

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月9日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/105508 A1

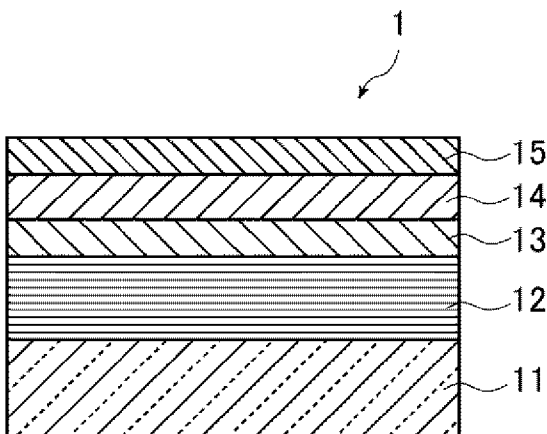
- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) *G03F 1/24* (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052012
- (22) 国際出願日: 2012年1月30日(30.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-019391 2011年2月1日(01.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 林 和幸 (HAYASHI, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 前重 和伸(MAESHIGE, Kazunobu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 宇野俊之(UNO, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: REFLECTIVE MASK BLANK FOR EUV LITHOGRAPHY

(54) 発明の名称: EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク

[図1]



(57) Abstract: Provided is an EUV mask blank that has sufficiently high etching selectivity in the etching conditions of an absorber layer, does not have increased line-edge roughness after pattern formation and can obtain a high-resolution pattern. A reflective mask blank for EUV lithography formed of a reflecting layer for the reflection of EUV light, an absorber layer for the absorption of EUV light, and a hard-mask layer on a substrate, in this order, being characterized in that the absorber layer contains at least one of tantalum (Ta) and palladium (Pd) as a main component, and the hard-mask layer contains chromium (Cr), either one of nitrogen (N) and oxygen (O), and hydrogen (H), wherein the total content percentage of Cr and either one of N and O is 85 to 99.9 at% and the content percentage of H is 0.1 to 15 at%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/105508 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高く、かつパターン形成後のラインエッジラフネスが大きくなることなく、高解像度のパターンを得ることができる EUV マスクブランクの提供。 基板上に、EUV 光を反射する反射層と、EUV 光を吸収する吸収層と、ハードマスク層と、が、この順に形成された EUV リソグラフィ用反射型マスクブランクであって、前記吸収層が、タンタル (Ta) およびパラジウム (Pd) のうち少なくとも一方を主成分とし、前記ハードマスク層が、クロム (Cr) と、窒素 (N) および酸素 (O) のいずれか一方と、水素 (H) と、を含有し、前記ハードマスク層における、Cr と、N および O のいずれか一方と、の合計含有率が 85 ~ 99.9 at% であり、H の含有率が 0.1 ~ 1.5 at% であることを特徴とする EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク。

明 細 書

発明の名称：EUVリソグラフィ用反射型マスクブランク

技術分野

[0001] 本発明は、半導体製造等に使用されるEUV (Extreme Ultraviolet: 極端紫外) リソグラフィ用反射型マスクブランク (以下、本明細書において、「EUVマスクブランク」ともいう。) に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体産業において、Si基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する上で必要な微細パターンの転写技術として、可視光や紫外光を用いたフォトリソグラフィ法が用いられてきた。しかし、半導体デバイスの微細化が加速している一方で、従来のフォトリソグラフィ法の限界に近づいてきた。フォトリソグラフィ法の場合、パターンの解像限界は露光波長の $1/2$ 程度であり、液浸法を用いても露光波長の $1/4$ 程度と言われており、ArFレーザ (波長: 193 nm) の液浸法を用いても、その露光波長は45 nm程度が限界と予想される。そこで、45 nmよりも短い波長を用いる次世代の露光技術として、ArFレーザよりさらに短波長のEUV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。本明細書において、EUV光とは、軟X線領域または真空紫外線領域の波長の光線をさし、具体的には波長10~20 nm程度、特に13.5 nm \pm 0.3 nm程度の光線を指す。

[0003] EUV光は、あらゆる物質に対して吸収されやすく、かつこの波長で物質の屈折率が1に近いため、従来の可視光または紫外光を用いたフォトリソグラフィのような屈折光学系を使用できない。このため、EUV光リソグラフィでは、反射光学系、すなわち反射型フォトマスクとミラーとが用いられる。

[0004] マスクブランクは、フォトマスク製造用に用いられるパターンニング前の積層体である。

EUVマスクブランクの場合、ガラス等の基板の上にEUV光を反射する反射層と、EUV光を吸収する吸収層と、がこの順で形成された構造を有している。吸収層上には、必要に応じて、パターン検査波長（190～260nm）に対する低反射層が形成されている。吸収層には、EUV光に対する吸収係数の高い材料、具体的にはたとえば、Taを主成分とする材料が用いられる。低反射層には、パターン検査波長に対して低反射特性を有する材料、具体的にはTaおよびOを主成分とする材料が用いられる。

[0005] 上記の構造のマスクブランクからフォトマスクを製造する際、マスクブランクの最上層（吸収層、該吸収層上に低反射層が形成されている場合は該低反射層）に、レジスト膜が塗布される。該レジスト膜に対して、電子線描画機を用いてパターンを形成し、次に、パターンが形成されたレジスト膜をマスクとして、エッチング工程を経ることにより、パターンが吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）へ転写される。ここで、上記のエッチング工程において、レジスト膜も消耗するため、レジスト膜の膜厚は、十分厚くなければならない。レジストの種類およびエッチング条件にも依存するが、通常、レジストの厚さは150nm程度である。

[0006] 近年、パターンの微細化・高密度化が進む中で、より高解像度のパターンが求められており、高解像度のパターンを得るためには、レジストの膜厚を薄くすることが必要とされる。

しかしながら、レジストの膜厚を薄くすると、エッチング工程実施中にレジスト膜が消耗することによって、吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）へ転写されるパターン精度が低下するおそれがある。

[0007] 上述した問題点を解決するために、一般的に、吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）のエッチング条件に対して耐性を有する材料の層（ハードマスク層）を吸収層上（吸収層上に低反射層が形成されている場合は低反射層上）に設けることでレジストを薄膜化で

きることが知られている（特許文献1、特許文献2参照）。すなわち、このようなハードマスク層を形成して、吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）のエッチング条件における吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）とハードマスク層とのエッチング選択比、具体的には、吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）のエッチング条件での吸収層のエッチング速度（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層のエッチング速度）と、ハードマスク層のエッチング速度と、の比を高めることで、レジストを薄膜化できる。

以下、本明細書において、「吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比」と言った場合、吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）のエッチング条件における吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層）とハードマスク層とのエッチング選択比を意味し、該エッチング選択比は下記式によって求めることができる。

エッチング選択比 = (吸収層のエッチング速度 (吸収層上に低反射層が形成されている場合は吸収層および低反射層のエッチング速度)) / (ハードマスク層のエッチング速度)

[0008] 特許文献1では、Taを主成分とする光吸収層（吸収層）のエッチングに用いられるフッ素系ガスプラズマに対して高いエッチング耐性を有し、かつ、塩素系ガスプラズマにより容易にエッチングできることから、クロム（Cr）、ジルコニウム（Zr）又はインジウム（In）を主成分とする材料がハードマスク層の構成材料として好ましいとされている。

特許文献2では、フッ素ベースのドライエッチング工程において、高いエッチング耐性を示すことから、ケイ素、酸素、炭素、クロムのいずれかを含む層がハードマスク層として好ましいとしている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本特開2009-54899号公報

特許文献2：日本特開2009-21582号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上述したように、吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比が高くなるような材料のハードマスク層を吸収層上（吸収層上に低反射層が形成されている場合は低反射層上）に設けることで、レジストを薄膜化できる。

しかしながら、高解像度のパターンを得るためには、ハードマスク層に必要な特性として、吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比が高いだけでは不十分であり、該ハードマスク層の性状、具体的には該ハードマスク層の結晶状態（すなわち、結晶構造を有する膜であるか、アモルファス膜であるか）や表面粗さも重要であることを本願発明者らは見出した。

すなわち、ハードマスク層が、結晶構造を有する膜あるいは表面粗さが大きい膜の場合、パターン形成後のラインエッジラフネスが大きくなり、高解像度のパターンが得られないことが予測される。そのため、ハードマスク層は、吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比が高く、かつ、結晶状態がアモルファスであり、表面粗さが十分小さいことが好ましいことを本願発明者らは見出した。

[0011] 特許文献1および2のいずれの場合も、ハードマスク層の組成、すなわち、ハードマスク層を構成する主成分に関する記載はあるが、該ハードマスク層の結晶状態や表面粗さに関する記載はなく、かかる点が考慮されていない。また、ハードマスク層の組成、具体的には、ハードマスク層を構成する成分の比率や主成分以外の元素によっては、ハードマスク層が結晶構造を有する膜となったり、表面粗さが大きい膜となることが考えられる。

[0012] 本発明は、上記した従来技術の問題点を解決するため、吸収層、または、吸収層および低反射層のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高く、かつパターン形成後のラインエッジラフネスが大きくなることなく、高解像度のパターンを得ることができるEUVマスクブランクを提供するこ

とを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本願発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方を主成分とする吸収層を有するマスクブランク、あるいは、該タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方を主成分とする吸収層上にタンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方と、酸素 (O) と、を主成分とする低反射層をさらに有するマスクブランクにおいて、該吸収層上 (該吸収層上に低反射層が形成されている場合は該低反射層上) に形成するハードマスク層を、C r と、N および O のいずれか一方と、H と、を特定の比率で含有する膜 (C r N H 膜または C r O H 膜) とすることにより、吸収層のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高く、かつ、結晶状態がアモルファスとなり、表面粗さを十分小さくできることを見出した。

[0014] 本発明は、上記の知見に基づいてなされたものであり、基板上に、E U V 光を反射する反射層と、E U V 光を吸収する吸収層と、ハードマスク層と、が、この順に形成された E U V リソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記吸収層が、タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方を主成分とし、

前記ハードマスク層が、クロム (C r)、窒素 (N) および水素 (H) を含有し、

前記ハードマスク層における、C r および N の合計含有率が 85 ~ 99.9 原子% (以下、原子%を a t % と記す。) であり、H の含有率が 0.1 ~ 1.5 a t % であることを特徴とする E U V リソグラフィ用反射型マスクブランクを提供する。

[0015] また、本発明は、基板上に、E U V 光を反射する反射層と、E U V 光を吸収する吸収層と、マスクパターンの検査光 (波長 190 ~ 260 n m) に対する低反射層と、ハードマスク層と、が、この順に形成された E U V リソグ

ラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記吸収層が、タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方を主成分とし、

前記低反射層が、タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方と、酸素 (O) と、を主成分とし、

前記ハードマスク層が、クロム (C r) 、窒素 (N) および水素 (H) を含有し、

前記ハードマスク層における、C r および N の合計含有率が 85 ~ 99.9 a t % であり、H の含有率が 0.1 ~ 15 a t % であることを特徴とする E U V リソグラフィ用反射型マスクブランクを提供する。

[0016] C r 、 N および H を含有する前記ハードマスク層において、C r と N の組成比 (原子比) が C r : N = 9 : 1 ~ 3 : 7 であることが好ましい。

[0017] C r 、 N および H を含有する前記ハードマスク層は、ヘリウム (H e) 、アルゴン (A r) 、ネオン (N e) 、クリプトン (K r) 、およびキセノン (X e) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む不活性ガスと、窒素 (N₂) と、水素 (H₂) と、を含む雰囲気中で C r ターゲットを用いたスパッタリング法を行うことにより形成されることが好ましい。

[0018] また、本発明は、基板上に、E U V 光を反射する反射層と、E U V 光を吸収する吸収層と、ハードマスク層と、が、この順に形成された E U V リソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記吸収層が、タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方を主成分とし、

前記ハードマスク層が、クロム (C r) 、酸素 (O) および水素 (H) を含有し、

前記ハードマスク層における、C r および O の合計含有率が 85 ~ 99.9 a t % であり、H の含有率が 0.1 ~ 15 a t % であることを特徴とする E U V リソグラフィ用反射型マスクブランクを提供する。

[0019] また、本発明は、基板上に、E U V 光を反射する反射層と、E U V 光を吸

収する吸収層と、マスクパターンの検査光（波長190～260nm）に対する低反射層と、ハードマスク層と、が、この順に形成されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記吸収層が、タンタル（Ta）およびパラジウム（Pd）のうち少なくとも一方を主成分とし、

前記低反射層が、タンタル（Ta）およびパラジウム（Pd）のうち少なくとも一方と、酸素（O）と、を主成分とし、

前記ハードマスク層が、クロム（Cr）、酸素（O）および水素（H）を含有し、

前記ハードマスク層における、CrおよびOの合計含有率が85～99.9at%であり、Hの含有率が0.1～15at%であることを特徴とするEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクを提供する。

[0020] Cr、OおよびHを含有する前記ハードマスク層において、CrとOの組成比（原子比）がCr：O=9：1～3：7であることが好ましい。

[0021] Cr、OおよびHを含有する前記ハードマスク層は、ヘリウム（He）、アルゴン（Ar）、ネオン（Ne）、クリプトン（Kr）、およびキセノン（Xe）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む不活性ガスと、酸素（O₂）と、水素（H₂）と、を含む雰囲気中でCrターゲットを用いたスパッタリング法を行うことにより形成されることが好ましい。

[0022] 本発明のEUVマスクブランクにおいて、前記ハードマスク層の結晶状態が、アモルファスであることが好ましい。

[0023] 本発明のEUVマスクブランクにおいて、前記ハードマスク層の表面の表面粗さ（rms）が、0.5nm以下であることが好ましい。

[0024] 本発明のEUVマスクブランクにおいて、前記ハードマスク層の膜厚が、2～30nmであることが好ましい。

[0025] 本発明のEUVマスクブランクにおいて、前記反射層と前記吸収層との間に、前記吸収層へのパターン形成時に前記反射層を保護するための保護層が形成されていてもよい。この場合、前記保護層は、Ru、Ru化合物、Si

O₂およびC r化合物の群から選ばれる少なくとも1種で形成される。

上記した数値範囲を示す「～」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用され、特段の定めがない限り、以下本明細書において「～」は、同様の意味をもって使用される。

発明の効果

[0026] 本発明のEUVマスクブランクでは、吸収層または、吸収層および低反射層のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高いため、高解像度のパターンを得る際に求められるレジストの薄膜化を達成できる。

また、ハードマスク層の結晶状態がアモルファスであり、表面粗さが十分小さいことから、パターン形成後のラインエッジラフネスが大きくなることなく、高解像度のパターンを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図1は、本発明のEUVマスクブランクの1実施形態を示す概略断面図である。

[図2]図2は、図1に示すEUVマスクブランク1にパターン形成する手順を示した図であり、EUVマスクブランク1のハードマスク層15上にレジスト膜20が形成された状態を示している。

[図3]図3は、図2に続く手順を示した図であり、レジスト膜20にパターンが形成された状態を示している。

[図4]図4は、図3に続く手順を示した図であり、ハードマスク層15にパターンが形成された状態を示している。

[図5]図5は、図4に続く手順を示した図であり、吸収層13および低反射層14にパターンが形成された状態を示している。

[図6]図6は、図5に続く手順を示した図であり、ハードマスク層15が除去された状態を示している。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面を参照して本発明のEUVマスクブランクを説明する。

図1は、本発明のEUVマスクブランクの1実施形態を示す概略断面図で

ある。図1に示すマスクブランク1は、基板11上にEUV光を反射する反射層12と、EUV光を吸収する吸収層13と、マスクパターンの検査に使用する検査光における低反射層14と、ハードマスク層15と、が、この順に形成されている。但し、本発明のEUVマスクブランクにおいて、図1に示す構成中、基板11、反射層12、吸収層13およびハードマスク層15のみが必須であり、低反射層14は任意の構成要素である。また、反射層12と、吸収層13と、の間には保護層が形成されていてもよい。ここで言う保護層とは、吸収層（図示したEUVマスクブランク1の場合、吸収層13および低反射層14）のパターン形成時に反射層12を保護する目的で設けられる層である。

以下、マスクブランク1の個々の構成要素について説明する。

[0029] 基板11は、EUVマスクブランク用の基板としての特性を満たすことが要求される。そのため、基板11は、低熱膨張係数であることが要求され、具体的には、20℃における熱膨張係数が $0 \pm 0.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが好ましく、特に、 $0 \pm 0.03 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。また、基板は、平滑性、平坦度、およびマスクブランクまたはパターン形成後のフォトマスクの洗浄等に用いる洗浄液への耐性に優れたものが好ましい。基板11としては、具体的には低熱膨張係数を有するガラス、例えば SiO_2 - TiO_2 系ガラス等を用いるが、これに限定されず、 β 石英固溶体を析出した結晶化ガラスや石英ガラスやシリコンや金属などの基板を使用できる。

基板11は、表面粗さ(rms)が0.15nm以下の平滑な表面と、100nm以下の平坦度を有していることがパターン形成後のフォトマスクにおいて高反射率および転写精度が得られるために好ましい。

基板11の大きさや厚さなどはマスクの設計値等により適宜決定されるものである。後で示す実施例では外形6インチ(152mm)角で、厚さ0.25インチ(6.3mm)の SiO_2 - TiO_2 系ガラスを用いた。

基板11の反射層12が形成される側の表面には欠点が存在しないことが好ましい。しかし、存在している場合であっても、凹状欠点および／または

凸状欠点によって位相欠点が生じないように、凹状欠点の深さおよび凸状欠点の高さが2 nm以下であり、かつこれら凹状欠点および凸状欠点の大きさの半値幅が60 nm以下であることが好ましい。

[0030] 反射層12は、EUVマスクブランクの反射層として所望の特性を有するものである限り特に限定されない。ここで、反射層12に特に要求される特性は、高EUV光線反射率であることである。具体的には、EUV光の波長領域の光線を入射角6度で反射層12表面に照射した際に、波長13.5 nm付近の光線反射率の最大値が60%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましい。また、反射層12の上に保護層13を設けた場合であっても、波長13.5 nm付近の光線反射率の最大値が60%以上であることが好ましく、65%以上であることがより好ましい。

[0031] 反射層12は、高EUV光線反射率を達成できることから、通常は高屈折率層と低屈折率層を交互に複数回積層させた多層反射膜が反射層12として用いられる。反射層12をなす多層反射膜において、高屈折率層には、Siが広く使用され、低屈折率層にはMoが広く使用される。すなわち、Mo/Si多層反射膜（Mo層とSi層とが交互に複数回、積層された多層反射膜）が最も一般的である。但し、多層反射膜はこれに限定されず、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多層反射膜も使用できる。

[0032] 反射層12をなす多層反射膜を構成する各層の膜厚および層の繰り返し単位数は、使用する膜材料および反射層に要求されるEUV光線反射率に応じて適宜選択できる。Mo/Si反射膜を例にとると、EUV光線反射率の最大値が60%以上の反射層12とするには、多層反射膜は膜厚 2.3 ± 0.1 nmのMo層と、膜厚 4.5 ± 0.1 nmのSi層とを繰り返し単位数が30~60になるように積層させればよい。

[0033] なお、反射層12をなす多層反射膜を構成する各層は、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など、周知の成膜方法を用い

て所望の厚さになるように成膜すればよい。例えば、イオンビームスパッタリング法を用いてMo/Si多層反射膜を形成する場合、ターゲットとしてSiターゲットを用い、スパッタガスとしてArガス（ガス圧 1.3×10^{-2} Pa $\sim 2.7 \times 10^{-2}$ Pa）を使用して、イオン加速電圧300 ~ 1500 V、成膜速度0.03 ~ 0.30 nm/secで厚さ4.5 nmとなるようにSi膜を成膜し、次に、ターゲットとしてMoターゲットを用い、スパッタガスとしてArガス（ガス圧 1.3×10^{-2} Pa $\sim 2.7 \times 10^{-2}$ Pa）を使用して、イオン加速電圧300 ~ 1500 V、成膜速度0.03 ~ 0.30 nm/secで厚さ2.3 nmとなるようにMo膜を成膜することが好ましい。これを1周期として、Si膜およびMo膜を30 ~ 60 周期積層させることによりMo/Si多層反射膜が成膜される。

[0034] 反射層12表面が酸化されるのを防止するため、反射層12をなす多層反射膜の最上層は酸化されにくい材料の層とすることが好ましい。酸化されにくい材料の層は反射層12のキャップ層として機能する。キャップ層として機能する酸化されにくい材料の層の具体例としては、Si層を例示できる。反射層12をなす多層反射膜がMo/Si膜である場合、最上層をSi層とすることによって、該最上層をキャップ層として機能させることができる。その場合キャップ層の膜厚は、 11 ± 2 nmであることが好ましい。

[0035] 上述したように、反射層12と、吸収層13と、の間には保護層を形成してもよい。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13にパターン形成する際に、反射層12がエッチングプロセスによるダメージを受けないよう、反射層12を保護することを目的として設けられる。したがって保護層の材質としては、吸収層13のエッチングプロセスによる影響を受けにくい、つまりこのエッチング速度が吸収層13よりも遅く、しかもこのエッチングプロセスによるダメージを受けにくい物質が選択される。この条件を満たす物質としては、たとえばCr、Al、Ta及びこれらの窒化物、Ru及びRu化合物（RuB、RuSi等）、ならびにSiO₂、Si₃N₄、Al₂O₃やこれらの混合物が例示される。これらの中

でも、Ru及びRu化合物（RuB、RuSi等）、CrNおよびSiO₂が好ましく、Ru及びRu化合物（RuB、RuSi等）が特に好ましい。

保護層の厚さは1～60nmであることが好ましい。

[0036] 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など周知の成膜方法を用いて成膜する。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（ガス圧 $1.0 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 1.0 \times 10^{-1} \text{Pa}$ ）を使用して投入電圧30V～1500V、成膜速度0.02～1.0nm/secで厚さ2～5nmとなるように成膜することが好ましい。

[0037] 吸収層13に特に要求される特性は、EUV光線反射率が極めて低いことである。具体的には、EUV光の波長領域の光線を吸収層13表面に照射した際に、波長13.5nm付近の最大光線反射率が0.5%以下であることが好ましく、0.1%以下であることがより好ましい。

本発明のEUVマスクブランク1においては、EUV光の波長領域の光線を低反射層14表面に照射した際にも、波長13.5nm付近の最大光線反射率が0.5%以下であることが好ましく、0.1%以下であることがより好ましい。

[0038] 上記の特性を達成するため、吸収層13は、EUV光の吸収係数が高い材料で構成される。本発明のEUVマスクブランク1では、吸収層13を構成するEUV光の吸収係数が高い材料として、タンタル（Ta）およびパラジウム（Pd）のうち少なくとも一方を主成分とする材料を用いる。本明細書において、タンタル（Ta）およびパラジウム（Pd）のうち少なくとも一方を主成分とする材料と言った場合、当該材料中TaあるいはPdのうち少なくとも一方を40at%以上、好ましくは50at%以上、より好ましくは55at%以上含有する材料を意味する。ここで、当該材料はTaおよびPdの両方を含有してもよく、TaPdが例示される。

吸収層13に用いるTaおよびPdのうち少なくとも一方を主成分とする材料は、TaあるいはPd以外にハフニウム（Hf）、珪素（Si）、ジル

コニウム (Zr)、ゲルマニウム (Ge)、硼素 (B)、窒素 (N) および水素 (H) から選ばれる少なくとも1種類の元素を含んでも良い。TaあるいはPd以外に上記の元素を含有する材料の具体例としては、例えば、Ta_nN、Ta_nNH、Pd_nN、Pd_nNH、TaPd_nN、TaPd_nNH、TaHf_n、TaHf_nN、TaBSi_n、TaBSi_nH、TaBSi_nN、TaBSi_nNH、TaB_n、TaB_nH、TaB_nN、TaB_nNH、TaSi_n、TaSi_nN、TaGe_n、TaGe_nN、TaZr_n、TaZr_nNなどが挙げられる。

これらの中でもTa_nNHが、吸収層の結晶状態がアモルファスとなり、該吸収層表面が平滑性に優れることから好ましい。

また、TaPd_n、TaPd_nN、TaPd_nNHが、吸収層の結晶状態がアモルファスとなることに加えて、屈折率の値が小さく、所望の消衰係数を有することから、吸収層を薄膜化できることから好ましい。

なお、本明細書において、結晶状態がアモルファスと言った場合、どのような状態を指すかは後述する。

[0039] 上記した構成の吸収層13は、公知の成膜方法、例えば、マグネトロンスパッタリング法またはイオンビームスパッタリング法を実施することにより形成できる。

例えば、吸収層13として、マグネトロンスパッタリング法を用いてTa_nNH膜を形成する場合、ターゲットとしてTaターゲットを用い、スパッタガスとして、ArとN₂とH₂の混合ガス (H₂ガス濃度1~50vol%、N₂ガス濃度1~80vol%、Arガス濃度5~95vol%、ガス圧1.0×10⁻¹Pa~50×10⁻¹Pa) を使用して、投入電力30~3000W、成膜速度0.5~60nm/minで、厚さ10~80nmとなるようにTa_nNH膜を成膜することが好ましい。

また、吸収層13として、マグネトロンスパッタリング法を用いてTaPd_nN膜を形成する場合、ターゲットとして、Taターゲットと、Pdターゲットと、を使用し、または、Taと、Pdと、を含む化合物ターゲットを使用し、スパッタガスとして、ArとN₂の混合ガス (N₂ガス濃度1~80vol%

1%、Arガス濃度5~95vol%、ガス圧 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 50 \times 10^{-1} \text{Pa}$)を使用して、投入電力30~1000W、成膜速度0.5~60nm/minで、厚さ20~50nmとなるようにTaPdN膜を成膜することが好ましい。

なお、Ar以外の不活性ガスを使用する場合、その不活性ガスの濃度が上記したArガス濃度と同じ濃度範囲にすることが好ましい。また、複数種類の不活性ガスを使用する場合、不活性ガスの合計濃度を上記したArガス濃度と同じ濃度範囲にすることが好ましい。

[0040] 吸収層13は、吸収層13と低反射層14との合計膜厚が10~90nmとなるように膜厚を設定することが好ましく、両者の合計膜厚が15~87nmとなるように膜厚を設定することがより好ましく、両者の合計膜厚が15~85nmとなるように膜厚を設定することがさらに好ましい。

[0041] 低反射層14はマスクパターンの検査に使用する検査光において、低反射となるような膜で構成される。EUVマスクを作製する際、吸収層にパターンを形成した後、このパターンが設計通りに形成されているかどうか検査する。このマスクパターンの検査では、検査光として通常190~260nm程度の光を使用した検査機が使用される。つまり、この190~260nm程度の光の反射率の差、具体的には、吸収層13がパターン形成により除去されて露出した面と、パターン形成により除去されずに残った吸収層13表面と、の反射率の差によって検査される。ここで、前者は反射層12表面であり、反射層12上に保護層が形成されている場合は保護層表面である。したがって、検査光の波長に対する反射層12表面（反射層12上に保護層が形成されている場合は保護層表面）と、吸収層13表面と、の反射率の差が小さいと検査時のコントラストが悪くなり、正確な検査が出来ないことになる。

[0042] 上記した構成の吸収層13は、EUV光線反射率が極めて低く、EUVマスクブランク1の吸収層として優れた特性を有しているが、検査光の波長について見た場合、光線反射率が必ずしも十分低いとは言えない。この結果、

検査光の波長での吸収層 1 3 表面の反射率と、反射層 1 2 表面（反射層 1 2 上に保護層が形成されている場合は保護層表面）の反射率と、の差が小さくなり、検査時のコントラストが十分得られない可能性がある。検査時のコントラストが十分得られないと、マスク検査においてパターンの欠陥を十分判別できず、正確な欠陥検査を行えないことになる。

[0043] 本発明の E U V マスクブランク 1 では、吸収層 1 3 上に検査光における低反射層 1 4 を形成することにより、検査光の波長での光線反射率が極めて低くなり、検査時のコントラストが良好となる。

[0044] 低反射層 1 4 は、上記の特性を達成するため、検査光の波長の屈折率が吸収層 1 3 よりも低い材料で構成され、その結晶状態がアモルファスであることが好ましい。

[0045] 上記の特性を達成するため、本発明の E U V マスクブランク 1 では、低反射層 1 4 の構成材料として、タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方と、酸素 (O) と、を主成分とする材料を用いる。本明細書において、T a および P d のうち少なくとも一方と、O と、を主成分とする材料と言った場合、当該材料中 T a あるいは P d のうち少なくとも一方と、O と、を合計含有率で 4 0 a t % 以上、好ましくは 5 0 a t % 以上、より好ましくは 5 5 a t % 以上含有する材料を意味し、T a あるいは P d のうち一方と、O と、を含有するものとして、T a O、P d O が例示される。さらに、当該材料は T a および P d の両方を含有してもよく、T a P d O が例示される。

低反射層 1 4 に用いる T a および P d のうち少なくとも一方と、O と、を主成分とする材料は、T a、P d および O 以外にハフニウム (H f)、珪素 (S i)、ジルコニウム (Z r)、ゲルマニウム (G e)、硼素 (B)、窒素 (N) および水素 (H) から選ばれる少なくとも一つの元素を含んでも良い。T a および P d のうち少なくとも一方と、O 以外に上記の元素を含有する材料の具体例としては、例えば、T a O N、T a O N H、P d O N、P d O N H、T a P d O N、T a P d O N H、T a H f O、T a H f O N、T a

B S i O、T a B S i O N等が挙げられる。

これらの中でもT a O、T a O N、T a O N Hが、吸収層の結晶状態がアモルファスとなり、該吸収層表面が平滑性に優れることから好ましい。

また、T a P d O、T a P d O N、T a P d O N Hが、吸収層の結晶状態がアモルファスとなることに加えて、屈折率の値が小さく、所望の消衰係数を有することから、吸収層を薄膜化できることから好ましい。

なお、本明細書において、結晶状態がアモルファスと言った場合、どのような状態を指すかは後述する。

[0046] 上述したように、吸収層13上に低反射層14を形成する場合、両者の合計膜厚が10～90nmであることが好ましく、15～87nmであることがより好ましく、15～85nmであることがさらに好ましい。ここで、また、低反射層14の膜厚が吸収層13の膜厚よりも厚いと、吸収層13でのEUV光吸収特性が低下するおそれがあるので、低反射層14の膜厚は吸収層13の膜厚よりも薄いことが好ましい。このため、低反射層14の膜厚は1～20nmであることが好ましく、1～15nmであることがより好ましく、1～10nmであることがさらに好ましい。

[0047] 上記した構成の低反射層14は、公知の成膜方法、例えば、マグネトロンスパッタリング法またはイオンビームスパッタリング法を実施することにより形成できる。

例えば、低反射層14として、マグネトロンスパッタリング法を用いてT a O N H膜を形成する場合、ターゲットとして、T aターゲットを用い、スパッタガスとして、A rとO₂とN₂とH₂の混合ガス（H₂ガス濃度1～50vol%、O₂ガス濃度1～80vol%、N₂ガス濃度1～80vol%、A rガス濃度5～95vol%、ガス圧1.0×10⁻¹Pa～50×10⁻¹Pa）を使用して、投入電力30～3000W、成膜速度0.01～60nm/minで、厚さ3～30nmで成膜することが好ましい。

なお、A r以外の不活性ガスを使用する場合、その不活性ガスの濃度が上記したA rガス濃度と同じ濃度範囲にすることが好ましい。

[0048] なお、本発明のEUVマスクブランク1において、吸収層13上に低反射層14を形成することが好ましいのは、パターンの検査光の波長とEUV光の波長とが異なるからである。したがって、パターンの検査光としてEUV光(13.5nm付近)を使用する場合、吸収層13上に低反射層14を形成する必要はないと考えられる。検査光の波長は、パターン寸法が小さくなるに伴い短波長側にシフトする傾向があり、将来的には193nm、さらには13.5nmにシフトすることも考えられる。また、検査光の波長が193nmである場合、吸収層13上に低反射層14を形成する必要がない場合がある。さらに、検査光の波長が13.5nmである場合、吸収層13上に低反射層14を形成する必要はないと考えられる。

[0049] ハードマスク層15は、吸収層13および低反射層14のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高いことが求められる。これを達成するためには、吸収層13および低反射層14のエッチング条件に対して、ハードマスク層15が十分なエッチング耐性を有することが必要である。

一般的に、EUVマスクブランクの吸収層や低反射層のエッチングには、塩素系ガスプロセス、もしくはフッ素系ガスプロセスが用いられる。

本発明の低反射層14は、TaおよびPdのうち少なくとも一方と、Oと、を主成分としているが、一般的に、酸素を含有する膜の場合、塩素系ガスプロセスに対してはエッチング耐性を有し、フッ素系ガスプロセスでは容易にエッチング可能である。

本発明におけるTaおよびPdのうち少なくとも一方を主成分とする吸収層13も、フッ素系ガスプロセスに対しては、容易にエッチングが可能である。

なお、塩素系ガスプロセスおよびフッ素系ガスプロセスによるこれらの層のエッチング特性については後述する実施例にも示されている。

[0050] TaおよびPdのうち少なくとも一方と、Oと、を主成分とする低反射層14が、塩素系ガスプロセスに対して、エッチング耐性を有することを考慮すると、ハードマスク層15として好ましいのは、塩素系ガスプロセスによ

り、容易にエッチング可能であり、かつフッ素系ガスプロセスに対して、高いエッチング耐性を有することである。この場合、吸収層 13 および低反射層 14 のエッチングにフッ素系ガスプロセスを使用することにより、吸収層 13 および低反射層 14 のエッチング条件におけるエッチング選択比が高くなる。一方、ハードマスク層 15 のエッチングに塩素系ガスプロセスを使用することにより、下記式で求められるエッチング選択比が高くなり、ハードマスク層 15 のみを選択的にエッチングできる。

エッチング選択比（ハードマスク層 15 のエッチング時）＝
(ハードマスク層 15 のエッチング速度) / (低反射層 14 のエッチング速度)

上記のエッチング選択比は、具体的に、2.0 以上が好ましく、2.5 以上がより好ましく、3.0 以上がさらに好ましい。

また、後述の実施例 3 では、吸収層 13 としての TaPdN 膜上に低反射層 14 を設けていないが、表 1 に示すように、TaPdN 膜は塩素系ガスプロセスに対して、エッチング耐性を有する。一方、フッ素系ガスプロセスに対しては、容易にエッチングが可能である。

このため、吸収層 13 としての TaPdN 膜のエッチングにフッ素系ガスプロセスを使用することにより、吸収層 13 のエッチング条件におけるエッチング選択比が高くなる。一方、ハードマスク層 15 のエッチングに塩素系ガスプロセスを使用することにより、下記式で求められるエッチング選択比が高くなり、ハードマスク層 15 のみを選択的にエッチングできる。

エッチング選択比（ハードマスク層 15 のエッチング時）＝
(ハードマスク層 15 のエッチング速度) / (吸収層 13 のエッチング速度)

上記のエッチング選択比は、具体的に、4.0 以上が好ましく、4.5 以上がより好ましく、5.0 以上がさらに好ましい。

上記の特性を達成するため、ハードマスク層 15 は、フッ素系ガスプロセスに対して、十分高いエッチング耐性を有し、塩素系ガスプロセスに対して

高いエッチング速度を有する材料で構成されることが求められる。

[0051] また、本発明のEUVマスクブランク1において、ハードマスク層15は、結晶状態がアモルファスであり、表面粗さが十分小さいことが求められる。ハードマスク層が、結晶質膜あるいは表面粗さが大きい膜の場合、パターン形成後のラインエッジラフネスが大きくなり、高解像度のパターンが得られないことが予測される。これに対し、ハードマスク層15は、結晶状態がアモルファスであり、表面粗さが十分小さい場合、パターン形成後のラインエッジラフネスが大きくなることなく、高解像度のパターンを得ることができる。

[0052] 本発明のEUVマスクブランク1のハードマスク層15では、以下に述べる元素を特定の比率で含有することで上記の特性を満足する。

[0053] 本発明のEUVマスクブランク1において、ハードマスク層15の第1の状態様は、クロム(Cr)、窒素(N)および水素(H)を含有するCrNH膜である。ハードマスク層15がCrNH膜である場合、CrおよびNの合計含有率が85~99.9at%であり、Hの含有率が0.1~15at%である。Hの含有率が0.1at%未満であると、CrNH膜の結晶状態がアモルファスとならず、CrNH膜の表面粗さが大きくなるおそれがある。一方、Hの含有率が15at%より高い場合も、CrNH膜の結晶状態がアモルファスとならず、CrNH膜の表面粗さが大きくなるおそれがある。なお、ハードマスク層15がCrNH膜である場合、CrとNの組成比(原子比)がCr:N=9:1~3:7であることが好ましい。

[0054] ハードマスク層15がCrNH膜である場合、Hの含有率は、0.1~13at%であることがより好ましく、0.1~10at%であることがさらに好ましく、0.1~8at%であることが特に好ましい。また、CrとNの合計含有率は、87~99.9at%であることがより好ましく、90~99.9at%であることがさらに好ましく、92~99.9at%であることが特に好ましい。またCrとNの組成比(原子比)は、9:1~2.5:7.5であることが好ましく、8.5:1.5~2.5:7.5であるこ

とがさらに好ましく、 $8 : 2 \sim 2.5 : 7.5$ であることが特に好ましい。

[0055] ハードマスク層15の第2の態様は、クロム (Cr)、酸素 (O)、および水素 (H) を含有するCrOH膜である。ハードマスク層15がCrOH膜である場合、CrおよびOの合計含有率が $15 \sim 99.9 \text{ at} \%$ であり、Hの含有率が $0.1 \sim 15 \text{ at} \%$ である。Hの含有率が $0.1 \text{ at} \%$ 未満であると、CrOH膜がアモルファス構造とならず、CrOH膜の表面粗さが大きくなるおそれがある。一方、Hが $15 \text{ at} \%$ より高い場合も、CrOH膜の結晶状態がアモルファスとならず、CrOH膜の表面粗さが大きくなるおそれがある。なお、ハードマスク層15がCrOH膜である場合、CrとOの組成比 (原子比) が $\text{Cr} : \text{O} = 9 : 1 \sim 3 : 7$ であることが好ましい。

[0056] ハードマスク層15がCrOH膜である場合、Hの含有率は、 $0.1 \sim 13 \text{ at} \%$ であることがより好ましく、 $0.1 \sim 10 \text{ at} \%$ であることがさらに好ましく、 $0.1 \sim 8 \text{ at} \%$ であることが特に好ましい。また、CrとOの合計含有率は、 $87 \sim 99.9 \text{ at} \%$ であることがより好ましく、 $90 \sim 99.9 \text{ at} \%$ であることがさらに好ましく、 $92 \sim 99.9 \text{ at} \%$ であることが特に好ましい。またCrとOの組成比 (原子比) は、 $9 : 1 \sim 2.5 : 7.5$ であることが好ましく、 $8.5 : 1.5 \sim 2.5 : 7.5$ であることがさらに好ましく、 $8 : 2 \sim 2.5 : 7.5$ であることが特に好ましい。

[0057] ハードマスク層15 (すなわち、CrNH膜、CrOH膜) は、上記の構成であることにより、その結晶状態はアモルファスである。なお、本明細書において、「結晶状態がアモルファスである」と言った場合、全く結晶構造を持たないアモルファス構造となっているもの以外に、微結晶構造のものを含む。

ハードマスク層15 (CrNH膜、CrOH膜) がアモルファス構造の膜または微結晶構造の膜であることにより、ハードマスク層15の表面粗さが小さくなる。ハードマスク層15の表面粗さ (rms) は 0.5 nm 以下であることが好ましい。ここで、ハードマスク層15の表面粗さは原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope) を用いて測定で

きる。ハードマスク層15の表面粗さが大きいと、ハードマスク層15に形成されるパターンのエッジラフネスが大きくなり、パターンの寸法精度が悪くなる。パターンが微細になるに従いエッジラフネスの影響が顕著になるため、ハードマスク層15は表面が平滑であることが要求される。

ハードマスク層15の表面粗さ(rms)が0.5nm以下であれば、ハードマスク層15の表面が十分平滑であるため、エッジラフネスの影響によってパターンの寸法精度が悪化するおそれがない。ハードマスク層15の表面粗さ(rms)は0.4nm以下であることがより好ましく、0.3nm以下であることがさらに好ましい。

[0058] なお、ハードマスク層15(CrNH膜、CrOH膜)の結晶状態がアモルファスであること、すなわち、アモルファス構造であること、または微結晶構造であることは、X線回折(XRD)法によって確認できる。ハードマスク層15の結晶状態がアモルファス構造であるか、または微結晶構造であれば、XRD測定により得られる回折ピークにシャープなピークが見られない。

[0059] ハードマスク層15が結晶構造を有する膜であると、特定の結晶方位のみ選択的にエッチングが進むなどの理由によっても、ハードマスク層15に形成されるパターンのエッジラフネスが大きくなり、パターンの寸法精度が悪くなるおそれがある。

このような理由からも、ハードマスク層15(CrNH膜、CrOH膜)の結晶状態がアモルファスであることが好ましい。

[0060] ハードマスク層15の膜厚は、2~28nmであることが好ましく、2~25nmであることがより好ましい。

[0061] 上記のハードマスク層15(CrNH膜、CrOH膜)は公知の成膜方法、例えば、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といったスパッタリング法を実施することにより形成できる。スパッタリング法によって、ハードマスク層15(CrNH膜、CrOH膜)を形成する場合、ヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン

(Kr)、およびキセノン(Xe)からなる群から選ばれる少なくとも一種を含む不活性ガスと、酸素(O₂)および窒素(N₂)のいずれか一方と、水素(H₂)と、を含む雰囲気中でCrターゲットを用いたスパッタリング法を実施すればよい。マグネトロンスパッタリング法を用いる場合、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

[ハードマスク層の形成方法(CrNH膜の場合)]

スパッタガス：ArとN₂とH₂の混合ガス(H₂ガス濃度1~50vol%、好ましくは1~30vol%、N₂ガス濃度1~80vol%、好ましくは5~75vol%、Arガス濃度5~95vol%、好ましくは10~94vol%、ガス圧1.0×10⁻¹Pa~50×10⁻¹Pa、好ましくは1.0×10⁻¹Pa~40×10⁻¹Pa、より好ましくは1.0×10⁻¹Pa~30×10⁻¹Pa。)

投入電力：30~3000W、好ましくは100~3000W、より好ましくは500~3000W

成膜速度：0.5~60nm/min、好ましくは1.0~45nm/min、より好ましくは1.5~30nm/min

[ハードマスク層の形成方法(CrOH膜の場合)]

スパッタガス：ArとO₂とH₂の混合ガス(H₂ガス濃度1~50vol%、好ましくは1~30vol%、O₂ガス濃度1~80vol%、好ましくは5~75vol%、Arガス濃度5~95vol%、好ましくは10~94vol%、ガス圧1.0×10⁻¹Pa~50×10⁻¹Pa、好ましくは1.0×10⁻¹Pa~40×10⁻¹Pa、より好ましくは1.0×10⁻¹Pa~30×10⁻¹Pa。)

投入電力：30~3000W、好ましくは100~3000W、より好ましくは500~3000W

成膜速度：0.5~60nm/min、好ましくは1.0~45nm/min、より好ましくは1.5~30nm/min

なお、Ar以外の不活性ガスを使用する場合、その不活性ガスの濃度が上

記したArガス濃度と同じ濃度範囲にすることが好ましい。また、複数種類の不活性ガスを使用する場合、不活性ガスの合計濃度を上記したArガス濃度と同じ濃度範囲にすることが好ましい。

[0062] 本発明のEUVマスクブランク1は、反射層12、吸収層13、低反射層14およびハードマスク層15、ならびに必要なに応じて形成される保護層以外に、EUVマスクブランク分野において公知の機能膜を有していてもよい。このような機能膜の具体例としては、例えば、特表2003-501823号公報に記載されているもののように、基板の静電チャッキングを促すために、基板の裏面側に施される高誘電性コーティングが挙げられる。ここで、基板の裏面とは、図1の基板11において、反射層12が形成されている側とは反対側の面を指す。このような目的で基板の裏面に施す高誘電性コーティングは、シート抵抗が $100\Omega/\square$ 以下となるように、構成材料の電気伝導率と厚さを選択する。高誘電性コーティングの構成材料としては、公知の文献に記載されているものから広く選択できる。例えば、特表2003-501823号公報に記載の高誘電率のコーティング、具体的には、シリコン、TiN、モリブデン、クロム、TaSiからなるコーティングを適用できる。高誘電性コーティングの厚さは、例えば10~1000nmとできる。

高誘電性コーティングは、公知の成膜方法、例えば、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といったスパッタリング法、CVD法、真空蒸着法、電解メッキ法を用いて形成できる。

[0063] 次に、本発明のEUVマスクブランクにパターン形成する手順を図2~図6を参照して説明する。本発明のEUVマスクブランクにパターン形成する場合、図2に示すように、EUVマスクブランク1のハードマスク層15上にレジスト膜20を形成し、電子線描画機を用いて、図3に示すようにレジスト膜20にパターン形成する。次に、パターン形成されたレジスト膜をマスクとして、図4に示すように、ハードマスク層15にパターン形成する。なお、図4は、ハードマスク層15のパターン形成後、レジスト膜20を除

去した状態を示している。ハードマスク層15のパターン形成には、塩素系ガスプロセスによるエッチングを実施すればよい。次に、パターン形成されたハードマスク層15をマスクとして、図5に示すように、吸収層13および低反射層14にパターン形成する。吸収層13および低反射層14のパターン形成には、フッ素系ガスプロセスによるエッチングを実施すればよい。次に、図6に示すように、ハードマスク層15を除去する。ハードマスク層15の除去には、塩素系ガスプロセスによるエッチングを実施すればよい。

実施例

[0064] 以下、実施例を用いて本発明をさらに説明する。

(実施例1)

本実施例では、図1に示すEUVマスクブランク1を作製した。但し、反射層12と吸収層13と、の間には保護層を形成した。

成膜用の基板11として、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系のガラス基板（外形6インチ（152mm）角、厚さが6.3mm）を使用した。このガラス基板の20℃における熱膨張率は $0.05 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、ヤング率は67GPa、ポアソン比は0.17、比剛性は $3.07 \times 10^7 \text{m}^2/\text{s}^2$ である。このガラス基板を研磨により、表面粗さ（rms）が0.15nm以下の平滑な表面と100nm以下の平坦度に形成した。

[0065] 基板11の裏面側には、マグネトロンスパッタリング法を用いて厚さ100nmのCr膜を成膜することによって、シート抵抗 $100 \Omega/\square$ の高誘電性コーティングを施した。

平板形状をした通常の静電チャックに、形成したCr膜を介して前記基板11を固定して、該基板11の表面上にイオンビームスパッタリング法を用いてSi膜およびMo膜を交互に成膜することを40周期繰り返すことにより、基板面側の最下層にSi膜を有する、合計膜厚272nm（（4.5nm（Si膜）+2.3nm（Mo膜））×40回）のMo/Si多層反射膜（反射層12）を形成した。

さらに、Mo/Si多層反射膜（反射層12）上に、イオンビームスパッ

タリング法を用いてRu膜（膜厚2.5nm）と成膜することにより、保護層を形成した。

[0066] Si膜、Mo膜およびRu膜の成膜条件は以下の通りである。

[Si膜の成膜条件]

ターゲット：Siターゲット（ホウ素ドーブ）
スパッタガス：Arガス（ガス圧0.02Pa）
電圧：700V
成膜速度：0.077nm/sec
膜厚：4.5nm

[Mo膜の成膜条件]

ターゲット：Moターゲット
スパッタガス：Arガス（ガス圧0.02Pa）
電圧：700V
成膜速度：0.064nm/sec
膜厚：2.3nm

[Ru膜の成膜条件]

ターゲット：Ruターゲット
スパッタガス：Arガス（ガス圧0.02Pa）
電圧：500V
成膜速度：0.023nm/sec
膜厚：2.5nm

[0067] 次に、保護層上に、Ta、NおよびHを含有する吸収層13（TaNH膜）を、マグネトロンスパッタリング法を用いて形成した。吸収層13の成膜条件は以下の通りである。なお、吸収層13の組成比（原子比）は、後述するハードマスク層の分析に用いた装置および測定方法によって分析したところ、Ta：N：H=55：39：6であった。

[吸収層13（TaNH膜）の成膜条件]

ターゲット：Taターゲット

スパッタガス：ArとN₂とH₂の混合ガス（Ar：89vol%、N₂：8.3vol%、H₂：2.7vol%、ガス圧：0.46Pa）

投入電力：300W

成膜速度：1.5nm/min

膜厚：70nm

[0068] 次に、吸収層13（TaNH膜）上にTa、O、NおよびHを含有する低反射層14（TaONH膜）を形成した。低反射層14（TaONH膜）の成膜条件は以下の通りである。なお、吸収層13の組成比（原子比）は、後述するハードマスク層の分析に用いた装置および測定方法によって分析したところ、Ta：O：N：H=22：65：5：8であった。

[低反射層14（TaONH膜）の成膜条件]

ターゲット：Taターゲット

スパッタガス：ArとO₂とN₂とH₂の混合ガス（Ar：48vol%、O₂：36vol%、N₂：14vol%、H₂：2vol%、ガス圧：0.3Pa）

投入電力：450W

成膜速度：1.5nm/min

膜厚：10nm

[0069] 次に、低反射層14上に、Cr、NおよびHを含有するハードマスク層15（CrNH膜）を、マグネトロンスパッタリング法を用いて形成することにより、基板11上に反射層12、保護層、吸収層13、低反射層14およびハードマスク層15がこの順で形成されたEUVマスクブランク1を得た。

ハードマスク層15の成膜条件は以下の通りである。

[ハードマスク層15（CrNH膜）の成膜条件]

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：ArとN₂とH₂の混合ガス（Ar：89vol%、N₂：8.3vol%、H₂：2.7vol%、ガス圧：0.46Pa）

投入電力：2000W

成膜速度：5.5nm/min

膜厚：20nm

[0070] 上記の手順で得られたEUVマスクブランク1のハードマスク層15 (CrNH膜) に対し下記の評価(1)～(4)を実施した。

(1) 膜組成

ハードマスク層15 (CrNH膜) の組成を、X線光電子分光装置 (X-ray Photoelectron Spectrometer) (PERKIN ELEMER-PHI社製)、二次イオン質量分析装置 (Secondary Ion Mass Spectrometer) (PHI-ATOMIKA製)、およびラザフォード後方散乱分光装置 (Rutherford Back Scattering Spectroscopy) (神戸製鋼社製) を用いてそれぞれ測定した。ハードマスク層15 (CrNH膜) の組成比 (at%) は、Cr:N:H=55:39:6 (Crの含有率が55at%、Nの含有率が39at%、Hの含有率が6at%) である。

[0071] (2) 結晶状態

ハードマスク層15 (CrNH膜) の結晶状態を、X線回折装置 (X-Ray Diffractometer) (RIGAKU社製) で確認した。得られる回折ピークにはシャープなピークが見られないことから、ハードマスク層15 (CrNH膜) の結晶状態がアモルファス構造または微結晶構造であることを確認した。

[0072] (3) 表面粗さ

ハードマスク層15 (CrNH膜) の表面粗さは、原子間力顕微鏡 (SII製、SPI-3800) を用いて、dynamic force modeで測定した。表面粗さの測定領域は1 μ m \times 1 μ mであり、カンチレバーには、SI-DF40 (SII製) を用いた。ハードマスク層15の表面粗さ (rms) は0.35nmであった。

[0073] (4) エッチング特性

エッチング特性については、上記手順で作製されたEUVマスクブランク1を用いて評価する代わりに以下の方法で評価した。

RFプラズマエッチング装置の試料台(4インチ石英基板)上に、試料として吸収層13(TaNH膜)、低反射層14(TaONH膜)、ハードマスク層15(CrNH膜)が各々前記と同条件で成膜されたSiチップ(10mm×30mm)を設置した。前記の試料に対して、以下に示す塩素系ガスプロセスおよびフッ素系プロセスでプラズマRFエッチングした。

[塩素系ガスプロセス]

バイアスRF: 50W

エッチング時間: 120sec

トリガー圧力: 3Pa エッチング圧力: 0.3Pa

エッチングガス: Cl₂/He

ガス流量(Cl₂/Ar): 4/16sccm

電極基板間距離: 55mm

[フッ素系ガスプロセス]

バイアスRF: 50W

エッチング時間: 120sec

トリガー圧力: 3Pa

エッチング圧力: 0.3Pa

エッチングガス: CF₄/He

ガス流量(CF₄/He): 4/16sccm

電極基板間距離: 55mm

[0074] 表1に、TaNH膜、TaONH膜およびCrNH膜のエッチング速度を求めた結果を示す。フッ素系ガスプロセスの場合、CrNH膜はエッチング後の膜減り量が確認できず、エッチング速度をN.D.とした。すなわち、CrNH膜は吸収層13(TaNH膜)および低反射層14のエッチングに用いるフッ素系ガスプロセスに対して高いエッチング耐性を有しており、吸

収層 13 (TaNH膜) および低反射層 14 (TaONH膜) のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高い。

一方、CrNH膜は、ハードマスク層 15 のエッチングに用いる塩素系ガスプロセスに対して十分速いエッチング速度を有していた。塩素系ガスプロセスについて、TaONH膜に対するCrNH膜のエッチング選択比を下記式に基づいて算出した。

エッチング選択比＝

$$\frac{(\text{CrNH膜のエッチング速度})}{(\text{TaONH膜のエッチング速度})}$$

上記から計算されるエッチング選択比は 3.3 であり、十分なエッチング選択比が確保できていることが確認できた。

[0075] (実施例 2)

実施例 2 は、ハードマスク層 15 がCrOH膜であること以外は、実施例 1 と同様の手順でEUVマスクブランクを作製した。CrOH膜は以下の条件で成膜した。

[ハードマスク層 15 (CrOH膜) の成膜条件]

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：ArとO₂とH₂の混合ガス (Ar：89 vol%、O₂：8.3 vol%、H₂：2.7 vol%、ガス圧：0.46 Pa)

投入電力：2000W

成膜速度：5.5 nm/min

膜厚：20 nm

[0076] 上記の手順で得られたEUVマスクブランクのハードマスク層 15 (CrOH膜) に対し下記の評価 (1) ~ (4) を実施した。

(1) 膜組成

ハードマスク層 15 (CrOH膜) の組成を、実施例 1 と同様の方法で測定した結果、Cr：O：H＝55：39：6 (Crの含有率が55 at%、Oの含有率が39 at%、Hの含有率6 at%) である。

[0077] (2) 結晶状態

ハードマスク層 15 (CrOH膜) の結晶状態を、実施例 1 と同様の方法で測定した結果、得られる回折ピークにはシャープなピークが見られないことから、ハードマスク層 15 (CrOH膜) の結晶状態がアモルファス構造または微結晶構造であることを確認した。

[0078] (3) 表面粗さ

ハードマスク層 15 (CrOH膜) の表面粗さは、実施例 1 と同様の方法で測定した結果、表面粗さ (rms) は 0.40 nm であった。

[0079] (4) エッチング特性

エッチング特性については、実施例 1 と同様の方法で測定した結果を、表 1 に示す。フッ素系ガスプロセスの場合、CrOH膜はエッチング後の膜減り量が確認できず、エッチング速度を N. D. とした。すなわち、CrOH膜は、吸収層 13 (TaNH膜) および低反射層 14 のエッチングに用いるフッ素系ガスプロセスに対して高いエッチング耐性を有しており、吸収層 13 (TaNH膜) および低反射層 14 (TaONH膜) のエッチング条件におけるエッチング選択比が十分高い。

一方、CrOH膜は、ハードマスク層 15 のエッチングに用いる塩素系ガスプロセスに対して十分速いエッチング速度を有していた。塩素系ガスプロセスについて、TaONH膜に対するCrOH膜のエッチング選択比を下記式に基づいて算出した。

エッチング選択比＝

$$\frac{(\text{CrOH膜のエッチング速度})}{(\text{TaONH膜のエッチング速度})}$$

上記から計算されるエッチング選択比は 9.7 であり、十分なエッチング選択比が確保できていることが確認できた。

[0080] (実施例 3)

実施例 3 は、吸収層 13 を TaPdN膜として、さらに低反射層 14 を設けないこと以外は、実施例 1 および実施例 2 と同様の手順で EUV マスクブ

ランクを作製し、これらについて前述と同様にエッチング特性の評価を実施した。すなわち吸収層13 (TaPdN膜) と、ハードマスク層15 (CrNH膜またはCrOH膜) のエッチング選択比を比較した。TaPdN膜は以下の条件で成膜した。なお、吸収層13の組成比(原子比)は、実施例1と同様の装置および測定方法によって分析したところ、Pd : Ta : N = 80 : 15 : 5であった。

[吸収層13 (TaPdN膜) の成膜条件]

ターゲット : TaターゲットおよびPdターゲット

スパッタガス : ArとN₂混合ガス (Ar : 86 vol%、N₂ : 14 vol%、ガス圧 : 0.3 Pa)

投入電力 : Taターゲット = 150 W、Pdターゲット 75 W

成膜速度 : 19.1 nm/min 膜厚 : 50 nm

[0081] 表1に、実施例1と同様の方法で測定したTaPdN膜のエッチング速度を示す。フッ素系ガスプロセスの場合、吸収層13 (TaPdN膜) のエッチング速度は、4.0 nm/minであった。一方、実施例1および2で記載したように、CrNH膜およびCrOH膜は、フッ素系ガスプロセスに対して高いエッチング耐性を有しているため、吸収層13 (TaPdN膜) のエッチング条件におけるエッチング選択比は十分高い。

一方、塩素系ガスプロセスについて、TaPdN膜に対する、CrNH膜およびCrOH膜のエッチング選択比を下記式に基づいて算出した。

エッチング選択比 (CrNH膜の場合) =

(CrNH膜のエッチング速度) / (TaPdN膜のエッチング速度)

エッチング選択比 (CrOH膜の場合) =

(CrOH膜のエッチング速度) / (TaPdN膜のエッチング速度)

上記から計算されるTaPdN膜に対するエッチング選択比は、CrNH膜の場合6.2であり、CrOH膜の場合18.3であり、十分なエッチン

グ選択比が確保できていることが確認できた。

[0082] [表1]

	エッチング速度 (nm/min)	
	塩素系ガスプロセス	フッ素系ガスプロセス
TaNH膜	46.7	14.9
TaONH膜	4.7	14.9
TaPdN膜	2.5	4.0
CrNH膜	15.6	N.D.
CrOH膜	45.7	N.D.

[0083] (比較例1)

比較例1は、ハードマスク層15が、水素を含まないCrN膜であること以外は、実施例1と同様の手順でEUVマスクブランクを作製した。CrN膜は以下の条件で成膜した。

[ハードマスク層15 (CrN膜) の成膜条件]

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：ArとN₂との混合ガス (Ar：89vol%、N₂：11vol%、ガス圧：0.46Pa)

投入電力：2000W

成膜速度：5.5nm/min

膜厚：20nm

[0084] 上記の手順で得られたEUVマスクブランクのハードマスク層15 (CrN膜) に対して、膜組成を、実施例1と同様の方法で測定した結果、Cr：N=55：45 (Crの含有率が55at%、Nの含有率が45at%) である。

[0085] また、ハードマスク層15 (CrN膜) の結晶状態を、実施例1と同様の方法で測定した結果、得られる回折ピークにシャープなピークが見られることから、ハードマスク層15 (CrN膜) が結晶構造を有することが確認される。

[0086] また、ハードマスク層15 (CrN膜) の表面粗さは、実施例1と同様の方法で測定した結果、表面粗さ (rms) は0.65nmである。

[0087] 本比較例のCrN膜は、結晶構造を有し、表面粗さが大きいため、パター

ン形成時のラインエッジラフネスが大きくなることが予測されるので、EUVマスクブランクのハードマスク層として好ましくない。

[0088] (比較例2)

比較例2は、ハードマスク層15が、水素の含有率が15at%よりも高いCrNH膜であること以外は、実施例1と同様の手順でEUVマスクブランクを作製した。CrNH膜は以下の条件で成膜した。

[ハードマスク層15 (CrNH膜) の成膜条件]

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：ArとN₂とH₂の混合ガス (Ar：80vol%、N₂：5vol%、H₂：15vol%、ガス圧：0.46Pa)

投入電力：2000W

成膜速度：4.0nm/min

膜厚：20nm

[0089] 上記の手順で得られたEUVマスクブランクのハードマスク層15 (CrNH膜) に対して、膜組成を、実施例1と同様の方法で測定した結果、Cr：N：H=54：30：16 (Crの含有率が54at%、Nの含有率が30at%、Hの含有率が16at%) である。

[0090] また、ハードマスク層15 (CrNH膜) の結晶状態を、実施例1と同様の方法で測定した結果、得られる回折ピークにシャープなピークが見られることから、ハードマスク層15 (CrNH膜) が結晶構造を有することが確認される。

[0091] また、ハードマスク層15 (CrNH膜) の表面粗さは、実施例1と同様の方法で測定した結果、表面粗さ (rms) は0.70nmである。

[0092] 本比較例のCrNH膜は、結晶構造を有し、表面粗さが大きいいため、パターン形成時のラインエッジラフネスが大きくなることが予測され、EUVマスクブランクのハードマスク層として好ましくない。

[0093] (比較例3)

比較例3は、ハードマスク層15が、水素を含まないCrO膜であること

以外は、実施例2と同様の手順でEUVマスクブランクを作製した。CrO膜は以下の条件で成膜した。

[ハードマスク層15 (CrO膜) の成膜条件]

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：ArとO₂との混合ガス (Ar：89vol%、O₂：11vol%、ガス圧：0.46Pa)

投入電力：2000W

成膜速度：5.5nm/min

膜厚：20nm

[0094] 上記の手順で得られたEUVマスクブランクのハードマスク層15 (CrO膜) に対して、膜組成を、実施例1と同様の方法で測定した結果、Cr：O=55：45 (Crの含有率が55at%、Nの含有率が45at%) である。

[0095] また、ハードマスク層15 (CrO膜) の結晶状態を、実施例1と同様の方法で測定した結果、得られる回折ピークにシャープなピークが見られることから、ハードマスク層15 (CrO膜) が結晶構造を有することが確認される。

[0096] また、ハードマスク層15 (CrO膜) の表面粗さは、実施例1と同様の方法で測定した結果、表面粗さ (rms) は0.65nmである。

[0097] 本比較例のCrO膜は、結晶構造を有し、表面粗さが大きいため、パターン形成時のラインエッジラフネスが大きくなることが予測され、EUVマスクブランクのハードマスク層として好ましくない。

[0098] (比較例4)

比較例4は、ハードマスク層15が、水素の含有率が15at%よりも高いCrOH膜であること以外は、実施例1と同様の手順でEUVマスクブランクを作製した。CrOH膜は以下の条件で成膜した。

[ハードマスク層15 (CrOH膜) の成膜条件]

ターゲット：Crターゲット

スパッタガス：ArとO₂とH₂の混合ガス（Ar：80vol%、O₂：5vol%、H₂：15vol%、ガス圧：0.46Pa）

投入電力：2000W

成膜速度：4.2nm/min

膜厚：20nm

[0099] 上記の手順で得られたEUVマスクブランクのハードマスク層15（CrOH膜）に対して、膜組成を、実施例1と同様の方法で測定した結果、Cr：O：H=54：30：16（Crの含有率が54at%、Oの含有率が30at%、Hの含有率が16at%）である。

[0100] また、ハードマスク層15（CrOH膜）の結晶状態を、実施例1と同様の方法で測定した結果、得られる回折ピークにシャープなピークが見られることから、ハードマスク層15（CrOH膜）が結晶構造を有することが確認される。

[0101] また、ハードマスク層15（CrOH膜）の表面粗さは、実施例1と同様の方法で測定した結果、表面粗さ（rms）は0.75nmである。

[0102] 本比較例のCrOH膜は、結晶構造を有し、表面粗さが大きいため、パターン形成時のラインエッジラフネスが大きくなることが予測され、EUVマスクブランクのハードマスク層として好ましくない。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明によれば、高解像度のパターンを得る際に求められるレジストの薄膜化を達成でき、また、パターン形成後のラインエッジラフネスが大きくなることなく、高解像度のパターンを得ることができ、EUVリソグラフィ用反射型マスクブランクとして有用である。

なお、2011年2月1日出願された日本特許出願2011-019391号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

符号の説明

[0104] 1：EUVマスクブランク

- 1 1 : 基板
- 1 2 : 反射層 (多層反射膜)
- 1 3 : 吸収層
- 1 4 : 低反射層
- 1 5 : ハードマスク層
- 2 0 : レジスト膜

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、EUV光を反射する反射層と、EUV光を吸収する吸収層と、ハードマスク層と、が、この順に形成されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、
- 前記吸収層が、タンタル（Ta）およびパラジウム（Pd）のうち少なくとも一方を主成分とし、
- 前記ハードマスク層が、クロム（Cr）、窒素（N）および水素（H）を含有し、
- 前記ハードマスク層における、CrおよびNの合計含有率が85～99.9at%であり、Hの含有率が0.1～15at%であることを特徴とするEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項2] 基板上に、EUV光を反射する反射層と、EUV光を吸収する吸収層と、マスクパターンの検査光（波長190～260nm）に対する低反射層と、ハードマスク層と、が、この順に形成されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、
- 前記吸収層が、タンタル（Ta）およびパラジウム（Pd）のうち少なくとも一方を主成分とし、
- 前記低反射層が、タンタル（Ta）およびパラジウム（Pd）のうち少なくとも一方と、酸素（O）と、を主成分とし、
- 前記ハードマスク層が、クロム（Cr）、窒素（N）および水素（H）を含有し、
- 前記ハードマスク層における、CrおよびNの合計含有率が85～99.9at%であり、Hの含有率が0.1～15at%であることを特徴とするEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項3] 前記ハードマスク層において、CrとNの組成比（原子比）がCr：N＝9：1～3：7であることを特徴とする請求項1または2に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。
- [請求項4] 前記ハードマスク層が、ヘリウム（He）、アルゴン（Ar）、ネ

オン (N e)、クリプトン (K r)、およびキセノン (X e) からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む不活性ガスと、窒素 (N₂) と、水素 (H₂) と、を含む雰囲気中でC rターゲットを用いたスパッタリング法を行うことにより形成されることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のE U Vリソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項5]

基板上に、E U V光を反射する反射層と、E U V光を吸収する吸収層と、ハードマスク層と、が、この順に形成されたE U Vリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記吸収層が、タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方を主成分とし、

前記ハードマスク層が、クロム (C r)、酸素 (O) および水素 (H) を含有し、

前記ハードマスク層における、C rおよびOの合計含有率が85～99.9at%であり、Hの含有率が0.1～15at%であることを特徴とするE U Vリソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項6]

基板上に、E U V光を反射する反射層と、E U V光を吸収する吸収層と、マスクパターンの検査光 (波長190～260nm) に対する低反射層と、ハードマスク層と、が、この順に形成されたE U Vリソグラフィ用反射型マスクブランクであって、

前記吸収層が、タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方を主成分とし、

前記低反射層が、タンタル (T a) およびパラジウム (P d) のうち少なくとも一方と、酸素 (O) と、を主成分とし、

前記ハードマスク層が、クロム (C r)、酸素 (O) および水素 (H) を含有し、

前記ハードマスク層における、C rおよびOの合計含有率が85～99.9at%であり、Hの含有率が0.1～15at%であること

を特徴とするEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項7] 前記ハードマスク層において、CrとOの組成比（原子比）がCr : O = 9 : 1 ~ 3 : 7であることを特徴とする請求項5または6に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項8] 前記ハードマスク層が、ヘリウム（He）、アルゴン（Ar）、ネオン（Ne）、クリプトン（Kr）、およびキセノン（Xe）からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む不活性ガスと、酸素（O₂）と、水素（H₂）と、を含む雰囲気中でCrターゲットを用いたスパッタリング法を行うことにより形成されることを特徴とする請求項5~7のいずれか一項に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項9] 前記ハードマスク層の結晶状態が、アモルファスであることを特徴とする請求項1~8のいずれか一項に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

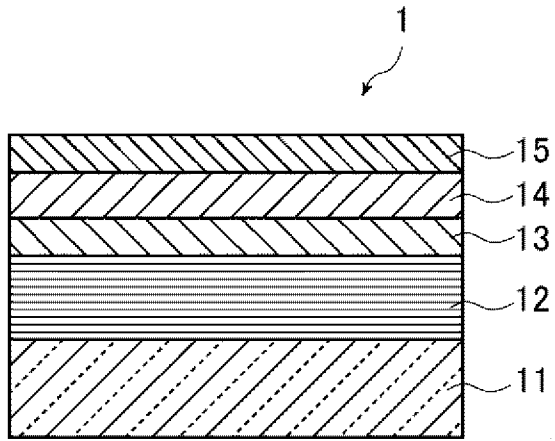
[請求項10] 前記ハードマスク層の表面の表面粗さ（rms）が、0.5nm以下であることを特徴とする請求項1~9のいずれか一項に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

[請求項11] 前記ハードマスク層の膜厚が、2~30nmであることを特徴とする請求項1~10のいずれか一項に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

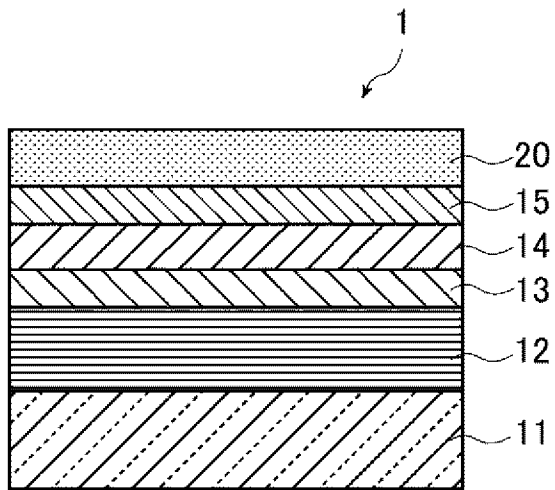
[請求項12] 前記反射層と前記吸収層との間に、前記吸収層へのパターン形成時に前記反射層を保護するための保護層が形成されており、

前記保護層が、Ru、Ru化合物、SiO₂およびCr化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種で形成されることを特徴とする請求項1~11のいずれか一項に記載のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク。

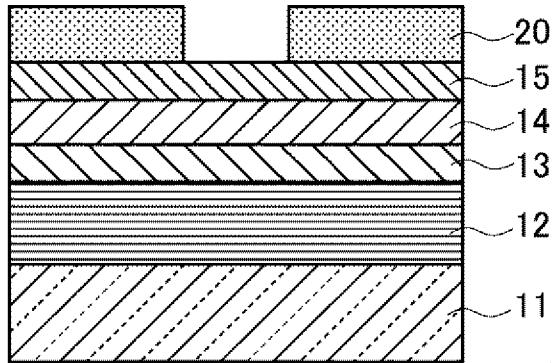
[図1]



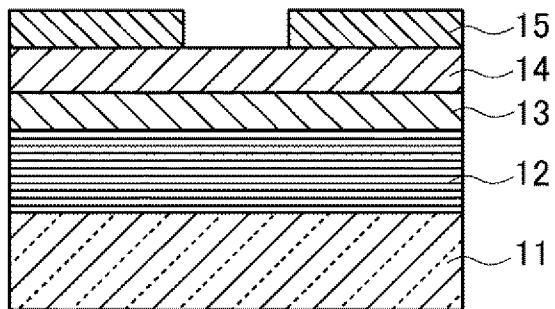
[図2]



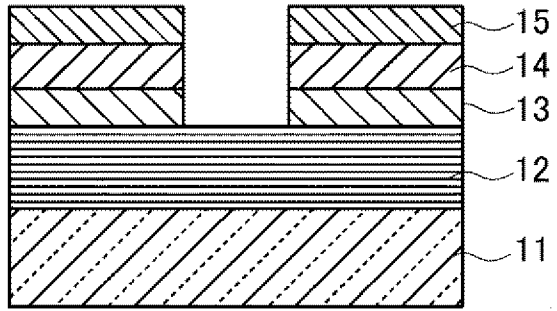
[図3]



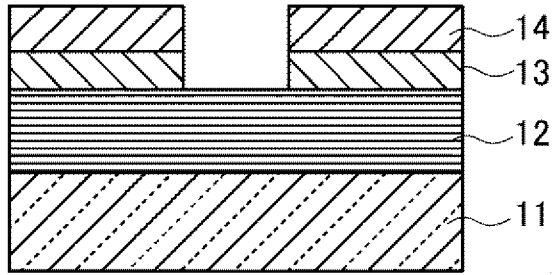
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/027(2006.01) i, G03F1/24(2012.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L21/027, G03F1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-54899 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 12 March 2009 (12.03.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-12
A	JP 2009-21582 A (Advanced Mask Technology Center GmbH & Co. KG.), 29 January 2009 (29.01.2009), entire text; all drawings & US 2008/318139 A1 & DE 102007028800 A1	1-12
A	JP 2008-78551 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), paragraphs [0022] to [0056]; all drawings (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 April, 2012 (19.04.12)	Date of mailing of the international search report 01 May, 2012 (01.05.12)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052012

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-72127 A (Applied Materials Inc.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0011] to [0050]; fig. 1 to 3 & US 2008/070128 A1 & US 7771895 B2 & EP 1901120 A1 & KR 2008/025294 A & TW 2008/023994 A & CN 101144973 A	1-12
A	JP 2007-250613 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraphs [0026] to [0083]; all drawings (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/027 (2006.01)i, G03F1/24 (2012.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/027, G03F1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-54899 A (凸版印刷株式会社) 2009.03.12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2009-21582 A (アドバンスド マスク テクノロジー センター ゲーエムベ ーハー ウント ツェーオー カーゲー) 2009.01.29, 全文, 全図 & US 2008/318139 A1 & DE 102007028800 A1	1-12
A	JP 2008-78551 A (凸版印刷株式会社) 2008.04.03, [0022] ~ [0056], 全図 (ファミリーなし)	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.04.2012

国際調査報告の発送日

01.05.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植木 隆和

2M

3706

電話番号 03-3581-1101 内線 3274

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-72127 A (アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド) 2008.03.27, [0011] ~ [0050], 図1~図3 & US 2008/070128 A1 & US 7771895 B2 & EP 1901120 A1 & KR 2008/025294 A & TW 2008/023994 A & CN 101144973 A	1-12
A	JP 2007-250613 A (凸版印刷株式会社) 2007.09.27, [0026] ~ [0083], 全図 (ファミリーなし)	1-12