

明 細 書

発明の名称：

反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスク

技術分野

[0001] 本発明は、反射型フォトマスク及びこれを作製するための反射型フォトマスクブランクに関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの製造プロセスにおいては、半導体デバイスの微細化に伴い、フォトリソグラフィ技術の微細化に対する要求が高まっている。フォトリソグラフィにおける転写パターンの最小現像寸法は、露光光源の波長に大きく依存し、波長が短いほど最小解像寸法を小さくできる。このため、半導体デバイスの製造プロセスにおいて、従来の波長193nmのArFエキシマレーザー光を用いた露光光源から、波長13.5nmのEUV（Extreme Ultra Violet：極端紫外線）光を用いた露光光源に置き換わってきている。

[0003] EUV光は波長が短いので、ほとんどの物質で高い割合で吸収される。このため、EUV露光用のフォトマスク（EUVフォトマスク）は、従来の透過型マスクと異なり、反射型マスクである（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3を参照）。特許文献1には、EUVリソグラフィに用いられる反射型露光マスクにおいて、下地基板上に2種類以上の材料層を周期的に積層させた多層膜を形成し、その多層膜上に、窒化を含む金属膜からなるパターン、または窒化金属膜と金属膜との積層構造から成るマスクパターンを形成することが開示されている。また、特許文献2には、多層反射膜上に吸収体膜として、位相制御膜と、その位相制御膜上に形成された、高屈折率材料層と低屈折率材料層とを交互に積層した積層構造体とを備えた反射型EUVマスクが開示されている。また、特許文献3には、ガラス基板上にモリブデン（Mo）層及びシリコン（Si）層を交互に積層した多層膜からなる反

射層を形成し、その上にタンタル（Ta）を主成分とする光吸収層を形成し、この光吸収層にパターンを形成することで得られたEUVフォトリソマスクが開示されている。

[0004] EUVリソグラフィは、上述の通り光の透過を利用する屈折光学系が使用できないことから、露光機の光学系部材はレンズではなく、ミラーとなる。このため、EUVフォトリソマスク（反射型フォトリソマスク）への入射光と反射光とが同軸上に設計できない問題があり、通常、EUVリソグラフィでは光軸をEUVフォトリソマスクの垂直方向から6度傾けてEUV光を入射し、マイナス6度の角度で反射する反射光を半導体基板に照射する手法が採用されている。

このように、EUVリソグラフィは、光軸を傾斜させることから、EUVフォトリソマスクに入射するEUV光がEUVフォトリソマスクのマスクパターン（吸収層パターン）の影を作ることにより、転写性能が悪化する、いわゆる「射影効果（シャドウイング効果）」と呼ばれる問題が発生することがある。

[0005] この問題に対し、特許文献1では、位相制御膜及び低屈折率材料層を構成する材料として、EUVに対する消衰係数 k が0.03以上の材料を採用することで、従来よりも膜厚が薄い吸収体層（膜厚は60nm以下）の形成が可能となり、その結果、射影効果を低減できる方法が開示されている。また、特許文献2では、従来のTaが主成分の吸収層もしくは位相シフト膜に対してEUV光に対する吸収性（消衰係数 k ）が高い化合物材料を採用することで膜厚を薄くし、射影効果を低減する方法が開示されている。

また、現在のEUV露光装置では、不純物の混入、いわゆるコンタミによるチャンバー内の汚染を防ぐため、水素ラジカルによるクリーニングが行われることが多い。フォトリソマスクは水素ラジカル環境下にさらされることが多いため、水素ラジカルに対する耐久性が低いと、フォトリソマスクの寿命が短くなってしまうことがある。そのため、フォトリソマスクは水素ラジカル耐性の高い化合物材料で形成される必要がある。

[0006] しかし、特許文献1及び特許文献2の方法では、水素ラジカル耐性につい

ては言及されておらず、長期間の使用に耐えうるフォトマスクであるか否か明らかになっていない。また、特許文献2の方法では、吸収層上にEUV光に対する低反射膜（低反射部）を形成する方法が記述されているが、低反射部を形成することで、吸収体層と低反射膜との合計膜厚が厚くなることにより、射影効果が増大することについては全く言及がなく、転写性の高いEUVフォトマスクであるか否か明らかになっていない。

[0007] また、現在のEUVマスクブランクには、光吸収層として膜厚60nm～90nmのタンタル（Ta）を主成分とした膜を用いたものもある。このマスクブランクを用いて作製したEUVマスクでパターン転写の露光を行った場合、EUV光の入射方向とマスクパターンの向きとの関係によっては、マスクパターンの影となるエッジ部分で、コントラストの低下を引き起こす恐れがある。これに伴い、半導体基板上の転写パターンのラインエッジラフネスの増加や、線幅が狙った寸法に形成できないなどの問題が生じ、転写性能が悪化することがある。

[0008] そこで、光吸収層をタンタル（Ta）からEUV光に対する吸収性（消衰係数）が高い材料への変更や、タンタル（Ta）に吸収性の高い材料を加えた反射型フォトマスクブランクが検討されている。例えば、特許文献4では、光吸収層を、Taを主成分として50原子%（at%）以上含み、さらにTe、Sb、Pt、I、Bi、Ir、Os、W、Re、Sn、In、Po、Fe、Au、Hg、Ga及びAlから選ばれた少なくとも一種の元素を含む材料で構成した反射型フォトマスクブランクが記載されている。

さらに、ミラーは、EUV発生による副生成物（例えばSn）や炭素などによって汚染されることが知られている。汚染物質がミラーに蓄積することにより、ミラー表面の反射率が減少し、リソグラフィ装置のスループットが低下することがある。この問題に対し、特許文献5では、装置内に水素ラジカルを生成することで、水素ラジカルと汚染物質とを反応させて、ミラーからこの汚染物質を除去する方法が開示されている。

[0009] しかしながら、特許文献4に記載の反射型フォトマスクブランクでは、光

吸収層が水素ラジカルに対する耐性（水素ラジカル耐性）を有することについては検討されていない。そのため、EUV露光装置への導入によって光吸収層に形成された転写パターン（マスクパターン）を安定的に維持できず、結果として転写性が悪化する可能性がある。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特許第6408790号公報
特許文献2：国際公開第2011/004850号
特許文献3：特開2011-176162号公報
特許文献4：特開2007-273678号公報
特許文献5：特開2011-530823号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明の目的は、水素ラジカルへの耐性が高く、且つ射影効果を最小限に抑えて転写性を向上させたEUVフォトマスクブランク（反射型フォトマスクブランク）及びEUVフォトマスク（反射型フォトマスク）を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記目的を達成するために、本発明の一態様に係る反射型フォトマスクブランクは、極端紫外線を光源としたパターン転写用の反射型フォトマスクを作製するための反射型フォトマスクブランクであって、基板と、前記基板上に形成されて入射した光を反射する反射部と、前記反射部上に形成されて入射した光を吸収する低反射部と、を備え、前記低反射部は、吸収層と最表層とから構成される少なくとも2層以上の積層構造体であり、前記吸収層の少なくとも1層は、第1の材料群から選択される1種類以上を合計して50原子%以上を含み、前記最表層は、第2の材料群から選択される少なくとも1種類以上を合計して80原子%以上を含み、前記第1の材料群は、インジウ

ム (I n)、錫 (S n)、テルル (T e)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、プラチナ (P t)、銀 (A g)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、及びビスマス (B i)、並びにその酸化物、窒化物、及び酸窒化物であり、前記第2の材料群は、タンタル (T a)、アルミ (A l)、ルテニウム (R u)、モリブデン (M o)、ジルコニウム (Z r)、チタン (T i)、亜鉛 (Z n)、及びバナジウム (V)、並びにその酸化物、窒化物、酸窒化物、及びインジウム酸化物 ($I n \times O y$ ($y > 1.5x$))であることを特徴とする。

[0013] また、本発明の別の態様に係る反射型フォトマスクブランクは、極端紫外線を光源としたパターン転写用の反射型フォトマスクを作製するための反射型フォトマスクブランクであって、基板と、前記基板上に形成されて入射した光を反射する反射部と、前記反射部上に形成されて入射した光を吸収する低反射部と、を備え、前記低反射部は、吸収層と最表層とから構成される少なくとも2層以上の積層構造体であり、前記吸収層の少なくとも1層は、酸化インジウムを含み、前記最表層は、タンタル (T a)、アルミニウム (A l)、ケイ素 (S i)、パラジウム (P d)、ジルコニウム (Z r)、ハフニウム (H f)、ニオブ (N b)、クロム (C r)、白金 (P t)、イットリウム (Y)、ニッケル (N i)、鉛 (P b)、チタン (T i)、ガリウム (G a)、及びビスマス (B i)、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物の何れか1つ以上を含むことを特徴とする。

[0014] また、前記吸収層は、インジウム (I n) と酸素 (O) とを合計で50原子%以上含有する材料で形成され、インジウム (I n) に対する酸素 (O) の原子数比 ($O/I n$) は、1以上1.5以下であってもよい。

また、前記吸収層は、ベリリウム (B e)、カルシウム (C a)、スカンジウム (S c)、バナジウム (V)、マンガン (M n)、鉄 (F e)、コバルト (C o)、銅 (C u)、ルテニウム (R u)、銀 (A g)、バリウム (B a)、イリジウム (I r)、金 (A u)、ケイ素 (S i)、ゲルマニウム

(G e)、ハフニウム (H f)、タンタル (T a)、アルミニウム (A l)、パラジウム (P d)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、クロム (C r)、白金 (P t)、イットリウム (Y)、ニッケル (N i)、鉛 (P b)、チタン (T i)、ガリウム (G a)、テルル (T e)、タングステン (W)、モリブデン (M o)、及び錫 (S n)、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物の何れか 1 つ以上をさらに含んでもよい。

また、前記最表層は、遷移元素、及びビスマス (B i)、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物の何れか 1 つ以上を含んでもよい。

[0015] また、前記吸収層は、複数層に分割されていてもよく、複数層に分割された場合であっても、その合計膜厚が 17 nm 以上 47 nm 以下の範囲内であり、且つ OD 値 (O p t i c a D e n s i t y : 光学濃度) が 1.0 以上であってもよい。

また、前記吸収層は、複数層に分割された場合であっても、その合計膜厚が 17 nm 以上 45 nm 以下の範囲内であってもよい。

さらに、前記低反射部の膜厚は、60 nm 以下であり、且つ前記最表層の膜厚は、1.0 nm 以上であってもよい。

[0016] 上記目的を達成するために、本発明の一態様に係る反射型フォトマスクは、極端紫外線を光源としたパターン転写用の反射型フォトマスクであって、基板と、前記基板上に形成されて入射した光を反射する反射部と、前記反射部上に形成されて入射した光を吸収する低反射部と、を備え、前記低反射部は、吸収層と最表層とから構成される少なくとも 2 層以上の積層構造体であり、前記吸収層の少なくとも 1 層は、第 1 の材料群から選択される 1 種類以上を合計して 50 原子%以上を含み、前記最表層は、第 2 の材料群から選択される少なくとも 1 種類以上を合計して 80 原子%以上を含み、前記第 1 の材料群は、インジウム (I n)、錫 (S n)、テルル (T e)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、プラチナ (P t)、銀 (A g)、銅 (C u)、

亜鉛（Zn）、及びビスマス（Bi）、並びにその酸化物、窒化物、及び酸窒化物であり、前記第2の材料群は、タンタル（Ta）、アルミ（Al）、ルテニウム（Ru）、モリブデン（Mo）、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）、亜鉛（Zn）、及びバナジウム（V）、並びにその酸化物、窒化物、酸窒化物、及びインジウム酸化物（ In_xO_y （ $y > 1.5x$ ））であることを特徴とする。

[0017] また、本発明の別の態様に係る反射型フォトマスクは、極端紫外線を光源としたパターン転写用の反射型フォトマスクであって、基板と、前記基板上に形成されて入射した光を反射する反射部と、前記反射部上に形成されて入射した光を吸収する低反射部と、を備え、前記低反射部は、吸収層と最表層とから構成される少なくとも2層以上の積層構造体であり、前記吸収層の少なくとも1層は、酸化インジウムを含み、前記最表層は、タンタル（Ta）、アルミニウム（Al）、ケイ素（Si）、パラジウム（Pd）、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、ニオブ（Nb）、クロム（Cr）、白金（Pt）、イットリウム（Y）、ニッケル（Ni）、鉛（Pb）、チタン（Ti）、ガリウム（Ga）、及びビスマス（Bi）、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物の何れか1つ以上を含むことを特徴とする。

[0018] また、前記吸収層は、インジウム（In）と酸素（O）とを合計で50原子%以上含有する材料で形成され、インジウム（In）に対する酸素（O）の原子数比（ O/In ）は、1以上1.5以下であってもよい。

また、前記吸収層は、ベリリウム（Be）、カルシウム（Ca）、スカンジウム（Sc）、バナジウム（V）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、ルテニウム（Ru）、銀（Ag）、バリウム（Ba）、イリジウム（Ir）、金（Au）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、アルミニウム（Al）、パラジウム（Pd）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、クロム（Cr）、白金（Pt）、イットリウム（Y）、ニッケル（Ni）、鉛（Pb）

、チタン（Ti）、ガリウム（Ga）、テルル（Te）、タングステン（W）、モリブデン（Mo）、及び錫（Sn）、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物の何れか1つ以上をさらに含んでもよい。

[0019] また、前記最表層は、遷移元素、及びビスマス（Bi）、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物の何れか1つ以上を含んでもよい。

また、前記低反射部は、その膜厚が60nm以下であり、前記吸収層は、複数層に分割された場合であっても、各層の合計膜厚が17nm以上47nm以下であり、前記最表層は、その膜厚が1nm以上であってもよい。

また、前記吸収層は、複数層に分割された場合であっても、各層の合計膜厚が17nm以上45nm以下であってもよい。

発明の効果

[0020] 本発明の一態様によれば、EUVに対して高い吸収性を持つ化合物材料と、最表層に水素ラジカル耐性の高い化合物材料とから成る低反射部を形成することで、ウェハ上へ転写されるパターンの寸法精度や形状精度を向上し、且つ長期間フォトリソマスクを使用することが可能となる。つまり、本発明の一態様によれば、水素ラジカルへの耐性が高く、且つ射影効果を最小限に抑えて転写性を向上させたEUVフォトリソマスクブランク（反射型フォトリソマスクブランク）及びEUVフォトリソマスク（反射型フォトリソマスク）を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の各実施形態に係る反射型フォトリソマスクブランクの構造を示す概略断面図である。

[図2]本発明の各実施形態に係る反射型フォトリソマスクの構造を示す概略断面図である。

[図3]EUV光の波長における第1の材料群と第2の材料群とに含まれる金属の光学定数を示すマップである。

[図4]本発明の各実施形態に係る水素ラジカル耐性評価方法を示す概念図である。

[図5]EUV光の波長における屈折率 n と消衰係数 k を示すマップである。

[図6]本発明の実施例に係る反射型フォトリソマスクブランクの構造を示す概略断面面図である。

[図7]本発明の実施例に係る反射型フォトリソマスクの製造工程を示す概略断面面図である。

[図8]本発明の実施例に係る反射型フォトリソマスクの製造工程を示す概略断面面図である。

[図9]本発明の実施例に係る反射型フォトリソマスクの製造工程を示す概略断面面図である。

[図10]本発明の実施例に係る反射型フォトリソマスクの製造工程を示す概略断面面図である。

[図11]本発明の実施例に係る反射型フォトリソマスクの構造を示す概略断面面図である。

[図12]本発明の実施例に係る反射型フォトリソマスクの設計パターンを表す概略平面図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、図面を参照しつつ、本発明に係る反射型フォトリソマスクブランク及び反射型フォトリソマスクの各構成について説明するが、本発明は以下に示す実施形態に限定されない。以下に示す実施形態では、本発明を実施するために技術的に好ましい限定がなされているが、この限定は本発明の必須要件ではない。

図1は、本発明の各実施形態に係る反射型フォトリソマスクブランク10の構造を示す概略断面面図である。また、図2は、本発明の各実施形態に係る反射型フォトリソマスク20の構造を示す概略断面面図である。ここで、図2に示す本発明の各実施形態に係る反射型フォトリソマスク20は、図1に示す本発明の各実施形態に係る反射型フォトリソマスクブランク10の低反射部8をパターンン

グして形成されたものである。

[0023] 〔第 1 実施形態〕

(全体構造)

図 1 に示すように、本発明の実施形態に係る反射型フォトマスクブランク 10 は、基板 1、基板 1 上に形成された多層反射膜 2、多層反射膜 2 上に形成されたキャッピング層 3 を備えている。これにより、基板 1 上には多層反射膜 2 及びキャッピング層 3 を有する反射部 7 が形成されている。本発明の実施形態に係る反射型フォトマスクブランク 10 は、反射部 7 上に低反射部 8 を備え、低反射部 8 は少なくとも二層以上で構成され、そのうちの一層を吸収層 4 とし、吸収層 4 上には最表層 5 を備えている。

[0024] (基板)

本発明の実施形態に係る基板 1 には、例えば、平坦な Si 基板や合成石英基板等を用いることができる。また、基板 1 には、チタンを添加した低熱膨張ガラスを用いることができるが、熱膨張率の小さい材料であれば、本発明ではこれらに限定されるものではない。

[0025] (反射部)

〈多層反射膜〉

本発明の各実施形態に係る多層反射膜 2 は、露光光である EUV 光（極端紫外光）を反射するものであればよく、EUV 光に対する屈折率の大きく異なる材料の組み合わせによる多層反射膜であれば好ましい。多層反射膜 2 は、例えば、Mo（モリブデン）と Si（シリコン）、または Mo（モリブデン）と Be（ベリリウム）といった組み合わせの層を 40 周期程度繰り返し積層することにより形成したものが好ましい。

[0026] 〈キャッピング層〉

本発明の各実施形態に係るキャッピング層 3 は、吸収層 4 に転写パターン（マスクパターン）を形成の際に行われるドライエッチングに対して耐性を有する材質で形成されて、後述する低反射部パターンをエッチング形成する際に、多層反射膜 2 へのダメージを防ぐエッチングストップとして機能する

ものである。キャッピング層 3 は、例えば、Ru（ルテニウム）で形成されている。ここで、多層反射膜 2 の材質やエッチング条件により、キャッピング層 3 は設けなくてもよい。また、図示しないが、基板 1 上の多層反射膜 2 を形成していない面に裏面導電膜を形成することができる。裏面導電膜は、後述する反射型フォトリソマスク 20 を露光機に設置するとき静電チャックの原理を利用して固定するための膜である。

[0027] （低反射部）

本発明の各実施形態に係る低反射部 8 は、図 2 に示すように、反射型フォトリソマスクブランク 10 の低反射部 8 の一部を除去することにより低反射部パターン 8a が形成される層である。

EUV リソグラフィにおいて、EUV 光は斜めに入射し、反射部 7 で反射されるが、低反射部パターン 8a が光路の妨げとなる射影効果により、ウェハ（半導体基板）上への転写性能が悪化することがある。この転写性能の悪化は、EUV 光を吸収する低反射部 8 の厚さを薄くすることで低減される。低反射部 8 の厚さを薄くするためには、従来の材料より EUV 光に対し吸収性の高い材料、つまり波長 13.5 nm に対する消衰係数 k の高い材料を吸収層 4 に適用することが好ましい。

[0028] <吸収層>

従来の吸収層 4 の主材料であるタンタル（Ta）の消衰係数 k は 0.041 である。それより大きい消衰係数 k の化合物材料であれば、従来に比べて吸収層 4（低反射部 8）の厚さを薄くすることが可能である。図 3 に、タンタル（Ta）と、後述する第 1 の材料群との光学定数のグラフを示す。図 3 より、第 1 の材料群に含まれる材料は、それぞれ従来材料より消衰係数 k が大きく、射影効果を低減できることがわかる。

ただし、インジウム（In）は、インジウム酸化物（ In_xO_y （ $y > 1.5x$ ））であるときのみ、後述する第 2 の材料群に含まれる。

[0029] ここで、本実施形態における「第 1 の材料群」とは、インジウム（In）、錫（Sn）、テルル（Te）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、プ

ラチナ (Pt)、銀 (Ag)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、及びビスマス (Bi)、並びにその酸化物、窒化物、及び酸窒化物で構成される材料群を意味する。つまり、本実施形態における吸収層4を構成する少なくとも1層は、インジウム (In)、錫 (Sn)、テルル (Te)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、プラチナ (Pt)、銀 (Ag)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、及びビスマス (Bi)、並びにその酸化物、窒化物、及び酸窒化物で構成される材料群から選択される1種類以上を合計して50原子%以上を含んでいる。第1の材料群を構成する材料は、消衰係数kが大きいため、吸収層4を構成する少なくとも1層を、第1の材料群を構成する材料で形成した場合には、転写性能を向上させることができる。

第1の材料群の中でも、錫 (Sn) は酸化させることで熱安定性が高くなり、且つ反応性ガスにより容易に加工可能であるので、特に好ましい。

[0030] 本実施形態の吸収層4には、上述した第1の材料群から選択される少なくとも1種類の材料と、別の材料とを混合した化合物材料を用いることができるが、射影効果を低減するために、吸収層4の合計膜厚（総膜厚）は47nm以下であることが好ましい。吸収層4の合計膜厚（総膜厚）が47nmを超える場合には、射影効果により、パターン転写が向上しない場合がある。吸収層4の合計膜厚（総膜厚）が17nmに満たない場合には、OD値が1未満となることがあり、パターン転写が向上しない場合がある。

[0031] また、本実施形態の吸収層4を構成する材料の混合比は、パターン転写が可能なコントラストを維持するため、OD値が1以上になるよう計算された混合比である必要がある。本実施形態の吸収層4を構成する材料の混合比の下限値は、混合する別材料の光学定数に依存するため、一概には決められないが、従来膜より射影効果を低減するためには、第1の材料群を構成する材料が少なくとも50原子%以上含有する化合物材料であることが望ましい。

[0032] 更に、微細なパターンを転写するためには、反射部7と低反射部8からそれぞれ反射した光の強度のコントラストは高い方が望ましい。よって、吸収層4のOD値は1.5以上であることが、より好ましい。

吸収層4は、キャッピング層3上に、例えばスパッタで形成されるが、エッチング後の吸収層パターンのラフネスや面内寸法均一性、あるいは転写像の面内均一性のため、吸収層4の膜質は十分にアモルファスであることが好まれる。そのため、吸収層4は、ホウ素(B)、窒素(N)、珪素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、及びハフニウム(Hf)、並びにその酸化物、窒化物、及び酸窒化物から選ばれる少なくとも1種の材料を50原子%未満で含有する化合物材料で形成されていてもよい。

[0033] 吸収層4は、第1の材料群の他に、例えば、アモルファス性向上、洗浄耐性向上、ミキシング防止、検査光のコントラスト向上、位相シフト等の目的で別材料を混合して形成されてもよい。

なお、吸収層4は、単層構造であってもよいし、複数層に分割された層構造であってもよい。吸収層4が複数層に分割された層構造である場合には、各層を異なる組成で形成してもよい。例えば、吸収層4の最下層を、第1の材料群を構成する材料のうち、消衰係数 k が最も大きい材料で形成し、第1の材料群を構成する材料の消衰係数 k が順次小さくなるように積層してもよい。また、吸収層4の最下層を、第1の材料群を構成する材料のうち、消衰係数 k が最も小さい材料で形成し、第1の材料群を構成する材料の消衰係数 k が順次大きくなるように積層してもよい。

[0034] <最表層>

上述したとおり、EUV露光機ではフォトマスクは水素ラジカル環境下にさらされることが多いため、水素ラジカル耐性の高い化合物材料を使ってフォトマスクを長寿命化する必要がある。

図4に示す通り、水素の流量を $1.0 \times 10^{-9} \text{at}/(\text{cm}^2 \text{s})$ とし、 40MHz のCCP(Capacitively Coupled Plasma:容量結合プラズマ)を使って電極間距離を 18mm とした条件で励起された水素ラジカル環境下で、膜減り速さ $0.1 \text{nm}/\text{s}$ 以下の化合物材料を、本実施形態においては、水素ラジカル耐性の高い材料とする。

なお、本実施形態における水素ラジカル耐性の評価は、上記評価方法に限

定されず、例えば、0.36ミリバール（m b a r）以下の真空中で、電力1 k wのマイクロ波プラズマを使い水素プラズマを発生させ、水素ラジカルリッチな環境下において、膜減り速さが0.1 n m／s以下の材料を、水素ラジカル耐性の高い材料としてもよい。

ここで、膜減り速さの測定値に関して、上述した2つの方法による差は極僅かであり、ほぼ同じ値が得られる。

[0035] 最表層5は、後述する第2の材料群から選択される少なくとも1種類以上を合計して80原子%以上を含んでおり、第2の材料群の材料は、前述のラジカル耐性の高い材料としての条件を満たす材料である。最表層5の化合物材料は、第2の材料群の他に、例えば、別の材料を混合することができるが、最表層5は、ラジカル耐性を低下させないために、第2の材料群の材料を少なくとも80原子%以上含有する化合物材料で構成されていることが望ましい。

[0036] ここで、本実施形態における「第2の材料群」とは、タンタル（T a）、アルミ（A l）、ルテニウム（R u）、モリブデン（M o）、ジルコニウム（Z r）、チタン（T i）、亜鉛（Z n）、及びバナジウム（V）、並びにその酸化物、窒化物、酸窒化物、及びインジウム酸化物（ $I n \times O y$ （ $y > 1.5x$ ））で構成される材料群を意味する。つまり、本実施形態における最表層5は、タンタル（T a）、アルミ（A l）、ルテニウム（R u）、モリブデン（M o）、ジルコニウム（Z r）、チタン（T i）、亜鉛（Z n）、インジウム（I n）、及びバナジウム（V）、並びにその酸化物、窒化物、及び酸窒化物で構成される材料群から選択される1種類以上を合計して80原子%以上を含んでいる。

[0037] 低反射部8は、その膜厚が吸収層4と最表層5とを合わせた膜厚となるため、射影効果が増大する懸念がある。そのため、吸収層4と最表層5との合計膜厚は60 n m以下であることが望ましい。また、十分に水素ラジカル耐性を持つ化合物材料を最表層5とする場合、安定した膜厚分布を得るために、最表層5の膜厚は1.0 n m以上が好ましい。また、シャドウイング効果

を最小限にするために、最表層5の膜厚は10nm以下がよい。

[0038] 最表層5は、吸収層4上に、例えばスパッタで形成されるが、エッチング後の最表層パターンのラフネスや面内寸法均一性、あるいは転写像の面内均一性のため、最表層5の膜質は十分にアモルファスであることが好まれる。そのため、最表層5は、ホウ素(B)、窒素(N)、ゲルマニウム(Ge)、及びハフニウム(Hf)、並びにその酸化物、窒化物、及び酸窒化物から選ばれる少なくとも1種の元素を組成比20%未満で含有する化合物材料で形成されていてもよい。

なお、最表層5を構成する材料は、上記材料以外に、例えば、ベリリウム(Be)、カルシウム(Ca)、スカンジウム(Sc)、バナジウム(V)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銅(Cu)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、ストロンチウム(Sr)、モリブデン(Mo)、テクネチウム(Tc)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、銀(Ag)、バリウム(Ba)、タングステン(W)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、金(Au)、及びラジウム(Ra)、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物から選ばれる少なくとも1種の元素を組成比20%未満で含有する材料であってもよい。

[0039] 従来のEUV反射型フォトマスクの吸収層4には、上述のようにTaを主成分とする化合物材料が適用されてきた。この場合、反射部7と低反射部8との光強度のコントラストを表す指標である光学濃度OD(式1)で1以上を得るには、膜厚は40nm以上必要であり、OD値2以上を得るには膜厚は70nm以上必要であった。

$$OD = -\log(Ra/Rm) \quad \dots (式1)$$

なお、上記式1では、反射部7からの反射光の強度を「Rm」とし、低反射部8からの反射光の強度を「Ra」として示している。

[0040] なお、従来のEUV反射型フォトマスクでは、上述の通りTaを主成分とする化合物材料で、膜厚60nmであり、低反射部8からの反射率は2%程

度で、反射部 7 との OD に変換すると 1.5 程度である。OD 値は大きいほうがコントラストはよく、高い転写性が得られる。パターン転写には OD 値 > 1 が必要であるが、上記従来との比較により、OD 値は 1.5 以上であると、更に好ましい。

[0041] 〔第 2 実施形態〕

本発明の第 2 実施形態に係る反射型フォトマスクブランク 10 及び反射型フォトマスクの 20 各構成は、吸収層 4 及び最表層 5 の各構成以外は、上述した本発明の第 1 実施形態に係る反射型フォトマスクブランク 10 及び反射型フォトマスクの 20 各構成と同じである。よって、本実施形態では、本発明の第 1 実施形態と異なる部分である吸収層 4 及び最表層 5 について説明し、その他の部分についての説明は省略する。

[0042] <吸収層>

図 5 は、一部の金属材料の EUV 光の波長 13.5 nm に対する光学定数を示すグラフである。図 5 の横軸は屈折率 n を表し、縦軸は消衰係数 k を示している。従来の吸収層 4 の主材料であるタンタル (Ta) の消衰係数 k は 0.041 である。それより大きい消衰係数 k を有する材料であれば、従来に比べて吸収層 4 の厚さを薄くすることが可能である。

上記のような消衰係数 k を満たす材料としては、図 5 に示すように、例えば、銀 (Ag)、プラチナ (Pt)、インジウム (In)、コバルト (Co)、錫 (Sn)、ニッケル (Ni)、テルル (Te) がある。

[0043] 従来の EUV 反射型フォトマスクの吸収層 4 には、上述のように Ta を主成分とする化合物材料が適用されてきた。この場合、第 1 実施形態で説明したように、OD 値で 1 以上を得るには、吸収層 4 の膜厚は 40 nm 以上必要であり、OD 値で 2 以上を得るには、吸収層 4 の膜厚は 70 nm 以上必要であった。Ta の消衰係数 k は 0.041 だが、消衰係数 k が 0.06 以上のインジウム (In) と酸素 (O) とを含む材料を吸収層 4 に適用することで、少なくとも OD 値が 1 以上であれば吸収層 4 の膜厚を 17 nm まで薄膜化することが可能であり、OD 値が 1.8 以上であれば吸収層 4 の膜厚を 47

n m以下にすることが可能であり、OD値が2以上であれば吸収層4の膜厚を45 nm以下にすることが可能である。ただし、吸収層4の膜厚が47 nmを超える場合には、射影効果により、パターン転写が向上しない場合がある。

[0044] そのため、本発明の第2実施形態に係る吸収層4は、インジウム（In）と酸素（O）とを含む材料を主成分とし、膜厚は17 nm以上47 nm以下であることが好ましい。つまり、吸収層4の膜厚が17 nm以上47 nm以下の範囲内であると、Taを主成分とした化合物材料で形成された従来の吸収層4に比べて、射影効果を十分に低減することができ、転写性能が向上する。また、吸収層4の膜厚が17 nm以上45 nm以下の範囲内であると、Taを主成分とした化合物材料で形成された従来の吸収層4に比べて、OD値を高めることができ、転写性能が向上する。

また、上述した「主成分」とは、吸収層全体の原子数に対して50原子%以上含んでいる成分をいう。

[0045] 更に、微細なパターンを転写するためには、第1実施形態と同様に、反射部7と低反射部8から反射した光の強度のコントラストは高い方が望ましい。よって、吸収層4のOD値は1.5以上であることが、より好ましい。

吸収層4を形成するためのインジウム（In）及び酸素（O）を含む材料は、1：1から1：1.5の間にあることが好ましい。つまり、吸収層4における、インジウム（In）に対する酸素（O）の原子数比（O／In）は、1以上1.5以下であることが好ましい。なお、この範囲は原子数比が1未満であると熱耐性の低下が進行し、原子数比1.5であると化学量論比が最大であることに基づく。

[0046] なお、図1及び図2には単層の吸収層4を示したが、本実施形態に係る吸収層4はこれに限定されるものではない。本実施形態に係る吸収層4は、例えば、1層以上の吸収層、即ち複層の吸収層であってもよい。つまり、本実施形態に係る吸収層4は、複数層に分割されていてもよく、その場合であっても、各吸収層4の膜厚を合計した総膜厚は、17 nm以上47 nm以下で

あることが好ましく、17 nm以上45 nm以下であることが好ましい。

[0047] また、吸収層4を構成する材料は、インジウム（I n）及び酸素（O）を合計で50原子%以上含有することが好ましい。これは、吸収層4にインジウム（I n）と酸素（O）以外の成分が含まれていると、EUV光吸収性が低下する可能性があるものの、インジウム（I n）と酸素（O）以外の成分が50原子%未満であれば、EUV光吸収性の低下はごく僅かであり、EUVマスクの吸収層4としての性能の低下はほとんどないためである。

[0048] 吸収層4は、キャッピング層3上に形成されるが、インジウム（I n）と酸素（O）以外の材料として、例えば、ベリリウム（B e）、カルシウム（C a）、スカンジウム（S c）、バナジウム（V）、マンガン（M n）、鉄（F e）、コバルト（C o）、銅（C u）、ルテニウム（R u）、銀（A g）、バリウム（B a）、イリジウム（I r）、金（A u）、ケイ素（S i）、ゲルマニウム（G e）、ハフニウム（H f）、タンタル（T a）、アルミニウム（A l）、パラジウム（P d）、ジルコニウム（Z r）、ニオブ（N b）、クロム（C r）、白金（P t）、イットリウム（Y）、ニッケル（N i）、鉛（P b）、チタン（T i）、ガリウム（G a）、テルル（T e）、タングステン（W）、モリブデン（M o）、錫（S n）、ヒ素（A s）、ストロンチウム（S r）、テクネチウム（T c）、ロジウム（R h）、レニウム（R e）、オスミウム（O s）、及びラジウム（R a）、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物から選ばれる少なくとも1種を50原子%未満で含有する材料で構成されていてもよい。

[0049] 吸収層4を構成する材料は、例えば、ベリリウム（B e）、カルシウム（C a）、スカンジウム（S c）、バナジウム（V）、マンガン（M n）、鉄（F e）、銅（C u）、ゲルマニウム（G e）、ヒ素（A s）、ストロンチウム（S r）、テクネチウム（T c）、ロジウム（R h）、バリウム（B a）、タングステン（W）、レニウム（R e）、オスミウム（O s）、金（A u）などを含有することで、ラフネス、面内寸法均一性、転写像の面内均一

性が向上し、十分にアモルファスである材料とすることができる。

[0050] また、吸収層4を構成する材料は、例えば、銀（A g）、ニッケル（N i）、テルル（T e）、錫（S n）などを含有することで、消衰係数kが従来の主材料であるタンタル（T a）より大きい材料とすることができる。

また、吸収層4を構成する材料は、例えば、タンタル（T a）、ケイ素（S i）、ジルコニウム（Z r）、ハフニウム（H f）、ニオブ（N b）、イットリウム（Y）、鉛（P b）、ガリウム（G a）などを含有することで、水素ラジカルとの反応が生じにくく、より水素ラジカル耐性のある材料とすることができる。

[0051] また、吸収層4を構成する材料は、例えば、アルミニウム（A l）、クロム（C r）、ジルコニウム（Z r）などを含有することで、マスク洗浄に一般に使用されるS P MやA P Mのような薬液に対し反応性が低く、より洗浄耐性のある材料とすることができる。

また、吸収層4を構成する材料は、例えば、窒化ケイ素（S i N）、酸化タンタル（T a O）などを含有することで、波長190nm～260nmの光吸収が高く検査光のコントラスト向上性のある材料とすることができる。

[0052] また、吸収層4を構成する材料は、例えば、コバルト（C o）、ルテニウム（R u）、イリジウム（I r）、金（A u）、パラジウム（P d）、白金（P t）、モリブデン（M o）などを含有することで、13.5nmの波長に対する屈折率nが0.95未満であり位相シフト性を向上する材料とすることができる。

以上、吸収層4に含有可能な材料の効果の一例を記述したが、各材料の効果は上記の例に限定されず、複数に該当してもよい。

[0053] また、反射型フォトリソマスク20は、第1実施形態で説明したように、水素ラジカル環境下に曝されるため、水素ラジカル耐性の高い光吸収材料でなければ、長期の使用に耐えられない。本実施形態においては、0.36ミリバール（m b a r）以下の真空中で、電力1kwのマイクロ波プラズマを使い水素プラズマを発生させ、水素ラジカルリッチな環境下において、膜減り速

さが 0.1 nm/s 以下の材料を、水素ラジカル耐性の高い材料とする。

[0054] なお、本実施形態における水素ラジカル耐性の評価は、上記評価方法に限定されず、例えば、図4に示す通り、水素の流量を $10^{19} \text{ at/(cm}^2 \text{ s)}$ とし、 40 MHz の CCP (Capacitively Coupled Plasma: 容量結合プラズマ) を使って電極間距離を 18 mm とした条件で励起された水素ラジカル環境下で、膜減り速さ 0.1 nm/s 以下の化合物材料を、水素ラジカル耐性の高い材料としてもよい。

ここで、膜減り速さの測定値に関して、上述した2つの方法による差は極僅かであり、ほぼ同じ値が得られる。

nk 値の組み合わせを満たす材料のうち、インジウム (In) 単体では水素ラジカルへの耐性が低いことが知られている。

[0055] なお、表1に示す膜減り速さの評価試験では、膜減り速さの測定を複数回繰り返し、その全てにおいて膜減り速さが 0.1 nm/s 以下であった場合を「○」と評価し、水素ラジカル処理開始直後で数 nm の膜減りがあったものの、その後膜減り速さが 0.1 nm/s 以下であった場合を「△」と評価し、その全てにおいて膜減り速さが 0.1 nm/s 超であった場合を「×」と評価した。

また、上記原子数比 (O/In 比) は、膜厚 $1 \mu \text{ m}$ に成膜された材料を EDX (エネルギー分散型 X 線分析) で測定した結果である。

[0056] 上記評価結果を表1に示す。

[0057] [表1]

O/In 比	1.0	1.5
水素ラジカル耐性	×	△

[0058] O/In 比が 1.0 のときは膜減り速さが大きく、O/In 比が 1.5 のときはわずかながら膜減りが生じた。

[0059] <最表層>

本実施形態においても第1実施形態と同様に、水素ラジカル耐性向上のためには耐性の高い材料を最表層に設けることが有効である。最表層5は、水素ラジカル耐性を低下させないために、水素ラジカル耐性のある材料を少なくとも80原子%以上含有する材料で形成されることが望ましい。そのため、最表層5は、例えば、タンタル(Ta)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、パラジウム(Pd)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、ニオブ(Nb)、クロム(Cr)、白金(Pt)、イットリウム(Y)、ニッケル(Ni)、鉛(Pb)、チタン(Ti)、ガリウム(Ga)、及びビスマス(Bi)、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物の何れか1つ以上を含む材料を少なくとも80原子%以上含有する材料で構成されることが望ましい。なお、最表層5を構成する材料は、上述した材料以外の材料を含んでいてもよい。

[0060] 低反射部8は、第1実施形態と同様に、その膜厚が吸収層4と最表層5とを合わせた膜厚となるため、射影効果が増大する懸念がある。そのため、第1実施形態と同様に、吸収層4と最表層5の各層の層厚の合計は60nm以下であることが望ましい。また、十分に水素ラジカル耐性を持つ材料で最表層5を形成する場合、安定した膜厚分布を得るために、第1実施形態と同様に、最表層5の膜厚は1nm以上が好ましい。

吸収層4を酸化インジウム($\text{O/I n} = 1.5$)とし、最表層5を酸化タンタル(TaO)として、最表層5の各層厚における膜減り速さの評価試験を実施した。なお、本評価の評価基準は、表1に示した膜減り速さの評価試験における評価基準と同じである。

[0061] 上記結果を表2に示す。

[0062]

[表2]

TaO膜厚(nm)	1	5	10
水素ラジカル耐性	○	○	○

[0063] 表2に示すように、酸化タンタル（TaO）の膜厚が1 nm、5 nm、10 nmの時、いずれも膜減りが生じなかった。

[0064] 最表層5は、吸収層4上に形成されるが、エッチング後の吸収パターン7aのラフネスや面内寸法均一性、転写像の面内均一性のため、第1実施形態と同様に、膜質は十分にアモルファスであることが好まれる。そのため、最表層5を構成する材料は、例えば、ベリリウム（Be）、カルシウム（Ca）、スカンジウム（Sc）、バナジウム（V）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、銅（Cu）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、ストロンチウム（Sr）、モリブデン（Mo）、テクネチウム（Tc）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、銀（Ag）、バリウム（Ba）、タングステン（W）、レニウム（Re）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、金（Au）、及びラジウム（Ra）、並びにその酸化物、窒化物、弗化物、ホウ化物、酸窒化物、酸ホウ化物、及び酸窒化ホウ化物から選ばれる少なくとも1種の元素を組成比20%未満で含有する材料でもよい。

[0065] なお、最表層5を構成する材料は、上記材料以外に、例えば、ホウ素（B）、窒素（N）、ゲルマニウム（Ge）、及びハフニウム（Hf）、並びにその酸化物、窒化物、及び酸窒化物から選ばれる少なくとも1種の元素を組成比20%未満で含有する化合物材料であってもよい。

以上、本発明の第1実施形態の構成と、第2実施形態の構成とについて説明したが、本発明が各実施形態の構成に限定されるものではない。例えば、本発明では、第1実施形態における構成と、第2実施形態における構成とを組み合わせ用いてもよい。上述した第1実施形態における構成と、第2実

施形態における構成とを組み合わせ用いた場合であっても、本願の課題を解決できる。

[0066] [実施例]

以下、本発明の第1実施形態に係る反射型フォトマスクブランク及びフォトマスクの実施例について、図と表を用いて説明する。

[0067] [実施例1-1]

最初に、反射型フォトマスクブランク100の作製方法について図6を用いて説明する。

まず、図6に示すように、低熱膨張特性を有する合成石英の基板11の上に、シリコン(Si)とモリブデン(Mo)を一对とする積層膜が40枚積層されて形成された多層反射膜12を形成する。多層反射膜12の膜厚は280nmとした。図6では、簡便のため、多層反射膜12は、数対の積層膜で図示されている。

次に、多層反射膜12上に、中間膜としてルテニウム(Ru)で形成されたキャッピング層13を、その膜厚が2.5nmになるように成膜した。これにより、基板11上には多層反射膜12及びキャッピング層13を有する反射部17が形成されている。

[0068] 次に、キャッピング層13の上に、酸化錫(SnO)で形成された吸収層14をその膜厚が25nmになるよう成膜した。錫(Sn)と酸素(O)の原子数比率は、XPS(X線光電子分光法)で測定したところ1:1.6であった。なお、錫(Sn)は化学的な安定化のため、 $O/Sn > 1$ で結合しているのが好ましい。また、吸収層14の結晶性をXRD(X線回析装置)で測定したところ、わずかに結晶性が見られるものの、アモルファスであることがわかった。

[0069] 次に、吸収層14上に、酸化タンタル(TaO)で形成される最表層15をその膜厚が2nmになるよう成膜した。これにより、反射部17上には吸収層14及び最表層15を有する低反射部18が形成されている。

次に、基板11の多層反射膜12が形成されていない側に窒化クロム(C

r N) で形成された裏面導電膜 16 を 100 nm の厚さで成膜し、実施例 1-1 の反射型フォトマスクブランク 100 を作製した。

基板 11 上へのそれぞれの膜の成膜(層の形成)には、多元スパッタリング装置を用いた。各々の膜の膜厚は、スパッタリング時間で制御した。

[0070] 次に、反射型フォトマスク 200 の作製方法について図 7 から図 11 を用いて説明する。

まず、図 7 に示すように、反射型フォトマスクブランク 100 に備えられた低反射部 18 の上に、ポジ型化学増幅型レジスト (SEBP9012: 信越化学社製) を 120 nm の膜厚にスピコートで成膜し、110℃で10分間ベークし、レジスト膜 19 を形成した。

次いで、電子線描画機 (JBX3030: 日本電子社製) によってポジ型化学増幅型レジストで形成されたレジスト膜 19 に所定のパターンを描画した。その後、110℃、10分間のベーク処理を施し、次いでスプレー現像 (SFG3000: シグマメルテック社製) した。これにより、図 8 に示すように、レジストパターン 19a を形成した。

[0071] 次に、レジストパターン 19a をエッチングマスクとして、フッ素系ガスを主体としたドライエッチングにより、最表層 15 のパターニングを行い、図 9 に示すように最表層 15 に最表層パターンを形成した。

次に、塩素系ガスを主体としたドライエッチングにより吸収層 14 のパターニングを行い、吸収層パターンを形成した。これにより、図 10 に示すように低反射部パターン 18a を形成した。

次に、残ったレジストパターン 19a の剥離を行い、図 11 に示すように本実施例による反射型フォトマスク 200 を作製した。

[0072] 次に、80℃の硫酸に10分間浸漬し、その後アンモニアと過酸化水素水と水を1:1:20の割合で混合した洗浄槽に、500Wのメガソニックを用いて10分間浸漬し、10分間流水する、洗浄を行った。本実施例では、AFMで膜厚を測定し、成膜時の膜厚と比較したが、変化は見られなかった。なお、本実施例におけるフォトマスクに必要な洗浄耐性として、前記洗浄

工程によって膜減り量が1 nm以下である材料および構造を、洗浄耐性が高いとする。

[0073] 本実施例において、低反射部18に形成した低反射部パターン18aは、転写評価用の反射型フォトマスク200上で、線幅64 nmLS（ラインアンドスペース）パターン、AFMを用いた吸収層の膜厚測定用の線幅200 nmLSパターン、EUV反射率測定用の4 mm角の低反射部除去部を含んでいる。本実施例では、EUV照射による射影効果の影響がより見えやすくなるように、線幅64 nmLSパターンを、図12に示すようにx方向とy方向それぞれに設計した。

[0074] [実施例1-2]

吸収層14を酸化錫（SnO）と酸化珪素（SiO）とが50：50の比率で均質となる化合物材料で形成し、その膜厚が47 nmになるよう成膜した。酸化珪素（SiO）は、EUV光に対して透明性が高いため、即ち上述した第1の材料群の中で最もEUVの吸収の低い化合物材料であるため、選択した。

次に、吸収層14上に、酸化タンタル（TaO）で形成される最表層15をその膜厚が1.5 nmになるよう成膜した。その結果、低反射部18の膜厚は合計で48.5 nmとなった。なお、吸収層14及び最表層15の各成膜以外は、実施例1-1と同様の方法で、実施例1-2の反射型フォトマスクブランク100及び反射型フォトマスク200を作製した。

[0075] [実施例1-3]

吸収層14を酸化錫（SnO）と酸化珪素（SiO）とが50：50の比率で均質となる化合物材料で形成し、その膜厚が47 nmになるよう成膜した。

次に、吸収層14上に、モリブデン（Mo）で形成される最表層15をその膜厚が13 nmになるよう成膜した。その結果、低反射部18の膜厚は合計で60 nmとなった。なお、吸収層14及び最表層15の各成膜以外は、実施例1-1と同様の方法で、実施例1-3の反射型フォトマスクブランク

１００及び反射型フォトマスク２００を作製した。

[0076] [実施例１－４]

吸収層１４を酸化錫（ SnO ）で形成し、その膜厚が１７ｎｍになるよう成膜した。

次に、吸収層１４上に、酸化タンタル（ TaO ）で形成される最表層１５をその膜厚が１．５ｎｍになるよう成膜した。その結果、低反射部１８の膜厚は合計で１８．５ｎｍとなった。なお、吸収層１４及び最表層１５の各成膜以外は、実施例１－１と同様の方法で、実施例１－４の反射型フォトマスクブランク１００及び反射型フォトマスク２００を作製した。

[0077] [実施例１－５]

吸収層１４を酸化錫（ SnO ）と酸化珪素（ SiO ）とが５０：５０の比率で均質となる化合物材料で形成し、その膜厚が３５ｎｍになるよう成膜した。

次に、吸収層１４上に、酸化タンタル（ TaO ）で形成される最表層１５をその膜厚が１．５ｎｍになるよう成膜した。その結果、低反射部１８の膜厚は合計で３６．５ｎｍとなった。なお、吸収層１４及び最表層１５の各成膜以外は、実施例１－１と同様の方法で、実施例１－５の反射型フォトマスクブランク１００及び反射型フォトマスク２００を作製した。

[0078] [実施例１－６]

吸収層１４を酸化錫（ SnO ）で形成し、その膜厚が１６ｎｍになるよう成膜した。

次に、吸収層１４上に、酸化タンタル（ TaO ）で形成される最表層１５をその膜厚が０．８ｎｍになるよう成膜した。その結果、低反射部１８の膜厚は合計で１６．８ｎｍとなった。なお、吸収層１４及び最表層１５の各成膜以外は、実施例１－１と同様の方法で、実施例１－６の反射型フォトマスクブランク１００及び反射型フォトマスク２００を作製した。

[0079] [実施例１－７]

吸収層１４を酸化錫（ SnO ）で形成し、その膜厚が１７ｎｍになるよう

成膜した。

次に、吸収層 14 上に、酸化タンタル (TaO) で形成される最表層 15 をその膜厚が 0.8 nm になるよう成膜した。その結果、低反射部 18 の膜厚は合計で 17.8 nm となった。なお、吸収層 14 及び最表層 15 の各成膜以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、実施例 1-7 の反射型フォトマスクブランク 100 及び反射型フォトマスク 200 を作製した。

[0080] [比較例 1-1]

吸収層 14 を窒化タンタル (Ta₃N₅) で形成し、その膜厚が 58 nm になるよう成膜した。また、最表層 15 を酸化タンタル (TaO) で形成し、その膜厚 2 nm になるよう成膜した。本比較例は、従来のタンタル (Ta) を主成分とした既存膜の反射型フォトマスクを想定したものである。なお、吸収層 14 及び最表層 15 の各成膜以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、比較例 1-1 の反射型フォトマスクブランク 100 及び反射型フォトマスク 200 を作製した。

[0081] [比較例 1-2]

吸収層 14 を酸化錫 (SnO) と酸化珪素 (SiO₂) とが 40 : 60 の比率で均質となる化合物材料で形成し、その膜厚が 42 nm になるよう成膜した。

次に、吸収層 14 上に、酸化タンタル (TaO) で形成される最表層 15 をその膜厚が 1.5 nm になるよう成膜した。その結果、低反射部 18 の膜厚は合計で 43.5 nm となった。なお、吸収層 14 及び最表層 15 の各成膜以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、比較例 1-2 の反射型フォトマスクブランク 100 及び反射型フォトマスク 200 を作製した。

[0082] [比較例 1-3]

吸収層 14 を酸化錫 (SnO) で形成し、その膜厚が 25 nm になるよう成膜した。また、最表層 15 は形成しなかった。なお、それ以外は、実施例 1-1 と同様の方法で、比較例 1-3 の反射型フォトマスクブランク 100 及び反射型フォトマスク 200 を作製した。

前述の実施例及び比較例において作製した各反射型フォトマスク200の反射層領域における反射率 R_m と、低反射部領域における反射率 R_a とをEUV光による反射率測定装置を用いて測定した。反射率 R_m の測定は4mm角の吸収層除去部で行った。その測定結果から、上述した式(1)を用いてOD値を算出した。

[0083] (水素ラジカル耐性)

図4に示す通り、40MHzのCCP(Capacitively Coupled Plasma:容量結合プラズマ)を使って、流量 1.0^{19} at/(cm^2s)の水素を、チャンバー300内で励起して水素プラズマを発生させ、電極間距離18mmの片方の電極301上に、サンプル302である実施例及び比較例で作製した各反射型フォトマスク200を設置して、各サンプル302について、水素ラジカル耐性を測定した。水素ラジカル耐性の測定は、水素ラジカル処理後に低反射部18の膜厚変化を、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて確認することで行った。また、水素ラジカル耐性の測定は、線幅200nmLSパターンを用いて行った。

[0084] (ウェハ露光評価)

EUV露光装置(NXE3300B:ASML社製)を用いて、EUVボジ型化学増幅型レジストを塗布した半導体ウェハ上に、実施例及び比較例で作製した各反射型フォトマスク200の低反射部パターン18aを転写露光した。このとき、露光量は図12に示すx方向のLSパターンが設計通りに転写するように調節した。具体的には、本露光試験では、図12に示すx方向のLSパターン(線幅64nm)が、半導体ウェハ上で16nmの線幅となるように露光した。電子線寸法測定機により転写されたレジストパターンの観察及び線幅測定を実施し、解像性の確認を行った。

これらの評価結果を表3に示した。

[0085]

[表3]

	吸収層		最表層		低反射部 合計膜厚	マスク特性		
	材料	膜厚	材料	膜厚		OD値	パターン転写性	水素ランカル耐性
実施例1-1	酸化錫	25nm	酸化タンタル	2nm	27nm	○ (2.0)	○ (H-V/ハイアス 4nm)	○
実施例1-2	酸化錫、酸化珪素 (混合比1:1)	47nm	酸化タンタル	1.5nm	48.5nm	○ (1.7)	○ (H-V/ハイアス 5nm)	○
実施例1-3	酸化錫、酸化珪素 (混合比1:1)	47nm	モリブデン	13nm	60nm	○ (1.6)	○ (H-V/ハイアス 6nm)	○
実施例1-4	酸化錫	17nm	酸化タンタル	1.5nm	18.5	△ (1.0)	○ (H-V/ハイアス 6nm)	○
実施例1-5	酸化錫、酸化珪素 (混合比1:1)	35nm	酸化タンタル	1.5nm	36.5nm	△ (1.0)	○ (H-V/ハイアス 6nm)	○
実施例1-6	酸化錫	16nm	酸化タンタル	0.8nm	16.8 nm	△ (0.99)	○ (H-V/ハイアス 6nm)	○
実施例1-7	酸化錫	17nm	酸化タンタル	0.8nm	17.8 nm	△ (1.0)	○ (H-V/ハイアス 6nm)	○
比較例1-1 (既存膜)	窒化タンタル	58nm	酸化タンタル	2nm	60nm	○ (1.5)	△ (H-V/ハイアス 7nm)	○
比較例1-2	酸化錫、酸化珪素 (混合比2:3)	42nm	酸化タンタル	1.5nm	43.5nm	△ (1.0)	x (解像せず)	○
比較例1-3	酸化錫	25nm	-	-	25nm	○ (1.7)	○ (H-V/ハイアス 4nm)	○

[0086] 表3において、比較例1-1では、吸収層14が窒化タンタル(Ta₂N₅)

で形成され、その膜厚が58 nmであり、最表層15が酸化タンタル (TaO) で形成され、その膜厚が2 nmである、タンタル (Ta) 系既存膜を備えた反射型フォトマスク200におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。なお、ウェハ上のレジストパターン寸法は、「パターン転写性」欄の「H-Vバイアス」として記載された数値である。

[0087] 比較例1-1の反射型フォトマスク200のとき、OD値は1.5でパターン転写可能なコントラストが得られた。また、EUV光によるパターンニングの結果、y方向のパターン寸法は9 nmでH-Vバイアス（水平-垂直寸法差）は7 nmとなり、解像するがシャドウイング効果の影響が大きく、転写性の低い結果となった。なお、本実施例において、タンタル (Ta) 系既存膜のH-Vバイアスより小さいバイアス値となった材料および構造の条件を、転写性が改善した条件とする。

[0088] 表3において、実施例1-1では、吸収層14が酸化錫 (SnO) で形成され、その膜厚が25 nmであり、最表層15が酸化タンタル (TaO) で形成され、その膜厚が2 nmである低反射部18を備えた反射型フォトマスク200におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。

実施例1-1の反射型フォトマスク200のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られず、良好な結果になった。OD値は2.0で十分高いコントラストであった。EUV光によるパターンニングの結果、H-Vバイアスは4 nmとなり、今回評価した中で最も良い結果であった。

[0089] 表3において、実施例1-2では、吸収層14が酸化錫 (SnO) と酸化珪素 (SiO) との化合物材料（混合比1:1）で形成され、その膜厚が47 nmであり、最表層15が酸化タンタル (TaO) で形成され、その膜厚が1.5 nmである低反射部18を備えた反射型フォトマスク200におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。

実施例1-2の反射型フォトマスク200のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られず、良好な結果になった。OD値は1.7で十分なコント

ラストであった。酸化珪素 (SiO_2) は EUV 光に対して低吸収の材料であり、混合比も 1 : 1、即ち第 1 の材料群の材料の含有量が 50 原子%であるが、膜厚 47 nm で十分なコントラストが得られた。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 5 nm となり、比較例 1-1 と比べて、シャドウイングの効果を低減してパターン転写性を改善できる結果となった。

[0090] 表 3 において、実施例 1-3 では、吸収層 14 が酸化錫 (SnO_2) と酸化珪素 (SiO_2) との化合物材料 (混合比 1 : 1) で形成され、その膜厚が 47 nm であり、最表層 15 がモリブデン (Mo) で形成され、その膜厚が 13 nm である低反射部 18 を備えた反射型フォトマスク 200 におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。

実施例 1-3 の反射型フォトマスク 200 のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られなかった。OD 値は 1.6 で十分なコントラストであった。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 6 nm でパターン転写することができた。吸収層 14 と最表層 15 との各膜厚を合計すると低反射部 18 の膜厚は 60 nm であったが、吸収層 14 の化合物材料と最表層 15 の材料との組み合わせにより、シャドウイングの効果を低減してパターン転写性を改善することができた。

[0091] 表 3 において、実施例 1-4 では、吸収層 14 が酸化錫 (SnO_2) で形成され、その膜厚が 17 nm であり、最表層 15 が酸化タンタル (TaO_2) で形成され、その膜厚が 1.5 nm である低反射部 18 を備えた反射型フォトマスク 200 におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。

実施例 1-4 の反射型フォトマスク 200 のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られなかった。OD 値は 1.0 であった。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 6 nm でパターン転写することができた。

[0092] 表 3 において、実施例 1-5 では、吸収層 14 が酸化錫 (SnO_2) と酸化珪素 (SiO_2) との化合物材料 (混合比 1 : 1) で形成され、その膜厚が 3

5 nmであり、最表層 15 が酸化タンタル (TaO) で形成され、その膜厚が 1.5 nm である低反射部 18 を備えた反射型フォトマスク 200 におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。

実施例 1-5 の反射型フォトマスク 200 のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られなかった。OD 値は 1.0 であった。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 6 nm でパターン転写することができた。この結果から、第 1 の材料群の材料の含有量を 50 原子%にした吸収層 14 の場合、その膜厚を 35 nm まで薄膜化できることがわかった。

[0093] 表 3 において、実施例 1-6 では、吸収層 14 が酸化錫 (SnO) で形成され、その膜厚が 1.6 nm であり、最表層 15 が酸化タンタル (TaO) で形成され、その膜厚が 0.8 nm である低反射部 18 を備えた反射型フォトマスク 200 におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。

実施例 1-6 の反射型フォトマスク 200 のとき、水素ラジカルに対して僅かな膜厚変化が見られた。最表層 15 の膜厚が薄く、均一な成膜ができておらず、成膜ムラにより選択的に吸収層が膜減りしたと見られる。OD 値は 0.99 であり、転写可能なコントラストとしては十分ではなかった。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 6 nm でパターン転写することができたが、コントラストの不足により、ラインエッジラフネスは大きくなった。

[0094] 表 3 において、実施例 1-7 では、吸収層 14 が酸化錫 (SnO) で形成され、その膜厚が 1.7 nm であり、最表層 15 が酸化タンタル (TaO) で形成され、その膜厚が 0.8 nm である低反射部 18 を備えた反射型フォトマスク 200 におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。

実施例 1-7 の反射型フォトマスク 200 のとき、水素ラジカルに対して実施例 1-6 と同様、僅かな膜厚変化が見られた。OD 値は 1.0 であった。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 6 nm でパターン

転写することができた。実施例 1-6 よりもコントラストが高いため、ラインエッジラフネスの悪化は見られなかった。

[0095] 表 3 において、比較例 1-2 では、吸収層 14 が酸化錫 (SnO) と酸化珪素 (SiO) との化合物材料 (混合比 2 : 3) で形成され、その膜厚が 42 nm であり、最表層 15 が酸化タンタル (TaO) で形成され、その膜厚が 1.5 nm である低反射部 18 を備えた反射型フォトマスク 200 におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。

比較例 1-2 の反射型フォトマスク 200 のとき、OD 値が 1.0 であった。EUV 光によるパターニングの結果、y 方向には転写しなかった。第 1 の材料群の含有比が 50 原子%を下回る場合、吸収層 14 の膜厚を厚くしなければ十分なコントラストは得られず、コントラストを得るために厚膜にすると射影効果が大きくなり、転写性は悪化する結果になった。なお、水素ラジカル耐性の評価は行わなかった。

[0096] 表 3 において、比較例 1-3 では、吸収層 14 が酸化錫 (SnO) で形成され、その膜厚が 25 nm であり、最表層 15 を形成しなかった反射型フォトマスク 200 におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。

比較例 1-2 の反射型フォトマスク 200 のとき、OD 値は 1.7 で十分なコントラストが得られた。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 4 nm となり、高い転写性が得られた。しかし、水素ラジカル耐性評価の結果、処理の前後で膜厚の変化が見られた。

[0097] なお、表 3 では、各評価結果を、優れた特性を備えていると評価した場合には「○」で、使用上問題ない特性を備えていると評価した場合には「△」で、使用上その特性に問題があると評価した場合には「×」で表記している。

実施例 1-1 ~ 1-5 と既存膜 (比較例 1-1) とを比較すると、水素ラジカル耐性は遜色なく、パターン転写性は向上することが明らかである。また、実施例 1-1 ~ 1-7 と比較例 1-3 とを比較すると、吸収層 14 だけ

で形成した低反射部 18 よりも、第 2 の材料群から少なくとも 1 種含む材料で最表層 15 を形成した低反射部 18 の方が、水素ラジカル耐性が高くなることが明らかである。

[0098] また、表 3 の実施例 1-1 ~ 1-7 と比較例 1-1 ~ 1-3 のいずれの反射型フォトマスク 200 においても、洗浄処理の前後で膜厚に変化はなく、洗浄耐性は高い結果であった。

これにより、第 1 の材料群から成る化合物材料を 50 原子%以上含む吸収層 14 上に、第 2 の材料群から成る化合物材料を 80 原子%以上含む最表層 15 を形成した反射型フォトマスク 200 は、転写性、及び水素ラジカル耐性に優れており、射影効果を低減し、且つ長寿命で転写性能の高い反射型フォトマスクであることが明らかである。

[0099] 以下、本発明の第 2 実施形態に係る反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクの実施例について説明する。

[0100] [実施例 2-1]

図 6 に示すように、低熱膨張特性を有する合成石英の基板 11 の上に、シリコン (Si) とモリブデン (Mo) を一対とする積層膜が 40 枚積層されて形成された多層反射膜 12 を形成する。多層反射膜 12 の膜厚は 280 nm であった。

次に、多層反射膜 12 上に、中間膜としてルテニウム (Ru) で形成されたキャッピング層 13 を、膜厚が 2.5 nm になるように成膜した。これにより、基板 11 上には多層反射膜 12 及びキャッピング層 13 を有する反射部 17 が形成されている。

次に、キャッピング層 13 の上に、吸収層 14 を酸化インジウムとゲルマニウムとが 30 : 70 の比率で均質となる材料で、その膜厚が 47 nm になるよう成膜した。インジウムと酸素の原子数比率は、XPS (X 線光電子分光法) で測定したところ 1 : 1.5 であった。また、吸収層 14 の結晶性を XRD (X 線回析装置) で測定したところ、アモルファスであることがわかった。

[0101] 次に、吸収層 14 上に、酸化タンタルで形成される最表層 15 をその膜厚が 2 nm になるよう成膜した。これにより、反射部 17 上には吸収層 14 及び最表層 15 を有する低反射部 18 が形成されている。

次に、基板 11 の多層反射膜 12 が形成されていない側に窒化クロムで形成された裏面導電膜 16 を 100 nm の厚さで成膜し、実施例 2-1 の反射型フォトマスクブランク 100 を作製した。

基板 11 上へのそれぞれの膜の成膜には、多元スパッタリング装置を用いた。各々の膜の膜厚は、スパッタリング時間で制御した。

[0102] 次に、反射型フォトマスク 200 の作製方法について図 7 から図 11 を用いて説明する。

図 7 に示すように、反射型フォトマスクブランク 100 に備えられた低反射部 18 の上に、ポジ型化学増幅型レジスト (SEBP9012: 信越化学社製) を 120 nm の膜厚にスピコートで成膜し、110℃で10分間ベークし、レジスト膜 19 を形成した。

次いで、電子線描画機 (JBX3030: 日本電子社製) によってポジ型化学増幅型レジストで形成されたレジスト膜 19 に所定のパターンを描画した。その後、110℃、10分間ベーク処理を施し、次いでスプレー現像 (SFG3000: シグマメルテック社製) した。これにより、図 8 に示すように、レジストパターン 19a を形成した。

[0103] 次に、レジストパターン 19a をエッチングマスクとして、フッ素系ガスを主体としたドライエッチングにより、最表層 15 のパターニングを行い、図 9 に示すように最表層 15 に最表層パターンを形成した。

次に、塩素系ガスを主体としたドライエッチングにより吸収層 14 のパターニングを行い、吸収パターンを形成した。これにより、図 10 に示すように低反射部パターン 18a を形成した。

次に、残ったレジストパターン 19a の剥離を行い、図 11 に示すように本実施例による反射型フォトマスク 200 を作製した。

[0104] 次に、本実施例による反射型フォトマスク 200 を、80℃の硫酸に10

分間浸漬し、その後アンモニアと過酸化水素水と水を1 : 1 : 20の割合で混合した洗浄液を満たした洗浄槽に、500Wのメガソニックを用いて10分間浸漬し、10分間流水し、洗浄を行った。その後、原子間力顕微鏡（AFM）で膜厚を測定し、成膜時の膜厚と比較したが、膜厚に変化は見られなかった。

本実施例において、低反射部18に形成した低反射部パターン18aは、転写評価用の反射型フォトマスク200上で、線幅64nmLS（ラインアンドスペース）パターン、AFMを用いた吸収層14の膜厚測定用の線幅200nmLSパターン、EUV反射率測定用の4mm角の低反射部除去部を含んでいる。線幅64nmLSパターンは、EUVの斜め照射による射影効果の影響が見えやすくなるように、図12に示すようにx方向とy方向それぞれに設計した。

[0105] [実施例2-2]

吸収層14を酸化インジウムとゲルマニウムが50 : 50の比率で均質となる材料で形成し、その膜厚が47nmになるよう成膜した。インジウムと酸素の原子数比率は、XPS（X線光電子分光法）で測定したところ1 : 1.5であった。

次に、吸収層14上に、酸化タンタルで形成される最表層15をその膜厚が2nmになるよう成膜した。その結果、低反射部18の膜厚は合計で49nmとなった。なお、吸収層14及び最表層15の各成膜以外は、実施例2-1と同様の方法で、実施例2-2の反射型フォトマスクブランク100及び反射型フォトマスク200を作製した。

[0106] [実施例2-3]

吸収層14を酸化インジウムとゲルマニウムが50 : 50の比率で均質となる材料で形成し、その膜厚が33nmになるよう成膜した。インジウムと酸素の原子数比率は、XPS（X線光電子分光法）で測定したところ1 : 1.5であった。

次に、吸収層14上に、酸化タンタルで形成される最表層15をその膜厚

が2 nmになるよう成膜した。その結果、低反射部18の膜厚は合計で35 nmとなった。なお、吸収層14及び最表層15の各成膜以外は、実施例2-1と同様の方法で、実施例2-3の反射型フォトマスクブランク100及び反射型フォトマスク200を作製した。

[0107] [実施例2-4]

吸収層14を酸化インジウムで形成し、その膜厚が26 nmになるよう成膜した。インジウムと酸素の原子数比率は、XPS（X線光電子分光法）で測定したところ1：1.5であった。

次に、吸収層14上に、酸化タンタルで形成される最表層15をその膜厚が2 nmになるよう成膜した。その結果、低反射部18の膜厚は合計で28 nmとなった。なお、吸収層14及び最表層15の各成膜以外は、実施例2-1と同様の方法で、実施例2-4の反射型フォトマスクブランク100及び反射型フォトマスク200を作製した。

[0108] [実施例2-5]

吸収層14を酸化インジウムで形成し、その膜厚が26 nmになるよう成膜した。インジウムと酸素の原子数比率は、XPS（X線光電子分光法）で測定したところ1：1.5であった。

次に、吸収層14上に、ビスマス（Bi）で形成される最表層15をその膜厚が2 nmになるよう成膜した。その結果、低反射部18の膜厚は合計で28 nmとなった。なお、吸収層14及び最表層15の各成膜以外は、実施例2-1と同様の方法で、実施例2-5の反射型フォトマスクブランク100及び反射型フォトマスク200を作製した。

[0109] [比較例2-1]

吸収層14を酸化インジウムで形成し、その膜厚が26 nmになるよう成膜した。インジウムと酸素の原子数比率は、XPS（X線光電子分光法）で測定したところ1：1.5であった。また、最表層15は形成しなかった。なお、それ以外は、実施例2-1と同様の方法で、比較例2-1の反射型フォトマスクブランク100及び反射型フォトマスク200を作製した。

[0110] [比較例 2-2]

吸収層 14 を窒化タンタルで形成し、その膜厚が 58 nm になるよう成膜した。また、最表層 15 は酸化タンタルで形成し、その膜厚が 2 nm になるよう成膜した。本比較例は、従来のタンタルを主成分とした既存膜の反射型フォトリソマスクを想定したものである。なお、吸収層 14 及び最表層 15 の各成膜以外は、実施例 2-1 と同様の方法で、比較例 2-2 の反射型フォトリソマスク 100 及び反射型フォトリソマスク 200 を作製した。

前述の実施例及び比較例において作製した反射型フォトリソマスク 200 の反射層領域の反射率 R_m と低反射部領域の反射率 R_a とを EUV 光による反射率測定装置で測定した。反射率 R_m の測定は 4 mm 角の吸収層除去部で行った。その測定結果から、上述した式 (1) を用いて OD 値を算出した。

[0111] (水素ラジカル耐性)

マイクロ波プラズマを使って、電力 1 kW で水素圧力が 0.36 ミリバール (mbar) 以下の水素ラジカル環境下に、実施例及び比較例で作製した反射型フォトリソマスク 200 を設置した。水素ラジカル処理後での吸収層 4 の膜厚変化を、AFM を用いて確認した。測定は線幅 200 nm LS パターンで行った。

この時、水素ラジカル耐性は膜減り速度が 0.1 nm/s 以下であった場合を「○」と評価し、特に優れていたものは「◎」とした。また、水素ラジカル処理開始直後で数 nm の膜減りがあったものの、その後膜減り速度が 0.1 nm/s 以下であった場合を「△」と評価し、その全てにおいて膜減り速度が 0.1 nm/s 超であった場合を「×」と評価した。なお、本実施例において、「○」以上の評価であれば、使用上何ら問題はないため、合格とした。

[0112] (ウェハ露光評価)

EUV 露光装置 (NXE 3300B : ASML 社製) を用いて、EUV ボジ型化学増幅型レジストを塗布した半導体ウェハ上に、実施例及び比較例で作製した反射型フォトリソマスク 200 の低反射部パターン 18a を転写露光し

た。このとき、露光量は、図 12 の x 方向の L S パターンが設計通りに転写するように調節した。その後、電子線寸法測定機により転写されたレジストパターンの観察及び線幅測定を実施し、解像性の確認を行った。

このとき、HV-バイアスは既存膜の 7.3 nm を「△」、7.3 nm 未満であれば「○」、4.5 nm 以下であれば「◎」とし、OD 値は 1.5 以上であれば「○」、2 以上であれば「◎」とした。なお、HV-バイアスについては、「△」以上の評価であれば、使用上何ら問題はないため、合格とした。また、OD 値については、「○」以上の評価であれば、使用上何ら問題はないため、合格とした。

[0113] これらの評価結果を表 4 に示した。

[0114]

[表4]

	吸収層		最表層		低反射部 合計膜厚	マスク特性		
	材料	膜厚	材料	膜厚		OD値	パターン転写性	水素ラジカル耐性
実施例2-1	酸化インジウム、 ゲルマニウム (混合比30:70)	47nm	酸化タンタル	2nm	49nm	○ (1.73)	○ (H-Vバイアス 5.3nm)	◎
実施例2-2	酸化インジウム、 ゲルマニウム (混合比50:50)	47nm	酸化タンタル	2nm	49nm	◎ (2.33)	○ (H-Vバイアス 7.0nm)	◎
実施例2-3	酸化インジウム、 ゲルマニウム (混合比50:50)	33nm	酸化タンタル	2nm	35nm	○ (1.55)	◎ (H-Vバイアス 4.1nm)	◎
実施例2-4	酸化インジウム	26nm	酸化タンタル	2nm	28nm	○ (1.77)	○ (H-Vバイアス 4.6nm)	◎
実施例2-5	酸化インジウム	26nm	ピスマス	2nm	28nm	○ (1.77)	○ (H-Vバイアス 4.6nm)	○
比較例2-1	酸化インジウム	26nm	-	-	26nm	○ (1.77)	○ (H-Vバイアス 4.6nm)	△
比較例2-2 (既存膜)	窒化タンタル	58nm	酸化タンタル	2nm	60nm	○ (1.54)	△ (H-Vバイアス 7.3nm)	○

[0115] 表4において、比較例2-2では、吸収層14が窒化タンタルで膜厚58nm、最表層15が酸化タンタルで膜厚2nmの、Ta系既存膜におけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。比較例2-2の反射型フォトマスク200のとき、OD値は1.54でパターン転写可能なコントラストが得られた。EUV光によるパターニングの結果、H-Vバイアス（水平-垂直寸法差）は7.3nmとなり、解像するがシャドウイング効果の影響が大きく、転写性の低い結果となった。

- [0116] 表4において、実施例2-1では、吸収層14が酸化インジウムとゲルマニウムからなる材料（混合比30：70）で膜厚47nm、最表層15が酸化タンタルで膜厚2nmのフォトマスクにおけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。実施例2-1の反射型フォトマスク200のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られず、良好な結果になった。OD値は1.73でパターン転写可能なコントラストが得られた。EUV光によるパターニングの結果、H-Vバイアスは5.3nmとなり、比較例2-2と比べて優れたパターン転写性が得られた。
- [0117] 表4において、実施例2-2では、吸収層14が酸化インジウムとゲルマニウムからなる材料（混合比50：50）で膜厚47nm、最表層15が酸化タンタルで膜厚2nmのフォトマスクにおけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。実施例2-2の反射型フォトマスク200のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られず、良好な結果になった。OD値は2.33で実施例2-1よりも高いコントラストが得られた。EUV光によるパターニングの結果、H-Vバイアスは7.0nmとなり、比較例2-2と比べて、シャドウイングの効果を低減してパターン転写性を改善できる結果であるが、実施例2-1と比べるとその性能はやや劣る。
- [0118] 表4において、実施例2-3では、吸収層14が酸化インジウムとゲルマニウムからなる材料（混合比50：50）で膜厚33nm、最表層15が酸化タンタルで膜厚2nmのフォトマスクにおけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。実施例2-3の反射型フォトマスク200のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られず、良好な結果になった。OD値は1.55でパターン転写可能なコントラストが得られた。EUV光によるパターニングの結果、H-Vバイアスは4.1nmとなり、比較例2-2と比べて、シャドウイングの効果を低減してパターン転写性を大きく改善できる結果であり、実施例2-2と比べて、より薄膜にしたほうがOD値、H-Vバイアスのいずれも改善することが分かった。
- [0119] 表4において、実施例2-4では、吸収層14が酸化インジウムで膜厚2

6 nm、最表層 15 が酸化タンタルで膜厚 2 nm のフォトマスクにおけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。実施例 2-4 の反射型フォトマスク 200 のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られなかった。OD 値は 1.77 でありパターン転写可能なコントラストが得られた。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 4.6 nm となり、比較例 2-2 と比べて、シャドウイングの効果を低減してパターン転写性を大きく改善できる結果となった。

[0120] 表 4 において、実施例 2-5 では、吸収層 14 が酸化インジウムで膜厚 26 nm、最表層 15 がビスマス (Bi) で膜厚 2 nm のフォトマスクにおけるマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。実施例 2-5 の反射型フォトマスク 200 のとき、水素ラジカルに対して膜厚変化は見られなかった。OD 値は 1.77 でありパターン転写可能なコントラストが得られた。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 4.6 nm となり、比較例 2-2 と比べて、シャドウイングの効果を低減してパターン転写性を大きく改善できる結果となった。

[0121] 表 4 において、比較例 2-1 では、吸収層 14 が酸化インジウム (O/I n = 1.5) で膜厚 26 nm、最表層 15 を形成しなかった場合のマスク特性とウェハ上のレジストパターン寸法とを示している。比較例 2-1 の反射型フォトマスク 200 のとき、OD 値は 1.77 で十分なコントラストが得られた。EUV 光によるパターニングの結果、H-V バイアスは 4.6 nm となり、高い転写性が得られた。しかし、水素ラジカル耐性評価の結果、水素ラジカル処理開始直後で 1 nm の膜減りがあり、その後膜減りは観測されなかった。

[0122] 実施例 2-1 ~ 2-5 と既存膜 (比較例 2-2) とを比較すると、実施例 2-1 ~ 2-5 の各反射型フォトマスク 200 の水素ラジカル耐性は、既存膜を用いた反射型フォトマスクと同等またはそれ以上であり、パターン転写性は向上することができた。また、比較例 2-1 との対比から、吸収層 14 だけで低反射部 18 を形成するよりも、水素ラジカル耐性のある材料を主材

料として最表層 1 5 を形成した低反射部 1 8 の方が、水素ラジカル耐性が高くなることが明らかとなった。

また、表 4 に示した実施例 2 - 1 ~ 2 - 5 と比較例 2 - 1 ~ 2 - 2 のいずれの反射型フォトマスク 2 0 0 においても、洗浄処理の前後で膜厚に変化はなく、洗浄耐性があるという結果となった。

[0123] これにより、高い k 値を有する材料などで構成された吸収層 1 4 に、水素ラジカル耐性のある材料などで構成された最表層 1 5 を形成した反射型フォトマスク 2 0 0 は、転写性、照射耐性に優れており、射影効果を低減し、且つ長寿命で転写性能の高いフォトマスクである結果となった。つまり、高い k 値を有する材料を含んで形成された吸収層 1 4 上に、水素ラジカル耐性のある材料を含んで形成された最表層 1 5 を備えた反射型フォトマスク 2 0 0 であれば、射影効果を抑制または軽減し、且つ水素ラジカルに対する耐性を備える。

産業上の利用可能性

[0124] 本発明に係る反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクは、半導体集積回路などの製造工程において、EUV 露光によって微細なパターンを形成するために好適に用いることができる。

符号の説明

- [0125] 1 …基板
2 …多層反射膜
3 …キャッピング層
4 …吸収層
5 …最表層
7 …反射部
8 …低反射部
8 a …低反射部パターン
1 0 …反射型フォトマスクブランク
2 0 …反射型フォトマスク

- 1 1 …基板
- 1 2 …多層反射膜
- 1 3 …キャッピング層
- 1 4 …吸収層
- 1 5 …最表層
- 1 6 …裏面導電膜
- 1 7 …反射部
- 1 8 …低反射部
- 1 8 a …低反射部パターン
- 1 9 …レジスト膜
- 1 9 a …レジストパターン
- 1 0 0 …反射型フォトマスクブランク
- 2 0 0 …反射型フォトマスク
- 3 0 0 …チャンバー
- 3 0 1 …電極
- 3 0 2 …サンプル