



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0146079  
(43) 공개일자 2024년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 1/24 (2012.01) G03F 1/32 (2012.01)  
G03F 1/58 (2012.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 1/24 (2013.01)  
G03F 1/32 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2024-7031334  
(22) 출원일자(국제) 2023년03월29일  
심사청구일자 2024년09월20일  
(85) 번역문제출일자 2024년09월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/012835  
(87) 국제공개번호 WO 2023/190696  
국제공개일자 2023년10월05일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2022-054284 2022년03월29일 일본(JP)

(71) 출원인  
가부시키키가이샤 토판 포토마스크  
일본 도쿄도 미나토쿠 시바우라 3-19-26  
(72) 발명자  
야마가타 유토  
일본 1080023 도쿄 미나토쿠 시바우라 3초메 19반  
26고 가부시키키가이샤 토판 포토마스크 내  
미야와키 다이스케  
일본 1080023 도쿄 미나토쿠 시바우라 3초메 19반  
26고 가부시키키가이샤 토판 포토마스크 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
한상욱, 이준, 박충범

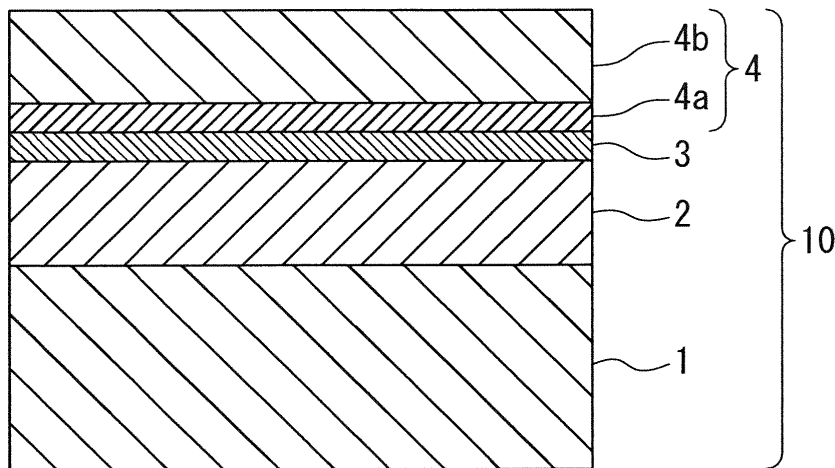
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 반사형 포토마스크 블랭크 및 반사형 포토마스크

(57) 요약

본 개시는 위상 시프트 효과를 최대한으로 활용하여, 높은 전사성을 갖는 반사형 포토마스크 블랭크 및 반사형 포토마스크를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 개시의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크(10)는 기판(1)과, 기판(1) 상에 형성된 다층막 구조를 갖고, EUV 광을 반사하는 반사층(2)과, 반사층(2) 상에 형성되어, 반사층(2)을 보호하는 보호층(3)과, 보호층(3) 상에 형성되어, EUV 광을 흡수하는 흡수층(4)을 구비하고, 흡수층(4)은 서로 기능이 다른, 흡수층(4a) 및 흡수층(4b)을 구비하고, 흡수층(4)은 190도 이상 270도 이하의 범위 내의 위상차를 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**G03F 1/58** (2013.01)

(72) 발명자

**세키 가즈노리**

일본 1080023 도쿄 미나토쿠 시바우라 3쵸메 19반  
26고 가부시키키가이샤 토판 포토마스크 내

**나카노 히데아키**

일본 1080023 도쿄 미나토쿠 시바우라 3쵸메 19반  
26고 가부시키키가이샤 토판 포토마스크 내

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기관과,

상기 기관 상에 형성된 다층막 구조를 갖고, EUV 광을 반사하는 반사층과,

상기 반사층 상에 형성되어, 해당 반사층을 보호하는 보호층과,

상기 보호층 상에 형성되어, EUV 광을 흡수하는 흡수층을 구비하고,

상기 흡수층은, 기능이 상이한 2층 이상의 적층 구조로 이루어지고,

상기 흡수층은, 190도 이상 270도 이하의 범위 내의 위상차를 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 흡수층은, 흡수 제어막을 적어도 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 흡수층은, 상기 흡수 제어막 및 위상 제어막을 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서,

상기 흡수 제어막은, 소외 계수  $k$ 가 0.041 이상인 재료를 포함하고,

상기 흡수층의 막 두께가 60nm 이하인 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수 제어막은, 주석(Sn), 인듐(In), 탄탈(Ta), 은(Ag), 텔루륨(Te), 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 아연(Zn) 중 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 재료로 구성되는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 6

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수층은, 상기 흡수 제어막 및 위상 제어막을 갖고,

상기 위상 제어막은, EUV 광에 대한 굴절률  $n$ 이 0.93보다 작은 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

#### 청구항 7

제2항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수층은, 상기 흡수 제어막 및 위상 제어막을 갖고,

상기 위상 제어막은, EUV 광에 대한 굴절률  $n$ 이 0.92보다 작은 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

**청구항 8**

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수층은, 상기 흡수 제어막 및 위상 제어막을 갖고,

상기 위상 제어막은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 금(Au), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 및 레늄(Re) 중 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 재료로 구성되는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수층은, 210도 이상 265도 이하의 범위 내의 위상차를 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

**청구항 10**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수층은, 230도 이상 260도 이하의 범위 내의 위상차를 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크.

**청구항 11**

기판과,

상기 기판 상에 형성된 다층막 구조를 갖고, EUV 광을 반사하는 반사층과,

상기 반사층 상에 형성되어, 해당 반사층을 보호하는 보호층과,

상기 보호층 상에 형성되어, EUV 광을 흡수하는 흡수 패턴층을 구비하고,

상기 흡수 패턴층은, 기능이 상이한 2층 이상의 적층 구조로 이루어지고,

상기 흡수 패턴층은, 190도 이상 270도 이하의 범위 내의 위상차를 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 흡수 패턴층은, 패턴 형성된 흡수 제어막을 적어도 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 흡수 패턴층은, 상기 흡수 제어막, 및 패턴 형성된 위상 제어막을 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**청구항 14**

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 흡수 제어막은, 소외 계수  $k$ 가 0.041 이상인 재료를 포함하고,

상기 흡수 패턴층의 막 두께가 60nm 이하인 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**청구항 15**

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 흡수 제어막은, 주석(Sn), 인듐(In), 탄탈(Ta), 은(Ag), 텔루륨(Te), 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu),

백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 아연(Zn) 중 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 재료로 구성되는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**청구항 16**

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 흡수 패턴층은, 상기 흡수 제어막, 및 패턴 형성된 위상 제어막을 갖고,  
 상기 위상 제어막은, EUV 광에 대한 굴절률  $n$ 이 0.93보다 작은 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**청구항 17**

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 흡수 패턴층은, 상기 흡수 제어막, 및 패턴 형성된 위상 제어막을 갖고,  
 상기 위상 제어막은, EUV 광에 대한 굴절률  $n$ 이 0.92보다 작은 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**청구항 18**

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 흡수 패턴층은, 상기 흡수 제어막, 및 패턴 형성된 위상 제어막을 갖고,  
 상기 위상 제어막은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 금(Au), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 및 레늄(Re) 중 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 재료로 구성되는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**청구항 19**

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 흡수 패턴층은, 210도 이상 265도 이하의 범위 내의 위상차를 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**청구항 20**

제11항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,  
 상기 흡수 패턴층은, 230도 이상 260도 이하의 범위 내의 위상차를 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 개시는 반사형 포토마스크 블랭크 및 반사형 포토마스크에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 반도체 디바이스의 제조 프로세스에 있어서는, 반도체 디바이스의 미세화에 수반하여, 포토리소그래피 기술의 미세화에 대한 요구가 높아지고 있다. 포토리소그래피에 있어서의 전사 패턴의 최소 현상 치수는, 노광 광원의 파장에 크게 의존하고, 파장이 짧을수록 최소 해상 치수를 작게 할 수 있다. 이 때문에, 선단의 반도체 디바이스의 제조 프로세스에 있어서의 노광 광원은, 종래의 파장 193nm의 ArF 엑시머 레이저 광으로부터, 파장 13.5nm의 EUV(Extreme Ultraviolet)로 치환되어 오고 있다.

[0003] 대부분의 물질이 EUV에 대하여 높은 광 흡수성을 가지기 때문에, 종래의 광 투과를 이용하는 굴절 광학계를 사용할 수 없으므로, 노광기의 광학계 부재는 렌즈가 아니라, 미러가 된다. 포토마스크도 종래의 투과형으로부터 반사형의 EUV 포토마스크가 된다. EUV 포토마스크에의 입사광과 반사광이 동축 상에 설계될 수 없으므로, 통상, EUV 리소그래피에서는 광축을 EUV 포토마스크의 수직 방향으로부터 6° 기울어지게 하여 EUV 광을 입사하고, 마이너스 6°의 각도로 반사되는 반사광을 반도체 기판에 조사하는 방법이 채용되고 있다. 그러나, 광축을

경사지게 하므로, EUV 포토마스크에 입사되는 EUV 광이 EUV 포토마스크의 패턴(흡수 패턴층)의 그림자를 만듦으로써, 전자 성능이 악화되는, 소위 사영 효과(새도잉 효과)라고 불리는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 새도잉 효과를 저감시켜, 전자 성능을 향상시키는 것이 과제가 되고 있다.

- [0004] 현재의 EUV 포토마스크에서는, 광 흡수층으로서 막 두께 60 내지 90nm의 탄탈(Ta)을 주성분으로 한 막이 사용되고 있다. 이 EUV 포토마스크에서 패턴 전사의 노광을 행한 경우, 흡수 패턴의 선폭, 방향, 피치 등에 의존하여 웨이퍼 상에서 선폭 오차나 패턴의 위치 어긋남이 발생해 버려, 전자 품질을 악화시키는 경우가 있다. 그리고 이 사영 효과에 의한 영향은, 패턴 선폭이 미세해질수록 현저해진다.
- [0005] 이 과제에 대하여, 흡수층에 소외 계수  $k$ 가 높은 재료를 사용하고, 막 두께가 얇은 흡수층 패턴(흡수 패턴층)을 형성함으로써 사영 효과를 저감시키는 반사형 포토마스크가 제안되어 있다 [예를 들어, 특허문헌 1을 참조].
- [0006] 또한, 한층 더한 미세화에 수반하여, 최근에는 위상 시프트 효과를 사용한 반사형 마스크 블랭크의 채용도 검토되고 있다. 위상 시프트 효과란, 개구부에 인접하는 위상 시프트부를 통과한 투과광의 위상이 개구부를 통과한 투과광의 위상과 반전되도록 조정함으로써, 투과광이 서로 간섭하는 부분의 광 강도를 약화시키고, 그 결과로서, 전자 콘트라스트가 향상되어, 전자 패턴의 해상성을 향상시키는 효과를 말한다. 그 때문에, 반사형 마스크 블랭크에도 위상 시프트 효과를 사용함으로써 한층 더한 전자성의 향상을 기대할 수 있다.
- [0007] 예를 들어, 특허문헌 2에 기재된 위상 시프트 효과를 사용한 반사형 마스크는, 위상차의 최적값을 170 내지 190도로 하고 있다. 이것은 종래의 투과형 위상 시프트 마스크의 위상차의 최적값인 180도를 포함한 값이다.
- [0008] 그러나, 반사형 마스크의 경우, EUV 광이 기울어져 입사되기 때문에, 반사광의 일부는 흡수층 패턴의 에지 부분을 지난다. 에지 부분에 부딪힌 반사광은 패턴 중심부의 반사광과 위상이 어긋나 버리기 때문에, 흡수층의 최적의 위상차는 180도와 다르다.
- [0009] 또한, 특허문헌 3에 기재된 위상 시프트 효과를 사용한 반사형 마스크 블랭크는, 반사율과, 콘트라스트를 향상시키는 위상차로부터, 위상 시프트층의 막 두께나 재료 조성의 조합을 한정하고 있다. 이에 의해, 특허문헌 3에 기재된 기술이면, 위상 시프트층을 막 두께 60nm 이하로 박막화하여, 새도잉 효과를 저감시키면서 위상 시프트 효과가 얻어진다.
- [0010] 그러나, 특허문헌 3에서는, 재료와, 목적으로 하는 반사율·위상으로부터 위상 시프트층의 막 두께를 도출하고 있고, 그의 막 두께가 종래보다 얇은 것을 주장하고 있지만, 실제의 전자성에 대해서는 언급되어 있지 않다. 가령, Ni나 Co 등, EUV 광의 흡수가 큰 재료로 위상 시프트층을 구성한 경우, 종래 막보다 막 두께가 얇아도, 경사 입사된 EUV 광의 강한 방해가 되어, 전자성은 향상되지 않는 경우가 있다.
- [0011] 이와 같이, 종래 기술에 관한 반사형의 위상 시프트 마스크에서는, 위상 시프트 효과를 충분히 활용(이용)하지 못하고 있어, 그 전자성(특히 해상성)은 충분하지 않았다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0012] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2018/159785호  
(특허문헌 0002) 일본 특허 제6287099호  
(특허문헌 0003) 국제 공개 제2019/225737호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0013] 본 개시는 EUV 광을 흡수하는 흡수 제어막과, 위상을 제어하는 위상 제어막을 조합한 흡수막(흡수층)을 형성함으로써, 위상 시프트 효과를 최대한으로 활용하여, 높은 전자성(특히 해상성)을 갖는 반사형 포토마스크 블랭크 및 반사형 포토마스크를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] 보다 구체적으로는, 본 발명은 흡수층에 소외 계수  $k$ 가 큰 흡수 제어막과, 굴절률이 작은 위상 제어막을 마련함으로써 흡수막(흡수층)의 박막화를 가능하게 하고, 또한 흡수 제어막 및 위상 제어막의 각 층(각 막)의 조합이

나 각각의 막 두께를 변경함으로써 원하는 위상차를 갖고, 전사성의 향상을 가능하게 하는 반사형 포토마스크 및 그것을 제작하기 위한 반사형 포토마스크 블랭크를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크는, 기관과, 상기 기관 상에 형성된 다층막 구조를 갖고, EUV 광을 반사하는 반사층과, 상기 반사층 상에 형성되어, 해당 반사층을 보호하는 보호층과, 상기 보호층 상에 형성되어, EUV 광을 흡수하는 흡수층을 구비하고, 상기 흡수층은, 기능이 상이한 2층 이상의 적층 구조로 이루어지고, 상기 흡수층은, 190도 이상 270도 이하의 범위 내의 위상차를 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크 블랭크이다.
- [0016] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크에 있어서의 상기 흡수층은, 흡수 제어막을 가져도 된다.
- [0017] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크에 있어서의 상기 흡수층은, 상기 흡수 제어막 및 위상 제어막을 가져도 된다.
- [0018] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크에 있어서의 상기 흡수 제어막은, 소외 계수  $k$ 가 0.041 이상인 재료를 포함하고, 상기 흡수층의 막 두께가 60nm 이하여도 된다.
- [0019] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크에 있어서의 상기 흡수 제어막은, 주석(Sn), 인듐(In), 탄탈(Ta), 은(Ag), 텔루륨(Te), 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 아연(Zn) 중 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 재료로 구성되여도 된다.
- [0020] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크에 있어서의 상기 흡수층은, 상기 흡수 제어막 및 위상 제어막을 갖고, 상기 위상 제어막은, EUV 광에 대한 굴절률  $n$ 이 0.93보다 작아도 된다.
- [0021] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크에 있어서의 상기 흡수층은, 상기 흡수 제어막 및 위상 제어막을 갖고, 상기 위상 제어막은, EUV 광에 대한 굴절률  $n$ 이 0.92보다 작아도 된다.
- [0022] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크에 있어서의 상기 흡수층은, 상기 흡수 제어막 및 위상 제어막을 갖고, 상기 위상 제어막은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 금(Au), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 및 레늄(Re) 중 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 재료로 구성되여도 된다.
- [0023] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크에 있어서의 상기 흡수층은, 210도 이상 265도 이하의 범위 내의 위상차를 가져도 된다.
- [0024] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크에 있어서의 상기 흡수층은, 230도 이상 260도 이하의 범위 내의 위상차를 가져도 된다.
- [0025] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크는, 기관과, 상기 기관 상에 형성된 다층막 구조를 갖고, EUV 광을 반사하는 반사층과, 상기 반사층 상에 형성되어, 해당 반사층을 보호하는 보호층과, 상기 보호층 상에 형성되어, EUV 광을 흡수하는 흡수 패턴층을 구비하고, 상기 흡수 패턴층은, 기능이 상이한 2층 이상의 적층 구조로 이루어지고, 상기 흡수 패턴층은, 190도 이상 270도 이하의 범위 내의 위상차를 갖는 것을 특징으로 하는 반사형 포토마스크이다.
- [0026] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크에 있어서의 상기 흡수 패턴층은, 패턴 형성된 흡수 제어막을 가져도 된다.
- [0027] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크에 있어서의 상기 흡수 패턴층은, 상기 흡수 제어막, 및 패턴 형성된 위상 제어막을 가져도 된다.
- [0028] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크에 있어서의 상기 흡수 제어막은, 소외 계수  $k$ 가 0.041 이상인 재료를 포함하고, 상기 흡수 패턴층의 막 두께가 60nm 이하여도 된다.
- [0029] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크에 있어서의 상기 흡수 제어막은, 주석(Sn), 인듐(In), 탄탈(Ta), 은(Ag), 텔루륨(Te), 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu), 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 금(Au) 및 아연(Zn) 중 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 재료로 구성되여도 된다.
- [0030] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크에 있어서의 상기 흡수 패턴층은, 상기 흡수 제어막, 및 패

턴 형성된 위상 제어막을 갖고, 상기 위상 제어막은, EUV 광에 대한 굴절률  $n$ 이 0.93보다 작아도 된다.

[0031] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크에 있어서의 상기 흡수 패턴층은, 상기 흡수 제어막, 및 패턴 형성된 위상 제어막을 갖고, 상기 위상 제어막은, EUV 광에 대한 굴절률  $n$ 이 0.92보다 작아도 된다.

[0032] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크에 있어서의 상기 흡수 패턴층은, 상기 흡수 제어막, 및 패턴 형성된 위상 제어막을 갖고, 상기 위상 제어막은, 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 금(Au), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 및 레늄(Re) 중 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 재료로 구성되어도 된다.

[0033] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크에 있어서의 상기 흡수 패턴층은, 210도 이상 265도 이하의 범위 내의 위상차를 가져도 된다.

[0034] 또한, 본 발명의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크에 있어서의 상기 흡수 패턴층은, 230도 이상 260도 이하의 범위 내의 위상차를 가져도 된다.

### 발명의 효과

[0035] 본 개시의 일 양태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크 및 반사형 포토마스크이면, 충분한 위상 시프트 효과가 얻어져, 웨이퍼 전사 성능(특히 해상성)을 향상시키는 것이 가능하게 된다.

### 도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크의 구조를 나타내는 단면도이다.

도 2는 본 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크의 구조를 나타내는 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크의 위상차와 NILS의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 4는 EUV 광의 파장에 있어서의 각 금속 재료의 광학 상수를 나타내는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크의 위상차와 막 두께의 관계를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크의 구조를 나타내는 개략 단면도이다.

도 7은 본 발명의 실시예에 관한 반사형 포토마스크 블랭크의 구조를 나타내는 개략 단면도이다.

도 8은 본 발명의 실시예에 관한 반사형 포토마스크의 제조 공정을 나타내는 개략 단면도이다.

도 9는 본 발명의 실시예에 관한 반사형 포토마스크의 제조 공정을 나타내는 개략 단면도이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 관한 반사형 포토마스크의 제조 공정을 나타내는 개략 단면도이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 관한 반사형 포토마스크의 구조를 나타내는 개략 단면도이다.

도 12는 본 발명의 비교예에 관한 반사형 포토마스크 블랭크의 구조를 나타내는 개략 단면도이다.

도 13은 본 발명의 비교예에 관한 반사형 포토마스크의 구조를 나타내는 개략 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 본 개시의 일 실시 형태에 대하여 도면을 참조하면서 설명한다.

[0038] 여기서, 도면에 나타내는 구성은 모식적인 것이며, 두께와 평면 치수의 관계, 각 층의 두께의 비율 등은 현실이 것과는 다르다. 또한, 이하에 개시하는 실시 형태는, 본 개시의 기술적 사상을 구체화하기 위한 구성을 예시하는 것으로서, 본 개시의 기술적 사상은, 구성 부품의 재질, 형상, 구조 등이 하기의 것에 한정되는 것은 아니다. 본 개시의 기술적 사상은, 특허 청구 범위에 기재된 청구항이 규정하는 기술적 범위 내에 있어서, 다양한 변형을 가할 수 있다.

[0039] (반사형 포토마스크 블랭크 및 반사형 포토마스크의 구성)

[0040] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크(10)를 나타내는 개략 단면도이다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크(10)는, 기판(1)과, 기판(1) 상에 형성된 반사층(2)과, 반사층(2) 위에 형성된 보호층(3)과, 보호층(3) 위에 형성된 흡수층(4)을 구비하고, 흡수층

(4)은, 서로 기능이 다른 적어도 2층 이상으로 구성되어 있다. 도 1에는, 서로 기능이 다른 2층으로 구성된 흡수층(4)이 예시되어 있고, 그 중 1층을 흡수층(4a)으로 하고, 흡수층(4a) 위에 형성된 다른 층을 흡수층(4b)으로 하고 있다.

[0041] 또한, 흡수층(4a, 4b)은, 흡수 제어막, 위상 제어막 중 어느 쪽이며, 어느 쪽이 상층, 하층이어도 된다. 즉, 본 실시 형태에서는, 흡수층(4a)을 흡수 제어막으로 하고, 흡수층(4b)을 위상 제어막으로 해도 되고, 흡수층(4a)을 위상 제어막으로 하고, 흡수층(4b)을 흡수 제어막으로 해도 된다.

[0042] 또한, 흡수 제어막 및 위상 제어막 중 적어도 한쪽을 구성하는 성분 중, 적어도 한 성분은, 표층 측으로부터 기관(1) 측을 향하여 단계적으로 변화하는 경사 구조여도 되고, 즉 농도 구배를 갖고 있어도 된다.

[0043] 또한, 도 2는 본 발명의 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크(20)를 나타내는 개략 단면도이다. 여기서, 도 2에 나타내는 본 발명의 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크(20)는, 도 1에 나타내는 본 발명의 실시 형태에 관한 반사형 포토마스크 블랭크(10)의 흡수층(4)을 패터닝하여 형성시키고 있다. 이하, 각 층에 대하여 상세하게 설명한다.

[0044] (기관)

[0045] 본 발명의 실시 형태에 관한 기관(1)에는, 예를 들어 평탄한 Si 기관이나 합성 석영 기관 등을 사용할 수 있다. 또한, 기관(1)에는, 티탄을 첨가한 저열팽창 유리를 사용할 수 있지만, 열팽창률이 작은 재료이면, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 또한, 도시하지 않지만, 기관(1)의 반사층(2)을 형성하고 있지 않은 면에 이면 도전막을 형성할 수 있다. 이면 도전막은, 반사형 포토마스크(20)를 노광기에 설치할 때 정전 척의 원리를 이용하여 고정하기 위한 막이다.

[0047] (반사층)

[0048] 본 발명의 실시 형태에 관한 반사층(2)은, 노광광인 EUV 광(극단 자외광)을 반사하는 것이면 되고, EUV 광에 대한 굴절률이 크게 상이한 재료의 조합에 의한 다층 반사막(즉, 다층막 구조를 갖는 EUV 광 반사막)이어도 된다. 다층 반사막을 포함하는 반사층(2)은, 예를 들어 Mo(몰리브덴)와 Si(실리콘) 또는 Mo(몰리브덴)와 Be(베릴륨)와 같은 조합의 층을 40주기 정도 반복하여 적층함으로써 형성한 것이어도 된다.

[0049] (보호층)

[0050] 본 발명의 실시 형태에 관한 보호층(3)은, 흡수 패턴(4c)을 에칭에 의해 형성할 때, 반사층(2)에 대한 대미지를 방지하는 에칭 스톱퍼로서 기능하는 층이다. 또한, 반사층(2)의 재질이나 에칭 조건에 의해, 보호층(3)은 형성되어 있지 않아도 상관없다. 보호층(3)은, 흡수층(4)의 패턴 형성 시에 행해지는 건식 에칭에 대하여 내성을 갖는 재료로 형성되어 있다. 예를 들어, 보호층(3)의 재료는 루테튬(Ru)이어도 된다.

[0051] (흡수층)

[0052] 도 1에 나타내는 바와 같이, 흡수층(4)은, 보호층(3) 상에 형성되는 층이며, 노광광인 EUV 광을 흡수하는 층이다. 또한, 흡수층(4)은, 전사하기 위한 미세 패턴인 흡수 패턴(4c)을 형성하는 층이다. 즉, 반사형 포토마스크 블랭크(10)의 흡수층(4)의 일부를 제거함으로써, 즉 흡수층(4)을 패터닝함으로써, 도 2에 나타내는 반사형 포토마스크(20)의 흡수 패턴(흡수 패턴층)(4c)이 형성된다.

[0053] 흡수 패턴(4c)에서는, EUV 광이 패턴 개구부를 통해 흡수층(4)을 경유하지 않고 입사, 및 반사를 할 때는, 그 반사광은 보호층(3) 및 반사층(2)의 영향을 받아, 원래의 입사광과 위상을 변화시킨다. 한편, EUV 광이 흡수층(4)을 경유하여 입사, 및(혹은) 반사를 할 때는, 그 반사광은 보호층(3) 및 반사층(2)의 영향 외에도, 흡수층(4)의 영향을 받아 원래의 입사광과 위상을 변화시킨다. 즉, EUV 광이 흡수층(4)을 경유하여 발생된 반사광은, 패턴 개구부만을 경유하여 발생된 반사광과의 사이에서, 흡수층(4)의 막 특성에 기초한 원하는 위상차를 발생시킨다.

[0054] 일반적으로, 흡수층(4)의, 패터닝한 결과 발생하는 개구부와 위상차는, 반사형 포토마스크 블랭크 및 반사형 포토마스크의 각 층의 광학 상수(굴절률  $n$ , 소외 계수  $k$ )와 막 두께, 사용하는 광의 파장이 결정되면, 일의적으로 정해져, 광학 이론에 의해 계산으로 구할 수 있다(상세는, 예를 들어 응용 물리 공학 선서 3, 요시다 사다후미 「박막」, 바이후칸, 1990을 참조). 즉, 본 실시 형태에 있어서의 「위상차」란, 흡수층(4)의 반사광의 위상과, 반사층(2)의 (개구부에서의) 반사광의 위상의 차를 의미한다.

- [0055] 또한, 본 실시 형태에서는, 상기 위상차의 산출에 사용한 굴절률  $n$  및 소외 계수  $k$ 의 각 값은, EUV 광을 사용한 실측값을 사용하였다.
- [0056] NILS(규격화 공간상 대수 경사)는,
- [0057]  $NILS=w \times d \ln(I)/dx \dots$  식 (1)
- [0058] 로 구해지는 콘트라스트의 값이며, 반사형 포토마스크(20)를 사용하여 웨이퍼 패턴을 형성했을 때의 웨이퍼 패턴의 해상성의 지표가 된다. 여기서 「 $w$ 」는 선폭을 나타내고, 「 $I$ 」는 에너지 잡상의 강도를 나타낸다. 또한, NILS의 값이 클수록, 전사 패턴의 해상성이 높은 것을 의미한다.
- [0059] 반사형 포토마스크(20)를 사용하여 웨이퍼 전사했을 때의 웨이퍼 패턴의 NILS(규격화 공간상 대수 경사)와, 반사형 포토마스크(20)의 위상차와, 반사형 포토마스크(20)를 구성하는 흡수 제어막의 막 두께의 관계를 도 3에 나타낸다.
- [0060] 도 3은 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(이하, 편의적으로 「SnO로 이루어지는 흡수 제어막」이라고도 함)을 흡수층(4a)으로서 성막하고, 흡수 제어막 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막을 흡수층(4b)으로서 성막한 2층 구조의 흡수막(흡수층)에 대하여, 개구수 NA가 0.33인 노광 조건에서, 웨이퍼 상의 19nm의 홀 패턴을 노광했을 때의 위상차와 NILS의 결과로부터, 그 관계를 흡수막(흡수층)의 막 두께 43nm, 44nm, 45nm, 46nm의 4수준으로 나타낸 도면이다. 또한, SnO, Ru는 막 두께를 각각 0 내지 26nm, 0 내지 47nm까지 요동시킴(변화시킴)으로써 의도적으로 위상차가 상이한 조건을 만들었다.
- [0061] 도 3으로부터, 위상차가 230도 내지 260도 근방의 범위 내에서 NILS의 값은 최대가 되는 것을 알 수 있다.
- [0062] 또한, 도 3으로부터, 막 두께 43nm에 있어서 위상차가 180도인 경우, NILS의 값은 2.46인 것을 알 수 있다.
- [0063] 여기서, 위상차가 190도인 경우, 막 두께 44nm에 있어서 NILS는 2.50이며, 막 두께 43nm에 있어서 위상차가 180도인 경우에 비하여 NILS는 1% 이상 크다.
- [0064] 또한, 위상차가 270도인 경우, 막 두께 46nm에 있어서 NILS는 2.50이며, 막 두께 43nm에 있어서 위상차가 180도인 경우에 비하여 NILS는 1% 이상 크다.
- [0065] 또한, 위상차가 210도인 경우, 막 두께 44nm에 있어서 NILS는 2.64이며, 막 두께 43nm에 있어서 위상차가 180도인 경우에 비하여 NILS는 7% 이상 크다.
- [0066] 또한, 위상차가 265도인 경우, 막 두께 43nm에 있어서 NILS는 2.64이며, 막 두께 43nm에 있어서 위상차가 180도인 경우에 비하여 NILS는 7% 이상 크다.
- [0067] 또한, 위상차가 230도인 경우, 막 두께 43nm에 있어서 NILS는 2.74이며, 막 두께 43nm에 있어서 위상차가 180도인 경우에 비하여 NILS는 11% 이상 크다.
- [0068] 또한, 위상차는 260도인 경우, 막 두께 46nm에 있어서 NILS는 2.74이며, 막 두께 43nm에 있어서 위상차가 180도인 경우에 비하여 NILS는 11% 이상 크다.
- [0069] 이와 같이 위상차가 180도인 경우보다, 위상차가 190도 이상 270도 이하의 범위 내이면 1% 이상, 위상차가 210도 이상 265도 이하의 범위 내이면 7% 이상, 위상차가 230도 이상 260도 이하의 범위 내이면 11% 이상, NILS가 향상될 수 있다.
- [0070] 이러한 것들로부터, 해상성을 향상시키기 위해서는, 흡수층(4)의 위상차는, 190도 이상 270도 이하의 범위 내가 바람직하고, 210도 이상 265도 이하의 범위 내가 더욱 바람직하고, 230도 이상 260도 이하의 범위 내가 가장 바람직하다는 것을 알 수 있다.
- [0071] 이와 같이, 반사형 포토마스크에 있어서의 흡수층의 최적의 위상차는, 종래의 설계 사상에서 사용되어 온 「180도」와는 다른 값인 것을 본 발명자는 알아냈다.
- [0072] EUV 리소그래피에 있어서, EUV 광은 비스듬하게 입사되어, 반사층(2)에서 반사되지만, 흡수 패턴(4c)이 형성된 흡수층(4)이 광로의 방해가 되는 사영 효과에 의해, 웨이퍼(반도체 기판) 상으로의 전사 성능이 악화되는 경우가 있다. 이 전사 성능의 악화는, EUV 광을 흡수하는 흡수층(4)의 두께를 얇게 함으로써 저감시킬 수 있다.
- [0073] 흡수층(4)의 막 두께는, 60nm 이하인 것이 바람직하다. 흡수층(4)의 막 두께가 60nm 이하일 경우, 종래의 Ta계

흡수막(흡수층)보다 막 두께가 얇아지기 때문에, 사영 효과를 저감시켜, 전사 성능을 향상시킬 수 있다.

- [0074] 여기서, 도 4는 일부의 금속 재료의 EUV 광의 파장 13.5nm에 대한 광학 상수를 나타내는 그래프이다. 도 4의 횡축은 굴절률  $n$ 을 나타내고, 종축은 소외 계수  $k$ 를 나타내고 있다. 종래의 흡수층의 주재료인 탄탈(Ta)의 막 두께는 60 내지 90nm이다. 그 때문에, 흡수층(4)의 막 두께를 60nm 이하로 할 수 있으면, 종래의 흡수층(반사형 포토마스크)에 비하여, 전사 성능을 향상시킬 수 있다. 본 실시 형태의 흡수층(4)의 막 두께는, 50nm 이하이면 바람직하고, 40nm 이하이면 더욱 바람직하다. 또한, 본 실시 형태의 흡수층(4)에 있어서, 그 하한값은 특별히 제한되지 않지만, 20nm 이상이면 바람직하고, 25nm 이상이면 더욱 바람직하다.
- [0075] 흡수 제어막을 박막화하기 위해서는, 흡수 제어막을 구성하는 재료로서, 기존 Ta막이 갖는 소외 계수  $k(0.041)$ 보다 소외 계수  $k$ 가 큰 재료(고소외 계수 재료)를 사용할 필요가 있다. 또한, 흡수 제어막의 한층 더한 박막화를 가능하게 하기 위해서는, 흡수 제어막을 구성하는 재료의 소외 계수  $k$ 가 0.05 이상이면 바람직하고, 0.06 이상이면 더욱 바람직하다.
- [0076] 흡수 제어막을 구성하는 재료에, 소외 계수  $k$ 가 0.041 이상인 재료를 사용함으로써 흡수 제어막은 충분히 박막화되어, 사영 효과의 저감이 가능하게 된다. 구체적으로는, 소외 계수  $k$ 가 0.06 이상인 재료로서는, 주석(Sn), 인듐(In), 은(Ag), 텔루륨(Te), 니켈(Ni), 코발트(Co), 구리(Cu), 백금(Pt) 등을 들 수 있고, 소외 계수  $k$ 가 0.05 이상인 재료로서는, 금(Au), 아연(Zn) 등을 들 수 있고, 소외 계수  $k$ 가 0.041 이상인 재료로서는, 탄탈(Ta), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir) 등을 들 수 있다. 흡수 제어막을 구성하는 재료는, 이들 재료(원소) 중, 적어도 1종을 포함한 재료로 하는 것이 바람직하다. 특히, 흡수 제어막을 구성하는 재료가, Sn, In, Ta의 산화물, 질화물 혹은 산질화물이면, 이들 재료는 고융점 때문에, 흡수 제어막의 내열성의 한층 더한 개선과, 기존 에칭 장치에서의 흡수 제어막의 가공성 향상을 기대할 수 있다.
- [0077] 또한, 흡수 제어막을 구성하는 재료 전체 중, 상술한 고소외 계수 재료가 50질량% 이상 포함되어 있으면 바람직하고, 70질량% 이상 포함되어 있으면 보다 바람직하고, 90질량% 이상 포함되어 있으면 더욱 바람직하다. 고소외 계수 재료의 함유량이 상기 수치 범위 내이면, 흡수 제어막으로서 확실하게 기능한다.
- [0078] 본 실시 형태에서는, 흡수 제어막의 막 두께는, 1nm 이상 30nm 이하의 범위 내이면 바람직하고, 3nm 이상 20nm 이하의 범위 내이면 보다 바람직하고, 3nm 이상 15nm 이하의 범위 내이면 더욱 바람직하다. 흡수 제어막의 막 두께가 상기 수치 범위 내이면, EUV 광의 흡수율을 용이하게 제어(조정)할 수 있다.
- [0079] 또한, 본 실시 형태에서는, 흡수층(4) 전체의 막 두께에 대한 흡수 제어막의 막 두께는, 2.5% 이상 50% 미만의 범위 내이면 바람직하고, 10% 이상 40% 이하의 범위 내이면 보다 바람직하고, 10% 이상 30% 이하의 범위 내이면 더욱 바람직하다. 흡수층(4) 전체의 막 두께에 대한 흡수 제어막의 막 두께가 상기 수치 범위 내이면, EUV 광의 흡수율을 용이하게 제어(조정)할 수 있다.
- [0080] 도 5는 소외 계수  $k$ 가 0.07, 굴절률  $n$ 이 0.93인 흡수 제어막을 1nm 미만으로 성막하고, 그 위에 소외 계수  $k$ 가 0.03, EUV 광에 대한 굴절률  $n$ 이 0.90, 0.91, 0.92, 0.93, 0.94인 위상 제어막을 성막했을 때의 흡수층(4)의 막 두께와, 위상차의 관계를 시뮬레이션으로 산출한 그래프이다. 또한, 상술한 「흡수층(4)의 막 두께」란, 흡수 제어막의 막 두께가 위상 제어막의 두께에 비하여 무시할 수 있을 정도로 얇기 때문에, 실질적으로 위상 제어막 자체의 두께를 의미한다.
- [0081] 도 5에 나타내는 바와 같이, 흡수층(4)을 구성하는 위상 제어막의 굴절률  $n$ 이 작으면 작을수록, 원하는 위상차를 얻기 위한 막 두께를 얇게 할 수 있다.
- [0082] 이와 같이, 사영 효과의 저감에는, 흡수 제어막을 구성하는 재료의 소외 계수  $k$ 를 크게 하는 것에 의한 흡수 제어막의 박막화 외에, 위상 제어막을 구성하는 재료의 굴절률  $n$ 을 작게 하는 것에 의한 위상 제어막의 박막화도 유효하다.
- [0083] 도 5에 나타내는 바와 같이, 흡수층(4)을 구성하는 위상 제어막의 굴절률  $n$ 이 0.93인 경우, 230도 이상 260도 이하의 범위 내의 위상차를 얻기 위한 흡수층(4)(위상 제어막)의 최저 막 두께는 60nm이고, 종래의 Ta계 흡수막(흡수층)의 막 두께와 동일 정도이다. 그 때문에, 흡수층(4)을 구성하는 위상 제어막의 굴절률  $n$ 은 0.93보다 작으면, 흡수층(4)(위상 제어막)의 막 두께를 60nm보다 얇게 할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한, 흡수층(4)을 구성하는 위상 제어막의 굴절률  $n$ 이 0.92보다 작으면, 230도 이상 260도 이하의 범위 내의 위상차를 얻기 위한 흡수층(4)(위상 제어막)의 최저 막 두께가 50nm 이하가 되기 때문에, 더욱 바람직하다.
- [0084] 본 실시 형태에서는, 위상 제어막의 막 두께는, 10nm 이상 50nm 이하의 범위 내이면 바람직하고, 15nm 이상

40nm 이하의 범위 내이면 보다 바람직하고, 20nm 이상 30nm 이하의 범위 내이면 더욱 바람직하다. 위상 제어막의 막 두께가 상기 수치 범위 내이면, 위상차를 용이하게 제어(조정)할 수 있다.

- [0085] 또한, 본 실시 형태에서는, 흡수층(4) 전체의 막 두께에 대한 위상 제어막의 막 두께는, 50% 이상 95% 미만의 범위 내이면 바람직하고, 60% 이상 85% 이하의 범위 내이면 보다 바람직하고, 70% 이상 80% 이하의 범위 내이면 더욱 바람직하다. 흡수층(4) 전체의 막 두께에 대한 위상 제어막의 막 두께가 상기 수치 범위 내이면, 위상차를 용이하게 제어(조정)할 수 있다.
- [0086] 또한, 위상 제어막과 흡수 제어막으로 구성된 흡수층(4) 전체의 막 두께는, 상술한 바와 같이, 60nm 이하이면 바람직하고, 50nm 이하이면 보다 바람직하고, 40nm 이하이면 더욱 바람직하다.
- [0087] 또한, 위상 제어막과 흡수 제어막으로 구성된 흡수층(4)에 있어서는, 위상 제어막의 막 두께는, 흡수 제어막의 막 두께보다 두꺼우면 바람직하다. 예를 들어, 위상 제어막의 막 두께는, 흡수 제어막의 막 두께의 3배 이상이면 바람직하고, 5배 이상이면 보다 바람직하고, 8배 이상이면 더욱 바람직하다.
- [0088] 위상 제어막을 구성하는 재료에, 굴절률  $n$ 이 0.93보다 작은 재료(저굴절률 재료)를 사용함으로써 위상 제어막은 충분히 박막화되어, 사영 효과의 저감이 가능하게 된다. 구체적으로는, 굴절률  $n$ 이 0.93보다 작은 재료로서는, 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 몰리브덴(Mo), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 금(Au), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 레늄(Re) 등을 들 수 있다. 위상 제어막을 구성하는 재료는, 이들 재료(원소) 중, 적어도 1종을 포함한 재료로 하는 것이 바람직하다.
- [0089] 또한, 흡수층(4)을 구성하는 재료는, 상술한 재료(즉, 소외 계수  $k$ 가 0.041보다 큰 고소외 계수 재료나, 굴절률  $n$ 이 0.93보다 작은 저굴절률 재료) 이외에, 예를 들어 베릴륨(Be), 칼슘(Ca), 스칸듐(Sc), 바나듐(V), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 게르마늄(Ge), 비소(As), 스트론튬(Sr), 테크네튬(Tc), 로듐(Rh), 바륨(Ba), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 금(Au) 등을 함유함으로써, 러프니스, 면내 치수 균일성, 전사상의 면내 균일성이 향상 가능한, 충분히 아몰퍼스인 재료(비결정성을 갖는 재료)로 할 수 있다.
- [0090] 또한, 흡수층(4)을 구성하는 재료는, 상술한 고소외 계수 재료나 저굴절률 재료 이외에, 예를 들어 크롬(Cr), 티탄(Ti), 알루미늄(Al), 규소(Si), 지르코늄(Zr), 바나듐(V), 하프늄(Hf), 니오븀(Nb), 이트륨(Y), 납(Pb), 갈륨(Ga) 등을 함유함으로써, 수소 라디칼과의 반응이 발생하기 어려워, 보다 수소 라디칼 내성이 있는 재료로 할 수 있다.
- [0091] 또한, 흡수층(4)을 구성하는 재료는, 상술한 고소외 계수 재료나 저굴절률 재료 이외에, 예를 들어 탄탈(Ta), 니오븀(Nb), 크롬(Cr), 티탄(Ti), 알루미늄(Al), 바나듐(V), 하프늄(Hf) 등을 함유함으로써, 도 6에 나타내는 바와 같이, 수소 라디칼 내성을 갖는 산화 피막(5)을, 흡수층(4)의 노출된 표면을 덮도록 형성할 수 있다. 또한, 산화 피막(5)의 막 두께는, 1nm 이상 5nm 이하의 범위 내가 바람직하고, 2nm 이상 4nm 이하의 범위 내가 보다 바람직하고, 2.5nm 이상 3.5nm 이하의 범위 내가 더욱 바람직하다. 산화 피막(5)의 막 두께가 상기 수치 범위 내이면, 우수한 수소 라디칼 내성이 부여된다.
- [0092] 산화 피막(5)은 굴절률  $n$ 이 1에 가깝고, 소외 계수  $k$ 가 0에 가까운 재료, 예를 들어  $SiO_2$ 를 산화 피막(5)으로서 사용하고, NILS가 종래의 Ta계 흡수막보다 높으면, 막 두께가 10nm 이상이어도 된다. 막 두께가 10nm 이상이면, 막 두께가 얇은 경우와 비교하고, 마스크 세정 시의 약액에 의한 피복막의 침식에 대하여 보다 견딜 수 있어, 마스크를 장시간 사용할 수 있다.
- [0093] 또한, 산화 피막(5)의 막 두께는, 흡수층(4)의 상면에 형성된 산화 피막(5)의 막 두께 쪽이, 흡수층(4)의 측면에 형성된 산화 피막(5)의 막 두께보다 두꺼워도 된다. 수소 라디칼의 충돌 빈도는 흡수층(4)의 상면 쪽이 흡수층(4)의 측면보다 높으므로, 흡수층(4)의 상면에 형성된 산화 피막(5)의 막 두께 쪽이 흡수층(4)의 측면에 형성된 산화 피막(5)의 막 두께보다 두꺼우면, 흡수층(4)의 내구성이 향상된다.
- [0094] 또한, 산화 피막(5)의 막 두께는, 흡수층(4)의 상면에 형성된 산화 피막(5)의 막 두께 쪽이, 흡수층(4)의 측면에 형성된 산화 피막(5)의 막 두께보다 얇아도 된다. 수소 라디칼에 의한 흡수층(4)의 대미지는 흡수층(4)의 측면 쪽이 흡수층(4)의 상면보다 전사 성능(특히 해상성)에 대한 영향을 주기 쉬우므로, 흡수층(4)의 측면에 형성된 산화 피막(5)의 막 두께 쪽이 흡수층(4)의 상면에 형성된 산화 피막(5)의 막 두께보다 두꺼우면, 흡수층(4)의 전사 성능(특히 해상성)이 향상된다.
- [0095] 또한, 흡수층(4)을 구성하는 재료는, 상술한 고소외 계수 재료나 저굴절률 재료 이외에, 예를 들어 로듐(Rh), 니오븀(Nb), 백금(Pt), 티탄(Ti), 팔라듐(Pd) 등을 함유함으로써, 마스크 세정에 일반적으로 사용되는 SPM이나

APM과 같은 약액에 대하여 반응성이 낮고, 보다 세정 내성이 있는 재료로 할 수 있다.

- [0096] 또한, 흡수층(4)을 구성하는 재료는, 상술한 고소취 계수 재료나 저굴절률 재료 이외에, 예를 들어 질화규소(SiN), 산화탄탈(TaO) 등을 함유함으로써, 파장 190nm 내지 260nm의 광 흡수가 높고 검사광의 콘트라스트 향상성이 있는 재료로 할 수 있다.
- [0097] 또한, 흡수층(4)을 구성하는 재료는, 상술한 고소취 계수 재료나 저굴절률 재료 이외에, 예를 들어 코발트(Co), 루테튬(Ru), 이리듐(Ir), 금(Au), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 몰리브덴(Mo) 등을 함유함으로써, 13.5nm의 파장에 대한 굴절률 n이 0.95 미만이며 위상 시프트성을 향상시키는 재료로 할 수 있다.
- [0098] 이상, 흡수층(4)에 함유 가능한 재료의 효과의 일례를 기술했지만, 각 재료의 효과는 상기의 예에 한정되지 않고, 복수에 해당해도 된다.
- [0099] 또한, 위상 제어막을 구성하는 재료 전체 중, 상술한 저굴절률 재료가 50질량% 이상 포함되어 있으면 바람직하고, 70질량% 이상 포함되어 있으면 보다 바람직하고, 90질량% 이상 포함되어 있으면 더욱 바람직하다. 저굴절률 재료의 함유량이 상기 수치 범위 내이면, 위상 제어막으로서 확실하게 가능하다.
- [0100] [실시예]
- [0101] 이하, 본 개시를 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시는 실시예에 의해 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0102] <실시예 1>
- [0103] 도 7에 나타내는 바와 같이, 기판(11)으로서 저열팽창성을 갖는 합성 석영 기판을 사용하였다. 기판(11) 위에, 다층 반사막(12)으로서 실리콘(Si)과 몰리브덴(Mo)을 한 쌍으로 하는 적층막을 40매 적층하여 형성하였다. 다층 반사막(반사층)(12)의 막 두께는 280nm로 하였다.
- [0104] 다음으로, 다층 반사막(12) 상에, 루테튬(Ru)을 사용하여 막 두께가 3.5nm가 되도록 캐핑층(보호층)(13)을 성막하였다. 이에 의해, 기판(11) 상에는 다층 반사막(12) 및 캐핑층(13)을 갖는 반사부가 형성되었다.
- [0105] 캐핑층(13) 위에, 소취 계수 k가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 9nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률 n이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 26nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정하면, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다. 또한, 상술한 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막에 대해서는, 표에서는 편의적으로 「SnO」라고 표기하고 있다. 즉, 본 실시예에 있어서의, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막의 조성은, Sn:O=1:1에 한정되는 것은 아니다. 이하의 실시예 및 비교예에 대해서도 마찬가지이다.
- [0106] 다음으로, 기판(11)의 다층 반사막(12)이 형성되어 있지 않은 측에, 질화크롬(CrN)을 사용하여 100nm의 두께가 되도록 이면 도전막(15)을 성막하였다. 반사형 포토마스크 블랭크(100)를 제작하였다.
- [0107] 기판(11) 상으로의 각각의 막의 성막은, 다윈 스퍼터링 장치를 사용하였다. 각각의 막의 막 두께는, 스퍼터링 시간으로 제어하였다.
- [0108] 다음으로, 반사형 포토마스크(200)의 제작 방법에 대하여, 도 8 내지 도 11을 사용하여 설명한다. 도 8에 나타내는 바와 같이, 반사형 포토마스크 블랭크(100)의 흡수층(14) 위에, 포지티브형 화학 증폭형 레지스트(SEBP9012: 신에츠 가가쿠사제)를 120nm의 막 두께로 스핀 코팅으로 도포하고, 110℃에서 10분 베이킹하여, 레지스트막(16)을 형성하였다.
- [0109] 다음으로, 전자선 묘화기(JBX3030: 니혼덴시사제)에 의해 레지스트막(16)에 소정의 패턴을 묘화하였다.
- [0110] 그 후, 110℃, 10분의 프리베이킹 처리를 행하고, 이어서 스프레이 현상기(SFG3000: 시그마 멜텍사제)를 사용하여 현상 처리를 하였다. 이에 의해 도 9에 나타낸 바와 같이, 레지스트 패턴(16a)을 형성하였다.
- [0111] 다음으로, 레지스트 패턴(16a)을 에칭마스크로 하여, Ru로 형성된 위상 제어막(상층(14b))은 불소계 가스, SnO로 형성된 흡수 제어막(하층(14a))은 염소계 가스를 주체로 한 건식 에칭에 의해, 흡수층(14)의 패턴닝을 행하였다. 이에 의해, 도 10에 나타내는 바와 같이, 흡수층(14)에 흡수 패턴(14c)을 형성하였다.
- [0112] 다음으로 레지스트 패턴(16a)의 박리를 행하여, 도 11에 나타내는, 본 실시예에 관한 반사형 포토마스크(200)를

제작하였다.

- [0113] 또한, 본 실시예에 있어서, 흡수층(14)에 형성한 흡수 패턴(14c)은, 전자 평가용의 반사형 포토마스크(200) 상에서, 76nm의 홀 패턴으로 하였다.
- [0114] 상기와 같이 형성한 실시예 1의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 192도였다.
- [0115] <실시예 2>
- [0116] 소외 계수 k가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 13nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률 n이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 20nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한바, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0117] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 2의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0118] 상기와 같이 형성한 실시예 2의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 192도였다.
- [0119] <실시예 3>
- [0120] 소외 계수 k가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 8nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률 n이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 38nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한바, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0121] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 3의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0122] 상기와 같이 형성한 실시예 3의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 266도였다.
- [0123] <실시예 4>
- [0124] 소외 계수 k가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 1.2nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률 n이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 44nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한바, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0125] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 4의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0126] 상기와 같이 형성한 실시예 4의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 266도였다.
- [0127] <실시예 5>
- [0128] 소외 계수 k가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 4nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률 n이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 39nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한바, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0129] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 5의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0130] 상기와 같이 형성한 실시예 5의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 248도였다.
- [0131] <실시예 6>
- [0132] 소외 계수 k가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 5nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률 n이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 39nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한바, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0133] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 6의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반

사형 포토마스크(200)를 제작하였다.

- [0134] 상기와 같이 형성한 실시예 6의 흡수층(14)의 과장 13.5nm에 있어서의 위상차는 248도였다.
- [0135] <실시예 7>
- [0136] 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 22nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 22nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0137] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 7의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0138] 상기와 같이 형성한 실시예 7의 흡수층(14)의 과장 13.5nm에 있어서의 위상차는 210도였다.
- [0139] <실시예 8>
- [0140] 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 20nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 27nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0141] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 8의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0142] 상기와 같이 형성한 실시예 8의 흡수층(14)의 과장 13.5nm에 있어서의 위상차는 263도였다.
- [0143] <실시예 9>
- [0144] 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 21nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 19nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0145] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 9의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0146] 상기와 같이 형성한 실시예 9의 흡수층(14)의 과장 13.5nm에 있어서의 위상차는 230도였다.
- [0147] <실시예 10>
- [0148] 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 19nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 28nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0149] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 10의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0150] 상기와 같이 형성한 실시예 10의 흡수층(14)의 과장 13.5nm에 있어서의 위상차는 260도였다.
- [0151] <실시예 11>
- [0152] 소외 계수  $k$ 가 0.041인 탄탈(Ta)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 4nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 39nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 탄탈(Ta)막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0153] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 11의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0154] 상기와 같이 형성한 실시예 11의 흡수층(14)의 과장 13.5nm에 있어서의 위상차는 246도였다.

- [0155] <실시예 12>
- [0156] 소외 계수  $k$ 가 0.005인 니오븀(Nb)으로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 4nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 39nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 니오븀(Nb)막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0157] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 12의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0158] 상기와 같이 형성한 실시예 12의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 251도였다.
- [0159] <실시예 13>
- [0160] 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(하층(14a))을 막 두께가 39nm가 되도록 성막하고, 위상 제어막(하층(14a)) 상에 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(상층(14b))을 막 두께가 4nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 루테튬(Ru)막과 주석(Sn)과 산소(O)를 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0161] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 13의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0162] 상기와 같이 형성한 실시예 13의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 248도였다.
- [0163] <실시예 14>
- [0164] 소외 계수  $k$ 가 0.067인 인듐(In)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 8nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 36nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 인듐(In)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0165] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 14의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0166] 또한, 상술한 인듐(In)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막에 대해서는, 표에서는 편의적으로 「In<sub>0</sub>」라고 표기하고 있다. 즉, 본 실시예에 있어서의, 인듐(In)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막의 조성은, In:O=1:1에 한정되는 것은 아니다.
- [0167] 상기와 같이 형성한 실시예 14의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 245도였다.
- [0168] <실시예 15>
- [0169] 소외 계수  $k$ 가 0.039인 크롬(Cr)으로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 7nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.934인 니오븀(Nb)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 62nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 크롬(Cr)막과 니오븀(Nb)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0170] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 15의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0171] 상기와 같이 형성한 실시예 15의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 252도였다.
- [0172] <실시예 16>
- [0173] 소외 계수  $k$ 가 0.041인 탄탈(Ta)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 14nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.934인 니오븀(Nb)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 53nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 탄탈(Ta)막과 니오븀(Nb)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0174] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 16의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.

- [0175] 상기와 같이 형성한 실시예 16의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 239도였다.
- [0176] <실시예 17>
- [0177] 소외 계수  $k$ 가 0.039인 크롬(Cr)으로 이루어지는 흡수 제어막(하층(14a))을 막 두께가 30nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(14a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.923인 몰리브덴(Mo)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(14b))을 막 두께가 29nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 크롬(Cr)막과 몰리브덴(Mo)막을 구비하는 흡수층(14)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0178] 또한, 흡수층(14) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 실시예 17의 반사형 포토마스크 블랭크(100) 및 반사형 포토마스크(200)를 제작하였다.
- [0179] 상기와 같이 형성한 실시예 17의 흡수층(14)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 231도였다.
- [0180] <비교예 1>
- [0181] 도 12에 나타내는 바와 같이, 흡수 제어막(하층(24a))을 소외 계수  $k$ 가 0.031인 질화 탄탈(TaN)로 형성하고, 그의 막 두께가 58nm가 되도록 성막하였다. 또한, 위상 제어막(상층(24b))은 굴절률  $n$ 이 0.95인 산화탄탈(TaO)로 형성하고, 그의 막 두께가 2nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 질화 탄탈(TaN)막과 산화탄탈(TaO)막을 구비하는 흡수층(24)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다. 여기서, 본 비교예는, 종래의 탄탈(Ta)을 주성분으로 한 기존 막의 반사형 포토마스크를 상정한 것이다.
- [0182] 또한, 흡수층(24)의 성막 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 도 12 및 도 13에 나타내는 비교예 1의 반사형 포토마스크 블랭크(101) 및 흡수 패턴(24c)을 구비한 반사형 포토마스크(201)를 제작하였다.
- [0183] 상기와 같이 형성한 비교예 1의 흡수층(24)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 160도였다.
- [0184] <비교예 2>
- [0185] 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(24a))을 막 두께가 11nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(24a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(24b))을 막 두께가 24nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(24)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0186] 또한, 흡수층(24) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 비교예 2의 반사형 포토마스크 블랭크(101) 및 반사형 포토마스크(201)를 제작하였다.
- [0187] 상기와 같이 형성한 비교예 2의 흡수층(24)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 180도였다.
- [0188] <비교예 3>
- [0189] 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(24a))을 막 두께가 7nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(24a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(24b))을 막 두께가 40nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(24)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0190] 또한, 흡수층(24) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 비교예 3의 반사형 포토마스크 블랭크(101) 및 반사형 포토마스크(201)를 제작하였다.
- [0191] 상기와 같이 형성한 비교예 3의 흡수층(24)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 284도였다.
- [0192] <비교예 4>
- [0193] 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(24a))을 막 두께가 15nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(24a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(24b))을 막 두께가 22nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(24)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0194] 또한, 흡수층(24) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 비교예 4의 반사형 포토마스크 블랭크(101) 및 반사형 포토마스크(201)를 제작하였다.
- [0195] 상기와 같이 형성한 비교예 4의 흡수층(24)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 188도였다.

- [0196] <비교예 5>
- [0197] 소외 계수  $k$ 가 0.070인 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 흡수 제어막(하층(24a))을 막 두께가 1nm가 되도록 성막하고, 흡수 제어막(하층(24a)) 위에 굴절률  $n$ 이 0.89인 루테튬(Ru)으로 이루어지는 위상 제어막(상층(24b))을 막 두께가 30nm가 되도록 성막하였다. 이렇게 하여 성막한, 주석(Sn)과 산소(O)로 이루어지는 막과 루테튬(Ru)막을 구비하는 흡수층(24)의 결정성을 XRD(X선 회절 장치)로 측정한다, 아몰퍼스인 것을 알 수 있었다.
- [0198] 또한, 흡수층(24) 이외는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 비교예 5의 반사형 포토마스크 블랭크(101) 및 반사형 포토마스크(201)를 제작하였다.
- [0199] 상기와 같이 형성한 비교예 5의 흡수층(24)의 파장 13.5nm에 있어서의 위상차는 188도였다.
- [0200] <평가>
- [0201] 상술한 실시예 1 내지 17, 비교예 1 내지 5에서 얻어진 반사형 포토마스크에 대하여, 이하의 방법으로 전사 성능의 평가를 행하였다. 전사 성능은 웨이퍼 노광 평가에 의해 확인하였다. 또한, 해상성은, NILS(Normalized Image Log-Slope: 규격화 공간상 대수 경사)값에 의해 평가하였다.
- [0202] EUV 노광 장치(NXE(3300B): ASML사제)를 사용하여, EUV 포지티브형 화학 증폭형 레지스트를 도포한 반도체 웨이퍼 상에, 각 실시예, 비교예에서 제작한 반사형 포토마스크의 흡수 패턴을 전사 노광하였다. 이때, 노광량은, 홀 패턴이 설계대로의 19nm로 전사되도록 조절하였다. 그 후, 전자선 치수 측정기에 의해 전사된 레지스트 패턴의 관찰 및 선폭 측정을 실시하여, 해상성을 확인하고, 이하의 「◎」, 「○」, 「△」, 「×」의 4단계로 평가하였다.
- [0203] <평가 기준>
- [0204] ◎: NILS값이 2.60 이상인 경우
- [0205] ○: NILS값이 2.50 이상이며, 2.60 미만인 경우
- [0206] △: NILS값이 2.47 이상이며, 2.50 미만인 경우
- [0207] ×: NILS값이 2.47 미만인 경우
- [0208] 이상의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0209] 또한, NILS값에 대해서는, 「△」 이상의 평가이면, 전사 성능에 문제는 없기 때문에, 합격으로 하였다.

[0210] [표 1]

실시에	흡수층			위상 제어막			흡수층			평가		
	상층/하층	재료	k값	막 두께(nm)	상층/하층	재료	n값	막 두께(nm)	합계 막 두께		NILS	
												상층/하층
1	하층	SnO	0.070	9	상층	Ru	0.89	26	35	192	2.61	◎
2	하층	SnO	0.070	13	상층	Ru	0.89	20	33	192	2.47	△
3	하층	SnO	0.070	8	상층	Ru	0.89	38	46	266	2.60	◎
4	하층	SnO	0.070	1.2	상층	Ru	0.89	44	45.2	266	2.48	△
5	하층	SnO	0.070	4	상층	Ru	0.89	39	43	248	2.81	◎
6	하층	SnO	0.070	5	상층	Ru	0.89	39	44	248	2.77	◎
7	하층	SnO	0.070	22	상층	Ru	0.89	22	44	210	2.65	◎
8	하층	SnO	0.070	20	상층	Ru	0.89	27	47	263	2.70	◎
9	하층	SnO	0.070	21	상층	Ru	0.89	19	40	230	2.75	◎
10	하층	SnO	0.070	19	상층	Ru	0.89	28	47	260	2.72	◎
11	하층	Ta	0.041	4	상층	Ru	0.89	39	43	246	2.75	◎
12	하층	Nb	0.005	4	상층	Ru	0.89	39	43	251	2.59	○
13	상층	SnO	0.070	4	하층	Ru	0.89	39	43	248	2.81	◎
14	하층	InO	0.067	8	상층	Ru	0.89	36	44	245	2.82	◎
15	하층	Cr	0.039	7	상층	Nb	0.934	62	69	252	2.48	△
16	하층	Ta	0.041	14	상층	Nb	0.934	53	67	239	2.51	○
17	하층	Cr	0.039	30	상층	Mo	0.923	29	59	231	2.76	◎

비교예	흡수층			위상 제어막			흡수층			평가		
	상층/하층	재료	k값	막 두께(nm)	상층/하층	재료	n값	막 두께(nm)	합계 막 두께		NILS	
												상층/하층
1	하층	TaN	0.031	58	상층	TaO	0.95	2	60	160	2.37	×
2	하층	SnO	0.070	11	상층	Ru	0.89	24	35	180	2.46	×
3	하층	SnO	0.070	7	상층	Ru	0.89	40	47	284	2.34	×
4	하층	SnO	0.070	15	상층	Ru	0.89	22	37	188	2.44	×
5	하층	SnO	0.070	1	상층	Ru	0.89	30	31	188	1.34	×

[0211] 표 1에, 실시예 1 내지 17, 비교예 1 내지 5의 평가 결과를 나타낸다.

[0212] 종래의 막 두께 60nm의 탄탈(Ta)계 흡수층을 구비한 비교예 1의 위상차는 160도이며, NILS는 2.37이었다. 실시예 1 내지 17와 같이 흡수 패턴층의 위상차가 190도 이상 270도 이하인 경우에는, 비교예 1과 비교하여 NILS가 크고, 해상성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

[0213] 이하, 표 1, 및 도 3, 도 5에 나타내는 그래프를 사용하여, 각 실시예 및 각 비교예의 NILS를 비교한 결과에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0214] 실시예 1, 실시예 3 및 실시예 5를 비교하면, 위상차는 각각 192도, 266도, 248도일 때, NILS는 각각 2.61, 2.60, 2.81이며, 모두 「◎」로 평가된다. 비교예 2 및 비교예 3에 있어서는, 위상차가 각각 180도, 284도일 때, NILS는 각각 2.46, 2.34이며, 모두 「×」로 평가된다.

[0215] 이러한 것들로부터, 위상차는 190도 이상 270도 이하이면 충분한 해상성을 갖는 것을 알 수 있다. 즉, 반사형 포토마스크에 있어서의 흡수층의 적합한 위상차의 범위는, 종래의 설계 사상에서 사용되어 온 「180도」 부근과

는 달리, 「190도 이상 270도 이하의 범위 내」라고 할 수 있다.

- [0217] 실시예 1, 실시예 3 및 실시예 5를 비교하면, 위상차는 각각 192도, 266도, 248도일 때, NILS는 각각 2.61, 2.60, 2.81이며, 모두 「◎」로 평가된다.
- [0218] 실시예 7, 실시예 8, 실시예 9 및 실시예 10을 비교하면, 위상차가 각각 210도, 263도, 230도, 260도이다. 여기서 NILS는 실시예 7, 실시예 8, 실시예 9 및 실시예 10 경우에서 각각 2.65, 2.70, 2.75, 2.72이며, 모두 「◎」로 평가된다.
- [0219] 또한, 도 3에 나타내는 바와 같이, 위상차가 180도인 경우보다, 위상차가 190도 이상 270도 이하의 범위 내이면 1% 이상, 위상차가 210도 이상 265도 이하의 범위 내이면 7% 이상, 위상차가 230도 이상 260도 이하의 범위 내이면 11% 이상, NILS가 향상될 수 있다.
- [0220] 이러한 것들로부터, 해상성을 향상시키기 위해서는, 흡수층의 위상차는 190도 이상 270도 이하의 범위 내가 바람직하고, 210도 이상 265도 이하의 범위 내가 더욱 바람직하고, 230도 이상 260도 이하의 범위 내가 가장 바람직하다.
- [0221] 실시예 5, 실시예 11 및 실시예 12를 비교하면, 흡수 제어막의 막 두께와, 위상 제어막인 Ru막의 막 두께는 동일하다. 또한, 실시예 5, 실시예 11 및 실시예 12의 흡수 제어막에 사용되는 재료는 각각, SnO(소외 계수 k가 0.070), Ta(소외 계수 k가 0.041), Nb(소외 계수 k가 0.005)이다. 여기서 NILS는 실시예 5, 실시예 11 및 실시예 12의 경우에서 각각 2.81, 2.75, 2.59이다.
- [0222] 실시예 5 및 실시예 13을 비교하면, 흡수 제어막인 SnO의 막 두께와, 위상 제어막인 Ru막의 막 두께는 동일하지만, 각각의 층의 위치가 바뀌어 있다. 여기서, 위상차, NILS는 모두 동등하고, 각각, 248도, 2.81이다.
- [0223] 이것으로부터, 흡수층이 2층 구조일 경우, 상층과 하층을 바꾸어도 위상차, NILS는 모두 동등한 것을 알 수 있다.
- [0224] 실시예 5 및 실시예 14를 비교하면, 실시예 5 및 실시예 14의 흡수 제어막에 사용되는 재료는 각각, SnO(소외 계수 k가 0.070), InO(소외 계수 k가 0.067)이며, 어느 재료도 소외 계수가 0.041 이상이다. 여기서 NILS는 실시예 5 및 실시예 14의 경우에서 각각 2.81, 2.82이다.
- [0225] 이와 같이, 흡수 제어막에 산화주석(Sn)이나 산화인듐(In) 등의 소외 계수 k가 큰 재료를 사용하면, 해상성이 양호한 것을 알 수 있다.
- [0226] 비교예 4 및 비교예 5를 비교하면, 위상차가 188도와 동일하다. 여기서 NILS는 비교예 4, 비교예 5의 경우에서 각각 2.44, 1.34이다. 이때의 NILS는 모두 「×」로 평가된다.
- [0227] 또한, 본 개시의 반사형 포토마스크 블랭크 및 반사형 포토마스크는, 상기의 실시 형태 및 실시예에 한정되는 것은 아니며, 발명의 특징을 손상시키지 않는 범위에 있어서 다양한 변경이 가능하다.

**산업상 이용가능성**

- [0228] 본 발명에 관한 반사형 포토마스크 블랭크 및 반사형 포토마스크는, 반도체 집적 회로 등의 제조 공정에 있어서, EUV 노광에 의해 미세한 패턴을 형성하기 위해 적합하게 사용할 수 있다.

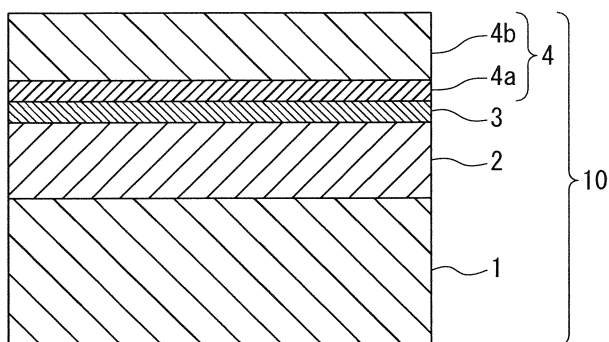
**부호의 설명**

- [0229] 1: 기관
- 2: 반사층
- 3: 보호층
- 4: 흡수층
- 4a: 흡수층(하층)
- 4b: 흡수층(상층)
- 4c: 흡수 패턴
- 5: 산화 피막

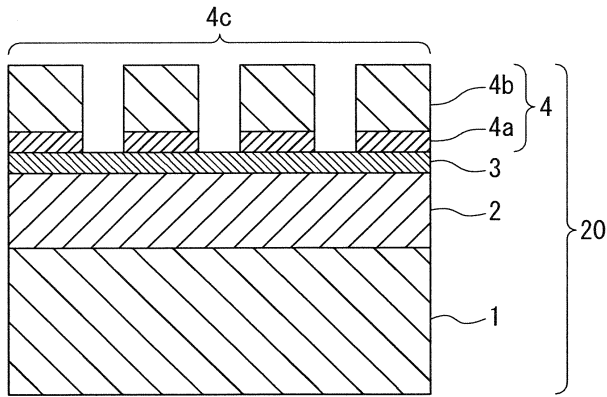
- 5a: 산화 피막 패턴
- 10: 반사형 포토마스크 블랭크
- 20: 반사형 포토마스크
- 11: 기판
- 12: 반사층
- 13: 보호층
- 14: 흡수층
- 14a: 흡수층(하층)
- 14b: 흡수층(상층)
- 14c: 흡수 패턴
- 15: 이면 도전막
- 16: 레지스트막
- 16a: 레지스트 패턴
- 100: 반사형 포토마스크 블랭크
- 200: 반사형 포토마스크
- 24: 흡수층
- 24a: 흡수층(하층)
- 24b: 흡수층(상층)
- 24c: 흡수 패턴
- 101: 반사형 포토마스크 블랭크
- 201: 반사형 포토마스크

**도면**

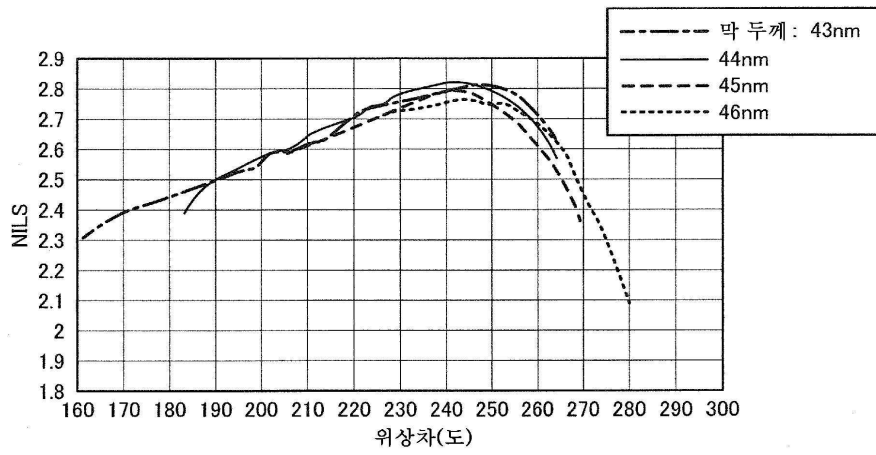
**도면1**



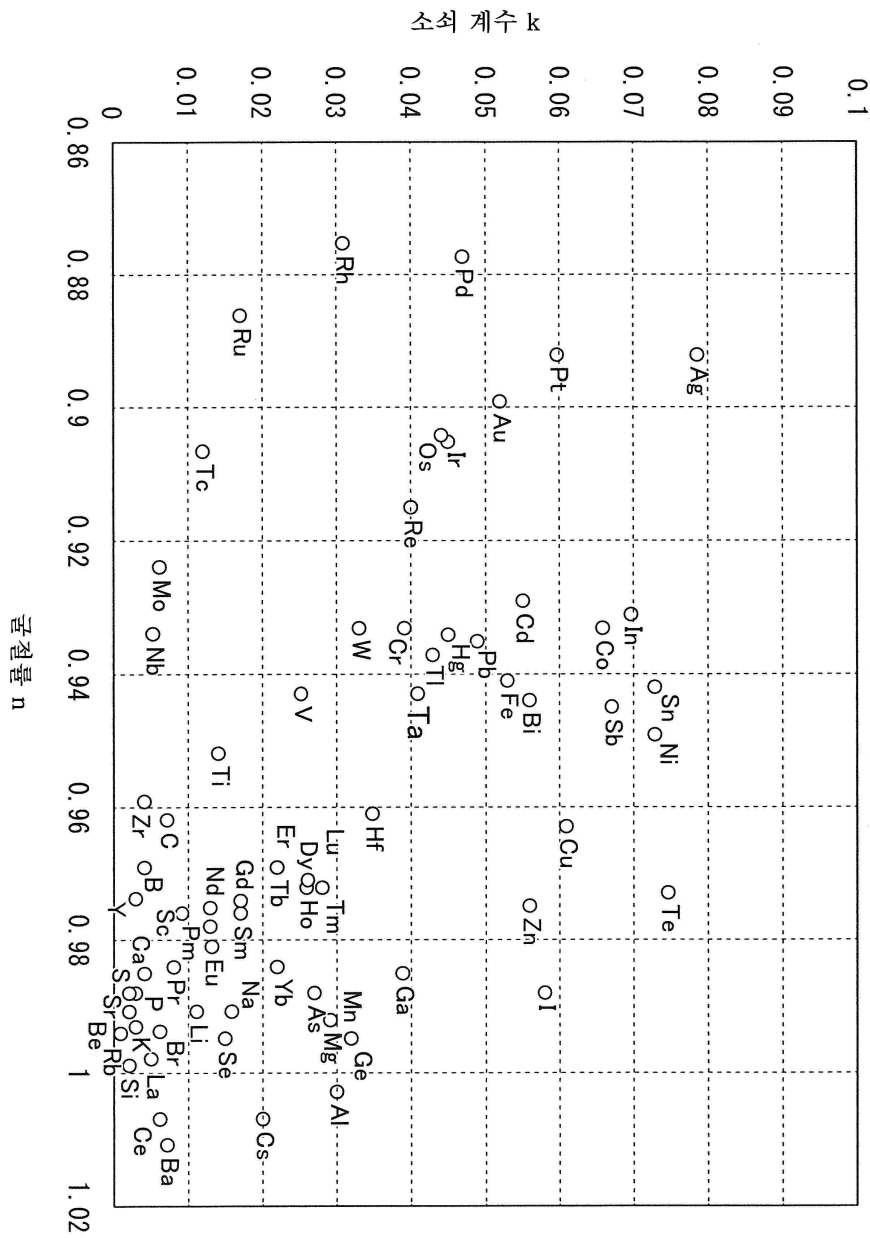
도면2



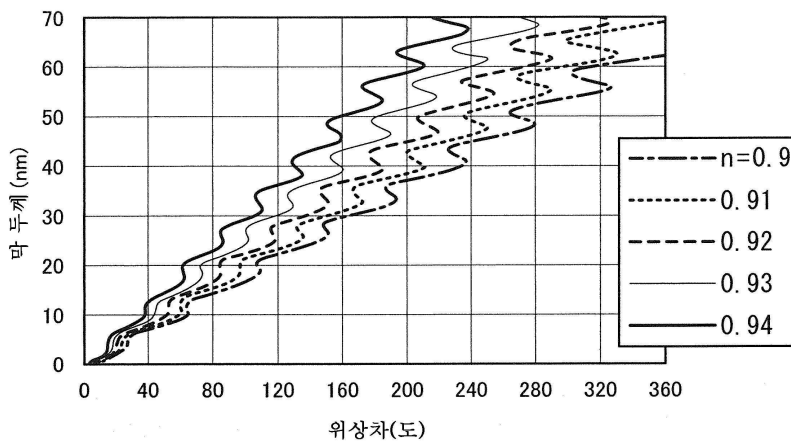
도면3



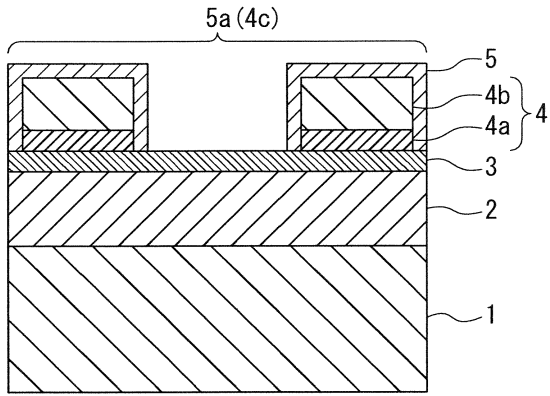
도면4



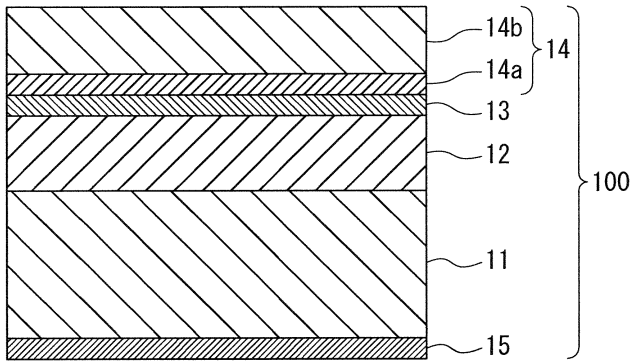
도면5



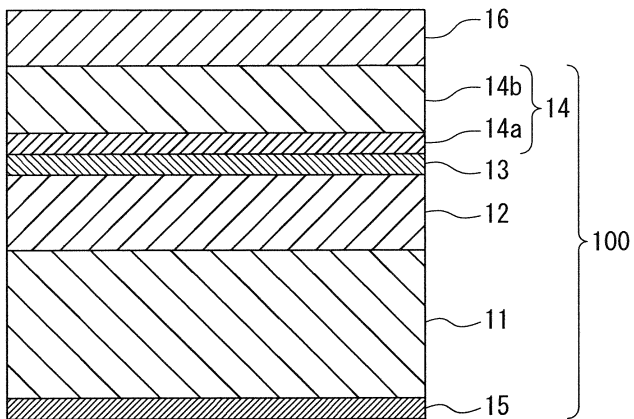
도면6



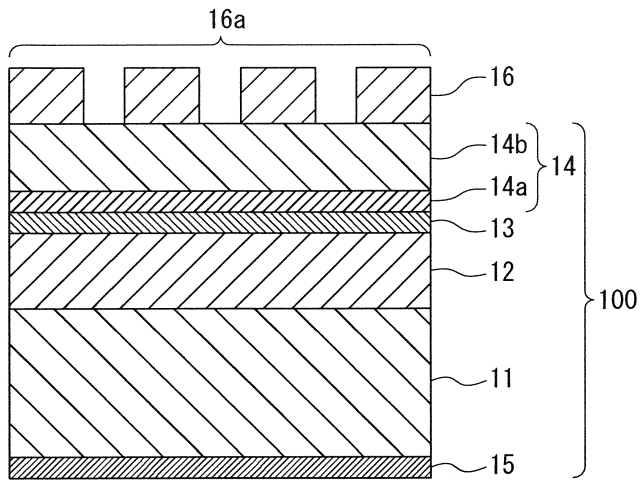
도면7



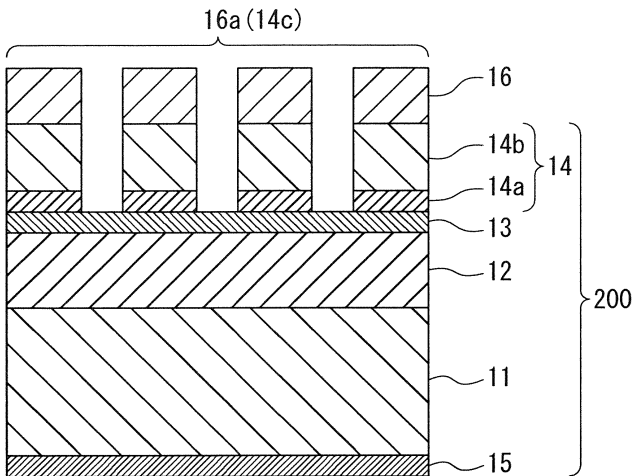
도면8



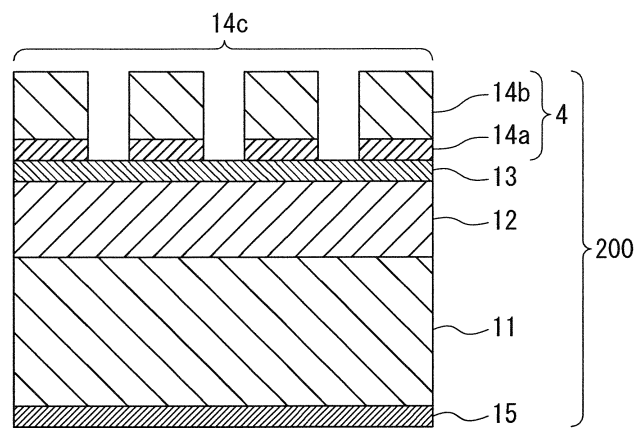
도면9



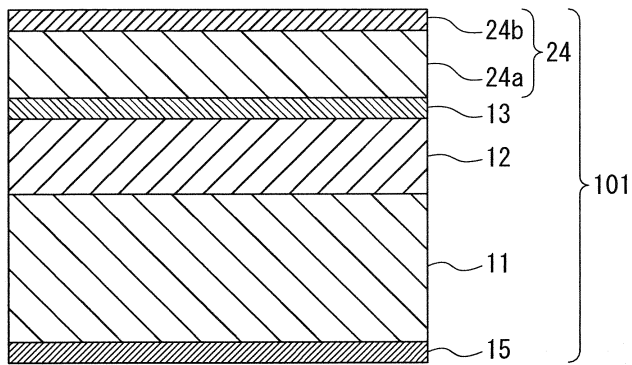
도면10



도면11



도면12



도면13

