

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-122751

(P2016-122751A)

(43) 公開日 平成28年7月7日(2016.7.7)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)	
H O 1 L	21/027	(2006.01)	H O 1 L	21/30	5 3 1 M	2 H O 9 5
G O 3 F	1/24	(2012.01)	G O 3 F	1/24		2 H 1 9 5
						5 F 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2014-262460 (P2014-262460)	(71) 出願人	000113263
(22) 出願日	平成26年12月25日 (2014.12.25)		H O Y A 株式会社
			東京都新宿区西新宿六丁目10番1号
		(74) 代理人	110001508
			特許業務法人 津国
		(74) 代理人	100078662
			弁理士 津国 肇
		(74) 代理人	100116528
			弁理士 三宅 俊男
		(74) 代理人	100146031
			弁理士 柴田 明夫
		(72) 発明者	兼子 祥治
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O Y A 株式会社内

最終頁に続く

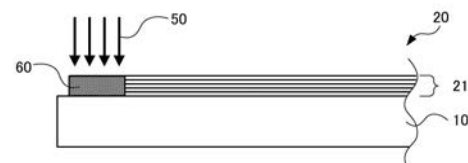
(54) 【発明の名称】 多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク及び反射型マスク、並びに多層反射膜付き基板、反射型マスクブランク及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等による吸収体膜の膜剥がれを防止し、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することのできる反射型マスクを提供する。

【解決手段】 E U Vリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造に使用される多層反射膜付き基板を用いた反射型マスクであって、前記多層反射膜付き基板が、マスクブランク用基板と、前記マスクブランク用基板の表面に形成されたE U V光を反射する多層反射膜とを備え、前記多層反射膜の外周領域に改質領域を有することを特徴とする多層反射膜付き基板を用いた反射型マスクである。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造に使用される多層反射膜付き基板であって、

前記多層反射膜付き基板が、マスクブランク用基板と、前記マスクブランク用基板の表面に形成されたEUV光を反射する多層反射膜とを備え、

前記多層反射膜の外周領域に改質領域を有することを特徴とする多層反射膜付き基板。

【請求項 2】

前記多層反射膜が、高屈折率材料からなる高屈折率層と、低屈折率材料からなる低屈折率層との積層膜からなり、

前記改質領域が、前記高屈折率材料と、前記低屈折率材料とを含む化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の多層反射膜付き基板。

【請求項 3】

前記低屈折率材料が、モリブデンであることを特徴とする請求項 2 に記載の多層反射膜付き基板。

【請求項 4】

前記高屈折率材料が、ケイ素を含む材料であり、前記改質領域が金属シリサイドを含むことを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の多層反射膜付き基板。

【請求項 5】

前記改質領域は、前記多層反射膜の外周領域の端部から1～20mmの範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の何れか一項に記載の多層反射膜付き基板。

【請求項 6】

前記多層反射膜の表面に保護膜を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか一項に記載の多層反射膜付き基板。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 の何れか一項に記載の多層反射膜付き基板の前記多層反射膜又は前記保護膜の表面に、EUV光を吸収する吸収体膜を有することを特徴とする反射型マスクブランク。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜をパターンニングして、前記多層反射膜の表面に吸収体パターンを有することを特徴とする反射型マスク。

【請求項 9】

EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造に使用される多層反射膜付き基板の製造方法であって、

前記多層反射膜付き基板が、マスクブランク用基板と、前記マスクブランク用基板の表面に形成されたEUV光を反射する多層反射膜とを備え、

前記多層反射膜の外周領域に改質領域を形成することを特徴とする多層反射膜付き基板の製造方法。

【請求項 10】

前記多層反射膜が、高屈折率材料からなる高屈折率層と、低屈折率材料からなる低屈折率層との積層膜からなり、

前記多層反射膜の前記改質領域が、前記高屈折率材料と、前記低屈折率材料とを含む化合物であることを特徴とする請求項 9 に記載の多層反射膜付き基板の製造方法。

【請求項 11】

前記低屈折率材料が、モリブデンであることを特徴とする請求項 10 に記載の多層反射膜付き基板の製造方法。

【請求項 12】

前記高屈折率材料が、ケイ素を含む材料であり、前記改質領域が金属シリサイドを含むことを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の多層反射膜付き基板の製造方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

前記多層反射膜の外周領域にレーザ光を照射することによって、前記改質領域を形成することを特徴とする請求項 9 乃至 12 の何れか一項に記載の多層反射膜付き基板の製造方法。

【請求項 14】

前記多層反射膜の表面に保護膜を形成することを特徴とする請求項 9 乃至 13 の何れか一項に記載の多層反射膜付き基板の製造方法。

【請求項 15】

マスクブランク用基板と、前記マスクブランク用基板の表面上に形成された E U V 光を反射する多層反射膜と、前記多層反射膜の表面に形成された E U V 光を吸収する吸収体膜とを備えた反射型マスクブランクの製造方法であって、

前記多層反射膜及び前記吸収体膜の外周領域にレーザ光を照射することによって、前記多層反射膜の外周領域に改質領域を形成することを特徴とする反射型マスクブランクの製造方法。

【請求項 16】

請求項 8 に記載の反射型マスクを用いて、露光装置を使用したリソグラフィプロセスを行い、被転写体に転写パターンを形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置を製造するために用いられる反射型マスクに関する。また、本発明は、反射型マスクを製造するために用いられる多層反射膜付き基板及び反射型マスクブランク、並びにそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体産業において、半導体デバイスの高集積化に伴い、従来の紫外光を用いたフォトリソグラフィ法の転写限界を上回る微細パターンが必要とされてきている。このような微細パターン形成を可能とするため、極紫外 (Extreme Ultra Violet: 以下、「E U V」と呼ぶ。) 光を用いた露光技術である E U V リソグラフィが有望視されている。ここで、E U V 光とは、軟 X 線領域又は真空紫外線領域の波長帯の光を指し、具体的には波長が 0.2 ~ 100 nm 程度の光のことである。この E U V リソグラフィにおいて用いられる転写用マスクとして反射型マスクが提案されている。このような反射型マスクは、基板上に露光光を反射する多層反射膜が形成され、該多層反射膜上に露光光を吸収する吸収体膜がパターン状に形成されたものである。

【0003】

このような反射型マスクは、基板と、当該基板上に形成された多層反射膜と、多層反射膜上に形成された吸収体膜とを有する反射型マスクブランクから、フォトリソグラフィ法等により吸収体パターンを形成することによって製造される。

【0004】

反射型マスクとして、例えば特許文献 1 には、基板と、前記基板表面に形成された多層反射層と、前記多層反射層の上に形成された保護層と、前記保護層の上に形成された吸収層を備えた反射型マスクが記載されている。特許文献 1 に記載の反射型マスクは、前記吸収層に形成された回路パターン領域の外周の少なくとも一部に、前記吸収層及び前記保護層並びに前記多層反射層が除去された E U V 光の反射率の低い遮光枠を有している。更に、特許文献 1 には、前記遮光枠部内の前記多層膜が露出した側面に、洗浄薬液による洗浄に対して耐性を有する側壁保護膜が化学蒸着法により形成さ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】特開 2014 - 90132 号公報

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

反射型マスクブランクの代表的な構造は、基板の一方の主表面に、露光光（EUV光）を反射する多層反射膜が形成され、この多層反射膜上に露光光（EUV光）を吸収する吸収体膜が形成された構造のものである。

【0007】

このような反射型マスクブランクを用いて反射型マスクを製造する場合、まず反射型マスクブランクの表面に電子線描画用のレジスト膜を形成する。次に、このレジスト膜に対し所望の電子線描画、現像を行ってレジストパターンを形成する。次いで、このレジストパターンをマスクとして、上記吸収体膜をドライエッチングして吸収体膜パターン（転写パターン）を形成することにより、多層反射膜上に吸収体膜がパターン状に形成された構造の反射型マスクが出来上がる。

10

【0008】

近年、反射型マスクの欠陥に対する要求が高くなり、従来では問題にならなかった多層反射膜付き基板及びマスクブランクにおける多層反射膜上の欠陥が問題となっている。

【0009】

上記反射型マスクブランクにおける上記多層反射膜及び吸収体膜は、通常、イオンビームスパッタリング装置やDCマグネトロンスパッタリング装置を用いて形成され、上記多層反射膜及び吸収体膜はいずれも基板の主表面の全面に形成され、更に基板の端面にも回り込むように形成される。そして、上記レジスト膜は反射型マスクブランク上の全面に形成されるが、基板周縁部のレジスト膜剥離による発塵を抑制するため、通常、マスクパターンの形成されない基板周縁部のレジスト膜を除去することが行われている。

20

【0010】

このように基板周縁部のレジスト膜が除去された（換言すれば、基板周縁部にはレジスト膜が形成されていない）状態の反射型マスクブランクを用いて上記のように反射型マスクを製造した場合、基板周縁部ではレジスト膜が形成されていないため、露出している吸収体膜がエッチングにより除去されて、多層反射膜が露出することになる。通常、反射型マスクの製造工程において、吸収体膜パターンを形成した後に、レジストパターン除去等のために酸性やアルカリ性の水溶液（薬液）を用いたウェット洗浄が行われる。また、半導体装置の製造においても、露光時に反射型マスクに付着した異物を除去するため、薬液を用いたウェット洗浄が行われる。これらの洗浄は少なくとも複数回行われる。波長13～14nmのEUV光に対する多層反射膜としては、Mo膜とSi膜を交互に40周期程度積層したMo/Si周期積層膜が好ましく用いられるが、この洗浄によって、基板周縁部において露出した多層反射膜が損傷し膜剥がれが発生することがある。このような多層反射膜の膜剥がれは重大なパターン欠陥となるおそれがある。

30

【0011】

更に、本発明者らは、基板周縁部において多層反射膜が露出しない場合であっても、多層反射膜が損傷し、吸収体膜の膜剥がれが発生し、それを起因として異物による欠陥が生じることがあることを見出した。具体的には、Mo/Si周期積層膜を多層反射膜として有する反射型マスクブランクに対して、例えばレジスト膜を塗布する前にSPM洗浄（SPM: sulfuric-acid and hydrogen-peroxide mixture）による硫酸を用いた洗浄を行うと、反射型マスクブランクの外周領域の吸収体膜が剥がれ、それに起因したパーティクルが吸収体膜表面に付着して欠陥が発生してしまうことを見出した。尚、SPM洗浄とは、 H_2SO_4 及び H_2O_2 を用いた洗浄方法であり、 H_2SO_4 : H_2O_2 の比率を1:1～5:1とした洗浄液を用いて、例えば80～150の温度で処理時間10分程度の条件で行う洗浄のことをいう。SPM洗浄により吸収体膜が剥がれ、欠陥が発生するメカニズムは次の通りであると考えられる。

40

【0012】

図6に、反射型マスクブランク30の一例の断面模式図を示す。図6に示す反射型マス

50

クブランクは、マスクブランク用基板 10 の主表面の上に吸収体膜 24 を有する。図 6 に示す反射型マスクブランク 30 を、反射型マスクの製造工程において、酸性やアルカリ性の水溶液（薬液）を用いたウェット洗浄のとき、図 13 に示すように、多層反射膜 21 の端部 52 が損傷する。この結果、吸収体膜 24 の端の部分と、マスクブランク用基板 10 との間に隙間が生じることが考えられる。多層反射膜として、Mo/Si 周期積層膜を用いる場合、Mo 膜は、SPM 洗浄に用いられる硫酸に溶出するので、この現象は顕著に生じる。吸収体膜 24 と、マスクブランク用基板 10 との間に隙間が生じるため、図 14 に示すように、吸収体膜 24 の端の部分が剥離し、吸収体膜 24 の表面に付着することで異物 70 が欠陥として生じることとなる。

【0013】

吸収体膜 24 の膜剥がれにより生じた粒子が吸収体膜 24 の表面に異物 70 として付着した場合、異物 70 と、吸収体膜 24 とは同じ材料からなるため、エッチング等による異物の除去は極めて困難である。したがって、パターン欠陥を防止するために、吸収体膜 24 の膜剥がれに起因する粒子の発生を防止することは、極めて重要な課題である。

【0014】

吸収体膜 24 を有せず、表面に多層反射膜を有する多層反射膜付き基板（図 2 参照）においても、多層反射膜を構成する複数の材料のうち、一部が溶出することにより、反射型マスクブランクと同様の問題が生じることとなる。すなわち、多層反射膜として、Mo/Si 周期積層膜を用いる場合、Mo 膜は、SPM 洗浄に用いられる硫酸に溶出する。そのため Si 膜の一部が Si 粒子として、多層反射膜の表面に付着することで異物が欠陥として生じることとなる。Si 粒子が Si 膜に付着した場合、異物（Si 粒子）と、Si 膜とは同じ材料からなるため、エッチング等による異物の除去は極めて困難である。

【0015】

本発明は、上述の問題を解決するためになされたものである。本発明は、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等による吸収体膜の膜剥がれを防止し、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することのできる反射型マスクを提供することを目的とする。また、本発明は、吸収体膜の膜剥がれを防止し、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することのできる反射型マスクを製造するために用いることのできる反射型マスクブランク及び多層反射膜付き基板、並びにそれら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】

【0016】

本発明者は、上記課題を解決するため、以下の本発明の構成によれば、マスク作製後、多層反射膜の露出することがなく、マスク製造工程やマスク使用時の洗浄等による吸収体膜の膜剥がれを防止でき、また吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥を低減することができることを見出した。

【0017】

本発明は、下記の構成 1～6 であることを特徴とする多層反射膜付き基板、下記の構成 7 であることを特徴とする反射型マスクブランク、下記の構成 8 であることを特徴とする反射型マスク、下記の構成 9～14 であることを特徴とする多層反射膜付き基板の製造方法、下記の構成 15 であることを特徴とする反射型マスクブランクの製造方法、及び下記の構成 16 であることを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【0018】

（構成 1）

本発明の構成 1 は、EUV リソグラフィ用反射型マスクブランクの製造に使用される多層反射膜付き基板であって、前記多層反射膜付き基板が、マスクブランク用基板と、前記マスクブランク用基板の表面に形成された EUV 光を反射する多層反射膜とを備え、前記多層反射膜の外周領域に改質領域を有することを特徴とする多層反射膜付き基板である。

【0019】

本発明の構成 1 によれば、多層反射膜の外周領域に改質領域を有することにより、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

(構成 2)

本発明の構成 2 は、前記多層反射膜が、高屈折率材料からなる高屈折率層と、低屈折率材料からなる低屈折率層との積層膜からなり、前記改質領域が、前記高屈折率材料と、前記低屈折率材料とを含む化合物であることを特徴とする構成 1 に記載の多層反射膜付き基板である。

【 0 0 2 1 】

多層反射膜が、高屈折率材料からなる高屈折率層と、低屈折率材料からなる低屈折率層との積層膜であることにより、所望の波長の光に対して所望の反射率となる多層反射膜を得ることができる。本発明の構成 2 によれば、改質領域を、多層反射膜を構成する高屈折率材料（高屈折率層）及び低屈折率材料（低屈折率層）の化合物となるように形成することによって、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

10

【 0 0 2 2 】

(構成 3)

本発明の構成 3 は、前記低屈折率材料が、モリブデンであることを特徴とする構成 2 に記載の多層反射膜付き基板である。

【 0 0 2 3 】

モリブデンは、S P M 洗浄の際に使用する硫酸によって溶出する。本発明の構成 3 のように、前記低屈折率材料としてモリブデンを用いた場合であっても、高屈折率材料及び低屈折率材料の化合物となるように改質領域を形成することにより、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際に、改質領域の溶出を防止することができる。そのため、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

20

【 0 0 2 4 】

(構成 4)

本発明の構成 4 は、前記高屈折率材料が、ケイ素を含む材料であり、前記改質領域が金属シリサイドを含むことを特徴とする構成 2 又は 3 に記載の多層反射膜付き基板である。

【 0 0 2 5 】

本発明の構成 4 によれば、高屈折率材料が、ケイ素を含む材料であることにより、所望の波長の光に対して所望の反射率となる多層反射膜を得ることができる。また、改質領域が金属シリサイドを含むことにより、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際の改質領域の溶出を防止することができるので、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

30

【 0 0 2 6 】

(構成 5)

本発明の構成 5 は、前記改質領域は、前記多層反射膜の外周領域の端部から 1 ~ 2 0 m m の範囲であることを特徴とする構成 1 乃至 4 の何れかに記載の多層反射膜付き基板である。

【 0 0 2 7 】

本発明の多層反射膜付き基板において、改質領域が、前記多層反射膜の外周領域の端部から 1 ~ 2 0 m m の範囲であることにより、転写パターン形成領域を妨げることなく、改質領域を形成することができる。

40

【 0 0 2 8 】

(構成 6)

本発明の構成 6 は、前記多層反射膜の表面に保護膜を有することを特徴とする構成 1 乃至 5 の何れかに記載の多層反射膜付き基板である。

【 0 0 2 9 】

本発明の構成 6 によれば、反射型マスクブランクが多層反射膜上に保護膜を有することにより、転写用マスク（E U V マスク）を製造する際の多層反射膜表面へのダメージを抑制することができるので、E U V 光に対する反射率特性がより良好となる。

【 0 0 3 0 】

50

(構成 7)

本発明は、本発明の構成 7 は、構成 1 乃至 6 の何れかに記載の多層反射膜付き基板の前記多層反射膜又は前記保護膜の表面に、EUV 光を吸収する吸収体膜を有することを特徴とする反射型マスクブランクである。

【0031】

反射型マスクブランクの吸収体膜を、吸収体膜を所定の転写パターンにパターニングした場合、所定の転写パターンを有する吸収体膜に入射した光を吸収することができる。この結果、多層反射膜からの反射光として、所定の転写パターン有する露光光を得ることができる。

【0032】

(構成 8)

本発明は、本発明の構成 8 は、構成 7 に記載の反射型マスクブランクの前記吸収体膜をパターニングして、前記多層反射膜の表面に吸収体パターンを有することを特徴とする反射型マスクである。

【0033】

本発明の反射型マスクを用いるならば、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等をした場合でも、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

【0034】

(構成 9)

本発明の構成 9 は、EUV リソグラフィ用反射型マスクブランクの製造に使用される多層反射膜付き基板の製造方法であって、前記多層反射膜付き基板が、マスクブランク用基板と、前記マスクブランク用基板の表面に形成された EUV 光を反射する多層反射膜とを備え、前記多層反射膜の外周領域に改質領域を形成することを特徴とする多層反射膜付き基板の製造方法である。

【0035】

本発明の構成 9 の多層反射膜付き基板の製造方法によれば、多層反射膜の外周領域に改質領域を形成することにより、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

【0036】

(構成 10)

本発明の構成 10 は、前記多層反射膜が、高屈折率材料からなる高屈折率層と、低屈折率材料からなる低屈折率層との積層膜からなり、前記多層反射膜の前記改質領域が、前記高屈折率材料と、前記低屈折率材料とを含む化合物であることを特徴とする構成 9 に記載の多層反射膜付き基板の製造方法である。

【0037】

多層反射膜が、高屈折率材料からなる高屈折率層と、低屈折率材料からなる低屈折率層との積層膜であることにより、所望の波長の光に対して所望の反射率となる多層反射膜を得ることができる。本発明の構成 10 の多層反射膜付き基板の製造方法によれば、改質領域を、多層反射膜を構成する高屈折率材料（高屈折率層）及び低屈折率材料（低屈折率層）の化合物となるように形成することによって、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

【0038】

(構成 11)

本発明の構成 11 は、前記低屈折率材料が、モリブデンであることを特徴とする構成 10 に記載の多層反射膜付き基板の製造方法である。

【0039】

モリブデンは、SPM 洗浄の際に使用する硫酸によって溶出する。本発明の構成 11 の多層反射膜付き基板の製造方法のように、前記低屈折率材料としてモリブデンを用いた場合であっても、高屈折率材料及び低屈折率材料の化合物となるように改質領域を形成することにより、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際の

10

20

30

40

50

改質領域の溶出を防止することができる。そのため、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

【 0 0 4 0 】

(構成 1 2)

本発明の構成 1 2 は、前記高屈折率材料が、ケイ素を含む材料であり、前記改質領域が金属シリサイドを含むことを特徴とする構成 1 0 又は 1 1 に記載の多層反射膜付き基板の製造方法である。

【 0 0 4 1 】

本発明の構成 1 2 の多層反射膜付き基板の製造方法によれば、高屈折率材料が、ケイ素を含む材料であることにより、所望の波長の光に対して所望の反射率となる多層反射膜を形成することができる。また、改質領域が金属シリサイドを含むことにより、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際の改質領域の溶出を防止することができるので、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

10

【 0 0 4 2 】

(構成 1 3)

本発明の構成 1 3 は、前記多層反射膜の外周領域にレーザ光を照射することによって、前記改質領域を形成することを特徴とする構成 9 乃至 1 2 の何れかに記載の多層反射膜付き基板の製造方法である。

【 0 0 4 3 】

多層反射膜の外周領域にレーザ光を照射することによって、多層反射膜を構成する材料の化合物にすることができるので、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際の改質領域の溶出を防止することができる改質領域を形成することができる。

20

【 0 0 4 4 】

(構成 1 4)

本発明の構成 1 4 は、前記多層反射膜の表面に保護膜を形成することを特徴とする構成 9 乃至 1 3 の何れかに記載の多層反射膜付き基板の製造方法である。

【 0 0 4 5 】

本発明の構成 1 4 によれば、反射型マスクブランクが多層反射膜上に保護膜を形成することにより、転写用マスク (E U V マスク) を製造する際が多層反射膜表面へのダメージを抑制することができるので、E U V 光に対する反射率特性の低下を抑制できる。

30

【 0 0 4 6 】

(構成 1 5)

本発明は、本発明の構成 1 5 は、マスクブランク用基板と、前記マスクブランク用基板の表面上に形成された E U V 光を反射する多層反射膜と、前記多層反射膜の表面に形成された E U V 光を吸収する吸収体膜とを備えた反射型マスクブランクの製造方法である。本発明の構成 1 5 の反射型マスクブランクの製造方法は、前記多層反射膜及び前記吸収体膜の外周領域にレーザ光を照射することによって、前記多層反射膜の外周領域に改質領域を形成することを特徴とする。

【 0 0 4 7 】

多層反射膜及び吸収体膜の外周領域にレーザ光を照射することによって、多層反射膜を構成する材料の化合物、又は多層反射膜及び吸収体膜を構成する材料の化合物の改質領域を形成することができるので、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際の改質領域の溶出を防止することができる。

40

【 0 0 4 8 】

(構成 1 6)

本発明は、本発明の構成 1 6 は、構成 8 に記載の反射型マスクを用いて、露光装置を使用したリソグラフィプロセスを行い、被転写体に転写パターンを形成する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法である。

【 0 0 4 9 】

50

構成１６の半導体装置の製造方法では、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することのできる反射型マスクを使用できるので、半導体基板等の被転写体上に形成されたレジスト膜に転写する回路パターン等の転写パターンに欠陥がなく、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができる。

【発明の効果】

【００５０】

本発明によれば、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等による吸収体膜の膜剥がれを防止し、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することのできる反射型マスクを提供することができる。また、本発明によれば、吸収体膜の膜剥がれを防止し、吸収体膜の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することのできる反射型マスクを製造するために用いることのできる反射型マスクブランク及び多層反射膜付き基板、並びにそれらの製造方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【００５１】

【図１】図１（ａ）は、マスクブランク用基板を示す斜視図である。図１（ｂ）は、マスクブランク用基板を示す断面模式図である。

【図２】多層反射膜付き基板の構成の一例を示す断面模式図である。

【図３】所定の改質領域を有する、本発明の多層反射膜付き基板の一例を示す断面模式図である。

【図４】所定の改質領域を有する、本発明の反射型マスクブランクの一例を示す断面模式図である。

20

【図５】所定の改質領域を有する、本発明の反射型マスクの一例を示す断面模式図である。

【図６】反射型マスクブランクの別の一例を示す断面模式図である。

【図７】図６に示す反射型マスクブランクに所定の改質領域を形成した、本発明の反射型マスクブランクの一例を示す断面模式図である。

【図８】図６に示す反射型マスクブランクの多層反射膜のみに所定の改質領域を形成した、本発明の反射型マスクブランクの一例を示す断面模式図である。

【図９】保護膜を有する反射型マスクブランクの一例を示す断面模式図である。

【図１０】図９に示す反射型マスクブランクに所定の改質領域を形成した、本発明の反射型マスクブランクの一例を示す断面模式図である。

30

【図１１】保護膜及びエッチングマスク膜を有する反射型マスクブランクの一例を示す断面模式図である。

【図１２】図１１に示す反射型マスクブランクに所定の改質領域を形成した、本発明の反射型マスクブランクの一例を示す断面模式図である。

【図１３】図６に示す反射型マスクブランクの洗浄後、多層反射膜の端部が損傷した状態を示す断面模式図である。

【図１４】図１３に示す反射型マスクブランクにおいて、吸収体膜の端の部分が剥離し、吸収体膜の表面に付着して、欠陥が生じることを示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

40

【００５２】

本発明は、ＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクの製造に使用される多層反射膜付き基板であって、マスクブランク用基板の主表面の上に、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層した多層反射膜を含む多層反射膜付き基板である。また、本発明は、多層反射膜付き基板の多層反射膜の表面の上に吸収体膜を有する反射型マスクブランクである。本発明の多層反射膜付き基板及び反射型マスクブランクは、多層反射膜の外周領域に改質領域を有することに特徴がある。

【００５３】

改質領域とは、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際の多層反射膜の溶出を防止するために、多層反射膜を改質することにより形成された領

50

域である。

【 0 0 5 4 】

図 2 は、多層反射膜付き基板 2 0 の一例を示す断面模式図である。多層反射膜付き基板 2 0 とは、マスクブランク用基板 1 0 の主表面の上に、多層反射膜 2 1 を有する構造のものである。尚、多層反射膜付き基板 2 0 は、多層反射膜 2 1 の表面に保護膜 2 2 を有することができる。

【 0 0 5 5 】

図 3 は、本発明の多層反射膜付き基板 2 0 の一例を示す断面模式図である。本発明の多層反射膜付き基板 2 0 は、マスクブランク用基板 1 0 の主表面の上に、多層反射膜 2 1 を有し、その外周領域 5 4 (図 2 を参照) に改質領域 6 0 を有する。

10

【 0 0 5 6 】

図 6、図 9、及び図 1 1 は、一般的な反射型マスクブランク 3 0 の例を示す断面模式図である。図 6 に示す反射型マスクブランク 3 0 は、図 2 に示す多層反射膜付き基板 2 0 の表面に、吸収体膜 2 4 を有する。図 9 に示す反射型マスクブランク 3 0 は、図 2 に示す多層反射膜付き基板 2 0 の表面に、保護膜 2 2 及び吸収体膜 2 4 を有する。図 1 1 に示す反射型マスクブランク 3 0 は、図 2 に示す多層反射膜付き基板 2 0 の表面に、保護膜 2 2、吸収体膜 2 4 及びエッチングマスク膜 2 5 を有する。

【 0 0 5 7 】

図 4、図 7、図 8、図 1 0 及び図 1 2 は、本発明の反射型マスクブランク 3 0 の例を示す断面模式図である。これらの図に示す反射型マスクブランク 3 0 は、多層反射膜 2 1 の外周領域 5 4 (図 2、図 6、図 9 及び図 1 1 参照) に改質領域 6 0 を有する。

20

【 0 0 5 8 】

本明細書において、マスクブランク用基板 1 0 の主表面の上に積層して形成される、多層反射膜 2 1 及び吸収体膜 2 4 等を含む複数の膜を総称してマスクブランク用多層膜という場合がある。マスクブランク用多層膜は、多層反射膜 2 1 及び吸収体膜 2 4 以外に、更に、多層反射膜 2 1 及び吸収体膜 2 4 の間に形成される保護膜 2 2、及び / 又は吸収体膜 2 4 の表面に形成されるエッチングマスク膜 2 5 を含むことができる。図 6、図 9 及び図 1 1 に示す反射型マスクブランク 3 0 は、マスクブランク用基板 1 0 の主表面にマスクブランク用多層膜を有している。

【 0 0 5 9 】

30

本明細書において、「マスクブランク用基板 1 0 の主表面に、マスクブランク用多層膜を有する」とは、マスクブランク用多層膜が、マスクブランク用基板 1 0 の表面に接して配置されることを意味する場合の他、マスクブランク用基板 1 0 と、マスクブランク用多層膜との間に他の膜を有することを意味する場合も含む。また、本明細書において、例えば「膜 A が膜 B の表面に接して配置される」とは、膜 A と膜 B との間に他の膜を介さずに、膜 A と膜 B とが直接、接するように配置されていることを意味する。

【 0 0 6 0 】

次に、本発明の多層反射膜付き基板 2 0 及び反射型マスクブランク 3 0 について、具体的に説明する。

【 0 0 6 1 】

40

[マスクブランク用基板 1 0]

まず、本発明の多層反射膜付き基板 2 0 及び反射型マスクブランク 3 0 に用いることのできるマスクブランク用基板 1 0 について以下に説明する。

【 0 0 6 2 】

図 1 (a) は、本発明の多層反射膜付き基板 2 0 及び反射型マスクブランク 3 0 に用いることのできるマスクブランク用基板 1 0 の一例を示す斜視図である。図 1 (b) は、図 1 (a) に示すマスクブランク用基板 1 0 の断面模式図である。

【 0 0 6 3 】

マスクブランク用基板 1 0 (又は、単に基板 1 0 と称す場合がある。) は、矩形状の板状体であり、2 つの対向主表面 2 と、端面 1 とを有する。2 つの対向主表面 2 は、この板

50

状体の上面及び下面であり、互いに対向するように形成されている。また、２つの対向主表面２の少なくとも一方は、転写パターンが形成されるべき主表面である。

【００６４】

端面１は、この板状体の側面であり、対向主表面２の外縁に隣接する。端面１は、平面状の端面部分１ｄ、及び曲面状の端面部分１ｆを有する。平面状の端面部分１ｄは、一方の対向主表面２の辺と、他方の対向主表面２の辺とを接続する面であり、側面部１ａ、及び面取斜面部１ｂを含む。側面部１ａは、平面状の端面部分１ｄにおける、対向主表面２とほぼ垂直な部分（Ｔ面）である。面取斜面部１ｂは、側面部１ａと対向主表面２との間における面取りされた部分（Ｃ面）であり、側面部１ａと対向主表面２との間に形成される。

10

【００６５】

曲面状の端面部分１ｆは、基板１０を平面視したときに、基板１０の角部１０ａ近傍に隣接する部分（Ｒ部）であり、側面部１ｃ及び面取斜面部１ｅを含む。ここで、基板１０を平面視するとは、例えば、対向主表面２と垂直な方向から、基板１０を見ることである。また、基板１０の角部１０ａとは、例えば、対向主表面２の外縁における、２辺の交点近傍である。２辺の交点とは、２辺のそれぞれの延長線の交点であってよい。本例において、曲面状の端面部分１ｆは、基板１０の角部１０ａを丸めることにより、曲面状に形成されている。

【００６６】

本発明の多層反射膜付き基板２０及び反射型マスクブランク３０に用いるマスクブランク用基板１０の主表面、及び、多層反射膜付き基板２０の多層反射膜２１の表面は、所定の表面粗さであることが好ましい。マスクブランク用基板１０の主表面は、触媒基準エッチング（Catalyst Referred Etching：以下、ＣＡＲＥともいう）により表面加工された表面とすることが好ましい。

20

【００６７】

本発明の反射型マスクブランク３０に用いるマスクブランク用基板１０は、転写パターンが形成される側の主表面は、少なくともパターン転写精度、位置精度を得る観点から高平坦度となるように表面加工されていることが好ましい。ＥＵＶの反射型マスクブランク用基板１０の場合、基板１０の転写パターンが形成される側の主表面の１３２mm×１３２mmの領域、又は１４２mm×１４２mmの領域において、平坦度が０．１μm以下であることが好ましく、特に好ましくは０．０５μm以下である。更に好ましくは、基板１０の転写パターンが形成される側の主表面１３２mm×１３２mmの領域において、平坦度が０．０３μm以下である。また、転写パターンが形成される側と反対側の主表面は、露光装置にセットする時の静電チャックされる面であって、１４２mm×１４２mmの領域において平坦度が０．１μm以下が好ましく、１３８mm×１３８mmの領域において０．０５μm以下が更に好ましく、特に好ましくは０．０５μm以下である。

30

【００６８】

ＥＵＶ露光用の反射型マスクブランク用基板１０の材料としては、低熱膨張の特性を有するものであれば何でもよい。例えば、低熱膨張の特性を有する SiO_2 - TiO_2 系ガラス（２元系（ SiO_2 - TiO_2 ）及び３元系（ SiO_2 - TiO_2 - SnO_2 等））、例えば SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O 系の結晶化ガラスなどの所謂、多成分系ガラスを使用することができる。また、上記ガラス以外にシリコンや金属などの基板を用いることもできる。

40

【００６９】

上述のように、ＥＵＶ露光用のマスクブランク用基板１０の場合、基板に低熱膨張の特性が要求されるため、多成分系ガラス材料を使用する。しかしながら、多成分系ガラス材料は、合成石英ガラスと比較して高い平滑性を得にくいという問題がある。この問題を解決すべく、多成分系ガラス材料からなる基板上に、金属、合金からなる又はこれらのいずれかに酸素、窒素、炭素の少なくとも一つを含有した材料からなる薄膜を形成する。そして、このような薄膜表面を鏡面研磨、表面処理することにより、所定の範囲の表面粗さの

50

表面を比較的容易に形成することができる。

【0070】

上記薄膜の材料としては、例えば、Ta（タンタル）、Taを含有する合金、又はこれらのいずれかに酸素、窒素、炭素の少なくとも一つを含有したTa化合物が好ましい。Ta化合物としては、例えば、TaB、Ta₂N、Ta₂O、TaON、TaCON、TaBN、TaBO、TaBON、TaBCON、TaHf、TaHfO、TaHfN、TaHfON、TaHfCON、TaSi、TaSiO、TaSiN、TaSiON、TaSiCONなどを適用することができる。これらTa化合物のうち、窒素（N）を含有するTa₂N、TaON、TaCON、TaBN、TaBON、TaBCON、TaHfN、TaHfON、TaHfCON、TaSiN、TaSiON、TaSiCONがより好ましい。尚、上記薄膜は、薄膜表面の高平滑性の観点から、好ましくはアモルファス構造とすることが望ましい。薄膜の結晶構造は、X線回折装置（XRD）により測定することができる。

10

【0071】

[多層反射膜付き基板20]

次に、本発明の多層反射膜付き基板20について以下に説明する。

【0072】

図2は、多層反射膜付き基板20の一例を示す模式図である。図3は、本発明の多層反射膜付き基板20の一例を示す断面模式図である。本発明の多層反射膜付き基板20は、マスクブランク用基板10の主表面の上に、多層反射膜21を有する。本発明の多層反射膜付き基板20は、多層反射膜21の外周領域54（図2を参照）に改質領域60を有する。

20

【0073】

多層反射膜付き基板20の多層反射膜21は、EUVリソグラフィ用反射型マスク40においてEUV光を反射する機能を付与するものである。多層反射膜21は、屈折率の異なる元素が周期的に積層された構造を有する。

【0074】

多層反射膜21はEUV光を反射する限りその材質は特に限定されないが、その単独での反射率は通常62%以上であり、上限は通常73%である。このような多層反射膜21は、一般的には、高屈折率の材料からなる薄膜（高屈折率層）と、低屈折率の材料からなる薄膜（低屈折率層）とが、交互に40～60周期程度積層された多層反射膜21とすることができる。

30

【0075】

例えば、波長13～14nmのEUV光に対する多層反射膜21としては、Mo膜とSi膜とを交互に40周期程度積層したMo/Si周期多層膜とすることが好ましい。その他、EUV光の領域で使用される多層反射膜21として、Ru/Si周期多層膜、Mo/Be周期多層膜、Mo化合物/Si化合物周期多層膜、Si/Nb周期多層膜、Si/Mo/Ru周期多層膜、Si/Mo/Ru/Mo周期多層膜、Si/Ru/Mo/Ru周期多層膜などとするのが可能である。

【0076】

多層反射膜21の形成方法は当該技術分野において公知であるが、例えば、マグネトロンスパッタリング法や、イオンビームスパッタリング法などにより、各層を成膜することにより形成できる。上述したMo/Si周期多層膜の場合、例えば、イオンビームスパッタリング法により、まずSiターゲットを用いて厚さ数nm程度のSi膜を基板10上に成膜し、その後、Moターゲットを用いて厚さ数nm程度のMo膜を成膜し、これを一周期として、40～60周期積層して、多層反射膜21を形成する。

40

【0077】

本発明の多層反射膜付き基板20を製造する際、多層反射膜21は、高屈折率材料のスパッタリングターゲット及び低屈折率材料のスパッタリングターゲットにイオンビームを交互に照射して、イオンビームスパッタリング法により形成されることが好ましい。所定

50

のイオンビームスパッタリング法で多層反射膜 2 1 を形成することにより、E U V 光に対する反射率特性が良好な多層反射膜 2 1 を確実に得ることができる。

【 0 0 7 8 】

本発明の多層反射膜付き基板 2 0 は、多層反射膜 2 1 の外周領域 5 4 に改質領域 6 0 を有する。多層反射膜 2 1 は、高屈折率材料からなる高屈折率層と、低屈折率材料からなる低屈折率層との積層膜である。そのため、多層反射膜 2 1 の外周領域 5 4 を、例えばレーザ光を照射することなどによって加熱することにより、多層反射膜 2 1 の外周領域 5 4 に、高屈折率材料及び低屈折率材料を含む化合物である改質領域 6 0 を形成することができる。

【 0 0 7 9 】

本発明の多層反射膜付き基板 2 0 において、低屈折率材料は、モリブデンであることが好ましい。また、本発明の多層反射膜付き基板 2 0 において、多層反射膜 2 1 の高屈折率材料は、ケイ素を含む材料であることが好ましい。これらの低屈折率材料及び高屈折率材料を用いて多層反射膜 2 1 を形成することにより、所定の露光光に対して高い反射率である多層反射膜 2 1 を得ることができる。また、多層反射膜 2 1 の低屈折率材料がモリブデンであり、高屈折率材料がケイ素を含む材料である場合には、金属シリサイド（具体的には、モリブデンシリサイド）の改質領域 6 0 を得ることができる。モリブデンは、S P M 洗浄の際に使用する硫酸によって溶出するが、金属シリサイド（具体的には、モリブデンシリサイド）は硫酸に溶出しない。金属シリサイドの改質領域 6 0 を多層反射膜 2 1 の外周領域 5 4 に形成することにより、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際の、改質領域 6 0 の溶出を防止することができる。そのため、吸収体膜 2 4 の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

【 0 0 8 0 】

多層反射膜 2 1 の低屈折率材料がモリブデンであり、高屈折率材料がケイ素を含む材料である場合には、多層反射膜 2 1 の最表面の層は、ケイ素を含む高屈折率材料からなる高屈折率層であることが好ましい。このような構造の多層反射膜 2 1 では、ケイ素を含む高屈折率材料からなる高屈折率層により、モリブデンからなる低屈折率層が覆われることになる。その結果、モリブデンからなる低屈折率層が、S P M 洗浄の際に使用する硫酸によって溶出することを避けることができる。

【 0 0 8 1 】

本発明の多層反射膜付き基板 2 0 の改質領域 6 0 は、好ましくは多層反射膜 2 1 の外周領域 5 4 の端部 5 2 から 1 ~ 2 0 mm の範囲であり、より好ましくは 2 ~ 1 0 mm であり、更に好ましくは 3 ~ 6 mm である。改質領域 6 0 が、前記多層反射膜 2 1 の外周領域 5 4 の端部 5 2 から所定の範囲であることにより、転写パターン形成領域を妨げることなく、改質領域 6 0 を形成することができる。

【 0 0 8 2 】

本発明の多層反射膜付き基板 2 0 は、多層反射膜 2 1 の表面のうち、マスクブランク用基板 1 0 とは反対側の表面に接して配置される保護膜 2 2 を更に含むことが好ましい。

【 0 0 8 3 】

上述のように形成された多層反射膜 2 1 の上に、E U V リソグラフィ用反射型マスク 4 0 の製造工程におけるドライエッチングやウェット洗浄からの多層反射膜 2 1 の保護のため、保護膜 2 2 を形成することもできる。このように、マスクブランク用基板 1 0 上に、多層反射膜 2 1 と、保護膜 2 2 とを有する形態も、本発明における多層反射膜付き基板 2 0 とすることができる。

【 0 0 8 4 】

尚、上記保護膜 2 2 の材料としては、例えば、R u、R u - (N b、Z r、Y、B、T i、L a、M o)、S i - (R u、R h、C r、B)、S i、Z r、N b、L a、B 等の材料を使用することができる。これらのうち、ルテニウム (R u) を含む材料を適用すると、多層反射膜 2 1 の反射率特性がより良好となる。具体的には、R u、R u - (N b、Z r、Y、B、T i、L a、M o) であることが好ましい。このような保護膜 2 2 は、特

10

20

30

40

50

に、吸収体膜 24 を Ta 系材料とし、Cl 系ガスのドライエッチングで当該吸収体膜 24 をパターニングする場合に有効である。

【0085】

多層反射膜 21 又は保護膜 22 の表面において、良好な平滑性を得るために、多層反射膜 21 を、基板 10 の主表面の法線に対して斜めに高屈折率層と低屈折率層とが堆積するように、スパッタリング法により成膜することが好ましい。より具体的には、Mo 等の低屈折率層の成膜のためのスパッタ粒子の入射角度と、Si 等の高屈折率層の成膜のためのスパッタ粒子の入射角度は、0 度超 45 度以下にして成膜すると良い。スパッタ粒子の入射角度は、より好ましくは、0 度超 40 度以下、更に好ましくは、0 度超 30 度以下が望ましい。更には、多層反射膜 21 上に形成する保護膜 22 も、多層反射膜 21 の成膜後、連続して、基板 10 の主表面の法線に対して斜めに保護膜 22 が堆積するようにイオンビームスパッタリング法により形成することが好ましい。

10

【0086】

また、多層反射膜付き基板 20 において、基板 10 の多層反射膜 21 と接する面と反対側の面には、静電チャックの目的のために裏面導電膜 23 を形成することもできる。このように、マスクブランク用基板 10 上の転写パターンが形成される側に多層反射膜 21 と、保護膜 22 とを有し、多層反射膜 21 と接する面と反対側の面に裏面導電膜 23 を有する形態も、本発明における多層反射膜付き基板 20 とすることができる。尚、裏面導電膜 23 に求められる電気的特性（シート抵抗）は、通常 $100 \Omega / \square$ 以下である。裏面導電膜 23 の形成方法は公知であり、例えば、マグネトロンスパッタリング法やイオンビームスパッタリング法により、Cr、Ta 等の金属や合金のターゲットを使用して形成することができる。

20

【0087】

また、本実施形態の多層反射膜付き基板 20 としては、基板 10 と多層反射膜 21 との間に下地層を形成しても良い。下地層は、基板 10 の主表面の平滑性向上の目的、欠陥低減の目的、多層反射膜 21 の反射率増強効果の目的、及び多層反射膜 21 の応力補正の目的で形成することができる。

【0088】

本発明の多層反射膜付き基板 20 の改質領域 60 の形成は、保護膜 22 の形成後に、多層反射膜 21 の外周領域 54 にレーザ光を照射することにより、行うことができる。その場合、改質領域 60 は、多層反射膜 21 及び保護膜 22 を構成する材料を含む化合物とすることができる。

30

【0089】

[反射型マスクブランク 30]

次に、本発明の反射型マスクブランク 30 について説明する。

【0090】

図 6 は、本発明の反射型マスクブランク 30 の一例を示す模式図である。図 4 に示す反射型マスクブランク 30 は、図 3 に示す多層反射膜付き基板 20 の表面（保護膜 22 の表面）に、吸収体膜 24 を有する。

【0091】

40

上記吸収体膜 24 の材料は、特に限定されるものではない。例えば、EUV 光を吸収する機能を有するもので、Ta（タンタル）単体、又は Ta を主成分とする材料を用いることが好ましい。Ta を主成分とする材料は、通常、Ta の合金である。このような吸収体膜 24 の結晶状態は、平滑性、平坦性の点から、アモルファス状又は微結晶の構造を有しているものが好ましい。Ta を主成分とする材料としては、例えば、Ta と B を含む材料、Ta と N を含む材料、Ta と B を含み、更に O と N の少なくともいずれかを含む材料、Ta と Si を含む材料、Ta と Si と N を含む材料、Ta と Ge を含む材料、Ta と Ge と N を含む材料などを用いることができる。また例えば、Ta に B、Si、Ge 等を加えることにより、アモルファス構造が容易に得られ、平滑性を向上させることができる。更に、Ta に N、O を加えれば、酸化に対する耐性が向上するため、経時的な安定性を向上

50

させることができる。上記範囲の基板 10 や、多層反射膜付き基板 20 の表面形態を保ちつつ、吸収体膜 24 の表面の平滑性を向上するために、吸収体膜 24 を微結晶構造にするか、又はアモルファス構造にすることが好ましい。結晶構造については、X 線回折装置 (XRD) により確認することができる。

【0092】

具体的には、吸収体膜 24 を形成するタンタルを含有する材料としては、例えば、タンタル金属、タンタルに、窒素、酸素、ホウ素及び炭素から選ばれる一以上の元素を含有し、水素を実質的に含有しない材料等が挙げられる。例えば、Ta、Ta₂N、Ta₂O₃、Ta₂B₂N、Ta₂B₂O₃、TaCN、TaCON、TaBCN 及び TaBOCN 等が挙げられる。前記材料については、本発明の効果が得られる範囲で、タンタル以外の金属を含有させてもよい。吸収体膜 24 を形成するタンタルを含有する材料にホウ素を含有させると、吸収体膜 24 をアモルファス構造 (非晶質) になるように制御しやすい。

10

【0093】

反射型マスクブランク 30 の吸収体膜 24 は、タンタルと窒素を含有する材料で形成されることが好ましい。吸収体膜 24 中の窒素含有量は、50 原子% 以下であることが好ましく、30 原子% 以下であることが好ましく、25 原子% 以下であることがより好ましく、20 原子% 以下であることが更に好ましい。吸収体膜 24 中の窒素含有量は、5 原子% 以上であることが好ましい。

【0094】

吸収体膜 24 がタンタルと窒素とを含有し、窒素の含有量が 5 原子% 以上 50 原子% 以下であることにより、更に、吸収体膜 24 を構成する結晶粒子の拡大を抑制できるので、吸収体膜 24 をパターンニングしたときのパターンエッジラフネスが低減できる。

20

【0095】

尚、本発明の反射型マスクブランク 30 は、図 6 に示す構成に限定されるものではない。例えば、上記吸収体膜 24 の上に、吸収体膜 24 をパターンニングするためのマスクとなるレジスト膜を形成することもでき、レジスト膜付き反射型マスクブランク 30 も、本発明の反射型マスクブランク 30 とすることができる。尚、吸収体膜 24 の上に形成するレジスト膜は、ポジ型でもネガ型でも構わない。また、電子線描画用でもレーザ描画用でも構わない。更に、吸収体膜 24 と前記レジスト膜との間に、いわゆるハードマスク膜 (エッチングマスク膜 25) を形成することもでき、この態様も本発明における反射型マスクブランク 30 とすることができる (図 4 参照)。

30

【0096】

本発明の反射型マスクブランク 30 は、マスクブランク用多層膜が、吸収体膜 24 の表面のうち、マスクブランク用基板 10 とは反対側の表面に接して配置されるエッチングマスク膜 25 を更に含むことが好ましい。図 4 に示す反射型マスクブランク 30 の場合には、マスクブランク用基板 10 の主表面の上のマスクブランク用多層膜が、多層反射膜 21、保護膜 22 及び吸収体膜 24 に加えて、更にエッチングマスク膜 25 を有している。本発明の反射型マスクブランク 30 は、図 4 に示す反射型マスクブランク 30 のマスクブランク用多層膜の最表面に、更にレジスト膜を有することができる。

【0097】

40

具体的には、本発明の反射型マスクブランク 30 は、吸収体膜 24 の材料が、Ta 単体、又は Ta を主成分とする材料を用いる場合、吸収体膜 24 上にクロムを含有する材料からなるエッチングマスク膜 25 が形成された構造となっていることが好ましい。このような構造の反射型マスクブランク 30 とすることにより、吸収体膜 24 に転写パターンを形成後、エッチングマスク膜 25 を塩素系ガスと酸素ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングで剥離しても、吸収体膜 24 パターンの光学的特性が良好な反射型マスク 40 を作製することができる。また、吸収体膜 24 に形成された転写パターンのラインエッジラフネスが良好な反射型マスク 40 を作製することができる。

【0098】

エッチングマスク膜 25 を形成するクロムを含有する材料としては、例えば、クロムに

50

、窒素、酸素、炭素及びホウ素から選ばれる一以上の元素を含有する材料等が挙げられる。例えば、CrN、CrON、CrCN、CrCON、CrBN、CrBON、CrBCN及びCrBOCN等が挙げられる。前記材料については、本発明の効果が得られる範囲で、クロム以外の金属を含有させてもよい。エッチングマスク膜25の膜厚は、転写パターンを精度よく吸収体膜24に形成するエッチングマスクとしての機能を得る観点から、3nm以上であることが望ましい。また、エッチングマスク膜25の膜厚は、レジスト膜の膜厚を薄くする観点から、15nm以下であることが望ましい。

【0099】

[多層反射膜付き基板20の製造方法]

次に、本発明の多層反射膜付き基板20の製造方法について説明する。

10

【0100】

本発明は、EUVリソグラフィ用の反射型マスクブランク30の製造に使用される多層反射膜付き基板20の製造方法である。

【0101】

本発明の多層反射膜付き基板20の製造方法では、まず、図2に示すような、マスクブランク用基板10の表面に多層反射膜21を備えた多層反射膜付き基板20を用意する。

【0102】

尚、上述のように、多層反射膜21は、高屈折率材料からなる高屈折率層と、低屈折率材料からなる低屈折率層との積層膜からなり、多層反射膜21の改質領域60が、高屈折率材料と、低屈折率材料とを含む化合物であることが好ましい。また、低屈折率材料は、モリブデンであることが好ましく、高屈折率材料は、ケイ素を含む材料であることが好ましい。このように低屈折率材料及び高屈折率材料を選択すると、改質領域60が金属シリサイドを含むことになり、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際の改質領域60の溶出を防止することができる。

20

【0103】

次に、多層反射膜付き基板20の多層反射膜21の外周領域54に改質領域60を形成する。

【0104】

改質領域60の形成は、マスクブランク製造工程、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等の際の溶出を防止することができるよう改質することができるのであれば、その方法は制限されない。具体的には、改質領域60の形成は、多層反射膜21の外周領域54の端部52から所定の寸法の領域を局所的に加熱することにより、多層反射膜21の高屈折率材料及び低屈折率材料を含む化合物を形成することができる。この化合物の形成により、改質領域60を形成することができる。

30

【0105】

改質領域60の形成のための加熱は、レーザ光の照射、局所加熱用ヒータ等により行うことができる。加熱する範囲を正確に制御するために、レーザ光の照射により改質領域60を形成することが好ましい。改質領域60を形成するためのレーザ光の種類は特に制限がない。改質領域60を形成するための加熱を効率的に行うために、CO₂レーザ又はYAGレーザのレーザ光を用いて改質領域60を形成することが好ましい。

40

【0106】

改質領域60を形成するための局所加熱用ヒータとしては、ノズル式の熱風発生器(ホットブラスター)及び所定形状のホットプレート等を例示することができる。所定形状のホットプレートとしては、多層反射膜21の外周領域54のみを加熱可能なように、外周領域54に相当する部分のみにヒータを配置した、窓枠形状のホットプレートを用いることができる。

【0107】

本発明の多層反射膜付き基板20の製造方法は、多層反射膜21の表面に接して配置される保護膜22を形成することを更に含むことが好ましい。保護膜22を形成することにより、転写用マスク(EUVマスク)を製造する際の多層反射膜21の表面へのダメージ

50

を抑制することができるので、EUV光に対する反射率特性の低下を抑制できる。

【0108】

保護膜22は、保護膜22材料のスputteringターゲットにイオンビームを照射する、イオンビームsputtering法により形成されることが好ましい。イオンビームsputtering法によって、保護膜22表面の平滑化が得られるので、保護膜22上に形成される吸収体膜24や、更に吸収体膜24上に形成されるエッチングマスク膜25の表面を平滑化させることができる。

【0109】

[反射型マスクブランク30の製造方法]

次に、本発明の反射型マスクブランク30の製造方法について説明する。

10

【0110】

本発明は、マスクブランク用基板10と、マスクブランク用基板10の表面上に形成されたEUV光を反射する多層反射膜21と、多層反射膜21の表面に形成されたEUV光を吸収する吸収体膜24とを備えた反射型マスクブランク30の製造方法である。

【0111】

本発明の反射型マスクブランク30の製造方法は、上述の改質領域60を有する多層反射膜付き基板20の表面に、上述の吸収体膜24を形成することによって製造することができる。

【0112】

本発明の反射型マスクブランク30の別の態様の製造方法では、図6、図9、及び図11に示すような改質領域60を有しない多層反射膜付き基板20を用いて反射型マスクブランク30を製造した後に、その反射型マスクブランク30の多層反射膜21及び吸収体膜24の外周領域54にレーザ光を照射するなどして加熱することによって、多層反射膜21の外周領域54に改質領域60を形成することができる。

20

【0113】

図6は、反射型マスクブランク30の別の一例を示す模式図である。図6に示す反射型マスクブランク30は、図2に示す多層反射膜付き基板20の表面に、吸収体膜24を有する。図7及び図8は、図6に示す反射型マスクブランク30の外周領域54に対してレーザ光50を照射し、改質領域60を形成している様子を模式的に示す。図7に示す例では、レーザ光50の照射により、多層反射膜21及び吸収体膜24の両方を化合物に改質して、改質領域60を形成している。図8に示す例では、レーザ光50を照射する際のレーザパワーを調節することにより、多層反射膜21だけ（又は更に吸収体膜24の一部）を化合物に改質して、改質領域60を形成している。例えば、吸収体膜24の材料の融点が多層反射膜21の材料の融点よりも高い場合、レーザパワーを調節することにより、多層反射膜21の材料のみを溶融し、多層反射膜21のみの化合物を形成することが可能である。

30

【0114】

尚、図7に示す例のように、レーザ光50を、多層反射膜21及び吸収体膜24の両方に照射する場合、レーザパワーを調節することにより、多層反射膜21及び吸収体膜24の界面付近のみに、多層反射膜21及び吸収体膜24の化合物を形成することが可能である。一方、多層反射膜21を構成する多層の各層の膜厚は薄いため、レーザ光50の照射により、通常、多層反射膜21全体にわたって化合物となり、改質領域60が形成される。

40

【0115】

図9は、反射型マスクブランク30の別の一例を示す模式図である。図2に示す多層反射膜付き基板20の表面に、保護膜22及び吸収体膜24を有する。図10は、図6に示す反射型マスクブランク30の外周領域54に対してレーザ光50を照射し、改質領域60を形成している様子を模式的に示す。図10に示す例では、レーザ光50の照射により、多層反射膜21、保護膜22及び吸収体膜24のすべてを化合物に改質して、改質領域60を形成している。尚、図8に示す例と同様に、図10に示す例においても、レーザ光

50

50を照射する際のレーザパワーを調節することにより、多層反射膜21だけ、又は多層反射膜21及び保護膜22だけ(又は更に吸収体膜24の一部)を化合物に改質して、改質領域60を形成することも可能である。

【0116】

図11は、反射型マスクブランク30の別の一例を示す模式図である。図11に示す反射型マスクブランク30は、図2に示す多層反射膜付き基板20の表面に、保護膜22、吸収体膜24及びエッチングマスク膜25を有する。図12は、図6に示す反射型マスクブランク30の外周領域54に対してレーザ光50を照射し、改質領域60を形成している様子を模式的に示す。図12に示す例では、レーザ光50の照射により、多層反射膜21、保護膜22、吸収体膜24及びエッチングマスク膜25のすべてを化合物に改質して、改質領域60を形成している。尚、図8に示す例と同様に、図12に示す例においても、レーザ光50を照射する際のレーザパワーを調節することにより、多層反射膜21だけ、又は多層反射膜21及び保護膜22だけ(又は更に吸収体膜24の一部)を化合物に改質して、改質領域60を形成することも可能である。

【0117】

尚、多層反射膜付き基板20の製造後であって、吸収体膜24を形成する前に改質領域60を形成する場合には、種々の薄膜の成膜の途中に、従来行われていなかった改質領域60を形成するプロセスを加えることになる。このようなプロセスの追加は、欠陥等の発生の要因となってしまう場合がある。そのため、改質領域60の形成は、吸収体膜24及びエッチングマスク膜25等のすべてのマスクブランク用多層膜の成膜が終了し、反射型マスクブランク30の完成後であって、レジスト膜塗布前に行うことが好ましい。

【0118】

本発明の反射型マスクブランク30の製造方法では、吸収体膜24を形成する際に、吸収体膜24に含まれる材料からなるスパッタリングターゲットを用いる反応性スパッタリング法により形成され、反応性スパッタリングの際の雰囲気ガスに含まれる成分が含有されるように吸収体膜24が形成されることが好ましい。反応性スパッタリング法による成膜の際に、雰囲気ガスの流量を調節することにより、吸収体膜24を含むマスクブランク用多層膜の表面の平坦性が良好になるように、調節することができる。

【0119】

反応性スパッタリング法により吸収体膜24を形成する場合、雰囲気ガスは、不活性ガスと、窒素ガスとを含有する混合ガスであることが好ましい。この場合には、窒素の流量を調節することができるので、適切な組成を有する吸収体膜24を得ることができる。その結果、マスクブランク用多層膜の表面に、良好な平坦性を得ることができる。

【0120】

本発明の反射型マスクブランク30の製造方法では、吸収体膜24は、タンタルを含む材料のスパッタリングターゲットを用いて形成されることが好ましい。この結果、タンタルを含み、EUV光に対する適切な吸収特性を有する吸収体膜24を形成することができる。

【0121】

本発明の反射型マスクブランク30の製造方法は、吸収体膜24の表面に接して配置されるエッチングマスク膜25を形成することを更に含むことが好ましい。吸収体膜24とはドライエッチング特性が異なるエッチングマスク膜25を形成することにより、吸収体膜24に転写パターンを形成する際に、高精度の転写パターンを形成することができる。

【0122】

[反射型マスク40]

次に、本発明の一実施形態に係る反射型マスク40について以下に説明する。図5は、図4に示す反射型マスクブランク30を用いて製造した、反射型マスク40の一例を示す模式図である。

【0123】

本発明の反射型マスク40は、上記の反射型マスクブランク30における吸収体膜24

をパターンニングして、上記多層反射膜 2 1 上又は上記保護膜 2 2 上に吸収体パターン 2 7 を形成した構成である。本実施形態の反射型マスク 4 0 は、EUV 光等の露光光で露光すると、マスク表面で吸収体膜 2 4 のある部分では露光光が吸収され、それ以外の吸収体膜 2 4 を除去した部分では露出した保護膜 2 2 及び多層反射膜 2 1 で露光光が反射されることにより、リソグラフィ用の反射型マスク 4 0 として使用することができる。本発明の反射型マスク 4 0 により、マスク製造工程及びマスク使用時の洗浄等をした場合でも、吸収体膜 2 4 の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することができる。

【0124】

[半導体装置の製造方法]

以上説明した反射型マスク 4 0 を用いて、露光装置を使用したリソグラフィプロセスにより、半導体基板等の被転写体上に形成されたレジスト膜に、反射型マスク 4 0 の吸収体パターン 2 7 に基づく回路パターン等の転写パターンを転写し、その他種々の工程を経ることで、半導体基板等の被転写体上に種々の転写パターン等が形成された半導体装置を製造することができる。

【0125】

本発明の半導体装置の製造方法によれば、吸収体膜 2 4 の膜剥がれに起因する欠陥発生を低減することのできる反射型マスク 4 0 を使用できるので、半導体基板等の被転写体上に形成されたレジスト膜に転写する回路パターン等の転写パターンに欠陥がなく、微細かつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができる。

【実施例】

【0126】

次に、多層反射膜付き基板 2 0、反射型マスクブランク 3 0 及び反射型マスク 4 0 を製造した例を実施例として説明する。

【0127】

まず、EUV 露光用のマスクブランク用基板 1 0 の表面に、多層反射膜 2 1 及び吸収体膜 2 4 を以下に述べるように成膜して、実施例試料 1 の反射型マスクブランク 3 0 を製造した。

【0128】

<マスクブランク用基板 1 0 の作製>

マスクブランク用基板 1 0 として、大きさが 152 mm × 152 mm、厚さが 6.35 mm の SiO₂ - TiO₂ 系のガラス基板を準備し、両面研磨装置を用いて、当該ガラス基板の表裏面を、酸化セリウム砥粒やコロイダルシリカ砥粒により段階的に研磨した後、低濃度のケイフッ酸で表面処理した。これにより得られたガラス基板表面の表面粗さを原子間力顕微鏡で測定したところ、二乗平均平方根粗さ (Rms) は 0.5 nm であった。

【0129】

当該ガラス基板の表裏面における 148 mm × 148 mm の領域の表面形状 (表面形態、平坦度)、TTV (板厚ばらつき) を、波長変調レーザを用いた波長シフト干渉計で測定した。その結果、ガラス基板の表裏面の平坦度は 290 nm (凸形状) であった。ガラス基板表面の表面形状 (平坦度) の測定結果は、測定点ごとにある基準面に対する高さの情報としてコンピュータに保存するとともに、ガラス基板に必要な表面平坦度の基準値 50 nm (凸形状)、裏面平坦度の基準値 50 nm と比較し、その差分 (必要除去量) をコンピュータで計算した。

【0130】

次いで、ガラス基板面内を加工スポット形状領域ごとに、必要除去量に応じた局所表面加工の加工条件を設定した。事前にダミー基板を用いて、実際の加工と同じようにダミー基板を、一定時間基板を移動させずにスポットで加工し、その形状を上記表裏面の表面形状を測定する装置と同じ測定機にて測定し、単位時間当たりにおけるスポットの加工体積を算出する。そして、スポットの情報とガラス基板の表面形状の情報より得られた必要除去量に従い、ガラス基板をラスタ走査する際の走査スピードを決定した。

【0131】

設定した加工条件に従い、磁気流体による基板仕上げ装置を用いて、磁気粘弾性流体研磨 (Magneto Rheological Finishing : MRF) 加工法により、ガラス基板の表裏面平坦度が上記の基準値以下となるように局所表面加工処理をして表面形状を調整した。尚、このとき使用した磁気粘弾性流体は、鉄成分を含んでおり、研磨スラリーは、研磨剤として酸化セリウムを約 2 w t % 含むアルカリ水溶液を用いた。その後、ガラス基板を濃度約 10 % の塩酸水溶液 (温度約 25) が入った洗浄槽に約 10 分間浸漬した後、純水によるリンス、イソプロピルアルコール (IPA) 乾燥を行った。

【0132】

尚、本発明におけるマスクブランク用基板 10 の局所加工方法は、上述した磁気粘弾性流体研磨加工法に限定されるものではない。ガスクラスターイオンビーム (Gas Cluster Ion Beams : GCIB) や局所プラズマを使用した加工方法であってもよい。

10

【0133】

その後、局所表面加工処理の仕上げ研磨として、表面粗さ改善を目的として、コロイダルシリカ砥粒を用いた両面タッチ研磨を行った。尚、両面タッチ研磨後、触媒基準エッチング法 (CARE : Catalyst Referred Etching) による表面加工を行ってもよい。

【0134】

その後、ガラス基板の端面をスクラブ洗浄した後、当該基板を王水 (温度約 65) が入った洗浄槽に約 10 分間浸漬させ、その後、純水によるリンス、乾燥を行った。尚、王水による洗浄は、ガラス基板の表裏面に触媒である白金の残留物がなくなるまで、複数回行った。

20

【0135】

上述のようにして得られた EUV 露光用のマスクブランク用基板 10 の主表面において、転写パターン形成領域 (132 mm × 132 mm) の任意の箇所の 1 μm × 1 μm の領域を原子間力顕微鏡で測定したところ、二乗平均平方根粗さ (Rms) は 0.080 nm、最大高さ (Rmax) は 0.80 nm であった。

【0136】

< 実施例試料 1 の作製 >

Mo ターゲット及び Si ターゲットを使用して、イオンビームスパッタリングにより Mo 層 (低屈折率層、厚み 2.8 nm) 及び Si 層 (高屈折率層、厚み 4.2 nm) を交互積層し (積層数 40 ペア)、最後に Si 層を 4.0 nm の厚みで成膜し、多層反射膜 21 を上述のガラス基板上に形成した。イオンビームスパッタリング法による多層反射膜 21 の成膜の際、イオンビームスパッタリングにおけるガラス基板の主表面の法線に対する Mo 及び Si スパッタ粒子の入射角度は 30 度、イオンソースのガス流量は 8 sccm とした。

30

【0137】

多層反射膜 21 の成膜後、更に連続して多層反射膜 21 上にイオンビームスパッタリングにより Ru 保護膜 22 (膜厚 2.5 nm) を成膜して多層反射膜付き基板 20 とした。イオンビームスパッタリング法による Ru 保護膜 22 の成膜の際、基板の主表面の法線に対する Ru スパッタ粒子の入射角度は 40 度、イオンソースのガス流量は 8 sccm とした。

40

【0138】

以上のようにして、実施例試料 1 の多層反射膜付き基板 20 を得た。

【0139】

次に、上述した実施例試料 1 の多層反射膜付き基板 20 の上に、DC マグネトロンスパッタリング法により、吸収体膜 24 を成膜した。表 1 に示すように、吸収層である TaBN 膜及び低反射層である TaBO 膜の二層からなる積層膜を吸収体膜 24 とした。

【0140】

実施例試料 1 の吸収体膜 24 (吸収層である TaBN 膜及び低反射層である TaBO 膜の二層からなる積層膜) の成膜方法は、次の通りである。すなわち、上述した多層反射膜付き基板 20 の保護膜 22 表面に、DC マグネトロンスパッタリング法により、吸収層と

50

してTaBN膜を成膜した。このTaBN膜は、TaB混合焼結ターゲット(Ta:B=80:20、原子比)に多層反射膜付き基板20を対向させ、Arガス及びN₂ガスの混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングを行った。表1に、実施例試料1のTaBN膜を成膜する際のArガス及びN₂ガスの流量等の成膜条件を示す。成膜後、X線光電子分光法(XPS法)により、TaBN膜の元素組成を測定した。表1に、XPS法により測定した実施例試料1のTaBN膜の元素組成を、TaBN膜の膜厚と共に示す。尚、上記TaBN膜の結晶構造をX線回折装置(XRD)により測定したところ、アモルファス構造であった。

【0141】

実施例試料1では、次に、TaBN膜の上に更に、Ta、B及びOを含むTaBO膜(低反射層)を、DCマグネトロンスパッタリング法によって形成した。このTaBO膜は、第1膜のTaBN膜と同様に、TaB混合焼結ターゲット(Ta:B=80:20、原子比)に多層反射膜付き基板20を対向させ、Ar及びO₂の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングを行った。表1に、実施例試料1のTaBO膜を成膜する際のArガス及びO₂ガスの流量等の成膜条件を示す。成膜後、X線光電子分光法(XPS法)により、TaBO膜の元素組成を測定した。表1に、XPS法により測定した実施例試料1のTaBO膜の元素組成を、TaBO膜の膜厚と共に示す。尚、上記TaBO膜の結晶構造をX線回折装置(XRD)により測定したところ、アモルファス構造であった。以上のようにして、実施例試料1の吸収体膜24(積層膜)を成膜した。

【0142】

【表1】

			実施例試料 1
吸 収 層	ターゲット材料		TaB混合焼結ターゲット (Ta:B=80:20, 原子比)
	成膜	Ar(sccm)	12.4
	ガス	N ₂ (sccm)	6.0
	膜組成(XPS法)		TaBN層
		Ta(原子%)	74.7
		B(原子%)	12.1
		N(原子%)	13.2
	膜厚(nm)		56
低 反 射 層	ターゲット材料		(第1膜と同じ)
	成膜	Ar(sccm)	57.0
		ガス	O ₂ (sccm)
	膜組成(XPS法)		TaBO層
		Ta(原子%)	40.7
		B(原子%)	6.3
		O(原子%)	53.0
	膜厚(nm)		14
合計膜厚(nm)			70

【0143】

実施例試料1では、次に、マスクブランク用基板10の裏面に裏面導電膜23を成膜した。

【0144】

裏面導電膜23は、次のように形成した。すなわち、マスクブランク用基板10の主表面のうち、実施例試料1の多層反射膜21を形成していない主表面(裏面)に、DCマグネトロンスパッタリング法により、裏面導電膜23を形成した。この裏面導電膜23は、Crターゲットを多層反射膜付き基板20の裏面に対向させ、Ar及びN₂の混合ガス(Ar:N₂=90%:10%)雰囲気中で反応性スパッタリングを行った。ラザフォード

後方散乱分析法により裏面導電膜 23 の元素組成を測定したところ、Cr : 90 原子%、N : 10 原子%であった。また、裏面導電膜 23 の膜厚は 20 nm であった。以上のようにして、実施例試料 1 の反射型マスクブランク 30 を製造した。

【0145】

< 実施例 1 及び比較例 1 の反射型マスクブランク 30 >

次に、実施例試料 1 の吸収体膜 24 及び多層反射膜 21 の外周領域 54 に、レーザ光を照射することにより、改質領域 60 を形成した。レーザ光の照射は、CO₂レーザ(CW、波長 10.6 μm、出力 3 W)を用い、照射ビーム径 φ 200 μm となるように集光したビームをスキャンすることにより、照射時間 300 ms となる条件にて行った。レーザ光を照射した領域は、多層反射膜 21 の外周領域 54 であって、多層反射膜 21 の端部 52 から 6 mm の範囲とした。以上のようにして、実施例 1 の反射型マスクブランク 30 を得た。

10

【0146】

作製した実施例 1 の反射型マスクブランク 30 の多層反射膜の外周領域 54 に対して断面 TEM 観察を行ったところ、Mo 層及び Si 層の界面がなくなっていた。また、モリブデンシリサイドが形成されていることが確認できた。更に、多層反射膜の最上層である Si 層と保護膜の Ru 膜との界面、該 Ru 膜と吸収体膜の TaBN 膜との界面もなくなっていることが確認でき、多層反射膜、保護膜及び吸収体膜の下層部分に改質領域が形成されていた。

20

【0147】

実施例試料 1 の反射型マスクブランク 30 と同様にして反射型マスクブランク 30 を作製した。実施例試料 1 の反射型マスクブランク 30 に対して、レーザ光の照射をせず、改質領域 60 を形成しなかったものを比較例 1 の反射型マスクブランク 30 とした。

【0148】

実施例 1 及び比較例 1 の反射型マスクブランク 30 に対して、SPM 洗浄を行った。洗浄の条件は、以下の通りである。

洗浄液 H₂SO₄ : H₂O₂ = 2 : 1 (重量比)

洗浄温度 120

洗浄時間 10 分

【0149】

洗浄後の実施例 1 及び比較例 1 の反射型マスクブランク 30 に対して、検査光源波長 193 nm の高感度欠陥検査装置(KLA-Tencor 社製「Teron 610」)を使用して、球相当直径 SEVD (Sphere Equivalent Volume Diameter) で 21.5 nm の欠陥を検出できる検査感度条件で、吸収体膜 24 の表面における 132 mm × 132 mm の領域を欠陥検査した。尚、球相当直径 SEVD は、欠陥の面積を (S)、欠陥の高さを (h) としたときに、 $SEVD = 2(3S/4\pi h)^{1/3}$ の式により算出することができる。欠陥の面積 (S)、欠陥の高さ (h) は原子間力顕微鏡 (AFM) により測定することができる。

30

【0150】

上述の球相当直径 SEVD の測定による、実施例 1 及び比較例 1 の吸収体膜 24 の表面の、欠陥検出個数は次の通りだった。実施例 1 では、欠陥検出個数が 10 個だった。これに対して、比較例 1 の反射型マスクブランク 30 では、高感度欠陥検査装置による欠陥検出個数が検出限界以上であり、実施例 1 の場合よりはるかに多かった。

40

【0151】

尚、比較例 1 の反射型マスクブランク 30 の欠陥の成分を EDX 分析及び TEM 分析で調べると、吸収体膜 24 の成分 (Ta、B、N および O が主な成分) と同様の成分の欠陥が多数みられた。

【0152】

< 反射型マスク 40 の作製 >

実施例 1 及び比較例 1 の反射型マスクブランク 30 の吸収体膜 24 の表面に、スピニコ

50

ート法によりレジストを塗布し、加熱及び冷却工程を経て、膜厚 150 nm のレジスト膜 25 を成膜した。次いで、所望のパターンの描画及び現像工程を経て、レジストパターン形成した。当該レジストパターンをマスクにして、所定のドライエッチングにより、吸収体膜 24 のパターンニングを行い、保護膜 22 上に吸収体パターン 27 を形成した。尚、吸収体膜 24 が TaBN 膜である場合には、 Cl_2 及び He の混合ガスによりドライエッチングすることができる。また、吸収体膜 24 が TaBN 膜及び TaBO 膜の二層からなる積層膜である場合には、塩素 (Cl_2) 及び酸素 (O_2) の混合ガス (塩素 (Cl_2) 及び酸素 (O_2) の混合比 (流量比) は 8 : 2) によりドライエッチングすることができる。

【0153】

その後、レジスト膜 25 を除去し、上記と同様の薬液洗浄を行い、実施例 1 及び比較例 1 の反射型マスク 40 を作製した。得られた実施例 1 及び比較例 1 の反射型マスク 40 について、高感度欠陥検査装置 (KLA-Tencor 社製「Teron 610」) を使用して欠陥検査を行った。

【0154】

高感度欠陥検査装置による測定及び欠陥分析を行ったところ、実施例 1 の反射型マスク 40 の場合には、吸収体膜 24 の成分と同様の成分の付着欠陥は確認されなかった。一方、比較例 1 の反射型マスク 40 の場合には、吸収体膜 24 の成分と同様の成分の付着欠陥が多数検出された。

【0155】

<半導体装置の製造方法>

上述実施例 1 及び比較例 1 の反射型マスク 40 を使用し、露光装置を使用して、半導体基板である被転写体上のレジスト膜にパターン転写を行い、その後、配線層をパターンニングして、半導体装置を作製すると、パターン欠陥のない半導体装置を作製することができる。

【0156】

尚、上述の多層反射膜付き基板 20、反射型マスクブランク 30 の作製において、マスクブランク用基板 10 の転写パターンが形成される側の主表面に、多層反射膜 21 及び保護膜 22 を成膜した後、上記主表面とは反対側の裏面に裏面導電膜 23 を形成したがこれに限らない。マスクブランク用基板 10 の転写パターンが形成される側の主表面とは反対型の主表面に裏面導電膜 23 を形成した後、転写パターンが形成される側の主表面に、多層反射膜 21 や、更に保護膜 22 を成膜して多層反射膜付き基板 20、更に保護膜 22 上に吸収体膜 24 を成膜して反射型マスクブランク 30 を作製しても構わない。

【符号の説明】

【0157】

- 10 マスクブランク用基板
- 20 多層反射膜付き基板
- 21 多層反射膜
- 22 保護膜
- 23 裏面導電膜
- 24 吸収体膜
- 25 エッチングマスク膜
- 27 吸収体パターン
- 30 反射型マスクブランク
- 40 反射型マスク
- 50 レーザ照射
- 52 端部
- 54 外周領域
- 60 改質領域
- 70 異物

10

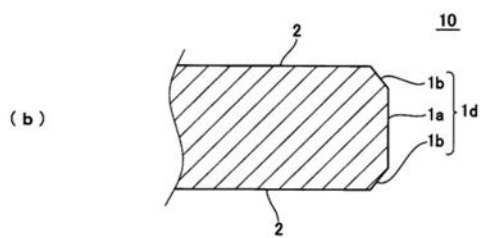
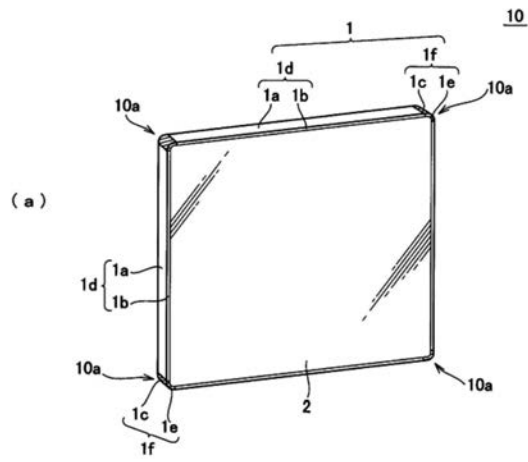
20

30

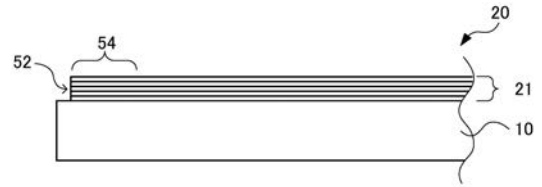
40

50

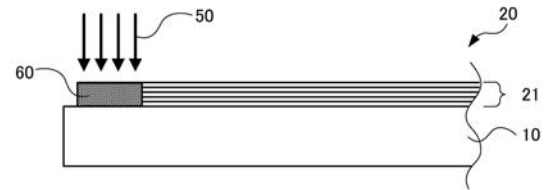
【図 1】



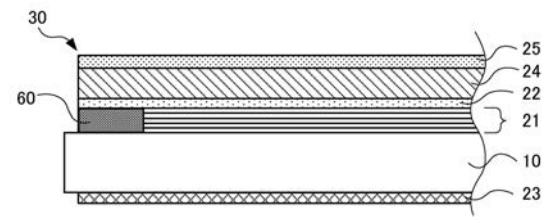
【図 2】



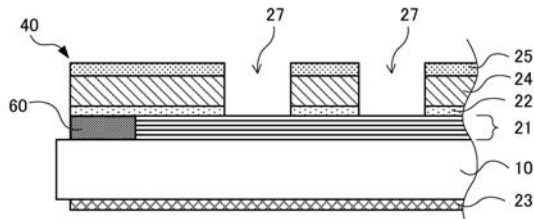
【図 3】



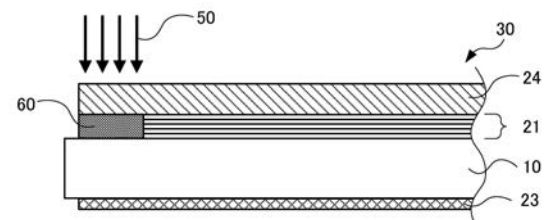
【図 4】



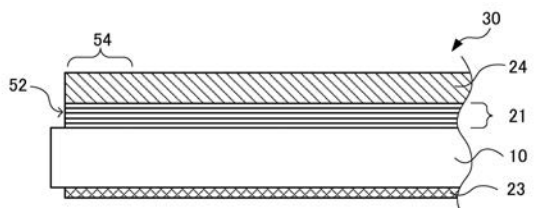
【図 5】



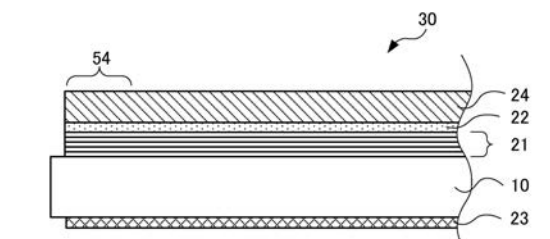
【図 8】



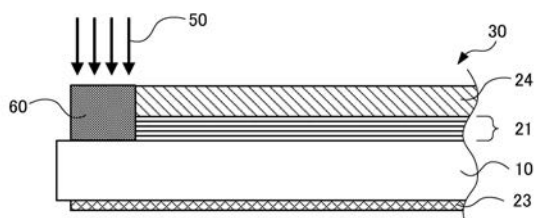
【図 6】



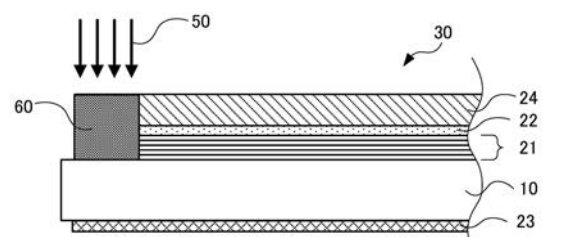
【図 9】



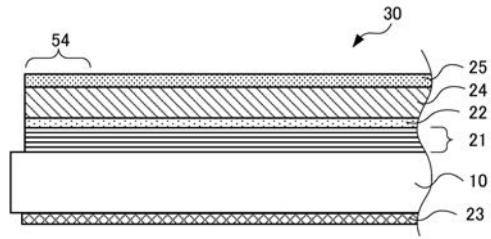
【図 7】



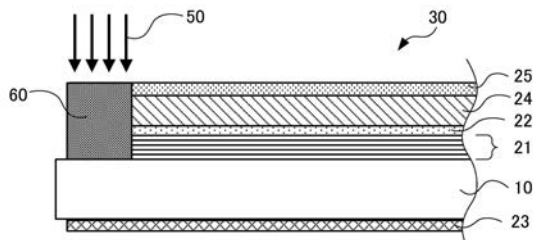
【図 10】



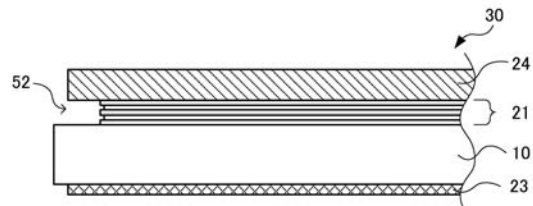
【図 1 1】



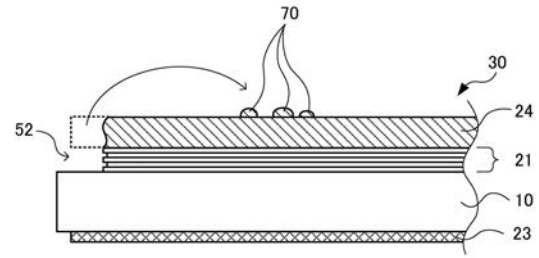
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



フロントページの続き

(72)発明者 臼井 洋一

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 HOYA株式会社内

(72)発明者 作地 弘行

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 HOYA株式会社内

F ターム(参考) 2H095 BA01 BA02 BA10 BB23 BB25 BC19

2H195 BA01 BA02 BA10 BB23 BB25 BC19 CA07 CA16 CA20 CA23

5F146 GA21 GD07 GD16 GD20 GD23