

明 細 書

発明の名称：

反射型マスクブランク、反射型マスク及び反射型マスクの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、反射型マスクブランク、反射型マスク及び反射型マスクの製造方法に関する。

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、露光光源は、従来の波長193nmのArFエキシマレーザー光から、波長13.5nmのEUV(Extreme Ultra Violet:極端紫外線)領域の光に置き換わってきている。

[0003] EUV領域の光は、ほとんどの物質で高い割合で吸収されるため、EUV露光用のフォトマスク(EUVマスク)としては、反射型のフォトマスクが使用される(例えば、特許文献1参照)。特許文献1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フォトマスクが開示されている。

[0004] また、EUVリソグラフィは、前記のように、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もレンズではなく、反射型(ミラー)となる。このため、反射型フォトマスク(EUVマスク)への入射光とEUVマスクでの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マスクの垂直方向から6度傾けて入射し、マイナス6度の角度で反射する反射光を半導体基板に導く手法が

採用されている。

[0005] このように、EUVリソグラフィではミラーを介し光軸を傾斜することから、EUVマスクに入射するEUV光がEUVマスクのマスクパターン（パターン化された光吸収層）の影をつくる、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。

現在のEUVマスクブランクでは、光吸収層として膜厚60～90nmのタンタル（Ta）を主成分とした膜が用いられている。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。

[0006] 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1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。

[0007] さらに、ミラーは、EUV照射に起因した副生成物（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を低下させることになる。この問題に対し、特許文献2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。前記のように、反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクに用いる材料は水素ラジカルに耐性が高いことが求められる。

[0008] しかしながら、EUV光への吸収性の高い材料の中には水素ラジカル耐性が低い材料もあり、水素ラジカル耐性が低い材料により形成された反射型マスクは長期間の使用に耐えられないという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第4926523号

特許文献2：特開2011-530823号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本開示は、以上のような事情の元になされ、極端紫外領域の波長の光を光源として使用するパターニング転写用の反射型マスクであって、水素ラジカルに対する耐性を有する吸収膜を備えた反射型マスク及びその反射型マスクを製造するために用いる反射型マスクブランク並びにその反射型マスクブランクを用いた反射型マスク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

[0011] 本開示は上記課題を解決するために成されたものであって、本開示の一態様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、EUV光を反射する反射層と、前記反射層上に形成され、EUV光を吸収する吸収層と、を備え、前記吸収層は、前記吸収層を構成する全元素のうち白金（Pt）を最も多く含み、且つ前記白金（Pt）以外に第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素を含み、前記吸収層は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする。

[0012] また、本開示の一態様に係る反射型マスクは、基板と、前記基板上に形成され、EUV光を反射する反射層と、前記反射層上に形成され、EUV光を吸収する、パターン形成された吸収層と、を備え、前記吸収層は、前記吸収層を構成する元素のうち白金（Pt）を最も多く含み、且つ前記白金（Pt）以外に第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素を含み、

前記吸収層は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする。

- [0013] また、本開示の一態様に係る反射型マスクの製造方法は、基板上にEUV光を反射する反射層を形成する工程と、前記反射層上にEUV光を吸収する、パターン形成された吸収層を形成する工程と、を有し、前記吸収層は、前記吸収層を構成する元素のうち白金(Pt)を最も多く含み、且つ前記白金(Pt)以外に第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素を含み、前記吸収層は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする。

発明の効果

- [0014] 本開示の一態様に係る反射型マスクブランクであれば、十分な水素ラジカル耐性が得られ、吸収層の作成が可能になる。つまり、本開示の一態様に係る反射型マスクブランクであれば、高い水素ラジカル耐性を有する反射型マスクブランクを提供することができる。

また、本開示の一態様に係る反射型マスクであれば、高い水素ラジカル耐性を有する反射型マスクを提供することができる。

また、本開示の一態様に係る反射型マスクの製造方法であれば、高い水素ラジカル耐性を有する反射型マスクを提供することができる。

- [0015] このように、本開示の一態様であれば、極端紫外領域の波長の光を光源として使用するパターンニング転写用の反射型マスクであって、水素ラジカルに対する耐性を有する吸収膜を備えた反射型マスク及びその反射型マスクを製造するために用いる反射型マスクブランク並びにその反射型マスクブランクを用いた反射型マスクの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [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成を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の実施形態に係る反射型フォトマスクの構成を模式的に示す断面図である。

[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。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、吸収層を構成する全元素のうち白金（Pt）を最も多く含み、且つ白金（Pt）以外の他の元素（第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素）を含み、さらに吸収層の膜密度が 9.0 g/cm^3 以上であれば、吸収層は優れた水素ラジカル耐性を備えることを明らかにした。

つまり、本開示は、吸収層の水素ラジカル耐性を向上させるための新たな設計思想を提案し提供するものである。以下、この点について説明する。

従来の設計思想では、吸収層の水素ラジカル耐性を向上させるために、吸収層を構成する元素に着目し、その種類や含有量あるいは組成比等を調整してきた。

[0018] これに対し、本発明者らは、吸収層を構成する主たる元素（含有量が最も多い元素）を白金（Pt）に特定し、且つ吸収層の膜密度を特定の数値に設定することで、吸収層に優れた水素ラジカル耐性を付与できることを見出した。つまり、吸収層に優れた水素ラジカル耐性を付与するためには、吸収層の構成元素等だけでなく、吸収層の膜密度も重要であることを新たに見出した。

このように、本開示における設計思想は、吸収層の構成元素等だけに着目していた従来の設計思想とは大きく異なるものである。

[0019] 本発明の一実施形態について図面を参照しつつ説明する。

ここで、図面に示す構成は模式的なものであり、厚さと平面寸法との関係、各層の厚さの比率などは現実のものとは異なる。また、以下に示す実施形態は、本発明の技術的思想を具体化するための構成を例示するものであって、本発明の技術的思想は、構成部品の材質、形状、構造などが下記のものに限定されるものでない。本発明の技術的思想は、特許請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

[0020] （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構成）

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。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と、基板1上に形成され、例えば多層膜構造を有するEUV光を反射する反射層2と、反射層2の上に形成された保護層（キャッピング層）3と、保護層3の上に形成され、EUV光を吸収する吸収層4とを備えている。また、反射層2と保護層（キャッピング層）3とで反射部5が構成されている。

なお、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10の反射層2に転写パターンを形成することで作製される。

以下、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を構成する各層について詳細に説明する。

[0021] （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、本発明はこれらに限定されるものではない。

また、図示しないが、基板1の反射層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、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を用いて作製した反射型フォトマスクを露光機に設置するときに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。

[0022] （反射層）

本発明の実施形態に係る反射層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（つまり、多層膜構造を有するEUV光反射膜）であってもよい。多層反射膜を含む反射層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

成したものであってもよい。

[0023] (保護層)

本発明の実施形態に係る保護層３は、フォトマスク作成時に吸収層４をエッチングする際に、反射層２へのダメージを防ぐエッチングストoppaとして機能する層である。なお、反射層２の材質やエッチング条件により、保護層３は形成されていなくてもかまわない。保護層３は、吸収層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いる。例えば、保護層３の材料はルテニウム（Ru）であってもよい。

[0024] (吸収層)

図 1 に示すように、吸収層 4 は、保護層 3 上に形成される層であり、露光光である E U V 光を吸収する層である。

また、図2における反射型フォトマスク20は、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吸収層4が形成されていなければ、反射型フォトマスク20は長期の使用に耐えられない。本実施形態においては、マイクロ波プラズマを使って、電力1kW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で、膜減り速さ0.1nm/s以下の材料を、水素ラジカル耐性の高い材料とする。

[0025] 白金（Pt）を、吸収層4を構成する主材料とすること、つまり吸収層4を構成する全元素のうち白金（Pt）の含有量（原子%）を最も多くすることで耐性が大幅に上昇し、上述した水素ラジカル耐性の基準を満たすことが可能となる。これは、水素ラジカルへの耐性を有する白金（Pt）を混ぜることによって強度が高まり、化合物としての安定性の向上に寄与するためと考えられる。

[0026] なお、水素ラジカル耐性の基準については、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、膜減り速さにばらつきがあったものの、その半数以上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、その全てにおいて膜減り速さが 0.1 nm/s

m/s 超であった場合を「×」と評価した。本実施形態において、「○」の評価であれば、使用上、何ら問題はないが、「◎」の評価であれば、使用上、より好ましい。

[0027] 本実施形態における吸収層4は、白金(Pt)を主材料とする材料で形成され、吸収層4の膜密度は 9.0 g/cm^3 以上である。つまり、本実施形態における吸収層4は、吸収層4を構成する全元素(原子%)のうち白金(Pt)を最も多く含んでおり、且つ吸収層4の膜密度は 9.0 g/cm^3 以上である。吸収層4の膜密度が 9.0 g/cm^3 未満の場合、結合性が不安定であり、膜内部にも微小な空洞が存在する状態であるため水素ラジカル耐性が十分に得られない場合がある。また、EUV光に対する吸収性能も十分に得られない場合がある。一方、吸収層4の膜密度に上限は特に制限されないが、膜密度が高くなるほどドライエッチングによる加工性が難しくなる傾向がある。特に、膜密度が 22.0 g/cm^3 を超えるとドライエッチングによる加工性が難しくなる傾向がある。そのため、優れた水素ラジカル耐性と優れたドライエッチング加工性とを得るためには、吸収層4の膜密度は、 9.0 g/cm^3 以上であることが好ましく、 10.0 g/cm^3 以上 22.0 g/cm^3 以下の範囲内であることがより好ましく、 11.0 g/cm^3 以上 20.0 g/cm^3 以下の範囲内であることが更に好ましい。

[0028] 本実施形態において吸収層4の膜密度は、白金(Pt)と、後述する第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素との組成比を調整することで、目的とする値に調整することができる。

なお、吸収層4の膜密度は、例えば、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)の測定結果より算出してもよい。

以下に、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)を用いて膜密度を算出する場合の測定条件を示す。

入射イオン： $2.275 \text{ MeV } ^4\text{He}^{++}$

ビーム径： $1\sim 2 \text{ mm } \phi$

RBS検出角度：Normal Angle 160°

: Grazing Angle ~108度

[0029] 吸収層4の最表面は、大気中の酸素との反応による自然酸化あるいは洗浄処理等のブランク作成工程を経ることにより酸化されていてもよい。また、吸収層4の成分が表層から基板1側に向かって段階的に変化する傾斜構造でもよい。つまり、吸収層4の構成成分の濃度が最表面側から基板1側に向かって段階的に変化する傾斜構造であってもよい。

[0030] 吸収層4を構成する材料は、白金(Pt)及び後述する第一の材料群から選択される一種類以上の元素を含む。つまり、吸収層4は、白金(Pt)を主材料として含み、且つ、第一の材料群から選択される1種類以上の元素を含んでいる。ここで、「主材料」とは、吸収層4を構成する全金属元素のうち、51原子%以上含有する元素(材料)を意味する。換言すると、吸収層4を構成する全金属元素のうち、51原子%以上は白金(Pt)であり、第一の材料群から選択される1種類以上の元素の含有率は49原子%以下である。つまり、吸収層4に含まれる白金(Pt)の含有量の下限値は、吸収層4を構成する全金属元素に対して51原子%であり、第一の材料群から選択される1種類以上の元素の含有率の上限値は、吸収層4を構成する全金属元素に対して49原子%である。白金(Pt)及び第一の材料群から選択される1種類以上の元素の各含有量が上記数値範囲であれば、水素ラジカル耐性を備え、且つ射影効果(シャドーイング)の影響を最小限に抑えることができる。

[0031] なお、吸収層4に含まれる白金(Pt)の含有率の上限値は、特に制限を受けないが、吸収層4を構成する全金属元素に対して99原子%である。

また、第一の材料群から選択される1種類以上の元素の含有率の下限値は、特に制限を受けないが、吸収層4を構成する全金属元素に対して1原子%である。

[0032] 本実施形態において、第一の材料群は、ニオブ(Nb)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、インジウム(In)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ビス

マス (B i)、鉄 (F e)、金 (A u)、パラジウム (P d)、レニウム (R e)、錫 (S n)、酸素 (O)、窒素 (N)、及びホウ素 (B) から選択される少なくとも1つ以上の元素から構成されていれば好ましく、ニオブ (N b)、ルテニウム (R u)、イリジウム (I r)、タンタル (T a)、チタン (T i)、クロム (C r)、インジウム (I n)、酸素 (O)、窒素 (N)、及びホウ素 (B) から選択される少なくとも1つ以上の元素から構成されていればより好ましい。

また、本実施形態において、第一の材料群は、炭素 (C) を含んでいてもよい。

[0033] 第一の材料群が、ニオブ (N b)、ルテニウム (R u)、イリジウム (I r)、タンタル (T a)、チタン (T i)、クロム (C r)、インジウム (I n)、ニッケル (N i)、コバルト (C o)、ビスマス (B i)、鉄 (F e)、金 (A u)、パラジウム (P d)、レニウム (R e)、錫 (S n)、酸素 (O)、窒素 (N)、及びホウ素 (B) から選択される少なくとも1つ以上の元素から構成されていれば、他の元素を用いた場合と比較して、吸収層4の水素ラジカル耐性及び平滑性が適切に調和することで、優れた膜物性を得ることができる。

[0034] また、第一の材料群が、ニオブ (N b)、ルテニウム (R u)、イリジウム (I r)、タンタル (T a)、チタン (T i)、クロム (C r)、インジウム (I n)、酸素 (O)、窒素 (N)、及びホウ素 (B) から選択される少なくとも1つ以上の元素から構成されていれば、他の元素を用いた場合と比較して、吸収層4の水素ラジカル耐性及び平滑性が適切に調和することで、さらに優れた膜物性を得ることができる。

また、第一の材料群に属する元素のうち、非金属元素の含有率は、吸収層4を構成する全元素の0原子%以上25原子%以下の範囲内であれば好ましく、吸収層4を構成する全元素の0原子%以上20原子%以下の範囲内であればより好ましく、吸収層4を構成する全元素の0原子%以上15原子%以下の範囲内であればさらに好ましい。

[0035] また、膜密度は通常であれば合金種の比率により定まるが、高結合エネルギーを獲得し得る軽元素(例えばO、N、B、Cなど)を吸収層4に導入することで吸収層4が高密度化することを本発明者らは見出した。

また、上記軽元素の吸収層4への導入量(添加量)を調整することで、吸収層4の密度を容易に調整することができることを本発明者らは見出した。

[0036] 例えば、上記軽元素の導入量が吸収層4を構成する全元素の0.001原子%~1.0原子%のとき、吸収層4の膜密度が1%~3%の範囲で増加する。

具体的には、吸収層4に上記軽元素を5原子%以上導入するような場合には、吸収層4の密度は低下する傾向があるが、吸収層4における軽元素の導入量が0.001原子%~1.0原子%のように極微量である場合には、吸収層4の密度は増加する傾向がある。つまり、吸収層4の組成(具体的には軽元素の導入量)と、吸収層4の密度との間には、厳密な比例関係は成立しない。

[0037] なお、吸収層4の膜密度は、例えば、X線反射率法(XRR)の測定結果より算出してもよい。

以下に、X線反射率法(XRR)を用いて膜密度を算出する場合の測定条件を示す。

入射X線: Cu K α 線(波長1.54 Å)

X線反射角度: 0.2度から5度の範囲

測定スキャン速度: 0.02度/秒

検出器: シンチレーションカウンター

データ解析: 反射率プロファイルからフィッティングを行い、膜厚、粗さ、膜密度を算出する。

この測定により、膜の密度を高精度で評価することが可能となる。

[0038] なお、吸収層4の膜密度および元素分布は、例えば、二次イオン質量分析法(SIMS)の測定結果より算出してもよい。

以下に、二次イオン質量分析法(SIMS)を用いて膜密度または元素分

布を測定する場合の測定条件を示す。

入射イオン：C s⁺イオン（エネルギー5.0 keV）またはO₂⁺イオン（エネルギー10.0 keV）

ビーム径：50 nm～200 nm

スパッタリング速度：0.1 nm/s～1.0 nm/s

質量分析器：四重極質量分析器または飛行時間型質量分析器（TOF-MS）

検出質量範囲：1～300 amu

測定対象：深さ方向の元素濃度プロファイルおよび膜密度の推定をする。

[0039] 以上のように、例えば、酸素（O）、窒素（N）、ホウ素（B）、炭素（C）等の軽元素を吸収層4に導入することで吸収層4を容易、且つ高精度で高密度化することができる。

また、上記軽元素の導入量を、吸収層4を構成する全元素に対して0.001原子%～1.0原子%の範囲内で調整することで吸収層4の密度を容易、且つ高精度で調整することができる。

そして、上記軽元素の導入量を、吸収層4を構成する全元素に対して0.001原子%～1.0原子%の範囲内で調整することで吸収層4の密度を9.0 g/cm³以上に調整した吸収層4であれば、吸収層4に優れた水素ラジカル耐性及び優れた平滑性を付与することができる。

[0040] 吸収層4は、吸収層4を構成する元素のうち、非金属元素を除く金属元素の中で白金（Pt）を51原子%以上含有していれば好ましく、60原子%以上含有していればより好ましく、70原子%以上含有していればさらに好ましい。

吸収層4が、吸収層4を構成する元素のうち、非金属元素を除く金属元素の中で白金（Pt）を51原子%以上含有していれば、他の元素を用いた場合と比較して、射影効果による影響を低減することができる。

[0041] また、吸収層4が、吸収層4を構成する元素のうち、非金属元素を除く金属元素の中で白金（Pt）を60原子%以上含有していれば、他の元素を用

いた場合と比較して、射影効果による影響をより低減することができる。

また、吸収層4が、吸収層4を構成する元素のうち、非金属元素を除く金属元素の中で白金(Pt)を70原子%以上含有していれば、他の元素を用いた場合と比較して、射影効果による影響をさらに低減することができる。

[0042] 吸収層4を構成する材料の上記組成比は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)による分析結果に基づき算出しており、分析手法によっては含有量変動する可能性がある。例えば、白金(Pt)の含有量がRBS分析で全金属元素中51原子%~99原子%の材料を、X線光電子分光法(XPS)を用いて分析した結果、全金属元素中40原子%~75原子%となってもよく、エネルギー分散型X線分析法(EDX)を用いて分析した結果、全金属元素中45原子%~100原子%となってもよい。

吸収層4は、膜厚60~90nmのTaを主成分とする光吸収膜を有する従来技術に係るEUVマスク以上の転写性を得るため、膜厚は60nm未満であることが好ましい。

[0043] また、吸収層4は、膜厚60~90nmのTaを主成分とする光吸収膜を有する従来技術に係るEUVマスク以上の転写性を得るため、膜厚は55nm以下であることがより好ましい。

また、吸収層4は、膜厚60~90nmのTaを主成分とする光吸収膜を有する従来技術に係るEUVマスク以上の転写性を得るため、膜厚は45nm以下であることがより好ましい。

吸収層4の膜厚が60nm未満であれば、射影効果(シャドーイング)が抑制され、既存膜に比べて優れた転写性を得ることができる。

上述した構成であれば、水素ラジカルに対する耐性を有する吸収膜を備えた、極端紫外領域の波長の光を光源として使用するパターンニング転写用の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を提供することができる。

[0044] 図2において、反射部5からの反射光の強度を R_m とし、吸収層4からの反射光の強度を R_a とし、反射部5と吸収層4の光強度のコントラストを表

す指標である光学濃度（OD：Optical Density）値は、以下の（式1）で規定される。

$$OD = -\log(R_a/R_m) \quad \dots \text{（式1）}$$

[0045] OD値は大きいほうがコントラストは良く、高い転写性が得られる。パターン転写には $OD > 1$ であることが好ましく、1.5以上であるとさらに好ましい。

本実施形態においては、吸収層4のOD値は、1.0以上であることが好ましく、1.5以上であるとさらに好ましい。

吸収層4のOD値が1.0以上であれば、十分なコントラストが得られ、使用する上で必要な転写性能を得ることができる。

[0046] また、吸収層4を構成する材料は、白金（Pt）と第一の材料群の元素以外の材料（元素）を含むものであってもよい。

吸収層4を構成する材料が、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）、銅（Cu）、ゲルマニウム（Ge）、ヒ素（As）、ストロンチウム（Sr）、テクネチウム（Tc）、ロジウム（Rh）、バリウム（Ba）、レニウム（Re）、オスミウム（Os）、ホウ素（B）、窒素（N）、酸素（O）などを含有することで、十分にアモルファスである材料とすることができる。アモルファスである材料で吸収層4を形成することで、ラフネス、面内寸法均一性、転写像の面内均一性を向上させることができる。

[0047] また、吸収層4を構成する材料が、例えば、ジルコニウム（Zr）、ハフニウム（Hf）、イットリウム（Y）、鉛（Pb）、ガリウム（Ga）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。

また、吸収層4を構成する材料が、例えば、クロム（Cr）、アルミニウム（Al）などを含有することで、吸収層4をパターンニングしてフォトマスクを作製した際に、水素ラジカル耐性を有するような酸化皮膜を、吸収層4の露出した表面を覆うように形成することができる。

[0048] また、吸収層4を構成する材料が、例えば、窒化ケイ素（SiN）、酸化タンタル（TaO）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。

また、吸収層4を構成する材料が、例えば、コバルト（Co）、パラジウム（Pd）、モリブデン（Mo）、銀（Ag）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。

また、吸収層4を構成する材料が、例えば、テルル（Te）、錫（Sn）、ニッケル（Ni）などを含有することで、消衰係数が高く射影効果を低減可能な材料とすることができる。

[0049] 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。

吸収層4は、図3に示すように、相対的に消衰係数kの大きな白金（Pt）の組成比を大きくした場合、即ち白金（Pt）の含有率を高くした場合、射影効果を低減可能な材料とすることが可能である。また、吸収層4における白金（Pt）の組成比を適切に調整し、屈折率nを大きくすることで、位相シフト効果の高い材料とすることも可能である。

[0050] （反射型フォトマスクの製造方法）

本開示の実施形態に係る反射型フォトマスク20の製造方法は、基板1上にEUV光を反射する反射層2を形成する工程と、反射層2上にEUV光を吸収する、パターン形成された吸収層4を形成する工程と、を有し、吸収層4は、吸収層4を構成する元素のうち白金（Pt）を最も多く含み、且つ白金（Pt）以外に第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素を含み、吸収層4は、膜密度が9.0g/cm³以上である。

[0051] つまり、本開示の実施形態に係る反射型フォトマスク20の製造方法は、基板1上にEUV光を反射する反射層2を形成する工程と、反射層2上にEUV光を吸収する、パターン形成された吸収層4を形成する工程と、を有している。そして、吸収層4を形成する工程では、吸収層4を、白金（Pt）

と、第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素とで形成し、且つ吸収層4を構成する元素のうち白金(Pt)の含有量(原子%)が最も多くなるように形成し、さらに吸収層4の膜密度が 9.0 g/cm^3 以上となるように形成する。

上記製造方法であれば、極端紫外領域の波長の光を光源として使用するパターンニング転写用の反射型フォトリソマスクであり、且つ水素ラジカルに対する耐性を有する吸収膜を備えた反射型フォトリソマスク20を提供することができる。

[0052] 以上のように、基板1と、基板1上に形成され、例えば多層膜構造を有するEUV光を反射する反射層2と、反射層2上に形成され、EUV光を吸収する吸収層4と、を少なくとも備え、吸収層4は、白金(Pt)を主材料として含み、且つ、第一の材料群から選択される1種類以上の元素を含み、さらには吸収層4の膜密度が 9.0 g/cm^3 以上である反射型フォトリソマスクブランク10であれば、吸収層4の平滑性及び水素ラジカル耐性が良好となる。

[0053] [実施例]

以下、本開示を実施例によりさらに詳しく説明するが、本開示は実施例により何ら限定されるものではない。

[0054] <実施例1>

基板として低熱膨張性を有する合成石英基板を用いた。基板の上に、多層反射膜(反射層)としてシリコン(Si)とモリブデン(Mo)とを一对とする積層膜を40枚積層して形成した。多層反射膜の膜厚は280nmとした。

次に、多層反射膜上に、ルテニウム(Ru)を用いて膜厚が3.5nmになるようにキャッピング層(保護層)を成膜した。これにより、基板には多層反射膜及びキャッピング層を有する反射部が形成された。

キャッピング層の上に、白金(Pt)及びチタン(Ti)からなる吸収層を成膜した。

- [0055] 次に、基板の多層反射膜が形成されていない側に、窒化クロム（CrN）を用いて100nmの厚さとなるように裏面導電膜を成膜した。
- こうして、実施例1の反射型フォトマスクブランクを作成した。
- なお、基板上への膜の成膜は、多元スパッタリング装置を用いた。
- 上記のように形成した実施例1の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Ptが51原子%、Tiが49原子%であった。
- [0056] 次に、吸収層上にポジ型化学増幅型レジスト（SEBP9012：信越化学工業株式会社製）を120nmの膜厚にスピコートで成膜し、110度で10分間ベークし、レジスト膜を形成した。
- 次いで、電子線描画機（JBX3030：日本電子株式会社製）によってポジ型化学増幅型レジストに所定のパターンを描画した。
- その後、110度、10分間ベーク処理を施し、次いでスプレー現像（SFG3000：シグマメルテック株式会社製）した。これによりレジストパターンを形成した。
- [0057] 次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、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のパターニングを行い、吸収層パターンを形成した。
- 次に、残ったレジストパターンの剥離を行った。こうして、吸収層の表面及び側面が露出した吸収層パターンを形成した。
- 本実施例において、吸収層パターンは、線幅64nmLS（ラインアンドスペース）パターンとした。
- こうして実施例1に係る反射型フォトマスクを作製した。
- [0058] <実施例2>
- キャッピング層の上に白金（Pt）とチタン（Ti）からなる吸収層を成膜した。
- なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例2の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例2の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)で測定したところ、Ptが60原子%、Tiが40原子%であった。

[0059] <実施例3>

キャッピング層の上に白金(Pt)とチタン(Ti)からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例3の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例3の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)で測定したところ、Ptが70原子%、Tiが30原子%であった。

[0060] <実施例4>

キャッピング層の上に白金(Pt)とチタン(Ti)からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例4の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例4の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)で測定したところ、Ptが99原子%、Tiが1原子%であった。

[0061] <実施例5>

キャッピング層の上に白金(Pt)と酸化チタン(Ti_2O)からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例5の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例5の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)で測定したところ、Ptが51原子%、 Ti_2O (TiとOの合計)が49原子%であった。

[0062] <実施例6>

キャッピング層の上に白金（P t）とニオブ（N b）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 6 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 6 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（R B S）で測定したところ、P t が 5 1 原子%、N b が 4 9 原子%であった。

[0063] <実施例 7>

キャッピング層の上に白金（P t）とクロム（C r）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 7 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 7 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（R B S）で測定したところ、P t が 5 1 原子%、C r が 4 9 原子%であった。

[0064] <実施例 8>

キャッピング層の上に白金（P t）とルテニウム（R u）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 8 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 8 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（R B S）で測定したところ、P t が 5 1 原子%、R u が 4 9 原子%であった。

[0065] <実施例 9>

キャッピング層の上に白金（P t）とニッケル（N i）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 9 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 9 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Pt が 51 原子%、Ni が 49 原子%であった。

[0066] <実施例 10>

キャッピング層の上に白金（Pt）とコバルト（Co）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 10 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 10 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Pt が 51 原子%、Co が 49 原子%であった。

[0067] <実施例 11>

キャッピング層の上に白金（Pt）とビスマス（Bi）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 11 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 11 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Pt が 51 原子%、Bi が 49 原子%であった。

[0068] <実施例 12>

キャッピング層の上に白金（Pt）と金（Au）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 12 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 12 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Pt が 51 原子%、Au が 49 原子%であった。

[0069] <実施例 13>

キャッピング層の上に白金（Pt）とパラジウム（Pd）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例13の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例13の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Ptが51原子%、Pdが49原子%であった。

[0070] <実施例14>

キャッピング層の上に白金（Pt）とレニウム（Re）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例14の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例14の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Ptが51原子%、Reが49原子%であった。

[0071] <実施例15>

キャッピング層の上に白金（Pt）と窒化インジウム（ In_3N_2 ）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例15の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例15の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Ptが51原子%、 In_3N_2 （InとNの合計）が49原子%であった。

[0072] <実施例16>

キャッピング層の上に白金（Pt）と窒化インジウム（ In_7N_3 ）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例16の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 16 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 60 原子%、 In_7N_3 (In と N の合計) が 40 原子%であった。

[0073] <実施例 17>

キャッピング層の上に白金 (Pt) と窒化インジウム (In_6N_5) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 17 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 17 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 60 原子%、 In_6N_5 (In と N の合計) が 40 原子%であった。

[0074] <実施例 18>

キャッピング層の上に白金 (Pt) と窒化インジウム (InN) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 18 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 18 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 75 原子%、InN (In と N の合計) が 25 原子%であった。

[0075] <実施例 19>

キャッピング層を設けず、多層反射膜の上に白金 (Pt) とレニウムビスマス (BiRe) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 19 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 19 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 40 原子%、 BiRe (Bi と Re の合計) が 60 原子%であった。

[0076] <実施例 20>

キャッピング層を設けず、多層反射膜の上に白金（Pt）とハフニウム鉛（HfPb）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例20の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例20の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Ptが40原子%、HfPb（HfとPbの合計）が60原子%であった。

[0077] <実施例21>

キャッピング層を設けず、多層反射膜の上に白金（Pt）とハフニウム鉛（Hf₂Pb₃）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例21の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例21の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Ptが51原子%、Hf₂Pb₃（HfとPbの合計）が49原子%であった。

[0078] <実施例22>

キャッピング層を設けず、多層反射膜の上に白金（Pt）とイットリウム鉛（Y₅Pb₇）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例22の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例22の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法（RBS）で測定したところ、Ptが40原子%、Y₅Pb₇（YとPbの合計）が60原子%であった。

[0079] <実施例23>

キャッピング層の上に白金（Pt）とイットリウム鉛（Y₅Pb₇）からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、実施例23の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 2 3 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 40 原子%、Y₅Pb₇ (Y と Pb の合計) が 60 原子%であった。

[0080] <実施例 2 4>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とルテニウムと窒素 (Ru+N) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 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及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 2 4 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 51 原子%、Ru と N の合計が 49 原子%であった。

なお、二次イオン質量分析法 (SIMS) で測定したところ、N は 0.001 原子%であった。

[0081] <実施例 2 5>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とルテニウムと窒素 (Ru+N) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 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及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 2 5 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 51 原子%、Ru と N の合計が 49 原子%であった。

なお、二次イオン質量分析法 (SIMS) で測定したところ、N は 1 原子%であった。

[0082] <実施例 2 6>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とルテニウムと窒素 (Ru+N) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 2 6 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 26 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 51 原子%、Ru と N の合計が 49 原子%であった。

なお、二次イオン質量分析法 (SIMS) で測定したところ、N は 0.1 原子%であった。

[0083] <実施例 27>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とルテニウムとホウ素 (Ru+B) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 27 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 27 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 51 原子%、Ru と B の合計が 49 原子%であった。

なお、二次イオン質量分析法 (SIMS) で測定したところ、B は 0.1 原子%であった。

[0084] <実施例 28>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とルテニウムと酸素 (Ru+O) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 28 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 28 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 51 原子%、Ru と O の合計が 49 原子%であった。

なお、二次イオン質量分析法 (SIMS) で測定したところ、O は 0.1 原子%であった。

[0085] <実施例 29>

キャッピング層を設けず、多層反射膜の上に白金 (Pt) とイットリウム (Y) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 29 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 29 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 51 原子%、Y の合計が 49 原子%であった。

[0086] <実施例 30>

キャッピング層を設けず、多層反射膜の上に白金 (Pt) とイットリウムと炭素 (Y+C) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 30 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 30 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 51 原子%、Y と C の合計が 49 原子%であった。

なお、二次イオン質量分析法 (SIMS) で測定したところ、C は 2 原子%であった。

[0087] <実施例 31>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とパラジウムと炭素 (Pd+C) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 31 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 31 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 51 原子%、Pd と C の合計が 49 原子%であった。

なお、二次イオン質量分析法 (SIMS) で測定したところ、C は 2 原子%であった。

[0088] <実施例 32>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とルテニウム (Ru) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 3 2 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 3 2 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 60 原子%、Ru が 40 原子%であった。

[0089] <実施例 3 3>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とルテニウム (Ru) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 3 3 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 3 3 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 70 原子%、Ru が 30 原子%であった。

[0090] <実施例 3 4>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とルテニウム (Ru) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、実施例 3 4 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した実施例 3 4 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 99 原子%、Ru が 1 原子%であった。

[0091] <比較例 1>

キャッピング層の上に白金 (Pt) とチタン (Ti) からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例 1 と同様の方法で、比較例 1 の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した比較例 1 の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法 (RBS) で測定したところ、Pt が 19 原子%、Ti

が81原子%であった。

[0092] <比較例2>

キャッピング層の上に白金(Pt)とチタン(Ti)からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、比較例2の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した比較例2の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)で測定したところ、Ptが29原子%、Tiが71原子%であった。

[0093] <比較例3>

キャッピング層の上に白金(Pt)とビスマス(Bi)からなる吸収層を成膜した。

なお、吸収層以外は、実施例1と同様の方法で、比較例3の反射型フォトマスクブランク及び反射型フォトマスクを作製した。

こうして形成した比較例3の吸収層における金属元素の組成は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)で測定したところ、Ptが70原子%、Biが30原子%であった。

[0094] 以下、実施例1～34、及び比較例1～3で得られた反射型フォトマスクブランクについて評価した評価項目について説明する。

[0095] (膜密度評価)

膜密度は、ラザフォード後方散乱分析法(RBS)の測定結果をもとに、以下の「◎」、「○」、「△」、「×」の4段階で評価した。

[0096] <評価基準>

◎：膜密度が 11.0 g/cm^3 以上である場合

○：膜密度が 10.0 g/cm^3 以上 11.0 g/cm^3 未満である場合

△：膜密度が 9.0 g/cm^3 以上 10.0 g/cm^3 未満である場合

×：膜密度が 9.0 g/cm^3 未満である場合

[0097] (水素ラジカル耐性評価)

サンプルに対して、マイクロ波プラズマを使い、電力1 kWで水素圧力が0.36ミリバール（m b a r）以下の水素ラジカル照射を行った。その後、原子間力顕微鏡による膜厚測定により、洗浄液への浸漬による吸収層のエッチング速度を算出し、その結果を基に以下の「◎」、「○」、「×」の3段階で評価した。なお、本評価では、各実施例及び各比較例について、エッチング速度の算出を複数のサンプルに対して行った。

[0098] <評価基準>

◎：すべての測定結果において、膜減り速度が0.1 nm/s以下である場合

○：半数以上の測定結果において、膜減り速度が0.1 nm/s以下である場合

×：すべての測定結果において、膜減り速度が0.1 nm/s超である場合

水素ラジカル耐性については「◎」及び「○」の評価であれば、反射型フォトマスクブランクを使用する上で問題はないため、「合格」とした。

[0099] 以上の結果より、吸収層の水素ラジカル照射による膜減り速度と吸収層の膜密度との間に一定の関係性があることが明らかとなった。なお、吸収層による膜減り速度と吸収層の膜密度との関係性については、吸収層の水素ラジカル照射による膜減り速度が低い場合には、吸収層の膜密度は高い傾向にあった。

以上の評価結果を表1に示す。なお、表1に示した「膜厚」は、公知の膜厚計を用いて測定した。また、表1に示した「膜厚」は、吸収層の総厚を意味する。

[0100]

[表1]

実施例	Pt組成 金属原子中 (at%)	混合材料	膜密度		H*耐性評価 ◎○×	膜厚 (nm)	キャッピング層 の有無
		材料名	(g/cm3)	評価			
1	51	Ti	10.00	○	◎	45	○
2	60	Ti	14.08	◎	◎	45	○
3	70	Ti	15.84	◎	◎	45	○
4	99	Ti	21.25	◎	◎	45	○
5	51	Ti2O	9.00	△	○	55	○
6	51	Nb	14.57	◎	◎	59	○
7	51	Cr	15.27	◎	◎	59	○
8	51	Ru	17.24	◎	◎	59	○
9	51	Ni	16.30	◎	◎	59	○
10	51	Co	16.28	◎	◎	59	○
11	51	Bi	13.33	◎	◎	59	○
12	51	Au	20.35	◎	◎	59	○
13	51	Pd	9.45	△	◎	59	○
14	51	Re	9.78	△	○	65	○
15	51	In3N2	9.98	△	○	45	○
16	60	In7N3	11.00	◎	◎	45	○
17	60	In6N5	10.83	○	◎	45	○
18	75	InN	13.18	◎	◎	45	○
19	40	BiRe	9.85	△	○	65	×
20	40	HfPb	9.28	△	◎	65	×
21	51	Hf2Pb3	9.76	△	◎	65	×
22	40	Y5Pb7	9.45	△	◎	59	×
23	40	Y5Pb7	9.45	△	◎	65	○
24	51	Ru+N (N:全元素中0.001at%)	17.72	◎	◎	59	○
25	51	Ru+N (N:全元素中1at%)	17.37	◎	◎	59	○
26	51	Ru+N (N:全元素中0.1at%)	17.54	◎	◎	45	○
27	51	Ru+B (B:全元素中0.1at%)	17.54	◎	◎	30	○
28	51	Ru+O (O:全元素中0.1at%)	17.54	◎	◎	59	○
29	51	Y	9.95	△	◎	65	×
30	51	Y+C (C:全元素中2at%)	10.00	○	◎	65	×
31	51	Pd+C (C:全元素中2at%)	9.50	△	◎	59	○
32	60	Ru	18.05	◎	◎	59	○
33	70	Ru	18.93	◎	◎	59	○
34	99	Ru	21.37	◎	◎	59	○

比較例	Pt組成 金属原子中 (at%)	混合材料	膜密度		H*耐性評価 ◎○×	膜厚 (nm)	キャッピング層 の有無
		材料名	(g/cm3)	評価			
1	19	Ti	8.00	×	×	45	○
2	29	Ti	8.95	×	×	65	○
3	70	Bi	7.00	×	×	45	○

[0101] このように、基板 1 と、基板 1 上に形成され、EUV 光を反射する反射層

2と、反射層2上に形成され、EUV光を吸収する吸収層4と、を備え、吸収層4は、吸収層4を構成する全元素のうち白金(Pt)を最も多く含み、且つ白金(Pt)以外に第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素を含み、吸収層4は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上である反射型フォトリソマスクブランク、及びその反射型フォトリソマスクブランクを用いて形成された反射型フォトリソマスクであれば、水素ラジカル耐性を備えた吸収膜を備えた、極端紫外領域の波長の光を光源として使用するパターンニング転写用の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を提供することができる。

[0102] また、例えば、本発明は以下のような構成を取ることができる。

(1)

基板と、

前記基板上に形成され、EUV光を反射する反射層と、

前記反射層上に形成され、EUV光を吸収する吸収層と、を備え、

前記吸収層は、前記吸収層を構成する全元素のうち白金(Pt)を最も多く含み、且つ前記白金(Pt)以外に第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素を含み、

前記吸収層は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする反射型マスクブランク。

(2)

前記第一の材料群は、ニオブ(Nb)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、インジウム(In)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)、鉄(Fe)、金(Au)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、錫(Sn)、酸素(O)、窒素(N)、及びホウ素(B)の元素から構成されることを特徴とする上記(1)に記載の反射型マスクブランク。

(3)

前記第一の材料群は、ニオブ(Nb)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、インジウ

ム（I n）、酸素（O）、窒素（N）、及びホウ素（B）の元素から構成されることを特徴とする上記（1）に記載の反射型マスクブランク。

（4）

前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金（P t）を51原子%以上含有することを特徴とする上記（1）から（3）のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。

（5）

前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金（P t）を60原子%以上含有することを特徴とする上記（1）から（3）のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。

（6）

前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金（P t）を70原子%以上含有することを特徴とする上記（1）から（3）のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。

（7）

前記吸収層は、膜密度が 9.5 g/cm^3 以上であることを特徴とする上記（1）から（6）のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。

（8）

前記吸収層は、膜密度が 10.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする上記（1）から（6）のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。

（9）

前記吸収膜は、膜厚が60 nm未満であることを特徴とする上記（1）から（8）のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。

（10）

前記吸収膜は、膜厚が55 nm以下であることを特徴とする上記（1）から（8）のいずれか1項に記載の反射型マスクブランク。

（11）

前記吸収膜は、膜厚が45 nm以下であることを特徴とする上記（1）か

ら（８）のいずれか１項に記載の反射型マスクブランク。

（１２）

前記反射層と前記吸収層との間にキャッピング層を含むことを特徴とする上記（１）から（１１）のいずれか１項に記載の反射型マスクブランク。

（１３）

基板と、

前記基板上に形成され、ＥＵＶ光を反射する反射層と、

前記反射層上に形成され、ＥＵＶ光を吸収する、パターン形成された吸収層と、を備え、

前記吸収層は、前記吸収層を構成する元素のうち白金（Pt）を最も多く含み、且つ前記白金（Pt）以外に第一の材料群から選択される少なくとも１種類以上の元素を含み、

前記吸収層は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする反射型マスク。

（１４）

前記第一の材料群は、ニオブ（Nb）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、インジウム（In）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、ビスマス（Bi）、鉄（Fe）、金（Au）、パラジウム（Pd）、レニウム（Re）、錫（Sn）、酸素（O）、窒素（N）、及びホウ素（B）の元素から構成されることを特徴とする上記（１３）に記載の反射型マスク。

（１５）

前記第一の材料群は、ニオブ（Nb）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、インジウム（In）、酸素（O）、窒素（N）、及びホウ素（B）の元素から構成されることを特徴とする上記（１３）に記載の反射型マスク。

（１６）

前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金（Pt）を５１

原子%以上含有することを特徴とする上記（１３）から（１５）のいずれか１項に記載の反射型マスク。

（１７）

前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金（Pt）を６０原子%以上含有することを特徴とする上記（１３）から（１５）のいずれか１項に記載の反射型マスク。

（１８）

前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金（Pt）を７０原子%以上含有することを特徴とする上記（１３）から（１５）のいずれか１項に記載の反射型マスク。

（１９）

前記吸収層は、膜密度が 9.5 g/cm^3 以上であることを特徴とする上記（１３）から（１８）のいずれか１項に記載の反射型マスク。

（２０）

前記吸収層は、膜密度が 10.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする上記（１３）から（１８）のいずれか１項に記載の反射型マスク。

（２１）

前記吸収膜は、膜厚が 60 nm 未満であることを特徴とする上記（１３）から（２０）のいずれか１項に記載の反射型マスク。

（２２）

前記吸収膜は、膜厚が 55 nm 以下であることを特徴とする上記（１３）から（２０）のいずれか１項に記載の反射型マスク。

（２３）

前記吸収膜は、膜厚が 45 nm 以下であることを特徴とする上記（１３）から（２０）のいずれか１項に記載の反射型マスク。

（２４）

前記反射層と前記吸収層との間にキャッピング層を含むことを特徴とする上記（１３）から（２３）のいずれか１項に記載の反射型マスク。

(25)

基板上にEUV光を反射する反射層を形成する工程と、

前記反射層上にEUV光を吸収する、パターン形成された吸収層を形成する工程と、を有し、

前記吸収層は、前記吸収層を構成する元素のうち白金(Pt)を最も多く含み、且つ前記白金(Pt)以外に第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素を含み、

前記吸収層は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする反射型マスクの製造方法。

(26)

前記第一の材料群は、ニオブ(Nb)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、インジウム(In)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)、鉄(Fe)、金(Au)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、錫(Sn)、酸素(O)、窒素(N)、及びホウ素(B)の元素から構成されることを特徴とする上記(25)に記載の反射型マスクの製造方法。

(27)

前記第一の材料群は、ニオブ(Nb)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、インジウム(In)、酸素(O)、窒素(N)、及びホウ素(B)の元素から構成されることを特徴とする上記(25)に記載の反射型マスクの製造方法。

(28)

前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金(Pt)を51原子%以上含有することを特徴とする上記(25)から(27)のいずれか1項に記載の反射型マスクの製造方法。

(29)

前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金(Pt)を60原子%以上含有することを特徴とする上記(25)から(27)のいずれか

1 項に記載の反射型マスクの製造方法。

(30)

前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金 (Pt) を 70 原子%以上含有することを特徴とする上記 (25) から (27) のいずれか 1 項に記載の反射型マスクの製造方法。

(31)

前記吸収層は、膜密度が 9.5 g/cm^3 以上であることを特徴とする上記 (25) から (30) のいずれか 1 項に記載の反射型マスクの製造方法。

(32)

前記吸収層は、膜密度が 10.0 g/cm^3 以上であることを特徴とする上記 (25) から (30) のいずれか 1 項に記載の反射型マスクの製造方法。

(33)

前記吸収膜は、膜厚が 60 nm 未満であることを特徴とする上記 (25) から (32) のいずれか 1 項に記載の反射型マスクの製造方法。

(34)

前記吸収膜は、膜厚が 55 nm 以下であることを特徴とする上記 (25) から (32) のいずれか 1 項に記載の反射型マスクの製造方法。

(35)

前記吸収膜は、膜厚が 45 nm 以下であることを特徴とする上記 (25) から (32) のいずれか 1 項に記載の反射型マスクの製造方法。

(36)

前記反射層と前記吸収層との間にキャッピング層を含むことを特徴とする上記 (25) から (35) のいずれか 1 項に記載の反射型マスクの製造方法。

産業上の利用可能性

[0103] 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

- [0104] 1…基板
2…反射層
3…保護層（キャッピング層）
4…吸収層
5…反射部
10…反射型フォトマスクブランク（反射型マスクブランク）
20…反射型フォトマスク（反射型マスク）

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、
前記基板上に形成され、EUV光を反射する反射層と、
前記反射層上に形成され、EUV光を吸収する吸収層と、を備え、
前記吸収層は、前記吸収層を構成する全元素のうち白金（Pt）を最も多く含み、且つ前記白金（Pt）以外に第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素を含み、
前記吸収層は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上である反射型マスクブランク。
- [請求項2] 前記第一の材料群は、ニオブ（Nb）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、インジウム（In）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、ビスマス（Bi）、鉄（Fe）、金（Au）、パラジウム（Pd）、レニウム（Re）、錫（Sn）、酸素（O）、窒素（N）、及びホウ素（B）の元素から構成される請求項1に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項3] 前記第一の材料群は、ニオブ（Nb）、ルテニウム（Ru）、イリジウム（Ir）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）、クロム（Cr）、インジウム（In）、酸素（O）、窒素（N）、及びホウ素（B）の元素から構成される請求項1に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項4] 前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金（Pt）を51原子%以上含有する請求項3に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項5] 前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金（Pt）を60原子%以上含有する請求項3に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項6] 前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金（Pt）を70原子%以上含有する請求項3に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項7] 前記吸収層は、膜密度が 9.5 g/cm^3 以上である請求項6に記載の反射型マスクブランク。

- [請求項8] 前記吸収層は、膜密度が 10.0 g/cm^3 以上である請求項6に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項9] 前記吸収膜は、膜厚が 60 nm 未満である請求項8に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項10] 前記吸収膜は、膜厚が 55 nm 以下である請求項8に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項11] 前記吸収膜は、膜厚が 45 nm 以下である請求項8に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項12] 前記反射層と前記吸収層との間にキャッピング層を含む請求項1から請求項11の何れか一項に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項13] 基板と、
前記基板上に形成され、EUV光を反射する反射層と、
前記反射層上に形成され、EUV光を吸収する、パターン形成された吸収層と、を備え、
前記吸収層は、前記吸収層を構成する元素のうち白金(Pt)を最も多く含み、且つ前記白金(Pt)以外に第一の材料群から選択される少なくとも1種類以上の元素を含み、
前記吸収層は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上である反射型マスク。
- [請求項14] 前記第一の材料群は、ニオブ(Nb)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、インジウム(In)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、ビスマス(Bi)、鉄(Fe)、金(Au)、パラジウム(Pd)、レニウム(Re)、錫(Sn)、酸素(O)、窒素(N)、及びホウ素(B)の元素から構成される請求項13に記載の反射型マスク。
- [請求項15] 前記第一の材料群は、ニオブ(Nb)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、インジウム(In)、酸素(O)、窒素(N)、及びホウ素(B)

) の元素から構成される請求項 13 に記載の反射型マスク。

- [請求項16] 前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金 (Pt) を 51 原子%以上含有する請求項 15 に記載の反射型マスク。
- [請求項17] 前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金 (Pt) を 60 原子%以上含有する請求項 15 に記載の反射型マスク。
- [請求項18] 前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金 (Pt) を 70 原子%以上含有する請求項 15 に記載の反射型マスク。
- [請求項19] 前記吸収層は、膜密度が 9.5 g/cm^3 以上である請求項 18 に記載の反射型マスク。
- [請求項20] 前記吸収層は、膜密度が 10.0 g/cm^3 以上である請求項 18 に記載の反射型マスク。
- [請求項21] 前記吸収膜は、膜厚が 60 nm 未満である請求項 20 に記載の反射型マスク。
- [請求項22] 前記吸収膜は、膜厚が 55 nm 以下である請求項 20 に記載の反射型マスク。
- [請求項23] 前記吸収膜は、膜厚が 45 nm 以下である請求項 20 に記載の反射型マスク。
- [請求項24] 前記反射層と前記吸収層との間にキャッピング層を含む請求項 13 から請求項 23 の何れか一項に記載の反射型マスク。
- [請求項25] 基板上に EUV 光を反射する反射層を形成する工程と、
前記反射層上に EUV 光を吸収する、パターン形成された吸収層を形成する工程と、を有し、
前記吸収層は、前記吸収層を構成する元素のうち白金 (Pt) を最も多く含み、且つ前記白金 (Pt) 以外に第一の材料群から選択される少なくとも 1 種類以上の元素を含み、
前記吸収層は、膜密度が 9.0 g/cm^3 以上である反射型マスクの製造方法。
- [請求項26] 前記第一の材料群は、ニオブ (Nb)、ルテニウム (Ru)、イリ

ジウム (I r)、タンタル (T a)、チタン (T i)、クロム (C r)、インジウム (I n)、ニッケル (N i)、コバルト (C o)、ビスマス (B i)、鉄 (F e)、金 (A u)、パラジウム (P d)、レニウム (R e)、錫 (S n)、酸素 (O)、窒素 (N)、及びホウ素 (B) の元素から構成される請求項 2 5 に記載の反射型マスクの製造方法。

[請求項27] 前記第一の材料群は、ニオブ (N b)、ルテニウム (R u)、イリジウム (I r)、タンタル (T a)、チタン (T i)、クロム (C r)、インジウム (I n)、酸素 (O)、窒素 (N)、及びホウ素 (B) の元素から構成される請求項 2 5 に記載の反射型マスクの製造方法。

[請求項28] 前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金 (P t) を 5 1 原子%以上含有する請求項 2 7 に記載の反射型マスクの製造方法。

[請求項29] 前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金 (P t) を 6 0 原子%以上含有する請求項 2 7 に記載の反射型マスクの製造方法。

[請求項30] 前記吸収層は、前記吸収層に含まれる金属元素のうち白金 (P t) を 7 0 原子%以上含有する請求項 2 7 に記載の反射型マスクの製造方法。

[請求項31] 前記吸収層は、膜密度が 9.5 g/cm^3 以上である請求項 3 0 に記載の反射型マスクの製造方法。

[請求項32] 前記吸収層は、膜密度が 10.0 g/cm^3 以上である請求項 3 0 に記載の反射型マスクの製造方法。

[請求項33] 前記吸収膜は、膜厚が 6 0 n m 未満である請求項 3 2 に記載の反射型マスクの製造方法。

[請求項34] 前記吸収膜は、膜厚が 5 5 n m 以下である請求項 3 2 に記載の反射型マスクの製造方法。

- [請求項35] 前記吸収膜は、膜厚が45 nm以下である請求項32に記載の反射型マスクの製造方法。
- [請求項36] 前記反射層と前記吸収層との間にキャッピング層を含む請求項25から請求項35の何れか一項に記載の反射型マスクの製造方法。