

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5507876号  
(P5507876)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月28日(2014.3.28)

(51) Int.Cl.

H01L 21/027 (2006.01)  
G03F 1/24 (2012.01)

F 1

H01L 21/30 531M  
G03F 1/24

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-98621 (P2009-98621)  
 (22) 出願日 平成21年4月15日 (2009.4.15)  
 (65) 公開番号 特開2010-251490 (P2010-251490A)  
 (43) 公開日 平成22年11月4日 (2010.11.4)  
 審査請求日 平成24年4月12日 (2012.4.12)

(73) 特許権者 000113263  
 HOYA株式会社  
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号  
 (74) 代理人 100113343  
 弁理士 大塚 武史  
 (72) 発明者 細谷 守男  
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HO  
 YA株式会社内

審査官 赤尾 隼人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】反射型マスクプランク及び反射型マスクの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

基板と、該基板上に形成された露光光を反射する多層反射膜と、該多層反射膜上に形成された露光光を吸収する吸収体膜とからなり、EUV光を露光光とするEUVリソグラフィで用いられる反射型マスクプランクであって、

前記吸収体膜は、アモルファスの状態または微結晶の構造を有する状態となっており、

前記吸収体膜は、最上層と、それ以外の下層とからなる積層構造となっており、

前記最上層は、タンタル(Ta)の酸化物または酸窒化物のいずれかを含む材料で形成され、膜密度が7.0~9.0 g/cm<sup>3</sup>であり、

前記下層は、タンタル(Ta)にホウ素(B)および窒素(N)のうち少なくとも1以上の元素を含む材料で形成され、膜密度が11.0~16.0 g/cm<sup>3</sup>である 10  
 ことを特徴とする反射型マスクプランク。

## 【請求項2】

前記最上層の膜密度は、前記下層の膜密度よりも低いことを特徴とする請求項1に記載の反射型マスクプランク。

## 【請求項3】

前記最上層は、TaO、TaON、TaBOおよびTaBONから選ばれるいずれかの材料からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の反射型マスクプランク。

## 【請求項4】

前記下層は、タンタルと窒素を含む材料またはタンタルとホウ素と窒素を含む材料のい

すれかからなり、膜密度が  $12.3 \sim 14.5 \text{ g/cm}^3$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の反射型マスクプランク。

【請求項 5】

前記下層は、タンタルと窒素を含む材料からなり、膜密度が  $12.5 \sim 13.8 \text{ g/cm}^3$  であり、前記下層の窒素含有量は  $10 \sim 50$  原子%であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の反射型マスクプランク。

【請求項 6】

前記下層は、タンタルとホウ素と窒素を含む材料からなり、膜密度が  $12.3 \sim 14.5 \text{ g/cm}^3$  であり、前記下層の窒素含有量は  $10 \sim 40$  原子%であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の反射型マスクプランク。

10

【請求項 7】

前記多層反射膜と前記吸収体膜との間に、クロム (Cr) の窒化物を含む材料で形成され、膜密度が  $5.0 \sim 9.0 \text{ g/cm}^3$  であるバッファ膜を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の反射型マスクプランク。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の反射型マスクプランクの前記吸収体膜に、被転写体に対する転写パターンとなる吸収体膜パターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、半導体装置製造等に使用される露光用反射型マスク、及びそれを製造するための原版である反射型マスクプランクに関するものである。

【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、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。このため、より波長の短い極端紫外 (Extreme Ultra Violet: 以下、EUVと呼称する) 光を用いた露光技術であるEUVリソグラフィが有望視されている。なお、ここで、EUV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  $0.2 \sim 100 \text{ nm}$  程度の光のことである。このEUVリソグラフィにおいて用いられるマスクとしては、たとえば下記特許文献 1 に記載された露光用反射型マスクが提案されている。

30

【0003】

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、該多層反射膜上にバッファ膜、さらにその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。バッファ膜は、吸収体膜のパターン形成工程及び修正工程における多層反射膜の保護を目的として多層反射膜と吸収体膜との間に設けられている。露光機 (パターン転写装置) に搭載された反射型マスクに入射した光は、吸収体膜のある部分では吸収され、吸収体膜のない部分では多層反射膜により反射された光像が反射光学系を通して半導体基板上に転写される。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 8-213303 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

反射型マスクを用いて、微細パターンを高精度で半導体基板等へのパターン転写を行うためには、EUV光などの露光光に対するマスクコントラストを向上させることが重要である。

50

そのためには、吸収体膜におけるEUV光などの露光光の吸収性能を向上させて遮光性を高める必要がある。また、吸収体膜の表面での露光光に対する表面反射を抑制することも重要である。

#### 【0006】

そこで本発明の目的は、第一に、マスク使用時の露光光に対するコントラストを向上させた反射型マスクプランク及びそれを用いて製造される反射型マスクを提供することであり、第二に、パターンエッジ部分でのパターン解像性を向上させて高解像度のパターン転写を行うことができる反射型マスクプランク及びそれを用いて製造される反射型マスクを提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

10

#### 【0007】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

(構成1) 基板と、該基板上に形成された露光光を反射する多層反射膜と、該多層反射膜上に形成された露光光を吸収する吸収体膜とからなり、EUV光を露光光とするEUVリソグラフィで用いられる反射型マスクプランクであって、前記吸収体膜は、タンタル(Ta)を含む材料で形成され、膜密度が6.0～16.0 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする反射型マスクプランクである。

#### 【0008】

構成1の反射型マスクプランクによれば、タンタル(Ta)を含む材料で形成された吸収体膜の膜密度が所定の範囲であることにより、マスク使用時のEUV光に対するコントラストを向上させた反射型マスクを得ることができる。

20

#### 【0009】

(構成2) 前記吸収体膜は、最上層と、それ以外の下層とからなる積層構造となっており、前記最上層は、タンタル(Ta)の酸化物、窒化物、酸窒化物、または炭化物のいずれかを含む材料で形成され、膜密度が6.0～11.0 g/cm<sup>3</sup>であり、前記下層は、タンタル(Ta)を含む材料で形成され、膜密度が11.0～16.0 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする構成1に記載の反射型マスクプランクである。

#### 【0010】

構成2の反射型マスクプランクによれば、吸収体膜は、最上層と、それ以外の下層とからなる積層構造とし、前記最上層は、タンタル(Ta)の酸化物、窒化物、酸窒化物、または炭化物のいずれかを含む材料で形成され、膜密度の低い、EUV光が透過しやすい材料を選定し、前記下層は、タンタル(Ta)を含む材料で形成され、特に膜密度の高い材料を選定したことにより、主として下層でEUV光に対する充分な遮光性能を確保しつつ、最上層では露光光に対する表面反射を抑制することができる。その結果、EUV光に対するマスクコントラストを向上させた反射型マスクを得ることができる。

30

#### 【0011】

また、最上層の膜密度を下層の膜密度より低くし、最上層でのEUV光の透過率を高めることにより、最上層を通過し、下層で反射されたEUV光と、多層反射膜で反射されたEUV光との間で干渉効果を高めることができ、吸収体膜のパターンエッジ部分での位相シフト効果を生じさせて、パターンエッジ部分でのパターン解像性を向上させることができる。その結果、高解像度のパターン転写を行うことができる反射型マスクを得ることができる。

40

#### 【0012】

(構成3) 前記吸収体膜の下層は、さらにホウ素(B)と窒素(N)のうち少なくとも1以上の元素を含有することを特徴とする構成2に記載の反射型マスクプランクである。

本発明においては、構成3の反射型マスクプランクにあるように、前記吸収体膜の下層は、さらにホウ素(B)と窒素(N)のうち少なくとも1以上の元素を含有することができる。なお、Bを含有することにより、吸収体膜のアモルファス性、表面平滑性をより向上することができる。また、Nを含有することにより、吸収体膜の膜応力を低減し、また吸収体膜の下のバッファ膜あるいは多層反射膜との密着性が良好となる。

50

## 【0013】

(構成4) 前記多層反射膜と前記吸収体膜との間に、クロム(Cr)の窒化物を含む材料で形成され、膜密度が5.0~9.0 g/cm<sup>3</sup>であるバッファ膜を有することを特徴とする構成1乃至3のいずれか一項に記載の反射型マスクプランクである。

構成4の反射型マスクプランクによれば、上述の各効果に加えて、吸収体膜のパターン形成時、及びパターン修正時のエッチングによる多層反射膜のダメージが防止される。なお、Crの窒化物を含むバッファ膜の膜密度が5.0~9.0 g/cm<sup>3</sup>であることにより、バッファ膜のEUV光に対する吸収効果を高めることができ、その分、吸収体膜の薄膜化を図ることができる。EUVリソグラフィは、多層反射膜面に対する垂線方向から数度傾斜させた角度からEUV露光光を入射させるため、吸収体膜のパターン側壁高さに比例して、Shadowing効果によって転写対象物(半導体ウェハ上のレジスト等)に転写したときにパターンの線幅が太っていく。吸収体膜の薄膜化が図れると、転写対象物に転写したときのパターン線幅の太りを低減できるという効果を奏する。

## 【0014】

(構成5) 構成1乃至4のいずれか一項に記載の反射型マスクプランクの前記吸収体膜に、被転写体に対する転写パターンとなる吸収体膜パターンを形成することを特徴とする反射型マスクの製造方法である。

構成5にあるように、上記構成1乃至4の反射型マスクプランクを用いて反射型マスクを製造することにより、マスク使用時のEUV光に対するマスクコントラストを向上させ、また高解像度のパターン転写を行うことができる反射型マスクが得られる。

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明によれば、マスク使用時のEUV露光光に対するマスクコントラストを向上させた反射型マスクプランク及びそれを用いて製造され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、パターンエッジ部分でのパターン解像性を向上させて高解像度のパターン転写を行うことができる反射型マスクプランク及びそれを用いて製造される反射型マスクを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0016】

【図1】反射型マスクプランクの一実施の形態の構成及びこのマスクプランクを用いて反射型マスクを製造する工程を示す断面図である。

【図2】反射型マスクを搭載したパターン転写装置の概略構成を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

以下、本発明を実施の形態により詳細に説明する。

本発明の反射型マスクプランクは、基板と、該基板上に形成された露光光を反射する多層反射膜と、該多層反射膜上に形成された露光光を吸収する吸収体膜とからなり、EUV光を露光光とするEUVリソグラフィで用いられる反射型マスクプランクであって、前記吸収体膜は、タンタル(Ta)を含む材料で形成され、膜密度が6.0~16.0 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴としている。

## 【0018】

このような本発明の反射型マスクプランクによれば、タンタル(Ta)を含む材料で形成された吸収体膜の膜密度が上記所定の範囲であることにより、マスク使用時のEUV露光光に対するマスクコントラストを向上させた反射型マスクプランクおよびそれを用いて製造される反射型マスクを得ることができる。

なお、本発明において「マスクコントラスト」とは、EUV光を露光光とする反射型マスクのコントラスト、すなわち、コントラスト=反射率比(多層反射膜からの反射率/吸収体膜からの反射率)で定義される値を意味するものとする。

## 【0019】

10

20

30

40

50

本発明における吸収体膜は、タンタル (Ta) を含む材料で形成され、膜密度が 6.0 ~ 16.0 g / cm<sup>3</sup> である。EUV 露光光に対する吸収率の観点に重点を置く場合には、膜密度が 11.0 ~ 16.0 g / cm<sup>3</sup> の範囲が好ましく、膜密度が 11.5 ~ 15.5 g / cm<sup>3</sup> の範囲であるとより好ましい。また、転写対象物のレジストが感光しない程度、EUV 露光光を透過するようにして位相シフト効果を生じさせることに重点を置く場合には、膜密度が 6.0 ~ 11.0 g / cm<sup>3</sup> の範囲が好ましく、膜密度が 7.0 ~ 9.0 g / cm<sup>3</sup> の範囲であるとより好ましい。

なお、膜密度が 6.0 g / cm<sup>3</sup> 未満であると、EUV 露光光の吸収率が大幅に低く、膜厚を厚くする必要が生じてしまい、パターン解像性が著しく劣化するという問題を生じる。一方、膜密度が 16.0 g / cm<sup>3</sup> より高いと、Ta 純結晶の密度 (16.6 g / cm<sup>3</sup>) に近く、膜の平滑性が得られ難く、またスパッタリング法による成膜も困難であるという問題を生じる。

#### 【0020】

本発明では特に Ta の単体または Ta を主成分とする材料を好ましく用いることができる。Ta を主成分とする材料は、たとえば Ta の合金である。このような吸収体膜の結晶状態は、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 の少なくとも何れかを含む材料、等を好適に用いることができる。Ta に例えば B を加えることにより、アモルファス状の材料が容易に得られ、平滑性を向上させることができる。また、Ta に N や 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させることができるという効果が得られる。

#### 【0021】

Ta 単体膜の場合、成膜条件により、12.3 ~ 14.5 g / cm<sup>3</sup> の範囲の膜密度が得られる。

また、Ta と B を含む材料の場合、Ta と B の組成比によって、11.0 ~ 16.0 g / cm<sup>3</sup> の範囲の膜密度が得られる。また、Ta と N を含む材料の場合、Ta と N の組成比によって、12.5 ~ 13.8 g / cm<sup>3</sup> の範囲の膜密度が得られる。また、Ta と B と N を含む材料の場合、Ta と B と N の組成比によって、12.3 ~ 14.5 g / cm<sup>3</sup> の範囲の膜密度が得られる。なお、これらの材料においても、組成比以外に、その成膜条件によっても、膜密度が変動する。

#### 【0022】

上記 Ta と B を含む材料、Ta と N を含む材料、Ta と B と N を含む材料のような Ta を主成分とする材料においては、成膜された膜の膜密度が 6.0 ~ 16.0 g / cm<sup>3</sup> の範囲であれば、本発明では組成比を特に制約する必要はないが、たとえばエッチング加工性の観点からすると、例えば、Ta と B を含む材料では、組成比 Ta / B が 95 / 5 ~ 50 / 50 (原子%比) の範囲であることが好ましく、Ta と N を含む材料では、組成比 Ta / N が 95 / 5 ~ 50 / 50 (原子%比) の範囲であることが好ましく、また Ta と B と N を含む材料では、N が 10 ~ 30 原子%であり、残りの成分を 100 とした時、B が 5 ~ 30 原子%であることが好ましい。

#### 【0023】

上述の Ta 単体または Ta を主成分とする吸収体膜は、マグнетロンスパッタリングなどのスパッタ法で形成するのが好ましい。例えば、TaBN 膜の場合、Ta と B を含むターゲットを用い、窒素を添加したアルゴンガスを用いたスパッタリング法で成膜することができる。スパッタ法で形成した場合には、スパッタターゲットに投入するパワーや投入ガス圧力を変化させることにより膜密度や内部応力を制御することが可能である。また、室温程度の低温での形成が可能であるので、多層反射膜等への熱の影響を少なくすることができる。

#### 【0024】

上記吸収体膜の膜厚については、露光光である EUV 光に対する遮光性が十分に得られる

10

20

30

40

50

厚みであればよいが、通常 30 ~ 100 nm 程度である。

【0025】

また、本発明の反射型マスクプランクのより好ましい実施の形態は、前記吸収体膜が、最上層と、それ以外の下層とからなる積層構造となっており、前記最上層は、タンタル (Ta) の酸化物、窒化物、酸窒化物、または炭化物のいずれかを含む材料で形成され、膜密度が 6.0 ~ 11.0 g / cm<sup>3</sup> であり、前記下層は、タンタル (Ta) を含む材料で形成され、膜密度が 11.0 ~ 16.0 g / cm<sup>3</sup> である反射型マスクプランクである。このような本発明のより好ましい実施の形態に係る反射型マスクプランクによれば、以下の効果を有する反射型マスクプランクおよびそれを用いて製造される反射型マスクが得られる。

10

【0026】

(1) すなわち、吸収体膜は、最上層と、それ以外の下層とからなる積層構造とし、前記最上層は、タンタル (Ta) の酸化物、窒化物、酸窒化物、または炭化物のいずれかを含む材料で形成され、膜密度の低い、EUV 露光光が透過しやすい材料を選定し、前記下層は、タンタル (Ta) を含む材料で形成され、特に膜密度の高い材料を選定したことにより、主として下層で EUV 露光光に対する充分な遮光性能を確保しつつ、最上層では EUV 露光光に対する表面反射を抑制することができ、EUV 露光光に対するマスクコントラストを向上させた反射型マスクを得ることができる。

つまり、最上層におけるマスク使用時の露光光透過率を高めて表面反射を抑制するとともに、露光光である EUV 光に対するマスクコントラストを向上させることができ、微細パターンを高精度でパターン転写を行える。

20

【0027】

(2) 最上層の膜密度を下層の膜密度より低くし、最上層での EUV 露光光の透過率を高めることにより、最上層を通過し、下層で反射された露光光と、多層反射膜で反射された露光光との間で干渉効果を高めることができ、吸収体膜のパターンエッジ部分での位相シフト効果を生じさせて、パターンエッジ部分でのパターン解像性を向上させることができる。その結果、高解像度のパターン転写を行うことができる反射型マスクを得ることができる。

【0028】

本発明における上記吸収体膜の最上層は、タンタル (Ta) の酸化物、窒化物、酸窒化物、または炭化物のいずれかを含む材料で形成され、膜密度が 6.0 ~ 11.0 g / cm<sup>3</sup> である。特に好ましくは、膜密度が 7.0 ~ 9.0 g / cm<sup>3</sup> の範囲である。なお、膜密度が 6.0 g / cm<sup>3</sup> 未満であると、下層との界面の反射が強くなることと、EUV 光の吸収が殆ど出来なくなるためコントラストが稼げなくなるという問題を生じる。一方、膜密度が 11.0 g / cm<sup>3</sup> より高いと、EUV 露光光の透過率が低くなり、最上層での露光光に対する表面反射を抑制する効果が低減するという問題を生じる。

30

【0029】

Ta の酸化物、窒化物、酸窒化物、または炭化物の代表的な化合物例としては、例えば、TaO、TaON、TaN、TaCN、TaC 等が挙げられる。また、上記吸収体膜の最上層を形成する材料は、さらにホウ素 (B) を含有していてもよい。B を含有することにより、膜のアモルファス性、表面平滑性をより向上することができる。代表的な化合物例としては、例えば、TaBO、TaBON、TaBC、TaBCN 等が挙げられる。

40

【0030】

たとえば、Ta と O を含む材料 (Ta の酸化物) の場合、Ta と O の組成比によって、7.0 ~ 8.8 g / cm<sup>3</sup> の範囲の膜密度が得られる。また、Ta と B と O を含む材料の場合、Ta と B と O の組成比によって、8.5 ~ 11.0 g / cm<sup>3</sup> の範囲の膜密度が得られる。なお、組成比以外に、その成膜条件を変更することによっても、膜密度が変動する。

【0031】

上記吸収体膜の最上層を形成する材料は、成膜された膜の膜密度が 6.0 ~ 11.0 g /

50

$\text{cm}^3$  の範囲であれば、本発明では組成比を特に制約する必要はないが、たとえばエッチング加工性の観点からすると、例えば、TaとOを含む材料では、組成比Ta/Oが30/50~75/15(原子%比)の範囲であることが好ましく、またTaとBとOを含む材料では、Oが15~72原子%であり、残りの成分を100とした時、Bが5~30原子%であることが好ましい。

上記吸収体膜の最上層の膜厚は、概ね5~20nm程度とすることができるが、例えばEUV露光光に対する透過率を高めるために膜厚を最適化することが好適である。

#### 【0032】

本発明における上記吸収体膜の下層は、タンタル(Ta)を含む材料で形成され、膜密度が11.0~16.0g/cm<sup>3</sup>である。特に好ましくは、膜密度が12.5~14.5g/cm<sup>3</sup>の範囲である。なお、下層の膜密度が11.0g/cm<sup>3</sup>未満であると、EUV露光光に対する下層での吸収性能が十分に得られないという問題を生じる。一方、膜密度が16.0g/cm<sup>3</sup>より高いと、Ta純結晶の密度(16.6g/cm<sup>3</sup>)に近く、膜の平滑性が得られ難く、またスパッタリング法による成膜も困難であるという問題を生じる。

#### 【0033】

本発明では特にTaの単体またはTaを主成分とする材料を好ましく用いることができる。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の少なくとも何れかを含む材料、等を好適に用いることができる。前述したように、Taに例えばBを加えることにより、アモルファス状の材料が容易に得られ、平滑性を向上させることができる。また、TaにNや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させることができるという効果が得られる。

#### 【0034】

前述したとおり、Ta単体膜の場合、成膜条件により、12.3~14.5g/cm<sup>3</sup>の範囲の膜密度が得られる。また、TaとBを含む材料の場合、TaとBの組成比によって、11.0~16.0g/cm<sup>3</sup>の範囲の膜密度が得られる。また、TaとNを含む材料の場合、TaとNの組成比によって、12.5~13.8g/cm<sup>3</sup>の範囲の膜密度が得られる。また、TaとBとNを含む材料の場合、TaとBとNの組成比によって、12.3~14.5g/cm<sup>3</sup>の範囲の膜密度が得られる。

#### 【0035】

上記TaとBを含む材料、TaとNを含む材料、TaとBとNを含む材料のようなTaを主成分とする材料を積層構造の吸収体膜の下層に用いる場合、成膜された膜の膜密度が11.0~16.0g/cm<sup>3</sup>の範囲であれば、本発明では組成比は特に制約される必要はないが、たとえばエッチング加工性の観点からすると、例えば、TaとBを含む材料では、組成比Ta/Bが95/5~70/30(原子%比)の範囲であることが好ましく、TaとNを含む材料では、組成比Ta/Nが90/10~50/50(原子%比)の範囲であることが好ましく、またTaとBとNを含む材料では、Nが10~40原子%であり、残りの成分を100とした時、Bが5~30原子%であることが好ましい。

#### 【0036】

上記吸収体膜の下層の膜厚については、露光光である例えばEUV光に対する遮光性が十分に得られる厚みであればよいが、通常30~100nm程度である。

上述の積層構造の吸収体膜においても、その最上層及び下層は、マグнетロンスパッタリングなどのスパッタ法で形成するのが好ましい。例えば、TaBN膜の場合、TaとBを含むターゲットを用い、窒素を添加したアルゴンガスを用いたスパッタリング法で成膜することができる。スパッタ法で形成した場合には、スパッタターゲットに投入するパワーや投入ガス圧力を変化させることにより膜密度や内部応力を制御することが可能である。また、室温程度の低温での形成が可能であるので、多層反射膜等への熱の影響を少なくすることができる。

#### 【0037】

10

20

30

40

50

なお、前述の単層の吸収体膜、上述の積層構造の吸収体膜の最上層、下層はいずれも、必ずしも全体が均一な組成でなくともよく、例えば膜厚方向で組成が異なるように組成傾斜させてもよい。組成傾斜させる場合、含有する元素の組成が連続的に異なるようにしてもよいし、或いは組成が段階的に異なるようにしてもよい。

【0038】

また、上記多層反射膜と吸収体膜との間に、該吸収体膜とエッチング特性が異なるバッファ膜を形成してもよい。かかるバッファ膜を形成することにより、吸収体膜のパターン形成時、及びパターン修正時のエッチングによる多層反射膜のダメージが防止される。とりわけ、クロムを含有するクロム系材料からなるバッファ膜は高い平滑性が得られるため、その上に形成される吸収体膜表面も高い平滑性が得られ、パターンぼけを減少できる。

10

本発明においては、クロム系バッファ膜の材料としては、特にクロム(Cr)の窒化物を含む材料が好ましく挙げられる。また、バッファ膜の膜密度が5.0~9.0 g/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。クロムの窒化物を含むバッファ膜の膜密度が5.0~9.0 g/cm<sup>3</sup>であることにより、バッファ膜のEUV光に対する吸収効果を高められ、吸収体膜の薄膜化を図ることができ、Shadowing効果による転写対象物に転写したときのパターン線幅の太りを低減できるという効果を奏する。

【0039】

なお、上記反射型マスクプランクは、吸収体膜の上面に所定の転写パターンを形成するためのレジスト膜を有するものであってもよい。

上記反射型マスクプランクを使用して得られる反射型マスクとしては、以下のような態様が挙げられる。

20

(1) 基板上に形成された多層反射膜上にバッファ膜が形成され、このバッファ膜上に所定の転写パターンを有する吸収体膜パターンが形成された反射型マスク。

(2) 基板上に形成された多層反射膜上に、所定の転写パターンを有するバッファ膜と吸収体膜のパターンが形成された反射型マスク。

(3) 基板上に形成された多層反射膜上に、所定の転写パターンを有する吸収体膜パターンが形成された反射型マスク。

【0040】

図1は本発明の反射型マスクプランクの一実施の形態及びこのマスクプランクを用いて反射型マスクを製造する工程を示す概略断面図である。

30

本発明の反射型マスクプランクの一実施の形態としては、図1(a)に示すように、基板1上に多層反射膜2が形成され、その上にバッファ膜3及び、下層4aと最上層4bの積層構造からなる吸収体膜4の各層が形成された構造をしている。また、吸収体膜4の上面にレジスト膜5を有している。

【0041】

基板1としては、露光時の熱によるパターンの歪みを防止するため、 $0 \pm 1.0 \times 10^{-7} /$  の範囲内、より好ましくは $0 \pm 0.3 \times 10^{-7} /$  の範囲内の低熱膨張係数を有するものが好ましい。この範囲の低熱膨張係数を有する素材としては、アモルファスガラス、セラミック、金属の何れでも使用できる。例えばアモルファスガラスであれば、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系ガラス、石英ガラス、結晶化ガラスであれば、石英固溶体を析出した結晶化ガラス等を用いることが出来る。金属基板の例としては、インバー合金(Fe-Ni系合金)などが挙げられる。また、単結晶シリコン基板を使用することもできる。

40

【0042】

また、基板1は、高反射率及び高転写精度を得るために、高い平滑性と平坦度を備えた基板が好ましい。特に、0.2 nm RMS以下の平滑な表面(10 μm角エリアでの平滑性)と、100 nm以下の平坦度(142 mm角エリアでの平坦度)を有することが好ましい。また、基板1は、その上に形成される膜の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有しているものが好ましい。特に、65 GPa以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。

なお、平滑性を示す単位RMSは、二乗平均平方根粗さであり、原子間力顕微鏡で測定

50

することができる。また平坦度は、T I R ( T o t a l I n d i c a t e d R e a d i n g ) で示される表面の反り（変形量）を表す値で、基板表面を基準として最小自乗法で定められる平面を焦平面とし、この焦平面より上にある基板表面の最も高い位置と、焦平面より下にある基板表面の最も低い位置との高低差の絶対値である。

#### 【 0 0 4 3 】

多層反射膜 2 は、前述したように、屈折率の異なる元素が周期的に積層された多層膜であり、一般的には、重元素又はその化合物の薄膜と、軽元素又はその化合物の薄膜とが交互に 40 ~ 60 周期程度積層された多層膜が用いられる。

例えば、波長 13 ~ 14 nm の E U V 光に対する多層反射膜としては、前述の 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。その他に、E U V 光の領域で使用される多層反射膜として、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 周期多層膜などがある。露光波長により、材質を適宜選択すればよい。

#### 【 0 0 4 4 】

多層反射膜 2 は、DC マグネットロンスパッタ法や、イオンビームスパッタ法などにより、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 周期積層した後、最後に Si 膜を成膜する。

なお、本発明では、多層反射膜 2 とバッファ膜 3 との間、あるいは、多層反射膜 2 と吸収体膜 4 との間（バッファ膜 3 を有していない場合）に、例えばルテニウム（Ru）又はその化合物等の材料からなる保護膜を設けてもよい。この保護膜を有することにより、バッファ膜や吸収体膜のパターン形成時のエッチングによる多層反射膜のダメージが防止され、露光光反射率の低下を防止できる。なお、上記ルテニウム化合物としては、例えば、Ru Nb、RuZr 等が挙げられる。

#### 【 0 0 4 5 】

バッファ膜 3 としては、例えば前述のクロム系バッファ膜を好ましく用いることができる。このバッファ膜 3 は、DC スパッタ、RF スパッタ法以外に、イオンビームスパッタ等のスパッタ法で上記多層反射膜上に形成することができる。

なお、バッファ膜 3 の膜厚は、たとえば集束イオンビーム（F I B）を用いた吸収体膜パターンの修正を行う場合には、20 ~ 60 nm 程度とするのが好ましいが、F I B を用いない場合には、5 ~ 15 nm 程度とすることができます。

#### 【 0 0 4 6 】

次に、吸収体膜 4 は、露光光である例えば E U V 光を吸収する機能を有するもので、図 1 に示す実施の形態では、下層 4 a と最上層 4 b の積層構造からなる。かかる吸収体膜については前述したとおりである。

#### 【 0 0 4 7 】

図 1 に示す実施の形態では、反射型マスクブランク 10 は以上の如く構成され、バッファ膜を有しているが、吸収体膜 4 へのパターン形成の方法や形成したパターンの修正方法によっては、このバッファ膜を設けない構成としてもよい。

#### 【 0 0 4 8 】

次に、この反射型マスクブランク 10 を用いた反射型マスクの製造工程を説明する。

反射型マスクブランク 10（図 1 ( a ) 参照）の各層の材料及び形成方法については上述した通りである。

そして、この反射型マスクブランク 10 の吸収体膜 4 に所定の転写パターンを形成する。まず、吸収体膜 4 上のレジスト膜 5 に対して、電子線描画機を用いて所定のパターン描画を行い、これを現像して、所定のレジストパターン 5 1 を形成する（同図 ( b ) 参照）。

#### 【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

形成されたレジストパターン 5 1 をマスクとして、吸収体膜 4 の最上層 4 b 及び下層 4 a をドライエッチングして、所定の転写パターンを有する吸収体膜パターン（最上層パターン 4 1 b と下層パターン 4 1 a の積層パターン）を形成する（同図（c）参照）。吸収体膜 4 の最上層 4 b 及び下層 4 a はいずれも Ta を主成分とする材料からなる場合、塩素ガスまたはフッ素系ガスを用いたドライエッチングを用いることができる。

なお、最上層パターン 4 1 b 上に残ったレジストパターン 5 1 は酸素プラズマアッティングやオゾン水等を用いて除去する。

#### 【0050】

通常はここで、吸収体膜パターン（下層パターン 4 1 a と最上層パターン 4 1 b の積層パターン）が設計通りに形成されているかどうかの検査を行う。パターン検査に用いる検査光が吸収体膜パターンが形成されたマスク上に入射され、最上層パターン 4 1 b 上で反射される検査光と、吸収体膜 4 が除去されて露出したバッファ膜 3 で反射される検査光とを検出し、そのコントラストを観察することによって、検査を行う。

10

#### 【0051】

このようにして、例えば、除去されるべきでない吸収体膜 4 が除去されたピンホール欠陥（白欠陥）や、エッチング不足により一部が除去されずに残っているエッチング不足欠陥（黒欠陥）が検出された場合には、これを修正する。

ピンホール欠陥の修正には、例えば、FIBアシストデポジション法により炭素膜等をピンホールに堆積させるなどの方法がある。また、エッチング不足による欠陥の修正には、FIB照射による不要部分の除去を行うなどの方法がある。このとき、バッファ膜 3 は、FIB照射に対して、多層反射膜 2 を保護する保護膜となる。

20

#### 【0052】

こうして、パターン検査及び修正が終えた後、露出したバッファ膜 3 を吸収体膜パターンに従って除去し、バッファ膜にパターン 3 1 を形成して、反射型マスク 2 0 を作製する（同図（d）参照）。ここで、例えばCr系材料からなるバッファ膜の場合は、塩素と酸素を含む混合ガスでのドライエッチングを用いることができる。バッファ膜を除去した部分では、露光光の反射領域である多層反射膜 2 が露出する。

#### 【0053】

なお、上述のバッファ膜を除去しなくても必要な反射率が得られる場合には、バッファ膜を吸収体膜と同様のパターン状に加工せず、多層反射膜上に残すことも可能である。

30

最後に、仕様通りの寸法精度で吸収体膜パターンが形成されているかどうかの最終的な確認の検査を行う。

#### 【0054】

なお、本発明の反射型マスクプランクを用いて製造される反射型マスクは、EUV光（波長 0.2 ~ 100 nm 程度）を露光光として用いる EUV リソグラフィに特に好適であるが、他の短波長の露光光に対しても適宜用いることは可能である。

#### 【実施例】

#### 【0055】

以下、実施例により、本発明の実施の形態を更に具体的に説明する。

#### （実施例 1）

使用する基板は、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系のガラス基板（6インチ角、厚さが 6.3 mm）である。この基板の熱膨張係数は  $0.2 \times 10^{-7}/$ 、ヤング率は 67 GPa である。そして、このガラス基板は機械研磨により、0.2 nm RMS 以下の平滑な表面と、100 nm 以下の平坦度に形成した。

40

基板上に形成される多層反射膜は、13 ~ 14 nm の露光光波長帯域に適した多層反射膜とするために、Mo 膜 / Si 膜周期多層反射膜を採用した。即ち、多層反射膜は、Mo ターゲットと Si ターゲットを使用し、イオンビームスパッタリングにより基板上に交互に積層して形成した。Si 膜を 4.2 nm、Mo 膜を 2.8 nm、これを一周期として、40 周期積層した後、Si 膜を 4.2 nm 成膜し、その上にさらに保護膜として Ru 膜を 2.5 nm に成膜した。

50

このようにして多層反射膜付き基板を得た。この多層反射膜に対し、13.5 nmのEUV光を入射角6.0度で反射率を測定したところ、反射率は63%であった。

#### 【0056】

次に、上述のように得られた多層反射膜付き基板の保護膜上に、バッファ膜を形成した。バッファ膜は、窒化クロム膜を20 nmの厚さに形成した。Crターゲットを用いて、スペッタガスとしてアルゴン(Ar)と窒素(N<sub>2</sub>)の混合ガスを用いてDCマグнетロンスパッタリング法によって成膜した。成膜されたCrNx膜において、窒素(N)は10at%(x=0.1)とした。なお、成膜されたCrNx膜の膜密度は、7.0 g/cm<sup>3</sup>であった。膜密度の測定は、低角EUV反射光強度測定によって行った。

#### 【0057】

次に、このバッファ膜上に、吸収体膜の下層として、TaとBとNを含む材料を50 nmの厚さで形成した。即ち、Ta及びBを含むターゲットを用いて、アルゴン(Ar)に窒素(N<sub>2</sub>)を10%添加して、DCマグネットロンスパッタリング法によって成膜した。なお、成膜したTaBN膜の組成比は、Taが5.9 at%、Bが2.1 at%、Nが2.0 at%であった。

続いて、吸収体膜の最上層として、TaとBとOを含む材料を20 nmの厚さで形成した。即ち、Ta及びBを含むターゲットを用いて、アルゴン(Ar)に酸素(O<sub>2</sub>)を10%添加して、DCマグネットロンスパッタリング法によって成膜した。なお、成膜したTaBO膜の組成比は、Taが4.3 at%、Bが8 at%、Oが4.9 at%であった。

なお、成膜したTaBN膜(下層)の膜密度は、13.5 g/cm<sup>3</sup>であり、成膜したTaBO膜(最上層)の膜密度は、9.2 g/cm<sup>3</sup>であった。膜密度の測定は、上記の方法によって行った。

また、上記最上層のTaBO膜に対し、13.5 nmのEUV光を入射角6.0度で透過率を測定したところ、0.8%であった。

以上のようにして本実施例の反射型マスクブランクを作製した。

#### 【0058】

次に、この反射型マスクブランクを用いて、デザインルールがDRAM h p 32 nm世代のパターンを有するEUV露光用反射型マスクを以下のようにして作製した。

まず、上記反射型マスクブランク上に電子線描画用レジスト膜を形成し、電子線描画機を使用して所定のパターン描画を行い、描画後、現像によりレジストパターンを形成した。

#### 【0059】

次に、このレジストパターンをマスクとして、塩素ガスを用いて吸収体膜の最上層及び下層をドライエッチングし、吸収体膜に下層と最上層の積層パターンからなる転写パターンを形成した。

さらに、塩素と酸素の混合ガスを用いて、反射領域上(吸収体膜のパターンのない部分)に残存しているバッファ膜を吸収体膜のパターンに従ってドライエッチングして除去し、表面にRu保護膜を備えた多層反射膜を露出させ、反射型マスクを得た。

#### 【0060】

得られた反射型マスクの最終確認検査を行ったところ、デザインルールがDRAM h p 32 nm世代のパターンを設計通りに形成できていることが確認できた。また、反射領域におけるEUV光の反射率は、多層反射膜付き基板で測定した反射率からほとんど変わらず、61.8%であった。

#### 【0061】

次に、得られた本実施例の反射型マスクを用いて、図2に示すパターン転写装置による半導体基板上へのEUV光による露光転写を行った。

反射型マスクを搭載したパターン転写装置50は、レーザープラズマX線源31、縮小光学系32等から概略構成される。縮小光学系32は、EUV光反射ミラーを用いている。縮小光学系32により、反射型マスク20で反射されたパターンは通常1/4程度に縮小される。尚、露光波長として13~14 nmの波長帯を使用するので、光路が真空中になるように予め設定した。

10

20

30

40

50

このような状態で、レーザープラズマX線源31から得られたEUV光を反射型マスク20に入射し、ここで反射された光を縮小光学系32を通してシリコンウエハ（レジスト層付き半導体基板）33上に転写した。

#### 【0062】

反射型マスク20に入射した光は、吸収体膜パターンのある部分では、吸収体膜に吸収されて反射されず、一方、吸収体膜パターンのない部分に入射した光は多層反射膜により反射される。このようにして、反射型マスク20から反射される光により形成される像が縮小光学系32に入射する。縮小光学系32を経由した露光光は、シリコンウエハ33上のレジスト層に転写パターンを露光する。そして、この露光済レジスト層を現像することによってシリコンウエハ33上にレジストパターンを形成した。

10

#### 【0063】

以上のようにして半導体基板上へのパターン転写を行ったところ、本実施例の反射型マスクのマスクコントラストは1:1000と高く、マスク精度はDRAM hp32nm世代におけるデザインルールの要求精度である3.8nm以下であることが確認できた。

#### 【0064】

##### （実施例2）

実施例1と同様にして多層反射膜付き基板を作製し、そのRu保護膜上に、実施例1と同じく窒化クロム膜のバッファ膜を形成した。なお、成膜されたCrNx膜の膜密度は、7.0g/cm<sup>3</sup>であった。

20

#### 【0065】

次に、このバッファ膜上に、吸収体膜の下層として、TaとNを含む材料を60nmの厚さで形成した。即ち、Taターゲットを用いて、アルゴン（Ar）に窒素（N<sub>2</sub>）を10%添加して、DCマグネットロൺスパッタリング法によって成膜した。なお、成膜したTaN膜の組成比は、Taが7.8at%、Nが2.2at%であった。

続いて、吸収体膜の最上層として、TaとOを含む材料を20nmの厚さで形成した。即ち、Taターゲットを用いて、アルゴン（Ar）に酸素（O<sub>2</sub>）を10%添加して、DCマグネットロൺスパッタリング法によって成膜した。なお、成膜したTaO膜の組成比は、Taが5.5at%、Oが4.5at%であった。

なお、成膜したTaN膜（下層）の膜密度は、14.2g/cm<sup>3</sup>であり、成膜したTaO膜（最上層）の膜密度は、8.5g/cm<sup>3</sup>であった。

30

また、上記最上層のTaO膜に対し、13.5nmのEUV光を入射角6.0度で透過率を測定したところ、0.65%であった。

以上のようにして本実施例の反射型マスクブランクを作製した。

#### 【0066】

次に、この反射型マスクブランクを用いて、実施例1と同様にして、デザインルールがDRAM hp32nm世代のパターンを有するEUV露光用反射型マスクを作製した。

得られた反射型マスクの最終確認検査を行ったところ、デザインルールがDRAM hp32nm世代のパターンを設計通りに形成できていることが確認できた。また、反射領域におけるEUV光の反射率は、多層反射膜付き基板で測定した反射率からほとんど変わらず、61.5%であった。

40

#### 【0067】

次に、得られた本実施例の反射型マスクを用いて、実施例1と同様に、図2に示すパターン転写装置による半導体基板上へのEUV光によるパターン転写を行ったところ、本実施例の反射型マスクのマスクコントラストは1:1000と高く、マスク精度はDRAM hp32nm世代におけるデザインルールの要求精度である3.8nm以下であることが確認できた。

#### 【0068】

##### （実施例3）

実施例1と同様にして多層反射膜付き基板を作製し、そのRu保護膜上に、実施例1と同じく窒化クロム膜のバッファ膜を形成した。なお、成膜されたCrNx膜の膜密度は、7.0

50

$\text{g} / \text{cm}^3$  であった。

【0069】

次に、このバッファ膜上に、吸収体膜の下層として、Ta膜を 50 nm の厚さで形成した。即ち、Taターゲットを用いて、アルゴンガス (Ar) 中で、DCマグネットロンスパッタリング法によって成膜した。

続いて、吸収体膜の最上層として、TaとOを含む材料を 20 nm の厚さで形成した。即ち、Taターゲットを用いて、アルゴン (Ar) に酸素 ( $\text{O}_2$ ) を 10 % 添加して、DCマグネットロンスパッタリング法によって成膜した。なお、成膜したTaO膜の組成比は、Taが 5.5 at%、Oが 4.5 at% であった。

なお、成膜したTa膜（下層）の膜密度は、14.4  $\text{g} / \text{cm}^3$  であり、成膜したTaO膜（最上層）の膜密度は、8.5  $\text{g} / \text{cm}^3$  であった。 10

また、上記最上層のTaO膜に対し、13.5 nm の EUV 光を入射角 6.0 度で透過率を測定したところ、0.78 % であった。

以上のようにして本実施例の反射型マスクブランクを作製した。

【0070】

次に、この反射型マスクブランクを用いて、実施例 1 と同様にして、デザインルールがDRAM h p 32 nm 世代のパターンを有するEUV露光用反射型マスクを作製した。

得られた反射型マスクの最終確認検査を行ったところ、デザインルールがDRAM h p 32 nm 世代のパターンを設計通りに形成できていることが確認できた。また、反射領域におけるEUV光の反射率は、多層反射膜付き基板で測定した反射率からほとんど変わらず、61.7 % であった。 20

【0071】

次に、得られた本実施例の反射型マスクを用いて、実施例 1 と同様に、図 2 に示すパターン転写装置による半導体基板上への EUV 光によるパターン転写を行ったところ、本実施例の反射型マスクのマスクコントラストは 1 : 1000 と高く、マスク精度はDRAM h p 32 nm 世代におけるデザインルールの要求精度である 3.8 nm 以下であることが確認できた。

【0072】

(実施例 4)

実施例 1 と同様にして多層反射膜付き基板を作製し、そのRu保護膜上に、実施例 1 と同じく窒化クロム膜のバッファ膜を形成した。なお、成膜されたCrNx膜の膜密度は、7.0  $\text{g} / \text{cm}^3$  であった。 30

【0073】

次に、このバッファ膜上に、吸収体膜として、TaとBとNを含む材料を 70 nm の厚さで形成した。即ち、Ta及びBを含むターゲットを用いて、アルゴン (Ar) に窒素 ( $\text{N}_2$ ) を 10 % 添加して、DCマグネットロンスパッタリング法によって成膜した。なお、成膜したTaBN膜の組成比は、Taが 5.9 at%、Bが 2.1 at%、Nが 2.0 at% であった。

なお、成膜したTaBN膜の膜密度は、13.5  $\text{g} / \text{cm}^3$  であった。

以上のようにして本実施例の反射型マスクブランクを作製した。

【0074】

次に、この反射型マスクブランクを用いて、実施例 1 と同様にして、デザインルールがDRAM h p 32 nm 世代のパターンを有するEUV露光用反射型マスクを作製した。

得られた反射型マスクの最終確認検査を行ったところ、デザインルールがDRAM h p 32 nm 世代のパターンを設計通りに形成できていることが確認できた。また、反射領域におけるEUV光の反射率は、多層反射膜付き基板で測定した反射率からほとんど変わらず、61.8 % であった。 40

【0075】

次に、得られた本実施例の反射型マスクを用いて、実施例 1 と同様に、図 2 に示すパターン転写装置による半導体基板上への EUV 光によるパターン転写を行ったところ、本実施例の反射型マスクのマスクコントラストは 1 : 1000 と高く、マスク精度はDRAM h p 32 nm 世代におけるデザインルールの要求精度である 3.8 nm 以下であることが確認できた。 50

h p 3 2 nm世代におけるデザインルールの要求精度である3.8 nm以下であること  
が確認できた。

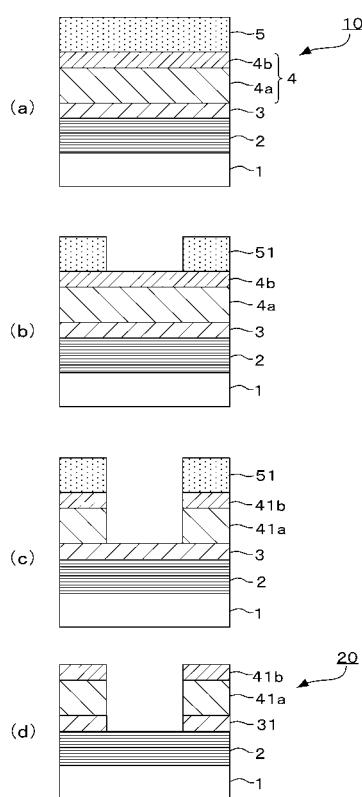
## 【符号の説明】

## 【0076】

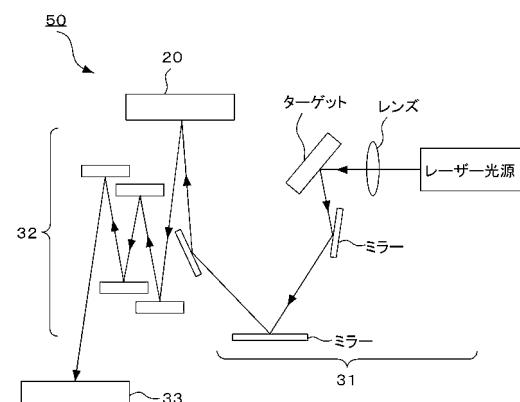
- 1 基板
- 2 多層反射膜
- 3 バッファ膜
- 4 吸収体膜
- 4 a 下層
- 4 b 最上層
- 5 レジスト膜
- 6 保護膜
- 10 反射型マスクブランク
- 20 反射型マスク
- 50 パターン転写装置

10

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-237174(JP, A)  
特表2008-535270(JP, A)  
特表2005-516380(JP, A)  
特開2008-244089(JP, A)  
特開2004-006798(JP, A)  
国際公開第2008/093534(WO, A1)  
特開2002-246299(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027  
G03F 1/00 - 1/86