

明 細 書

発明の名称：

反射型フォトマスクブランクス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ブランクス及び反射型フォトマスクに関する。

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）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、ほとんどの物質が高い光吸収性を持つ。このため、EUV用のフォトマスクは、従来の透過型フォトマスクと異なり、反射型フォトマスクである（例えば、特許文献1、特許文献2）。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、下地基板の上に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、窒化を含む金属膜からなるマスクパターン、又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。特許文献2には、多層反射膜上に吸収体膜が設けられた反射型マスクが開示されている。吸収体膜は、位相制御膜と、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膜とで構成されている。

[0004] EUVリソグラフィは、上記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、EUV露光装置の光学系部材はレンズではなく、ミラー

となる。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上のレジスト膜に照射する手法が採用されている。このように、EUVリソグラフィでは、入射光の光軸をEUVフォトマスクの垂直方向に対して傾斜させることから、EUVフォトマスクに吸収層パターンの影ができてしまい、吸収層パターンのレジスト膜への転写性能が悪化するという問題が生じてしまう。この影による転写性能の悪化は、射影効果と呼ばれる。

[0005] 特許文献2では、位相制御膜及び低屈折率材料層として、EUV光に対する消衰係数 k が0.03以上の膜を使用することで、従来よりも吸収体膜の厚さを薄くする(60nm以下にする)ことが可能となり、射影効果を抑制できることが開示されている。また、特許文献3では、Taを主成分とする吸収膜、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)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。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-237174号公報

特許文献2：特許第6408790号公報

特許文献3：国際公開第2011/004850号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] フォトマスクは、定期メンテナンスとして、酸性又はアルカリ性の洗浄液で洗浄される。また、EUV露光装置では、コンタミネーションによるチャンバー内の汚染を防ぐため、反射型フォトマスクは水素ラジカル環境下に晒されてクリーニングされる。反射型フォトマスクにおいて、酸性又はアルカリ性の洗浄液を用いた洗浄や、水素ラジカルを用いたクリーニングが繰り返

し行われると、吸収膜を含むパターンがエッチングされて膜減りする可能性がある。

[0008] 反射型フォトマスクにおいて、吸収膜を含むパターンの厚さを薄くすることは射影効果の抑制に有効である。しかしながら、パターンの厚さが薄くなるほど、膜減りのマージンは小さくなる。本発明者は、反射型フォトマスクにおいて、射影効果の抑制を目的にパターンの厚さを薄くすると、パターンの膜減りのマージンが小さくなり、水素ラジカルを用いたクリーニング等が原因でマスクの寿命が短くなる可能性がある、という課題を発見した。

[0009] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、射影効果の抑制とマスクの寿命向上とを両立できるようにした反射型フォトマスクブランクス及び反射型フォトマスク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] 本発明の一態様に係る反射型フォトマスクブランクスは、基板と、前記基板上に設けられて入射した光を反射する反射部と、前記反射部上に設けられて入射した光を吸収する低反射部と、を備え、前記低反射部は少なくとも2層以上の積層構造であり、前記低反射部の最表層はEUV（Extreme UltraViolet：波長13.5nm）光に対して屈折率 n が0.90以上、消衰係数 k が0.02以下である。

本発明の一態様に係る反射型フォトマスクは、基板と、前記基板上に設けられて入射した光を反射する反射部と、前記反射部上に設けられて入射した光を吸収する低反射部と、を備え、前記低反射部は少なくとも2層以上の積層構造であり、前記低反射部の最表層はEUV（Extreme UltraViolet：波長13.5nm）光に対して屈折率 n が0.90以上、消衰係数 k が0.02以下である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、射影効果の抑制とマスクの寿命向上とを両立できるようにした反射型フォトマスクブランクス及び反射型フォトマスクを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の実施の形態に係る反射型フォトマスクブランクスの構成例を示す概略断面図である。

[図2]図2は、本発明の実施の形態に係る反射型フォトマスクの構成例を示す概略断面図である。

[図3]図3は、金属材料のEUV光（波長13.5nm）に対する光学定数を示すグラフである。

[図4]図4は、本発明の実施例1に係る反射型フォトマスクブランクス100の構造を示す概略断面図である。

[図5]図5は、本発明の実施例1に係る反射型フォトマスク200の製造方法を工程順に示す概略断面図である。

[図6]図6は、本発明の実施例1に係る反射型フォトマスク200の製造方法を工程順に示す概略断面図である。

[図7]図7は、本発明の実施例1に係る反射型フォトマスク200の製造方法を工程順に示す概略断面図である。

[図8]図8は、本発明の実施例1に係る反射型フォトマスク200の製造方法を工程順に示す概略断面図である。

[図9]図9は、本発明の実施例1に係る反射型フォトマスクの低反射部パターン18aを示す平面図である。

[図10]図10は、水素ラジカル耐性を評価するための装置の構成例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照しつつ、本発明にかかわる反射型フォトマスクブランクス及び反射型フォトマスクについて説明する。

図1は、本発明の実施の形態に係る反射型フォトマスクブランクス10の構成例を示す概略断面図である。図2は、本発明の実施の形態に係る反射型フォトマスク20の構成例を示す概略断面図である。図2に示す反射型フォトマスク20は、図1に示す反射型フォトマスクブランクス10の低反射部

8をパターンニングして形成されるものである。

[0014] 図1及び図2に示すように、反射型フォトマスクブランクス10及び反射型フォトマスク20は、基板1上に設けられた多層反射膜2と、多層反射膜2上に設けられたキャッピング層3とを備える。多層反射膜2及びキャッピング層3によって、反射部7が構成されている。また、反射型フォトマスクブランクス10及び反射型フォトマスク20は、反射部7上に設けられた低反射部8を備える。低反射部8は少なくとも2層以上の積層構造を有する。積層構造は、吸収層4と、吸収層4上に設けられた最表層5とを有する。最表層5は波長13.5nmのEUVに対して屈折率 n が0.90以上、消衰係数 k が0.02以下である。

[0015] (基板の構成例)

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。基板1は、熱膨張率の小さい材料で構成されていればよく、これらに限定されるものではない。

[0016] (反射部の構成例)

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で構成されている。例えば、多層反射膜2としては、モリブデン(Mo)と珪素(Si)、又はモリブデン(Mo)とベリリウム(Be)といった組み合わせの層が40周期程度繰り返し積層されて構成されている。

[0017] キャッピング層3は、低反射部8をエッチングして低反射部パターン8aを形成する際に、多層反射膜2へのダメージを防ぐエッチングストッパとして機能する。キャッピング層3は、吸収層4のエッチング条件に対して耐性を有する材質で構成されている。なお、反射型フォトマスクブランクス10及び反射型フォトマスク20において、キャッピング層3は無くてもよい。多層反射膜2の材質や吸収層4のエッチング条件により、多層反射膜2にダメージが生じない、又はダメージが生じたとしてもその影響が小さい場合は

、キャッピング層3は無くてもよい。

[0018] また、図示しないが、反射型フォトマスクブランクス10及び反射型フォトマスク20は、基板1の裏面側に裏面導電膜を備えてもよい。基板1の裏面側とは、基板1において多層反射膜2が形成される面の反対側の面（以下、裏面）のことである。裏面導電膜は、静電チャックの原理を利用して反射型フォトマスク20をEUV露光装置に固定するための膜である。

[0019] （低反射部の構成例）

反射型フォトマスクブランクス10において、吸収層4と最表層5とを有する低反射部8は、パターンを形成するための加工が可能となっている。例えば、吸収層4は、酸化錫（ SnO ）又は酸化インジウム（ InO ）で構成されている。酸化錫と酸化インジウムは、塩素系ガスにドライエッチング加工が可能である。また、最表層5は、酸化珪素（ SiO ）で構成されている。酸化珪素はフッ素系ガスでドライエッチングが可能である。酸化珪素は塩素系のガスにはエッチングされにくいので、吸収層4を酸化錫又は酸化インジウムとし、最表層5を酸化珪素としたとき、最表層5は吸収層4に対するエッチングマスクとして働く。

[0020] また、酸性又はアルカリ性の洗浄液に対して高い耐性を持つ低反射部8でなければ、フォトマスクは長期の使用に耐えられない。通常、単体金属よりも酸化物、窒化物もしくは酸窒化物の方が、フォトマスクを洗浄する酸又はアルカリの洗浄液に対する耐性（以下、洗浄耐性）が高い。また、酸素比率の多い方が、洗浄耐性が高い。このため、吸収層4は、錫（ Sn ）と酸素（ O ）との原子数比が、1：1から1：2の割合の範囲内であり、かつ、錫及び酸素の合計含有量が全体の75原子%以上である化合物材料で構成されていることが好ましい。もしくは、吸収層4は、インジウム（ In ）と酸素（ O ）との原子数比が1：1から1：1.5の割合の範囲内、かつインジウム及び酸素の合計含有量が全体の80原子%以上である化合物材料で構成されていることが好ましい。また、最表層5は、十分な洗浄耐性を備えるため、珪素（ Si ）と酸素（ O ）との原子数比が1：1.5から1：2の割合の

範囲内であり、かつ珪素及び酸素の合計含有量が全体の50原子%以上である化合物材料で構成されていることが好ましい。

[0021] なお、本発明の実施形態では、80℃の硫酸に10分間浸漬したときの膜減り量が1nm以下であり、かつ、アンモニアと過酸化水素と水とを質量比で1：1：20の割合で混合した洗浄液の槽に500Wのメガソニックを用いて10分間浸漬したときの膜減り量が1nm以下である場合を、洗浄耐性が高いという。吸収層4及び最表層5を構成する各化合物材料がこの条件をそれぞれ満たすことで、洗浄耐性が高い低反射部パターン8aを実現することができる。

[0022] 吸収層4はキャッピング層3上にスパッタで形成されるが、吸収層パターンのラフネスや面内寸法の均一性、転写像の面内均一性を良好なものとするため、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しい。吸収層4の膜質をアモルファスにするため、吸収層4を構成する化合物材料は、ホウ素（B）、窒素（N）、珪素（Si）、ゲルマニウム（Ge）、ハフニウム（Hf）から選ばれる1種以上の元素を含有することが好ましく、これら1種以上の元素を原子組成比10%未満で含有することがより好ましい。

[0023] 最表層5は吸収層4上にスパッタで形成されるが、最表層パターンのラフネスや面内寸法の均一性、転写像の面内均一性を良好なものとするため、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しい。最表層5の膜質をアモルファスにするため、最表層5を構成する化合物材料は、ホウ素（B）、窒素（N）、ゲルマニウム（Ge）、ハフニウム（Hf）から選ばれる1種以上の元素を含有することが好ましく、これら1種以上の元素を原子組成比10%未満で含有することがより好ましい。

[0024] EUV露光装置では、反射型フォトマスク20は水素ラジカル環境下に晒される。このため、最表層5は、水素ラジカル耐性の高い化合物材料で構成されていることが好ましい。例えば、最表層5は、上記の酸化珪素など、珪素を主材料とする化合物材料で構成されていることが好ましい。もしくは、最表層5は、遷移金属、ビスマス、珪素の少なくとも一つを主材料とする化

化合物材料で構成されていてもよい。遷移金属、ビスマス、珪素は、他の金属材料に比べて水素に対して反応性が小さく、且つ揮発性が小さい。これにより、低反射部 8 の水素ラジカル耐性を高めることができ、反射型フォトマスク 20 を長期間の使用に耐えうるマスクとすることができる。

[0025] なお、本発明の実施形態では、チャンバー内に配置された一対の電極の電極間距離が 18 mm であり、チャンバー内に導入される水素 H_2 の流量が $10^{-9} \text{ atm} / (\text{cm}^2 \text{ s})$ であり、40 MHz の CCP (Capacitively Coupled Plasma: 容量結合プラズマ) を使って電極間で水素が励起された水素ラジカル環境下での膜減り速さが 0.1 nm/s 以下である場合を、水素ラジカル耐性が高いという。最表層 5 を構成する化合物材料がこの条件を満たすことで、水素ラジカル耐性が高い低反射部パターン 8a を実現することができる。

[0026] EUV リソグラフィにおいて、EUV 光は、反射型フォトマスク 20 の低反射部パターン 8a の側から斜めに入射し、反射部 7 で反射されてウェハ上のレジスト膜に入射する。ここで、反射型フォトマスク 20 に入射する EUV 光が低反射部パターン 8a の影を反射部 7 に作ると、レジスト膜への転写性能が悪化する（射影効果）。

[0027] 上記射影効果を抑制するため、最表層 5 の主材料は、光路の妨げとならないよう、EUV 光に対する消衰係数 k が小さい化合物材料であることが好ましい。例えば、射影効果による解像性の悪化を 10% 以内に収めるため、最表層 5 の消衰係数 k は 0.02 以下であり、膜厚は 20 nm 以内であることが好ましい。

上記射影効果を抑制するため、吸収層 4 は、EUV 光に対して屈折率 n が 0.95 以下、消衰係数 k が 0.06 以上である化合物材料で構成されることが好ましい。

[0028] 図 3 は、金属材料の EUV 光（波長 13.5 nm）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。上記の特許文献 3 に開示されているように、従来からタンタル（Ta

）を主成分とする吸収膜が用いられているが、T aのE U V光に対する消衰係数kは、0. 041である。T aより大きい消衰係数の化合物材料であれば、吸収層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以上であれば、吸収層4の厚さを十分に薄くすることが可能であり、射影効果をさらに低減することができる。

[0029] 上記のような光学定数（n k値）の組み合わせを満たす化合物材料としては、図3に示すように、銀（A g）、プラチナ（P t）、インジウム（I n）、コバルト（C o）、錫（S n）、ニッケル（N i）、テルル（T e）がある。

最表層5の主材料は、真空の1に近い屈折率の化合物材料であることが好ましい。これにより、最表層5の表面反射による解像性の悪化を抑制することができる。

[0030] 低反射部8は、反射部7に対して光学濃度（O D値）が1. 5以上であることが好ましい。すなわち、低反射部8は、反射部7に対してO D値が1. 5以上となる化合物材料と膜厚の組み合わせを有することが好ましい。O D値は、反射部7と低反射部8の光強度のコントラストを表す指標である。O D値が大きいほうがコントラストは良く、高い転写性能が得られる。O D値は、式（1）で示される。

$$O D = - \log (R a / R m) \quad \cdots (1)$$

式（1）において、R aは低反射部8の反射率であり、R mは反射部7の反射率R mである。

[0031] 上記のように、射影効果を抑制するためには、吸収層4の膜厚を薄くすることが効果的である。従来の吸収膜にはT aを主成分とする化合物材料が適用されてきたが、O D値で1以上を得るには40nm以上の膜厚が必要であり、O D値で2以上を得るには70nm以上の膜厚が必要であった。T aの消衰係数は0. 041だが、消衰係数0. 06以上の化合物材料を吸収層4に適用すると、同じO D値でも吸収層4の膜厚を薄くすることができる。例えば、消衰係数0. 06以上の化合物材料を吸収層4に適用すると、ベール

の法則より、OD値で1以上を得るには27nm以上の膜厚が必要となり、OD値で2以上を得るには48nm以上の膜厚が必要となる。

吸収層4及び最表層5の膜厚について、一例を示す。吸収層4の膜厚は、例えば18nm以上48nm以下である。最表層5の膜厚は、例えば1nm以上20nm以下である。吸収層4と最表層5とを有する低反射部8及び低反射部パターン8aの膜厚は、例えば19nm以上68nm以下である。

[0032] 以上説明したように、本発明の実施形態に係る反射型フォトマスクブランクス10及び反射型フォトマスク20は、基板1と、基板1上に設けられて入射した光を反射する反射部7と、反射部上に設けられて入射した光を吸収する低反射部8と、を備える。低反射部8は少なくとも2層以上の積層構造である。低反射部8の最表層5はEUV光に対して屈折率 n が0.90以上、消衰係数 k が0.02以下である。例えば、最表層5は、珪素(Si)と酸素(O)を原子数比が1:1.5から1:2の割合の範囲内で、珪素及び酸素の合計含有量が全体の50%原子以上である化合物材料で構成されている。珪素(Si)は、消衰係数 k が0.0018であり、屈折率 n が0.999であり、上記の光学条件に当てはまる。

[0033] これによれば、最表層5は、EUV光に対する消衰係数 k が0.02以下であるため、EUV光の吸収を抑制することができる。最表層5から形成される最表層パターンは、入射光による影の形成が抑制されるため、射影効果を抑制することができる。

また、最表層5を構成する材料として、洗浄耐性が高く、かつ水素ラジカル耐性が高い材料を用いることができる。これにより、酸性又はアルカリ性の洗浄液を用いる洗浄工程や、水素ラジカルを用いるクリーニング工程で、低反射部パターン8aの膜減りを抑制することができる。

[0034] さらに、最表層パターンは、入射光による影の形成を抑制できるので、厚膜に形成することができる。最表層パターンを厚膜に形成することにより、上記の洗浄工程やクリーニング工程で、膜減りのマージンを大きくすることができる。最表層パターンの膜減りを抑制するとともに、膜減り

のマージンを大きくすることができるので、マスクの寿命向上が可能である。

実施例

[0035] 以下、本発明の実施例に係る反射型フォトマスクブランクス及び反射型フォトマスクを、図と表とを用いて説明する。

(実施例 1)

図 4 は、本発明の実施例 1 に係る反射型フォトマスクブランクス 100 の構造を示す概略断面図である。図 4 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、多層反射膜 12 を形成した。多層反射膜 12 は、珪素 (Si) とモリブデン (Mo) とを一对とする積層膜を 40 枚積層することで形成した。多層反射膜 12 の膜厚は 280 nm であった。図 4 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。

[0036] 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 が形成された。キャッピング層 13 の上に、酸化錫で形成された吸収層 14 を膜厚が 26 nm になるよう成膜した。吸収層 14 における錫と酸素の原子数比は、XPS (X線光電子分光法) で測定したところ 1 : 1.6 であった。また、吸収層 14 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。

[0037] 次に、吸収層 14 上に、酸化珪素で形成される最表層 15 を膜厚が 4 nm から 20 nm の範囲内になるよう成膜した。最表層 15 における珪素と酸素の原子数比は、XPS (X線光電子分光法) で測定したところ 1 : 1.9 であった。これにより、反射部 17 上に、吸収層 14 及び最表層 15 を有する低反射部 18 が形成された。次に、基板 11 において多層反射膜 12 が形成されていない側 (即ち、裏面側) に裏面導電膜 16 を 100 nm の厚さで成膜した。裏面導電膜 16 は、窒化クロム (CrN) で形成した。

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。以上の工程を経て、反射型フォトマスクブランクス100を作製した。

[0038] 次に、反射型フォトマスクブランクス100を用いて、反射型フォトマスク200を作製する。図5から図8は、本発明の実施例1に係る反射型フォトマスク200の製造方法を工程順に示す概略断面図である。図5に示すように、反射型フォトマスクブランクス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：信越化学工業社製）を120nmの膜厚にスピコートで成膜し、110度で10分ベークし、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）によってレジスト膜19に所定のパターンを描画した。その後、110度、10分ベーク処理を施し、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6に示すように、レジストパターン19aを形成した。

[0039] 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った。これにより、図7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8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（図7参照）の剥離を行い、本実施例1による反射型フォトマスク200を作製した。

実施例1において、低反射部18に形成した低反射部パターン18aは、線幅64nmLS（ラインアンドスペース）パターン、原子間力顕微鏡（AFM）を用いた吸収層4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。

[0040] 図9は、本発明の実施例1に係る反射型フォトマスクの低反射部パターン18aを示す平面図である。図9において、符号「WL」はLSパターンのライン幅を示し、符号「WS」はLSパターンのスペース幅を示し、符号「

WP」はLSパターンの配置ピッチを示す。 $WP = WL + WS$ の関係にある。また、符号「18a-x」は、低反射部パターン18aのうち、x方向に延設されたLSパターンを示す。符号「18a-y」は、低反射部パターン18aのうち、y方向に延設されたLSパターンを示す。実施例1では、 $WL = 64\text{ nm}$ 、 $WS = 64\text{ nm}$ であるLSパターン18a-x、18a-yを形成した。

[0041] (実施例2)

吸収層14を酸化インジウムで形成し、膜厚26 nmになるよう成膜した。次に、吸収層14上に、酸化珪素で形成される最表層15を膜厚が4 nmから20 nmの範囲内になるよう成膜した。インジウムと酸素の原子数比は、XPS (X線光電子分光法) で測定したところ1 : 1.3であった。これ以外は実施例1と同様の方法で、反射型フォトマスクブランクス100及び反射型フォトマスク200を作製した。

[0042] (比較例1)

吸収層を酸化錫で形成し、膜厚26 nmになるよう成膜した。次に、吸収層上に、タンタル (Ta) で形成される最表層を膜厚が4 nmから20 nmの範囲内になるよう成膜した。これ以外は実施例1と同様の方法で、反射型フォトマスクブランクス及び反射型フォトマスクを作製した。

(比較例2)

吸収層をタンタル (Ta) で形成し、膜厚40 nmになるよう成膜した。最表層は形成しなかった。これ以外は実施例1と同様の方法で、反射型フォトマスクブランクス及び反射型フォトマスクを作製した。

(比較例3)

吸収層を酸化錫で形成し、膜厚26 nmになるよう成膜した。最表層は形成しなかった。これ以外は実施例1と同様の方法で、反射型フォトマスクブランクス及び反射型フォトマスクを作製した。

[0043] (評価方法)

上記の実施例1、2及び比較例1から3において、膜厚は透過電子顕微鏡

によって測定した。上記の実施例 1、2 及び比較例 1 から 3 において、作製した反射型フォトマスクの反射部の領域の反射率 R_m と低反射部の領域の反射率 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、上記の式 (1) を用いて OD 値を算出した。

[0044] 図 10 に示す評価装置を用いて、実施例 1、2 及び比較例 1 から 3 で作製した反射型フォトマスクの水素ラジカル耐性を評価した。

図 10 は、水素ラジカル耐性を評価するための装置の構成例を示す模式図である。図 10 に示すように、評価装置は、チャンバー 300 と、チャンバー 300 に水素プラズマ 305 を発生させるプラズマ発生装置 310 と、を備える。チャンバー 300 内には、下部電極 301 と、下部電極 301 と向かい合う上部電極 302 とが設けられている。下部電極 301 において、上部電極 302 と向かい合う面上に被評価物 303 が配置される。下部電極 301 と上部電極 302 との間（以下、電極間）の距離は 18 mm である。

[0045] 下部電極 301 上に、被評価物 303 として、実施例 1、2 及び比較例 1 から 3 で作製した反射型フォトマスクを配置した。この状態で、チャンバー 300 内に水素 H_2 を流量 $1.0 \times 10^{-9} \text{ atm} / (\text{cm}^2 \text{ s})$ で導入し、導入した水素 H_2 を 40 MHz の CCP を使い励起して、水素ラジカルを発生させた。実施例 1、2 及び比較例 1 から 3 で作製した反射型フォトマスクを水素ラジカルに晒して、水素ラジカル処理を行った。低反射部について、水素ラジカル処理前後での膜厚変化を、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて確認した。膜厚変化の測定は、線幅 200 nm の LS パターンで行った。

[0046] EUV 露光装置 (NXE 3300B : ASML 社製) を用いて、EUV ポ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 1、2 及び比較例 1 から 3 で作製した反射型フォトマスクの低反射部パターンを転写露光した。露光量は、図 9 に示した x 方向の LS パターン 18 a-x が、設計通りの線幅 16.0 nm でレジスト膜に転写されるように調節した。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

像性の確認を行った。

[0047] (評価結果)

評価結果を表 1 から 5 に示す。表 1 は、実施例 1 に係る 3 つの反射型フォトマスク 200 の評価結果を示している。評価項目は、マスク特性と、マスクを用いてウェハ上に転写されたレジストパターンの線幅である。

[0048] [表1]

吸収層		最表層		マスク特性		寸法	
材料	膜厚	材料	膜厚	OD	水素ラジカル耐性	x方向	y方向
酸化錫 (n:0.94 k:0.07)	26nm	酸化珪素 (n:0.98 k:0.01)	4nm	1.81	0.07nm/s	16.0nm	12.2nm
			10nm	1.88		16.0nm	11.9nm
			20nm	2.11		16.0nm	11.4nm

[0049] 表 1 に示すように、実施例 1 に係る 3 つの反射型フォトマスク 200 は、吸収層 14 が酸化錫（屈折率 n が 0.94、消衰係数 k が 0.07）で構成され、最表層 15 が酸化珪素（屈折率 n が 0.98、消衰係数 k が 0.01）で構成された反射型フォトマスクである。吸収層 14 の膜厚は 26 nm であり、最表層 15 の膜厚は 4 nm、10 nm、20 nm である。

[0050] 表 1 に示すように、実施例 1 に係る 3 つの反射型フォトマスク 200 の水素ラジカル耐性は、それぞれ 0.07 nm/s であった。実施例 1 において、測定された水素ラジカル耐性の値は、判定の基準値である 0.1 nm 以下であり、良好な結果であった。また、最表層 15 の膜厚が 4 nm のとき、OD 値は 1.81 と高い値であった。y 方向の LS パターン 18a-y（図 9 参照）がレジスト膜に転写されて形成されたレジストパターンの、y 方向の線幅は 12.2 nm であった。最表層 15 の膜厚を 20 nm まで厚くしたところ、OD 値は向上したが、膜厚が厚くなったことによる射影効果が見られ、y 方向の線幅は 11.4 nm と悪化した。

表 2 は、実施例 2 に係る 3 つの反射型フォトマスク 200 の評価結果を示している。評価項目は、マスク特性と、マスクを用いてウェハ上に転写されたレジストパターンの線幅である。

[0051]

[表2]

吸収層		最表層		マスク特性		寸法	
材料	膜厚	材料	膜厚	OD	水素ラジカル耐性	x方向	y方向
酸化インジウム (n:0.92 k:0.067)	26nm	酸化珪素 (n:0.98 k:0.01)	4nm	1.68	0.07nm/s	16.0nm	12.1nm
			10nm	1.80		16.0nm	11.8nm
			20nm	1.87		16.0nm	11.2nm

[0052] 表2に示すように、実施例2に係る3つの反射型フォトマスク200は、吸収層14が酸化インジウム（屈折率 n が0.92、消衰係数 k が0.067）で構成され、最表層15が酸化珪素（屈折率 n が0.98、消衰係数 k が0.01）で構成されている。吸収層14の膜厚は26nmであり、かつ、最表層15の膜厚は4nm、10nm、20nmである。

[0053] 表2に示すように、実施例2に係る反射型フォトマスク200の水素ラジカル耐性は、それぞれ0.07nm/sであった。実施例2において、測定された水素ラジカル耐性の値は、判定の基準値である0.1nm以下であり、良好な結果であった。また、最表層15の膜厚が4nmのとき、OD値は1.68で、実施例1の酸化錫には及ばない結果となった。最表層15の膜厚を20nmまで厚くしたところ、OD値は向上したが、膜厚が厚くなったことによる射影効果が見られ、y方向の線幅は11.2nmと悪化した。

表3は、比較例1に係る3つの反射型フォトマスクの評価結果を示している。評価項目は、マスク特性と、マスクを用いてウェハ上に転写されたレジストパターンの線幅である。

[0054] [表3]

吸収層		最表層		マスク特性		寸法	
材料	膜厚	材料	膜厚	OD	水素ラジカル耐性	x方向	y方向
酸化錫 (n:0.94 k:0.07)	26nm	タンタル (n:0.94 k:0.04)	4nm	1.56	0.0nm/s	16.0nm	11.7nm
			10nm	1.76		16.0nm	10.7nm
			20nm	2.23		16.0nm	9.4nm

[0055] 表3に示すように、比較例1に係る3つの反射型フォトマスクは、吸収層が酸化錫（屈折率 n が0.94、消衰係数 k が0.07）で構成され、最表層がタンタル（屈折率 n が0.94、消衰係数 k が0.04）で構成されている。吸収層の膜厚は26nmであり、最表層の膜厚は4nm、10nm、

20nmである。

表3に示すように、比較例1に係る反射型フォトマスクの水素ラジカル耐性は0.0nmと良好であった。しかし、最表層の膜厚が4nmと薄膜でも、射影効果が表れ、y方向の線幅は11.7nmとなり、実施例1、2よりも悪化した結果となった。またOD値も1.56とコントラストの低下が見られ、実施例1、2よりも表面反射が強く転写性能が悪化した結果となった。最表層の膜厚を厚くするとOD値は向上するが、射影効果が強く表れ、y方向の線幅はさらに悪化した。

表4は、比較例2に係る1つの反射型フォトマスクの評価結果を示している。評価項目は、マスク特性と、マスクを用いてウェハ上に転写されたレジストパターンの線幅である。

[0056] [表4]

吸収層		マスク特性		寸法	
材料	膜厚	OD	水素ラジカル耐性	x方向	y方向
タンタル (n:0.94 k:0.04)	40nm	1.91	0.0nm/s	16.0nm	-

[0057] 表4に示すように、比較例2に係る反射型フォトマスクは、吸収層がタンタル（屈折率nが0.94、消衰係数kが0.04）で構成されている。吸収層の膜厚は、40nmである。吸収層が最表層を兼ねており、吸収層とは別の最表層はない。表4に示すように、比較例2に係る反射型フォトマスクの水素ラジカル耐性は0.0nm/sと良好で、OD値も1.9と良好な値だったが、膜厚による射影効果が大きく、y方向のパターンは解像しなかった。

表5は、比較例3に係る1つの反射型フォトマスクの評価結果を示している。評価項目は、マスク特性と、マスクを用いてウェハ上に転写されたレジストパターンの線幅である。

[0058] [表5]

吸収層		マスク特性		寸法	
材料	膜厚	OD	水素ラジカル耐性	x方向	y方向
酸化錫 (n:0.94 k:0.07)	26nm	2.01	0.14nm/s	16.0nm	13.0nm

[0059] 表5に示すように、比較例3に係る反射型フォトリソマスクは、吸収層が酸化錫（屈折率 n が0.94、消衰係数 k が0.07）で構成されている。吸収層の膜厚は、26nmである。吸収層が最表層を兼ねており、吸収層とは別の最表層はない。表5に示すように、比較例3に係る反射型フォトリソマスクのOD値は2.01、 y 方向の線幅は13.0nmで最も良い値となったが、水素ラジカル耐性が0.14nm/sと最も悪い結果となった。

[0060] 以上の評価結果から、吸収層14が酸化錫で構成され、最表層15が酸化珪素で構成された反射型フォトリソマスク200は、OD値、水素ラジカル耐性が共に良好であり、射影効果を低減でき、長寿命で転写性能が高い、ということがわかった。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明に係る反射型フォトリソマスクブランクス及び反射型フォトリソマスクは、例えば、半導体集積回路などの製造工程に適用することができる。EUV露光によって微細なパターンを形成する工程に好適に用いることができる。

符号の説明

- [0062] 1、11 基板
2、12 多層反射膜
3、13 キャッピング層
4、14 吸収層
5、15 最表層
7、17 反射部
8、18 低反射部
8a、18a 低反射部パターン
10、100 反射型フォトリソマスクブランクス
16 裏面導電膜
18a-x LSパターン
18a-y LSパターン
19 レジスト膜

- 19a レジストパターン
- 20、200 反射型フォトマスク
- 300 チャンバー
- 301 下部電極
- 302 上部電極
- 303 被評価物
- 305 水素プラズマ
- 310 プラズマ発生装置

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、
前記基板上に設けられて入射した光を反射する反射部と、
前記反射部上に設けられて入射した光を吸収する低反射部と、を備え、
前記低反射部は少なくとも2層以上の積層構造であり、
前記低反射部の最表層はEUV (Extreme Ultra Violet : 波長13.5nm) 光に対して屈折率 n が0.90以上、消衰係数 k が0.02以下である、反射型フォトマスクブランクス。
- [請求項2] 前記最表層は、
珪素 (Si) と酸素 (O) との原子数比が1 : 1.5から1 : 2の割合の範囲内であり、かつ、前記珪素及び前記酸素の合計含有量が全体の50原子%以上である化合物材料で構成されている、請求項1に記載の反射型フォトマスクブランクス。
- [請求項3] 前記最表層を構成する化合物材料は、更にホウ素 (B)、窒素 (N)、ゲルマニウム (Ge)、ハフニウム (Hf) から選ばれる1種以上の元素を含有する、請求項1又は2に記載の反射型フォトマスクブランクス。
- [請求項4] 前記最表層の膜厚が1nm以上20nm以下である請求項1から3までのいずれか一項に記載の反射型フォトマスクブランクス。
- [請求項5] 前記低反射部は、
前記最表層と前記反射部との間に設けられて入射した光を吸収する吸収層を有し、
前記吸収層は、
前記EUV光に対して屈折率 n が0.95以下、消衰係数 k が0.06以上である化合物材料で構成されている、請求項1から4までのいずれか一項に記載の反射型フォトマスクブランクス。
- [請求項6] 前記低反射部は、

前記最表層と前記反射部との間に設けられて入射した光を吸収する吸収層を有し、

前記吸収層は、

錫（S n）と酸素（O）との原子数比が1：1から1：2の割合の範囲内であり、かつ、錫及び酸素の合計含有量が全体の75原子%以上である化合物材料で構成されている、請求項1から4までのいずれか一項に記載の反射型フォトマスクブランクス。

[請求項7]

前記低反射部は、

前記最表層と前記反射部との間に設けられて入射した光を吸収する吸収層を有し、

前記吸収層は、

インジウム（I n）と酸素（O）との原子数比が1：1から1：1.5の割合の範囲内であり、かつ、インジウム及び酸素の合計含有量が全体の80原子%以上である化合物材料で構成されている、請求項1から4までのいずれか一項に記載の反射型フォトマスクブランクス。

[請求項8]

前記吸収層を構成する化合物材料は、更にホウ素（B）、窒素（N）、珪素（S i）、ゲルマニウム（G e）、ハフニウム（H f）から選ばれる1種以上の元素を含有する、請求項5から7までのいずれか一項に記載の反射型フォトマスクブランクス。

[請求項9]

前記吸収層の膜厚は、18nm以上48nm以下である請求項5から8までのいずれか一項に記載の反射型フォトマスクブランクス。

[請求項10]

前記低反射部は、前記反射部に対して光学濃度（OD値）が1.5以上である、請求項1から9までのいずれの一項に記載の反射型フォトマスクブランクス。

[請求項11]

基板と、

前記基板上に設けられて入射した光を反射する反射部と、

前記反射部上に設けられて入射した光を吸収する低反射部と、を備

え、

前記低反射部は少なくとも2層以上の積層構造であり、

前記低反射部の最表層はEUV (Extreme UltraViolet : 波長13.5nm) 光に対して屈折率 n が0.90以上、
消衰係数 k が0.02以下である、反射型フォトリソマスク。