



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월23일  
(11) 등록번호 10-2811982  
(24) 등록일자 2025년05월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 1/24 (2012.01) G03F 1/48 (2012.01)  
G03F 1/80 (2012.01)
- (52) CPC특허분류  
G03F 1/24 (2013.01)  
G03F 1/48 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7029740
- (22) 출원일자(국제) 2023년03월03일  
심사청구일자 2024년09월04일
- (85) 번역문제출일자 2024년09월04일
- (65) 공개번호 10-2024-0136468
- (43) 공개일자 2024년09월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/008186
- (87) 국제공개번호 WO 2023/171583  
국제공개일자 2023년09월14일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2022-035462 2022년03월08일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
KR1020190017842 A  
JP2018169617 A  
JP2022505688 A  
KR1020210114414 A

- (73) 특허권자  
에이지씨 가부시킴가이사  
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
- (72) 발명자  
오카토 다케시  
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 에이지씨 가부시킴가이사 내
- (74) 대리인  
한상욱, 최희준, 이석재

전체 청구항 수 : 총 11 항

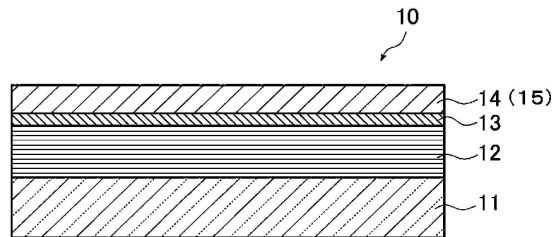
심사관 : 민경구

(54) 발명의 명칭 반사형 마스크 블랭크 그리고 반사형 마스크 및 그 제조 방법

(57) 요약

기관과, EUV광을 반사하는 다층 반사막과, 패턴막을 이 순서로 구비하는 바이너리형의 반사형 마스크 블랭크이며, 상기 패턴막은 굴절률이 각각 다른 층을 함께 L층 갖는 적층 구조이며, 하기 식 (1)을 충족시키는 (또한, L, P, i, d는 명세서 중에 정의되어 있음), 반사형 마스크 블랭크에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류  
*G03F 1/80* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

기판과, EUV광을 반사하는 다층 반사막과, 패턴막을 이 순서로 구비하는 바이너리형의 반사형 마스크 블랭크이며,

상기 패턴막은, 굴절률이 각각 다른 층을 함께 L층 갖는 적층 구조이며(단, L을 2 이상의 자연수로 함),

상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 흡수 계수를  $k_i$ 라 하고, 상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 막 두께를  $d_i$ (nm)라 하고, 상기 패턴막의 합계 막 두께를 d라 하고, 노광 파장을  $\lambda$ (nm)라 하고,  $P_i$ 를  $1-\exp(-2\pi/\lambda * d_i k_i)$ 라 한 경우, 하기 식 (1)을 충족시키는,

반사형 마스크 블랭크.

$$\sum_{i=1}^L (P_i / d) > 0.0120 \quad \dots \text{식 (1)}$$

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 반사 진폭을  $r_i$ 라 한 경우, 하기 식 (2)를 충족시키는,

반사형 마스크 블랭크.

$$\sum_{i=1}^L (r_i) \geq 0.080 \quad \dots \text{식 (2)}$$

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 1층째인 최표층의 굴절률  $n_1$ 이 0.950 이하인,

반사형 마스크 블랭크.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 패턴막에 있어서의 인접하는 2층의 흡수 계수 k의 차  $|\Delta k|$ 의 적어도 하나가 0.0200 이상인,

반사형 마스크 블랭크.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 굴절률을  $n_i$ 라 하고,

상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 1층째의 최표층의 막 두께  $d_1$ 이 하기 식 (3)을 충족시키는,

반사형 마스크 블랭크.

$$|(\lambda/4n_1 + \lambda/2n_1 * x) - d_1| < 2.50 \dots \text{식(3)}$$

단, 식 (3)에 있어서, x를 0 이상의 정수로 한다.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
상기 패턴막의 반사율이 1.3% 이하인,  
반사형 마스크 블랭크.

**청구항 7**

제1항에 있어서,  
상기 패턴막의 반사율이 1% 이하인,  
반사형 마스크 블랭크.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
상기 패턴막의 합계 막 두께 d가 45nm 이하인,  
반사형 마스크 블랭크.

**청구항 9**

제1항에 있어서,  
상기 다층 반사막과 상기 패턴막 사이에 보호막을 더 구비하는,  
반사형 마스크 블랭크.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 상기 패턴막이 패터닝된 패턴을 갖는,  
반사형 마스크.

**청구항 11**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 상기 패턴막을 패터닝하는,  
반사형 마스크의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은, 반사형 마스크 블랭크 그리고 반사형 마스크 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 반도체 제조의 노광 프로세스에서 사용되는 EUV(Extreme Ultra Violet: 극단자외) 노광용 마스크를 제조하기 위한 원판인 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크, 그리고 해당 EUV 리소그래피용 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 패턴막에 마스크 패턴을 형성하여 이루어지는 반사형 마스크 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0001]

- [0002] 종래, 반도체 제조에서 사용되는 노광 장치의 광원에는, 파장 193 내지 365nm의 자외광이 사용되고 있다. 파장이 짧을수록 노광 장치의 해상도는 높아진다. 그래서, 차세대의 노광 장치의 광원으로서, 중심 파장 13.5nm의 EUV광이 유망시되고 있다.
- [0003] EUV광은, 많은 물질에 대해 흡수되기 쉬우므로, 굴절 광학계의 노광 장치를 사용할 수 없다. 이 때문에, EUV광에서는 반사형 마스크가 사용되고 있다.
- [0004] 이러한 반사형 마스크는, 기관 상에 EUV광을 반사하는 다층 반사막이 형성되고, 다층 반사막 상에 EUV광을 흡수하는 흡수체막이 패터닝되어 있다. 다층 반사막과 흡수체막 사이에는, 통상 마스크 패턴을 형성할 때의 에칭으로부터 다층 반사막을 보호하기 위한 보호막(「캡층」이라는 경우도 있음)이 형성되어 있다. 또한, 마스크 가공 후의 패턴 결함 검사를 용이하게 하기 위해, 흡수체막 상에 저반사층이 형성되는 경우도 있다.
- [0005] 기관으로서, 노광 시의 열팽창에 의한 패턴 왜곡을 억제할 목적으로 합성 석영에 소량의 티타늄을 첨가한 저열팽창 유리가 사용될 수 있다. 다층 반사막으로서, 몰리브덴(Mo)막과 실리콘막을 교대로 40주기 정도 적층한 막이 사용될 수 있다. 보호막에는 두께 1 내지 5nm의 루테튬계 재료가 사용될 수 있다. 루테튬(Ru)계 재료는 산소를 포함하지 않는 가스에 대해 매우 에칭되기 어렵고, 마스크 가공 시의 에칭 스톱퍼로서 기능한다. 흡수체막에는 탄탈계 재료가 사용될 수 있다.
- [0006] 노광 장치의 조명 광학계로부터 반사형 마스크에 입사한 EUV광은, 흡수체막이 존재하지 않는 개구부에서는 반사되고, 흡수체막이 존재하는 비개구부에서는 흡수되어, 마스크 패턴이 노광 장치의 축소 투영 광학계를 통해 웨이퍼 상에 전사된다. 반사형 마스크에 EUV광은 통상 6도 경사진 방향으로부터 입사한다. 흡수체막의 막 두께가 두꺼우면, 흡수체막의 그림자가 되는 부분이 발생하여, 웨이퍼 상에 충실하게 마스크 패턴을 전사할 수 없게 된다. 이 문제는, 마스크 패턴의 선폭이 작아질수록 현저해지기 때문에, 흡수체막의 막 두께를 더욱 얇게 할 것이 요구되고 있다.
- [0007] 또한, 바이너리형 마스크의 경우, EUV 노광에 있어서 고정밀도의 패턴 전사를 행하기 위해서는, 비개구부의 반사율을 2% 이하로 억제할 필요가 있다.
- [0008] 특허문헌 1에서는, 소정의 조건을 충족시키도록 광학 설계된 표면 반사 증강막을 흡수체막 상에 형성함으로써, 마스크 가공 시에 부분적으로 에칭되는 패턴막의 표면에서 반사되는 EUV광의 진폭을 크게 하여, 다층 반사막에서 반사되는 EUV광과의 간섭 효과를 이용함으로써, 흡수체막의 막 두께를 더욱 얇게 하면서, 비개구부의 반사율을 2% 이하로 억제하는 것을 가능하게 하고 있다. 또한, 패턴막은 흡수체막과 표면 반사 증강막으로 구성되어 있다.
- [0009] 또한, 특허문헌 2에서는, 흡수체막으로서, 저굴절 재료막과 고굴절 재료막을 교대로 복수 주기 적층한 적층막을 구비한 반사형 마스크 블랭크가 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2018-180544호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2015-8283호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 그러나, 일반적으로, 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 패턴막의 적층 구조에 있어서의 인접하는 층간의 굴절률차  $\Delta n$ 의 절댓값은 작으므로, 패턴막의 적층 구조의 계면에서 반사되는 EUV광의 진폭(진폭)은 다층 반사막으로부터의 반사광의 진폭(강도)보다 현저히 작다. 따라서, 패턴막의 적층 구조의 계면에서 반사되는 EUV광을 사용하여 다층 반사막으로부터의 반사광을 제거하는 간섭 효과를 이용하는 것만으로는, EUV광의 반사율이 보다 저감된 막 두께가 얇은 패턴막을 실현하는 데는 한계가 있었다.
- [0012] 또한, 특허문헌 2에 있어서, 마스크 가공을 위해 흡수체막인 적층막을 에칭 또는 세정할 때, 적층막의 측면에

대미지가 발생하는 문제가 있었다.

[0013] 본 발명의 목적은, 패턴막의 막 두께를 얇게 하면서, 패턴막의 반사율을 충분히 저감시킬 수 있는, 반사형 마스크 블랭크 그리고 반사형 마스크 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다. 보다 구체적으로는, 45nm 이하의 막 두께의 패턴막으로 1% 이하의 반사율을 실현할 수 있는 반사형 마스크 블랭크 그리고 반사형 마스크 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0014] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 기관과, EUV광을 반사하는 다층 반사막과, 굴절률이 각각 다른 층을 함께 L층 갖는 적층 구조인 패턴막을 이 순서로 구비하는 반사형 마스크 블랭크에 있어서, 패턴막이 하기 식 (1)을 충족시킴으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

$$\sum_{i=1}^L (P_i / d) > 0.0120 \quad \dots \text{식 (1)}$$

[0015] 즉, 본 발명은 하기와 같다.  
 [0016]

[0017] [1] 기관과, EUV광을 반사하는 다층 반사막과, 패턴막을 이 순서로 구비하는 바이너리형의 반사형 마스크 블랭크이며, 상기 패턴막은, 굴절률이 각각 다른 층을 함께 L층 갖는 적층 구조이며(단, L을 2 이상의 자연수로 함), 상기 패턴막에 있어서의 상기 기관과 반대측으로부터 i층째 층의 흡수 계수를  $k_i$ 라 하고, 상기 패턴막에 있어서의 상기 기관과 반대측으로부터 i층째 층의 막 두께를  $d_i$ (nm)라 하고, 상기 패턴막의 합계 막 두께를 d라 하고, 노광 파장을  $\lambda$ (nm)라 하고,  $P_i$ 를  $1 - \exp(-2\pi / \lambda * d_i * k_i)$ 라 한 경우, 하기 식 (1)을 충족시키는, 반사형 마스크 블랭크.

$$\sum_{i=1}^L (P_i / d) > 0.0120 \quad \dots \text{식 (1)}$$

[0018] [2] 상기 패턴막에 있어서의 상기 기관과 반대측으로부터 i층째 층의 반사 진폭을  $r_i$ 라 한 경우, 하기 식 (2)를 충족시키는, 상기 [1]에 기재된 반사형 마스크 블랭크.  
 [0019]

$$\sum_{i=1}^L (r_i) \geq 0.080 \quad \dots \text{식 (2)}$$

[0020] [3] 상기 패턴막에 있어서의 상기 기관과 반대측으로부터 1층째의 최표층의 굴절률  $n_1$ 이 0.950 이하인, 상기 [1]에 기재된 반사형 마스크 블랭크.  
 [0021]

[0022] [4] 상기 패턴막에 있어서의 인접하는 2층의 흡수 계수 k의 차  $|\Delta k|$ 의 적어도 하나가 0.0200 이상인, 상기 [1]에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

[0023] [5] 상기 패턴막에 있어서의 상기 기관과 반대측으로부터 i층째 층의 굴절률을  $n_i$ 라 하고, 상기 패턴막에 있어서의 상기 기관과 반대측으로부터 1층째의 최표층의 막 두께  $d_1$ 이 하기 식 (3)을 충족시키는, 상기 [1]에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

$$| (\lambda / 4 n_1 + \lambda / 2 n_1 * x) - d_1 | < 2.50 \dots \text{식 (3)}$$

[0024] 단, 식 (3)에 있어서, x를 0 이상의 정수로 한다.  
 [0025]

[0026] [6] 상기 패턴막의 반사율이 1.3% 이하인, 상기 [1]에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

[0027] [7] 상기 패턴막의 반사율이 1% 이하인, 상기 [1]에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

- [0028] [8] 상기 패턴막의 합계 막 두께  $d$ 가 45nm 이하인, 상기 [1]에 기재된 반사형 마스크 블랭크.
- [0029] [9] 상기 다층 반사막과 상기 패턴막 사이에 보호막을 더 구비하는, 상기 [1]에 기재된 반사형 마스크 블랭크.
- [0030] [10] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 것에 기재된 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 상기 패턴막이 패터닝된 패턴을 갖는, 반사형 마스크.
- [0031] [11] 상기 [1] 내지 [9] 중 어느 것에 기재된 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 상기 패턴막을 패터닝하는, 반사형 마스크의 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0032] 본 발명에 따르면, 패턴막의 막 두께를 얇게 하면서, 패턴막의 반사율을 충분히 저감시킬 수 있는 반사형 마스크 블랭크 그리고 반사형 마스크 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 반사형 마스크 블랭크는 막 구성이 단순하기 때문에, 마스크 가공도 용이하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0034] 도 1은, 본 발명의 반사형 마스크 블랭크의 실시 형태의 일례를 도시하는 개략 단면도이다.
- 도 2는, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 37.0nm)과 Ru막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 3.3nm)의 2층 구조인 예 1의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 44.0nm)과 Ru막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 3.8nm)의 2층 구조인 예 2의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께  $d_3$ : 32.6nm)과 SiN막(막 두께  $d_2$ : 2.6nm)과 TaN막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 4.5nm)의 3층 구조인 예 3의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 28.4nm)과 Pt막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 12.1nm)의 2층 구조인 예 4의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 27.3nm)과 Pt막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 13.4nm)의 2층 구조인 예 5의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 28.2nm)과 Pt막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 12.4nm)의 2층 구조인 예 6의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은, 패턴막이 Cr막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 38.0nm)과 Ru막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 2.8nm)의 2층 구조인 예 7의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는, 패턴막이 Cr막(기판측: 막 두께  $d_3$ : 33.1nm)과 Si막(막 두께  $d_2$ : 3.1nm)과 Cr막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 3.9nm)의 3층 구조인 예 8의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은, 패턴막이 SnO<sub>2</sub>막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 24.1nm)과 Ru막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 2.2nm)의 2층 구조인 예 9의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0035] 본 명세서에 있어서의 용어의 정의나 의미는 이하와 같다.
- [0036] 본 명세서에 있어서, 바람직하다고 되어 있는 것은 임의로 채용할 수 있고, 바람직한 것끼리의 조합은 더욱 바람직하다고 할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 명세서에 있어서, 「XX 내지 YY」라는 기재는, 「XX 이상 YY 이하」를 의미한다.

- [0038] 또한, 본원 명세서에 있어서, 「exp(t)」는, 「e<sup>t</sup>」를 의미하는 것으로 한다.
- [0039] 또한, 본 명세서에 있어서, 바람직한 수치 범위(예를 들어, 함유량 등의 범위)에 대해서, 단계적으로 기재된 하한값 및 상한값은, 각각 독립하여 조합할 수 있다. 예를 들어, 「바람직하게는 10 내지 90, 보다 바람직하게는 30 내지 60」이라는 기재로부터, 「바람직한 하한값(10)」과 「보다 바람직한 상한값(60)」을 조합하여, 「10 내지 60」으로 할 수도 있다. 또한, 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타내어지고 있는 값으로 치환해도 된다.
- [0040] [반사형 마스크 블랭크]
- [0041] 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크는, 기관과, EUV광을 반사하는 다층 반사막과, 패턴막을 이 순서로 구비하고, 필요에 따라서, 보호막 등의 그외의 층을 더 구비한다.
- [0042] 패턴막은 마스크 가공 시에 부분적으로 에칭되는 층이며, 흡수체막을 포함한다. 당해 패턴막은, 흡수체막 이외에, 버퍼층, 저반사층 등을 포함해도 된다.
- [0043] 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크는, 흡수체막이 존재하지 않는 개구부에서는 다층 반사막에 의해 EUV광을 반사하고, 흡수체막이 존재하는 비개구부에서는 패턴막이 EUV광의 반사를 저감시킨 마이너리형이다.
- [0044] 도 1은, 본 발명의 반사형 마스크 블랭크의 실시 형태의 일례를 도시하는 개략 단면도이다. 도 1에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10)는, 기관(11) 상에 다층 반사막(12)과, 보호막(13)과, 패턴막(15)으로서의 흡수체막(14)이 이 순서로 형성되어 있다.
- [0045] <기관>
- [0046] 기관(11)은, EUV 마스크 블랭크용 기관으로서의 특성을 충족시킨다. 그 때문에, 기관(11)은 저열 팽창 계수(구체적으로는, 20℃에 있어서의 열팽창 계수가, 바람직하게는  $0 \pm 0.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $0 \pm 0.03 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ )를 갖고, 평활성, 평탄도 및 마스크 블랭크 또는 패턴 형성 후의 포토마스크 세정 등에 사용하는 세정액에 대한 내성이 우수하다. 기관(11)으로서, 구체적으로는 저열 팽창 계수를 갖는 유리, 예를 들어 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계 유리 등을 사용하지만, 이에 한정되지 않고, β석영 고용체를 석출한 결정화 유리나 석영 유리나 실리콘이나 금속 등의 기관도 사용할 수 있다.
- [0047] 기관(11)은 표면 조도(rms) 0.15nm 이하의 평활한 표면과 100nm 이하의 평탄도를 가지면, 패턴 형성 후의 포토마스크에 있어서 고반사율 및 전사 정밀도를 얻을 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0048] 기관(11)의 크기나 두께 등은 마스크의 설계값 등에 의해 적절하게 결정된다.
- [0049] 기관(11)의 다층 반사막(12)이 형성되는 층의 표면에 결점이 존재하지 않는 것이 바람직하다. 그러나, 결점이 존재하고 있어도, 오목형 결점 및 / 또는 볼록형 결점에 의해 위상 결점이 발생하지 않으면 된다. 구체적으로는, 오목형 결점의 깊이 및 볼록형 결점의 높이가 2nm 이하, 또한 이들 오목형 결점 및 볼록형 결점의 반치폭은 60nm 이하가 바람직하다. 오목형 결점의 반치폭이란, 오목형 결점의 깊이의 1/2 깊이 위치에서의 폭을 가리킨다. 볼록형 결점의 반치폭이란, 볼록형 결점의 높이의 1/2 높이 위치에서의 폭을 가리킨다.
- [0050] <다층 반사막>
- [0051] 다층 반사막(12)은, 고굴절률층과 저굴절률층을 교대로 복수회 적층시킴으로써, EUV광을 반사하여 고EUV 광선 반사율을 달성한다. 다층 반사막(12)에 있어서, 고굴절률층에는 Mo가 널리 사용되고, 저굴절률층에는 Si가 널리 사용된다. 즉, Mo/Si 다층 반사막이 가장 일반적이다.
- [0052] 다층 반사막(12)은 반사형 마스크 블랭크의 반사층으로서 원하는 특성을 갖는 한 특별히 한정되지 않는다. 여기서, 다층 반사막(12)에 특별히 요구되는 특성은, 고EUV 광선 반사율이다. 구체적으로는, EUV광의 파장 영역의 광선을 입사각 6도로 다층 반사막(12) 표면에 조사했을 때에, EUV 파장 영역의 광의 피크 반사율(즉, 파장 13.5nm 부근의 광선 반사율의 극댓값. 이하, 본원 명세서에 있어서, 「EUV광의 피크 반사율」이라고 함)은 60% 이상이 바람직하고, 65% 이상이 보다 바람직하다. 또한, 다층 반사막(12) 상에 보호막(13)을 마련한 상태에서도, EUV광의 피크 반사율은 60% 이상이 바람직하고, 65% 이상이 보다 바람직하다.
- [0053] 다층 반사막(12)을 구성하는 각 층의 막 두께 및 층의 반복 단위의 수는, 사용하는 막 재료 및 반사층에 요구되는 EUV 광선 반사율에 따라서 적절하게 선택할 수 있다. Mo/Si 다층 반사막을 예로 들면, EUV 광선 반사율의

최댓값이 60% 이상인 다층 반사막(12)으로 하기 위해서는, 예를 들어 다층 반사막은 막 두께  $2.3\text{nm} \pm 0.1\text{nm}$ 의 Mo층과, 막 두께  $4.5\text{nm} \pm 0.1\text{nm}$ 의 Si층을 반복 단위수가 30 내지 60이 되도록 적층시키면 된다.

- [0054] 다층 반사막(12)의 막 두께는, 예를 들어 반사형 마스크 블랭크의 두께 방향(Z 방향)을 따라 자른 단면에 대해 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 측정할 수 있다.
- [0055] 다층 반사막(12) 표면의 산화를 방지하기 위해, 다층 반사막(12)의 최상층은 산화되기 어려운 재료의 층으로 하는 것이 바람직하다. 산화되기 어려운 재료의 층은 다층 반사막(12)의 캡층으로서 기능한다. 캡층으로서 기능하는 산화되기 어려운 재료의 층의 구체예로서는 Si층이 있다. 다층 반사막(12)이 Mo/Si 다층 반사막인 경우, 최상층을 Si층으로 함으로써, 해당 최상층이 캡층으로서 기능한다. 그 경우, 캡층의 막 두께는,  $11 \pm 2\text{nm}$ 가 바람직하다.
- [0056] 캡층의 막 두께는, 예를 들어 반사형 마스크 블랭크의 두께 방향(Z 방향)을 따라 자른 단면에 대해 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 측정할 수 있다.
- [0057] <보호막>
- [0058] 보호막(13)은, 에칭 프로세스, 통상은 건식 에칭 프로세스에 의해 흡수체막(14)에 패턴 형성할 때에, 다층 반사막(12)이 에칭 프로세스에 의해 대미지를 받지 않도록, 다층 반사막(12)의 보호를 목적으로 하여 마련되는 임의의 층이다. 따라서, 보호막(13)의 재질로서는, 흡수체막(14)의 에칭 프로세스에 의한 영향을 받기 어려운, 즉 이 에칭 속도가 흡수체막(14)보다 낮고, 게다가 이 에칭 프로세스에 의한 대미지를 받기 어려운 물질이 선택된다. 상기한 특성을 충족하기 위해, 보호막(13)은 Rh 및 Ru 중 적어도 어느 것을 포함하는 것(Ru 합금, Rh 합금 등인 것)이 바람직하다.
- [0059] 보다 구체적으로는, 상기 재료로서, Ru 금속 단체, Ru와, Si, Ti, Nb, Mo, Rh, 및 Zr으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 Ru 합금, 및 Rh 금속 단체, Rh와, Si, Ti, Nb, Mo, Ru, Ta, 및 Zr으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 Rh 합금, 상기 Rh 합금과 N을 포함하는 Rh 함유 질화물, 및 상기 Rh 합금과 N과 O를 포함하는 Rh 함유 산질화물 등의 Rh계 재료를 들 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 목적을 달성할 수 있는 재료로서, Al 및 이들 금속과 N을 포함하는 질화물, 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등도 예시된다.
- [0061] 그 중에서도, 상기 목적을 달성할 수 있는 재료로서는, Ru 금속 단체, Ru 합금, Rh 금속 단체, 또는 Rh 합금이 바람직하다. Ru 합금으로서, Ru-Si 합금, Ru-Rh 합금이 바람직하고, Rh 합금으로서, Rh-Si 합금, Rh-Ru 합금이 바람직하다.
- [0062] 보호막(13)의 막 두께는 1 내지 10nm가 바람직하고, 1 내지 5nm가 보다 바람직하다.
- [0063] 보호막(13)의 막 두께는, 예를 들어 반사형 마스크 블랭크의 두께 방향(Z 방향)을 따라 자른 단면에 대해 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 측정할 수 있다.
- [0064] 보호막은, 단일의 층으로 이루어지는 막이어도 되고, 복수의 층으로 이루어지는 다층막이어도 된다. 보호막이 다층막인 경우, 다층막을 구성하는 각 층은, 상기 바람직한 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 보호막이 다층막인 경우, 다층막의 합계 막 두께가 상기 바람직한 범위의 보호막의 막 두께인 것도 바람직하다.
- [0065] 보호막은 마그네트론 스퍼터링법, 이온 빔 스퍼터링법 등, 공지의 성막 방법을 사용하여 성막할 수 있다. 마그네트론 스퍼터링법에 의해 Ru막을 성막하는 경우, 타겟으로서 Ru 타겟을 사용하고, 스퍼터 가스로서 Ar 가스를 사용하여 성막하는 것이 바람직하다.
- [0066] <흡수체막>
- [0067] 바이너리형의 흡수체막(14)에 특별히 요구되는 특성은, EUV 광선 반사율이 매우 낮은 것이다. 구체적으로는, EUV광의 파장 영역의 광선을 흡수체막(14) 표면에 조사했을 때의 EUV광의 피크 반사율은, 바람직하게는 1.3% 이하이며, 보다 바람직하게는 1% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.98% 이하이며, 특히 바람직하게는 0.50% 이하이며, 가장 바람직하게는 0.30% 이하이다.
- [0068] 또한, 흡수체막(14)의 반사율은, 예를 들어 EUV 반사율계에 의해 측정할 수 있다.
- [0069] 상기한 특성을 달성하기 위해, 흡수체막(14)은 EUV광의 흡수 계수가 높은 재료로 구성된다. EUV광의 흡수 계수가 높은 재료로서는, 탄탈(Ta)을 주성분으로 하는 재료가 바람직하다. 본원 명세서에 있어서, 탄탈(Ta)을 주성분으로 하는 재료라고 한 경우, 당해 재료 중 Ta를 20at% 이상 함유하는 재료를 의미한다.

[0070] 흡수체막(14)에 사용하는 Ta를 주성분으로 하는 재료는, Ta 이외에 하프늄(Hf), Si, 지르코늄(Zr), 게르마늄(Ge), 붕소(B), 팔라듐(Pd), 주석(Sn), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 은(Ag), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 안티몬(Sb), 텅스텐(W), 레늄(Re), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 금(Au), 탈륨(Tl), 납(Pb), 비스무트(Bi), 탄소(C), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), Mo, Ru, 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), Al, 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 비소(As), 셀레늄(Se), 텔루륨(Te), 수소(H) 및 질소(N) 중 적어도 1 성분을 포함하는 것이 바람직하다. Ta 이외의 상기한 원소를 포함하는 재료의 구체예로서는, 예를 들어 TaN, TaNH, TaHf, TaHfN, TaBSi, TaBSiN, TaB, TaBN, TaSi, TaSiN, TaGe, TaGeN, TaZr, TaZrN, TaPd, TaSn, TaPdN, TaSn, TaCr, TaMn, TaFe, TaCo, TaAg, TaCd, TaIn, TaSb, TaW 등을 들 수 있다.

[0071] 흡수체막(14)의 막 두께는 20 내지 90nm가 바람직하다.

[0072] 또한, 흡수체막(14)의 막 두께는, 예를 들어 반사형 마스크 블랭크의 두께 방향(Z 방향)을 따라 자른 단면에 대해 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 측정할 수 있다.

[0073] <패턴막>

[0074] 상술한 흡수체막을 포함하는 패턴막은, 굴절률이 각각 다른 층을 함께 L(단, L을 2 이상의 자연수로 함)층 갖는 적층 구조이다.

[0075] L은, 2 이상의 자연수인 한, 특별히 제한은 없지만, 8 이하가 바람직하고, 6 이하가 보다 바람직하고, 5 이하가 더욱 바람직하다. 즉, L은, 예를 들어 2 내지 8이다.

[0076] 패턴막으로서, 예를 들어 「TaN막(기판측)과 Pt막(기판과 반대측)의 2층 구조」, 「Cr막(기판측)과 Ru막(기판과 반대측)의 2층 구조」, 「Cr막(기판측)과 Si막과 Cr막(기판과 반대측)의 3층 구조」, 「SnO<sub>2</sub>막(기판측)과 Ru막(기판과 반대측)의 2층 구조」 등을 적합하게 들 수 있다.

[0077] 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크는, 패턴막에 있어서의 기판과 반대측으로부터 i층째(i는 자연수)의 층의 굴절률을 n<sub>i</sub>라 하고, 패턴막에 있어서의 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 흡수 계수를 k<sub>i</sub>라 하고, 패턴막에 있어서의 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 막 두께를 d<sub>i</sub>(nm)라 하고, 패턴막의 합계 막 두께를 d라 하고, 노광 파장을 λ(nm)라 하고, P<sub>i</sub>를 1-exp(-2π/λ\*d<sub>i</sub>k<sub>i</sub>)라 한 경우, 하기 식 (1)을 충족시키고, 하기 식 (1-1)을 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (1-2)를 충족시키는 것이 보다 바람직하다.

[0078] 식 (1)을 충족시킴으로써, 패턴막의 막 두께를 얇게 하면서, 패턴막의 반사율을 충분히 저감시킬 수 있는 반사형 마스크 블랭크를 얻을 수 있다. 또한, 굴절률 n<sub>i</sub> 및 흡수 계수 k<sub>i</sub>는, 예를 들어 파장 13.5nm에 있어서의 값이다.

$$\sum_{i=1}^L (P_i / d) > 0.0120 \dots \text{식 (1)}$$

[0079]

$$0.300 > \sum_{i=1}^L (P_i / d) > 0.0121 \dots \text{식 (1-1)}$$

[0080]

$$0.250 > \sum_{i=1}^L (P_i / d) > 0.0123 \dots \text{식 (1-2)}$$

[0081]

[0082] 패턴막에 있어서의 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 반사 진폭을 r<sub>i</sub>라 한 경우, 반사파의 서로 상쇄하기를 이용하는 관점에서, 하기 식 (2)를 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (2-1)을 충족시키는 것이 보다 바람직하고, 하기 식 (2-2)를 충족시키는 것이 특히 바람직하다.

[0083] 또한, 패턴막에 있어서의 기판과 반대측으로부터 L층째 층의 반사 진폭  $r_L$ 은  $|(n_{L-1}-n_L)|/(n_{L-1}+n_L)$ 로 산출된다.

$$\sum_{i=1}^L (r_i) \cong 0.080 \quad \dots \text{식 (2)}$$

[0084]

$$0.200 \cong \sum_{i=1}^L (r_i) \cong 0.081 \quad \dots \text{식 (2-1)}$$

[0085]

$$0.120 \cong \sum_{i=1}^L (r_i) \cong 0.082 \quad \dots \text{식 (2-2)}$$

[0086]

[0087] 패턴막에 있어서의 기판과 반대측으로부터 1층째의 최표층의 굴절률  $n_1$ 로서는, 특별히 제한은 없지만, 진공과의 계면에서 반사 진폭을 발생시키는 관점에서, 바람직하게는 0.950 이하, 보다 바람직하게는 0.945 이하, 특히 바람직하게는 0.940 이하이며, 최표층과 제2 층째의 재료와의 반사 진폭에 의한 반사파의 서로 상쇄하기를 이용하는 관점에서, 바람직하게는 0.830 이상, 보다 바람직하게는 0.860 이상, 특히 바람직하게는 0.870 이상이다.

[0088] 패턴막에 있어서의 기판과 반대측으로부터 1층째의 최표층의 굴절률  $n_1$  및 막 두께  $d_1$ 이, 하기 식 (3)을 충족시키는 것이 바람직하고, 하기 식 (3-1)을 충족시키는 것이 보다 바람직하고, 상기식 (3-2)를 충족시키는 것이 특히 바람직하다.

[0089]

$$|(\lambda/4n_1 + \lambda/2n_1 * x) - d_1| < 2.50 \quad \dots \text{식 (3)}$$

[0090]

$$0.10 < |(\lambda/4n_1 + \lambda/2n_1 * x) - d_1| < 2.30 \quad \dots \text{식 (3-1)}$$

[0091]

$$0.20 < |(\lambda/4n_1 + \lambda/2n_1 * x) - d_1| < 2.10 \quad \dots \text{식 (3-2)}$$

[0092] 단, 식 (3), 식 (3-1) 및 식 (3-2)에 있어서, x는 0 이상의 정수로 한다.

[0093] 패턴막에 있어서의 인접하는 2층의 흡수 계수 k의 차  $|\Delta k|$ 로서는, 특별히 제한은 없지만, 차  $|\Delta k|$ 의 적어도 하나가, 반사파의 서로 상쇄하기를 이용하는 관점에서, 바람직하게는 0.0200 이상, 보다 바람직하게는 0.0210 이상, 특히 바람직하게는 0.0220 이상이다. 한편, 차  $|\Delta k|$ 의 상한값에 관하여 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 0.0700 이하, 보다 바람직하게는 0.0600 이하, 특히 바람직하게는 0.0550 이하이다.

[0094] 패턴막의 반사율로서는, 충분히 저감되어 있는 한, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 1.3% 이하이며, 보다 바람직하게는 1% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.98% 이하이며, 특히 바람직하게는 0.50% 이하이며, 가장 바람직하게는 0.30% 이하이다.

[0095] 또한, 패턴막의 반사율은, EUV 반사율계에 의해 측정할 수 있고, 또한 광학 다층막 시뮬레이션을 실시할 수 있다.

[0096] 패턴막의 합계 막 두께 d로서는, 충분히 저감되어 있는 한, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 45nm 이하이며, 보다 바람직하게는 43nm 이하이며, 더욱 바람직하게는 42nm 이하이며, 특히 바람직하게는 41nm 이하이다.

[0097] 패턴막의 합계 막 두께는, 예를 들어 반사형 마스크 블랭크의 두께 방향(Z 방향)을 따라 자른 단면에 대해 투과형 전자 현미경(TEM)에 의해 측정할 수 있다.

[0098] <버퍼층>

[0099] 또한, 본 발명의 반사형 마스크 블랭크에서는, 보호막(13)과 흡수체막(14) 사이에 버퍼층이 형성되어 있어도 된

다.

- [0100] 버퍼층이란, 건식 에칭 그리고 결합 수정을 행했을 때에 다층 반사막을 보호하는 층이다.
- [0101] 버퍼층의 재료로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어 SiO<sub>2</sub>, CrN 등을 들 수 있다.
- [0102] <저반사층>
- [0103] 또한, 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크에서는, 흡수체막(14) 상에 저반사층이 형성되어 있어도 된다.
- [0104] 저반사층은 마스크 패턴의 검사에 사용하는 검사광에 있어서, 저반사로 되는 막으로 구성된다. 반사형 마스크를 제작할 때, 흡수체막에 패턴을 형성한 후, 이 패턴이 설계대로 형성되어 있는지 여부를 검사한다. 이 마스크 패턴의 검사에서는, 검사광으로서 통상 193nm, 257nm 정도의 광을 사용한 검사기가 사용된다. 즉, 이 193nm, 257nm 정도의 광의 반사율의 차, 구체적으로는, 흡수체막이 패턴 형성에 의해 제거되어 노출된 면과, 패턴 형성에 의해 제거되지 않고 남은 흡수체막 표면의 반사율의 차에 의해 검사된다. 여기서, 전자는 보호막 표면이다. 따라서, 검사광의 파장에 대한 보호막 표면과, 흡수체막 표면의 반사율의 차가 작으면 검사 시의 콘트라스트가 나빠져, 정확한 검사를 할 수 없게 된다. 검사광의 파장에 대한 보호막 표면과, 흡수체막 표면의 반사율의 차가 작은 경우에는, 저반사층의 형성에 의해 검사 시의 콘트라스트가 양호해진다.
- [0105] 저반사층의 재료로서는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어 산질화탄탈 등을 들 수 있다. 저반사층은 패턴막에 있어서의 기관과 반대측으로부터 1층째의 최표층에 상당하므로, 식 (3)을 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0106] [반사형 마스크]
- [0107] 본 실시 형태의 반사형 마스크는, 본 발명의 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 패턴막이 패터닝된 패턴을 갖는다. 즉, 본 실시 형태의 반사형 마스크는, 기관과, EUV광을 반사하는 다층 반사막과, 패턴막이 패터닝된 패턴을 이 순서로 구비하고, 필요에 따라서, 보호막 등의 그외의 층을 더 구비한다.
- [0108] 패턴 이외의 층(기관, 다층 반사막, 보호막 등의 그외의 층)에 대해서는, 반사형 마스크 블랭크에서 설명한 바와 같다.
- [0109] 패턴에 대해서는, 후술하는 「반사형 마스크의 제조 방법」에서 설명한다.
- [0110] [반사형 마스크의 제조 방법]
- [0111] 본 실시 형태의 반사형 마스크의 제조 방법에 있어서, 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 패턴막을 패터닝한다. 즉, 상술한 본 실시 형태의 반사형 마스크 블랭크를 사용하여, 본 실시 형태의 반사형 마스크를 제작할 수 있다. EUV 리소그래피용 반사형 마스크의 제조에는, 고정밀의 패터닝을 행할 수 있는 포토리소그래피법이 가장 적합하다.
- [0112] 본 실시 형태에서는, 포토리소그래피법을 이용한 반사형 마스크의 제조 방법에 대해서, 도 1에 도시하는 반사형 마스크 블랭크(10)를 사용하는 경우를 예로 들어 설명한다.
- [0113] 먼저, 도 1에 도시한 반사형 마스크 블랭크(10)의 최표면(패턴막(15)의 최상층인 흡수체막(14)) 상에 레지스트막(도시하지 않음)을 형성한다. 레지스트막의 막 두께는, 예를 들어 100nm로 할 수 있다. 이어서, 이 레지스트막에 원하는 패턴을 묘화(노광)하고, 또한 현상·린스함으로써 소정의 레지스트 패턴(도시하지 않음)을 형성한다.
- [0114] 이어서, 패턴막(15)(흡수체막(14))에 대해, 레지스트 패턴(도시하지 않음)을 마스크로 하여, SF<sub>6</sub> 등의 불소계 가스를 포함하는 에칭 가스에 의한 건식 에칭을 실시함으로써, 패턴(도시하지 않음)을 형성한다. 패턴 형성 후에 레지스트 패턴(도시하지 않음)은 제거된다.
- [0115] 여기서, 패턴막(15)(흡수체막(14))의 에칭 레이트는, 패턴막(15)(흡수체막(14))을 형성하는 재료, 및 에칭 가스 등의 조건에 의존한다. 패턴막(15)(흡수체막(14))은 다른 재료의 다층막으로 이루어지므로, 다른 각 재료의 층마다 에칭 레이트나 에칭 가스 등의 조건이 변화하는 경우도 있다.
- [0116] 상기에 의해 패턴이 형성된다. 다층막으로 이루어지는 패턴막(15)(흡수체막(14))을, 1종류의 에칭 가스에 의한 건식 에칭에 의해 연속적으로 에칭할 수 있는 경우에는, 공정 간략화의 효과를 얻을 수 있다. 이어서, 산성 또는 알칼리성의 수용액을 사용한 습식 세정을 행하여, 높은 반사율을 달성한 EUV 리소그래피용 반사형 마스크를 얻을 수 있다.

[0117] 또한, 에칭 가스로서는, SF<sub>6</sub> 외에, CHF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 및 F 등의 불소계 가스, 그리고 이들 불소 가스 및 O<sub>2</sub>를 소정의 비율로 포함하는 혼합 가스를 사용할 수 있다. 다층막으로 이루어지는 패턴막(15)(흡수체막(14))의 에칭시에는, 가공에 유용한 가스라면, 다른 가스를 사용해도 된다. 다른 가스로서, 예를 들어 Cl<sub>2</sub>, SiCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, BCl<sub>3</sub> 등의 염소계의 가스 및 이들의 혼합 가스, 염소계 가스 및 He를 소정의 비율로 포함하는 혼합 가스, 염소계 가스 및 Ar을 소정의 비율로 포함하는 혼합 가스, 불소 가스, 염소 가스, 브롬 가스 및 요오드 가스로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 할로젠 가스, 그리고 할로젠화수소 가스로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종류 또는 그 이상을 들 수 있다. 또한, 이들 가스와, 산소 가스를 포함하는 혼합 가스 등을 들 수 있다.

[0118] 이상 설명한 바와 같이, 본 명세서에는 이하의 구성이 개시되어 있다.

[0119] <1> 기판과, EUV광을 반사하는 다층 반사막과, 패턴막을 이 순서로 구비하는 바이너리형의 반사형 마스크 블랭크이며, 상기 패턴막은, 굴절률이 각각 다른 층을 합쳐 L층 갖는 적층 구조이며(단, L을 2 이상의 자연수로 함), 상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 흡수 계수를 k<sub>i</sub>라 하고, 상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 막 두께를 d<sub>i</sub>(nm)라 하고, 상기 패턴막의 합계 막 두께를 d라 하고, 노광 파장을 λ(nm)라 하고, P<sub>i</sub>를 1-exp(-2π/λ\*d<sub>i</sub>\*k<sub>i</sub>)라 한 경우, 하기 식 (1)을 충족시키는, 반사형 마스크 블랭크.

$$\sum_{i=1}^L (P_i / d) > 0.0120 \quad \dots \text{식 (1)}$$

[0120]

[0121] <2> 상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 반사 진폭을 r<sub>i</sub>이라 한 경우, 하기 식 (2)를 충족시키는, 상기 [1]에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

$$\sum_{i=1}^L (r_i) \geq 0.080 \quad \dots \text{식 (2)}$$

[0122]

[0123] <3> 상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 1층째의 최표층의 굴절률 n<sub>1</sub>이 0.950 이하인, 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

[0124] <4> 상기 패턴막에 있어서의 인접하는 2층의 흡수 계수 k의 차 |Δk|의 적어도 하나가 0.0200 이상인, 상기 <1> 내지 <3> 중 어느 하나에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

[0125] <5> 상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 i층째 층의 굴절률을 n<sub>i</sub>라 하고, 상기 패턴막에 있어서의 상기 기판과 반대측으로부터 1층째의 최표층의 막 두께 d<sub>1</sub>이 하기 식 (3)을 충족시키는, 상기 <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

$$| (\lambda / 4 n_1 + \lambda / 2 n_1 * x) - d_1 | < 2.50 \quad \dots \text{식 (3)}$$

[0126]

[0127] 단, 식 (3)에 있어서, x를 0 이상의 정수로 한다.

[0128] <6> 상기 패턴막의 반사율이 1.3% 이하인, 상기 <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

[0129] <7> 상기 패턴막의 반사율이 1% 이하인, 상기 <1> 내지 <6> 중 어느 하나에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

[0130] <8> 상기 패턴막의 합계 막 두께 d가 45nm 이하인, 상기 <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

[0131] <9> 상기 다층 반사막과 상기 패턴막 사이에 보호막을 더 구비하는, 상기 <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 반사형 마스크 블랭크.

[0132] <10> 상기 <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 상기 패턴막이 패터닝된 패턴

을 갖는, 반사형 마스크.

- [0133] <11> 상기 <1> 내지 <9> 중 어느 하나에 기재된 반사형 마스크 블랭크에 있어서의 상기 패턴막을 패터닝하는, 반사형 마스크의 제조 방법.
- [0134] **실시예**
- [0135] 이하, 예를 나타내어 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 하기 예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 예 1 내지 3이 비교예이며, 예 4 내지 9가 실시예이다.
- [0137] (예 1)
- [0138] 예 1의 반사형 마스크 블랭크는, 기판과, 기판 상에 형성된 다층 반사막과, 다층 반사막 상에 형성된 보호막과, 보호막 상에 형성된 패턴막으로서의 흡수체막을 구비한다.
- [0139] SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 유리 기판(막 두께: 6.3mm)을 기판으로서 선정하고, 실리콘막(막 두께: 4.5nm) 및 몰리브덴막(막 두께: 2.3nm)을 교대로 반복 단위수가 40이 되도록 적층한 적층 구조(막 두께: 272nm)를 다층 반사막으로서 선정하고, 루테튬(Ru)막(막 두께: 2.5nm)을 보호막으로서 선정하고, 질화탄탈(TaN)막(막 두께 d<sub>2</sub>: 37.0nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께 d<sub>1</sub>: 3.3nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께 d: 40.3nm)으로서 선정하였다. 또한, 흡수체막의 기판측이 질화탄탈(TaN)막이며, 흡수체막의 기판과 반대측이 루테튬(Ru)막이다. 또한, 루테튬 막의 굴절률 n<sub>1</sub> 및 흡수 계수 k<sub>1</sub>로서 파장 13.5nm에 있어서의 수치, (n<sub>1</sub>, k<sub>1</sub>)=(0.886, 0.017)을 사용하고, 질화탄탈(TaN)막의 굴절률 n<sub>2</sub> 및 흡수 계수 k<sub>2</sub>로서 파장 13.5nm에 있어서의 수치, (n<sub>2</sub>, k<sub>2</sub>)=(0.947, 0.031)을 사용하였다.
- [0140] 그 결과, 식 (1)의 좌변=0.0109, 식 (2)의 좌변=0.094, 식 (3)의 좌변=0.52(단 x=0)였다(표 1).
- [0141] 도 2는, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께 d<sub>2</sub>: 37.0nm)과 Ru막(기판과 반대측: 막 두께 d<sub>1</sub>: 3.3nm)의 2층 구조인 예 1의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장 λ와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다. 패턴막의 파장 13.5nm에 있어서의 반사율은 2.62%였다(표 1). 도 2는, 광학 다층막 시뮬레이션을 실시함으로써 얻었다.
- [0142] (예 2)
- [0143] 예 1에 있어서, 질화탄탈(TaN)막(막 두께 d<sub>2</sub>: 37.0nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께 d<sub>1</sub>: 3.3nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께 d: 40.3nm)으로서 선정하는 대신, 질화탄탈(TaN)막(막 두께 d<sub>2</sub>: 44.0nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께 d<sub>1</sub>: 3.8nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께 d: 47.8nm)으로서 선정한 것 이외에는, 예 1과 마찬가지로 하였다.
- [0144] 그 결과, 식 (1)의 좌변=0.0104, 식 (2)의 좌변=0.094, 식 (3)의 좌변=0.02(단 x=0)이었다(표 1).
- [0145] 도 3은, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께 d<sub>2</sub>: 44.0nm)과 Ru막(기판과 반대측: 막 두께 d<sub>1</sub>: 3.8nm)의 2층 구조인 예 2의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장 λ와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다. 패턴막의 파장 13.5nm에 있어서의 반사율은 1.36%였다(표 1). 도 3은, 광학 다층막 시뮬레이션을 실시함으로써 얻었다.
- [0146] (예 3)
- [0147] 예 1에 있어서, 질화탄탈(TaN)막(막 두께 d<sub>2</sub>: 37.0nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께 d<sub>1</sub>: 3.3nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께 d: 40.3nm)으로서 선정하는 대신, TaN막(기판측: 막 두께 d<sub>3</sub>: 32.6nm)과 SiN막(막 두께 d<sub>2</sub>: 2.6nm)과 TaN막(기판과 반대측: 막 두께 d<sub>1</sub>: 4.5nm)의 적층 구조(L=3)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께 d: 39.7nm)으로서 선정한 것 이외에는, 예 1과 마찬가지로 하였다. 또한, SiN막의 굴절률 n<sub>2</sub> 및 흡수 계수 k<sub>2</sub>로서, 파장 13.5nm에 있어서의 수치, (n<sub>2</sub>, k<sub>2</sub>)=(0.973, 0.009)를 사용하였다.
- [0148] 그 결과, 식 (1)의 좌변=0.0113, 식 (2)의 좌변=0.054, 식 (3)의 좌변=0.93(단 x=0)이었다(표 1).
- [0149] 도 4는, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께 d<sub>3</sub>: 32.6nm)과 SiN막(막 두께 d<sub>2</sub>: 2.6nm)과 TaN막(기판과 반대측: 막 두께 d<sub>1</sub>: 4.5nm)의 3층 구조인 예 3의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장 λ와 반사율 R의 관계를 나타

낸 그래프이다. 패턴막의 파장 13.5nm에 있어서의 반사율은 4.01%였다(표 1). 도 4는, 광학 다층막 시뮬레이션 실시함으로써 얻었다.

- [0150] (예 4)
- [0151] 예 1에 있어서, 질화탄탈(TaN)막(막 두께  $d_2$ : 37.0nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께  $d_1$ : 3.3nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.3nm)으로서 선정하는 대신, TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 28.4nm)과 Pt막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 12.1nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.5nm)으로서 선정한 것 이외에는, 예 1과 마찬가지로 하였다. 또한, Pt막의 굴절률  $n_1$  및 흡수 계수  $k_1$ 로서, 파장 13.5nm에 있어서의 수치,  $(n_1, k_1) = (0.891, 0.060)$ 을 사용하였다.
- [0152] 그 결과, 식 (1)의 좌변=0.0153, 식 (2)의 좌변=0.088, 식 (3)의 좌변=0.71(단  $x=1$ )이었다(표 1).
- [0153] 도 5는, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 28.4nm)과 Pt막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 12.1nm)의 2층 구조인 예 4의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다. 패턴막의 파장 13.5nm에 있어서의 반사율은 0.84%였다(표 1). 도 5는, 광학 다층막 시뮬레이션을 실시함으로써 얻었다.
- [0154] (예 5)
- [0155] 예 1에 있어서, 질화탄탈(TaN)막(막 두께  $d_2$ : 37.0nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께  $d_1$ : 3.3nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.3nm)으로서 선정하는 대신, TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 27.3nm)과 Pt막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 13.4nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.7nm)으로서 선정한 것 이외에는, 예 1과 마찬가지로 하였다.
- [0156] 그 결과, 식 (1)의 좌변=0.0156, 식 (2)의 좌변=0.088, 식 (3)의 좌변=2.01(단  $x=1$ )이었다(표 1).
- [0157] 도 6은, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 27.3nm)과 Pt막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 13.4nm)의 2층 구조인 예 5의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다. 패턴막의 파장 13.5nm에 있어서의 반사율은 0.94%였다(표 1). 도 6은, 광학 다층막 시뮬레이션을 실시함으로써 얻었다.
- [0158] (예 6)
- [0159] 예 1에 있어서, 질화탄탈(TaN)막(막 두께  $d_2$ : 37.0nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께  $d_1$ : 3.3nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.3nm)으로서 선정하는 대신, TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 28.2nm)과 Pt막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 12.4nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.6nm)으로서 선정한 것 이외에는, 예 1과 마찬가지로 하였다.
- [0160] 그 결과, 식 (1)의 좌변=0.0154, 식 (2)의 좌변=0.088, 식 (3)의 좌변=1.01(단  $x=1$ )이었다(표 1).
- [0161] 도 7은, 패턴막이 TaN막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 28.2nm)과 Pt막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 12.4nm)의 2층 구조인 예 6의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다. 패턴막의 파장 13.5nm에 있어서의 반사율은 0.85%였다(표 1). 도 7은, 광학 다층막 시뮬레이션을 실시함으로써 얻었다.
- [0162] (예 7)
- [0163] 예 1에 있어서, 질화탄탈(TaN)막(막 두께  $d_2$ : 37.0nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께  $d_1$ : 3.3nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.3nm)으로서 선정하는 대신, Cr막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 38.0nm)과 Ru막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 2.8nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.8nm)으로서 선정한 것 이외에는, 예 1과 마찬가지로 하였다. 또한, Cr막의 굴절률  $n_2$  및 흡수 계수  $k_2$ 로서, 파장 13.5nm에 있어서의 수치,  $(n_2, k_2) = (0.932, 0.039)$ 를 사용하였다.
- [0164] 그 결과, 식 (1)의 좌변=0.0127, 식 (2)의 좌변=0.086, 식 (3)의 좌변=1.02(단  $x=0$ )였다(표 1).
- [0165] 도 8은, 패턴막이 Cr막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 38nm)과 Ru막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 2.8nm)의 2층 구조인 예 7의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다. 패턴막의 파장

13.5nm에 있어서의 반사율은 0.95%였다(표 1). 도 8은, 광학 다층막 시뮬레이션을 실시함으로써 얻었다.

[0166] (예 8)

[0167] 예 1에 있어서, 질화탄탈(TaN)막(막 두께  $d_2$ : 37.0nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께  $d_1$ : 3.3nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.3nm)으로서 선정하는 대신, Cr막(기판측: 막 두께  $d_3$ : 33.1nm)과 Si막(막 두께  $d_2$ : 3.1nm)과 Cr막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 3.9nm)의 적층 구조(L=3)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.1nm)으로서 선정한 것 이외에는, 예 1과 마찬가지로 하였다. Si막의 굴절률  $n_2$  및 흡수 계수  $k_2$ 로서, 파장 13.5nm에 있어서의 수치,  $(n_2, k_2)=(0.999, 0.002)$ 를 사용하였다.

[0168] 그 결과, 식 (1)의 좌변=0.0130, 식 (2)의 좌변=0.105, 식 (3)의 좌변=0.27(단  $x=0$ )이었다(표 1).

[0169] 도 9는, 패턴막이 Cr막(기판측: 막 두께  $d_3$ : 33.1nm)과 Si막(막 두께  $d_2$ : 3.1nm)과 Cr막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 3.9nm)의 3층 구조인 예 8의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다. 패턴막의 파장 13.5nm에 있어서의 반사율은 0.82%였다(표 1). 도 9는, 광학 다층막 시뮬레이션을 실시함으로써 얻었다.

[0170] (예 9)

[0171] 예 1에 있어서, 질화탄탈(TaN)막(막 두께  $d_2$ : 37nm)과 루테튬(Ru)막(막 두께  $d_1$ : 3.3nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 40.3nm)으로서 선정하는 대신, SnO<sub>2</sub>막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 24.1nm)과 Ru막(막 두께  $d_1$ : 2.2nm)의 적층 구조(L=2)를 패턴막(흡수체막)(패턴막의 막 두께  $d$ : 26.3nm)으로서 선정한 것 이외에는, 예 1과 마찬가지로 하였다.

[0172] 그 결과, 식 (1)의 좌변=0.0213, 식 (2)의 좌변=0.082, 식 (3)의 좌변=1.62(단  $x=0$ )였다(표 1).

[0173] 도 10은, 패턴막이 SnO<sub>2</sub>막(기판측: 막 두께  $d_2$ : 24.1nm)과 Ru막(기판과 반대측: 막 두께  $d_1$ : 2.8nm)의 2층 구조인 예 9의 반사형 마스크 블랭크에 대해서, 노광 파장  $\lambda$ 와 반사율 R의 관계를 나타낸 그래프이다. 패턴막의 파장 13.5nm에 있어서의 반사율은 0.29%였다(표 1). 도 10은, 광학 다층막 시뮬레이션을 실시함으로써 얻었다.

[0174] [표 1]

		n	k	막 두께 (nm)	식 (1)	식 (2)	식 (3)	반사율 R (%)
예 1	Ru (기판과 반대측)	0.886	0.017	3.3	0.0109	0.094	0.52	2.62
	TaN (기판측)	0.947	0.031	37.0				
	계	-	-	40.3				
예 2	Ru (기판과 반대측)	0.886	0.017	3.8	0.0104	0.094	0.02	1.36
	TaN (기판측)	0.947	0.031	44.0				
	계	-	-	47.8				
예 3	TaN (기판과 반대측)	0.947	0.031	4.5	0.0113	0.054	0.93	4.01
	SiN	0.973	0.009	2.6				
	TaN (기판측)	0.947	0.031	32.6				
	계	-	-	39.7				
예 4	Pt (기판과 반대측)	0.891	0.060	12.1	0.0153	0.088	0.71	0.84
	TaN (기판측)	0.947	0.031	28.4				
	계	-	-	40.5				
예 5	Pt (기판과 반대측)	0.891	0.060	13.4	0.0156	0.088	2.01	0.94
	TaN (기판측)	0.947	0.031	27.3				
	계	-	-	40.7				
예 6	Pt (기판과 반대측)	0.891	0.060	12.4	0.0154	0.088	1.01	0.85
	TaN (기판측)	0.947	0.031	28.2				
	계	-	-	40.6				
예 7	Ru (기판과 반대측)	0.886	0.017	2.8	0.0127	0.086	1.02	0.95
	Cr (기판측)	0.932	0.039	38.0				
	계	-	-	40.8				
예 8	Cr (기판과 반대측)	0.932	0.039	3.9	0.0130	0.105	0.27	0.82
	Si	0.999	0.002	3.1				
	Cr (기판측)	0.932	0.039	33.1				
	계	-	-	40.1				
예 9	Ru (기판과 반대측)	0.886	0.017	2.2	0.0213	0.082	1.62	0.29
	SnO2 (기판측)	0.925	0.070	24.1				
	계	-	-	26.3				

[0175]

[0176]

표 1에 의해, 식 (1)을 충족시키는 반사형 마스크 블랭크(예 4 내지 예 9)는, 패턴막의 막 두께를 얇게 하면서, 패턴막의 반사율을 충분히 저감시킬 수 있고(반사율: 0.29 내지 0.95%), 한편, 식 (1)을 충족시키지 않는 반사형 마스크 블랭크(예 1 내지 예 3)는, 패턴막의 반사율을 충분히 저감시킬 수 없는(반사율: 1.36 내지 4.01%) 것을 알 수 있다.

[0177]

본 발명을 상세하게 또한 특정 실시 양태를 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하지 않고 여러 가지 변경이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에게 있어서 명확하다. 본 출원은 2022년 3월 8일 출원의 일본 특허 출원(제2022-035462)에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 포함된다.

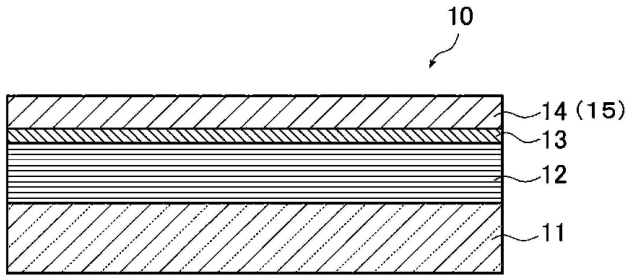
**부호의 설명**

[0178]

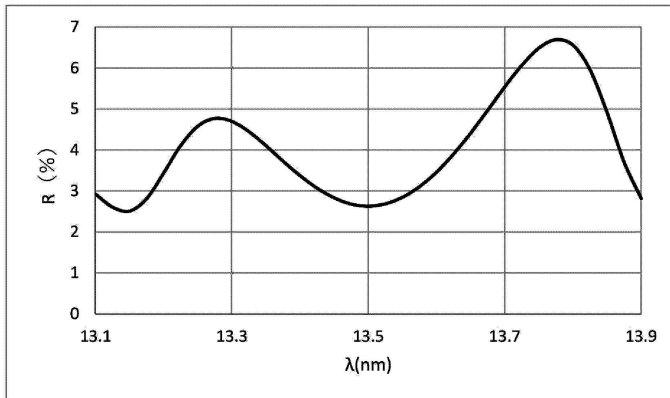
- 10: 반사형 마스크 블랭크
- 11: 기판
- 12: 다층 반사막
- 13: 보호막
- 14: 흡수체막
- 15: 패턴막

도면

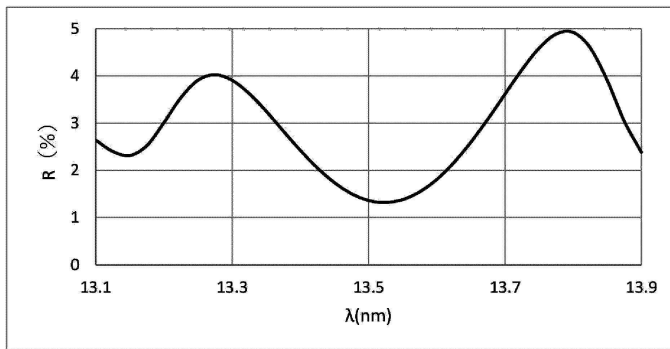
도면1



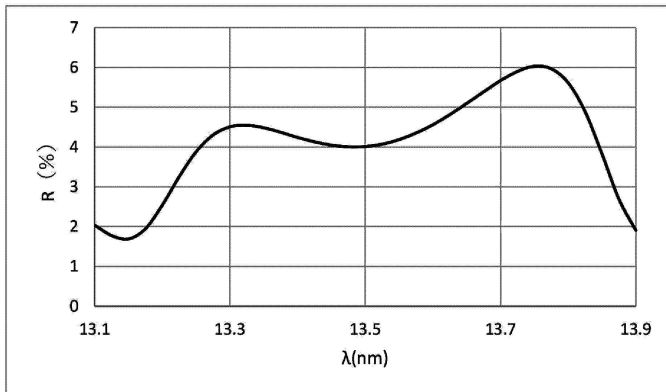
도면2



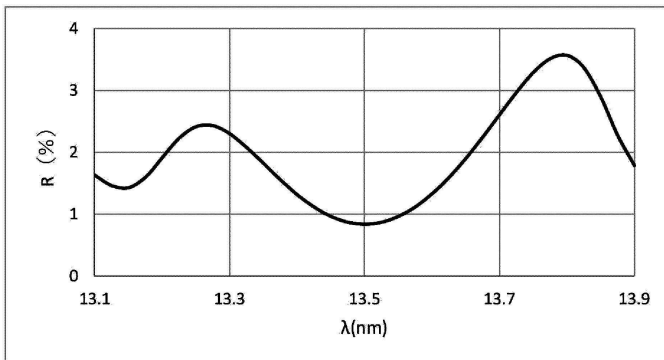
도면3



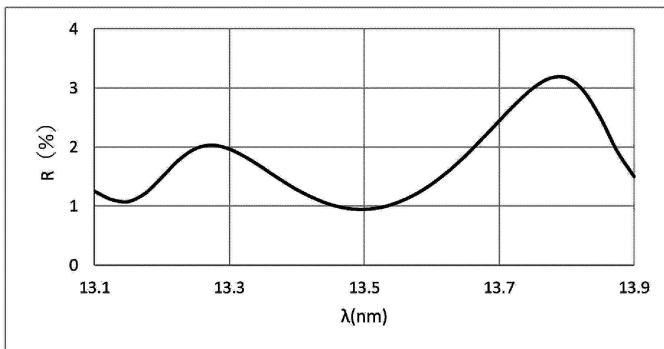
도면4



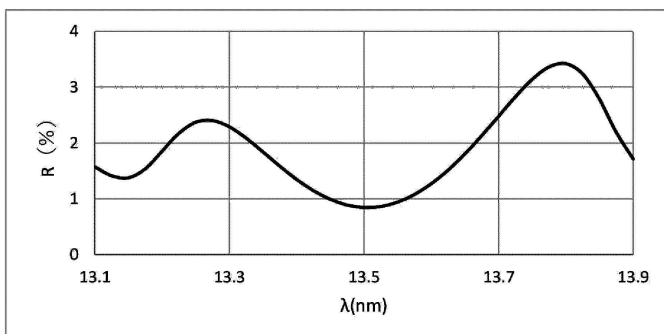
도면5



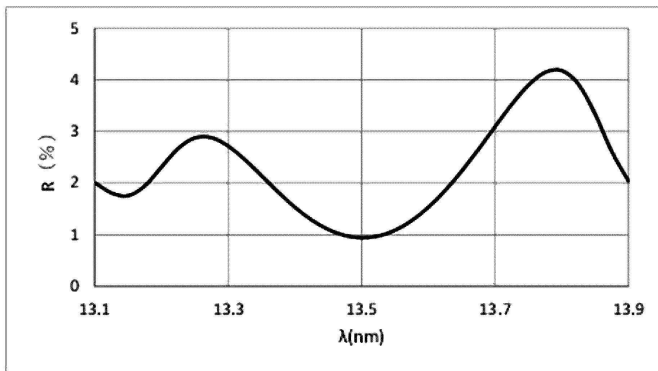
도면6



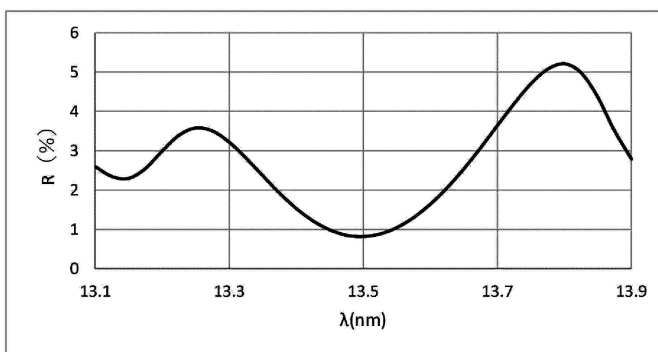
도면7



도면8



도면9



도면10

