면 조도는, 제곱 평균 평방근 조도(Rq)로 0.1㎚ 이하인 것이 바람직하다. 또한 표면 조도는, 원자간력 현미경으로 측정할 수 있다.

[0052] 기판(1)으로서는, 그 상에 형성되는 박막(다층 반사막(2) 등)의 막 응력에 의한 변형을 방지하기 위해, 높은 강성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 특히, 65GPa 이상의 높은 영률을 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0053] <다층 반사막(2)>

[0054] 다층 반사막(2)은, 굴절률이 다른 원소를 주성분으로 하는 복수의 층이 주기적으로 적층된 구성을 갖고 있다. 일반적으로, 다층 반사막(2)은, 고굴절률 재료인 경원소 또는 그 화합물의 박막(고굴절률층)과, 저굴절률 재료인 중원소 또는 그 화합물의 박막(저굴절률층)이 교대로 적층된 다층막을 포함한다.

[0055] 다층 반사막(2)을 형성하기 위해, 기판(1) 측으로부터 고굴절률층과 저굴절률층을 이 순으로 복수 주기 적층할 수 있다. 이 경우, 1개의 (고굴절률층/저굴절률층)의 적층 구조가, 1주기가 된다.

[0056] 본 실시 형태의 다층 반사막(2)은, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 저굴절률층과, 규소(Si)를 포함하는 고굴절률층을 교대로 적층시킨 다층막을 포함한다.

[0057] 본 실시 형태에 있어서, 고굴절률층은, 규소(Si)를 포함하는 층이다. 고굴절률층은, Si 단체를 포함해도 되고, Si 화합물을 포함해도 된다. Si 화합물은, Si와, B, C, N, O 및 H로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소를 포함해도 된다. Si를 포함하는 층을 고굴절률층으로서 사용함으로써, EUV광의 반사율이 우수한 다층 반사막(2)이 얻어진다. 비교적 높은 반사율을 얻기 위해, 고굴절률층은, 규소(Si)로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 「고굴절률층이 규소(Si)로 이루어진다」란, 불가피적으로 혼입되는 Si 이외의 불순물이, 고굴절률층 중에 존재하는 것을 방해하지 않는다. 다른 박막 및 다른 원소에 대해서도 마찬가지이다.

[0058] 본 실시 형태에 있어서, 저굴절률층은, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함한다. 저굴절률층이 루테늄(Ru) 및/또는 로듐(Rh)을 포함함으로써, 종래의 Mo/Si 다층 반사막과 비교하여, 얕은 실효 반사면을 얻을 수 있다.

[0059] 반도체 기판과 같은 피전사체에 전사되는 노드(최소 선폭)가 좁아짐에 따라서, 전사 특성에 부여하는 3D 효과의 영향이 커지고 있다. 3D 효과란, 반사형 마스크(200)의 높이 방향의 구조를 포함한 삼차원적인 구조가, 마스크 패턴에 대한 전사 패턴의 충실도에 영향을 미치는 것을 말한다. EUV 리소그래피에 있어서, 3D 효과를 억제하기 위해서는, 반사형 마스크(200)의 반사면의 제어가 필요하다. 반사면의 제어로서, 구체적으로는, 다층 반사막(2)의 실효 반사면을 가능한 한 표면에 접근시킬 필요가 있다. 반사형 마스크(200)가 얕은 실효 반사면을 가짐으로써, 다층 반사막(2)으로부터 반사된 EUV광이 퍼지지 않도록 제어할 수 있으므로, 3D 효과를 억제할 수 있다. 다층 반사막(2)이, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 저굴절률층과, 규소(Si)를 포함하는 고굴절률층을 교대로 적층시킨 다층막을 포함함으로써, 종래의 Mo/Si 다층 반사막과 비교하여, 다층 반사막(2)의 실효 반사면을 얕게 할 수 있다.

[0060] 한편, Ru 및/또는 Rh를 저굴절률층의 재료로서 사용한 경우, 고굴절률층의 Si가 확산되어, 다층 반사막(2)의 EUV광에 대한 반사율이 저하된다고 하는 문제가 발생하는 경우가 있다. 본 실시 형태에서는, 저굴절률층이, Ru 및/또는 Rh에 더하여, 소정의 첨가 원소를 더 포함함으로써, 이 문제의 발생을 억제할 수 있다.

[0061] 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)의 저굴절률층은, 소정의 첨가 원소로서, 일함수가 3.7eV 초과 4.7eV 미만의 범위에 있는 첨가 원소를 더 포함한다. 또한, Ru의 일함수는 4.71eV이며, Rh의 일함수는 4.98eV이므로, 첨가 원소의 일함수는, Ru의 일함수보다 낮다. 그 때문에, 첨가 원소를 저굴절률층에 첨가함으로써, 저굴절률층으로의 고굴절률층의 재료(Si)의 확산을 억제할 수 있다. 한편, 고굴절률층이, Ru의 일함수와 동일하거나, 그것보다 큰 일함수를 갖는 원소를 포함하는 경우에는, 고굴절률층의 Si가 저굴절률층으로 확산된다고 하는 문제가 발생한다. 또한, Mg의 일함수는 3.66eV이므로, 첨가 원소의 일함수는, Mg의 일함수보다 높다. Mg의 일함수와 동일하거나, 그것보다 낮은 일함수를 갖는 원소를 저굴절률층에 첨가한 경우에는, 스퍼터링에 의한 성막을 위한 순금속 타깃의 제조가 곤란해진다. 그 때문에, 첨가 원소의 일함수는, 상술한 범위인 것이 필요하다. 첨가 원소의 일함수란, 합금이 아니라, 1종류의 첨가 원소로 이루어지는 금속의 일함수를 의미한다.

[0062] 또한, 일함수는, 진공 준위와, 페르미 준위의 차라고 생각된다. 따라서, 첨가 원소는, 금속의 페르미 준위의 크기에 기초하여 선택할 수도 있다. 즉, 저굴절률층에 포함되는 첨가 원소는, Ru의 페르미 준위보다도 높고, 또한 마그네슘(Mg)의 페르미 준위보다도 낮은 페르미 준위를 갖는 금속 원소이다.

[0063] 고굴절률층의 재료인 규소(Si)는, 금속 중에 확산되기 쉬운 성질이 있는 것이 알려져 있다. 금속 중으로의 Si의 확산되기 쉬움은, 금속의 일함수에 의존한다. 즉, 저굴절률층의 금속의 일함수가 커지면, Si가 금속(저굴절률층) 중에 확산되기 쉬워진다. 이 결과, 다층 반사막(2)에 의한 EUV광의 반사율은 저하된다. 반사율의 저하

는, 다층 반사막(2)의 어닐 후에, 특히 현저하게 발생하는 경우가 있다. 반대로, 금속의 일함수가 작아지면, Si가 금속(저굴절률층) 중에 확산되기 어려워진다. 따라서, Si를 포함하는 고굴절률층과 조합하여 다층 반사막(2)을 형성하기 위한 저굴절률층에 포함되는 첨가 원소는, 일함수가 작은 금속인 것이 바람직하다.

[0064] 마찬가지로, Si 박막과, 금속 박막이 접하는 경우, 금속의 일함수가 커지면, Si 박막과 금속 박막의 밀착성은 저하된다. 반대로, 금속의 일함수가 작아지면, Si 박막과 금속 박막의 밀착성은 향상된다. 따라서, Si를 포함하는 고굴절률층과 조합하여 다층 반사막(2)을 형성하기 위한 저굴절률층에 포함되는 첨가 원소는, 일함수가 작은 금속인 것이 바람직하다.

[0065] 상술한 것으로부터, Ru만으로 이루어지는 저굴절률층, Rh만으로 이루어지는 저굴절률층, 및 RuRh만으로 이루어지는 저굴절률층의 경우에 비해, Ru의 일함수인 4.71eV보다도 작은 일함수를 갖는 첨가 원소를 포함하는 저굴절률층의 경우에는, 저굴절률층으로의 Si의 확산을 적게 할 수 있는 것을 이해할 수 있다. 또한, 저굴절률층과 고굴절률층의 밀착성을 향상시킬 수 있는 것을 이해할 수 있다.

[0066] 또한, 불순물의 도핑이 없는 진성 반도체의 Si의 경우, Si의 일함수는, 4.61eV(진공 준위와, 밴드 갭의 정확히 중간(페르미 준위)의 차)로 된다. 첨가 원소로서, Si의 일함수보다도 낮은 일함수를 갖는 금속을 사용함으로써, 저굴절률층으로의 Si의 확산을, 보다 확실하게 억제할 수 있다.

[0067] 상술한 바와 같이, Ru 및/또는 Rh에 소정의 첨가 원소를 첨가한 재료의 저굴절률층을 사용함으로써, 얕은 실효 반사면을 갖고, Si를 포함하는 고굴절률층으로부터 저굴절률층으로 Si 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제할 수 있다. 이 결과, 다층 반사막 구비 기판(90)의 다층 반사막(2)의, EUV광에 대한 반사율의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 다층 반사막(2)의 저굴절률층과, 고굴절률층의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0068] 도 7에, 금속 원소의 원자 번호와, 일함수의 관계를 도시한다. 도 7의 파선으로 나타내는 사각형의 내측의 원소는, 일함수가 3.7eV 초과 4.7eV 미만의 범위에 있는 금속 원소이다. 저굴절률층이, 이들 금속 원소를 첨가 원소로서 포함함으로써, Si를 포함하는 고굴절률층으로부터 저굴절률층으로 Si 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제하여, 저굴절률층과, 고굴절률층의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0069] 표 2에, 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)의 다층 반사막(2)의 저굴절률층에 포함되는 첨가 원소의 일람표를 나타낸다. 표 2에는, 각 첨가 원소의 일함수, 굴절률(n) 및 소쇠 계수(k)를 나타낸다. 또한, 본 명세서에서는, 첨가 원소를 「X」로서 나타내는 경우가 있다. 예를 들어, 저굴절률층이, Ru 및 첨가 원소를 재료로 하는 경우, 저굴절률층의 재료를, RuX로 기재하는 경우가 있다.

[0070] 본 실시 형태에 있어서, 저굴절률층은, 탈륨(Tl), 하프늄(Hf), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 망간(Mn), 인듐(In), 갈륨(Ga), 카드뮴(Cd), 비스무트(Bi), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은(Ag), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 니오븀(Nb), 주석(Sn), 아연(Zn), 수은(Hg), 크롬(Cr), 철(Fe), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo) 및 구리(Cu)로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가 원소를 포함한다. 이들 첨가 원소의 일함수는, 3.7eV 초과 4.7eV 미만의 범위이다. 그 때문에, Si를 포함하는 고굴절률층으로부터 저굴절률층으로 Si 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제하고, 저굴절률층과, 고굴절률층의 밀착성을 향상시킬 수 있다.

[0071] 일함수가 낮은 첨가 원소의 쪽이, 저굴절률층으로의 Si의 확산을 보다 적게 할 수 있다. 그 때문에, 첨가 원소를, 일함수의 크기에 의해, 3개의 확산 방지 그룹으로 나눌 수 있다. 확산 방지 그룹 A에 포함되는 첨가 원소는, 일함수가 3.7eV 초과 4.3eV 이하의 첨가 원소이다. 확산 방지 그룹 B에 포함되는 첨가 원소는, 일함수가 4.3eV보다 높고 4.5eV 이하인 첨가 원소이다. 확산 방지 그룹 C에 포함되는 첨가 원소는, 일함수 4.5eV보다 높고 4.7eV 미만의 첨가 원소이다. 표 2의 「확산 방지 그룹」란에, 각 첨가 원소의 확산 방지 그룹을 나타낸다.

[0072] 또한, 확산 방지 그룹 A에 속하는 첨가 원소는, Tl, Hf, Ti, Zr, Mn, In, Ga, Cd, Bi, Ta, Pb, Ag, Al, V, Nb 및 Sn이다. 확산 방지 그룹 B에 속하는 첨가 원소는, Zn, Hg, Cr 및 Fe이다. 확산 방지 그룹 C에 속하는 첨가 원소는, Sb, W, Mo 및 Cu이다.

[0073] 저굴절률층에 대한 첨가 원소의 첨가량이 적은 경우에는, 저굴절률층으로의 Si의 확산이 일어나기 쉬워지기 때문에, 다층 반사막(2)의 반사율이 저하될 가능성이 있다. 저굴절률층으로의 Si의 확산을 억제하기 위해, 확산 방지 그룹 A, B 및 C에 속하는 첨가 원소는, 저굴절률층의 첨가량의 하한을 가질 수 있다. 확산 방지 그룹 A의 첨가 원소의 첨가량은, 1원자% 이상인 것이 바람직하고, 3원자% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 확산 방지 그룹 B의 첨가 원소의 첨가량은, 4원자% 이상인 것이 바람직하고, 7원자% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 확산 방지 그룹 C의 첨가량의 첨가 원소는, 8원자% 이상인 것이 바람직하고, 12원자% 이상으로 하는

것이 보다 바람직하다. 표 2의 「하한(원자%)」란에, 각 첨가 원소의 확산 방지 그룹을 나타낸다.

[0074] 또한, 저굴절률층의 주재료의 함유량(Ru 함유량, Rh 함유량 또는 RuRh 함유량)에 대한 확산 방지 그룹 A의 첨가 원소의 함유량의 비율(첨가 원소의 함유량/주재료의 함유량)은, 0.01 이상인 것이 바람직하고, 0.03 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 저굴절률층의 주재료의 함유량에 대한 확산 방지 그룹 B의 첨가 원소의 함유량의 비율은, 0.04 이상인 것이 바람직하고, 0.08 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 저굴절률층의 주재료의 함유량에 대한 확산 방지 그룹 C의 첨가 원소의 함유량의 비율은, 0.09 이상인 것이 바람직하고, 0.13 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0075] 저굴절률층으로의 Si의 확산을 억제하기 위해, 첨가 원소는, 확산 방지 그룹 A 및 B에 속하는 첨가 원소인 것이 바람직하고, 확산 방지 그룹 A에 속하는 첨가 원소인 것이 보다 바람직하다. 또한, 첨가 원소는, 확산 방지 그룹 A, B 및/또는 C로부터 복수 선택해도 된다.

[0076] 도 8에, 첨가 원소의 굴절률(n)과, 소쇠 계수(k)의 관계를 도시한다. 도 8에 있어서, 실선으로 나타내는 곡선은, 굴절률(n)과 소쇠 계수(k)의 관계가,

[0077] $k=(1.735/n-1.716)^2$ … 식 (1)

[0078] 인 것을 나타내는 곡선이다. 저굴절률층의 재료가, 식 (1)의 실선 상의 굴절률(n) 및 소쇠 계수(k)인 경우, 이 저굴절률층과, Si의 고굴절률층의 적층 구조의 다층 반사막(2)을 형성하였을 때, 다층 반사막(2)의 파장 13.5㎚의 EUV광에 대한 반사율은, 시뮬레이션에 의해 50%라고 예측할 수 있다. 또한, 시뮬레이션에서는, 고굴절률층(Si) 1층과, 굴절률(n)이 0.88 이상 0.96 이하 또한 소쇠 계수(k)가 0 이상 0.08 이하인 저굴절률층 1층을 이 순으로 적층한 2층을 1주기로 하고, 그것을 40주기만큼 적층시킨 다층막을 모델로 하였다. 또한, 「파장 13.5㎚의 EUV광에 대한 반사율」이란, 상기 시뮬레이션에 있어서, 고굴절률층의 막 두께를 0㎚ 이상 6㎚ 이하, 저굴절률층의 막 두께를 0㎚ 이상 6㎚ 이하의 범위에서 가변으로 하고, 계산된 최대의 반사율을 사용하였다.

[0079] 또한, 도 8에 있어서, 파선으로 나타내는 곡선은, 굴절률(n)과 소쇠 계수(k)의 관계가,

[0080] $k=0.0021n^{-51.65}$ … 식 (2)

[0081] 인 것을 나타내는 곡선이다. 저굴절률층의 재료가, 식 (2)의 파선 상의 굴절률(n) 및 소쇠 계수(k)인 경우, 이 저굴절률층과, Si의 고굴절률층의 적층 구조의 다층 반사막(2)을 형성하였을 때, 다층 반사막(2)의 파장 13.5㎚의 EUV광에 대한 반사율은, 시뮬레이션에 의해 35%라고 예측할 수 있다. 또한, 시뮬레이션에서는, 고굴절률층(Si) 1층과, 굴절률(n)이 0.88 이상 0.96 이하 또한 소쇠 계수(k)가 0 이상 0.08 이하인 저굴절률층 1층을 이 순으로 적층한 2층을 1주기로 하고, 그것을 40주기만큼 적층시킨 다층막을 모델로 하였다. 또한, 「파장 13.5㎚의 EUV광에 대한 반사율」이란, 상기 시뮬레이션에 있어서, 고굴절률층의 막 두께를 0㎚ 이상 6㎚ 이하, 저굴절률층의 막 두께를 0㎚ 이상 6㎚ 이하의 범위에서 가변으로 하고, 계산된 최대의 반사율을 사용하였다.

[0082] 도 8에는, 각 첨가 원소의 굴절률(n)과 소쇠 계수(k)의 관계를 나타내고 있다. 파장 13.5㎚의 EUV광에 대한 반사율은, 첨가 원소의 굴절률(n) 및 소쇠 계수(k)의 값에 의해, 예측할 수 있다. 예를 들어, Mo의 저굴절률층과, Si의 고굴절률층을 갖는 다층 반사막(2)의 경우에는, 도 8에 도시한 Mo의 굴절률(n) 및 소쇠 계수(k)의 값으로부터, EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율을 예측할 수 있다. 또한, 이 반사율을 예측하기 위한 모델은, 고굴절률층(Si) 1층과, 저굴절률층 1층을 이 순으로 적층한 2층을 1주기로 하여, 그것을 40주기만큼 적층시킨 다층막이며, 반사율은, 고굴절률층의 막 두께를 0㎚ 이상 6㎚ 이하, 저굴절률층의 막 두께를 0㎚ 이상 6㎚ 이하의 범위에서 가변으로 하고, 예측된 최대의 반사율이다. 또한, 도 8은, 다층 반사막(2)의 적층수가 40주기일 때의 경우의 예측이지만, 적층수가 40주기 미만, 예를 들어 35주기 정도인 경우라도 마찬가지의 경향이라고 할 수 있다.

[0083] 도 8에 도시한 관계로부터, 첨가 원소의 반사율에 미치는 영향에 의해, 첨가 원소를, 3개의 광학 특성 그룹으로 나눌 수 있다. 광학 특성 그룹 a(도 8에 「Group a」로서 나타냄)에 포함되는 첨가 원소는, 반사율이 식 (1)의 실선(반사율 50%)보다도 높은 첨가 원소이다. 광학 특성 그룹 b(도 8에 「Group b」로서 나타냄)에 포함되는 첨가 원소는, 반사율이, 식 (1)의 실선(반사율 50%)보다도 낮고, 식 (2)의 파선(반사율 35%)보다도 높은 첨가 원소이다. 광학 특성 그룹 c(도 8에 「Group c」로서 나타냄)에 포함되는 첨가 원소는, 반사율이, 식 (2)의 파선(반사율 35%)보다도 낮은 첨가 원소이다. 표 2의 「광학 특성 그룹」란에, 각 첨가 원소의 광학 특성 그룹을 나타낸다.

[0084] EUV광에 대한 다층 반사막(2)의 반사율을 높게 유지하기 위해, 저굴절률층으로의 첨가 원소의 첨가량은 상한을 가질 수 있다. 저굴절률층에 대한 첨가 원소의 첨가량이 많은 경우에는, 다층 반사막(2)의 반사율이 저하되기 때문이다. 광학 특성 그룹 a의 첨가 원소의 첨가량은, 50원자% 이하인 것이 바람직하고, 40원자% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 광학 특성 그룹 b의 첨가 원소의 첨가량은, 30원자% 이하인 것이 바람직하고, 20원자% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 광학 특성 그룹 c의 첨가 원소의 첨가량은, 15원자% 이하인 것이 바람직하고, 10원자% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 표 2의 「상한(원자%)」란에, 각 첨가 원소의 광학 특성 그룹을 나타낸다.

[0085] 또한, 저굴절률층의 주재료의 함유량(Ru 함유량, Rh 함유량 또는 RuRh 함유량)에 대한 광학 특성 그룹 a의 첨가 원소의 함유량의 비율(첨가 원소의 함유량/주재료의 함유량)은, 0.56 이하인 것이 바람직하고, 0.44 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 저굴절률층의 주재료의 함유량에 대한 광학 특성 그룹 b의 첨가 원소의 함유량의 비율은, 0.33 이하인 것이 바람직하고, 0.22 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 저굴절률층의 주재료의 함유량에 대한 광학 특성 그룹 c의 첨가 원소의 함유량의 비율은, 0.17 이하인 것이 바람직하고, 0.11 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0086] 또한, 광학 특성 그룹 a에 속하는 첨가 원소는, 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb) 및 몰리브덴(Mo)이다. 광학 특성 그룹 b에 속하는 첨가 원소는, 탈륨(Tl), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 인듐(In), 카드뮴(Cd), 탄탈(Ta), 납(Pb), 은(Ag), 바나듐(V), 수은(Hg), 크롬(Cr) 및 텅스텐(W)이다. 광학 특성 그룹 c에 속하는 첨가 원소는, 하프늄(Hf), 갈륨(Ga), 비스무트(Bi), 알루미늄(Al), 주석(Sn), 아연(Zn), 철(Fe), 안티몬(Sb) 및 구리(Cu)이다.

[0087] 양호한 광학 특성을 얻기 위해, 첨가 원소는, 광학 특성 그룹 a 및 b에 속하는 첨가 원소인 것이 바람직하고, 광학 특성 그룹 a에 속하는 첨가 원소인 것이 보다 바람직하다. 또한, 첨가 원소는, 광학 특성 그룹 a, b 및/또는 c로부터 복수 선택해도 된다.

[0088] 이상 설명한 것으로부터, 저굴절률층 중의 첨가 원소의 바람직한 함유량의 범위는, 표 2에 나타내는 대로이다. 또한, Tl이 첨가 원소인 경우의 저굴절률층의 주재료의 함유량(Ru 함유량, Rh 함유량 또는 RuRh 함유량)은, 70원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Hf가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 85원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Ti가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Zr이 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 50원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Mn이 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. In이 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Ga가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 85원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Cd가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Bi가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 85원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Ta가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Pb가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Ag가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Al이 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 85원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. V가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Nb가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 50원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Sn이 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 85원자% 초과 99원자% 미만인 것이 바람직하다. Zn이 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 85원자% 초과 96원자% 미만인 것이 바람직하다. Hg가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 96원자% 미만인 것이 바람직하다. Cr이 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 96원자% 미만인 것이 바람직하다. Fe가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 85원자% 초과 96원자% 미만인 것이 바람직하다. Sb가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 85원자% 초과 92원자% 미만인 것이 바람직하다. W가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 70원자% 초과 92원자% 미만인 것이 바람직하다. Mo가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 50원자% 초과 92원자% 미만인 것이 바람직하다. Cu가 첨가 원소인 경우의 주재료의 함유량은, 85원자% 초과 92원자% 미만인 것이 바람직하다.

[0089] 첨가 원소가 복수의 원소의 합금인 경우에는, 상술한 각 첨가 원소의 적절한 함유량, 및 합금 중의 각 원소의 배합량에 기초하여, 저굴절률층 중의 합금 첨가 원소의 적절한 배합량을 추정할 수 있다. 또한, 저굴절률층은, 주재료인 Ru 및 Rh, 그리고 표 2에 기재한 첨가 원소 이외의 원소를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 주재료 및 첨가 원소 이외의 원소를 포함하는 경우에는, 저굴절률층에, 고굴절률층의 Si가 확산될 가능성이 높아지기 때문이다. 따라서, 저굴절률층은, Ru 및/또는 Rh, 그리고 소정의 첨가 원소만으로 이루어지는 것이

바람직하다.

[0090] 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)은, 저굴절률층과 고굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하였을 때, 적층 구조가 40주기 미만인 것이 바람직하다. 다층 반사막(2)의 적층 구조는, 35주기 이하인 것이 보다 바람직하고, 30주기 이하인 것이 더욱 바람직하다. 본 실시 형태의 다층 반사막(2)의 실효 반사면은 얕으므로, 종래의 다층 반사막(2)과 비교하여 적은 주기수로 적절한 반사율을 얻을 수 있다. 그 때문에, 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)을 사용함으로써, 3D 효과를 억제할 수 있다. 또한, 다층 반사막(2)으로서 적절한 반사율을 갖기 위해, 적층 구조는, 20주기 이상인 것이 바람직하고, 25주기 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0091] 다층 반사막(2)의 형성 시에, 기판(1)의 표면 상에, 먼저 고굴절률층을 형성하고, 다음으로 저굴절률층을 형성할 수 있다. 이 경우, 다층 반사막(2)은, 기판(1) 상에 고굴절률층 및 저굴절률층을 1주기로 하여, 소정의 주기수의 적층 구조이다. 다층 반사막(2)의 최상층은, 저굴절률층이다. 이 구조의 다층 반사막(2)의 경우, 저굴절률층이 다층 반사막(2)의 최표면을 구성하면 저굴절률층을 구성하는 재료에 따라서는 용이하게 산화되어 버려 반사형 마스크(200)의 반사율이 감소되는 경우가 있다. 그 때문에, 최상층의 저굴절률층 상에 고굴절률층을 더 형성하여 다층 반사막(2)으로 하는 것이 바람직하다. 최상층의 저굴절률층 상에 고굴절률층 대신에 Si를 재료로 하는 Si층을 형성할 수도 있다.

[0092] 다층 반사막(2)의 형성 시에, 기판(1)의 표면 상에, 먼저 저굴절률층을 형성하고, 다음으로 고저굴절률층을 형성할 수 있다. 이 경우, 다층 반사막(2)은, 기판(1) 상에 저굴절률층 및 고굴절률층을 1주기로 하여, 소정의 주기수의 적층 구조이다. 이 구조의 경우에는, 최상층이 고굴절률층이 되므로, 그 상태 그대로여도 된다.

[0093] 또한, 상술한 바와 같이, 다층 반사막(2)의 최상층이 고굴절률층인 경우에는, 다층 반사막(2) 상에, 후술하는 보호막(3)을 형성하는 것이 바람직하다.

[0094] 한편, 본 실시 형태의 다층 반사막(2)의 저굴절률층이, 루테늄(Ru)을 포함하는 경우, 다층 반사막(2)의 최상층을 저굴절률층으로 할 수 있다. Ru는, 후술하는 반사형 마스크(200)의 제조 공정에 있어서의 드라이 에칭 및 세정으로부터 다층 반사막(2)을 보호한다고 하는 기능을 갖기 때문이다. 이 경우, 최상층의 저굴절률층은, 보호막(3)으로서의 기능을 겸할 수 있다.

[0095] 이상의 설명한 것으로부터, 다층 반사막(2)의 구조는, 저굴절률층이 Ru를 포함하는 것이 바람직하고, 기판(1)측으로부터 고굴절률층과, Ru를 포함하는 저굴절률층을 이 순으로 적층하고, 최상층이 저굴절률층이 되는 구조인 것이 바람직하다. 또한, 최상층의 저굴절률층의 막 두께 및 조성은, 드라이 에칭 내성, 및 세정 내성의 점에서, 적절히 조정할 수 있다. 단, 높은 반사율의 다층 반사막(2)을 얻기 위해서는, 최상층의 저굴절률층의 막 두께 및 조성은, 다른 저굴절률층의 막 두께 및 조성과 동일한 것이 바람직하다.

[0096] 본 실시 형태에 사용하는 다층 반사막(2)의 단독으로의 반사율은, 예를 들어 65% 이상이다. 다층 반사막(2)의 반사율의 상한은, 예를 들어 73%이다. 또한, 다층 반사막(2)에 포함되는 층의 두께 및 주기는, 브래그의 법칙을 충족시키도록 선택할 수 있다. 파장 13.5㎚의 EUV광을 반사하기 위한 다층 반사막(2)의 경우에는, 1주기(고굴절률층 및 저굴절률층의 1페어)의 막 두께는, 7㎚ 정도인 것이 바람직하다.

[0097] 다층 반사막(2)은, 공지의 방법에 의해 형성할 수 있다. 다층 반사막(2)은, 예를 들어 이온빔 스퍼터링법, 마그네트론 스퍼터링법 및 반응성 스퍼터링 등에 의해 형성할 수 있다.

[0098] 예를 들어, 다층 반사막(2)이 Nb를 저굴절률층의 첨가 원소로 한 RuNb/Si 다층막인 경우, 이온빔 스퍼터링법에 의해, RuNb 타깃을 사용하여, 두께 3㎚ 정도의 RuNb막을 기판(1) 상에 형성한다. 다음으로, Si 타깃을 사용하여, 두께 4㎚ 정도의 Si막을 형성한다. 이와 같은 조작을 반복함으로써, RuNb/Si막이 20 내지 39주기 적층된 다층 반사막(2)을 형성할 수 있다. 이때, 다층 반사막(2)의 기판(1)과 반대 측의 표면층은, Si를 포함하는 층(Si막)이다. 1주기의 RuNb/Si막의 두께는, 7㎚인 것이 바람직하다.

[0099] <보호막(3)>

[0100] 도 2에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)은, 다층 반사막(2) 상에 마련된 보호막(3)을 갖는 것이 바람직하다.

[0101] 후술하는 반사형 마스크(200)의 제조 공정에 있어서의 드라이 에칭 및 세정으로부터 다층 반사막(2)을 보호하기 위해, 다층 반사막(2) 상에, 또는 다층 반사막(2)의 표면에 접하도록 보호막(3)을 형성할 수 있다. 또한, 보호막(3)은, 전자선(EB)을 사용한 전사 패턴(흡수체 패턴(4a))의 흑색 결함 수정 시에, 다층 반사막(2)을 보호하는 기능도 갖고 있다. 다층 반사막(2) 상에 보호막(3)이 형성됨으로써, 반사형 마스크(200)를 제조할 때의 다층

반사막(2)의 표면으로의 대미지를 억제할 수 있다. 그 결과, 다층 반사막(2)의 EUV광에 대한 반사율 특성이 양호해진다.

[0102] 도 2에서는, 보호막(3)이 1층인 경우를 나타내고 있다. 그러나, 보호막(3)을 2층의 적층 구조로 할 수 있다. 또한, 보호막(3)을 3층 이상의 적층 구조로 하고, 최하층 및 최상층을, 예를 들어 Ru를 함유하는 물질로 이루어지는 층으로 하고, 최하층과 최상층 사이에, Ru 이외의 금속, 혹은 합금을 개재시킨 것으로 할 수 있다. 보호막(3)은, 예를 들어 루테늄을 주성분으로서 포함하는 재료에 의해 형성된다. 루테늄을 주성분으로서 포함하는 재료로서는, Ru 금속 단체, Rh 금속 단체, Ru에 티타늄(Ti), 니오븀(Nb), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 붕소(B), 란탄(La), 코발트(Co) 및 레늄(Re)으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 함유한 Ru 합금, 및 그것들에 질소를 포함하는 재료를 들 수 있다.

[0103] 보호막(3)에 사용하는 Ru 합금의 Ru 함유 비율은 50원자% 이상 100원자% 미만, 바람직하게는 80원자% 이상 100원자% 미만, 보다 바람직하게는 95원자% 이상 100원자% 미만이다. 이 경우의 보호막(3)은, EUV광의 반사율을 충분히 확보하면서, 마스크 세정 내성, 흡수체막(4)을 에칭 가공하였을 때의 에칭 스토퍼 기능, 및 다층 반사막(2)의 경시적 변화 방지의 기능을 겸비하는 것이 가능해진다.

[0104] 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)은, 보호막(3)은, 저굴절률층과 동일한 재료를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)은, 보호막(3)은, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나와, 저굴절률층과 동일한 첨가 원소(X)를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0105] 상술한 바와 같이, 저굴절률층은, 루테늄(Ru) 및 로듐(Rh)으로부터 선택되는 적어도 하나와, 상술한 소정의 첨가 원소 X를 포함한다. 그 때문에, 보호막(3)도, 저굴절률층과 동일한 재료(RuX, RhX 또는 RuRhX)를 포함하는 것이 바람직하다. 본 실시 형태의 다층 반사막 구비 기판(90)에 있어서, 보호막(3)이, 저굴절률층과 동일한 재료를 포함함으로써, 다층 반사막(2)의 일부로서의 기능을 하는 것을 기대할 수 있게 된다. 그 때문에, 다층 반사막(2)의 반사율의 향상을 기대할 수 있다. 또한, 저굴절률층과 동일한 재료를 사용함으로써, 보호막(3)을 보다 용이하게 형성할 수 있다. 또한, 보호막(3)은, 저굴절률층과 동일한 원소로 동일한 조성비의 재료로 이루어지는 것이 보다 바람직하다.

[0106] 보호막(3)의 막 두께는, 보호막(3)으로서의 기능을 하는 것이 가능한 한 특별히 제한되지는 않는다. EUV광의 반사율의 관점에서, 보호막(3)의 막 두께는, 바람직하게는 1.0nm 내지 8.0nm, 보다 바람직하게는, 1.5nm 내지 6.0nm이다.

[0107] 보호막(3)이, 저굴절률층과 동일한 조성의 재료인 경우에는, 보호막(3)의 막 두께는, 다층 반사막(2)의 저굴절률층의 막 두께와 동일한 막 두께인 것이 바람직하다. 이 경우, 보호막(3)은, 다층 반사막(2)의 고굴절률층의 표면에 접하여 형성되는 것이 바람직하다. 이 결과, 보호막(3)은, 다층 반사막(2)의 일부로서의 기능을 가질 수 있다.

[0108] 상술한 다층 반사막(2)의 최상층이, 저굴절률층인 경우, 이 최상층의 저굴절률층은, 보호막(3)을 겸할 수 있다. 본 실시 형태의 저굴절률층은, 루테늄(Ru) 및/또는 로듐(Rh), 그리고 소정의 첨가 원소를 재료로 하는 박막이므로, 보호막(3)으로서의 기능을 갖는 것이 가능하다. 그 때문에, 후술하는 반사형 마스크 블랭크(100)를 사용하여 반사형 마스크(200)(EUV 마스크)를 제조할 때, 다층 반사막(2)의 표면으로의 대미지를 억제할 수 있으므로, EUV광에 대한 반사율 특성이 양호해진다.

[0109] 보호막(3)의 형성 방법으로서는, 공지의 막 형성 방법을 특별히 제한없이 채용할 수 있다. 구체예로서는, 보호막(3)의 형성 방법으로서, 이온빔 스퍼터링법, 마그네트론 스퍼터링법, 반응성 스퍼터링법, 기상 성장법(CVD), 및 진공 증착법을 들 수 있다.

[0110] <흡수체막(4)>

[0111] 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)는, 상술한 다층 반사막 구비 기판(90)의 다층 반사막(2) 상에, 또는 다층 반사막(2) 상에 형성된 보호막(3) 상에 흡수체막(4)을 구비한다.

[0112] 도 3은 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)의 일례를 도시하는 단면 모식도이다. 도 3에 도시한 반사형 마스크 블랭크(100)는, 도 1에 도시한 다층 반사막 구비 기판(90)의 다층 반사막(2) 상에, EUV광을 흡수하기 위한 흡수체막(4)을 갖는다. 또한, 반사형 마스크 블랭크(100)는, 흡수체막(4) 상에, 레지스트막(11) 등의 다른 박막을 더 가질 수 있다. 도 3에 도시한 구조의 경우, 다층 반사막(2)의 최상층은, RuX 또는 RuRhX를 포함하는 저굴절률층인 것이 바람직하다.

[0113] 도 4는 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)의 일례를 도시하는 단면 모식도이다. 도 4에 도시한 반사형 마스크 블랭크(100)는, 도 2에 도시한 다층 반사막 구비 기판(90)의 보호막(3) 상에, EUV광을 흡수하기 위한 흡수체막(4)을 갖는다. 또한, 반사형 마스크 블랭크(100)는, 흡수체막(4) 상에, 레지스트막(11) 등의 다른 박막을 더 가질 수 있다.

[0114] 도 5는 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)의 다른 예를 도시하는 단면 모식도이다. 도 5에 도시한 바와 같이, 반사형 마스크 블랭크(100)는, 흡수체막(4) 상에, 에칭 마스크막(6)을 가질 수 있다. 또한, 반사형 마스크 블랭크(100)는, 에칭 마스크막(6) 상에, 레지스트막(11) 등의 다른 박막을 더 가질 수 있다.

[0115] 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)에서는, 흡수체막(4)이 EUV광을 흡수할 수 있기 때문에, 반사형 마스크 블랭크(100)의 흡수체막(4)을 패터닝함으로써, 본 발명의 반사형 마스크(200)(EUV 마스크)를 제조할 수 있다. 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)를 사용함으로써, 얕은 실효 반사면을 갖고, 저굴절률층과, 고굴절률층 사이에서 재료가 되는 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제할 수 있는 다층 반사막(2)을 갖는 반사형 마스크 블랭크(100)를 얻을 수 있다.

[0116] 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, EUV광의 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 흡수하여 감광하면서 패턴 전사에 악영향이 없는 레벨에서 일부의 광을 반사시킨다. 또한, 흡수체막(4)이 형성되어 있지 않은 영역(필드부)에서는, EUV광은, (보호막(3)이 있는 경우에는 보호막(3)을 통해) 다층 반사막(2)에서 반사된다. 그 때문에, 위상 시프트 기능을 갖는 흡수체막(4)으로부터의 반사광과, 필드부로부터의 반사광 사이에 원하는 위상차가 발생한다. 위상 시프트 기능을 갖는 흡수체막(4)은, 흡수체막(4)으로부터의 반사광과, 다층 반사막(2)으로부터의 반사광의 위상차가 170도 내지 260도가 되도록 형성되는 것이 바람직하다. 반전된 위상차의 광끼리가 패턴 에지부에서 서로 간섭함으로써, 투영 광학상의 상 콘트라스트가 향상된다. 그 상 콘트라스트의 향상에 수반하여 해상도가 높아져, 노광량 여유도, 및 초점 여유도 등의 노광에 관한 각종 여유도를 크게 할 수 있다.

[0117] 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 공정수를 삭감할 수 있어 생산 효율이 향상된다. 다층막의 경우에는, 상층 흡수체막이, 광을 사용한 마스크 패턴 결함 검사 시의 반사 방지막으로 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, 흡수체막(4)에 다양한 기능을 부가하는 것이 가능해진다. 흡수체막(4)이 위상 시프트 기능을 갖는 경우에는, 다층막으로 함으로써 광학면에서의 조정의 범위를 크게 할 수 있으므로, 원하는 반사율을 얻는 것이 용이해진다.

[0118] 흡수체막(4)의 재료로서는, EUV광을 흡수하는 기능을 갖고, 에칭 등에 의해 가공이 가능(바람직하게는 염소(Cl)계 가스 및/또는 불소(F)계 가스의 드라이 에칭으로 에칭 가능)하며, 보호막(3)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), 루테늄(Ru), 몰리브덴(Mo), 니오븀(Nb), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 및 규소(Si)로부터 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.

[0119] 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 사용하여, 산소 또는 질소를 첨가한 아르곤 가스를 사용한 반응성 스퍼터링법에 의해 성막할 수 있다.

[0120] 또한, 평활성 및 평탄성의 점에서, 흡수체막(4)의 결정 상태는, 아몰퍼스상 또는 미결정의 구조인 것이 바람직하다. 흡수체막(4)의 표면이 평활 혹은 평탄하지 않은 경우, 흡수체 패턴(4a)의 에지 러프니스가 커져, 패턴의 치수 정밀도가 나빠지는 경우가 있다. 흡수체막(4)의 바람직한 표면 조도는, 제곱 평균 평방근 조도(Rms)로, 0.5㎚ 이하이며, 보다 바람직하게는 0.4㎚ 이하, 더욱 바람직하게는 0.3㎚ 이하이다.

[0121] <에칭 마스크막(6)>

[0122] 도 5에 도시한 바와 같이, 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)는, 흡수체막(4) 상에, 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.

[0123] 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크(100)는, 흡수체막(4) 상에, 에칭 마스크막(6)을 갖는 것이 바람직하다.

[0124] 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.

[0125] 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.

[0126] 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.

[0127] 에칭 마스크막(6)의 막 두께는, 패턴을 고정밀도로 흡수체막(4)에 형성하기 위해, 3㎚ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 에칭 마스크막(6)의 막 두께는, 레지스트막(11)의 막 두께를 얇게 하기 위해, 15㎚ 이하인 것이 바람직하다.

[0128] <이면 도전막(5)>

[0129] 기판(10)의 이면(다층 반사막(2)이 형성된 측과 반대 측의 면) 상에, 정전 척용의 이면 도전막(5)을 형성할 수 있다. 정전 척용으로서, 이면 도전막(5)에 요구되는 시트 저항은, 통상 100Ω/□(Ω/square) 이하이다. 이면 도전막(5)은, 예를 들어 크롬 또는 탄탈 등의 금속, 또는 그것들의 합금의 타깃을 사용한 마그네트론 스퍼터링법 또는 이온빔 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다. 이면 도전막(5)의 재료는, 크롬(Cr) 또는 탄탈(Ta)을 포함하는 재료인 것이 바람직하다. 예를 들어, 이면 도전막(5)의 재료는, Cr에, 붕소, 질소, 산소 및 탄소로부터 선택되는 적어도 하나를 함유한 Cr 화합물인 것이 바람직하다. Cr 화합물로서는, 예를 들어 CrN, CrON, CrCN, CrCON, CrBN, CrBON, CrBCN 및 CrBOCN 등을 들 수 있다. 또한, 이면 도전막(5)의 재료는, Ta(탄탈), Ta를 함유하는 합금, 또는 이들 중 어느 것에 붕소, 질소, 산소, 및 탄소 중 적어도 하나를 함유한 Ta 화합물인 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.

[0130] 이면 도전막(5)의 막 두께는, 정전 척용의 막으로서 기능하는 한 특별히 한정되지는 않는다. 이면 도전막(5)의 막 두께는, 예를 들어 10㎚ 내지 200㎚이다.

[0131] <반사형 마스크(200)>

[0132] 도 6d에 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.

[0133] 도 6a 내지 도 6d는 반사형 마스크(200)의 제조 방법의 일례를 도시하는 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.

[0134] 먼저, 기판(1)과, 기판(1) 상에 형성된 다층 반사막(2)과, 다층 반사막(2) 상에 형성된 보호막(3)과, 보호막(3) 상에 형성된 흡수체막(4)을 갖는 반사형 마스크 블랭크(100)를 준비한다. 다음으로, 흡수체막(4) 상에, 레지스트막(11)을 형성하여, 레지스트막(11) 구비 반사형 마스크 블랭크(100)를 얻는다(도 6a). 레지스트막(11)에, 전자선 묘화 장치에 의해 패턴을 묘화하고, 또한 현상·린스 공정을 거침으로써, 레지스트 패턴(11a)을 형성한다(도 6b).

[0135] 레지스트 패턴(11a)을 마스크로 하여, 흡수체막(4)을 드라이 에칭한다. 이에 의해, 흡수체막(4)의 레지스트 패턴(11a)에 의해 피복되어 있지 않은 부분이 에칭되어, 흡수체 패턴(4a)이 형성된다(도 6c).

[0136] 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_6, 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_2를 소정의 비율로 포함하는 혼합 가스를 사용할 수 있다. 이들 에칭 가스는, 필요에 따라서, 또한, He 및/또는 Ar 등의 불활성 가스를 포함할 수 있다.

[0137] 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 6d).

[0138] 또한, 흡수체막(4) 상에 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.

[0139] 이와 같이 하여 얻어진 반사형 마스크(200)는, 기판(1) 상에, 다층 반사막(2), 보호막(3), 및 흡수체 패턴(4a)이 적층된 구조를 갖고 있다.

[0140] 다층 반사막(2)(보호막(3)을 포함함)이 노출되어 있는 영역은, EUV광을 반사하는 기능을 갖고 있다. 다층 반사막(2)(보호막(3)을 포함함)이 흡수체 패턴(4a)에 의해 덮여 있는 영역은, EUV광을 흡수하는 기능을 갖고 있다. 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)는, 얕은 실효 반사면을 갖고, 저굴절률층과, 고굴절률층 사이에서 재료가 되는 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제할 수 있는 다층 반사막을 갖는다. 그 때문에, 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)를 사용함으로써, 보다 미세한 패턴을 피전사체에 전사할 수 있다.

[0141] <반도체 장치의 제조 방법>

[0142] 본 실시 형태의 반도체 장치의 제조 방법은, 상술한 반사형 마스크(200)를 사용하여, 노광 장치를 사용한 리소그래피 프로세스를 행하여, 피전사체에 전사 패턴을 형성하는 공정을 갖는다.

[0143] 본 실시 형태의 반사형 마스크(200)를 사용한 리소그래피에 의해, 반도체 기판(피전사체) 상에 전사 패턴을 형성할 수 있다. 이 전사 패턴은, 반사형 마스크(200)의 패턴이 전사된 형상을 갖고 있다. 반도체 기판 상에 반사형 마스크(200)에 의해 전사 패턴을 형성함으로써, 반도체 장치를 제조할 수 있다.

[0144] 본 실시 형태에 따르면, 얕은 실효 반사면을 갖고, 저굴절률층과, 고굴절률층 사이에서 재료가 되는 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제할 수 있는 다층 반사막(2)을 갖는 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.

[0145] 도 9를 사용하여, 레지스트 구비 반도체 기판(60)에 EUV광에 의해 패턴을 전사하는 방법에 대하여 설명한다.

[0146] 도 9는 반도체 기판(60) 상에 형성되어 있는 레지스트막에 전사 패턴을 전사하기 위한 장치인 EUV 노광 장치(50)의 개략 구성을 도시하고 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 따라서 정밀하게 배치되어 있다. EUV 노광 장치(50)의 용기 내에는, 수소 가스가 충전되어 있다.

[0147] 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)으로부터의 하이파워의 탄산 가스 레이저가 조사되면, 액적 상태의 주석이 플라스마화되어 EUV광이 생성된다. 생성된 EUV광은, 콜렉터(55)에서 집광되고, 조사 광학계(56)를 거쳐 레티클 스테이지(58)에 설정된 반사형 마스크(200)에 입사된다. EUV광 생성부(51)는, 예를 들어 13.53㎚ 파장의 EUV광을 생성한다.

[0148] 반사형 마스크(200)에서 반사된 EUV광은, 투영 광학계(57)에 의해 통상 1/4 정도로 패턴상광으로 축소되어 반도체 기판(60)(피전사 기판) 상에 투영된다. 이에 의해, 반도체 기판(60) 상의 레지스트막에 소여의 회로 패턴이 전사된다. 노광된 레지스트막을 현상함으로써, 반도체 기판(60) 상에 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 레지스트 패턴을 마스크로 하여 반도체 기판(60)을 에칭함으로써, 반도체 기판 상에 집적 회로 패턴을 형성할 수 있

다. 이와 같은 공정 및 그 밖의 필요한 공정을 거침으로써, 반도체 장치가 제조된다.

[0149] **실시예**

[0150] 이하, 실시예 및 비교예에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다.

[0151] (실시예 1 내지 10의 다층 반사막 구비 기판(90)의 제작)

[0152] 먼저, 제1 주표면 및 제2 주표면이 연마된 6025사이즈(약 152㎜×152㎜×6.35㎜)의 기판(1)을 준비하였다. 이 기판(1)은, 저열팽창 유리(SiO_2-TiO_2계 유리)로 이루어지는 기판(1)이다. 기판(1)의 주표면은, 조연마 가공 공정, 정밀 연마 가공 공정, 국소 가공 공정, 및 터치 연마 가공 공정에 의해 연마하였다.

[0153] 다음으로, 기판(1)의 주표면(제1 주표면) 상에, Si의 고굴절률층 및 소정의 저굴절률층으로 이루어지는 다층 반사막(2)을 형성하였다. 표 1에, 실시예 1 내지 10의 저굴절률층(RuX 또는 RuRhX, X는 첨가 원소)의 재료 및 조성을 나타낸다. 실시예 1 내지 10의 고굴절률층의 재료는 Si이다. 표 1에는, 첨가 원소(X)의 일함수, 및 저굴절률층 중의 첨가 원소(X)의 함유량(원자%)을 나타낸다.

[0154] 다층 반사막(2)은, Si 타깃과, RuX 타깃 또는 RuRhX 타깃(X는 첨가 원소)을 사용하고, Kr 가스를 사용하여 이온빔 스퍼터링법에 의해, 형성하였다. 먼저, 기판(1)의 주표면에 접하도록, Si 타깃을 사용하여, Si의 고굴절률층을 4.2㎚의 막 두께로 성막하고, 계속해서, RuX 타깃 또는 RuRhX 타깃(X는 첨가 원소)을 사용하여, RuX 또는 RuRhX의 저굴절률층을 2.8㎚의 막 두께로 성막하였다. 다층 반사막(2)은, 1개의 고굴절률층 및 1개의 저굴절률층의 적층을 1주기로 하여, 기판(1)의 주표면에 35주기(페어) 적층함으로써 형성하였다.

[0155] 다음으로, 실시예 1 내지 10의 다층 반사막(2) 상에, 보호막(3)으로서 RuRhNb막을 형성하였다. 보호막(3)은, RuRhNb 타깃을 사용하고, Ar 가스 분위기 중에서, 마그네트론 스퍼터링법에 의해 3.5㎚의 두께로 형성하였다. 보호막(3)의 조성비(원자%)는, Ru:Rh:Nb=64:16:20이다.

[0156] 이상과 같이 하여, 실시예 1 내지 10의 다층 반사막 구비 기판(90)을 제조하였다.

[0157] (비교예 1 및 2의 다층 반사막 구비 기판(90)의 제작)

[0158] 저굴절률층의 재료를 Ru(비교예 1) 또는 RuRh(비교예 2)로 한 것 이외에는, 실시예 1 내지 10과 마찬가지로 하여, 다층 반사막 구비 기판(90)을 제조하였다. 따라서, 비교예 1 및 2의 저굴절률층은, 첨가 원소(X)를 포함하지 않는다. 또한, 비교예 1의 저굴절률층을 형성할 때는, Ru 타깃을 사용하고, 비교예 2의 저굴절률층을 형성할 때는, RuRh 타깃을 사용하였다. 표 1에, 비교예 1 및 2의 저굴절률층의 조성비(원자%)를 나타낸다.

[0159] (다층 반사막 구비 기판(90)의 반사율의 평가)

[0160] 상술한 바와 같이 제작한 실시예 및 비교예의 다층 반사막 구비 기판(90)을 사용하여, 다층 반사막 구비 기판(90)에 대한 열처리에 의한 반사율의 변화를 측정하였다.

[0161] 구체적으로는, 먼저, 실시예 및 비교예의 다층 반사막 구비 기판(90)의 EUV광(파장 13.5㎚)에 대한 반사율(R1, 단위%)을 측정하였다. 다음으로, 다층 반사막 구비 기판(90)을, 대기 분위기 중, 200℃에서, 10분간 가열함으로써 열처리를 하였다. 다층 반사막 구비 기판(90)을 열처리한 후, 다층 반사막 구비 기판(90)의 EUV광에 대한 반사율(R2, 단위%)을 측정하였다. 열처리 전의 다층 반사막 구비 기판(90)의 반사율(R1)의 값으로부터 열처리 후의 다층 반사막 구비 기판(90)의 반사율(R2)의 값을 차감함으로써, 다층 반사막 구비 기판(90)의 열처리에 의한 EUV 반사율의 변화를 얻었다. 표 1에, 열처리에 의한 EUV 반사율의 변화를 나타낸다.

[0162] 표 1에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 내지 10의 다층 반사막 구비 기판(90)에서는, 200℃, 10분간의 열 처리의 전후에 있어서, EUV광에 대한 반사율의 변화는 9.4%(실시예 7) 이하였다. 실시예 1 내지 10의 다층 반사막(2)의 저굴절률층의 재료는, 소정의 첨가 원소(X)를 포함하는 RuX 또는 RuRhX였기 때문에, 고굴절률층으로부터 저굴절률층으로의 Si의 확산이 억제되었다. 그 때문에, 열 처리의 전후에 있어서 반사율의 변화가 작았던 것으로 추정된다. 특히, 저굴절률층의 재료가 RuNb인 실시예 1의 반사율의 변화는 6.9%로 작았다.

[0163] 한편, 비교예 1 및 2의 다층 반사막 구비 기판(90)에서는, 200℃, 10분간의 열 처리의 전후에 있어서, EUV광에 대한 다층 반사막 구비 기판(90)의 반사율이 크게 변화되었다. 비교예 1 및 2에서는, 고굴절률층으로부터 저굴절률층으로 Si가 확산되어, 고굴절률층 중에서 금속 실리사이드(RuSi 또는 RuRhSi)가 형성됨으로써, 반사율이 크게 변화된 것으로 추찰된다.

[0164] (반사형 마스크 블랭크(100))

[0165] 다음으로, 실시예 1 내지 10의 반사형 마스크 블랭크(100)에 대하여 설명한다.

[0166] 상술한 바와 같이 하여 제조한 다층 반사막 구비 기판(90)의 기판(1)의 이면에 이면 도전막(5)을 형성하고, 보호막(3) 상에, 흡수체막(4)을 형성함으로써, 실시예 1 내지 10의 반사형 마스크 블랭크(100)를 제조하였다.

[0167] 먼저, 다층 반사막 구비 기판(90)의 기판(1)의 제2 주표면(이면)에, CrN막으로 이루어지는 이면 도전막(5)을 마그네트론 스퍼터링(반응성 스퍼터링)법에 의해 하기의 조건에서 형성하였다.

[0168] 이면 도전막(5)의 형성 조건: Cr 타깃, Ar과 N_2의 혼합 가스 분위기(Ar: 90%, N: 10%), 막 두께 20㎚.

[0169] 다음으로, 다층 반사막 구비 기판(90)의 보호막(3) 상에, 흡수체막(4)으로서 막 두께 55㎚의 TaBN막을 형성하였다. 흡수체막(4)의 조성은, Ta:B:N=75:12:13(원자비)이며, 막 두께는 55㎚였다.

[0170] 이상과 같이 하여, 실시예 1 내지 10의 반사형 마스크 블랭크(100)를 제조하였다.

[0171] (반사형 마스크(200))

[0172] 다음으로, 실시예 1 내지 10의 반사형 마스크 블랭크(100)를 사용하여, 반사형 마스크(200)를 제조하였다. 도 6a 내지 도 6d를 참조하여 반사형 마스크(200)의 제조를 설명한다.

[0173] 먼저, 도 6a에 도시한 바와 같이, 반사형 마스크 블랭크(100)의 흡수체막(4) 상에 레지스트막(11)을 형성하였다. 그리고, 이 레지스트막(11)에 회로 패턴 등의 원하는 패턴을 묘화(노광)하고, 또한 현상, 린스함으로써 소정의 레지스트 패턴(11a)을 형성하였다(도 6b). 다음으로, 레지스트 패턴(11a)을 마스크로 하여 흡수체막(4)(TaBN막)을, Cl_2 가스를 사용하여 드라이 에칭함으로써, 흡수체 패턴(4a)을 형성하였다(도 6c). 그 후, 레지스트 패턴(11a)을 제거하였다(도 6d).

[0174] 마지막으로 순수(DIW)를 사용한 웨트 세정을 행하여, 실시예 1 내지 10의 반사형 마스크(200)를 제조하였다.

[0175] (반도체 장치의 제조)

[0176] 실시예 1 내지 10의 반사형 마스크(200)를 EUV 스캐너에 세트하고, 피전사체인 반도체 기판(60) 상에 피가공막과 레지스트막이 형성된 웨이퍼에 대하여 EUV 노광을 행하였다. 그리고, 이 노광 완료 레지스트막을 현상함으로써, 피가공막이 형성된 반도체 기판(56) 상에 레지스트 패턴을 형성하였다.

[0177] 실시예 1 내지 10의 반사형 마스크(200)는, 얕은 실효 반사면을 갖고, 저굴절률층과, 고굴절률층 사이에서 재료가 되는 원자가 확산된다고 하는 현상을 억제할 수 있는 다층 반사막(2)을 가지므로, 반도체 기판(60)(피전사 기판) 상에 미세하면서 또한 고정밀도의 전사 패턴(레지스트 패턴)을 형성할 수 있었다.

[0178] 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.

표 1

[0179]

	저굴절률층	첨가원소(X)	X의 일함수(eV)	저굴절률층의 조성비(원자%)	저굴절률층의 X 함유량(원자%)	열처리에 의한 EUV 반사율의 변화(R1-R2)(%)
실시예 1	Ru	Nb	4.3	Ru:Nb=80:20	20	6.9
실시예 2	Ru	Mo	4.6	Ru:Mo=60:40	40	8.3
실시예 3	Ru	Ti	3.96	Ru:Ti=95:5	5	8.6
실시예 4	Ru	Ta	4.25	Ru:Ta=95:5	5	9.1
실시예 5	Ru	Cr	4.5	Ru:Cr=90:10	10	9.2
실시예 6	RuRh	Nb	4.3	Ru:Rh:Nb=64:16:20	20	7.4
실시예 7	RuRh	Mo	4.6	Ru:Rh:Mo=48:12:40	40	9.4
실시예 8	RuRh	Ti	3.96	Ru:Rh:Ti=68:17:15	15	7.3
실시예 9	RuRh	Ta	4.25	Ru:Rh:Ta=68:17:15	15	9.0
실시예 10	RuRh	Cr	4.5	Ru:Rh:Cr=56:14:30	30	8.9
비교예 1	Ru	-	-	Ru=100	0	10.0
비교예 2	RuRh	-	-	Ru:Rh=80:20	0	11.9

표 2

[0180]

첨가원소(X)	일함수(eV)	굴절률(n)	소쇠계수(k)	확산 방지 그룹	광학 특성 그룹	첨가량의 하한(원자%)	첨가량의 상한(원자%)
Tl	3.84	0.937	0.043	A	b	1	30
Hf	3.9	0.961	0.035	A	c	1	15
Ti	3.96	0.953	0.017	A	b	1	30
Zr	4.05	0.958	0.004	A	a	1	50
Mn	4.1	0.934	0.031	A	b	1	30
In	4.12	0.931	0.071	A	b	1	30
Ga	4.2	0.986	0.038	A	c	1	15
Cd	4.22	0.928	0.055	A	b	1	30
Bi	4.22	0.944	0.056	A	c	1	15
Ta	4.25	0.943	0.041	A	b	1	30
Pb	4.25	0.935	0.050	A	b	1	30
Ag	4.26	0.890	0.079	A	b	1	30
Al	4.28	1.003	0.030	A	c	1	15
V	4.3	0.945	0.024	A	b	1	30
Nb	4.3	0.934	0.005	A	a	1	50
Sn	4.3	0.942	0.072	A	c	1	15
Zn	4.33	0.974	0.056	B	c	4	15
Hg	4.49	0.933	0.045	B	b	4	30
Cr	4.5	0.932	0.039	B	b	4	30
Fe	4.5	0.941	0.052	B	c	4	15
Sb	4.55	0.945	0.068	C	c	8	15
W	4.55	0.930	0.042	C	b	8	30
Mo	4.6	0.920	0.010	C	a	8	50
Cu	4.65	0.963	0.061	C	c	8	15

부호의 설명

[0181] 1: 기판

2: 다층 반사막

3: 보호막

4: 흡수체막

4a: 흡수체 패턴

5: 이면 도전막

6: 에칭 마스크막

11: 레지스트막

11a: 레지스트 패턴

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 기판

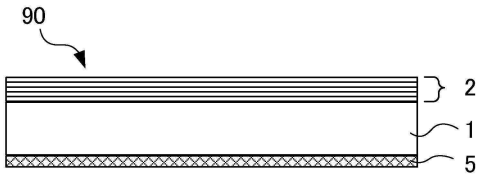
90: 다층 반사막 구비 기판

100: 반사형 마스크 블랭크

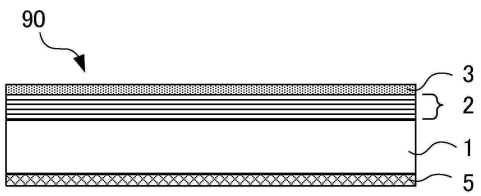
200: 반사형 마스크

도면

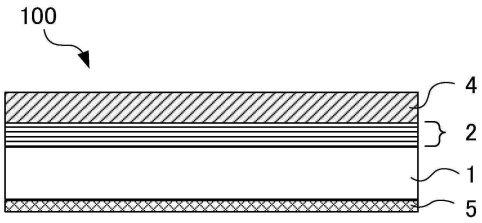
도면1



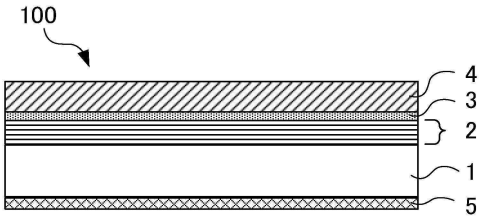
도면2



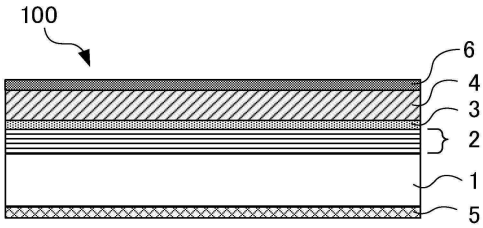
도면3



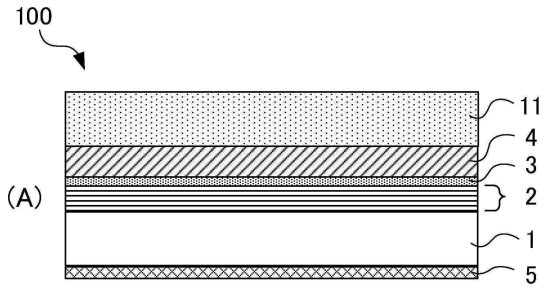
도면4



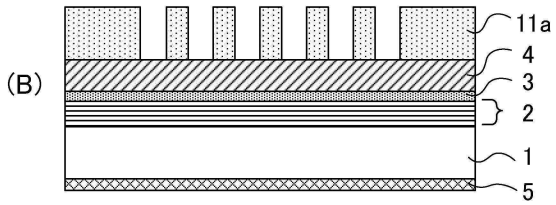
도면5



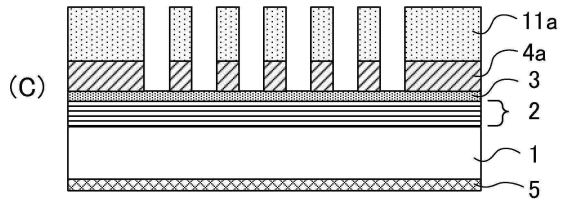
도면6a



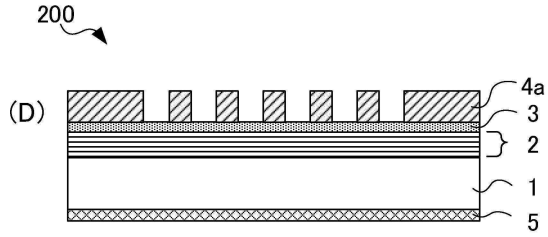
도면6b



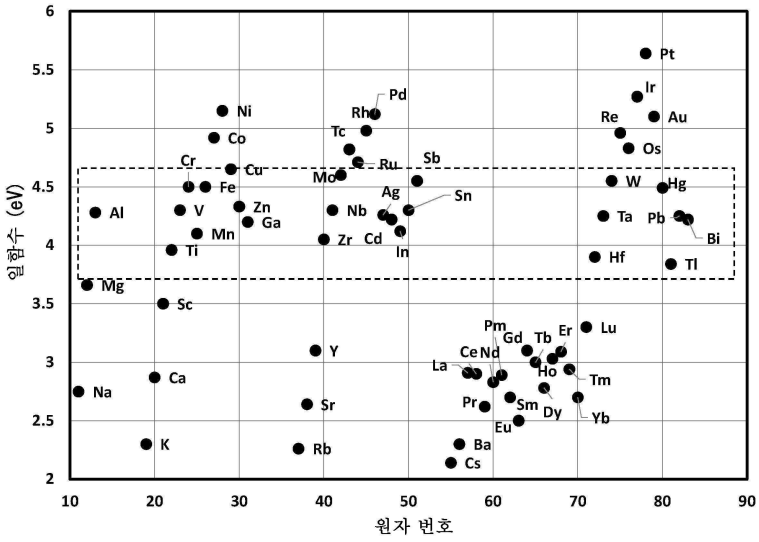
도면6c



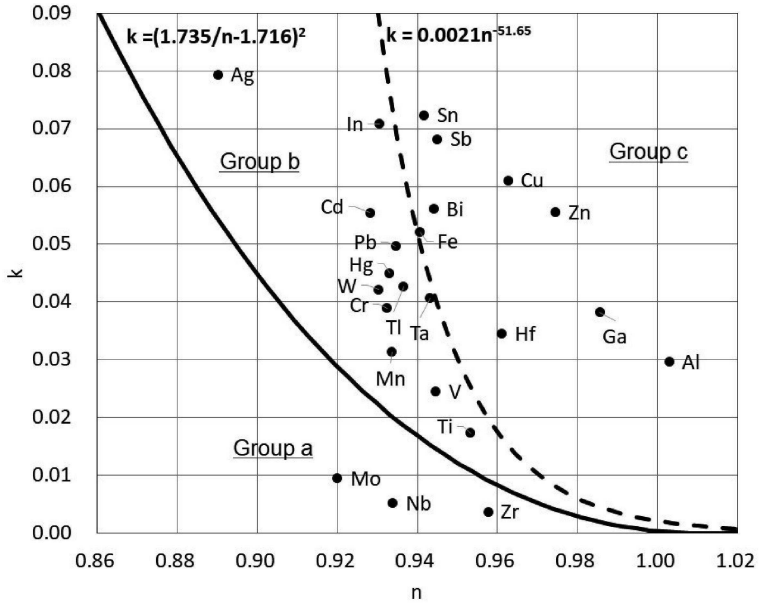
도면6d



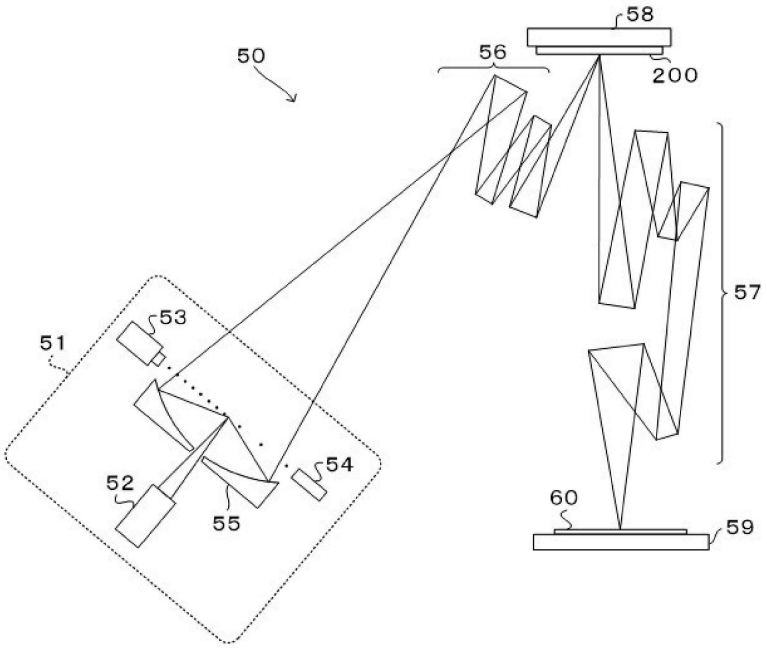
도면7



도면8


k =(1.735/n-1.716)²
k = 0.0021n^-51.65
Ag
In
Sn
Sb
Group b
Group c
Cu
Cd
Bi
Zn
Pb
Fe
Hg
W
Cr
Tl
Ta
Hf
Ga
Al
Mn
V
Ti
Group a
Mo
Nb
Zr
k
n
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
0.86
0.88
0.90
0.92
0.94
0.96
0.98
1.00
1.02

도면9


58
50
56
200
57
51
53
52
54
55
60
59