(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3938940号
(P3938940)
(45)発行日　平成19年6月27日(2007.6.27)　(24)登録日　平成19年4月6日(2007.4.6)

(51)Int.Cl.　　F I
G03F 1/08 (2006.01)　　G03F 1/08　A
H01L 21/027 (2006.01)　　H01L 21/30　502P

請求項の数 2　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平9-542466
(86)(22)出願日　平成9年5月9日(1997.5.9)
(65)公表番号　特表2000-511301(P2000-511301A)
(43)公表日　平成12年8月29日(2000.8.29)
(86)国際出願番号　PCT/US1997/007956
(87)国際公開番号　WO1997/044710
(87)国際公開日　平成9年11月27日(1997.11.27)
審査請求日　平成14年10月2日(2002.10.2)
(31)優先権主張番号　60/017,989
(32)優先日　平成8年5月20日(1996.5.20)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　08/797,443
(32)優先日　平成9年2月10日(1997.2.10)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　506024571
デュポン・フオトマスクス・インコーポレーテツド
アメリカ合衆国テキサス州７８６６４ラウンドロツク・オールドセトラーズブールバード１３１
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　カーシア，ピーター・フランシス
アメリカ合衆国デラウエア州１９８１０ウイルミントン・スイートブライアーロード２４１３
(72)発明者　フレンチ，ロジヤー・ハークエイル
アメリカ合衆国デラウエア州１９８０３ウイルミントン・アセンズロード１５１６
最終頁に続く

(54)【発明の名称】移相フォトマスク・ブランク及びそれを製造する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
３ｅＶ＜Ｅ＜７ｅＶの光電子エネルギー範囲内で吸光係数ｋ＜０．３を有する光学的に透明な材料の層及び３ｅＶ＜Ｅ＜７ｅＶの光電子エネルギー範囲内で吸光係数ｋ＞０．３を有する光学的に吸収性の材料の層の複数の交互の層を含んでなる選択されたリソグラフィー波長（＜４００ｎｍ）において少なくとも０．００１の光学的透過率を有して、１８０°の移相を作り出しうる減衰する埋め込まれた移相フォトマスク・ブランクであって、
光学的に透明な材料及び光学的に吸収性の材料の双方が、金属酸化物、金属窒化物、及びこれらの混合物の群から選択されたものからなり、
フォトマスク・ブランクのための少なくとも０．００１の光学的透過率が、光学的に吸収性の材料の各々の層の厚さが光学的に透明な材料の各々の層の厚さよりも薄いことによって達成され、
フォトマスク・ブランクのために選択された光学的に透明な材料及び光学的に吸収性の材料、並びに光学的に透明な材料及び光学的に吸収性の材料の少なくとも１つの相対的な厚さに基づいて、１Ｍオーム／平方以下の全抵抗率を有する
ことを特徴とする移相フォトマスク・ブランク。
【請求項２】
３ｅＶ＜Ｅ＜７ｅＶの光電子エネルギー範囲内で吸光係数ｋ＜０．３を有する光学的に透明な材料の層及び３ｅＶ＜Ｅ＜７ｅＶの光電子エネルギー範囲内で吸光係数ｋ＞０．３を有する光学的に吸収性の材料の層の複数の交互の層を基板上に付着させる工程を含み、

光学的に透明な材料及び光学的に吸収性の材料の双方が、金属酸化物、金属窒化物、及びこれらの混合物の群から選択されたものからなり、
フォトマスク・ブランクのための少なくとも０．００１の光学的透過率が、光学的に吸収性の材料の各々の層の厚さが光学的に透明な材料の各々の層の厚さよりも薄いことによって達成され、
フォトマスク・ブランクが、フォトマスク・ブランクのために選択された光学的に透明な材料及び光学的に吸収性の材料、並びに光学的に透明な材料及び光学的に吸収性の材料の少なくとも１つの相対的な厚さに基づいて、１Ｍオーム／平方以下の全抵抗率を有する
選択されたリソグラフィー波長（＜４００ｎｍ）において少なくとも０．００１の光学的透過率を有して、１８０°の移相を作り出しうる減衰する埋め込まれた移相フォトマスク・ブランクを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、短波長（即ち＜４００ｎｍ）光を用いる光リソグラフィーにおける移相フォトマスク・ブランク（ｐｈｏｔｏｍａｓｋ　ｂｌａｎｋ）に関する。更に特に本発明は、透過光の位相を、空気中、同一の路長を伝播する光に対して１８０°だけ減衰及び変化させる移相フォトマスク・ブランクに関する。そのようなフォトマスク・ブランクは、通常減衰する（ａｔｔｅｎｕａｔｉｎｇ）［埋め込まれた（ｅｍｂｅｄｄｅｄ）］移相フォトマスク・ブランクまたはハーフトーン移相フォトマスク・ブランクとして技術的に知られている。更に特に本発明は、光学的性質が超薄膜ＵＶ透明層を、超薄膜ＵＶ吸収層と周期的にまたは非周期的に多層化することによっていずれかの波長で加工できる新規な減衰する埋め込まれた移相フォトマスク・ブランクに関する。

【０００２】

【従来の技術】

エレクトロニクス工業は、高密度集積回路の製造のために、光学的リソグラフィーを０．２５ｍｍ及びそれ以下の臨界的寸法まで拡張することを探求している。これを達成するには、短波長、即ち＜４００ｎｍで作業するためのリソグラフフォトマスク・ブランクが必要であろう。将来の光学的リソグラフィーに照準された２つの波長は、２４８ｎｍ（ＫｒＦレーザーの波長）及び１９３ｎｍ（ＡｒＦレーザーの波長）である。移相マスクは、破壊的な光学的干渉により小さい回路の特徴のパターン化されたコントラストを高める。

【０００３】

光を減衰させ、その位相を変える移相フォトマスク・ブランクの概念は、Ｈ．Ｉ．スミス（Ｓｍｉｔｈ）により特許文献１（「π－位相変位減衰器を用いるリソグラフィーマスク」）において明らかにされた。公知の減衰する埋め込まれた移相フォトマスク・ブランクは、２つの範疇に分類される：（１）Ｃｒ、Ｃｒ酸化物、Ｃｒ炭化物、Ｃｒ窒化物、Ｃｒフッ化物またはこれらの組み合わせ物を含むＣｒに基づくフォトマスク・ブランク、及び（２）SiO_2またはSi_3N_4を、大方不透明な材料例えばＭｏＮまたは$MoSi_2$と一緒に含むSiO_2またはSi_3N_4に基づくフォトマスク・ブランク。普通後者の材料は、一般に「ＭｏＯＳｉＮ」として言及される。Ｃｒに基づくフォトマスク・ブランクは、化学的に耐性があり、不透明なＣｒフォトマスク・ブランクに対して開発されたよく知られる加工工程の多くを利用できるという利点を有している。SiO_2またはSi_3N_4に基づく第２の範疇のフォトマスク・ブランクは、その深いＵＶへの透明性と無害な弗素に基づく化学を含むドライエッチングの容易さとを利用する。しかしながら、更に短波長（＜２００ｎｍ）に対するフォトマスク・ブランクの開発の必要性は、専らＣｒ（酸化物、炭化物、窒化物、フッ化物またはこれらの組み合わせ物）に基づくフォトマスク・ブランクがその様な波長において光学的に吸収し過ぎるから、Ｃｒ化学をより望ましくない物にしている。この短波長の状況における「ＭｏＳｉＯＮ」フォトマスク・ブランクの欠点は、Ｓｉに富み過ぎ、結果として石英（SiO_2）基材に対して貧弱なエッチング選択性しか有さない。即ちそれは弗素エッチング剤では良好にエッチングできない更なる材料層をエッチ

ングするエッチング工程を必要とする。
【０００４】
更に水素化された非晶性カーボン層、タンタル及びそのＣｒ金属層との化合物、或いはハフニウム化合物からなる１つまたはそれ以上の層を含んでなる減衰する埋め込まれた移相フォトマスク・ブランクに関する文献も参照できる。
【０００５】
実際的な移相フォトマスク・ブランクは、作業波長（＜４００ｎｍ）において及び検査波長（典型的には４８８ｎｍ）において適合しうる透過率を必要とする。更なる所望の性質は、電子線パターン化、フォトレジスト及び石英に選択性を有するドライエッチング、環境的、化学的及び放射線安定化を可能にするための電導性を含む。更に、異なる波長で必要とされる光学的性質を有するフォトマスク・ブランクを製造するために同一の工程が使用できるならば、それは有利であろう。
【０００６】
抗反射性でありまたはより化学的に強くなるように、２元系または相移相のフォトマスク・ブランクの最上層の化学を改変し、或いはそれにある層を付加することは、技術的に普通のことである。結果としてこれらのフォトマスク・ブランクは少なくとも２層を有するという意味において「多」層を含むけれど、これらの付加層はフォトマスク・ブランクの光学的透過率及び透過された位相に適合しない。
【０００７】
【特許文献１】
米国特許第４８９０３０９号明細書
【０００８】
【非特許文献１】
Ｏ．フンデリ（Ｈｕｎｄｅｒｉ）、超格子に対する有効媒体理論及び非局在効果、Ｊ．ウエーブ－マテリアル・インターラクション（Ｗａｖｅ－Ｍａｔｅｒｉａｌ　Ｉｎｔｅｒａｃｔｉｏｎ）、２（１９８７）、２９～３９ページ
【０００９】
【非特許文献２】
Ｏ．フンデリ、薄膜及び超格子の光学的性質、フィジカ（Ｐｈｙｓｉｃａ）Ａ，１５７（１９８９），３０９～３２２
【００１０】
【課題を解決するための手段】
１つの観点において、本発明は、光学的に透明な材料及び光学的に吸収性の材料の交互の層を含んでなる、選択されたリソグラフ波長（＜４００ｎｍ）において少なくとも０．００１の光学的透過率を有して、１８０°の移相を作り出しうる減衰する埋め込まれた移相フォトマスク・ブランクを含んでなる。
【００１１】
他の観点において、本発明は、光学的に透明な材料及び光学的に吸収性の材料の交互の層を基板上に付着させる工程を含んでなる、選択されたリソグラフ波長（＜４００ｎｍ）において少なくとも０．００１の光学的透過率を有して、１８０°の移相を作り出しうる減衰する埋め込まれた移相フォトマスク・ブランクを製造する方法を含んでなる。
【００１２】
本発明のこれらの及び他の特徴は、図面及び請求の範囲を参考にして、本明細書を更に読むことによって明らかになるであろう。
【００１３】
【発明を実施するための最良の形態】
技術的に公知のように、「フォトマスク・ブランク」は術語「フォトマスク」が影像された後のフォトマスク・ブランクを記述するために使用されるという点で「フォトマスク」と異なる。本明細書ではこの慣例に従う試みがなされているが、同業者はこの特徴が本発明の材料の観点でないことを認識しよう。従って本明細書において、術語「フォトマスク

・ブランク」は、広義には影像された及び影像されてないフォトマスク・ブランクの双方を含んで使用されることを理解すべきである。

【００１４】

本発明の光学的多層は、少なくとも０．００１の透過率を有して１８０°の移相を作り出すように設計された光学的透過層（Ｔ）と光学的吸収層（Ａ）の交互の連続層からなる。これらの多層は周期的（Ｔ及びＡが積層を通して同一の厚さに維持される）または非周期的（Ｔ及びＡの厚さがが積層を通して変化する）であってよい。例として、本発明の多層の化学は、２０ｘ（ＡｌＮ　３５Å＋ＣｒＮ　１５Å）として表わすことができる。これは、周期的な、交互層が厚さ３５ÅのＡｌＮのＵＶ透過層と厚さ１５ÅのＣｒＮのＵＶ吸収層とからなり、繰り返し２０回で合計の薄膜の厚さが１０００Åの多層を表わす。

【００１５】

本明細書で使用するごとき「光学的透過」材料または層（Ｔ）は、範囲３ｅＶ＜Ｅ＜７ｅＶ内でｋ＜０．３の吸光係数を有するものである。光学的透過材料の例は、Ｈｆ、Ｙ、Ｚｒ、Ａｌ、Ｓｉ、及びＧｅの酸化物、Ａｌ、Ｓｉ、Ｂ、及びＣの窒化物、並びにＭｇ、Ｂａ、及びＣａのフッ化物を含む。「光学的吸収」材料または層（Ａ）は、範囲３ｅＶ＜Ｅ＜７ｅＶ内でｋ＞０．３の吸光係数を有するものである。光学的吸収材料の例は、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｉｎ、Ｃｏ、Ｂｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｓｎ、Ｎｉ、Ｖ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｒｕ、及びＷの酸化物、Ｔｉ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｔａ、Ｈｆ、Ｚｒ、及びＣｒの窒化物を含む。

【００１６】

全積層がリソグラフィー波長において少なくとも０．００１の透過を有するようにＡ／Ｔの厚さ比は、＜５、好ましくは＜１である。積層の全厚さｄは、凡そ２（ｎ－１）ｄ＝１／２またはその奇数倍に相当するリソグラフィー波長ｌにおいて１８０°の移相を与えるように選択される。個々の透過及び吸収相の全数は、Ｎ＞２、即ち少なくとも４層に相当する。Ａ及びＴの個々の層の厚さはｄと一致し、光学的設計に依存する。

【００１７】

交互層の光学的透過化合物と光学的吸収化合物のフォトマスク・ブランクは、Ａｒ及び他の反応性ガス例えばN_2またはO_2の分圧において、別々の金属ターゲットからスパッタリングすることにより製造した。このターゲットは、そのスパッタリングされたフラックスが重ならないように物理的に離しておいた。両方のターゲットは同一のスパッタリングガス環境で処理したが、各ターゲットに適用される電力及び結果としてのスパッタリング速度は普通異なった。多層の成長は、回転テーブル上の基板を各ターゲット下に連続的に通過させることによって進行させた。薄膜の化学組成は、個々の層の厚さによって調節し、その付着速度によって制御し、ある期間基板を各ターゲットの下で停止させることによって調整した。他に基板を一定速度で回転させ、個々の相の厚さをスパッタリング速度で固定することもできた。基板がターゲットの下を通過するとき、それが停止する時間をプログラムに組み込んで、周期的または非周期的構造を製造した。

【００１８】

光学的性質

光学的性質（屈折率ｎ及び吸光係数ｋ）は、エネルギー範囲１．５～６．６５ｅＶに相当する１８６～８００ｎｍからの３つの入射角において、可変角分光学的偏向解析法で決定した。光学的定数は、基板においてより光を通さない（５０％）界面層と薄膜の最上相とを考慮した薄膜の光学的モデルを用いることにより、上記データに同時に適合させた。光学的性質のスペクトル的依存性の知識から、１８０°移相に相当する薄膜の厚さ、光学的透過率、及び反射率が計算できる。

【００１９】

更に特に、超格子または多層材料の光学的性質を計算するための一般的な理論的数学的表現は、非特許文献１及び非特許文献２に記述されている。これらの開示は本明細書に参考文献として引用される。長波長限界において、フンデリ及び共研究者は、多層積層が薄膜に垂直の光軸及び式

$$e_0 = f_a e_a + f_t e_t$$

［式中、f_a及びf_tはそれぞれ吸収及び透過層の容積部分であり、
そしてe_a及びe_tは対応する誘電定数である］
で与えられる普通の誘電定数に関して単一の薄膜のように振る舞うことを発見した。
【００２０】
【実施例１～５】
実施例１～５：　ＡｌＮ／MoN_xフォトマスク・ブランク
製造と物理的性質
スパッタリングするフラックスが重ならないように真空室中で物理的に離して位置させたＭｏ及びＡｌターゲット下に、回転するテーブル上の基板を連続的に停止させることにより、ＡｌＮ／MoN_xの周期的多層をスパッタリングした。スパッタリングは、Ａｌ及びＭｏの窒化物を形成させるために、$N_2$２５％／Ａｒ７５％ガス混合物中で行った。これらの多層における個々のＡｌＮ及びMoN_xの厚さは、基板が各ターゲットの下で停止する時間をプログラムに設定し、独立に測定される静的付着速度、即ちＭｏターゲットに適用される２５Ｗと２８４ボルト及びＡｌターゲットに適用される２５０Ｗと１９０ボルトに相当するＡｌＮ１．０Å／秒及びMoN_x０．８６Å／秒を用いて、一定にした。ＡｌＮは直径５ｃｍのＡｌターゲットからスパッタリングされたｒｆマグネトロンであり、MoN_xは直径７．６ｃｍのＭｏターゲットからスパッタリングされたｄｃマグネトロンであった。
【００２１】
多層をスパッタリングするのに先立って、Ｎ２導入前に新鮮な、反応性金属ターゲット表面を作るために約１時間、Ｍｏ及びＡｌターゲットを同時にＡｒ１．３ｘ10^{-2}Ｐａ中で予備スパッタリングした。Ａｌターゲットを３００Ｗ（３６０ボルト）で、Ｍｏターゲットを１５０Ｗ（３００ボルト）で予備スパッタリングした。１０００Å近くに維持した全薄膜の厚さは、２層の数Ｎを乗じた２層の厚さ（ＡｌＮ＋MoN_x）に相当する。
【００２２】
表１は、個々の層の厚さ、全総数（Ｎ）、及びＡｌＮ／MoN_x多層に対する電気的シート抵抗率を要約する。ＡｌＮに富む組成物（実施例３及び４）に対してでさえ、これらの多層薄膜は比較的低抵抗率を有し、これはｅビーム書き込み中荷電を消散させるのに有利である。
【００２３】
表１
【表１】

実施例	N	d(AlN), Å	d(MoN_x), Å	% MoN_x	R(Ω/sq)
1	20	45	5	10	?
2	20	40	10	20	3M
3	20	35	15	30	120K
4	20	25	25	50	30K
5	20	20	30	60	?

【００２４】
光学的性質
図１及び２は、ＡｌＮ／MoN_x多層に対するMoN_x割合の関数としての、光学的定数の依存性、屈折率（ｎ）、及び２４８及び１９３ｎｍにおける吸光係数（ｋ）を要約する。両波長において、ｋはMoN_xの厚さが増加すると共にほとんど単調的に増加し、そこでのＡｌＮより高いMoN_xの吸収と一致する。２４８ｎｍにおいて屈折率はMoN_xの割合にほとんど無関係であり、一方１９３ｎｍにおいてはMoN_xの増加でｎの値が低下する。これはMoN_xに対するｎにおいてエネルギーと共に起こるということに関し、金属様

減少と一致する。２４８ｎｍにおいてＡｌＮ及びMoN_xに対するｎは、そのバンドギャップのエネルギー（～６．５ｅＶ）が近いので、ほとんど等しく、一方１９３ｎｍにおいてｎはMoN_xに対してより小さく、ＡｌＮに対してより大きくなる。

【００２５】

４８８ｎｍ（２．５４ｅＶ）、フォトマスク・ブランクの検査に通常使用される波長において、実施例２及び３の透過はそれぞれ～４７％及び～３５％であり、これらのフォトマスク・ブランクの検査に適していた。

【００２６】

移相性

図３は、１９３及び２４８ｎｍにおける１８０°移相に相当するＡｌＮ／MoN_x多層の厚さに対して計算した光学的透過率の、MoN_xの相対割合への依存性を要約する。２４８ｎｍにおいて、許容しうる透過率（５～１０％）はMoN_x０．２５～０．４の範囲で起こり、一方１９３ｎｍにおいてそれは凡そ０．１～０．２の範囲で起こる。即ちＡｌＮ／MoN_x多層は、１９３及び２４８ｎｍにおける減衰する移相フォトマスク・ブランクに対して理想的な同調しうる系である。

【００２７】

【実施例６～１０】

実施例６～１０：　ＡｌＮ／ＴｉＮフォトマスク・ブランク

製造と物理的性質

ＡｌＮ／ＴｉＮ多層は、Ａｒ及びN_2の反応性ガス混合物中において、直径５ｃｍのＡｌターゲットからのｒｆマグネトロンスパッタリング及び直径７．６ｃｍのＴｉターゲットからのｄｃマグネトロンスパッタリングにより製造した。両ターゲットは、２．５ｃｍｘ３．８ｃｍｘ厚さ２．２８６ｍｍの石英である基板をコーテイングする前に、Ａｒ中で予備スパッタリングした。$N_2$２５％／Ａｒ７５％ガス混合物１．３ｘ10^{-2}Ｐａ中で多層を成長させるために使用したＡｌＮ及びＴｉＮの静的付着速度は、それぞれ１Å／秒及び１．１Å／秒であった。これらの付着速度を達成するために、Ａｌターゲットを２５０Ｗ（２１０ボルト）で、Ｔｉターゲットを１５０Ｗ（３２２ボルト）で運転した。表２は、個々の層の厚さ、全層数（Ｎ）、及びＡｌＮ／ＴｉＮ多層に対するシート抵抗率を要約する。

【００２８】

表２

【表２】

実施例	N	d(AlN), Å	d(TiN), Å	% TiN	R(Ω/sq)
6	20	29	32	52	160K
7	20	34	26.5	44	1.2M
8	20	44	15.5	26	3.4M
9	20	54	15.5	22	
10	20	54	10	15.5	

【００２９】

光学的性質

図４及び５は、ＡｌＮ／ＴｉＮ多層における屈折率（ｎ）及び吸光係数（ｋ）の、ＴｉＮ％に対する依存性を要約する。これらの傾向は、２４８ｎｍ及び１９３ｎｍにおいてＡｌＮよりもＴｉＮに対してｎが小さく、ｋが大きいことと一致する。フォトマスク・ブランクの検査に通常使用される波長の４８８ｎｍにおいて、実施例７における透過は魅力的に低く、～４０％であった。

【００３０】

移相性
図６は、１９３及び２４８ｎｍにおける１８０°移相に相当するＡｌＮ／ＴｉＮ多層の厚さに対して計算した光学的透過率の、ＴｉＮ％への依存性を要約する。２４８ｎｍにおいて、許容しうる透過率（５～１０％）はＴｉＮ３３～４５％の範囲で起こり、一方１９３ｎｍにおいてそれは凡そ１５～２５の範囲で起こる。即ちＡｌＮ／ＴｉＮ多層は、１９３及び２４８ｎｍにおける減衰する移相フォトマスク・ブランクに対して理想的な同調しうる系である。
【００３１】
【実施例１１～１４】
実施例１１～１４：　RuO_2／HfO_2フォトマスク・ブランク
製造と物理的性質
RuO_2／HfO_2多層は、Ａｒ－O_2の全圧１．３ｘ１$０^{-2}$Ｐａ中O_2の分圧１０％の雰囲気において、直径５ｃｍのＲｕターゲットからのｄｃマグネトロンスパッタリング及び直径７．６ｃｍのＨｆターゲットからのｒｆマグネトロンスパッタリングにより製造した。各ターゲットに対して測定した静的付着速度を、特別な層の厚さを得るために基板を各ターゲット下で停止させる時間を計算して使用した。実施例１１～１３において、RuO_2の付着速度は０．７９Å／秒であり、一方実施例１４では３．３Å／秒であった。これはそれぞれＲｕターゲットに適用される２５Ｗ（５２８ボルト）及び５０Ｗ（６１９ボルト）に相当した。これらの実施例のすべてにおいて、ハフニウムターゲットに適用される電力は３００Ｗ（２７０Ｖ）であった。多層を付着させるのに先立って、Ｏ２ガスの導入前に少なくとも３０分間両Ｈｆ及びＲｕターゲットをＡｒ１．３ｘ１$０^{-2}$Ｐａ中で予備スパッタリングして、綺麗な金属表面を形成させた。表３は、凡その個々の層の厚さ、全層数（Ｎ）、及びRuO_2／HfO_2多層に対するシート抵抗率を要約する。このすべての抵抗率は、ｅビーム書き込み中荷電を消散させるのに十分低かった。
【００３２】
表３
【表３】

実施例	N	d(RuO_2), Å	d(HfO_2), Å	% RuO_2	R(Ω/sq)
11	20	10	40	20	20K
12	20	15	35	30	700
13	20	20	30	40	200
14	20	25	25	50	600

【００３３】
光学的性質
図７及び８は、RuO_2／HfO_2多層に対する２４８及び１９８ｎｍにおける屈折率及び吸光係数の、RuO_2％に対する依存性を要約する。これらの一般的な傾向は、ＲｕＯ２含量の増加と共にｎが減少し、ｋが増加した。しかしながら、$RuO_2$５０％及び１９３ｎｍにおけるｋの減少は、吸光係数が付着条件に敏感であるから、他の０．７９Å／秒と比べて３．３Å／秒でスパッタリングされたこのRuO_2層の光学的性質の相違を反映する。即ち、より多いO_2でスパッタリングされた薄膜は、結晶性が低くなり、O_2の低濃度でスパッタリングされた薄膜よりも１９３ｎｍで大きい吸光係数を有する。実施例１４におけるように、同一のO_2分圧を維持しつつスパッタリング速度を増加させることは、O_2を消費するターゲット表面で分圧を低下させることに相当する。４８８ｎｍ、即ちフォトマスク・ブランクの検査に通常使用される波長において、すべてのRuO_2／HfO_2多層に対する透過は検査に適合した４５％以下であった。
【００３４】

移相性
図９は、１９３及び２４８ｎｍにおける１８０°移相に相当するRuO_2／HfO_2多層の厚さに対して計算した光学的透過率の、RuO_2％への依存性を要約する。２４８ｎｍにおいて、許容しうる透過率（５～１２％）は$RuO_2$２５～３０％の範囲で起こり、一方１９３ｎｍにおいてそれは凡そ~１７~２５％の範囲で起こる。即ちRuO_2／HfO_2多層は、１９３及び２４８ｎｍにおける減衰する移相フォトマスク・ブランクに対して理想的な同調しうる系である。

【００３５】

【実施例１５～１８】

実施例１５～１８：　RuO_2／ZrO_2フォトマスク・ブランク

製造と物理的性質
RuO_2／ZrO_2多層は、全圧１．３ｘ１０$^{-2}$ＰａのO$_2$１０％／Ａｒ９０％の雰囲気において、直径７．６ｃｍのＺｒターゲットからのｒｆマグネトロンスパッタリング及び直径５ｃｍのＲｕターゲットからのｄｃマグネトロンスパッタリングにより製造した。多層合成に対して、Ｒｕターゲットには５１５Ｖで２５Ｗ、Ｚｒターゲットには２８０Ｖで３００Ｗを適用した。これらの条件の場合、基板上への静的付着速度はRuO_2に対し０．７９Å／秒であり、一方ZrO_2に対し０．７７Å／秒であった。RuO_2／ZrO_2多層は、Ｒｕ及びＺｒターゲットをＡｒ１．３ｘ１０$^{-2}$Ｐａ中で予備スパッタリングした後、石英基板を各ターゲットの下で連続的に停止させることによる普通の方法で製造した。表４は、RuO_2／ZrO_2多層の組成及びシート抵抗率を要約する。またその光学的性質を測定して、その効率を減衰する移相フォトマスク・ブランクとして決定した。実施例１６～１８は、≦１ＭΩ／平方のシート抵抗率を有し、ｅビーム書き込み中に荷電を消散させるのに適した。

【００３６】

表４

【表４】

実施例	N	d(RuO_2), Å	d(ZrO_2), Å	% RuO_2	R(Ω/sq)
15	20	10	40	20	
16	20	15	35	30	1M
17	20	20	30	40	20K
18	20	25	25	50	1.4K

【００３７】

光学的性質
図１０及び１１は、２４８及び１９３ｎｍにおける屈折率及び吸光係数の、RuO_2／ZrO_2多層中のRuO_2％への依存性を要約する。HfO_2との同様の多層におけるように、ZrO_2に対して一般的な傾向は、RuO_2含量の増加と共にｎが減少し、ｋが増加した。

【００３８】

移相性
図１２は、１９３及び２４８ｎｍにおける１８０°移相に相当するRuO_2／ZrO_2多層の厚さに対して計算した光学的透過率の、RuO_2％への依存性を要約する。２４８ｎｍにおいて、許容しうる透過率（５～１５％）は$RuO_2$３５～４０％の範囲で起こり、一方１９３ｎｍにおいてそれは凡そ２０～３５％の範囲で同様の透過率が起こる。即ちRuO_2／ZrO_2多層は、２４８及び１９３ｎｍにおける減衰する移相フォトマスク・ブランクに対して理想的な同調しうる系である。

【００３９】

【実施例１９～２０】
実施例１９～２０：　非周期性ＡｌＮ／MoN_xフォトマスク・ブランク
実施例１９及び２０は、個々の層を非周期的に積層することにより、多層フォトマスク・ブランクの光学的性質をいかに適合させうるかを例示する。実施例１９の多層はＡｌＮ／MoN_x：２０ｘ（ＡｌＮ　４０Å＋MoN_x２０Å）であり、実施例２０は非周期的積層：［１２ｘ（ＡｌＮ　４０Å＋MoN_x１０Å）＋５（ＡｌＮ　４０Å＋MoN_x３０Å）＋３（ＡｌＮ　４０Å＋MoN_x５０Å］からなり、薄膜／空気界面でより厚いMoN_x層を有した。両方の多層積層は同一量のＡｌＮ（８００Å）及びMoN_x（４２０Å）を含み、その光学的透過は図１３に示すようにどこでもほとんど同一であった。しかしながら、より金属様のMoN_xに富む表面を有する実施例２０の反射性（図１４）は、２．５４ｅＶ（４８８ｎｍ）の検査エネルギーに近い～２．２ｅＶで５０％大きい反射性（１０％に対して～１５％）を有した。即ち非周期的積層により、同一の光学的透過及び移相を維持しつつ、特別な光学的性質例えば反射性を変えることが可能である。

【図面の簡単な説明】
【図１】
本発明のＡｌＮ／MoN_xフォトマスク・ブランクにおける屈折率（ｎ）とMoN_x％との関係を示すグラフである。
【図２】
本発明のＡｌＮ／MoN_xフォトマスク・ブランクにおける吸光係数（ｋ）とMoN_x％との関係を示すグラフである。
【図３】
本発明のＡｌＮ／MoN_xフォトマスク・ブランクの、MoN_x％の関数としての光学的透過率（Ｔ％）を示すグラフである。
【図４】
本発明のＡｌＮ／ＴｉＮフォトマスク・ブランクにおける屈折率（ｎ）とＴｉＮ％との関係を示すグラフである。
【図５】
本発明のＡｌＮ／ＴｉＮフォトマスク・ブランクにおける吸光係数（ｋ）とＴｉＮ％との関係を示すグラフである。
【図６】
本発明のＡｌＮ／ＴｉＮフォトマスク・ブランクの、ＴｉＮ％の関数としての光学的透過率（Ｔ％）を示すグラフである。
【図７】
本発明のRuO_2／HfO_2フォトマスク・ブランクにおける屈折率（ｎ）とRuO_2％との関係を示すグラフである。
【図８】
本発明のRuO_2／HfO_2フォトマスク・ブランクにおける吸光係数（ｋ）とRuO_2％との関係を示すグラフである。
【図９】
本発明のRuO_2／HfO_2フォトマスク・ブランクの、RuO_2％の関数としての光学的透過率（Ｔ％）を示すグラフである。
【図１０】
本発明のRuO_2／ZrO_2フォトマスク・ブランクにおける屈折率（ｎ）とRuO_2％との関係を示すグラフである。
【図１１】
本発明のRuO_2／ZrO_2フォトマスク・ブランクにおける吸光係数（ｋ）とRuO_2％との関係を示すグラフである。
【図１２】
本発明のRuO_2／ZrO_2フォトマスク・ブランクの、RuO_2％の関数としての光学的透過率（Ｔ％）を示すグラフである。

【図１３】
本発明のＡｌＮ／ＭｏＮ$_x$フォトマスク・ブランクに対するエネルギー（Ｅ）の関数としての光学的透過率（Ｔ％）を示すグラフである。
【図１４】
本発明のＡｌＮ／ＭｏＮ$_x$フォトマスク・ブランクに対するエネルギー（Ｅ）の関数としての光学的反射率（Ｒ％）を示すグラフである。

【図１】

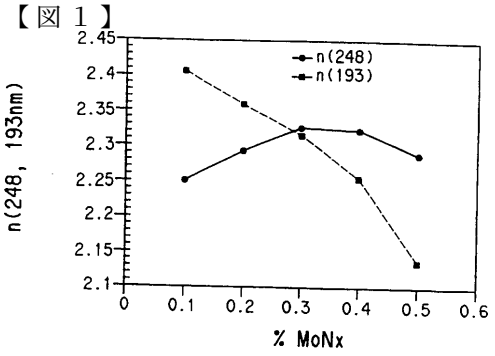
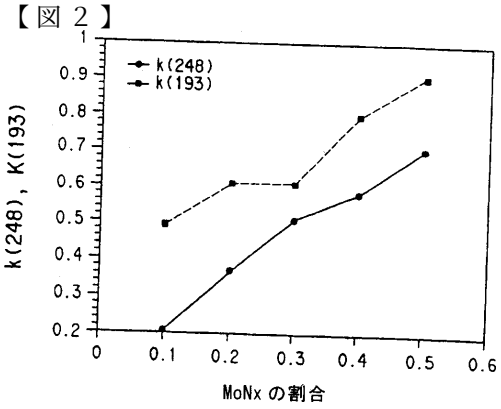
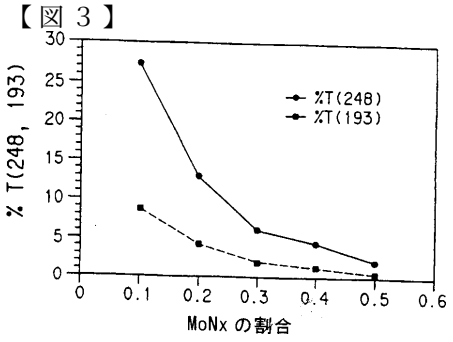


FIG.1

【図２】



【図３】



【図４】

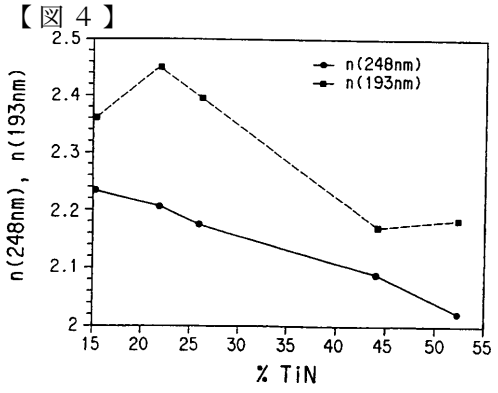


FIG.4

【図５】

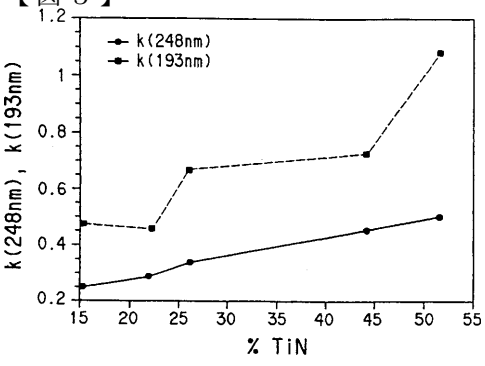


FIG.5

【図６】

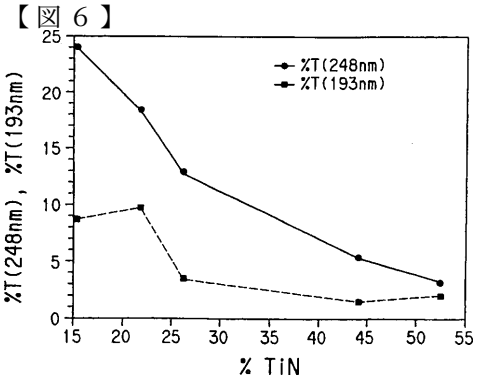


FIG.6

【図７】

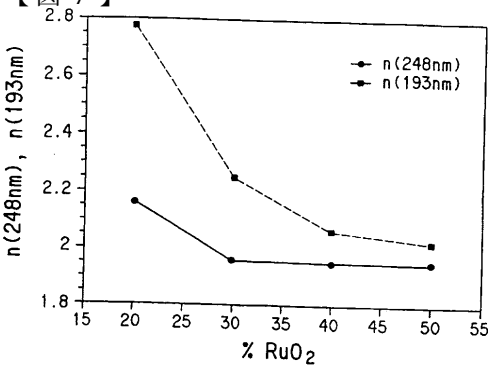


FIG.7

【図８】

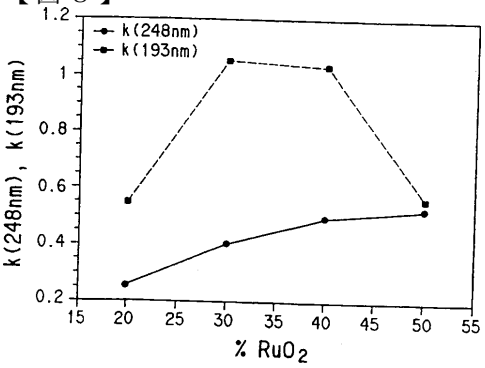


FIG.8

【図９】

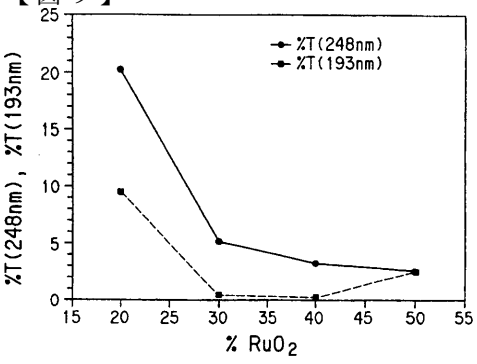


FIG.9

【図１０】

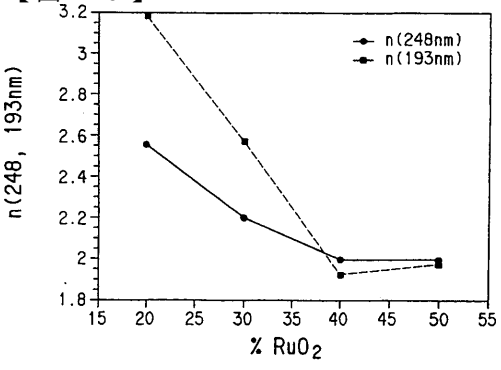


FIG.10

【図１１】

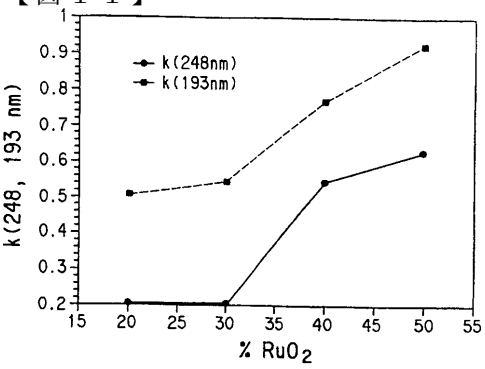


FIG.11

【図１２】

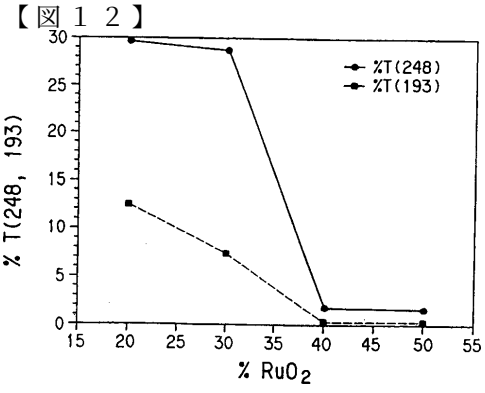


FIG.12

【図１３】

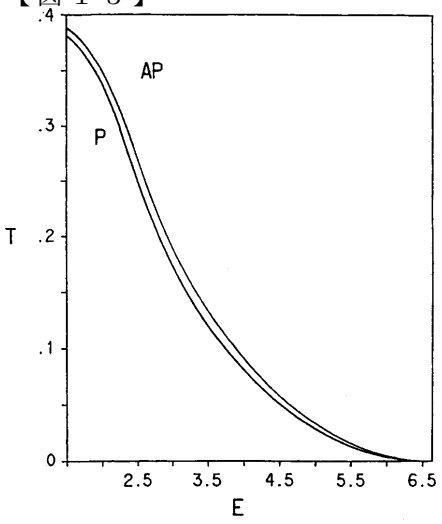


FIG.13

【図１４】

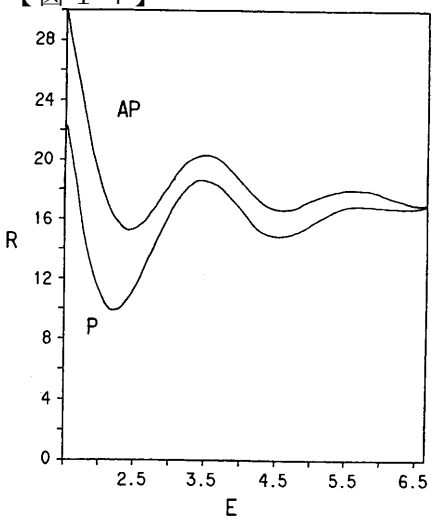


FIG.14

フロントページの続き

審査官　多田　達也

(56)参考文献　特開平０７－２５３６５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０９８４９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３４２２０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０６８７９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３３３８２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０９５３５９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
G03F 1/00 - 1/16