

明 細 書

発明の名称：

反射型マスクブランク、並びに、反射型マスク及びその製造方法

技術分野

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

背景技術

[0002] EUVリソグラフィに用いられる反射型マスクは、波長13.5nm程度の短波長のEUV光を反射する多層反射膜の上に、EUV光を吸収する吸収層によるマスクパターンが設けられている。反射型マスクは、吸収層が厚いと、斜めに入射するEUV光及びその反射光が遮られる、いわゆるシャドーイングによって、転写パターンの寸法誤差が生じやすくなる。

このため、EUV光を吸収するとともに、多層反射膜からの反射光とは位相が異なる（好ましくは反転した）反射光となる吸収層により、転写パターンのコントラストを向上させる、位相シフトマスクが採用されつつある。

[0003] 多層反射膜からの反射光と吸収層からの反射光との位相差を大きくするためには、吸収層の屈折率が低いことが望ましい。また、吸収層は、任意の反射率に制御できることが望ましい。

[0004] 例えば、特許文献1に、タンタル（Ta）及びニオブ（Nb）を含む吸収層において、Ta及びNbの組成比を変化させることにより、吸収層の反射率が広い選択性をもつ位相シフトマスクが得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開2021-174003号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献1に記載の吸収層は、合金であり、合金組成比を制御する必要があり、また、屈折率が比較的大きく、合金による膜を厚さ60nm程度で形成することが必要であった。
- [0007] これに対しては、屈折率が低い材料として、例えば、ルテニウム（Ru）が挙げられ、また、反射率を変化させるためには、EUV光の吸収係数がより大きい白金（Pt）やイリジウム（Ir）等と合金化させること等が考えられる。しかしながら、PtやIrは、いわゆる難エッチング材料であり、これらを用いて形成された吸収層は、マスクパターン形成時に一般的に適用されるプラズマエッチングであるケミカルドライエッチングでは、エッチングされにくく、EUVリソグラフィ用反射型マスクに要求される微細なマスクパターンの形成は困難であった。
- [0008] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、吸収層に難エッチング材料を用いた場合であっても、ドライエッチングによるマスクパターンの形成を効率的に精度よく行うことができるEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク、並びに、これを用いた反射型マスク及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明は、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの吸収層を、難エッチング材料による膜と、ケミカルドライエッチングされやすい、易エッチング材料による膜とで構成することにより、エッチングを効率的かつ精度よく行うことができることを見出したことに基づく。
- [0010] 本発明は、以下の手段を提供する。

[1] 基板上に、EUV光を反射する多層反射膜と、EUV光を吸収する吸収層とが、この順に前記基板側から積層されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、前記吸収層は、第1吸収膜と、第2吸収膜とが、この順に前記基板側から積層され、前記吸収層は、波長13.5nmのEUV光の屈折率が0.95以下であり、前記第1吸収膜は、前記第2吸収膜よりもケミカルドライエッチングされやすい、反射型マスクブランク。

〔2〕前記第2吸収膜は、第9～13族元素から選ばれる1種以上の金属元素を含む、〔1〕に記載の反射型マスクブランク。

〔3〕前記第2吸収膜に含まれる金属元素は、コバルト（Co）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）、カドミウム（Cd）及びインジウム（In）から選ばれる1種以上である、〔2〕に記載の反射型マスクブランク。

〔4〕前記第1吸収膜は、第4～8族元素及び第14族元素から選ばれる1種以上の金属元素を含む、〔1〕に記載の反射型マスクブランク。

〔5〕前記第1吸収膜に含まれる金属元素は、チタン（Ti）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、レニウム（Re）、鉄（Fe）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）及びスズ（Sn）から選ばれる1種以上である、〔4〕に記載の反射型マスクブランク。

〔6〕前記吸収層は、総厚さが60nm以下である、〔1〕に記載の反射型マスクブランク。

〔7〕波長13.5nmのEUV光の入射角6°の入射光に対して、前記多層反射膜の表面からの反射光と、前記吸収層の表面からの反射光との位相差が、150～270°である、〔1〕に記載の反射型マスクブランク。

〔8〕前記吸収層上に、波長190～260nmのDUV光の反射を防止する反射防止膜が積層されている、〔1〕に記載の反射型マスクブランク。

〔9〕〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の反射型マスクブランクの前記吸収層にマスクパターンが形成されている、反射型マスク。

〔10〕〔9〕に記載の反射型マスクの製造方法において、前記マスクパターンの形成は、前記反射型マスクブランクの前記吸収層にスパッタエッチング処理を施した後、ケミカルドライエッチング処理を施すことを含む、反射型マスクの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、吸収層に難エッチング材料を用いた場合であっても、ドライエッチングによるマスクパターンの形成を効率的に精度よく行うことができるEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク、並びに、これを用いた反射型マスク及びその製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の実施形態に係る反射型マスクブランクを模式的に示した概略断面図である。

[図2]図2の(a)～図2の(c)は、本発明の実施形態に係る反射型マスクブランクのエッチングプロセスの説明のための概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本明細書における用語及び表記の定義及び意義を以下に示す。

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

屈折率は、各膜の屈折率に基づいて、厚さを加味して加重平均した値とする。

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

は、沸点を目安として、例えば、沸点が400℃以下であれば、揮発して脱離しやすいと言える。なお、沸点は、常圧（1気圧）での値である。

「難エッチング材料」とは、他の材料と比較して、相対的に、ケミカルドライエッチングによりエッチングされにくい材料を意味する。比較する他の材料、すなわち、ケミカルドライエッチングによりエッチングされやすい材料を「易エッチング材料」と称する。

成膜した膜等の厚さは、透過型電子顕微鏡やX線反射率法により測定される値である。

[0014] 〔反射型マスクブランク〕

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。

図1に、本実施形態の反射型マスクブランクの断面を模式的に示す。図1に示す反射型マスクブランク10は、基板1上に、EUV光を反射する多層反射膜2と、EUV光を吸収する吸収層3とが、この順に基板1側から積層されている。

なお、多層反射膜2と吸収層3の間には、一般的には、マスクパターンを形成する際のエッチングから多層反射膜2を保護するための保護層（キャップ層とも呼ばれる。）（図示せず）が形成される。さらに、マスク加工後のパターン欠陥検査を容易にするための反射防止膜（図示せず）が、吸収層3上に形成され得る。

[0015] （基板）

基板1は、EUV露光時の熱による転写パターンの歪み防止の観点から、20℃における熱膨張係数が低いことが好ましく、好ましくは $0 \pm 0.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0 \pm 0.03 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。また、基板1は、平滑性に優れ、平坦度が高く、かつ、反射型マスクの製造プロセスで使用される洗浄液への耐性（耐薬品性）に優れていることが好ましい。

基板1の材料としては、例えば、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系ガラス、多成分系ガラスセラミックス等が挙げられ、また、 β -石英固溶体が析出した結晶化ガラス、石英ガラス、シリコン、金属等も使用できる。

[0016] 基板 1 は、パターン転写を高反射率かつ高精度で行えるようにする観点から、平滑であることが好ましく、表面粗さ (RMS) が、好ましくは 0.15 nm 以下、より好ましくは 0.10 nm 以下である。同様の観点から、平坦度 (TIR; Total Indicated Reading) は、好ましくは 100 nm 以下、より好ましくは 50 nm 以下、さらに好ましくは 30 nm 以下である。

[0017] 基板 1 は、その上に積層される膜等の応力による変形を防止する観点から、高い剛性を有していることが好ましい。具体的には、ヤング率が 65 GPa 以上であることが好ましい。

[0018] (多層反射膜)

多層反射膜 2 は、EUV 光の反射率を高くする観点から、屈折率の異なる元素を主成分とする複数の層を周期的に積層させた構成であることが好ましい。一般に、多層反射膜 2 は、高屈折率層 1 層と低屈折率層 1 層との組を 1 周期とし、40～60 周期程度積層された構造を有する。

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

[0019] 多層反射膜 2 は、波長 13.5 nm 付近の EUV 光の入射角 6° の入射光の反射率が、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 65% 以上である。

多層反射膜 2 を構成する各膜の厚さ及び積層の繰り返し周期は、膜材料及び EUV 光の所望の反射率等に応じて適宜設定される。

[0020] 多層反射膜 2 は、例えば、マグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法等の公知の成膜方法を用いて、構成する各膜を所望の厚さで成膜することにより形成できる。

例えば、イオンビームスパッタ法で、Mo／Si 多層反射膜を形成する場合、アルゴン (Ar) ガス (ガス圧 $1.3 \times 10^{-2} \sim 2.7 \times 10^{-2}$ Pa)

をスパッタガスとして、イオン加速電圧300～1500V、成膜速度0.030～0.300nm/secで、まず、Siターゲットを用いて、厚さ4.5nmになるようにSi膜を成膜し、次に、Moターゲットを用いて、厚さ2.3nmになるようにMo膜を成膜する。これを1周期として、Mo膜/Si膜を30～60周期繰り返して積層させることにより、Mo/Si多層反射膜を形成できる。

[0021] 多層反射膜2の最上面には、保護層（図示せず）が形成されていてもよい。保護層は、EUV露光時に多層反射膜2が酸化して、EUV光の反射率が低下することを防止する目的で設けられる。また、保護層は、マスクパターン形成時にドライエッチングから多層反射膜2を保護する役割も有する。保護層の具体例としては、厚さ11±2nm程度のSi膜や、厚さ1～5nmのRu膜、Rh膜、SiO₂膜等が挙げられる。

さらに、ドライエッチングや欠陥修正時に多層反射膜2を保護するための、バッファ層（図示せず）が、保護層と吸収層3との間に形成されていてもよい。バッファ層の構成材料は、特に限定されるものではないが、例えば、SiO₂、Cr、Ta等を主成分とした材料等が挙げられる。

[0022] （保護層）

本発明の反射型マスクブランクが有する保護層は、エッチングプロセス（通常はドライエッチングプロセス）により吸収層にパターン形成する際に、多層反射膜がエッチングプロセスによるダメージを受けないよう、多層反射膜を保護する目的で設けられる。

上記目的を達成できる材料としては、Ru、および、Rhからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む材料が挙げられる。すなわち、保護層は、Ru、および、Rhからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含むことが好ましい。

より具体的には、上記材料として、Ru金属単体、Ruと、Si、Ti、Nb、Mo、Rh、および、Zrからなる群から選択される1種以上の金属とを含むRu合金、ならびに、Rh金属単体、Rhと、Si、Ti、Nb、

Mo、Ru、Ta、および、Zrからなる群から選択される1種以上の金属とを含むRh合金、上記Rh合金とNとを含むRh含有窒化物、および、上記Rh合金とNとOとを含むRh含有酸窒化物等のRh系材料が挙げられる。

また、上記目的を達成できる材料として、Alおよびこれらの金属とNとを含む窒化物、および、 Al_2O_3 等も例示される。

なかでも、上記目的を達成できる材料としては、Ru金属単体、Ru合金、Rh金属単体、または、Rh合金が好ましい。Ru合金としては、Ru-Si合金、Ru-Rh合金が好ましく、Rh合金としては、Rh-Si合金、Rh-Ru合金が好ましい。

[0023] 保護層の膜厚は、保護層としての機能を果たすことができる限り特に制限されない。多層反射膜で反射されたEUV光の反射率を保つ点から、保護層の膜厚は、1～10nmが好ましく、1.5～6nmがより好ましく、2～5nmがさらに好ましい。

保護層の材料が、Ru金属単体、Ru合金、Rh金属単体、または、Rh合金であって、保護層の膜厚が上記好ましい膜厚であることも好ましい。

[0024] 保護層は、単一の層からなる膜でもよいし、複数の層からなる多層膜でもよい。保護層が多層膜である場合、多層膜を構成する各層は、上記好ましい材料からなることが好ましい。また、保護層が多層膜である場合、多層膜の合計膜厚が、上記好ましい範囲の保護層の膜厚であることも好ましい。

[0025] 保護層は、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法等、公知の成膜方法を用いて成膜できる。マグネトロンスパッタリング法によりRu膜を成膜する場合、ターゲットとしてRuターゲットを用い、スパッタガスとしてArガスを使用して成膜することが好ましい。

[0026] (吸収層)

吸収層3は、第1吸収膜3aと、第2吸収膜3bとが、この順に基板1側から積層されている。

第1吸収膜3aは、第2吸収膜3bよりもケミカルドライエッチングされ

やすい。すなわち、第1吸収膜3aは、易エッチング材料で構成され、第2吸収膜3bは、難エッチング材料で構成される。

例えば、PtやIr等は、EUV光の吸収係数が大きいものの、難エッチング材料であるため、スパッタエッチングによりエッチングすることが好ましい。しかしながら、スパッタエッチングでは、エッチングを精度よく制御することが難しく、難エッチング材料で構成される吸収層を十分にエッチングできなかつたり、その下地層（例えば、多層反射膜）にまでダメージを与えたりする場合があります、反射型マスクの歩留まりを著しく低下させるおそれがある。

これに対して、本実施形態では、図1に示すように、吸収層3を第1吸収膜3aと第2吸収膜3bとの複層構造とする。吸収層3が、このような構成であることにより、以下のようなエッチングプロセス（図2参照）を経て、多層反射膜2へのダメージが抑制され、表面荒れや残留物のない反射型マスクを効率的かつ精度よく製造できる。

[0027] 図2の(a)～図2の(c)に、本実施形態の反射型マスクブランク10のエッチングプロセスの概略を示す。

反射型マスクブランク10の吸収層3上に、予めレジストパターン4を形成し（図2の(a)）、これにスパッタエッチング処理を施すことにより、レジストパターン4の開口部の吸収層3がエッチングされる（図2の(b)）。このスパッタエッチング処理では、吸収層3の厚さ分すべてをエッチングせず、レジストパターン4の開口部の第2吸収膜3bをできるだけエッチングし、かつ、多層反射膜2が露出しないように、第1吸収膜3aが残る状態までエッチングする。

次いで、ケミカルドライエッチング処理を施すことにより、第1吸収膜3aまでオーバーエッチングして、吸収層3を完全にエッチングする（図2の(c)）。第1吸収膜3aは易エッチング材料で構成されているため、ケミカルドライエッチング処理により、多層反射膜2の表面荒れや残留物を生じさせずに、エッチングできる。

[0028] 第1吸収膜3aを構成する易エッチング材料は、ケミカルドライエッチングで用いられる反応性のエッチングガス（例えば、塩素、酸素、テトラフルオロメタン等）との反応生成物（例えば、塩化物、酸化物、フッ化物等）の沸点が低く、揮発しやすいものが好ましい。

易エッチング材料としては、第4～8族元素及び第14族元素から選ばれる1種以上の金属元素を含むものが好ましい。前記金属元素としては、具体的には、チタン（Ti）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、レニウム（Re）、鉄（Fe）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）及びスズ（Sn）から選ばれる1種以上が好ましい。これらは、反応生成物が揮発しやすく好適である。金属元素は、1種単独でも、2種以上であってもよい。

易エッチング材料は、金属元素の単体であっても、化合物（例えば、酸素（O）、窒素（N）、炭素（C）、ホウ素（B）、水素（H）等を含む）であってもよい。第1吸収膜3aの加工容易性や耐薬品性、EUV光の屈折率等の観点から、より好ましくは、Ru、Ta、Crを主成分とする材料である。例えば、Ruは、酸化物が揮発しやすく（例えば、RuO₄：沸点40℃）、酸素系プラズマによりケミカルドライエッチングされやすい。また、Taは、塩化物又はフッ化物が揮発しやすく（例えば、TaCl₅：沸点239℃、TaF₄：沸点230℃）、塩素系又はフッ素系プラズマによりケミカルドライエッチングされやすい。また、Crは、オキシ塩化物又はオキシフッ化物が揮発しやすく（例えば、CrO₂Cl₂：沸点117℃、CrO₂F₂：沸点30℃）、塩素系又はフッ素系プラズマによるケミカルドライエッチングされやすい。

[0029] 第2吸収膜3bを構成する難エッチング材料は、スパッタエッチングされやすい材料、すなわち、スパッタ率（入射イオン等が衝突した時に材料表面から原子が飛び出す確率値）が高いものが好ましい。入射イオン等のエネルギーや種類にもよるが、スパッタ率が高い材料としては、例えば、Al、I

n、Cr、Co、Ni、Cu、Ge、Ru、Rh、Pd、Ag、Sn、Ir、Pt、Au、Pb、Cd等が挙げられる。

難エッチング材料としては、第9～13族元素から選ばれる1種以上の金属元素を含むものが好ましい。前記金属元素としては、具体的には、コバルト(Co)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、カドミウム(Cd)及びインジウム(In)から選ばれる1種以上が好ましい。金属元素は、1種単独でも、2種以上であってもよい。

難エッチング材料は、金属元素の単体であっても、化合物(例えば、O、N、C、B、H等を含む)であってもよい。第2吸収膜3bの加工容易性及耐薬品性、EUV光の屈折率、吸収係数等の観点から、より好ましくは、Pt、Irを主成分とする材料である。例えば、Ptは、塩化物が揮発しにくく、塩素系プラズマによるケミカルドライエッチングがされにくく、スパッタエッチングにより、Pt又は一部が塩化白金の固体粒子が飛散することでエッチングされるものと考えられる。

[0030] 第1吸収膜3a及び第2吸収膜3bは、例えば、マグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法等の公知の成膜方法を用いて、構成する各膜を所望の厚さで成膜することにより形成できる。

第1吸収膜3a及び第2吸収膜3bは、それぞれ、複数層の膜で構成されていてもよいが、吸収層3の屈折率の制御や反射型マスクブランクの製造効率等の観点から、それぞれ、1層で構成されていることが好ましい。

第2吸収膜3b／第1吸収膜3aの好ましい具体例としては、Pt膜／Ru膜、Ir膜／Ru膜、Pt膜／Ta膜、Pt膜／Ta₂O₅膜、Ir膜／Cr膜、Ir膜／Ta₂O₅膜等が挙げられる。

[0031] 吸収層3は、波長13.5nmのEUV光の屈折率が0.95以下であり、好ましくは0.94以下、さらに好ましくは0.93以下である。

上記範囲の屈折率であることにより、多層反射膜2からの反射光を任意の反射率で容易に制御でき、転写パターンのコントラストが良好であるという

位相シフトマスクとしての効果が得られやすい。

[0032] 上記のような吸収層であれば、吸収層3の総厚さが60nm以下で、位相シフトマスクとしての効果を発揮できる。吸収層3の総厚さは、吸収層3の成膜及びエッチングの効率の観点からも、薄いことが好ましく、好ましくは60nm以下、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは40nm以下である。

[0033] 位相シフトマスクとしての効果を十分に発揮させるためには、波長13.5nmのEUV光の入射角6°の入射光に対して、多層反射膜2の表面からの反射光と、吸収層3の表面からの反射光との位相差が、好ましくは150°～270°、より好ましくは160°～255°、さらに好ましくは170°～240°である。位相差が上記範囲内であることにより、多層反射膜2の表面からの反射光と、吸収層3の表面からの反射光との打ち消し合いによる転写パターンのコントラストの向上による精度の向上効果が得られやすい。

[0034] 本実施形態の吸収層3は、上記のように総厚さが60nm以下と薄くても、総厚さを変えずに、第1吸収膜3a及び第2吸収膜3bの膜厚比を変えることにより、位相差がずれることなく、反射率を任意に調整できるため、位相シフトマスクの設計上有利である。

[0035] 例えば、本実施形態の反射型マスクブランクにおいて、第1吸収膜3a／第2吸収膜3bをRu膜／Pt膜とし、各膜厚を変化させた場合の、EUV光（波長13.5nm、入射角6°）の多層反射膜2からの反射光と吸収層3からの反射光との位相差、相対反射率（吸収層3からの反射光／多層反射膜2からの反射光）、及び屈折率を、光学シミュレーションにより計算した結果を表1に示す。

また、例えば、第1吸収膜／第2吸収膜が、Ru膜／Ir膜の場合、及び、Ta膜／Pt膜の場合について、同様にして計算した結果を、表2及び3にそれぞれ示す。

なお、計算に用いた光学定数は、屈折率は、Ta：0.957、Pt：0.891、Ir：0.905、Ru：0.886とし、吸収係数は、Ta：

0.0343、Pt:0.0600、Ir:0.0433、Ru:0.0170とした。また、表1～3中の吸収層の欄における、吸収膜(1)は第1吸収膜を意味し、吸収膜(2)は第2吸収膜を意味する。

[0036]

[表1]

表1

総厚さ	吸収層 [nm]		位相差 [°]	相対反射率 [%]	屈折率
	吸収膜(1)	吸収膜(2)			
	Ru	Pt			
34	10	24	221	2.4	0.889
34	11	23	222	2.7	0.889
34	12	22	223	2.8	0.889
34	13	21	223	2.8	0.889
34	14	20	222	2.9	0.889
34	15	19	219	3.2	0.889
34	16	18	218	4.0	0.888
34	17	17	218	5.0	0.888
34	18	16	219	5.9	0.888
34	19	15	221	6.3	0.888
34	20	14	221	6.3	0.888
34	21	13	221	6.2	0.888
34	22	12	219	6.6	0.888
34	23	11	217	7.7	0.888
34	24	10	216	9.5	0.887
34	25	9	217	11.5	0.887
34	26	8	219	13.0	0.887
34	27	7	221	13.5	0.887
34	28	6	221	13.2	0.887
34	29	5	220	13.2	0.887
34	30	4	217	14.4	0.887
34	31	3	216	17.2	0.886
34	32	2	216	21.2	0.886
34	33	1	218	25.1	0.886

[0037]

[表2]

表2

総厚さ	吸収層 [nm]		位相差 [°]	相対反射率 [%]	屈折率
	吸収膜(1)	吸収膜(2)			
	Ru	lr			
39	10	29	223	9.2	0.9
39	11	28	224	9.6	0.9
39	12	27	225	9.6	0.899
39	13	26	225	9.6	0.899
39	14	25	224	9.8	0.898
39	15	24	224	10.5	0.898
39	16	23	225	11.5	0.897
39	17	22	227	12.6	0.897
38	18	20	214	15.3	0.896
38	19	19	216	15.5	0.896
38	20	18	216	15.3	0.895
38	21	17	216	15.4	0.895
38	22	16	215	16.1	0.894
38	23	15	216	17.4	0.894
38	24	14	218	19.1	0.893
38	25	13	220	20.6	0.893
38	26	12	222	21.3	0.892
38	27	11	223	21.2	0.892
38	28	10	223	21.0	0.891
38	29	9	222	21.3	0.891
38	30	8	222	22.7	0.890
38	31	7	223	25.0	0.890
37	32	5	216	26.5	0.889
35	33	2	216	23.6	0.887
35	34	1	219	24.1	0.887

[0038]

[表3]

表3

総厚さ	吸収層 [nm]		位相差 [°]	相对反射率 [%]	屈折率
	吸収膜(1)	吸収膜(2)			
	Ta	Pt			
45	15	30	215	3.4	0.913
45	16	29	210	3.7	0.914
45	17	28	208	4.0	0.916
45	18	27	208	4.2	0.917
45	19	26	209	4.2	0.919
45	20	25	208	4.0	0.920
46	22	24	225	2.2	0.922
46	23	23	217	2.2	0.924
46	24	22	212	2.4	0.925
47	26	21	226	0.9	0.927
47	27	20	228	0.8	0.929
47	28	19	225	0.5	0.930
47	29	18	209	0.3	0.931
53	36	17	228	1.3	0.936
53	37	16	216	1.2	0.937
53	38	15	207	1.4	0.938
54	40	14	209	0.5	0.940
54	41	13	218	0.4	0.941
54	42	12	219	0.2	0.942
59	48	11	212	3.2	0.944
59	49	10	212	2.5	0.945
59	50	9	205	1.8	0.947
59	50	9	205	1.8	0.947
60	51	9	215	0.4	0.947
67	61	6	235	1.2	0.951
67	62	5	213	2.9	0.952
67	63	4	219	2.1	0.953
67	64	3	216	1.2	0.954
67	65	2	216	1.2	0.955
73	72	1	221	0.6	0.956
80	80	0	214	0.6	0.957

[0039] 表1～3から分かるように、吸収層の総厚さをほぼ一定とし、第1吸収膜及び第2吸収膜の各厚さを変化させることにより、位相差を大きく変動させることなく、相対反射率を任意に調整できる。

また、表3から分かるように、吸収層の屈折率が0.95以下であれば、吸収層を総厚さ60nm以下で薄く形成できるため、シャドーイングの影響を低減でき、また、反射型マスクの製造時にエッチングプロセス等において効率化を図ることができる。

[0040] (反射防止膜)

吸収層3上には、検査工程で波長190～260nmのDUV光（深紫外光）を使用する場合、波長190～260nmのDUV光の反射を防止する反射防止膜（図示せず）が積層されていることが好ましい。

反射型マスクは、吸収層3に形成されたマスクパターンに欠陥がないか検査される。このマスク検査は、主に検査光の反射光の光学データに基づいて、欠陥の有無等が判断されることから、マスクを透過する光は検査光として使用できず、DUV光が用いられる。このため、正確な検査のために、吸収層3上には、検査光であるDUV光の反射を防止する反射防止膜を設けておくことが好ましい。

[0041] 反射防止膜は、上述した役割を果たすため、吸収層3よりもDUV光の屈折率が低い材料で形成されることが好ましい。反射防止膜の構成材料としては、例えば、Taを主成分とし、Ta以外に、Hf、Ge、Si、B、N、H及びOから選ばれる1種以上の成分を含む材料が挙げられる。具体例として、TaO、TaON、TaONH、TaHfO、TaHfON、TaBSiO、TaBSiON等が挙げられる。

[0042] 反射防止膜は、例えば、マグネトロンスパッタ法、イオンビームスパッタ法等の公知の成膜方法を用いて、所望の厚さで成膜することにより形成できる。

[0043] (その他の構成)

本実施形態の反射型マスクブランクは、上述した各膜及び層以外に、反射

型マスクブランクにおいて公知の機能膜を設けてもよい。

例えば、反射型マスクブランク 10 を静電チャックの載置部等に吸着固定させるために、基板 1 の多層反射膜 2 とは反対側の面（裏面）に、裏面導電膜が形成されていてもよい。

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

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

[0044] [反射型マスク]

本実施形態の反射型マスクは、本実施形態の反射型マスクブランク 10 の吸収層 3 にマスクパターンが形成されているものである。

本実施形態の反射型マスクの製造方法では、リソグラフィを適用することができ、エッチングプロセスでは、上述した図 2 に示すようなエッチングプロセスを経ることが好ましい。すなわち、反射型マスクブランク 10 へのマスクパターンの形成は、反射型マスクブランク 10 の吸収層 3 にスパッタエッチング処理を施した後、ケミカルドライエッチング処理を施す工程を含むことが好ましい。

本実施形態の反射型マスクブランクを用いて、このようなエッチングプロセスを適用して反射型マスクを製造することにより、反射型マスクブランクへのマスクパターンの形成を効率的に精度よく行うことができる。本実施形態の反射型マスクの製造方法は、位相シフトマスクの製造に特に有用である。

[0045] 以上説明したように、本明細書には以下の構成が開示されている。

<1>基板上に、EUV 光を反射する多層反射膜と、EUV 光を吸収する吸収層とが、この順に前記基板側から積層された EUV リソグラフィ用反射型

マスクブランクであって、前記吸収層は、第1吸収膜と、第2吸収膜とが、この順に前記基板側から積層され、前記吸収層は、波長13.5nmのEUV光の屈折率が0.95以下であり、前記第1吸収膜は、前記第2吸収膜よりもケミカルドライエッチングされやすい、反射型マスクブランク。

<2>前記第2吸収膜は、第9～13族元素から選ばれる1種以上の金属元素を含む、<1>に記載の反射型マスクブランク。

<3>前記第2吸収膜に含まれる金属元素は、コバルト(Co)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、銅(Cu)、銀(Ag)、金(Au)、カドミウム(Cd)及びインジウム(In)から選ばれる1種以上である、<2>に記載の反射型マスクブランク。

<4>前記第1吸収膜は、第4～8族元素及び第14族元素から選ばれる1種以上の金属元素を含む、<1>～<3>のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

<5>前記第1吸収膜に含まれる金属元素は、チタン(Ti)、ニオブ(Nb)、タンタル-Ta)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、レニウム(Re)、鉄(Fe)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)及びスズ(Sn)から選ばれる1種以上である、<4>に記載の反射型マスクブランク。

<6>前記吸収層は、総厚さが60nm以下である、<1>～<5>のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

<7>波長13.5nmのEUV光の入射角6°の入射光に対して、前記多層反射膜の表面からの反射光と、前記吸収層の表面からの反射光との位相差が、150～270°である、<1>～<6>のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

<8>前記吸収層上に、波長190～260nmのDUV光の反射を防止する反射防止膜が積層されている、<1>～<7>のいずれか1つに記載の反射型マスクブランク。

<9><1>~<8>のいずれか1つに記載の反射型マスクブランクの前記吸収層にマスクパターンが形成されている、反射型マスク。

<10><9>に記載の反射型マスクの製造方法において、前記マスクパターンの形成は、前記反射型マスクブランクの前記吸収層にスパッタエッチング処理を施した後、ケミカルドライエッチング処理を施すことを含む、反射型マスクの製造方法。

実施例

[0046] 以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の変形が可能である。

[0047] [例1]

(反射型マスクブランクの作製)

図1に示すような膜構成の反射型マスクブランク10を作製した。

成膜用の基板1として、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系のガラス基板(外形6インチ(152mm)角、厚さ6.3mm、熱膨張係数(20℃) $0.02 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、ヤング率67GPa、ポアソン比は0.17、比剛性は $3.07 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{s}^2$)を使用した。なお、ヤング率は、超音波パルス法により測定した。このガラス基板の表面を、表面粗さ(RMS)0.15nm以下、平滑度(TIR)100nm以下となるように研磨加工した。

[0048] 基板1の表面上に、イオンビームスパッタ法(Arガス、ガス圧 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、700V)で、Si膜(厚さ4.5nm)及びMo膜(厚さ2.3nm)を成膜し、これを1周期として40周期繰り返すことにより、合計膜厚272nmのMo/Si多層反射膜2を形成した。Si膜の成膜は、ホウ素ドーピングSiターゲットを用いて、成膜速度 0.077 nm/sec とし、また、Mo膜の成膜は、Moターゲットを用い、成膜速度 0.064 nm/sec とした。

[0049] さらに、Mo/Si多層反射膜2上に、DCスパッタリング法(Arガス、ガス圧 $2.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、ターゲット面積当たりの投入電力密度3.7

W/cm^2 、Rhターゲット、成膜速度 0.048 nm/sec)で、Rh膜(厚さ 2.5 nm)を成膜することにより、保護層を形成した。

[0050] 次に、保護層上に、第1吸収膜3a及び第2吸収膜3bを積層した吸収層3を、以下のようにして形成した。

まず、保護層上に、DCマグネトロンスパッタ法(Arガス、ガス圧 $4.0 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ 、Ruターゲット、ターゲット面積当たりの投入電力密度 5.0 W/cm^2 、ターゲット-基板間距離 45 mm 、成膜速度 6.2 nm/min)で、Ru膜の第1吸収膜3a(厚さ 29 nm)を成膜した。

次に、第1吸収膜3a上に、DCマグネトロンスパッタ法(Arガス、ガス圧 $4.0 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ 、Ptターゲット、ターゲット面積当たりの投入電力密度 5.0 W/cm^2 、ターゲット-基板間距離 45 mm 、成膜速度 12 nm/min)で、第1吸収膜3aと同様にして、Pt膜の第2吸収膜3b(厚さ 6 nm)を積層することにより、吸収層3(総厚さ 35 nm)を形成し、反射型マスクブランクを得た。

[0051] 上記の手順で得られた反射型マスクブランクに対し、マスクパターンを形成し、下記のエッチングプロセス評価を実施した。なお、下記のマスクパターン形成及びエッチングプロセス評価は、基板1の材料や、多層反射膜2、保護層及びバッファ層の有無や材料には依存しないものと考えられる。

[0052] (マスクパターン形成)

スピンコートに反射型マスクブランクをセットし、反射型マスクブランクの第2吸収膜3b上に、フォトレジスト(「ZPP1700」、日本ゼオン株式会社製)を回転速度 500 rpm で5秒間塗布し、回転速度を 2500 rpm に上昇し、さらに、フォトレジストを30秒間塗布した。

この処理試料を、 110°C のホットプレート上で150秒間加熱して、プリベークした。

次に、この処理試料に、露光装置(「マスクアライナ MA8」、ズース・マイクロテック株式会社製)にて、UV照射し(波長 365 nm 、露光時間 1.0 秒間、露光量 200 mJ/cm^2)、マスクパターンを描画した後、

現像液（「NMD-W」、東京応化工業株式会社製）を用いて60秒間現像し、不要なフォトリソレジストを除去した。

この処理試料を、130℃のホットプレート上で3分間加熱して、ポストベークし、レジストパターンを形成した。

[0053] (エッチングプロセス)

ICP（誘導結合方式）プラズマエッチング装置の試料台上に、レジストパターンが形成された試料を設置し、スパッタエッチング（ガス Cl_2 (4 sccm) / He (16 sccm)、圧力 $3.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 、アンテナ電力100W、基板電力40W；エッチングレート R_u : 4.4 nm/min、 P_t : 11.2 nm/min) を62秒間行った。

さらに、ケミカルドライエッチング（ガス Cl_2 (10 sccm) / O_2 (10 sccm)、圧力 $3.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 、アンテナ電力100W、基板電力40W；エッチングレート R_u : 25.9 nm/min、 P_t : 3.4 nm/min) を150秒間行った。

[0054] (フォトリソレジストの除去)

エッチング処理試料を、60℃のジメチルアセトアミドに10分間以上浸漬し、さらに、25℃のジメチルアセトアミドに3分間浸漬して、レジストパターンを含む不要なフォトリソレジストを除去した。この処理試料を、アセトンに3分間浸漬し、次いで、イソプロピルアルコール中に3分間浸漬し、超純水中でリンスした後、乾燥させて、反射型マスク試料を得た。

[0055] [例2]

例1において、反射型マスクブランクの作製における第1吸収膜の R_u 膜の厚さを23 nmに、また、第2吸収膜の P_t 膜の厚さを12 nmに変更した。また、エッチングプロセスにおけるスパッタエッチングの処理時間を124秒間に、また、ケミカルドライエッチングの処理時間を138秒間に変更した。それ以外は、例1と同様にして、反射型マスク試料を作製した。

[0056] [例3]

例1において、反射型マスクブランクの作製工程で、第1吸収膜を形成せ

ず、第2吸収膜のPt膜の厚さを20nmに変更した。また、エッチングプロセスにおけるスパッタエッチングの処理時間を207秒間とし、ケミカルドライエッチングは行わなかった。

それ以外は、例1と同様にして、反射型マスク試料を作製した。

[0057] [評価]

例1～3の反射型マスク試料について、エッチングプロセス後の各試料の断面を、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM；「SU-70」、株式会社日立ハイテク製）にて観察したところ、例1及び2では、多層反射膜上のエッチング面には、残留物や表面荒れは見られなかった。これに対して、例3では、多層反射膜上のエッチング面の表面荒れが著しかった。

これらの結果を表4に示す。なお、表4中の吸収層の欄における、吸収膜（1）は第1吸収膜を意味し、吸収膜（2）は第2吸収膜を意味する。

[0058] [表4]

表4

例		1	2	3
吸収層	総厚さ [nm]	35	35	20
	吸収膜(1) Ru [nm]	29	23	—
	吸収膜(2) Pt [nm]	6	12	20
	屈折率	0.889	0.889	0.891
スパッタエッチング [sec]		62	124	207
ケミカルドライエッチング [sec]		150	138	—
エッチング面の表面荒れ		無	無	有

[0059] 以上から、吸収層を、第2吸収膜と、該第2吸収膜よりもケミカルドライエッチングされやすい第1吸収膜とで構成することにより、多層反射膜の表面荒れ及び残留物のない反射型マスクを効率的に作製できると言える。

[0060] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当

業者にとって明らかである。本出願は、2022年3月8日出願の日本特許出願（特願2022-035465）に基づくものであり、その内容は本出願の中に参照として援用される。

符号の説明

- [0061] 1 0 反射型マスクブランク
- 1 基板
 - 2 多層反射膜
 - 3 吸収層
 - 3 a 第1吸収膜
 - 3 b 第2吸収膜
 - 4 レジストパターン

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、EUV光を反射する多層反射膜と、EUV光を吸収する吸収層とが、この順に前記基板側から積層されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、
- 前記吸収層は、第1吸収膜と、第2吸収膜とが、この順に前記基板側から積層され、
- 前記吸収層は、波長13.5nmのEUV光の屈折率が0.95以下であり、
- 前記第1吸収膜は、前記第2吸収膜よりもケミカルドライエッチングされやすい、反射型マスクブランク。
- [請求項2] 前記第2吸収膜は、第9～13族元素から選ばれる1種以上の金属元素を含む、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2吸収膜に含まれる金属元素は、コバルト（Co）、ロジウム（Rh）、イリジウム（Ir）、ニッケル（Ni）、パラジウム（Pd）、白金（Pt）、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）、カドミウム（Cd）及びインジウム（In）から選ばれる1種以上である、請求項2に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項4] 前記第1吸収膜は、第4～8族元素及び第14族元素から選ばれる1種以上の金属元素を含む、請求項1に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項5] 前記第1吸収膜に含まれる金属元素は、チタン（Ti）、ニオブ（Nb）、タンタル（Ta）、クロム（Cr）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、レニウム（Re）、鉄（Fe）、ルテニウム（Ru）、オスミウム（Os）、ケイ素（Si）、ゲルマニウム（Ge）及びスズ（Sn）から選ばれる1種以上である、請求項4に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項6] 前記吸収層は、総厚さが60nm以下である、請求項1に記載の反射型マスクブランク。

- [請求項7] 波長13.5nmのEUV光の入射角6°の入射光に対して、前記多層反射膜の表面からの反射光と、前記吸収層の表面からの反射光との位相差が、150°～270°である、請求項1に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項8] 前記吸収層上に、波長190～260nmのDUV光の反射を防止する反射防止膜が積層されている、請求項1に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の反射型マスクブランクの前記吸収層にマスクパターンが形成されている、反射型マスク。
- [請求項10] 請求項9に記載の反射型マスクの製造方法において、
前記マスクパターンの形成は、前記反射型マスクブランクの前記吸収層にスパッタエッチング処理を施した後、ケミカルドライエッチング処理を施すことを含む、反射型マスクの製造方法。