

明 細 書

発明の名称： 反射型マスクブランク及び反射型マスク

技術分野

[0001] 本発明は、反射型マスクブランク及び反射型マスクに関する。

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いては、転写パターンの最小解像寸法は、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 Ultraviolet）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、ほとんどの物質が高い光吸収性を持つ。このため、EUV用のフォトマスク（EUV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、多層膜上に、窒化物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の積層構造からな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では、多層反射膜上に吸収膜として、イオン注入をされた元素を含む金属膜からなるパターンを形成する反射型EUVマスクが開示されている。

[0004] また、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フォトマスクへの入射光と反射光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フォトマスクに入射するEUV光がEUVフォトマスクのパターン（吸収膜パターン）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」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2では、吸収膜に消衰係数 k が高い材料をイオン注入することで、EUV光に対する吸収を高くし、EUV反射率を抑えることで従来よりも薄い吸収体層の膜厚（60nm以下）が可能となり射影効果を低減できる方法が開示されている。

透過型フォトマスクにおける遮光膜のパターニングには、微細化の進展に伴い、ドライエッチングを用いることが一般化しており、EUVマスクにおける吸収膜のパターニングにもドライエッチングが適用される。しかしながら、一般に、特許文献2で用いられるEUVに対する消衰係数 k が高い材料は、ドライエッチングレートの低い材料である。そのため、吸収膜の加工性が悪く、エッチングマスクとなるレジストも厚くする必要があり、結果として高吸収性材料による微細な吸収膜パターンを形成することが難しいという問題があった。

[0006] また、フォトマスク作製工程の欠陥修正工程において電子線修正エッチングをする際、消衰係数 k が高い材料はエッチングレートが極めて遅く、欠陥の修正が困難な材料であることが大きな問題となる場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-6798号公報

特許文献2：特開2015-73013号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記のような問題を解決するためになされたもので、その目的

とするところは、EUVマスクの吸収膜として高吸収性材料を使用した場合であっても、微細な吸収膜パターンが形成されており、従って射影効果を軽減することができ、且つ電子線修正エッチングを可能とする反射型マスク、及びそれを作製するための反射型マスクブランクを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本発明の一形態に係る反射型マスクブランクは、基板と、前記基板上に形成された多層膜構造を有するEUV光を反射する反射膜と、前記反射膜上に形成された該反射膜を保護する保護膜と、前記保護膜上に形成されたEUV光を吸収する吸収膜と、を有する反射型マスクブランクであって、前記吸収膜は、酸化錫及び酸化インジウムの少なくとも一方を構成する元素を50原子%以上含み、且つフッ素系ガスまたは塩素系ガスに対してエッチングされやすい材料を含むことを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0010] また、本発明の一形態に係る反射型マスクは、基板と、前記基板上に形成された多層膜構造を有するEUV光を反射する反射膜と、前記反射膜上に形成された該反射膜を保護する保護膜と、前記保護膜上に形成されたEUV光を吸収する吸収膜と、を有し、前記吸収膜は、酸化錫及び酸化インジウムの少なくとも一方を構成する元素を50原子%以上含み、且つフッ素系ガスまたは塩素系ガスに対してエッチングされやすい材料を含むことを特徴とする反射型マスクである。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様に係る反射型マスク、及びそれを作製するための反射型マスクブランクによれば、EUV光吸収率が高く、ドライエッチング可能な吸収膜を使用するため、従来よりも薄いレジスト膜厚が使えるようになり、微細な高吸収膜パターンを形成することが可能となる。その結果、射影効果を軽減することができ、ウェハ上で線幅誤差やパターンの位置ずれを低減することが可能となる。また、電子線修正エッチングが可能となる。

このように、本発明の一態様に係る反射型マスク、及びそれを作製するた

めの反射型マスクブランクであれば、EUVマスクの吸収膜として高吸収性材料を使用した場合であっても、微細な吸収膜パターンが形成されており、従って射影効果を軽減することができ、且つ電子線修正エッチングを可能とする反射型マスク、及びそれを作製するための反射型マスクブランクを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の実施形態に係る反射型フォトマスクブランクの構造を示す概略断面図である。

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

[図3]EUV光の波長における各金属の光学定数を示すグラフである。

[図4]本発明の実施形態に係る反射型フォトマスクブランクのEUV光における反射率のシミュレーション結果を示すグラフである。

[図5]本発明の実施形態に係る反射型フォトマスクブランクのEUV光の波長におけるOD値のシミュレーション結果を示すグラフである。

[図6]酸化錫からなる単層吸収膜を電子線修正エッチングした後のサイドエッチングを示す概略断面図である。

[図7]本発明の実施例に係る反射型フォトマスクブランクの構造を示す概略断面図である。

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

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

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

[図11]本発明の実施例に係る反射型フォトマスクの修正工程を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照しつつ、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の各構成について説明する。

(全体構造)

図1は、本発明の実施形態に係る反射型フォトマスクブランク（反射型マスクブランク）10の構造を示す概略断面図である。また、図2は、本発明の実施形態に係る反射型フォトマスク（反射型マスク）20の構造を示す概略断面図である。ここで、図2に示す本発明の実施形態に係る反射型フォトマスク20は、図1に示す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の吸収膜4をパターンニングして形成されたものである。

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上に多層反射膜（反射膜）2、多層反射膜2上にキャッピング層（保護層）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が形成されている。キャッピング層3上に吸収膜4を備え、吸収膜4は少なくとも一層以上で構成されている。

[0014] (基板)

本発明の実施形態に係る基板1には、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。

(多層反射膜)

本発明の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、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から構成されている。例えば、多層反射膜2は、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することができる。

[0015] (キャッピング層)

本発明の実施形態に係るキャッピング層3は、吸収膜4のパターン形成の

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、吸収膜パターンをエッチングする際に、多層反射膜2へのダメージを防ぐエッチングストッパとして機能するものである。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はなくてもかまわない。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、反射型フォトマスク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。

[0016] 図2に示すように、反射型フォトマスクブランク10の吸収膜4の一部を除去することにより、即ち吸収膜4をパターニングすることにより、反射型フォトマスク20の吸収パターン（吸収膜パターン14a）が形成される。EUVリソグラフィにおいて、EUV光は斜めに入射し、反射膜12で反射されるが、吸収膜パターン14a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光を吸収する吸収膜パターン14aの厚さを薄くすることで低減される。吸収膜パターン14aの厚さを薄くするためには、従来の材料よりEUV光に対す吸収性の高い材料、つまり波長13.5nmに対する消衰係数 k の高い材料を適用することが好ましい。

[0017] 図3は、各金属材料のEUV光の波長13.5nmに対する光学定数を示すグラフである。図3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。従来の吸収膜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 を有する化合物材料であれば、従来に比べて吸収膜4の厚さを薄くすることが可能である。消衰係数 k が0.06以上である材料を主成分として使用すれば、吸収膜4の厚さを十分に薄くすることが可能であり、射影効果を低減できる。

[0018] 上記のような光学定数（ n k 値）の組み合わせを満たす材料としては、図3に示すように、例えば、銀（Ag）、インジウム（In）、錫（Sn）、ニッケル（Ni）、テルル（Te）など存在し、それらの消衰係数 k は0.07から0.08の範囲内にある。上記材料であれば、その消衰係数 k を、

従来の吸収膜材料であるタンタル（Ta）の消衰係数0.041に対して約2倍と大幅に大きくできるため、高い光吸収性が得られる。しかしながら、これらの高吸収性材料は、ドライエッチング性が悪い（換言すると、これらの元素のハロゲン化物の揮発性が低い）ためにマスクに加工が困難である、あるいはその融点が低いためにマスク作製時やEUV露光時の熱に耐えられず、マスクとしての実用性に乏しいものがほとんどである。

[0019] そのような欠点を回避するため、本実施形態に係る反射型フォトマスクブランク10の吸収膜4及び反射型フォトマスク20の吸収膜パターン14aは、酸化錫（SnO）膜または酸化インジウム（InO）膜で形成されている。錫（Sn）単体またはインジウム（In）単体では、それぞれの融点が230℃付近、160℃付近と低く、熱的安定性に問題があるが、酸化錫（SnO）膜または酸化インジウム（InO）膜にすることで、それぞれの融点を大幅に高くできる。実際に反応性スパッタリングにより酸化錫（SnO）膜を複数作製し、熱分析装置によりその融点を測定したところ、酸化錫（SnO）膜は1630℃、酸化インジウム（InO）膜は1910℃とそれぞれの単体より融点が高いことが分かった。

[0020] また、酸化錫（SnO）膜や酸化インジウム（InO）膜は化学的に安定であるため、ドライエッチングする際に一般的に用いられるフッ素系ガス（例えば、CF₄ガスやSF₆ガスなどのフッ素を含むエッチングガス）または塩素系ガス（例えば、Cl₂ガスやHClガスなどの塩素を含むエッチングガス）によりエッチングされにくい傾向がある。この場合、ドライエッチングレートが低いため、吸収膜4上に形成されるレジストも厚くする必要があり、結果として微細な吸収膜パターン14aを形成することが難しくなる傾向がある。

[0021] これに対し、酸化錫（SnO）膜または酸化インジウム（InO）膜に、フッ素系ガスまたは塩素系ガスに対してエッチングされやすい特性を有する材料をそれぞれ混合することで、フッ素系ガスまたは塩素系ガスを使用したときのエッチングレートが改善可能となる。これにより吸収膜4上のレジス

ト膜厚を薄くすることができ、結果として高吸収性材料による微細な吸収膜パターン14aを形成する難度を下げることができる。

一般に、ドライエッチングは、プラズマ中で導入ガスが電子と衝突し、活性ラジカルや種々の形に解離した反応性イオンが発生してエッチングを引き起こすが、エッチング表面に低沸点の揮発性生成物を形成するほどエッチングされやすい。そして、その指標となるのは、被エッチング材料と導入ガスとによる反応生成物の沸点や蒸気圧である。すなわち、沸点が低い反応生成物ほど気化して蒸気圧は高くなり排気されやすい。

[0022] 反射型フォトマスクブランク10の吸収膜4のエッチングにおいて、上述した「エッチングされやすい」、「エッチングされにくい」の定義について、以下説明する。

塩素系ガスに対してエッチングされやすい場合とは、エッチングによって生成する少なくとも一種の塩素系化合物の沸点が250℃以下であることを意味し、塩素系ガスに対してエッチングされにくい場合とは、エッチングによって生成する化学量論的にとり得る形態の塩化物の沸点が300℃以上であることを意味する。なお、フッ素系ガスに対しても同様である。

[0023] 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に備わる吸収膜4及び反射型フォトマスク20に備わる吸収膜パターン14aは、フッ素系ガスまたは塩素系ガスに対してエッチングされやすい混合材料を含む酸化錫(SnO)膜または酸化インジウム(InO)膜であって、酸化錫(SnO)または酸化インジウム(InO)に対する上記混合材料の原子数比が0%超45%以下の範囲内の膜である。すなわち、酸化錫(SnO)または酸化インジウム(InO)の原子数比が50%より多く、100%未満の膜である。この範囲の化合物材料であれば、EUV光に対する光学定数である屈折率はほとんど変化しない。また、消衰係数kは原子数比によって変化するが、吸収膜4(吸収膜パターン14a)について、膜厚45nm以下、EUV反射率3%以下を達成することができる。これにより、フッ素系ガスまたは塩素系ガスに対してエッチングされやすい混合材料を含む酸化錫(SnO)

膜または酸化インジウム（ InO ）膜は、既存の吸収膜の形成材料であるタンタル（ Ta ）より高い光吸収性が得られる。

[0024] 実際に、酸化錫（ SnO ）の含有量が50%より多く、100%未満の範囲であって、各々の金属の含有量を変化させたシリコン（ Si ）を含む酸化錫（ SnO ）膜サンプルを複数作製し、EUV光波長（13.5nm）における反射率を測定すると、既存のタンタル（ Ta ）吸収膜の膜厚（60nm程度）のよりも薄い膜厚でEUV反射率3%以下を達成することができている。

つまり、本実施形態に係る反射型マスクブランク10は、基板1と、基板1上に形成された多層膜構造を有するEUV光を反射する反射膜2と、反射膜2上に形成された反射膜2を保護するキャッピング層3と、キャッピング層3上に形成されたEUV光を吸収する吸収膜4と、を有し、吸収膜4は、酸化錫（ SnO ）及び酸化インジウム（ InO ）の少なくとも一方を構成する元素を50原子%以上含み、且つフッ素系ガスまたは塩素系ガスに対してエッチングされやすい材料を含んでいる。

[0025] また、本実施形態に係る反射型マスク20は、基板11と、基板11上に形成された多層膜構造を有するEUV光を反射する反射膜12と、反射膜12上に形成された反射膜12を保護するキャッピング層13と、キャッピング層13上に形成されたEUV光を吸収する吸収膜パターン14aと、を有し、吸収膜パターン14aは、酸化錫（ SnO ）及び酸化インジウム（ InO ）の少なくとも一方を構成する元素を50原子%以上含み、且つフッ素系ガスまたは塩素系ガスに対してエッチングされやすい材料を含んでいる。

[0026] 吸収膜4（吸収膜パターン14a）に混合する材料は、上記エッチングプロセスを実現するため、フッ素系ガスまたは塩素系ガスに対してエッチングされやすい材料、即ちフッ素系化合物または塩素系化合物の沸点が低い物質を用いることが望ましい。つまり、吸収膜4（吸収膜パターン14a）に混合する材料としては、フッ素化または塩素化させた状態において、その沸点がより低くなるような物質を選択することが望ましい。

[0027] 表1に、本実施形態に係る反射型フォトリソマスク20の吸収材（主成分）として好適な錫（Sn）、インジウム（In）、及び混合する材料として好適な金属のハロゲン系化合物の沸点を示した。表1の数値は各種文献（CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition（2016）など）及びウェブサイトで見られる値をまとめたものである。表1に示すようにフッ素系ガスにエッチングされやすい混合材料としては珪素、アンチモン、イリジウム、オスミウム、レニウム、タングステン、ゲルマニウム、ヒ素、バナジウム、セレン、モリブデン、タンタルが望ましい。塩素系ガスにエッチングされやすい混合材料としては珪素、クロム、ゲルマニウム、ヒ素、バナジウム、チタン、タンタル、アルミニウムなどが望ましい。また、これらの混合材料の酸化物、窒化物、酸窒化物、あるいは窒化ホウ素化物を用いてもよい。また、エッチングガスとしてフッ素系ガス及び塩素系ガスの混合ガスを用いてもよく、反応促進のために酸素ガスや水素ガス等の非ハロゲン系のガスを含んでいてもよい。

[0028]

[表1]

材料	ハロゲン系化合物の沸点 (°C)	
	フッ素系	塩素系
Sn	705	114.1
In	>1200	300
Ta	229.5	242
Si	-18.9	145
Sb	150	283
Ir	53	-
Os	45.9	450
Re	33.8	-
Cr	400	117
W	17.5	275.6
Ge	-36.6	84
As	63	130
V	48.3	148.5
Se	-46.6	196
Ti	284	136.4
Mo	35	268
Al	-	182.7

[0029] E U V 露光に限らず、投影露光による転写を実現するうえで、フォトマスクに要求される光学特性は、第一にマスクコントラストである。通常、透過型マスクにおいて、マスクコントラストは、透明基板部を透過した透過率を T_0 、遮光膜を含むパターン部を透過した透過率を T とするとき、下記 (1) 式で評価される。

$$OD = -\log (T / T_0) \quad \cdots \quad (1)$$

ここで、OD は光学濃度 (Optical Density) と呼ばれ、遮光膜の遮光性の程度を表す。

E U V マスクにおいても、マスクコントラストは同様に評価でき、多層反

射膜 12 と保護膜 13 とからなる高反射部による反射率を R_0 、吸収膜パターン 14a を含む低反射部からの反射率を R とすると（図 2 参照）、透過型マスクと同様に、下記（2）式で評価される。

$$OD = -\log(R/R_0) \quad \dots \quad (2)$$

[0030] 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 20 において、一般に、OD 値は高いほど好ましい。図 4 に示す EUV 光反射率及び図 5 に示す OD 値は、各々吸収膜 4 の下には厚さ 2.5 nm の Ru によるキャッピング層（保護層）3、さらにその下には Si と Mo を一対とする積層膜を複数（例えば 40 対）積層させた多層反射膜 2、その下に平坦な合成石英基板（基板 1）、さらにその合成石英基板の裏面には窒化クロム（CrN）からなる裏面導電膜が存在する反射型フォトマスクブランク 10 に対して、各層の光学定数（屈折率、消衰係数）及び膜厚を用いて計算されている。つまり、OD 値は、図 1 に示す反射型フォトマスクブランク 10 及び図 2 に示す反射型フォトマスク 20 のそれぞれの基板 1 の裏面に裏面導電膜が設けられた構成に基づいて計算されている。しかしながら、本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 20 の多層反射膜 2、12、キャッピング層 3、13、裏面導電膜及び基板 1、11 の材料や膜厚は、これらに限定されるものではない。

[0031] 図 4 から分かるように、タンタル（Ta）膜に対して、シリコン（Si）を含む酸化錫（SnO）膜は、例えば同じ膜厚の場合、EUV 光反射率を大幅に低くできる。また、タンタル（Ta）膜に対して、シリコン（Si）を含む酸化錫（SnO）膜は、同じ反射率の場合に膜厚を大幅に低減できる。このようにタンタル（Ta）を含む酸化錫（SnO）膜は、EUV 光の波長における高吸収膜を構成する構成要素として有効である。

図 5 から分かるように、1 以上の OD 値を得るためには、タンタル（Ta）膜は少なくとも約 40 nm の膜厚が必要であるのに対して、シリコン（Si）を含む酸化錫（SnO）膜は約 18 nm の膜厚でよい。このように、シリコン（Si）を含む酸化錫（SnO）膜は、OD 値という観点からも、タ

ンタル（T a）膜と比較して、吸収膜4の全体の厚さを低減できる構成要素として有効であることが分かる。

[0032] また、2以上のOD値を得るためには、タンタル（T a）膜は少なくとも約70nmの膜厚が必要であるのに対して、シリコン（S i）を含む酸化錫（S n O）膜は33nmの膜厚でよい。このように、シリコン（S i）を含む酸化錫（S n O）膜は、2以上のOD値においても、タンタル（T a）膜と比較して、吸収膜4の全体の厚さを低減できる構成要素として有効であることが分かる。従来の吸収膜では、70nm（OD値が2）程度の膜厚のタンタル（T a）膜が標準的に用いられている。

このように、シリコン（S i）を含む酸化錫（S n O）膜を吸収膜4（吸収膜パターン14a）として用いることで、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20の基本性能を示すOD値を維持したまま、吸収膜4（吸収膜パターン14a）を薄くすることが可能になる。

[0033] 次に、射影効果の影響を評価するために、タンタル（T a）膜とシリコン（S i）を含む酸化錫（S n O）膜のそれぞれで、膜厚を変更したときに、HVバイアス値がどのように変化するかをシミュレーションにより比較した。HVバイアス値は、マスクパターンの向きに依存した転写パターンの線幅差、つまり、水平（H o r i z o n t a l : H）方向の線幅と垂直（V e r t i c a l : V）方向の線幅との差のことである。H方向の線幅は、入射光と反射光が作る面（以下、「入射面」と称する場合がある）に直交する線状パターンの線幅を示し、V方向の線幅は、入射面に平行な線状パターンの線幅を示している。つまり、H方向の線幅は、入射面に平行な方向の長さであり、V方向の線幅は、入射面に直交する方向の長さである。

[0034] 射影効果により影響を受けるのは、H方向の線幅であり、転写パターンのエッジ部のコントラスト低下やH方向の線幅の減少が生じる。射影効果の影響を受けたパターンは、転写後の線幅が所望の線幅よりも小さくなる。一方、V方向の線幅は、射影効果の影響をほとんど受けない。このため、入射面に垂直な方向の転写パターンの線幅と入射面に平行な方向の転写パターンの

線幅とで、線幅差（HVバイアス）が生じる。

ここで、既存のタンタル（Ta）膜（膜厚60nm）及びシリコン（Si）を含む酸化錫（SnO）膜（膜厚26nm）のそれぞれのHVバイアス値を比較したところ、表2に示すように、HVバイアス値は、タンタル（Ta）膜では7.3nmと非常に大きいのが、シリコン（Si）を含む酸化錫（SnO）膜では4.0nmと大幅に低減でき、改善されている。このように、本実施形態の反射型フォトリソマスクブランク10及び反射型フォトリソマスク20では、吸収膜4（吸収膜パターン14a）の形成材料にシリコン（Si）を含む酸化錫（SnO）膜を用いることで、射影効果の影響（HVバイアス）を大幅に低減できることが分かる。

[0035] 前述の通り、熱的耐性を持たせるために吸収膜4（吸収膜パターン14a）に使用される材料は、単体よりは酸化物であることが望ましい。熱的耐性を持たせるためには確実に単体と酸素が結合している状態であることが必要である。つまり、本実施形態の吸収膜4（吸収膜パターン14a）に使用される酸化錫（SnO）膜、酸化インジウム（InO）膜としては、錫（Sn）に対する酸素（O）の原子数比（O/Sn）が1.5以上2.5以下の間にある酸化錫（SnO）膜、インジウム（In）に対する酸素（O）の原子数比（O/In）が1.0以上2.0以下の間にある酸化インジウム（InO）膜であることが好ましい。

[0036] 図6は吸収膜14を形成する主成分（形成材料）として酸化錫（SnO）を選択し、反射型フォトリソマスク20を作製した際の電子線修正エッチング処理後の吸収膜パターン14aを示す概略断面図である。

電子線修正エッチングは、例えばフッ素系ガス（XeF₂）のようなエッチングガスを供給しつつ、被エッチング箇所に電子線を照射することにより、フッ素のエッチャントの反応性を促進して酸化錫（SnO）をエッチングする。しかし、酸化錫（SnO）はフッ素系ガスに対するエッチング耐性が強く、エッチングに極めて長い時間が掛かるため、図6の14bに示すようなサイドエッチングBSと呼ばれるエッチング方向とは垂直なダメージが発生

することがある。サイドエッチングBSが大きいと電子線修正エッチングした箇所の線幅が大きくなりすぎるため、エッチングガスに対するエッチング耐性が強く、エッチングに極めて長い時間が掛かることは、修正に失敗する原因の一つとなる。

[0037] そこで、フッ素系ガスに対してエッチングがされやすい材料、即ちフッ素系化合物の沸点が250℃以下である材料を含有する酸化錫(SnO)を吸収膜4(吸収膜パターン14a)として使用することで、修正エッチングレートが改善し、サイドエッチングBSを2nm以下に抑制することができるため、電子線修正エッチングの成功率を向上することが可能である。従って、フッ素系ガスによって修正サイドエッチングBSが2nm以下である場合、修正エッチングレートが速い材料と言える。酸化インジウム(InO)を4(吸収膜パターン14a)として使用した場合についても同様である。

[0038] また、フッ素系ガスによる電子線修正エッチングで下地の保護膜13がエッチングされてしまう場合、塩素系ガス(NOCl)による電子線修正エッチングが可能である。酸化インジウム(InO)は塩素系ガスに対してエッチングされにくいいため、同様にサイドエッチングBSが発生してしまうことがある。その場合、塩素系ガスに対してエッチングがされやすい材料、即ち塩素系化合物の沸点が250℃以下である材料を含有する酸化インジウム(InO)を吸収膜4(吸収膜パターン14a)として使用することで、修正エッチングレートが改善し、サイドエッチングBSを抑制することができるため、電子線修正エッチングの成功率を向上することが可能である。

[0039] 吸収膜4(吸収膜パターン14a)に混合する材料は、上記エッチングプロセスを実現するため、フッ素系ガスまたは塩素系ガスにより電子線修正エッチングが可能である材料、即ちフッ素系化合物または塩素系化合物の沸点が250℃以下であることが望ましい。具体的には、表1に示すようにフッ素系ガスにエッチングがされやすい混合材料としては珪素、アンチモン、イリジウム、オスミウム、レニウム、タングステン、ゲルマニウム、ヒ素、バナジウム、セレン、モリブデン、タンタルが望ましい。塩素系ガスにエッチン

グされやすい混合材料としては珪素、クロム、ゲルマニウム、ヒ素、バナジウム、チタン、タンタル、アルミニウムなどが望ましい。また、これらの混合材料の酸化物、窒化物、酸窒化物、あるいは窒化ホウ素化合物を用いてもよい。また、エッチングガスとしてフッ素系ガスと塩素系ガスの混合ガスを用いてもよい。

[0040] このように、本実施形態に係る吸収膜4（吸収膜パターン14a）は、電子線修正時における修正エッチングレートが、酸化錫（ SnO ）及び酸化インジウム（ InO ）の少なくとも一種のみで構成された吸収膜（吸収膜パターン）の電子線修正時における修正エッチングレートに比べて、速い材料を含んでいる。ここで、「電子線修正時における修正エッチングレートが速い材料」とは、上述した「フッ素系ガスまたは塩素系ガスにより電子線修正エッチングが可能である材料」を意味する。

[0041] また、上述した混合材料を用いることによりマスク洗浄に一般に使用されるSPM（硫酸過水）やAPM（アンモニア・過酸化水素水混合液）のような薬液に対する耐性が低下し、吸収膜表面が荒れ、反射率に悪影響を及ぼすなどの弊害が生じる場合、吸収膜4（吸収膜パターン14a）の上に洗浄耐性のある層を1～5nm程度設けてもよい。別の方法としてはマスク表面に露出している吸収膜4（吸収膜パターン14a）、あるいはキャッピング層3、13を覆うように、洗浄耐性のある被覆膜を設けてもよい。

洗浄耐性のある層または被覆膜に使用される材料としては、例えば、 SiO_2 、 SiON 、 TaO 、 TaN 、 TaBN 、 CrN 、 CrON 、 CrO 、 TiO_2 などの化合物を少なくとも一つ含んだ材料が挙げられる。

[0042] [実施例1]

以下、本発明に係る反射型フォトマスクブランクおよびフォトマスクについて図と表を用いて実施例を説明する。

図7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を形成した。多層反射膜12の膜厚は280nm

mとした。

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、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を有する反射部が形成されている。キャッピング層13の上に、酸化錫（SnO）と珪素（Si）とで形成された吸収膜14をその膜厚が26nmになるよう成膜した。錫（Sn）、酸素（O）、珪素（Si）の原子数比率は、XPS（X線光電子分光法）で測定したところ31.7：63.3：5.0であった。また、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。

[0043] 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（CrN）で形成された裏面導電膜15を100nmの厚さで成膜し、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。

上記の珪素（Si）を含む酸化錫（SnO）膜について、反射層領域の反射率R₀と、吸収膜領域の反射率Rを、EUV光による反射率測定装置で測定した。その測定結果から、マスク特性であるOD値を計算した結果、表2に示すように、EUV反射率が0.08%、OD値が2.9に作製できていることが分かった。

[0044] 次に、反射型フォトマスク200の作製方法について図8から図10を用いて説明する。

図8に示すように、反射型フォトマスクブランク100に備えられた吸収膜14の上に、ポジ型化学増幅型レジスト（SEBP9012：信越化学社製）を120nm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16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16に所定のパターンを描画し

た。その後、 110°C 、 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9に示すように、レジストパターン16aを形成した。

- [0045] 次に、図9に示すようにレジストパターン16aをエッチングマスクとして、塩素系ガスとフッ素系との混合ガスを主体としたドライエッチングにより吸収膜14のパターニングを行い、吸収膜パターン14aを形成した。ここで、レジスト膜16に対するエッチング選択比（レジスト選択比）の計算を行い、既存の酸化錫（ SnO ） 100% の膜または酸化インジウム（ InO ） 100% の膜に対して、選択比が向上している場合を「○」、選択比が悪化している場合を「×」とした。比較対象は主成分の膜と同一の膜である。

表2に示すように本ブランクのレジスト選択比は酸化錫（ SnO ） 100% の膜と比較して向上していることがわかった。

- [0046] 次に、図10に示すように残存したレジストパターン16aの剥離を行い、吸収膜パターン14aを形成し、実施例1の反射型フォトマスク200を作製した。実施例1において、低反射層として機能する吸収膜14で形成された吸収膜パターン14aは、線幅 64nmLS （ラインアンドスペース）パターンとした。この線幅 64nmLS パターンは、EUV照射による射影効果の影響が見えやすくなるように、x方向とy方向にそれぞれ設計した。

- [0047] 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、後述する各実施例及び後述する各比較例で作製した反射型フォトマスク200の吸収膜パターン14aを転写露光した。このとき、露光量は、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。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、解像性とHVバイアスの確認を行った。より詳しくは、実施例1では、y方向のLSパターンが適切に転写され、既存のタンタル（Ta）マスクを用いた場合と比較したときのHVバイアスの大小で評価した。つまり、x方向のLSパターンが設計通りに転写す

るように調節した状態で、y方向のLSパターンが設計通りに転写され、HVバイアスが既存のタンタル（Ta）マスクを用いた場合よりも小さい場合を「合格」とし、設計通りに転写されない場合（y方向のLSパターンが解像しない場合）、あるいはHVバイアスが既存のタンタル（Ta）マスクを用いた場合よりも大きいを「不合格」とした。表2に示すように、y方向のLSパターン寸法は設計値16.0nmに対して、12.0nm、HVバイアスが4.0nmであった。つまり、実施例1の反射型フォトマスク200は、使用上問題のないパターン転写性を備えていた。

[0048] なお、上述した「既存のタンタル（Ta）マスク」については、表2において「参考例」として記載した。

図11に反射型フォトマスク200における吸収膜パターン14aの一部を拡大した図を示す。ここでは、レジストパターン16aを用いてドライエッチング処理により、形成した吸収膜パターン14aに対して電子線修正エッチングを行う際の具体的な手法について解説する。まず、最表層である吸収膜パターン14aに対して電子線修正機（MeRiT MG45：Carl Zeiss社製）を用いて、フッ素系ガスと酸素とを混合したガス雰囲気にて電子線を照射し電子線修正エッチングを行った。この時のフッ素ガス流量は温度にて制御されるコールドトラップ技術を用いた。その温度はフッ素が-26℃（以降、制御温度とする）、酸素が-43℃であった。その際のサイドエッチングBSはSEM（LWM9045：ADVANTEST社製）にて線幅を計測し、1nm未満であることを確認した。

[0049] なお、表2の「判定」の欄には、既存のタンタル（Ta）マスクと比較して、OD値及び転写性の両観点において優位性を見いだせた場合には「○」を、OD値及び転写性の少なくとも一方の観点において優位性を見いだせなかった場合には「△」を、OD値及び転写性の少なくとも一方の観点において劣っていた場合には「×」を記載した。

[0050]

[表2]

	組成	膜厚	反射率	OD値	レジスト 選択比	x方向寸法 (nm)	y方向寸法 (nm)	HVバイアス (nm)	BS 2nm以下	判定
実施例1	Sn+O(1:2) 95% Si 5%	26	0.08	2.9	○	16.0	12.0	4.0	○	○
実施例2	Sn+O(1:2) 50% Si 50%	45	1.80	1.6	○	16.0	10.7	5.3	○	○
比較例1	Sn+O(1:2) 30% Si 70%	45	5.07	1.1	○	16.0	12.9	3.1	○	△
実施例3	In+O(2:3) 95% Mo 5%	27	0.97	1.8	○	16.0	11.5	4.5	○	○
実施例4	In+O(2:3) 60% Mo 40%	34	2.32	1.4	○	16.0	11.0	5.0	○	○
比較例2	In+O(2:3) 60% Mo 40%	42	1.02	1.8	○	16.0	7.0	9.0	○	×
比較例3	In+O(2:3) 60% Mo 40%	50	0.68	2.0	○	16.0	-	-	○	×
比較例4	In+O(2:3) 40% Mo 60%	45	6.55	1.0	○	16.0	6.4	9.6	○	×
参考例	TaO 2nm TaN 58nm	60	1.83	1.5	○	16.0	8.7	7.3	○	△

[0051] [実施例2]

吸収膜14を酸化錫(SnO)と珪素(Si)で形成し、その膜厚が45nmになるよう成膜した。錫(Sn)と酸素(O)と珪素(Si)の原子数比率は、XPS(X線光電子分光法)で測定したところ16.7:33.3

: 50.0であった。その他の膜の形成方法とマスク作製方法は実施例1と同様である。レジスト膜16に対するエッチング選択比（レジスト選択比）を計算したところ、酸化錫（SnO）100%の膜よりよいことが分かった。

[0052] また、EUV光による反射率測定装置で測定を行うとともに、マスク特性であるOD値を計算した結果、表2に示すように、EUV反射率が1.8%、OD値が1.6に作製できていることが分かった。

EUV露光による転写性評価では、y方向のLSパターン寸法は設計値16.0nmに対して、10.7nm、HVバイアスが5.3nmであった。つまり、実施例2の反射型フォトマスク200は、使用上問題のないパターン転写性を備えていた。

電子線エッチング修正では、フッ素ガス流量の制御温度を-20℃とし、酸素が-43℃であった。その際のサイドエッチングBSは1nm未満であることを確認した。

[0053] [比較例1]

吸収膜14を酸化錫（SnO）と珪素（Si）で形成し、その膜厚が45nmになるよう成膜した。錫（Sn）と酸素（O）と珪素（Si）の原子数比率は、XPS（X線光電子分光法）で測定したところ10.0:20.0:70.0であった。その他の膜の形成方法とマスク作製方法は実施例1と同様である。レジスト膜16に対するエッチング選択比（レジスト選択比）を計算したところ、酸化錫（SnO）100%の膜よりよいことが分かった。

[0054] また、EUV光による反射率測定装置で測定を行うとともに、マスク特性であるOD値を計算した結果、表2に示すように、EUV反射率が5.1%、OD値が1.1に作製できていることが分かった。つまり、既存のタンタル（Ta）マスクよりEUV光反射率が高くなってしまった。

EUV露光による転写性評価では、y方向のLSパターン寸法は設計値16.0nmに対して、12.9nm、HVバイアスが3.1nmであった。

電子線エッチング修正では、フッ素ガス流量の制御温度を -20°C とし、酸素が -43°C であった。その際のサイドエッチングBSは1nm未満であることを確認した。

[0055] [実施例3]

吸収膜14を酸化インジウム(InO)とモリブデン(Mo)で形成し、その膜厚が27nmになるよう成膜した。インジウム(In)と酸素(O)とモリブデン(Mo)の原子数比率は、XPS(X線光電子分光法)で測定したところ38.0:57.0:5.0であった。その他の膜の形成方法とマスク作製方法は実施例1と同様である。レジスト膜16に対するエッチング選択比(レジスト選択比)を計算したところ、酸化インジウム(InO)100%の膜よりよいことが分かった。

[0056] また、EUV光による反射率測定装置で測定を行うとともに、マスク特性であるOD値を計算した結果、表2に示すように、EUV反射率が1.0%、OD値が1.8に作製できていることが分かった。

EUV露光による転写性評価では、y方向のLSパターン寸法は設計値16.0nmに対して、11.5nm、HVバイアスが4.5nmであった。つまり、実施例3の反射型フォトマスク200は、使用上問題のないパターン転写性を備えていた。

電子線エッチング修正では、フッ素ガス流量の制御温度を -20°C とし、酸素が -43°C であった。その際のサイドエッチングBSは1nm未満であることを確認した。

[0057] [実施例4]

吸収膜14を酸化インジウム(InO)とモリブデン(Mo)で形成し、その膜厚が34nmになるよう成膜した。インジウム(In)と酸素(O)とモリブデン(Mo)の原子数比率は、XPS(X線光電子分光法)で測定したところ24.0:36.0:40.0であった。その他の膜の形成方法とマスク作製方法は実施例1と同様である。レジスト膜16に対するエッチング選択比(レジスト選択比)を計算したところ、酸化インジウム(InO)

) 100%の膜よりよいことが分かった。

[0058] また、EUV光による反射率測定装置で測定を行うとともに、マスク特性であるOD値を計算した結果、表2に示すように、EUV反射率が2.3%、OD値が1.4に作製できていることが分かった。

EUV露光による転写性評価では、y方向のLSパターン寸法は設計値16.0nmに対して、11.0nm、HVバイアスが5.0nmであった。つまり、実施例4の反射型フォトマスク200は、使用上問題のないパターン転写性を備えていた。

電子線エッチング修正では、フッ素ガス流量の制御温度を-20℃とし、酸素が-43℃であった。その際のサイドエッチングBSは1nm未満であることを確認した。

[0059] [比較例2]

吸収膜14を酸化インジウム(In₂O₃)とモリブデン(Mo)で形成し、その膜厚が42nmになるよう成膜した。インジウム(In)と酸素(O)とモリブデン(Mo)の原子数比率は、XPS(X線光電子分光法)で測定したところ24.0:36.0:40.0であった。その他の膜の形成方法とマスク作製方法は実施例1と同様である。レジスト膜16に対するエッチング選択比(レジスト選択比)を計算したところ、酸化インジウム(In₂O₃)100%の膜よりよいことが分かった。

[0060] また、EUV光による反射率測定装置で測定を行うとともに、マスク特性であるOD値を計算した結果、表2に示すように、EUV反射率が1.0%、OD値が1.8に作製できていることが分かった。

EUV露光による転写性評価では、y方向のLSパターン寸法は設計値16.0nmに対して、7.0nm、HVバイアスが9.0nmであった。つまり、比較例3の反射型フォトマスク200は、既存のタンタル(Ta)マスクよりパターン転写性が悪く、優位性は見いだせなかった。

電子線エッチング修正では、フッ素ガス流量の制御温度を-20℃とし、酸素が-43℃であった。その際のサイドエッチングBSは1nm未満であ

ることを確認した。

[0061] [比較例 3]

吸収膜 14 を酸化インジウム (InO) とモリブデン (Mo) で形成し、その膜厚が 50 nm になるよう成膜した。インジウム (In) と酸素 (O) とモリブデン (Mo) の原子数比率は、XPS (X線光電子分光法) で測定したところ 24.0 : 36.0 : 40.0 であった。その他の膜の形成方法とマスク作製方法は実施例 1 と同様である。レジスト膜 16 に対するエッチング選択比 (レジスト選択比) を計算したところ、酸化インジウム (InO) 100% の膜よりよいことが分かった。

[0062] また、EUV 光による反射率測定装置で測定を行うとともに、マスク特性である OD 値を計算した結果、表 2 に示すように、EUV 反射率が 0.7%、OD 値が 2.0 に作製できていることが分かった。

EUV 露光による転写性評価では、y 方向の LS パターン寸法は設計値 16.0 nm に対して、解像しなかった。つまり、比較例 4 の反射型フォトマスク 200 は、既存のタンタル (Ta) マスクよりパターン転写性が悪く、優位性は見いだせなかった。

電子線エッチング修正では、フッ素ガス流量の制御温度を -20℃ とし、酸素が -43℃ であった。その際のサイドエッチング BS は 1 nm 未満であることを確認した。

[0063] [比較例 4]

吸収膜 14 を酸化インジウム (InO) とモリブデン (Mo) で形成し、その膜厚が 45 nm になるよう成膜した。インジウム (In) と酸素 (O) とモリブデン (Mo) の原子数比率は、XPS (X線光電子分光法) で測定したところ 16.0 : 24.0 : 60.0 であった。その他の膜の形成方法とマスク作製方法は実施例 1 と同様である。レジスト膜 16 に対するエッチング選択比 (レジスト選択比) を計算したところ、酸化インジウム (InO) 100% の膜よりよいことが分かった。

[0064] また、EUV 光による反射率測定装置で測定を行うとともに、マスク特性

であるOD値を計算した結果、表2に示すように、EUV反射率が6.6%、OD値が1.0に作製できていることが分かった。つまり、既存のタンタル(Ta)マスクよりEUV光反射率が高くなってしまった。

EUV露光による転写性評価では、y方向のLSパターン寸法は設計値16.0nmに対して、6.4nm、HVバイアスが9.6nmであった。つまり、比較例5の反射型フォトマスク200は、既存のタンタル(Ta)マスクよりパターン転写性が悪く、優位性は見いだせなかった。

電子線エッチング修正では、フッ素ガス流量の制御温度を-20℃とし、酸素が-43℃であった。その際のサイドエッチングBSは1nm未満であることを確認した。

産業上の利用可能性

[0065] 本発明に係る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

- [0066] 1…基板
2…多層反射膜
3…キャッピング層
4…吸収膜
10…反射型フォトマスクブランク（反射型マスクブランク）
11…基板
12…多層反射膜
13…キャッピング層
14…吸収膜
14a…吸収膜パターン
14b…吸収膜パターンにおける電子線修正エッチング箇所
15…裏面導電膜
16…レジスト膜

1 6 a …レジストパターン

B S …サイドエッチング

2 0 …反射型フォトマスク（反射型マスク）

1 0 0 …反射型フォトマスクブランク（反射型マスクブランク）

2 0 0 …反射型フォトマスク（反射型マスク）