



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0018472
(43) 공개일자 2024년02월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/24 (2012.01) G03F 1/80 (2012.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 1/24 (2013.01)
G03F 1/80 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7042219
- (22) 출원일자(국제) 2022년05월31일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년12월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/022121
- (87) 국제공개번호 WO 2022/259915
국제공개일자 2022년12월15일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-097311 2021년06월10일 일본(JP)

- (71) 출원인
호야 가부시킴가이사
일본 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6초메 10-1
- (72) 발명자
오노, 다꾸로
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1
호야 가부시킴가이사 내
이께베, 요헤이
일본 1608347 도쿄도 신주꾸꾸 니시신주꾸 6-10-1
호야 가부시킴가이사 내
- (74) 대리인
양영준, 윤선근, 이중희

전체 청구항 수 : 총 13 항

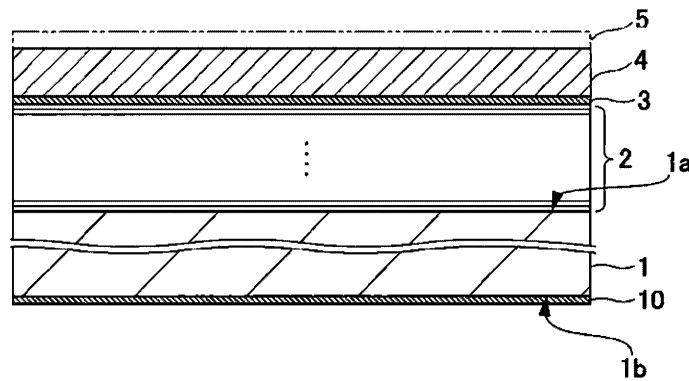
(54) 발명의 명칭 마스크 블랭크, 반사형 마스크 및 반도체 디바이스의 제조 방법

(57) 요약

에칭 속도가 충분히 빠른 박막을 구비한 마스크 블랭크를 제공한다. 기판의 주표면 위에, 다층 반사막(2) 및 패턴 형성용 박막(4)을 이 순서로 구비하는 마스크 블랭크이며, 상기 박막(4)은 탄탈, 몰리브덴 및 질소를 포함하고, 상기 박막(4)의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소 함유량[원자%]의 비율은 0.15 이상이다.

대표도 - 도1

100



명세서

청구범위

청구항 1

기관의 주표면 위에, 다층 반사막 및 패턴 형성용 박막을 이 순서로 구비하는 마스크 블랭크이며, 상기 박막은, 탄탈, 몰리브덴 및 질소를 포함하고, 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소 함유량[원자%]의 비율은 0.15 이상인, 마스크 블랭크.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소 함유량[원자%]의 비율은 1.0 이하인, 마스크 블랭크.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 몰리브덴 함유량[원자%]의 비율은 0.5 이하인, 마스크 블랭크.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 박막에 있어서의 탄탈, 몰리브덴 및 질소의 합계 함유량은 90원자% 이상인, 마스크 블랭크.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 박막의 극단 자외선의 파장에 있어서의 굴절률 n 은 0.955 이하인, 마스크 블랭크.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 박막의 극단 자외선의 파장에 있어서의 소쇠 계수 k 는 0.02 이상인, 마스크 블랭크.

청구항 7

기관의 주표면 위에, 다층 반사막 및 전사 패턴이 형성된 박막을 이 순서로 구비하는 반사형 마스크이며, 상기 박막은, 탄탈, 몰리브덴 및 질소를 포함하고, 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소 함유량[원자%]의 비율은 0.15 이상인, 반사형 마스크.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소 함유량[원자%]의 비율은 1.0 이하인, 반사형 마스크.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 몰리브덴 함유량[원자%]의 비율은 0.5 이하인, 반사형 마스크.

청구항 10

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막에 있어서의 탄탈, 몰리브덴 및 질소의 합계 함유량은 90원자% 이상인, 반사형 마스크.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막의 극단 자외선의 파장에 있어서의 굴절률 n은 0.955 이하인, 반사형 마스크.

청구항 12

제7항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막의 극단 자외선의 파장에 있어서의 소쇠 계수 k는 0.02 이상인, 반사형 마스크.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 반사형 마스크를 사용하고, 반도체 기관 위의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 디바이스 등의 제조에 사용되는 노광 마스크용 마스크 블랭크, 이 마스크 블랭크를 사용한 반사형의 노광 마스크인 반사형 마스크 및 이 반사형 마스크를 사용한 반도체 디바이스의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스의 제조 기술로서, 파장이 13.5nm 근방의 극단 자외선(EUV: Extreme Ultra Violet)을 사용한 EUV 리소그래피가 개발되고 있다. EUV 리소그래피에서는, EUV광에 대하여 투명한 재료가 적다는 점에서 반사형 마스크가 사용된다. 반사형 마스크에 대해서는, 노광광인 EUV광이 경사로부터 입사된다. 이 때문에, 웨도잉 효과라고 불리는 고유의 문제가 발생한다. 웨도잉 효과란, 입체 구조를 갖는 흡수체 패턴에 대하여 노광광(EUV 광)이 경사로부터 입사됨으로써 그림자가 생기고, 전사되는 패턴의 치수나 위치가 바뀌는 현상을 말한다. 이 웨도잉 효과를 억제하기 위해서는, 반사형 마스크의 원판이 되는 마스크 블랭크에 있어서, 흡수체 패턴을 구성하는 흡수체막을 박막화할 필요가 있다.

[0003] 흡수체막의 박막화 방법의 하나로서, 저굴절률 재료를 사용하여 흡수체막을 구성함으로써, 반사형 마스크를 반사형 위상 시프트 마스크(반사형의 하프톤 위상 시프트 마스크)로서 사용하는 방법이 있다. 그 방법에 관한 기술로서, 하기 특허문헌 1, 2에는, 하프톤막을 구성하는 재료로서, TaMo 등의 합금을 사용하는 것이 예시되어 있다.

[0004] 또한, 반사형 마스크에 관한 기술로서, 하기 특허문헌 3에는, 흡수체막이, EUV광의 흡수체로 구성하는 흡수체층을 하층으로 하고, 마스크 패턴의 검사에 사용하는 검사광의 흡수체로 구성하는 저반사층을 상층으로 한 마스크 블랭크가 기재되어 있다. 즉, 특허문헌 3에는 흡수체층에 있어서의 하층의 노광광 흡수체는, 크롬, 망간, 코발트, 구리, 아연, 갈륨, 게르마늄, 몰리브덴, 팔라듐, 은, 카드뮴, 주석, 안티몬, 텔루륨, 요오드, hafnium, 탄탈, 텅스텐, 티타늄, 금 및 이들 원소를 포함하는 합금, 그리고 이들 원소 또는 이들 원소를 포함하는 합금과 질소 및/또는 산소를 포함하는 물질에서 선택되는 적어도 1종의 물질로 구성할 수 있다고 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2006-228766호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2018-146945호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2004-6798호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 여기서, 반사형 마스크의 흡수체 패턴은, 흡수체막을 에칭에 의해 패턴닝함으로써 얻어진다. 이 때문에, 흡수체막의 에칭 속도가 빠르면, 반사형 마스크의 생산성의 향상 및 에칭 마스크나 하지층에 대한 에칭 선택비의 향상이 예상된다. 그러나, 상술한 TaMo 등의 합금은 에칭 속도가 느리고, 에칭 마스크나 하지층에 대한 에칭 선택비가 충분하지 않다.
- [0007] 이에 본 발명은 에칭 속도가 충분히 빠른 박막을 구비한 마스크 블랭크를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 본 발명은 또한, 이 마스크 블랭크를 사용하여 형성되는 반사형 마스크를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 본 발명은 또한, 이 반사형 마스크를 사용한 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명은 이하의 구성을 갖는다.
- [0011] (구성 1)
- [0012] 기관의 주표면 위에, 다층 반사막 및 패턴 형성용 박막을 이 순서로 구비하는 마스크 블랭크이며,
- [0013] 상기 박막은, 탄탈, 몰리브덴 및 질소를 포함하고,
- [0014] 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소 함유량[원자%]의 비율은 0.15 이상인, 마스크 블랭크.
- [0015] (구성 2)
- [0016] 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소 함유량[원자%]의 비율은 1.0 이하인, 구성 1에 기재된 마스크 블랭크.
- [0017] (구성 3)
- [0018] 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 몰리브덴 함유량[원자%]의 비율은 0.5 이하인, 구성 1 또는 2에 기재된 마스크 블랭크.
- [0019] (구성 4)
- [0020] 상기 박막에 있어서의 탄탈, 몰리브덴 및 질소의 합계 함유량은 90원자% 이상인, 구성 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크.
- [0021] (구성 5)
- [0022] 상기 박막의 극단 자외선의 파장에 있어서의 굴절률 n 은 0.955 이하인, 구성 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크.
- [0023] (구성 6)
- [0024] 상기 박막의 극단 자외선의 파장에 있어서의 소피 계수 k 는 0.02 이상인, 구성 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 마스크 블랭크.
- [0025] (구성 7)

- [0026] 기판의 주표면 위에, 다층 반사막 및 전사 패턴이 형성된 박막을 이 순서로 구비하는 반사형 마스크이며,
- [0027] 상기 박막은, 탄탈, 몰리브덴 및 질소를 포함하고,
- [0028] 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소 함유량[원자%]의 비율은 0.15 이상인, 반사형 마스크.
- [0029] (구성 8)
- [0030] 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소 함유량[원자%]의 비율은 1.0 이하인, 구성 7에 기재된 반사형 마스크.
- [0031] (구성 9)
- [0032] 상기 박막의 탄탈과 몰리브덴의 합계 함유량[원자%]에 대한 몰리브덴 함유량[원자%]의 비율은 0.5 이하인, 구성 7 또는 8에 기재된 반사형 마스크.
- [0033] (구성 10)
- [0034] 상기 박막에 있어서의 탄탈, 몰리브덴 및 질소의 합계 함유량은 90원자% 이상인, 구성 7 내지 9 중 어느 한 항에 기재된 반사형 마스크.
- [0035] (구성 11)
- [0036] 상기 박막의 EUV의 파장에 있어서의 굴절률 n 은 0.955 이하인, 구성 7 내지 10 중 어느 한 항에 기재된 반사형 마스크.
- [0037] (구성 12)
- [0038] 상기 박막의 극단 자외선의 파장에 있어서의 소외 계수 k 는 0.02 이상인, 구성 7 내지 11 중 어느 한 항에 기재된 반사형 마스크.
- [0039] (구성 13)
- [0040] 구성 7 내지 12 중 어느 한 항에 기재된 반사형 마스크를 사용하고, 반도체 기판 위의 레지스트막에 전사 패턴을 노광 전사하는 공정을 구비하는, 반도체 디바이스의 제조 방법.

발명의 효과

- [0041] 본 발명에 따르면, 에칭 속도가 충분히 빠른 박막을 구비한 마스크 블랭크, 이 마스크 블랭크를 사용하여 형성되는 반사형 마스크 및 이 반사형 마스크를 사용한 반도체 디바이스의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 따른 마스크 블랭크의 구성을 나타내는 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시 형태에 따른 반사형 마스크의 구성을 나타내는 단면도이다.
- 도 3은 TaMoN 박막에 있어서의 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]와 에칭 레이트비를 나타내는 그래프이다.
- 도 4는 TaMoN 박막에 있어서의 몰리브덴 함유비[Mo]/[Ta+Mo]와 굴절률[n] 및 소외 계수[k]의 관계를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 반사형 마스크의 제조 방법을 나타내는 제조 공정도이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 박막 조성 및 박막의 물성을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] <<마스크 블랭크 및 반사형 마스크>>
- [0044] 도 1은, 본 발명의 실시 형태에 따른 마스크 블랭크(100)의 구성을 나타내는 단면도이다. 이 도면에 도시한 마스크 블랭크(100)는 극단 자외선(EUV: Extreme Ultra Violet, 이하 EUV광이라고 기재함)을 노광광으로 하는 EUV 리소그래피용 반사형 마스크의 원판이다.

- [0045] 또한 도 2는, 본 발명의 실시 형태에 따른 반사형 마스크(200)의 구성을 나타내는 단면도이며, 도 1에 도시한 마스크 블랭크(100)를 가공하여 제조된 것이다. 이하, 이들 도 1 및 도 2를 이용하여, 실시 형태에 따른 마스크 블랭크(100) 및 반사형 마스크(200)의 구성을 설명한다.
- [0046] 도 1에 도시한 마스크 블랭크(100)는 기판(1)과, 기판(1)의 일방측의 주표면(1a) 위에 기판(1)측으로부터 순서대로 적층된, 다층 반사막(2), 보호막(3) 및 박막(4)을 갖고 있다. 박막(4)은 가공에 의해 전사 패턴이 형성되는 막이다. 또한 마스크 블랭크(100)는 박막(4) 위에 필요에 따라 에칭 마스크막(5)을 마련한 구성이어도 된다. 이 마스크 블랭크(100)는 기판(1)의 타방측의 주표면(이하, 이면(1b)이라고 기재함) 위에 도전막(10)을 갖고 있다.
- [0047] 도 2에 도시한 반사형 마스크(200)는 도 1에 도시한 마스크 블랭크(100)에 있어서의 박막(4)을 전사 패턴(4a)으로서 패턴링한 것이다. 이하, 마스크 블랭크(100) 및 반사형 마스크(200)를 구성하는 각 부의 상세를, 도 1 및 도 2에 기초하여 설명한다.
- [0048] <기판(1)>
- [0049] 기판(1)은 반사형 마스크(200)를 사용한 EUV광에 의한 노광(EUV 노광) 시의 발열에 의한 전사 패턴(4a)의 변형을 방지하기 위해서, $0 \pm 5\text{ppb}/^\circ\text{C}$ 의 범위 내의 저열 팽창 계수를 갖는 소재가 바람직하게 사용된다. 이 범위의 저열 팽창 계수를 갖는 소재로서는, 예를 들어 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 계 유리, 다성분계 유리 세라믹스 등을 사용할 수 있다. 또한, 전사 패턴(4a)이란, 상술한 바와 같이 박막(4)의 가공에 의해 형성된 패턴이다.
- [0050] 기판(1)의 주표면(1a)은 반사형 마스크(200)를 사용한 EUV 노광에 있어서의 패턴 전사 정밀도, 위치 정밀도를 얻는다는 관점에서 고평탄도가 되도록 표면 가공되어 있다. EUV 노광의 경우, 기판(1)의 주표면(1a)에 있어서의 $132\text{mm} \times 132\text{mm}$ 의 영역에 있어서, 평탄도가 $0.1\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $0.05\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $0.03\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0051] 또한 기판(1)의 이면(1b)은 노광 장치에 반사형 마스크(200)를 세트할 때에 정전 척 방식에 의해 척되는 면이며, $132\text{mm} \times 132\text{mm}$ 의 영역에 있어서, 평탄도가 $0.1\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $0.05\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $0.03\mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 마스크 블랭크(100)에 있어서의 이면(1b)은 $142\text{mm} \times 142\text{mm}$ 의 영역에 있어서, 평탄도가 $1\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이하, 특히 바람직하게는 $0.3\mu\text{m}$ 이하이다.
- [0052] 또한, 기판(1)의 표면 평활도의 높이도 매우 중요한 항목이다. 기판(1)의 주표면(1a)의 표면 조도는, 한 변이 $1\mu\text{m}$ 인 사각형의 영역 내에서 산출되는 제곱 평균 평방근 조도[Sq]로 0.1nm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 표면 평활도는 원자간력 현미경으로 측정할 수 있다.
- [0053] 또한 기판(1)은 주표면(1a) 및 이면(1b)에 형성되는 막의 막응력에 의한 변형을 억제하기 위해서, 높은 강성을 갖고 있는 것이 바람직하다. 특히, 기판(1)은 65GPa 이상의 높은 영률을 갖고 있는 것이 바람직하다.
- [0054] <다층 반사막(2)>
- [0055] 다층 반사막(2)은 주표면(1a)에 형성되고, 노광광인 EUV광을 높은 반사율로 반사한다. 이 다층 반사막(2)은 이 마스크 블랭크(100)를 사용하여 형성되는 반사형 마스크(200)에 있어서, EUV광을 반사하는 기능을 부여하는 것이며, 굴절률이 다른 원소를 주성분으로 하는 각 층이 주기적으로 적층된 다층막이다.
- [0056] 일반적으로는, 고굴절률 재료인 경원소 또는 그 화합물의 박막(고굴절률층)과, 저굴절률 재료인 중원소 또는 그 화합물의 박막(저굴절률층)이 교대로 40 내지 60주기 정도 적층된 다층막이 다층 반사막(2)으로서 사용된다. 다층막은, 기판(1) 측으로부터 고굴절률층과 저굴절률층을 이 순서로 적층한 고굴절률층/저굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층해도 된다. 또한, 다층막은, 기판(1) 측으로부터 저굴절률층과 고굴절률층을 이 순서로 적층한 저굴절률층/고굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층해도 된다. 또한, 다층 반사막(2)의 최표면의 층, 즉 다층 반사막(2)의 기판(1)과 반대측의 표면층은, 고굴절률층으로 하는 것이 바람직하다. 상술한 다층막에 있어서, 기판(1)으로부터 고굴절률층과 저굴절률층을 이 순서로 적층한 고굴절률층/저굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층하는 경우에는, 최상층이 저굴절률층이 된다. 이 경우, 저굴절률층이 다층 반사막(2)의 최표면을 구성하면 용이하게 산화되어버려, 반사형 마스크(200)의 반사율이 감소한다. 그 때문에, 최상층의 저굴절률층 위에 고굴절률층을 더욱 형성하여 다층 반사막(2)으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 상술한 다층막에 있어서, 기판(1) 측으로부터 저굴절률층과 고굴절률층을 이 순서로 적층한 저굴절률층/고굴절률층의 적층 구조를 1주기로 하여 복수 주기 적층하는 경우에는 최상층이 고굴절률층이 되므

로 그대로여도 된다.

- [0057] 본 실시 형태에 있어서, 고굴절률층으로서, 규소(Si)를 포함하는 층이 채용된다. Si를 포함하는 재료로서는, Si 단체 외에, Si에, 붕소(B), 탄소(C), 질소(N) 및 산소(O)를 포함하는 Si 화합물을 사용할 수 있다. Si를 포함하는 층을 고굴절률층으로서 사용함으로써, EUV광의 반사율이 우수한 EUV 리소그래피용 반사형 마스크(200)가 얻어진다. 또한, 본 실시 형태에 있어서 기판(1)으로서 유리 기판이 바람직하게 사용된다. Si는 유리 기판과의 밀착성에서도 우수하다. 또한, 저굴절률층으로서, 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 및 백금(Pt)에서 선택되는 금속 단체, 또는 이들의 합금이 사용된다. 예를 들어 파장 13nm 내지 14nm의 EUV광에 대한 다층 반사막(2)으로서, 바람직하게는 Mo막과 Si막을 교대로 40 내지 60주기 정도 적층한 Mo/Si 주기 다층막이 사용된다. 또한, 다층 반사막(2)의 최상층인 고굴절률층을 규소(Si)로 형성해도 된다.
- [0058] 다층 반사막(2)의 단독으로의 반사율은, 통상 65% 이상이며, 상한은 통상 73%이다. 다층 반사막(2)의 각 구성층의 막 두께 및 주기는, 노광 파장에 의해 적절히 선택하면 되며, 브래그 반사의 법칙을 충족하도록 선택된다. 다층 반사막(2)에 있어서 고굴절률층 및 저굴절률층은 각각 복수 존재하지만, 고굴절률층끼리, 그리고 저굴절률층끼리의 막 두께가 동일하지 않아도 된다. 또한, 다층 반사막(2)의 최표면의 Si층의 막 두께는 반사율을 저하시키지 않는 범위에서 조절할 수 있다. 최표면의 Si층(고굴절률층)의 막 두께는 3nm 내지 10nm의 범위로 할 수 있다.
- [0059] 다층 반사막(2)의 형성 방법은 당해 기술 분야에 있어서 공지이다. 예를 들어 이온빔 스퍼터링법에 의해, 다층 반사막(2)의 각 층을 성막함으로써 형성할 수 있다. 상술한 Mo/Si 주기 다층막의 경우, 예를 들어 이온빔 스퍼터링법에 의해, 우선 Si 타깃을 사용하여 두께 4.2nm 정도의 Si막을 기판(1) 위에 성막한다. 그 후 Mo 타깃을 사용하여 두께 2.8nm 정도의 Mo막을 성막한다. 이 Si막/Mo막을 1주기로 하여 40 내지 60주기 적층하여 다층 반사막(2)을 형성한다(최표면의 층은 Si층으로 함). 또한, 예를 들어 다층 반사막(2)을 60주기로 한 경우, 40주기보다 공정수는 늘어나지만, EUV광에 대한 반사율을 높일 수 있다. 또한, 다층 반사막(2)의 성막 시에, 이온 원으로부터 크립톤(Kr) 이온 입자를 공급하여, 이온빔 스퍼터링을 행함으로써 다층 반사막(2)을 형성하는 것이 바람직하다.
- [0060] <보호막(3)>
- [0061] 보호막(3)은 이 마스크 블랭크(100)를 가공하여 EUV 리소그래피용 반사형 마스크(200)를 제조할 때에, 에칭 및 세정으로부터 다층 반사막(2)을 보호하기 위해서 마련된 막이다. 이 보호막(3)은 다층 반사막(2)의 위에 다층 반사막(2)에 접하여 또는 다른 막을 통해 마련된다. 또한, 보호막(3)은 반사형 마스크(200)에 있어서, 전자선(EB)을 사용하여 전사 패턴(4a)의 흑색 결함을 수정할 때에 다층 반사막(2)을 보호하는 역할도 겸비한다.
- [0062] 여기서, 도 1 및 도 2에서는, 보호막(3)이 1층인 경우를 나타내고 있지만, 보호막(3)을 2층 이상의 적층 구조로 할 수도 있다. 보호막(3)은 박막(4)을 패터닝할 때에 사용하는 에천트 및 세정액에 대하여 내성을 갖는 재료로 형성된다. 다층 반사막(2) 위에 보호막(3)이 형성되어 있음으로써, 다층 반사막(2) 및 보호막(3)을 갖는 기판(1)을 사용하여 반사형 마스크(200)를 제조할 때의, 다층 반사막(2)의 표면에 대한 대미지를 억제할 수 있다. 그 때문에, 다층 반사막(2)의 EUV광에 대한 반사율 특성이 양호해진다.
- [0063] 이하에서는, 보호막(3)이 1층인 경우를 예로 들어 설명한다. 또한, 보호막(3)이 적층 구조인 경우에는, 박막(4)과의 관계에 있어서, 보호막(3)의 최상층(박막(4)에 접하는 층)의 재료의 성질이 중요해진다.
- [0064] 본 실시 형태의 마스크 블랭크(100)에서는, 보호막(3)의 재료로서, 보호막(3)의 위에 형성되는 박막(4)을 패터닝하기 위한 건식 에칭에 사용되는 에칭 가스에 대하여 내성이 있는 재료를 선택할 수 있다.
- [0065] 보호막(3)은 루테튬(Ru)을 함유하는 것이 바람직하다. 보호막(3)의 재료는, Ru 금속 단체여도 되고, 루테튬(Ru)에 티타늄(Ti), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 로듐(Rh), 붕소(B), 란타넘(La), 코발트(Co) 및 레늄(Re) 등에서 선택되는 적어도 1종의 금속을 함유한 Ru 합금이어도 되며, 질소를 포함하고 있어도 상관없다.
- [0066] 한편, 보호막(3)은 규소(Si), 규소(Si) 및 산소(O)를 포함하는 재료, 규소(Si) 및 질소(N)를 포함하는 재료, 규소(Si), 산소(O) 및 질소(N)를 포함하는 재료 등의 규소계 재료에서 선택한 재료를 사용할 수도 있다.
- [0067] EUV 리소그래피에서는, 노광광인 EUV광에 대하여 투명한 물질이 적다. 이 때문에, 반사형 마스크(200)에 있어서의 전사 패턴(4a)의 형성면측에, 이물 부착을 방지하는 방진 마스크(EUV 펠리클)를 배치하는 것이 기술적으로 곤란하다. 이러한 점에서, 방진 마스크를 사용하지 않는 펠리클리스 운용이 주류로 되어 있다. 또한, EUV 리

소그래피에서는, EUV 노광에 의해 반사형 마스크(200)에 카본막이 퇴적되거나, 혹은 산화막이 성장한다고 하는 노광 콘타미네이션이 일어난다. 그 때문에, 반사형 마스크(200)를 반도체 디바이스의 제조에 사용하고 있는 단계에서, 자주 세정을 행하여 마스크 위의 이물이나 콘타미네이션을 제거할 필요가 있다. 이 때문에, 반사형 마스크(200)에서는, 통상의 광 리소그래피용 투과형 마스크에 비해 현격한 차이의 마스크 세정 내성이 요구되고 있으며, 반사형 마스크(200)가 보호막(3)을 가짐으로써, 세정액에 대한 세정 내성을 높게 할 수 있는 것이다.

[0068] 보호막(3)의 막 두께는, 다층 반사막(2)을 보호하는 기능을 다할 수 있는 한 특별히 제한되지는 않는다. EUV 광의 반사율의 관점에서 보호막(3)의 막 두께는, 바람직하게는 1.0nm 이상 8.0nm 이하, 보다 바람직하게는 1.5nm 이상 6.0nm 이하이다.

[0069] 보호막(3)의 형성 방법으로는, 공지된 막 형성 방법과 마찬가지로 특별히 제한 없이 채용할 수 있다. 구체예로서는, 각종 스퍼터링법, 예를 들어 DC 스퍼터링법, RF 스퍼터링법 및 이온빔 스퍼터링법 외에, 원자층 퇴적법(atomic layer deposition: ALD) 등을 들 수 있다.

[0070] <박막(4) 및 전사 패턴(4a)>

[0071] 박막(4)은 EUV광을 흡수하는 흡수체막으로서 사용되는 막이며, 이 마스크 블랭크(100)를 사용하여 구성되는 반사형 마스크(200)의 전사 패턴(4a)의 형성용 막이 된다. 전사 패턴(4a)은 이 박막(4)을 패터닝하여 이루어진다. 본 실시 형태에 있어서, 이 박막(4)은 탄탈(Ta), 몰리브덴(Mo) 및 질소(N)를 포함하는 TaMoN 박막이다.

[0072] -질소 함유비[N]/[Ta+Mo]-

[0073] 이 박막(4)에 있어서, 탄탈(Ta)과 몰리브덴(Mo)의 합계 함유량[원자%]에 대한 질소(N)의 함유량[원자%]의 비율(질소 함유비[N]/[Ta+Mo])은 0.15 이상이다.

[0074] 여기서, 도 3은, TaMoN 박막에 있어서의 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]와 에칭 레이트비를 나타내는 그래프이다. 에칭 레이트비는, 질소(N)를 함유하지 않는 탄탈(Ta)-몰리브덴(Mo) 합금(Ta:Mo=7:3)의 에칭 레이트를 1로 한 경우의 값이다. 탄탈(Ta)-몰리브덴(Mo) 합금은, 위상 시프트 마스크용 박막으로서 적합한 굴절률을 갖는 합금이다.

[0075] 또한, 에칭은, 반사형 마스크(200)의 제조에 있어서 널리 사용되고 있는, 염소가스(Cl₂)를 에칭 가스로서 사용한 건식 에칭과, 사불화탄소(CF₄)를 에칭 가스로서 사용한 건식 에칭이다. 또한, 도 3에 도시한 박막의 상세한 조성은, 후의 실시예에서 설명한다.

[0076] 도 3의 그래프에 도시한 바와 같이, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]가 0.15 이상인 TaMoN 박막은, 염소가스(Cl₂)를 에칭 가스로서 사용한 건식 에칭에 있어서의 에칭 레이트비가 1.5 이상이다. 또한, 이 에칭 레이트비는, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]의 증가에 따라 증가한다. 이에 의해, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo] ≥ 0.15로 함으로써, 염소가스(Cl₂)를 에칭 가스로서 사용한 건식 에칭에 있어서의 박막(4)의 에칭 레이트가, 탄탈(Ta)-몰리브덴(Mo) 합금의 에칭 레이트의 1.5배 이상이 된다는 것을 알 수 있다.

[0077] 또한, 도 3의 그래프에 도시한 바와 같이, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]가 0.3 이상인 TaMoN 박막은, 염소가스(Cl₂)를 에칭 가스로서 사용한 건식 에칭에 있어서의 에칭 레이트비가 2 이상이다. 한편, 탄탈(Ta)과 질소(N)로 이루어지는 박막(TaN 박막)의 경우, 질소 함유비[N]/[Ta]가 커짐에 따라서, 염소가스(Cl₂)를 에칭 가스로서 사용한 건식 에칭에 있어서의 에칭 레이트비가 작아지는 경향이 있다. 즉, 몰리브덴(Mo)을 함유하지 않는 탄탈(Ta)계 재료에 질소(N)를 함유시키는 경우와, 탄탈(Ta)과 몰리브덴(Mo)을 함유하는 재료에 질소(N)를 함유시키는 경우에서, 질소 함유비와 염소가스(Cl₂)를 에칭 가스로서 사용한 건식 에칭에 있어서의 에칭 레이트비의 관계는 크게 다르다. 또한, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]의 상한값은, 박막(4)의 표면 조도를 작게 억제한다는 관점에서 질소 함유비[N]/[Ta+Mo] ≤ 1.0으로 한다.

[0078] -몰리브덴 함유비[Mo]/[Ta+Mo]-

[0079] 이 박막(4)에 있어서, 탄탈(Ta)과 몰리브덴(Mo)의 합계 함유량[원자%]에 대한 몰리브덴(Mo)의 함유량[원자%]의 비율(몰리브덴 함유비[Mo]/[Ta+Mo])은 0.5 이하인 것이 바람직하다.

[0080] 도 4는, TaMoN 박막에 있어서의 몰리브덴 함유비[Mo]/[Ta+Mo]와 굴절률 및 소외 계수의 관계를 나타내는 그래프이다. 굴절률[n] 및 소외 계수[k]는, EUV 파장에 대한 굴절률[n] 및 소외 계수[k]이다. 또한, 도 4에 도시한

박막이 상세한 조성은, 후의 실시예에서 설명한다.

- [0081] 도 4의 그래프에 도시한 바와 같이, 몰리브덴 함유비[Mo]/[Ta+Mo]가 0.5 이하인 TaMoN 박막은, EUV광의 파장에 대한 소외 계수[k]가 0.02 이상으로 유지된다는 것을 알 수 있다. 한편, 도 4의 그래프가 나타내는 바와 같이, 박막(4)에 몰리브덴을 함유시킴으로써 EUV광의 파장에 대한 굴절률[n]이 0.955 이하로 유지된다는 것을 알 수 있다. 또한, TaMoN막의 [Mo]/[Ta+Mo]를 0.15 이상으로 함으로써, EUV광의 파장에 대한 굴절률[n]을 0.95 이하로 할 수 있다는 것을 알 수 있다.
- [0082] 이와 같은 소외 계수[k] 및 굴절률[n]을 갖는 TaMoN 박막은, 보다 얇은 범위로 막 두께를 설정할 수 있다. 따라서, 반사형 마스크(200)가 위상 시프트 마스크인 경우에, 위상 시프트 패턴인 전자 패턴(4a)이 박형화되어 반사형 마스크(200)의 웨도잉 효과의 발생을 억제할 수 있다.
- [0083] -전체 조성-
- [0084] 이상과 같은 박막(4)은 탄탈(Ta), 몰리브덴(Mo) 및 질소(N)의 합계 함유량이 90원자% 이상인 것이 바람직하고, 95원자% 이상이면 보다 바람직하며, 합계 함유량이 100원자%이면 더욱 바람직하다. 또한, 이 박막(4)이 탄탈(Ta), 몰리브덴(Mo) 및 질소(N) 이외의 재료를 함유하는 경우, 박막(4)에 대하여 함유되어 있어도 된다. 그 밖의 재료는, 예를 들어 붕소(B), 탄소(C), 산소(O), 수소(H)이다.
- [0085] 이상과 같은 조성의 박막(4)은 이후의 실시예에서 설명하는 바와 같이, 표면 조도 및 막응력이 작게 억제되고, 또한 내세정성 및 자외광 및 가시광에 대한 콘트라스트가 충분하다는 것을 알 수 있었다.
- [0086] 예를 들어, 박막(4)은 막 두께 50nm 정도인 것에 있어서, 표면 조도[Sq](제공 평균 평방근 조도)=0.3[nm] 미만인 것이 된다. 이 제공 평균 평방근 조도[Sq]는, 테스트 기관 위에 형성한 박막에 관하여, 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope: AFM)으로 한 번이 1[μ m]인 사각형의 영역을 측정 영역으로서 측정한 값이다. 또한, 제공 평균 평방근 조도[Sq]는, ISO25178로 규정되어 있는 면 조도를 평가하는 파라미터이며, 지금까지 ISO4287, JIS B0601로 규정되어 있던 2차원적인 표면 성상을 나타내는 선 방향의 제공 평균 평방근 조도[Rq]를 3차원(면)으로 확장한 파라미터이다. 이와 같이 표면 조도가 작은 박막(4)은 결정성이 비정질이며, 에칭에 의해 박막(4)에 패턴을 형성했을 때의 에지 러프니스를 작게 할 수 있다.
- [0087] 또한, 박막(4)의 막응력은, 이 박막(4)을 형성함으로써 발생하는 테스트 기관의 변형량이 150[nm] 이하가 된다. 테스트 기관의 변형량은, 박막(4)의 표면 형상과 박막(4)을 형성하기 전의 테스트 기관의 표면 형상의 차분 형상을 산출하고, 그 차분 형상의 테스트 기관의 중심을 기준으로 하는 한 번이 142[nm]인 사각형의 내측 영역에서의 최대 높이와 최소 높이의 차로 표현된 것이다. 또한, 테스트 기관은, 마스크 블랭크(100)의 기관(1)과 마찬가지로 SiO₂-TiO₂계 유리로 이루어지는 것이며, 양측의 주표면이 연마된 6025사이즈(약 152mm×152mm×6.35mm)의 것이다. 이와 같이 막응력이 낮은 박막(4)을 패터닝하여 얻어지는 반사형 마스크(200)의 전자 패턴(4a)은 형성 위치 정밀도가 양호한 패턴이 된다.
- [0088] 박막(4)의 형성 방법으로서, 공지된 막 형성 방법과 마찬가지로 특별히 제한 없이 채용할 수 있다. 구체적으로는, 각종 스퍼터링법, 예를 들어 DC 스퍼터링법, RF 스퍼터링법 및 이온빔 스퍼터링법 외에, 원자층 퇴적법(Atomic Layer Deposition: ALD) 등을 들 수 있다. 예를 들어, 박막(4)을 DC 스퍼터링법으로 형성하는 경우, 탄탈(Ta)과 몰리브덴(Mo)의 혼합 타겟을 사용하고, 질소가스(N₂)를 스퍼터링 가스에 사용한 스퍼터링법에 의해 성막된다. 이때, 타겟에 있어서의 탄탈(Ta)과 몰리브덴(Mo)의 비율 및 스퍼터링 가스의 유량, 스퍼터링 가스 압력 등을 조정하여 성막에 의해, 상술한 조성 범위를 충족하는 박막(4)이 얻어진다. 또한, 탄탈(Ta) 타겟과 몰리브덴(Mo) 타겟을 성막실 내에 설치하고, 양쪽의 타겟에 동시에 전압을 인가하는, 소위 코-스퍼터링에 의해 박막(4)을 형성해도 된다.
- [0089] 여기서, 박막(4)이 위상 시프트막으로서 사용되는 경우, 박막(4)의 막 두께는 이하와 같은 반사율이 되도록 조정된다. 즉, 반사형 마스크(200)의 전자 패턴(4a)이 위상 시프트 패턴인 경우, 이 박막(4)은 위상 시프트막으로서 구성된다. 이와 같은 박막(4)은 EUV광을 흡수하면서, 패턴 전자에 악영향이 없는 레벨로 일부의 EUV광을 반사시킨다. 또한, 반사형 마스크(200)에 있어서의 전자 패턴(4a)의 형성부에 있어서는, 박막(4)이 제거된 개구부에 있어서 보호막(3)이 노출된 상태로 되어 있다. 이 때문에, 반사형 마스크(200)에 조사된 EUV광은, 박막(4)의 표면과, 박막(4)으로부터 노출되어 있는 보호막(3)을 통한 다층 반사막(2)으로 반사된다.
- [0090] 그리고, 전자 패턴(4a)이 위상 시프트 패턴인 경우, 박막(4)은 박막(4)의 표면에 있어서의 EUV광의 반사광 위상과, 박막(4)이 제거된 개구부에 있어서의 EUV광의 반사광 위상이 원하는 위상차가 되도록, 재질 및 막 두께가

설정되어 있다. 이 위상차는, 130도 내지 230도 정도이고, 180도 근방 또는 220도 근방의 반전된 위상차의 반사광끼리가 패턴 에지부에서 서로 간섭함으로써, 투영 광학 상(像)의 상 콘트라스트가 향상된다. 그 상 콘트라스트의 향상에 따라 해상도가 높아지고, 노광량 여유도 및 초점 여유도 등의 노광에 관한 각종 여유도가 넓어진다.

[0091] 이와 같은 위상 시프트 효과를 얻기 위해서는, 패턴이나 노광 조건에 따라 다르지만, 박막(4)의 표면에 있어서의 EUV광에 대한 상대 반사율은 2% 내지 40%인 것이 바람직하고, 6% 내지 35%인 것이 보다 바람직하고, 15% 내지 35%인 것이 더욱 바람직하며, 15% 내지 25%인 것이 특히 바람직하다. 여기서, 전사 패턴(4a)의 상대 반사율이란, 박막(4)이 없는 부분에서 반사되는 EUV광을 반사율 100%로 했을 때의, 박막(4)에서 반사되는 EUV광의 반사율이다.

[0092] 패턴이나 노광 조건에 따라 다르지만, 위상 시프트 효과를 얻기 위해서, 박막(4)(또는 위상 시프트 패턴이 되는 전사 패턴(4a))의 EUV광에 대한 절대 반사율은 1% 내지 30%인 것이 바람직하고, 2% 내지 25%인 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 절대 반사율이 얻어지도록, 박막(4)의 막 두께가 설정되어 있도록 한다.

[0093] 박막(4)의 막 두께는 100nm 미만인 것이 바람직하고, 90nm 이하인 것이 바람직하다. 또한, 박막(4)의 막 두께는 15nm 이상인 것이 바람직하고, 20nm 이상이면 보다 바람직하다. 이상과 같은 박막(4)은 막 두께를 조정함으로써, 바이너리 마스크용 흡수체막으로서도 사용할 수 있다. 또한, 박막(4)의 위 또는 아래에 1 이상의 다른 박막을 형성하고, 박막(4)과 1 이상의 다른 박막의 적층 구조로 위상 시프트막이나 바이너리 마스크용 흡수체막을 구성해도 된다. 이 경우, 위상 시프트막이나 흡수체막의 전체 막 두께에 대한 박막(4)의 비율은 0.5 이상인 것이 바람직하다.

[0094] <에칭 마스크막(5)>

[0095] 에칭 마스크막(5)은 마스크 블랭크(100)에 있어서의 박막(4)의 위에, 또는 박막(4)의 표면에 접하여 마련된 층이며, 박막(4)을 패터닝할 때에 마스크 패턴이 되는 막이다. 이 에칭 마스크막(5)은 반사형 마스크(200)가 완성된 단계에 있어서는 제거되어 있어도 된다.

[0096] 이와 같은 에칭 마스크막(5)의 재료로서는, 에칭 마스크막(5)에 대한 박막(4)의 에칭 선택비가 충분히 높아지는 재료를 사용한다. 에칭 마스크막(5)에 대한 박막(4)의 에칭 선택비는 1.5 이상이 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하다.

[0097] 본 실시 형태에 있어서의 박막(4)은, 탄탈(Ta)-몰리브덴(Mo)-질소(N)를 포함하는 TaMoN 박막이며, 질소 함유비 $[N]/[Ta+Mo]$ 가 0.15 이상이며, 염소가스(Cl_2)를 에칭 가스로 한 건식 에칭에 대하여 에칭 레이트가 높은 막이다. 이 때문에, 에칭 마스크막(5)의 재료로서는, 염소가스(Cl_2)를 에칭 가스로 한 건식 에칭에 대하여 에칭 레이트가 낮은 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 재료로서는, 크롬(Cr)을 함유하는 재료를 예시할 수 있다. 크롬(Cr)을 함유하는 재료의 구체예로서는, 예를 들어 크롬에, 질소, 산소, 탄소 및 붕소에서 선택되는 1 이상의 원소를 함유하는 재료 등을 들 수 있다. 이러한 재료의 구체예로서는, 예를 들어 CrN, CrON, CrCN, CrCON, CrBN, CrBON, CrBCN 및 CrBOCN 등을 들 수 있다. 크롬을 함유하는 재료로 형성된 에칭 마스크막(5)은 염소가스(Cl_2)와 산소가스(O_2)의 혼합 가스에 의한 건식 에칭으로 패터닝할 수 있다. 에칭 마스크막(5)을 제거할 때의 건식 에칭으로 박막(4)에 부여하는 대미지를 작게 할 수 있다. 이들 재료에 대해서는, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 크롬 이외의 금속을 함유시켜도 된다. 이와 같은 에칭 마스크막(5)의 성막 방법은, 예를 들어 마그네트론 스퍼터링법 또는 이온빔 스퍼터링법에 의해, 크롬(Cr)의 타깃을 사용하여 형성할 수 있다.

[0098] 또한, 반사형 마스크(200)가 완성된 단계에서 에칭 마스크막(5)의 패턴이 잔존하고, 위상 시프트 패턴의 일부 또는 흡수체 패턴의 일부를 구성하는 경우, 에칭 마스크막(5)은 규소와 산소를 함유하는 재료나, 탄탈과 산소를 함유하는 재료로 형성해도 된다.

[0099] 에칭 마스크막(5)의 막 두께는, 전사 패턴을 고정밀도로 박막(4)에 형성하는 에칭 마스크로서의 기능을 얻는다는 관점에서 2nm 이상인 것이 바람직하다. 또한, 에칭 마스크막(5)의 막 두께는, 마스크 블랭크(100)를 가공하여 반사형 마스크(200)를 제조할 때에, 에칭 마스크막(5)의 상부에 형성되는 레지스트막의 막 두께를 얇게 한다는 관점에서 15nm 이하인 것이 바람직하고, 10nm 이하이면 보다 바람직하다.

[0100] <도전막(10)>

- [0101] 도전막(10)은 노광 장치에 대하여 반사형 마스크(200)를 정전 척 방식에 의해 설치하기 위한 막이다. 이와 같은 정전 척용 도전막(10)에 요구되는 전기적 특성(시트 저항)은 통상 $100\Omega/\square(\Omega/\text{Square})$ 이하이다. 도전막(10)의 형성 방법은, 예를 들어 마그네트론 스퍼터링법 또는 이온빔 스퍼터링법에 의해, 크롬(Cr) 및 탄탈(Ta) 등의 금속 및 합금의 타깃을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0102] 도전막(10)의 크롬(Cr)을 포함하는 재료는 Cr을 함유하고, 또한 붕소(B), 질소(N), 산소(O) 및 탄소(C)에서 선택한 적어도 하나를 함유한 Cr 화합물인 것이 바람직하다.
- [0103] 도전막(10)의 탄탈(Ta)을 포함하는 재료로서는, 또한 Ta(탄탈), Ta을 함유하는 합금 또는 이들 중 어느 하나에 붕소, 질소, 산소 및 탄소 중 적어도 하나를 함유한 Ta 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0104] 도전막(10)의 두께는, 정전 척용으로서의 기능을 충족하는 한 특별히 한정되지는 않는다. 도전막(10)의 두께는 통상 10nm 내지 200nm이다. 또한, 이 도전막(10)은 마스크 블랭크(100)의 이면(1b)측의 응력 조정도 겸비하고 있다. 즉, 도전막(10)의 두께는, 주표면(1a) 측에 형성된 각종 막으로부터의 응력과 밸런스를 취하여, 평탄한 마스크 블랭크(100) 및 반사형 마스크(200)가 얻어지도록 조정되어 있다.
- [0105] <반사형 마스크의 제조 방법>
- [0106] 도 5는, 본 발명의 반사형 마스크의 제조 방법을 나타내는 제조 공정도이며, 도 1에 도시한 마스크 블랭크(100)를 사용하여 도 2에 도시한 반사형 마스크(200)를 제조하는 수순을 나타내는 도면이다. 이하, 도 5에 기초하여 반사형 마스크의 제조 방법을 설명한다.
- [0107] 우선, 도 5의 (a)에 도시한 바와 같이, 마스크 블랭크(100)를 준비한다. 이 마스크 블랭크(100)는 도 1을 이용하여 설명한 마스크 블랭크(100)이며, 예를 들어 박막(4) 위에 에칭 마스크막(5)이 형성된 것이다. 단, 마스크 블랭크(100)가 에칭 마스크막(5)을 갖고 있지 않은 것이라면, 박막(4) 위에 에칭 마스크막(5)을 성막한다. 그 후, 에칭 마스크막(5) 위에, 예를 들어 스피ن 도포에 의해 레지스트막(20)을 성막한다. 또한, 마스크 블랭크(100)는 레지스트막(20)을 구비하고 있는 경우도 있어, 이 경우에는 레지스트막(20)의 성막 수순은 불필요하다.
- [0108] 다음으로, 도 5의 (b)에 도시한 바와 같이, 레지스트막(20)에 대하여 리소그래피 처리를 실시함으로써, 레지스트막(20)을 패터닝하여 이루어지는 레지스트 패턴(20a)을 형성한다. 이 리소그래피 처리에 있어서는, 예를 들어 전자선 묘화에 의한 노광과, 현상 처리 및 린스 처리를 실시한다.
- [0109] 다음으로, 도 5의 (c)에 도시한 바와 같이, 레지스트 패턴(20a)을 마스크로 하여 에칭 마스크막(5)을 에칭하고, 에칭 마스크 패턴(5a)을 형성한다. 그 후, 레지스트 패턴(20a)을 애싱이나 레지스트 박리액 등으로 제거한다.
- [0110] 다음으로, 도 5의 (d)에 도시한 바와 같이, 이 에칭 마스크 패턴(5a)을 마스크로 하고, 박막(4)을 에칭하여 전사 패턴(4a)을 형성한다. 이때, 박막(4)은 질소 함유율[N]/[Ta+Mo]이 0.15 이상인 TaMoN 박막이다. 이에, 에칭 가스로서 염소가스(Cl_2)를 사용한 건식 에칭을 행한다. 이 에칭에 있어서는, 루테튬(Ru)을 포함하는 재료 또는 산화실리콘(SiO_2)으로 이루어지는 보호막(3)이 에칭 스톱퍼가 되고, 다층 반사막(2)에 에칭 대미지가 가해지는 것이 방지된다.
- [0111] 이상의 후에는, 에칭 마스크 패턴(5a)을 제거함으로써, 도 2에 도시한 반사형 마스크(200)가 얻어진다. 또한, 에칭 마스크 패턴(5a)의 제거에는, 산성이나 알칼리성의 수용액을 사용한 웨트 세정을 행한다. 이 웨트 세정에 있어서는, 보호막(3)에 의해 다층 반사막(2)에 대미지가 가해지는 것이 방지된다.
- [0112] 이상의 반사형 마스크(200)의 제조 방법에 있어서는, 에칭 레이트가 높은 박막(4)의 에칭에 의해 전사 패턴(4a)이 형성되기 때문에, 생산성의 향상을 도모할 수 있다. 또한, 박막(4)은 에칭 마스크 패턴(5a) 및 보호막(3)에 대한 에칭 선택비가 높게 유지된 에칭에 의해 패터닝된다. 이 때문에, 에칭 마스크 패턴(5a)의 박막화에 의한 형상 정밀도의 향상 및 미세화를 도모할 수 있다. 또한 보호막(3)의 표면 거칠함을 방지하는 것도 가능하다.
- [0113] <<반도체 디바이스의 제조 방법>>
- [0114] 본 발명의 반도체 디바이스의 제조 방법은, 앞에서 설명한 반사형 마스크(200)를 사용하고, 기판 위의 레지스트 막에 대하여 반사형 마스크(200)의 전사 패턴(4a)을 노광 전사하는 것을 특징으로 하고 있다. 이러한 반도체 디바이스의 제조 방법은, 다음과 같이 행한다.
- [0115] 우선, 반도체 디바이스를 형성하는 기판을 준비한다. 이 기판은, 예를 들어 반도체 기판이어도 되고, 반도체

박막을 갖는 기판이어도 되며, 또한 이들 상부에 미세 가공막이 성막된 것이어도 된다. 준비한 기판 위에 레지스트막을 성막하고, 이 레지스트막에 대하여 본 발명의 반사형 마스크(200)를 사용한 패턴 노광을 행하고, 반사형 마스크(200)에 형성된 전사 패턴(4a)을 레지스트막에 노광 전사한다. 이때, 노광광으로서는, EUV광을 사용하는 것으로 한다.

[0116] 이상의 후에는, 전사 패턴(4a)이 노광 전사된 레지스트막을 현상 처리하여 레지스트 패턴을 형성하고, 이 레지스트 패턴을 마스크로 하여 기판의 표층에 대하여 에칭 가공을 실시하거나 불순물을 도입하거나 하는 처리를 행한다. 처리가 종료된 후에는, 레지스트 패턴을 제거한다.

[0117] 이상과 같은 처리를 실시하고, 더욱 필요한 가공 처리를 행함으로써, 반도체 디바이스를 완성시킨다.

[0118] 이상과 같은 반도체 디바이스의 제조에 있어서는, 형상 정밀도가 양호한 전사 패턴(4a)을 갖는 반사형 마스크(200)를 사용하여 EUV광을 노광광으로 한 패턴 노광을 행함으로써, 기판 위에 초기의 설계 사양을 충분히 충족하는 정밀도의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 이 반사형 마스크(200)가 반사형 위상 시프트 마스크인 경우에는, 웨도잉 효과의 발생이 억제됨으로써, 형상 정밀도 및 위치 정밀도가 양호한 레지스트 패턴을 형성할 수 있다. 이상의 점에서, 이 레지스트막의 패턴을 마스크로 하여, 하층 막을 건식 에칭하여 회로 패턴을 형성한 경우, 정밀도 부족에 기인하는 배선 단락이나 단선이 없는 고정밀도의 회로 패턴을 형성할 수 있다.

[0119] **실시예**

[0120] 다음으로, 본 발명을 적용한 실시예를 설명한다. 도 6은, 실시예의 박막 조성 및 박막의 물성을 나타내는 도면이다. 이하, 앞의 도 1 및 도 6을 참조하면서 실시예 No.1-13을 설명한다.

[0121] <실시예 No.1-12>

[0122] 실시예 No.1-12의 마스크 블랭크(100)를 이하와 같이 작성하였다. 우선 양측의 주표면이 연마된 6025사이즈(약 152mm×152mm×6.35mm)의 저열팽창 유리 기판인 SiO₂-TiO₂계 유리 기판을 준비하여 기판(1)으로 하였다. 기판(1)의 양측 주표면이 평탄하고 평활하게 되도록, 조연마 가공 공정, 정밀 연마 가공 공정, 국소 가공 공정 및 터치 연마 가공 공정으로 이루어지는 연마를 행하였다.

[0123] 다음으로, 기판(1)에 있어서의 일방측의 주표면을 이면(1b)으로 하고, 이 이면(1b)측에 CrN막으로 이루어지는 도전막(10)을 마그네트론 스퍼터링(반응성 스퍼터링)법에 의해 형성하였다. 도전막(10)은 Cr 타깃을 사용하여, 아르곤(Ar) 가스와 질소(N₂) 가스의 혼합 가스 분위기에서, 20nm의 막 두께가 되도록 성막하였다.

[0124] 다음으로, 도전막(10)이 형성된 이면(1b)측과 반대측을 기판(1)의 주표면(1a)으로 하고, 이 주표면(1a) 위에 다층 반사막(2)을 형성하였다. 기판(1) 위에 형성되는 다층 반사막(2)은 파장 13.5nm의 EUV광에 적합한 다층 반사막(2)으로 하기 위해서, 몰리브덴(Mo)과 규소(Si)로 이루어지는 주기 다층 반사막으로 하였다. 다층 반사막(2)은 Mo 타깃과 Si 타깃을 사용하고, 크립톤(Kr) 가스 분위기 중에서 이온빔 스퍼터링법에 의해 기판(1) 위에 Mo층 및 Si층을 교대로 적층하여 형성하였다. 우선, Si막을 4.2nm의 막 두께로 성막하고, 계속해서, Mo막을 2.8nm의 막 두께로 성막하였다. 이것을 1주기로 하고, 마찬가지로 하여 40주기 적층하고, 마지막으로 Si막을 4.0nm의 막 두께로 성막하여 다층 반사막(2)을 형성하였다.

[0125] 계속해서, Ar 가스 분위기 중에서, RuRh 타깃(Ru:Rh=8:2 원자%비)을 사용한 RF 스퍼터링법에 의해, 다층 반사막(2)의 표면에 RuRh막으로 이루어지는 보호막(3)을 2.6nm의 막 두께가 되도록 성막하였다.

[0126] 다음으로, 박막(4)으로서, TaMoN막을 형성하였다. 이때, 탄탈(Ta) 타깃과 몰리브덴(Mo) 타깃을 사용한 PVD(Physical Vapor Deposition) 장치에 있어서, 질소가스(N₂)를 스퍼터링 가스에 사용한 반응성 스퍼터링(코-스퍼터링)에 의해, 50nm의 막 두께가 되도록 박막(4)을 성막하였다. 또한, 실시예 No.1-12의 각 박막(4)의 성막에 있어서는, 타깃에 있어서의 탄탈(Ta)과 몰리브덴(Mo)의 비율, 질소가스(N₂)의 유량 및 가스 압력을 조정함으로써, 도 6에 도시한 각 조성의 박막(4)을 얻었다. 또한, 각 박막(4)의 조성은, RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)에 의한 원소 분석에 의해 얻은 값이다.

[0127] <실시예 No.13>

[0128] 실시예 No.13은, 실시예 No.1-12의 마스크 블랭크(100)의 제조 수순에 대하여 박막(4)으로서 탄탈(Ta)-몰리브덴(Mo) 합금의 박막을 성막한 것만이 다르다. 이때, 아르곤 가스 분위기 중에 있어서 탄탈(Ta) 타깃과 몰리브덴(Mo) 타깃을 사용한 코-스퍼터링에 의해, 막 두께 50nm의 탄탈(Ta)-몰리브덴(Mo) 합금의 박막을 성막하였다.

탄탈(Ta)-몰리브덴(Mo) 합금의 박막 조성은, RBS에 의한 원소 분석에 의해 얻은 값이다.

- [0129] <<각 마스크 블랭크에 있어서의 박막의 평가>>
- [0130] 실시예 No.1-13에서 작성한 마스크 블랭크의 박막을, 기판 위에 직접 성막하고, 성막한 각 박막의 물성을 평가하였다. 기판은, 마스크 블랭크의 작성에 사용한 기판과 마찬가지로의 기판을 사용하였다.
- [0131] <에칭 레이트>
- [0132] 실시예 No.1-13의 각 박막에 대하여, 각 박막의 에칭 레이트를 측정하였다. 에칭 레이트는, 마스크 블랭크를 가공하여 반사형 마스크를 작성하는 경우에, 박막(4)의 에칭트로서 사용되는 염소가스(Cl₂) 분위기에 박막(4)을 노출한 상태에 있어서의 박막의 에칭 속도를 측정하였다. 그 결과는, 실시예 No.13의 탄탈(Ta)-몰리브덴(Mo) 합금의 박막 에칭 레이트를 1로 한 경우의 에칭 레이트비로서, 도 3에 도시한 바와 같다.
- [0133] 앞에서 도 3을 이용하여 설명한 바와 같이, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]가 0.15 이상인 실시예 No.3-12(도 6 참조)의 TaMoN 박막은, 염소가스(Cl₂)를 에칭 가스로서 사용한 건식 에칭에 있어서의 에칭 레이트비가 1.5 이상이며, TaMo 합금의 에칭 레이트의 1.5배 이상이 된다는 것을 알 수 있다.
- [0134] <굴절률 및 소외 계수>
- [0135] 실시예 No.1-12의 각 박막에 대하여, 굴절률[n] 및 소외 계수[k]를 산출하였다. 또한, 참고예로서, 기판 위에 스퍼터법으로 TaBN막(원자%비로, Ta:B:N=70:15:15의 박막(즉, [Mo]/[Ta+Mo]=0의 박막)을 형성하고, 굴절률 [n]과 소외 계수[k]를 산출하였다. 그 결과는, 실시예 No.1-12 및 참고예의 각 박막에 있어서의 몰리브덴 함유비[Mo]/[Ta+Mo]와, 굴절률 및 소외 계수의 관계로서, 도 4에 도시한 바와 같다.
- [0136] 도 4에 도시한 바와 같이, 몰리브덴 함유비[Mo]/[Ta+Mo]가 0.5 이하인 실시예 No.1-12(도 6 참조)의 TaMoN막은, EUV광의 파장에 대한 소외 계수[k]가 0.02 이상으로 유지된다는 것을 알 수 있다. 또한, 참고예의 TaBN막([Mo]/[Ta+Mo]=0의 박막) 이외의 실시예 No.1-12의 TaMoN막은, EUV광의 파장에 대한 굴절률[n]이 0.955 이하로 유지되고 있다. 이와 같은 TaMoN 박막은, 더 얇은 범위로 막 두께를 설정할 수 있고, 반사형 마스크(200)가 위상 시프트 마스크인 경우에, 위상 시프트 패턴인 전사 패턴(4a)을 박형화할 수 있기 때문에, 반사형 마스크(200)의 웨도잉 효과의 발생을 억제할 수 있다.
- [0137] <표면 조도>
- [0138] 실시예 No.1-13의 각 박막에 대하여 표면 조도를 측정하고, 그 결과를 도 6에 함께 나타내었다. 표면 조도 [Sq](제공 평균 평방근 조도)는, 앞에서도 설명한 바와 같이 AFM에 의해 한 변이 1[μm]인 사각형의 영역을 측정 영역으로서 측정한 값이다. 도 6에 도시한 바와 같이, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]≥0.15인 실시예 No.3-12의 TaMoN 박막은, 표면 조도[Sq](제공 평균 평방근 조도)가 0.3[nm] 미만으로 억제되어 있다는 것이 확인되었다.
- [0139] <결정성>
- [0140] 실시예 No.1-13의 각 박막에 대하여 XRD(X-ray diffraction)에 의한 결정성의 평가를 실시하고, 그 결과를 도 6에 함께 나타내었다. 도 6에 도시한 바와 같이, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]≥0.15인 실시예 No.3-12의 TaMoN 박막은, 비정질인 것이 확인되었다.
- [0141] <막응력>
- [0142] 실시예 No.1-13의 각 박막에 대하여 막응력을 측정하고, 그 결과를 도 6에 함께 나타내었다. 막응력은, 박막의 표면 형상과 박막을 형성하기 전의 기판 표면 형상의 차분 형상을 산출하고, 그 차분 형상의 기판 중심을 기준으로 하는 한 변이 142[mm]인 사각형의 내측 영역에서의 최대 높이와 최소 높이의 차(기판 휨량)로서 표현하였다. 또한, 각 표면 형상의 측정은, 표면 형상 측정 장치 UltraFLAT 200M(Corning TROPEL사 제조)를 사용하였다.
- [0143] 도 6에 도시한 바와 같이, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]≥0.15인 실시예 No.3-12의 TaMoN 박막은, 막응력(기판 휨량)이 150[nm] 이하로 억제되어 있다는 것이 확인되었다.
- [0144] <SPM 막 감소 속도>
- [0145] 실시예 No.1-3, 7-11, 13의 각 박막의 SPM 막 감소 속도를, 세정 내성으로서 2회의 세정에 대하여 측정하고, 그 결과를 도 6에 함께 나타내었다. 이 경우, SPM(sulfuric acid-hydrogen peroxide mixture cleaning) 세정액에

대하여 박막을 소정 시간만큼 노출시켜 세정한 후의 박막의 막 감소량(SPM 막 감소량)을 측정하고, 2회의 세정에 대한 각 SPM 막 감소 속도를 산출하였다.

[0146] 도 6에 도시한 바와 같이, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]≥0.15인 실시예 No.3-12의 TaMoN 박막의 SPM 막 감소 속도는, 1회째 및 2회째의 세정 모두 실시예 No.13의 TaMo 합금 박막의 1회째의 세정에 있어서의 SPM 막 감소 속도보다도 느렸다. 이에 의해, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]≥0.15의 TaMoN 박막이, 충분한 SPM 내성을 갖는다는 것이 확인되었다.

[0147] <콘트라스트>

[0148] 실시예 No.2, 7-11, 13의 각 박막에 대하여, 파장 193nm의 자외광 및 파장 405nm의 가시광에 대한 콘트라스트를 평가하였다. 여기에서는, 보호막(3)을 구비하는 다층 반사막(2)과 각 박막의 콘트라스트를 측정하였다. 이 결과, 질소 함유비[N]/[Ta+Mo]≥0.15인 실시예 No.7-11의 TaMoN 박막의 콘트라스트는, 실시예 No.13의 TaMo 합금 박막의 콘트라스트보다 높고, 자외광 및 가시광을 검사광으로 한 정확한 검사가 가능하다는 것이 확인되었다.

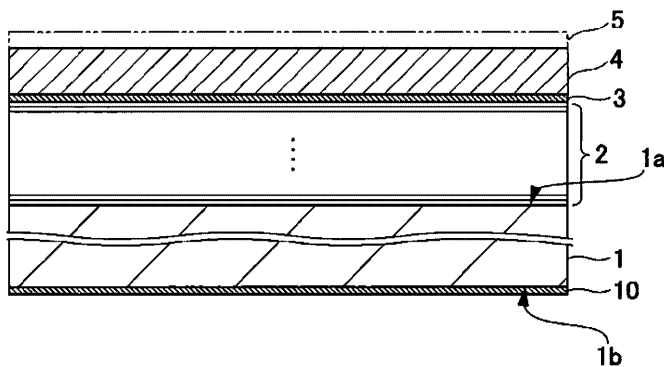
부호의 설명

- [0149] 1: 기관
- 1a: 주표면
- 2: 다층 반사막
- 3: 보호막
- 4: 박막
- 4a: 전사 패턴
- 100: 마스크 블랭크
- 200: 반사형 마스크

도면

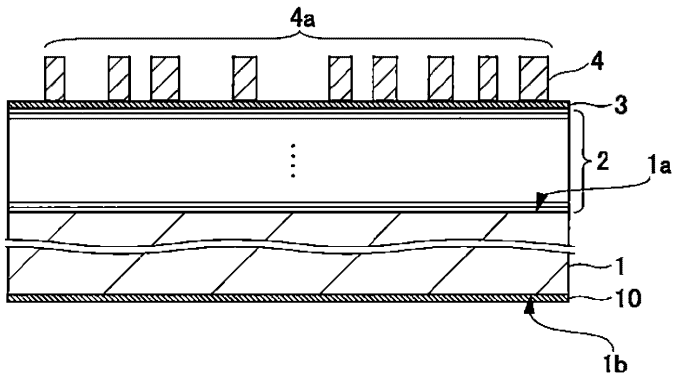
도면1

100

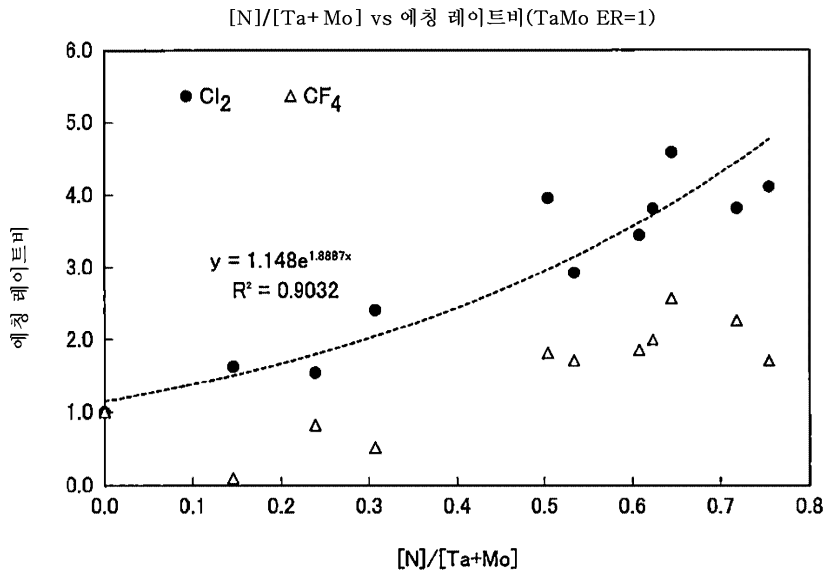


도면2

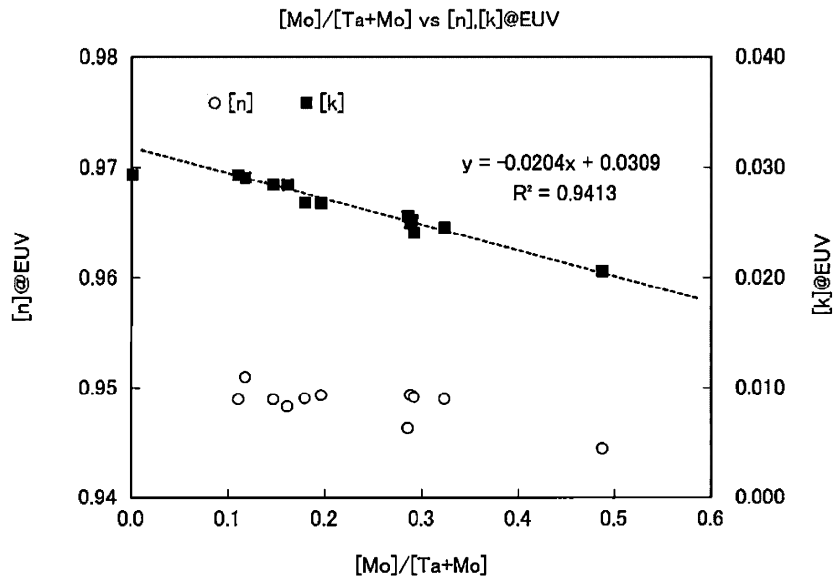
200



도면3



도면4



도면6

No.	구성 원소	조성 [원자%]					표도 Rq [nm]	결정성	막응력 BOW [142nmSq[nm]]	SPM 막감소 속도 [nm/min]		론프라스트 [%]	
		Ta	Mo	N	total	[N]/[Ta+Mo]				[Mo]/[Ta+Mo]	1회 세	2회 세	193nm
1	TaMoN	47.5	45.2	7.3	100.0	0.079	0.488	있음	7	0.0066	-	-	-
2	TaMoN	59.1	28.2	12.7	100.0	0.145	0.323	비정질	30	-0.0074	0.0379	13.9	3.0
3	TaMoN	69.2	12.2	18.6	100.0	0.229	0.150	비정질	84	-0.0051	0.0179	-	-
4	TaMoN	57.3	23.4	19.3	100.0	0.239	0.290	비정질	-18	-	-	-	-
5	TaMoN	54.5	22.0	23.5	100.0	0.307	0.288	비정질	19	-	-	-	-
6	TaMoN	58.7	7.8	33.5	100.0	0.504	0.117	비정질	144	-	-	-	-
7	TaMoN	46.2	19.0	34.8	100.0	0.534	0.291	비정질	-67	-0.0193	0.0286	15.7	5.7
8	TaMoN	46.2	18.4	35.4	100.0	0.548	0.285	비정질	-47	-0.0296	0.0213	14.8	6.7
9	TaMoN	50.0	12.2	37.8	100.0	0.608	0.196	비정질	14	-0.0017	-0.0039	18.1	7.7
10	TaMoN	51.7	9.9	38.4	100.0	0.623	0.161	비정질	37	0.0017	-0.0026	19.1	8.7
11	TaMoN	51.9	8.9	39.2	100.0	0.645	0.146	비정질	-81	-0.0196	0.0042	20.2	12.5
12	TaMoN	51.8	6.4	41.8	100.0	0.718	0.110	비정질	113	-	-	-	-
13	TaMo	69.2	30.8	-	100.0	-	0.308	있음	918	-0.0318	0.0007	5.6	5.5