

明 細 書

発明の名称：

EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク及びその製造方法、並びに、
EUVリソグラフィ用反射型マスク及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造等における極端紫外線（EUV；Extreme Ultraviolet）リソグラフィに用いられるEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク及びその製造方法、並びに、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクを用いたEUVリソグラフィ用反射型マスク及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体産業において、Si基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する上で必要な微細パターンの転写技術として、可視光や紫外光を用いたフォトリソグラフィ法が使用されてきた。しかし、半導体デバイスの微細化が加速する一方で、従来のフォトリソグラフィ法の限界に近づいてきた。フォトリソグラフィ法の場合、パターンの解像限界は露光波長の $1/2$ 程度である。液浸法を用いても露光波長の $1/4$ 程度と言われており、ArFレーザ（193nm）の液浸法を用いても20nm～30nm程度が限界と予想される。そこで20nm～30nm以降の露光技術として、ArFレーザよりさらに短波長のEUV光を用いた露光技術のEUVリソグラフィが有望視されている。本明細書において、EUV光とは、軟X線領域又は真空紫外線領域の波長の光線を指す。具体的には波長10nm～20nm程度、特に13.5nm±0.3nm程度の光線を指す。

[0003] EUV光は、あらゆる物質に対して吸収されやすく、且つこの波長で物質の屈折率が1に近い。そのため、従来の可視光又は紫外光を用いたフォトリソグラフィ法のような屈折光学系を使用できない。このため、EUVリソグラフィでは、反射光学系、すなわち反射型マスクとミラーとが使用される。

[0004] E U Vリソグラフィに用いられる反射型マスクは、波長13.5nm程度の短波長のE U V光を反射する多層反射膜の上に、E U V光を吸収する吸収膜によるマスクパターンが設けられている。多層反射膜からの反射光と吸収膜からの反射光との位相差を大きくするためには、吸収膜の屈折率が低いことが望ましく、また、吸収膜は、任意の反射率に制御できることが望ましい。

[0005] 例えば、特許文献1に、タンタル（Ta）及びニオブ（Nb）を含む吸収膜において、Ta及びNbの組成比を変化させることにより、吸収膜の反射率が広い選択性をもつ位相シフトマスクが得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2021-174003号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に記載の吸収膜は、合金であり、合金組成比を制御する必要がある、また、屈折率が比較的大きく、合金による膜を厚さ60nm程度で形成することが必要であった。

[0008] これに対して、屈折率が低い材料として、例えば、ルテニウム（Ru）が挙げられ、また、反射率を変化させるためには、E U V光の吸収係数がより大きいイリジウム（Ir）等を用いること等が考えられる。しかしながら、RuやIr等の貴金属系材料をそのまま用いると結晶性が高すぎるために、吸収膜パターンの粗さを示すLER（Line edge roughness）が悪化してしまうため、E U Vリソグラフィ用反射型マスクに要求される微細なマスクパターンの形成は困難であった。

[0009] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、吸収膜の結晶子サイズを小さくして、吸収膜のパターン形成後のLERが良好な反射型マスクを作製可能なE U Vリソグラフィ用反射型マスクブランク及びその製造方

法、並びに、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクを用いたEUVリソグラフィ用反射型マスク及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの吸収膜の結晶構造を、金属元素Xのバルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造と該第1の結晶構造と異なる第2の結晶構造とを有する結晶構造とし、X線回折（XRD）法におけるピーク分離法による前記第2の結晶構造のピーク面積比が9%以上となるように調整することにより、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

[0011] すなわち、本発明は下記の通りである。

[1] 基板上に、EUV光を反射する多層反射膜と、EUV光を吸収する吸収膜とが、この順に基板側から積層されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、前記吸収膜は、金属元素Xを主成分として含み、前記吸収膜の結晶構造が、前記金属元素Xのバルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造と、該第1の結晶構造と異なる第2の結晶構造とを有し、線源としてCuK α 線を用いたX線回折（XRD）法におけるピーク分離法により、 $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$ の範囲にピークトップを有するXRDピークを前記第1の結晶構造と前記第2の結晶構造とにピーク分離した際に算出される前記第2の結晶構造のピーク面積比（前記第2の結晶構造のピーク面積／（前記第1の結晶構造のピーク面積＋前記第2の結晶構造のピーク面積））が9%以上である、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

[2] 前記金属元素Xが、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、レニウム（Re）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）、及び金（Au）からなる群より選択される少なくとも1種である、上記[1]に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔3〕前記吸収膜は、元素Zをさらに含み、前記元素Zは、水素（H）、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）、クロム（Cr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、及びタングステン（W）からなる群より選択される少なくとも1種である、上記〔1〕又は〔2〕に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブラン

ク。

〔4〕前記吸収膜はRuを主成分として含み、線源としてCuK α 線を用いたX線回折（XRD）法において、 $75^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ の範囲のピークトップの回折角 2θ が 84.5° 以下である、上記〔2〕に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブラン

ク。

〔5〕前記第1の結晶構造が、面心立方格子（fcc）構造及び六方最密充填（hcp）構造の一方であり、前記第2の結晶構造が面心立方格子（fcc）構造及び六方最密充填（hcp）構造の他方である、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブラン

ク。

〔6〕前記吸収膜中の前記金属元素Xの含有量が50原子%以上であり、前記吸収膜中の前記元素Zの含有量が50原子%以下である、上記〔3〕に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブラン

ク。

〔7〕前記吸収膜の膜厚が60nm以下である、上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブラン

ク。

〔8〕前記多層反射膜の上に前記多層反射膜を保護する保護膜をさらに有し、前記保護膜は、Ru、Rh及びケイ素（Si）から選択される少なくとも1つの元素を含む、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブラン

ク。

〔9〕前記吸収膜の上にエッチングマスク膜をさらに有し、前記エッチングマスク膜は、アルミニウム（Al）、Hf、イットリウム（Y）、Cr、Nb、チタン（Ti）、Mo、Ta及びSiからなる群より選択される少なくとも1種を含む、上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブラン

〔10〕前記エッチングマスク膜は、O、N及びBからなる群から選択される少なくとも1種をさらに含む、上記〔9〕に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

〔11〕上記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの前記吸収膜に、開口パターンが形成されている、EUVリソグラフィ用反射型マスク。

〔12〕基板上にEUV光を反射する多層反射膜を形成し、前記多層反射膜上にEUV光を吸収する吸収膜を形成するEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法であって、前記吸収膜は、金属元素Xを主成分として含み、前記吸収膜の結晶構造が、前記金属元素Xのバルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造と、該第1の結晶構造と異なる第2の結晶構造とを有し、線源としてCuK α 線を用いたX線回折（XRD）法におけるピーク分離法により、 $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$ の範囲にピークトップを有するXRDピークを前記第1の結晶構造と前記第2の結晶構造とにピーク分離した際に算出される前記第2の結晶構造のピーク面積比（前記第2の結晶構造のピーク面積／（前記第1の結晶構造のピーク面積＋前記第2の結晶構造のピーク面積））が9%以上である、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法。

〔13〕上記〔12〕に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法によって製造したEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクにおける吸収膜をパターンニングして、開口パターンを形成する、EUVリソグラフィ用反射型マスクの製造方法。

発明の効果

〔0012〕 本発明によれば、吸収膜の結晶子サイズを小さくして、吸収膜のパターン形成後のLERが良好な反射型マスクを作製可能なEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク及びその製造方法、並びに、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクを用いたEUVリソグラフィ用反射型マスク及びその製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの一実施形態を示す概略断面図である。

[図2]本発明のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの他の一実施形態を示す概略断面図である。

[図3]本発明のEUVリソグラフィ用反射型マスクの一実施形態を示す概略断面図である。

[図4]図2に示すEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクにパターン形成する手順を示した図である（その1）。

[図5]図2に示すEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクにパターン形成する手順を示した図である（その2）。

[図6]図2に示すEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクにパターン形成する手順を示した図である（その3）。

[図7]図2に示すEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクにパターン形成する手順を示した図である（その4）。

[図8]実施例における試料の結晶格子像（TEM像）である。

[図9]実施例における試料の電子回折図形である。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書における用語及び表記の定義及び意義を以下に示す。

「金属元素Xを主成分として含む」とは、「吸収膜中の金属元素Xの含有量が50原子%以上である」ことを意味する。但し、金属元素Xは1種の場合のみならず、複数種である場合をも含む。ここで、金属元素Xが複数種である場合には、「金属元素Xを主成分として含む」とは、「吸収膜中の金属元素Xの各含有量の合計が50原子%以上である」ことを意味する。例えば、吸収膜の成分がルテニウム（Ru）40原子%、イリジウム（Ir）40原子%、タンタル（Ta）20原子%である場合も、金属元素Xであるルテニウム（Ru）及びイリジウム（Ir）の各含有量（40原子%、40原子%）の合計が80原子%であるので、「金属元素Xを主成分として含む」に

該当する。

基板上、層上及び膜上（以下、膜等上と略称する。）とは、膜等の上面に接する場合のみならず、膜等の上面に接していない上方も含む意味である。例えば、「膜A上の膜B」とは、膜Aと膜Bとが接していてもよく、膜Aと膜Bとの間に他の膜等が介在していてもよい。また、ここで言う「上」とは、必ずしも鉛直方向における高い位置を意味する場合に限られず、相対的な位置関係を示すものである。

屈折率は、各膜の屈折率に基づいて、厚さを加味して加重平均した値とする。

「スパッタエッチング」とは、放電プラズマ等によりエッチングガスから生じたイオンや中性粒子等を加速して被エッチング材料に衝突させて、被エッチング材料の粒子を弾き飛ばすこと（スパッタリング）による物理的エッチングであり、化学反応を主としないものを言うものとする。これに対して、「ケミカルドライエッチング」とは、主に、エッチングガスが被エッチング材料表面で化学反応を起こして、被エッチング材料との反応生成物を生じることによる化学的エッチングであり、イオン等によるスパッタアシスト作用を伴うこともあるが、化学反応により揮発して脱離しやすい反応生成物を生じさせる点で、物理的エッチングとは区別されるものとする。反応生成物は、沸点を目安として、例えば、沸点が400℃以下であれば、揮発して脱離しやすいと言える。なお、沸点は、常圧（1気圧）での値である。

成膜した膜等の厚さは、X線反射率法により測定される値である。

[0015] [EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク]

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。

図1は、本発明のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの一実施形態を示す概略断面図である。

図1に示すEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1aは、基板11上に、EUV光を反射する多層反射膜12と、マスクパターンを形成する際のエッチングから多層反射膜12を保護するための保護膜13（キャップ層

とも呼ばれる。)と、EUV光を吸収する吸収膜14とが、この順に基板1側から積層されている。但し、本発明の一実施形態のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクにおいて、図1に示す構成中、基板11、多層反射膜12、及び吸収膜14のみが必須の構成要素であり、保護膜13は任意の構成要素である。

また、本発明のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクは、マスク加工後のパターン欠陥検査を容易にするための反射防止膜(図示せず)が、吸収膜14上に形成されていてもよい。

また、本発明のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクは、ドライエッチングや欠陥修正時に多層反射膜12を保護するための、バッファ層(図示せず)が、保護膜13と吸収膜14との間に形成されていてもよい。

さらに、本発明のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクは、図2のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1bのように、基板11上に、EUV光を反射する多層反射膜12と、マスクパターンを形成する際のエッチングから多層反射膜12を保護するための保護膜13と、EUV光を吸収する吸収膜14と、吸収膜14のエッチング条件に対して耐性を有する材料で構成されたエッチングマスク膜15とが、この順に形成されていてもよい。

[0016] 以下、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1a、1bの個々の構成要素を説明する。

[0017] (基板)

基板11は、EUV露光時の熱による転写パターンの歪み防止の観点から、20℃における熱膨張係数が低いことが好ましく、好ましくは $0 \pm 0.050 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \pm 0.030 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \pm 0.025 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ である。また、基板11は、EUVリソグラフィ用反射型マスクの製造プロセスで使用される洗浄液への耐性(耐薬品性)に優れていることが好ましい。

基板11の材料としては、例えば、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系ガラス、多成分系

ガラスセラミックス等が好適に挙げられる。また、基板 11 の材料として、 β -石英固溶体が析出した結晶化ガラス、石英ガラス、シリコン、金属等を使用することもできる。

[0018] 基板 11 は、パターン転写を高反射率且つ高精度で行えるようにする観点から、平滑性に優れることが好ましく、二乗平均平方根粗さ R_q が、好ましくは 0.15 nm 以下、より好ましくは 0.10 nm 以下、さらに好ましくは 0.05 nm 以下である。

基板 11 は、パターン転写を高反射率且つ高精度で行えるようにする観点から、平坦度 (TIR; Total Indicated Reading) としては、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 50 nm 以下、さらに好ましくは 30 nm 以下である。

なお、基板 11 の二乗平均平方根粗さ R_q は、実施例に示す方法で測定できる。

[0019] 基板 11 は、その上に積層される膜等の応力による変形を防止する観点から、高い剛性を有していることが好ましく、ヤング率が、好ましくは 50 GPa 以上、より好ましくは 60 GPa 以上、さらに好ましくは 65 GPa 以上である。

[0020] 基板 11 の大きさや厚さ等はマスクの設計値等により適宜決定される。後で示す実施例では外形 6 インチ (152 mm) 角で、厚さ 0.25 インチ (6.3 mm) の $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ガラスを使用した。

[0021] 基板 11 の多層反射膜 12 が形成される側の表面に欠点が存在しないのが好ましい。しかし、欠点が存在していても、凹状欠点及び／又は凸状欠点によって位相欠点が生じなければよい。具体的には、基板 11 の多層反射膜 12 が形成される側の表面における凹状欠点の深さ及び凸状欠点の高さが、好ましくは 2 nm 以下、より好ましくは 1 nm 以下、さらに好ましくは 0.5 nm 以下であり、且つ、これら凹状欠点及び凸状欠点の半値幅が、好ましくは 60 nm 以下、より好ましくは 30 nm 以下、さらに好ましくは 15 nm 以下である。凹状欠点の半値幅とは、凹状欠点の深さの $1/2$ 深さ位置での

幅を指す。凸状欠点の半値幅とは、凸状欠点の高さの $1/2$ 高さ位置での幅を指す。

[0022] (多層反射膜)

多層反射膜 12 は、EUV 光の反射率を高くする観点から、屈折率の異なる元素を主成分とする複数の層を周期的に積層させた構成であることが好ましい。多層反射膜 12 を構成する各膜の厚さ及び積層の繰り返し周期は、膜材料及び EUV 光の所望の反射率等に応じて適宜設定される。一般に、多層反射膜 12 は、高屈折率層 1 層と低屈折率層 1 層との組を 1 周期とし、30～60 周期程度積層された構造を有する。

高屈折率層／低屈折率層としては、Mo／Si 多層反射膜が一般的であるが、これに限定されるものではなく、例えば、Ru／Si 多層反射膜、Mo／Be 多層反射膜、Mo 化合物／Si 化合物多層反射膜、Si／Mo／Ru 多層反射膜、Si／Mo／Ru／Mo 多層反射膜、Si／Ru／Mo 多層反射膜、Si／Ru／Mo／Ru 多層反射膜等が挙げられる。

[0023] 多層反射膜 12 は、波長 13.5 nm 付近の EUV 光の入射角 6° の入射光の反射率が、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 62% 以上、さらに好ましくは 65% 以上である。また、多層反射膜 12 の上に保護膜 13 を設けた場合でも、波長 13.5 nm の光線反射率の最大値が、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 62% 以上、さらに好ましくは 65% 以上である。

[0024] 多層反射膜 12 は、例えば、マグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法等の公知の成膜方法を用いて、構成する各膜を所望の厚さで成膜することにより形成できる。

例えば、イオンビームスパッタ法で、Mo／Si 多層反射膜を形成する場合、アルゴン (Ar) ガス (ガス圧 $1.3 \times 10^{-2} \sim 2.7 \times 10^{-2}$ Pa) をスパッタガスとして、イオン加速電圧 300～1500 V、成膜速度 0.030～0.300 nm/sec で、まず、Si ターゲットを用いて、厚さ 4.5 nm になるように Si 膜を成膜し、次に、Mo ターゲットを用いて、厚さ 2.3 nm になるように Mo 膜を成膜する。これを 1 周期として、Mo

膜／Si膜を30～60周期繰り返して積層させることにより、Mo／Si多層反射膜を形成できる。

[0025] (保護膜)

多層反射膜12の最上面には、保護膜13が形成されていてもよい。保護膜13は、エッチングプロセス、通常はドライエッチングプロセスにより後述する吸収膜14にパターン形成する際に、多層反射膜12がエッチングプロセスによりダメージを受けないよう、多層反射膜12の保護を目的として設けられる。したがって保護膜の材質としては、吸収膜14のエッチングプロセスによる影響を受けにくい、つまりこのエッチング速度が吸収膜14よりも遅く、しかもこのエッチングプロセスによるダメージを受けにくい物質を選択することが好ましい。

また、保護膜13は、EUV露光時に多層反射膜12が酸化して、EUV光の反射率が低下することを防止する目的でも設けられる。

[0026] 上記の特性を満たすため、保護膜13は、Ru、Pd、Ir、Rh、Pt、ジルコニウム(Zr)、Nb、Ta、Ti及びSiからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含むことが好ましく、Ru、Rh及びSiからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含むことがより好ましい。但し、Ruは、吸収膜14の構成材料でもあるので、保護膜13の材料として、Ruを用いる場合、RuZr等の他の元素との合金を用いることが好ましい。また、保護膜13は、単層の場合だけでなく、2層以上積層した態様であってもよい。

[0027] 保護膜13は、Rhを含有する場合、Rhのみを含有してもよいが、Rh化合物を有してもよい。Rh化合物は、Rhに加えて、Ru、Nb、Mo、Ta、Ir、Pd、Zr、Y、及びTiからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含有してもよい。

[0028] Rhに対してRu、Nb、Mo、Zr、Y、又はTiを添加することで、屈折率の増大を抑制しつつ、消衰係数を小さくでき、EUV光に対する反射率を向上できる。また、Rhに対してRu、Ta、Ir、Pd、又はYを添

加することで、エッチングガス及び硫酸過水に対する耐久性を向上できる。

硫酸過水は、レジスト膜の除去又は反射型マスクの洗浄等に用いられる。

- [0029] 保護膜13は、さらに、O、N、及びBからなる群から選択される少なくとも1つの元素をさらに含んでもよい。すなわち、上記元素の酸化物、窒化物、酸窒化物、ホウ化物であってもよい。具体例としては、 ZrO_2 、 SiO_2 が挙げられる。
- [0030] 保護膜13が、2層以上積層した態様の場合、少なくとも、保護膜13を構成する少なくとも一層がRh又はRh化合物で形成されればよい。保護膜13は、Rhを含有しない層を有してもよい。
- [0031] 保護膜13の厚みは、好ましくは1.5nm以上4.0nm以下であり、より好ましくは2.0nm以上3.5nm以下である。保護膜13の厚みが1.5nm以上であれば、エッチング耐性が良い。また、保護膜13の厚みが4.0nm以下であれば、EUV光に対する反射率の低下を抑制できる。
- [0032] 保護膜13の密度は、好ましくは10.0g/cm³以上14.0g/cm³以下である。保護膜13の密度が10.0g/cm³以上であれば、エッチング耐性が良い。また、保護膜13の密度が14.0g/cm³以下であれば、EUV光に対する反射率の低下を抑制できる。
- [0033] 保護膜13の上面、すなわち保護膜13の吸収膜14が形成される表面は、二乗平均平方根粗さ(Rq)が、好ましくは0.300nm以下であり、より好ましくは0.150nm以下である。二乗平均平方根粗さ(Rq)が0.300nm以下であれば、保護膜13の上に吸収膜14などを平滑に形成できる。また、EUV光の散乱を抑制でき、EUV光に対する反射率を向上できる。保護膜13の上面、すなわち保護膜13の吸収膜14が形成される表面は、二乗平均平方根粗さ(Rq)が、好ましくは0.050nm以上である。
- [0034] 保護膜13は、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等の周知の成膜方法を用いて成膜できる。例えば、DCスパッタリング法を用いて、RuZr膜を形成する場合、ターゲットとして、Ruターゲ

ット及びZrターゲットを用い、スパッタガスとしてArガス（ガス圧 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^0$ Pa）を使用して、Ruターゲット及びZrターゲットへの投入電力をそれぞれ100W以上600W以下、成膜速度 $0.020 \sim 1.000$ nm/secで厚さ2～3 nmとなるように成膜するのが好ましい。

[0035] （吸収膜）

吸収膜14としては、例えば、入射したEUV光を十分吸収するバイナリー膜、入射したEUV光の一部を所望の位相にシフトさせて反射する位相シフト膜、などが挙げられる。これらの中でも、転写パターンのコントラストを向上させる観点で、入射したEUV光の一部を所望の位相にシフトさせて反射する位相シフト膜が好ましい。

[0036] 吸収膜14は、金属元素Xを主成分として含み、吸収膜14の結晶構造が、金属元素Xのバルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造と、該第1の結晶構造と異なる第2の結晶構造とを有する。

ここで、第1の結晶構造が、面心立方格子（fcc）構造及び六方最密充填（hcp）構造の一方であり、第2の結晶構造が面心立方格子（fcc）構造及び六方最密充填（hcp）構造の他方であることが好ましい。

吸収膜14の結晶構造が、金属元素Xのバルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造と、該第1の結晶構造と異なる第2の結晶構造とを有することで、バルク結晶で安定な第1の結晶構造とバルク結晶で安定でない準安定の第2の結晶構造とが混在することとなる。

[0037] 第2の結晶構造のピーク面積比としては、9%以上である限り、特に制限はないが、吸収膜14の結晶性低下の観点からは、より大きいことが好ましく、より好ましくは12%以上、さらに好ましくは16%以上、特に好ましくは20%以上である。

なお、第2の結晶構造のピーク面積比は、線源としてCuK α 線を用いた

X線回折（XRD）法におけるピーク分離法により、 $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$ の範囲にピークトップを有するXRDピークを第1の結晶構造と第2の結晶構造とにピーク分離した際に算出されるものであり、第2の結晶構造のピーク面積を、第1の結晶構造のピーク面積と第2の結晶構造のピーク面積との合計で除することにより得られる。なお、上記ピーク分離法に基づくピーク分離は、具体的には、後述する実施例に示す方法により行われる。

なお、金属元素Xの種類及び含有量、後述する元素Zの種類及び含有量、吸収膜の形成方法（形成方法の種類、雰囲気の種類、ターゲット面積当たりの投入電力密度、など）を適宜選択することにより、第2の結晶構造のピーク面積比を9%以上に制御乃至調整できる。

[0038] 金属元素Xとしては、特に制限はないが、シャドーイング効果を抑制しつつ所望の位相差を確保するために屈折率 n が小さい材料が好ましく、Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt、Auが好ましい。これらの中でも、吸収膜加工時の耐薬品性等の観点から、Ru、Rh、Ir、Ptがより好ましく、Ru、Ir、Ptが特に好ましい。また、吸収膜からの反射を抑制して転写の解像度を向上させる観点から消衰係数 k の大きい材料が特に好ましく、Ir、Ptが特に好ましい。これらは、1種単独（単元素）で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。ここで、金属元素を2種以上用いる場合は、該2種以上の金属元素が合金を形成してもよい。

[0039] 2種以上の金属元素Xが合金を形成する場合、バルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造は相図から判別され、相図から判別された第1の結晶構造とは異なるバルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定でない準安定の結晶構造が第2の結晶構造となる。

[0040] 吸収膜14中の金属元素Xの含有量としては、特に制限はないが、所望の位相差を得るのに適した光学特性（屈折率 n 及び消衰係数 k ）を有するために、好ましくは50原子%以上、より好ましくは60原子%以上、さらに好ましくは70原子%以上である。

[0041] 金属元素XがRu、Re及びOsのいずれかである吸収膜14は、バルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造が六方最密充填（hcp）構造であり、バルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定でない準安定の第2の結晶構造が面心立方格子（fcc）構造である。一方、金属元素XがRh、Pd、Ag、Ir、Pt及びAuのいずれかである吸収膜14は、バルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造が面心立方格子（fcc）構造であり、バルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定でない準安定の第2の結晶構造が六方最密充填（hcp）構造である。

[0042] 吸収膜14は、元素Zをさらに含むことが好ましい。

元素Zとしては、特に制限はないが、結晶子サイズ低下の観点で、H、B、C、N、O、Cr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wが好ましく、H、B、C、N、O、Cr、Hf、Ta、Wがより好ましく、H、B、C、N、O、Cr、Ta、Wがさらに好ましく、B、C、N、O、Cr、Ta、Wが特に好ましい。これらは、1種単独（単元素）で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0043] 吸収膜14中の元素Zの含有量としては、特に制限はないが、所望の位相差を得るのに適した光学特性（屈折率n及び消衰係数k）を有するために、好ましくは50原子%以下、より好ましくは40原子%以下、さらに好ましくは30原子%以下である。

[0044] 金属元素XがRu、元素ZがTaの場合、Ta含有量（原子%）に対するRu含有量（原子%）の比（Ru/Ta）は、例えば30～80である。Ta含有量に対するRu含有量の比（Ru/Ta）が30以上であれば、吸収膜14の耐水素性を向上できる。Ta含有量に対するRu含有量の比（Ru/Ta）が80以下であれば、第1選択比が大きく、吸収膜14の加工性が良い。Ta含有量に対するRu含有量の比（Ru/Ta）は、好ましくは30～80であり、より好ましくは30～70であり、さらに好ましくは30～60である。

- [0045] 金属元素XがRu、元素ZがCrの場合、Cr含有量（原子％）に対するRu含有量（原子％）の比（ Ru/Cr ）は、例えば1～15である。Cr含有量に対するRu含有量の比（ Ru/Cr ）が1以上であれば、吸収膜14の耐水素性を向上できる。Cr含有量に対するRu含有量の比（ Ru/Cr ）が15以下であれば、第1選択比が大きく、吸収膜14の加工性が良い。Cr含有量に対するRu含有量の比（ Ru/Cr ）は、好ましくは1～15であり、より好ましくは2～12であり、さらに好ましくは3～10であり、特に好ましくは4～8である。
- [0046] 金属元素XがIr、元素ZがTaの場合、Ta含有量（原子％）に対するIr含有量（原子％）の比（ Ir/Ta ）は、例えば1～35である。Ta含有量に対するIr含有量の比（ Ir/Ta ）が1以上であれば、吸収膜14の耐水素性を向上できる。Ta含有量に対するIr含有量の比（ Ir/Ta ）が35以下であれば、第1選択比が大きく、吸収膜14の加工性が良い。Ta含有量に対するIr含有量の比（ Ir/Ta ）は、好ましくは1～35であり、より好ましくは1～30であり、さらに好ましくは1～20であり、特に好ましくは1～15であり、最も好ましくは2～10である。
- [0047] 吸収膜14の膜厚としては、特に制限はないが、シャドーイング効果（射影効果ということもある）を抑制する観点で、好ましくは60nm以下、より好ましくは55nm以下、さらに好ましくは50nm以下であり、また、所望の位相差を得る観点で、好ましくは10nm以上、より好ましくは15nm以上である。
- [0048] 吸収膜14は、結晶性低下の観点で、Ruを主成分として含む場合には、線源としてCuK α 線を用いたX線回折（XRD）法において、 $75^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ の範囲のピークトップの回折角 2θ が、好ましくは 84.5° 以下、より好ましくは $80.0 \sim 84.0^{\circ}$ 以下、さらに好ましくは $81.0 \sim 84.0^{\circ}$ 以下である。
- [0049] 吸収膜14と保護膜13の間にさらに吸収膜下層が設けられてもよい。吸収膜下層は、保護膜13の最上面に接触して形成された層である。吸収膜1

4と吸収膜下層の2層構造にすることで、入射したEUV光の一部を所望の位相に調整することができる。

[0050] 吸収膜14は、反応性スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等の周知の成膜方法を用いて以下の手順で形成できる。

[0051] 反応性スパッタリング法を用いて、吸収膜14を形成する場合、例えば、アルゴン(Ar)ガスと、O₂ガスと、N₂ガスと、を含み、O₂の体積比が0～30vol%、N₂の体積比が0～50vol%の雰囲気中で、Ru又はIrを含有するターゲットを用いて反応性スパッタリング法を行えばよい。

[0052] 上記以外の反応性スパッタリング法の条件は以下の条件で実施すればよい。

ガス圧力： $5 \times 10^{-2} \sim 1.0$ Pa、好ましくは $1 \times 10^{-1} \sim 8 \times 10^{-1}$ Pa、より好ましくは $2 \times 10^{-1} \sim 4 \times 10^{-1}$ Pa。

ターゲット面積当たりの投入電力密度：1.0～15.0 W/cm²、好ましくは3.0～12.0 W/cm²、より好ましくは4.0～10.0 W/cm²。

成膜速度：0.010～1.000 nm/sec、好ましくは0.015～0.500 nm/sec、より好ましくは0.050～0.400 nm/sec。

[0053] 本明細書では、吸収膜14表面の平滑性の指標として、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope)を用いて測定される、吸収膜14表面の二乗平均平方根粗さRqを用いる。

本発明の一実施形態のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1aは、吸収膜14表面の二乗平均平方根粗さRqが、好ましくは0.50 nm以下、より好ましくは0.45 nm以下、さらに好ましくは0.40 nm以下である。

[0054] また、多層反射膜12からのEUV光の反射光と吸収膜14からのEUV光の反射光との位相差としては、好ましくは150～250度、より好まし

くは180～250度、さらに好ましくは200～250度である。

[0055] ハーフトーン型EUVリソグラフィ用反射型マスクの使用は、原理的にはEUVリソグラフィにおいて、解像性を向上させる、有効な手段である。しかし、ハーフトーン型EUVリソグラフィ用反射型マスクにおける最適な反射率は、露光条件や転写するパターンに依存し、一概に決めることは難しい。

[0056] (反射防止膜)

吸収膜14上には、検査工程で波長190～260nmのDUV光（深紫外光）を使用する場合、反射を防止する反射防止膜（図示せず）が積層されていることが好ましい。

EUVリソグラフィ用反射型マスクは、吸収膜14に形成されたマスクパターンに欠陥がないか検査される。このマスク検査は、主に検査光の反射光の光学データに基づいて、欠陥の有無等が判断されることから、マスクを透過する光は検査光として使用できず、DUV光が用いられる。このため、正確な検査のために、吸収膜14上には、検査光であるDUV光の反射を防止する反射防止膜を設けておくことが好ましい。

[0057] 反射防止膜は、上述した役割を果たすため、吸収膜14よりもDUV光の屈折率が低い材料で形成されることが好ましい。反射防止膜の構成材料としては、例えば、Taを主成分とし、Ta以外に、Hf、Ge、Si、B、N、H及びOから選ばれる1種以上の成分を含む材料が挙げられる。具体例として、TaO、TaON、TaONH、TaHfO、TaHfON、TaBSiO、TaBSiON等が挙げられる。

[0058] 反射防止膜は、例えば、マグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法等の公知の成膜方法を用いて、所望の厚さで成膜することにより形成できる。

[0059] (バッファ層)

バッファ層の構成材料は、特に限定されるものではないが、例えば、SiO₂、Cr、Ta等を主成分とした材料等が挙げられる。

[0060] (エッチングマスク膜)

一般的に、吸収膜のエッチング条件に対して耐性を有する材料の層（エッチングマスク膜）を吸収膜上に設けることでレジスト膜を薄膜化できることが知られている。すなわち、エッチングマスク膜を形成して、吸収膜のエッチング条件における、吸収膜のエッチング速度を1とした場合の、エッチングマスク膜のエッチング速度の相対速度（エッチング選択比）を低くすることで、レジスト膜を薄膜化できる。

[0061] エッチングマスク膜15は、吸収膜14のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高いことが求められる。

そのため、エッチングマスク膜15は、 O_2 、又は O_2 とハロゲン系ガス（塩素系ガス、フッ素系ガス）との混合ガスをエッチングガスとするドライエッチングに対し、高いエッチング耐性を有することが求められる。

[0062] 一方、エッチングマスク膜15は、EUVリソグラフィにおいて、レジスト膜の洗浄液として使用される、酸又は塩基を用いた洗浄液で除去可能であることが好ましい。

[0063] 上記の目的で使用される洗浄液の具体例としては、硫酸過水（SPM）、アンモニア過水、フッ酸が挙げられる。SPMは、硫酸と過酸化水素とを混合した溶液であり、硫酸と過酸化水素とを、体積比で、好ましくは4：1～1：3、より好ましくは3：1で混合できる。このとき、SPMの温度は、エッチング速度を向上させる点から、好ましくは100℃以上に制御される。

[0064] アンモニア過水は、アンモニアと過酸化水素とを混合した溶液であり、 NH_4OH と過酸化水素と水とを、体積比で、好ましくは1：1：5～3：1：5で混合できる。このとき、アンモニア過水の温度は好ましくは70～80℃で制御される。

[0065] 上記した要求を満たすため、エッチングマスク膜15は、Al、Hf、Y、Cr、Nb、Ti、Mo、Ta及びSiからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含むことが好ましい。エッチングマスク膜15が、さらに

、O、N、及びBからなる群から選択される少なくとも1つの元素をさらに含んでもよい。すなわち、上記の元素の酸化物、酸窒化物、窒化物、ホウ化物であってもよい。

[0066] エッチングマスク膜15の構成材料の具体例としては、例えば、Al、 Al_2O_3 、AlN等のAl系材料；Hf、 HfO_2 等のHf系材料；Y、 Y_2O_3 等のY系材料；Cr、 Cr_2O_3 、CrN等のCr系材料；Nb、 Nb_2O_5 、NbON等のNb系材料；Mo、 MoO_3 、MoON等のMo系材料；Ta、 Ta_2O_5 、TaON等のTa系材料；Si、 SiO_2 、 Si_3N_4 等のSi系材料；などが挙げられる。

Nb系材料、Mo系材料からなるエッチングマスク膜15は、塩素系ガスをエッチングガスとするドライエッチングにより、エッチング可能である。

Si系材料からなるエッチングマスク膜15は、フッ素系ガスをエッチングガスとするドライエッチングにより、エッチング可能である。なお、Si系材料をエッチングマスク膜15として用いる場合は、洗浄液としてフッ酸を用いた除去が好ましい。

[0067] エッチングマスク膜15の膜厚は、20nm以下が洗浄液による除去性の点で好ましい。Nb系材料からなるエッチングマスク膜15は、膜厚が5～15nmがより好ましい。

[0068] エッチングマスク膜15は公知の成膜方法、例えば、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法により形成できる。

[0069] 例えば、スパッタリング法によって、NbN膜を形成する場合、He、Ar、Ne、Kr、Xeのうち少なくとも1種を含む不活性ガス（以下、単に不活性ガスと記載する。）と酸素を混合したガス雰囲気中で、Nbターゲットを用いた反応性スパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

[0070] スパッタガス：Arガスと N_2 との混合ガス（混合ガス中の N_2 の体積比（ $\text{N}_2 / (\text{Ar} + \text{N}_2)$ ）＝15vol%以上）
ガス圧： $5.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \text{ Pa}$ 、好ましくは $1.0 \times 10^{-1} \sim 8.0$

$\times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、より好ましくは $2.0 \times 10^{-1} \sim 4.0 \times 10^{-1} \text{ Pa}$
ターゲット面積当たりの投入電力密度： $1.0 \sim 15.0 \text{ W/cm}^2$ 、好ましくは $3.0 \sim 12.0 \text{ W/cm}^2$ 、より好ましくは $4.0 \sim 10.0 \text{ W/cm}^2$

成膜速度： $0.010 \sim 1.0 \text{ nm/sec}$ 、好ましくは $0.015 \sim 0.50 \text{ nm/sec}$ 、より好ましくは $0.020 \sim 0.30 \text{ nm/sec}$
ターゲットと基板間距離： $50 \sim 500 \text{ mm}$ 、好ましくは $100 \sim 400 \text{ mm}$ 、より好ましくは $150 \sim 300 \text{ mm}$

[0071] なお、Ar以外の不活性ガスを使用する場合、その不活性ガスの濃度が上記したArガス濃度と同じ濃度範囲にすることが好ましい。また、複数種類の不活性ガスを使用する場合、不活性ガスの合計濃度を上記したArガス濃度と同じ濃度範囲にすることが好ましい。

[0072] (その他の構成)

本実施形態のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1a、1bは、上述した各膜及び層以外に、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクにおいて公知の機能膜を設けてもよい。

例えば、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク10を静電チャックの載置部等に吸着固定させるために、基板11の多層反射膜12とは反対側の面(裏面)に、裏面導電膜が形成されていてもよい。

裏面導電膜は、シート抵抗が $100 \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、公知の構成を適用できる。裏面導電膜の構成材料としては、例えば、Si、TiN、Mo、Cr、TaSi等が挙げられる。裏面導電膜の厚さは、例えば、 $10 \sim 1000 \text{ nm}$ とできる。

裏面導電膜は、例えば、マグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法、化学気相成長法(CVD法)、真空蒸着法、電気メッキ法等の公知の成膜方法を用いて、所望の厚さで成膜することにより形成できる。

[0073] [EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法]

本発明の一実施形態のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造

方法は、基板上にＥＵＶ光を反射する多層反射膜を形成し、形成された多層反射膜上にＥＵＶ光を吸収する吸収膜を形成するＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法であって、吸収膜は、金属元素Ｘを主成分として含み、吸収膜の結晶構造が、前記金属元素Ｘのバルク状態で、常圧（１気圧）、２５℃において安定な結晶構造としての第１の結晶構造と、該第１の結晶構造と異なる第２の結晶構造とを有し、第２の結晶構造のピーク面積比が９％以上である。

なお、多層反射膜の形成方法及び吸収膜の形成方法は、上述した通りである。

[0074] [ＥＵＶリソグラフィ用反射型マスク]

図３は、本発明のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクの一実施形態を示す概略断面図である。

[0075] 図３に示すＥＵＶリソグラフィ用反射型マスク２は、図１に示すＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクバンク１ａの吸収膜１４にパターン（吸収膜パターン）１４０が形成されている。すなわち、基板１１上にＥＵＶ光を反射する多層反射膜１２と、多層反射膜１２の保護膜１３と、ＥＵＶ光を吸収する吸収膜１４とが、この順に形成されており、吸収膜１４にパターン（吸収膜パターン）１４０が形成されている。

[0076] ＥＵＶリソグラフィ用反射型マスク２の構成要素のうち、基板１１、多層反射膜１２、保護膜１３、及び吸収膜１４は、上記したＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクバンク１ａと同様である。

[0077] [ＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクの製造方法]

本発明の一実施形態のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクの製造方法では、本発明の一実施形態のＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクバンクの製造方法によって製造されたＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクバンク１ｂの吸収膜１４をパターニングしてパターン（吸収膜パターン）１４０を形成する。

[0078] ＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクバンク１ｂの吸収膜１４にパターン

を形成する手順を図面を参照して説明する。

[0079] 図4に示すように、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1bのエッチングマスク膜15上にレジスト膜30を形成する。次に、電子線描画機を用いて、図5に示すように、レジスト膜30にレジストパターン300を形成する。

[0080] 次に、レジストパターン300が形成されたレジスト膜30をマスクとして、図6に示すように、エッチングマスク膜15にエッチングマスク膜パターン150を形成する。

[0081] 次に、エッチングマスク膜パターン150が形成されたエッチングマスク膜15をマスクとして、図7に示すように、吸収膜14に吸収膜パターン140を形成する。

[0082] 次に、酸又は塩基を用いた洗浄液により、レジスト膜30及びエッチングマスク膜15を除去することにより、吸収膜パターン140が露出したEUVリソグラフィ用反射型マスク2が得られる。なお、レジストパターン300、及びレジスト膜30の大半は、吸収膜パターン140を形成する過程で除去されるが、残存するレジストパターン300、レジスト膜30及びエッチングマスク膜15を除去する目的で酸又は塩基を用いた洗浄液による洗浄が実施される。

[0083] 本発明のEUVリソグラフィ用反射型マスクは、本実施形態のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1a、1bの吸収膜14にマスクパターンが形成されているものである。

本発明のEUVリソグラフィ用反射型マスクの製造方法では、リソグラフィを適用することができ、エッチングプロセスでは、上述した図3～図7に示すようなエッチングプロセスを経ることが好ましい。すなわち、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1a、1bへのマスクパターンの形成は、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1a、1bの吸収膜14にスパッタエッチング処理を施した後、ケミカルドライエッチング処理を施すことが好ましい。

本実施形態のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクを用いて、このようなエッチングプロセスを適用してEUVリソグラフィ用反射型マスクを製造することにより、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクへのマスクパターンの形成を効率的に精度よく行うことができる。

[0084] 以上、図面を参照しながら各種の実施の形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例又は修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。また、発明の趣旨を逸脱しない範囲において、上記実施の形態における各構成要素を任意に組み合わせてもよい。

実施例

[0085] 以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の変形が可能である。

例1～例12のうち、例1～例8が実施例であり、例9～例12が比較例である。

[0086] [例1～例12]

(EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの作製)

基板と、多層反射膜と、保護膜と、吸収膜とをこの順番で含むEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクを作製した。

[0087] 基板としては、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系のガラス基板（外形6インチ（152 mm）角、厚さが6.3 mm）を準備した。このガラス基板は、20℃における熱膨張係数が $0.020 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であり、ヤング率が67 GPaであり、ポアソン比が0.17であり、比剛性が $3.07 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$ であった。基板の第1主面の品質保証領域は、研磨によって0.150 nm以下の二乗平均平方根粗さ R_q と、100 nm以下の平坦度とを有していた。基板の第2主面には、マグネトロンスパッタリング法を用いて厚さ100 nmのCr膜を成膜した。Cr膜のシート抵抗は $100 \Omega/\square$ であった。

なお、基板の二乗平均平方根粗さ R_q は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope) を用いて JIS B 0601:2013 に準じて測定した。

[0088] 多層反射膜として、Mo/Si 多層反射膜を形成した。Mo/Si 多層反射膜は、イオンビームスパッタリング法を用いて Si 膜 (膜厚 4.5 nm) と Mo 膜 (膜厚 2.3 nm) を成膜することを 40 回繰り返すことにより形成した。Mo/Si 多層反射膜の合計膜厚は 272 nm ($(4.5 \text{ nm} + 2.3 \text{ nm}) \times 40$) であった。

[0089] 保護膜として、Rh 膜 (単層、膜厚 2.5 nm) をイオンビームスパッタリング法を用いて形成した。

[0090] 吸収膜として、下記「Ru 系吸収膜」に示す方法 (例 1~4 及び 9~11) で Ru 系吸収膜を形成し、下記「Ir 系吸収膜」に示す方法 (例 5~8 及び 12) で Ir 系吸収膜を形成した。

[0091] <Ru 系吸収膜>

Ru ターゲット、C ターゲット、Ta ターゲット、 Cr_3C_2 ターゲットを用い、反応性スパッタにより表 1 の吸収膜組成になるように、Ar、 O_2 、 N_2 ガス流量と各ターゲットへの投入電力を調整して、下記条件 (1)~(6) で吸収膜を成膜した。各ターゲットはいずれも DC 電源を用いた。

(1) 投入電力: 100~800 W

(2) ガス圧力: 0.3 Pa

(3) O_2 ガス体積比 ($\text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{N}_2)$): 0~30 vol %

(4) N_2 ガス体積比 ($\text{N}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{N}_2)$): 0~50 vol %

(5) 成膜速度: 0.050~0.400 nm/sec

(6) 膜厚: 35 nm

[0092] <Ir 系吸収膜>

Ir ターゲット、Ta ターゲット、 $\text{Ta}_{60}\text{B}_{40}$ ターゲット、B ターゲットを用いた反応性スパッタリングを行った。Ir ターゲット、Ta ターゲット、 $\text{Ta}_{60}\text{B}_{40}$ ターゲットのスパッタリングには DC 電源を用い、B ターゲッ

トのスパッタリングにはRF電源を用いた。その他の条件はRu系吸収膜と同様にIr系吸収膜を成膜した。

[0093] 例1～12の吸収膜の元素組成(原子%)は、X線光電子分光(XPS)法により測定した。なお、例3のRuとCの組成比は、XPSではピークが重なり測定が困難なため、エネルギー分散型X線分析(EDX)法により測定した。また、例5～7のB、並びに、例8のB及びOは、XPSでは検出下限外のため定量できなかったが、2次イオン質量分析(SIMS)法により膜中に含有することを確認した。測定された元素組成(原子%)を表1に示す。

[0094] 例1～12の吸収膜の膜厚35nmは、X線反射率(XRR)法により測定した。

[0095] (結晶子サイズの測定)

吸収膜の結晶性は、リガク社製X線回折分析装置(MiniFlex II)を用いて測定した。2 θ が30°～55°の範囲において最も強度の高いピークの半値全幅に対し、シェラーの式(Scherrer's equation)を用いて、結晶子サイズを算出した。測定された結晶子サイズを表1に示す。

[0096] (ピーク面積比の算出、XRDピーク位置の算出)

吸収膜の各結晶相(第1の結晶構造、第2の結晶構造)のピーク面積を用いて、各結晶相の存在比率を評価した。ピーク分離した際に算出された第2の結晶構造のピーク面積比(%)を表1に示す。なお、ピーク分離法に基づくピーク分離にはBruker社製解析ソフトウェア「Diffrac. TOPAS」を用いた。プロファイル関数は装置パラメータを用いてFP法によって決定した。バックグラウンドは2次多項式を用い、2 θ =30～75°の範囲でバックグラウンド関数を作成した。Bruker社製X線回折分析装置(D8DISCOVER)を用いたIn-Plane XRD測定から得られた回折パターンのうち、30～55°の範囲について、fcc構造2本((111)面及び(200)面)、並びに、hcp構造3本((10

0) 面、(002) 面及び(101) 面) のピークを用いてピーク分離を行った。ピーク分離においては各結晶相の結晶子サイズが1.0 nmを下回らないように束縛条件を設定した。

ピーク分離に用いる吸収膜の各結晶相のXRDピーク位置は、後述するTEM像の解析から得られた格子定数に基づいて算出した。

[0097] 主成分がRuの場合、Bruker社製X線回折分析装置(D8DISCOVER)を用いたIn-Plane XRD測定における $75^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ の範囲のピークトップの回折角 2θ の値を、表1に示す。

[0098] (TEM像の測定)

TEM像の測定には、吸収膜表面側と基板側の両方から収束イオンビーム法を用いて厚みが50 nm程度になるまで研磨した例1の試料薄片を用いた。試料薄片を日本電子社製のNEOARMを用いてTEM観察し、試料の結晶格子像(TEM像)(図8)及び電子回折図形(図9)を取得した。図9には、結晶構造のモデルとして、Ruのhcp結晶構造(ICSD No. 76155)及びRuのfcc結晶構造(ICSD No. 235808)を用いた電子回折図形のシミュレーション結果を併せて示した。

図8の明暗部がそれぞれ一つの結晶粒に相当すると考えられ、図8中の矢印で示した代表的な結晶粒の大きさは6 nmであり、表1に示したシェラーの式から求めた結晶子サイズと概ね一致した。

得られた結晶格子像(TEM像)(図8)や電子回折図形(図9)を、Gatan社製解析ソフト「Digital MicroGraph」を用いて解析することで試料の結晶構造(第1の結晶構造、第2の結晶構造)の存在及び格子定数を導出した。

なお、図8における丸1, 丸2, 丸3、丸4は、それぞれ、図9の丸1, 丸2, 丸3、丸4に対応する。丸1及び丸2はRuのhcp結晶構造(第1の結晶構造)が多い部分を示し、丸3及び丸4はRuのfcc結晶構造(第2の結晶構造)が多い部分を示す。

[0099]

[表1]

表1	吸収膜膜種	吸収膜組成(原子%)						結晶子サイズ (nm)	第1の結晶構造	第2の結晶構造	第2の結晶構造のピーク面積比 (%)	XRDピーク位置 (°)
		Ru	Ir	Or	Ta	B	C	O	N			
例1	RuTaON	86.5	—	—	2.8	—	—	7.2	3.5	hcp	fcc	83.9
例2	RuTaON	90.7	—	—	1.6	—	—	3.1	4.5	hcp	fcc	83.5
例3	RuCN	88.6	—	—	—	—	9.8	—	1.5	hcp	fcc	82.6
例4	RuCrCN	72.3	—	12.1	—	—	8.0	—	7.6	hcp	fcc	82.0
例5	IrTaB	—	88.5	—	11.5	<1.0	—	—	5.7	fcc	hcp	—
例6	IrTaB	—	84.3	—	15.7	<1.0	—	—	4.5	fcc	hcp	—
例7	IrTaB	—	82.5	—	17.5	<1.0	—	—	3.6	fcc	hcp	—
例8	IrTaBON	—	87.0	—	11.4	<1.0	—	<1.0	1.6	fcc	hcp	—
例9	Ru	100.0	—	—	—	—	—	—	21.2	hcp	fcc	85.0
例10	RuN	98.5	—	—	—	—	—	—	1.5	hcp	fcc	84.6
例11	RuTaO	88.6	—	—	3.2	—	—	8.2	—	hcp	fcc	85.0
例12	IrTaON	—	91.3	—	2.5	—	—	4.3	1.9	fcc	hcp	—

[0100] 表 1 に示すように、例 1 ～ 8 では、第 2 の結晶構造のピーク面積比が 12 ～ 90 % であるので、吸収膜の結晶子サイズを小さくすることができ、もって吸収膜のパターン形成後の L E R が良好な反射型マスクを作製可能であった。

これに対して、例 9 ～ 12 では、第 2 の結晶構造のピーク面積比が 0 ～ 8 % であるので、吸収膜の結晶子サイズを小さくすることができず、もって吸収膜のパターン形成後の L E R が良好な反射型マスクを作製することができなかった。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明の E U V リソグラフィ用反射型マスクブランク及びその製造方法、並びに、E U V リソグラフィ用反射型マスクブランクを用いた E U V リソグラフィ用反射型マスク及びその製造方法は、半導体製造等における E U V リソグラフィに好適に用いられる。

符号の説明

- [0102] 1 a、1 b : E U V リソグラフィ用反射型マスクブランク
2 : E U V リソグラフィ用反射型マスク
1 1 : 基板
1 2 : 多層反射膜
1 3 : 保護膜
1 4 : 吸収膜
1 5 : エッチングマスク膜
3 0 : レジスト膜
1 4 0 : 吸収膜パターン
1 5 0 : エッチングマスク膜パターン
3 0 0 : レジストパターン

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、EUV光を反射する多層反射膜と、EUV光を吸収する吸収膜とが、この順に基板側から積層されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、
- 前記吸収膜は、金属元素Xを主成分として含み、
- 前記吸収膜の結晶構造が、前記金属元素Xのバルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造と、該第1の結晶構造と異なる第2の結晶構造とを有し、
- 線源としてCuK α 線を用いたX線回折（XRD）法におけるピーク分離法により、 $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$ の範囲にピークトップを有するXRDピークを前記第1の結晶構造と前記第2の結晶構造とにピーク分離した際に算出される前記第2の結晶構造のピーク面積比（前記第2の結晶構造のピーク面積／（前記第1の結晶構造のピーク面積＋前記第2の結晶構造のピーク面積））が9%以上である、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項2] 前記金属元素Xが、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、レニウム（Re）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）、及び金（Au）からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項3] 前記吸収膜は、元素Zをさらに含み、
- 前記元素Zは、水素（H）、ホウ素（B）、炭素（C）、窒素（N）、酸素（O）、クロム（Cr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、及びタングステン（W）からなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1又は2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項4] 前記吸収膜はRuを主成分として含み、
- 線源としてCuK α 線を用いたX線回折（XRD）法において、7

$5^{\circ} \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ の範囲のピークトップの回折角 2θ が 84.5° 以下である、請求項 2 に記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項5] 前記第 1 の結晶構造が、面心立方格子 (fcc) 構造及び六方最密充填 (hcp) 構造の一方であり、前記第 2 の結晶構造が面心立方格子 (fcc) 構造及び六方最密充填 (hcp) 構造の他方である、請求項 1 又は 2 に記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項6] 前記吸収膜中の前記金属元素 X の含有量が 50 原子%以上であり、前記吸収膜中の前記元素 Z の含有量が 50 原子%以下である、請求項 3 に記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項7] 前記吸収膜の膜厚が 60 nm 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項8] 前記多層反射膜の上に前記多層反射膜を保護する保護膜をさらに有し、
前記保護膜は、Ru、Rh 及びケイ素 (Si) から選択される少なくとも 1 つの元素を含む、請求項 1 又は 2 に記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項9] 前記吸収膜の上にエッチングマスク膜をさらに有し、前記エッチングマスク膜は、アルミニウム (Al)、Hf、イットリウム (Y)、Cr、Nb、チタン (Ti)、Mo、Ta 及び Si からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、請求項 1 又は 2 に記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項10] 前記エッチングマスク膜は、O、N 及び B からなる群から選択される少なくとも 1 種をさらに含む、請求項 9 に記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項11] 請求項 1 又は 2 に記載の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランクの前記吸収膜に、開口パターンが形成されている、EUV リソグラフィ用反射型マスク。

- [請求項12] 基板上にEUV光を反射する多層反射膜を形成し、
前記多層反射膜上にEUV光を吸収する吸収膜を形成するEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法であって、
前記吸収膜は、金属元素Xを主成分として含み、
前記吸収膜の結晶構造が、前記金属元素Xのバルク状態で、常圧（1気圧）、25℃において安定な結晶構造としての第1の結晶構造と、該第1の結晶構造と異なる第2の結晶構造とを有し、
線源としてCuK α 線を用いたX線回折（XRD）法におけるピーク分離法により、 $30^{\circ} \leq 2\theta \leq 55^{\circ}$ の範囲にピークトップを有するXRDピークを前記第1の結晶構造と前記第2の結晶構造とにピーク分離した際に算出される前記第2の結晶構造のピーク面積比（前記第2の結晶構造のピーク面積／（前記第1の結晶構造のピーク面積＋前記第2の結晶構造のピーク面積））が9%以上である、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法。
- [請求項13] 請求項12に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造方法によって製造したEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクにおける吸収膜をパターンニングして、開口パターンを形成する、EUVリソグラフィ用反射型マスクの製造方法。