

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7689790号  
(P7689790)

(45)発行日 令和7年6月9日(2025.6.9)

(24)登録日 令和7年5月30日(2025.5.30)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 1/24 (2012.01)

G 0 3 F 1/24

G 0 3 F 7/20 (2006.01)

G 0 3 F 7/20 5 0 3

G 0 3 F 7/20 5 2 1

請求項の数 16 (全18頁)

(21)出願番号	特願2020-117891(P2020-117891)	(73)特許権者	000113263
(22)出願日	令和2年7月8日(2020.7.8)		H O Y A 株式会社
(65)公開番号	特開2021-39335(P2021-39335A)		東京都新宿区西新宿六丁目 1 0 番 1 号
(43)公開日	令和3年3月11日(2021.3.11)	(74)代理人	100113343
審査請求日	令和5年7月5日(2023.7.5)		弁理士 大塚 武史
(31)優先権主張番号	特願2019-159908(P2019-159908)	(72)発明者	浜本 和宏
(32)優先日	令和1年9月2日(2019.9.2)		東京都新宿区西新宿六丁目 1 0 番 1 号
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		H O Y A 株式会社内
前置審査		(72)発明者	打田 崇
			東京都新宿区西新宿六丁目 1 0 番 1 号
			H O Y A 株式会社内
		審査官	坂上 大貴

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射膜付基板、マスクブランク、反射型マスク、及び半導体デバイスの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反射膜付基板であって、  
対向する 2 つの主表面と前記 2 つの主表面の外縁に接続する端面を有する基板と、  
一方の前記主表面上と前記端面上の少なくとも一部に形成された反射膜とからなり、  
前記主表面上の反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造を有し、  
前記端面上の反射膜は、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中  
で含有量が最も多い元素を含む単層構造、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前  
記高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む界面を有していない単層構造の膜、又は前  
記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素が混  
合又は拡散された単層構造の膜を有し、  
前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と  
前記高屈折率層中で最も含有量が多い元素の合計含有量〔原子％〕に対する、前記低屈折  
率層中で含有量が最も多い元素の含有量〔原子％〕の比率が 0 . 4 よりも小さいことを特  
徴とする反射膜付基板。

【請求項 2】

前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素  
と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素の合計含有量〔原子％〕に対する、前記低屈  
折率層中で含有量が最も多い元素の含有量〔原子％〕の  $L / [ L + H ]$  比率が、前記主表  
面上の反射膜の全体での  $L / [ L + H ]$  比率よりも小さいことを特徴とする請求項 1 に記

載の反射膜付基板。

【請求項 3】

前記反射膜の前記端面に形成されている部分の膜厚は、前記反射膜の前記主表面に形成されている部分の膜厚よりも薄いことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の反射膜付基板。

【請求項 4】

前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素は、モリブデンであり、前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素は、ケイ素であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の反射膜付基板。

【請求項 5】

前記端面に形成されている反射膜の表面粗さ（二乗平均平方根粗さ） $R_q$  は  $1.5 \text{ nm}$  以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の反射膜付基板。

10

【請求項 6】

マスクブランクであって、  
対向する 2 つの主表面と前記 2 つの主表面の外縁に接続する端面を有する基板と、  
一方の前記主表面上と前記端面上の少なくとも一部に形成された反射膜と、  
前記反射膜上に形成されたパターン形成用薄膜とからなり、  
前記主表面上の反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造を有し、  
前記端面上の反射膜は、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む単層構造、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む界面を有していない単層構造の膜、又は前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素が混合又は拡散された単層構造の膜を有し、  
前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で最も含有量が多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素の合計含有量 [原子%] に対する、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素の含有量 [原子%] の比率が  $0.4$  よりも小さいことを特徴とするマスクブランク。

20

【請求項 7】

前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素の合計含有量 [原子%] に対する、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素の含有量 [原子%] の  $L / [L + H]$  比率が、前記主表面上の反射膜の全体での  $L / [L + H]$  比率よりも小さいことを特徴とする請求項 6 に記載のマスクブランク。

30

【請求項 8】

前記反射膜の前記端面に形成されている部分の膜厚は、前記反射膜の前記主表面に形成されている部分の膜厚よりも薄いことを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載のマスクブランク。

【請求項 9】

前記低屈折率層で含有量が最も多い元素は、モリブデンであり、前記高屈折率層で含有量が最も多い元素は、ケイ素であることを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれかに記載のマスクブランク。

40

【請求項 10】

前記端面に形成されている反射膜の表面粗さ（二乗平均平方根粗さ） $R_q$  は  $1.5 \text{ nm}$  以上であることを特徴とする請求項 6 乃至 9 のいずれかに記載のマスクブランク。

【請求項 11】

反射型マスクであって、  
対向する 2 つの主表面と前記 2 つの主表面の外縁に接続する端面を有する基板と、  
一方の前記主表面上と前記端面上の少なくとも一部に形成された反射膜と、  
前記反射膜上に形成され、転写パターンを備える薄膜とからなり、  
前記主表面上の反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造を有し、  
前記端面上の反射膜は、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中

50

で含有量が最も多い元素を含む単層構造、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む界面を有していない単層構造の膜、又は前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素が混合又は拡散された単層構造の膜を有し、

前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素の合計含有量〔原子％〕に対する、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素の含有量〔原子％〕の比率が0.4よりも小さいことを特徴とする反射型マスク。

【請求項12】

前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素の合計含有量〔原子％〕に対する、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素の含有量〔原子％〕の $L / [L + H]$ 比率が、前記主表面上の反射膜の全体での $L / [L + H]$ 比率よりも小さいことを特徴とする請求項11に記載の反射型マスク。

10

【請求項13】

前記反射膜の前記端面に形成されている部分の膜厚は、前記反射膜の前記主表面に形成されている部分の膜厚よりも薄いことを特徴とする請求項11又は12に記載の反射型マスク。

【請求項14】

前記低屈折率層で含有量が最も多い元素は、モリブデンであり、前記高屈折率層で含有量が最も多い元素は、ケイ素であることを特徴とする請求項11乃至13のいずれかに記載の反射型マスク。

20

【請求項15】

前記端面に形成されている反射膜の表面粗さ（二乗平均平方根粗さ） $R_q$ は1.5nm以上であることを特徴とする請求項11乃至14のいずれかに記載の反射型マスク。

【請求項16】

請求項11乃至15のいずれかに記載の反射型マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、EUVリソグラフィに用いられる反射膜付基板、マスクブランク、反射型マスク、及び半導体デバイスの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体装置の製造工程では、フォトリソグラフィ法を用いて微細パターンの形成が行われている。また、この微細パターンの形成には通常何枚ものフォトマスクと呼ばれている転写用マスクが使用される。この転写用マスクは、一般に透光性のガラス基板上に、金属薄膜等からなる微細パターンを設けたものであり、この転写用マスクの製造においてもフォトリソグラフィ法が用いられている。

40

【0003】

また、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、「EUV」と呼ぶ。）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。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0.2～100nm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

50

体膜がパターン状に形成されたものである（例えば、特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開 2009/116348 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

近年、リソグラフィ工程での微細化に対する要求が高まることにより、そのリソグラフィ工程での課題が顕著になりつつある。その 1 つが、EUV リソグラフィ工程での EUV 光照射による露光機のミラーやマスクへのコンタミネーション付着の問題である。

10

【0006】

この問題を解決するために、露光チャンバー内を水素ラジカルなどの水素雰囲気にして EUV 露光中のコンタミネーション付着を抑制する技術や、水素プラズマによってコンタミネーションを除去する洗浄方法などが用いられ始めている。

【0007】

しかしながら、上記の技術を適用した場合、水素がマスクの膜中へ侵入し、凝集して、膜の膨れとなる、いわゆる「プリスター」の発生が新たな問題となっている。このような膜が膨れて破裂すると、発塵による露光チャンバー内部の汚染を引き起こす。膜中に侵入した水素は、膜の材料にもよるが、他の膜との界面で捕捉されやすく、プリスターは積層した 2 つの膜の界面で発生しやすいことが判明している。

20

【0008】

ところで、EUV リソグラフィにおいて用いられる反射型マスクは、基板上に露光光（EUV 光）を反射する反射膜が形成されている。この反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造の多層膜であり、例えばスパッタ法を用いて基板の一方の主表面上に形成される。この場合、基板の一方の主表面上に形成されるのみならず、基板の端面にも回り込んで膜が堆積する。この端面に堆積した膜が、主表面上に形成された膜と類似した多層膜構造を有すると、その多層膜の界面でのプリスター発生のリスクが大きくなる。

【0009】

30

そこで本発明は、その目的とするところは、第一に、特に基板の端面上に形成された反射膜でのプリスターの発生を抑制できる反射膜付基板及びマスクブランクを提供することであり、第二に、このマスクブランクを使用し、特に基板の端面上に形成された反射膜でのプリスターの発生を抑制できる反射型マスクを提供することである。また、この反射型マスクを用いた半導体デバイスの製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決するため、基板主表面上に反射膜を形成する際、基板の端面上にも回り込んで付着した膜の構造に特に着目して、鋭意検討を続けた結果、本発明を完成したものである。

40

すなわち、上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

【0011】

（構成 1）

反射膜付基板であって、対向する 2 つの主表面と前記 2 つの主表面の外縁に接続する端面を有する基板と、一方の前記主表面上と前記端面上の少なくとも一部に形成された反射膜とからなり、前記主表面上の反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造を有し、前記端面上の反射膜は、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む単層構造を有することを特徴とする反射膜付基板。

【0012】

50

## (構成 2)

前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で最も含有量が多い元素の合計含有量 [ 原子 % ] に対する、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素の含有量 [ 原子 % ] の比率が 0 . 4 よりも小さいことを特徴とする構成 1 に記載の反射膜付基板。

## (構成 3)

前記反射膜の前記端面に形成されている部分の膜厚は、前記反射膜の前記主表面に形成されている部分の膜厚よりも薄いことを特徴とする構成 1 又は 2 に記載の反射膜付基板。

## 【 0 0 1 3 】

## (構成 4)

前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素は、モリブデンであり、前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素は、ケイ素であることを特徴とする構成 1 乃至 3 のいずれかに記載の反射膜付基板。

## (構成 5)

前記端面に形成されている反射膜の表面粗さ ( 二乗平均平方根粗さ )  $R_q$  は 1 . 5 nm 以上であることを特徴とする構成 1 乃至 4 のいずれかに記載の反射膜付基板。

## 【 0 0 1 4 】

## (構成 6)

マスクブランクであって、対向する 2 つの主表面と前記 2 つの主表面の外縁に接続する端面を有する基板と、一方の前記主表面上と前記端面上の少なくとも一部に形成された反射膜と、前記反射膜上に形成されたパターン形成用薄膜とからなり、前記主表面上の反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造を有し、前記端面上の反射膜は、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む単層構造を有することを特徴とするマスクブランク。

## 【 0 0 1 5 】

## (構成 7)

前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で最も含有量が多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素の合計含有量 [ 原子 % ] に対する、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素の含有量 [ 原子 % ] の比率が 0 . 4 よりも小さいことを特徴とする構成 6 に記載のマスクブランク。

## (構成 8)

前記反射膜の前記端面に形成されている部分の膜厚は、前記反射膜の前記主表面に形成されている部分の膜厚よりも薄いことを特徴とする構成 6 又は 7 に記載のマスクブランク。

## 【 0 0 1 6 】

## (構成 9)

前記低屈折率層で含有量が最も多い元素は、モリブデンであり、前記高屈折率層で含有量が最も多い元素は、ケイ素であることを特徴とする構成 6 乃至 8 のいずれかに記載のマスクブランク。

## (構成 10)

前記端面に形成されている反射膜の表面粗さ ( 二乗平均平方根粗さ )  $R_q$  は 1 . 5 nm 以上であることを特徴とする構成 6 乃至 9 のいずれかに記載のマスクブランク。

## 【 0 0 1 7 】

## (構成 11)

反射型マスクであって、対向する 2 つの主表面と前記 2 つの主表面の外縁に接続する端面を有する基板と、一方の前記主表面上と前記端面上の少なくとも一部に形成された反射膜と、前記反射膜上に形成され、転写パターンを備える薄膜とからなり、前記主表面上の反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造を有し、前記端面上の反射膜は、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む単層構造を有することを特徴とする反射型マスク。

## 【 0 0 1 8 】

10

20

30

40

50

(構成 1 2)

前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素の合計含有量 [ 原子 % ] に対する、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素の含有量 [ 原子 % ] の比率が 0 . 4 よりも小さいことを特徴とする構成 1 1 に記載の反射型マスク。

(構成 1 3)

前記反射膜の前記端面に形成されている部分の膜厚は、前記反射膜の前記主表面に形成されている部分の膜厚よりも薄いことを特徴とする構成 1 1 又は 1 2 に記載の反射型マスク。

【 0 0 1 9 】

10

(構成 1 4)

前記低屈折率層で含有量が最も多い元素は、モリブデンであり、前記高屈折率層で含有量が最も多い元素は、ケイ素であることを特徴とする構成 1 1 乃至 1 3 のいずれかに記載の反射型マスク。

(構成 1 5)

前記端面に形成されている反射膜の表面粗さ ( 二乗平均平方根粗さ )  $R_q$  は 1 . 5 nm 以上であることを特徴とする構成 1 1 乃至 1 4 のいずれかに記載の反射型マスク。

【 0 0 2 0 】

(構成 1 6)

構成 1 1 乃至 1 5 のいずれかに記載の反射型マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法。

20

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、上記端面上の反射膜は、低屈折率層中で含有量が最も多い元素と高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む単層構造を有するので、特に基板の端面上に形成された反射膜でのプリスターの発生を抑制できる反射膜付き基板及びマスクブランクを提供することができる。

【 0 0 2 2 】

また、本発明によれば、このマスクブランクを使用し、特に基板の端面上に形成された反射膜でのプリスターの発生を抑制できる反射型マスクを提供することができる。

30

また、本発明によれば、この反射型マスクを用いた半導体デバイスの製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

【図 1】本発明の反射膜付基板の一実施の形態の構成を示す断面図である。

【図 2】反射膜の膜構成を示す断面図である。

【図 3】本発明のマスクブランクの一実施の形態の構成を示す断面図である。

【図 4】本発明のマスクブランクを用いて製造された反射型マスクの断面構成図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 4 】

40

以下、本発明の実施の形態を詳述する。

[ 反射膜付基板 ]

まず、本発明に係る反射膜付基板について説明する。

図 1 は、本発明の反射膜付基板の一実施の形態の構成を示す断面図である。

図 1 に示すように、本発明の一実施の形態に係る反射膜付き基板 1 0 は、基板 1 と反射膜 2 とを備える。

上記基板 1 は、対向する 2 つの主表面 1 a、1 b と、この 2 つの主表面 1 a、1 b の外縁に接続する端面 1 c、1 d を有する。

【 0 0 2 5 】

なお、本発明に用いる上記基板 1 は、全体が矩形状のものであるため、2 つの主表面 1

50

a、1 bの外縁に接続する4つの端面を有する。本発明において「端面」とはこれら4つの端面を指すものとする。図1の断面図では、4つの端面のうち、基板の左右に対向する一方の2つの端面1 c、1 dが示されているが、基板の前後にも対向するもう一方の2つの端面を有する。従って、図1には図示されていないもう一方の2つの端面に関しても、上記反射膜2は少なくとも一部に形成されている。以下の本実施形態の説明では、説明の便宜上、2つの端面1 c、1 dに関して説明するが、図1には図示されていないもう一方の対向する2つの端面に関しても同様である。

【0026】

上記反射膜2は、一方の主表面1 a上と端面1 c、1 d上の少なくとも一部に形成されている。

【0027】

上記主表面1 a上に形成されている反射膜2 aは、図2に示すように、低屈折率層2 1と高屈折率層2 2とを交互に積層させた多層膜構造を有している。なお、本明細書において、低屈折率と高屈折率は、EUV光の波長に対する屈折率を基準にしている。

また、上記端面1 c、1 d上に形成されている反射膜2 c、2 dは、上記低屈折率層2 1中で含有量が最も多い元素と上記高屈折率層2 2中で含有量が最も多い元素を含む単層構造を有している。

【0028】

ここで、低屈折率層2 1中で含有量が最も多い元素は、その含有量が50原子%を超えることが好ましく、70原子%以上であるとより好ましく、90原子%以上であるとさらに好ましい。同様に、高屈折率層2 2中で含有量が最も多い元素は、その含有量が50原子%を超えることが好ましく、70原子%以上であるとより好ましく、90原子%以上であるとさらに好ましい。

【0029】

一方、上記端面1 c、1 d上に形成されている反射膜2 c、2 dは、上記低屈折率層2 1の主成分の構成元素と上記高屈折率層2 2の主成分の構成元素が混合した材料を含む単層構造を有していてもよい。

【0030】

ここで、低屈折率層2 1（高屈折率層2 2）の「主成分の構成元素」とは、低屈折率層2 1（高屈折率層2 2）の層中の含有量が、5原子%未満の元素を除いた構成元素のことをいう。すなわち、この場合における低屈折率層2 1（高屈折率層2 2）中の「主成分の構成元素」の合計含有量は95原子%以上である。従って、成膜された反射膜に例えば、ターゲット材料に含まれる不純物成分や成膜室内のシールド等の構造物に由来する不純物成分などが含まれている場合であっても、そのような成分は低屈折率層又は高屈折率層の主成分の構成元素ではない。

【0031】

EUV露光用の場合、上記基板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く用いられ、この範囲の低熱膨張係数を有する素材としては、例えば、SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系ガラス、多成分系ガラスセラミックス等を用いることが出来る。

【0032】

上記基板1として上記ガラス基板を用いる場合、ガラス基板の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。EUV露光用の場合、ガラス基板の転写パターンが形成される側の主表面132mm×132mmの領域、若しくは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。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に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1μm以下、好ましくは0.5μm以下である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 3 】

また、上記反射膜 2 は、低屈折率層 2 1 と高屈折率層 2 2 を交互に積層させた多層膜であり、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 4 0 ~ 6 0 周期程度積層された多層膜が用いられる。

例えば、波長 1 3 ~ 1 4 n m の E U V 光に対する反射膜としては、M o 膜（低屈折率層）と S i 膜（高屈折率層）を交互に 4 0 周期以上で積層した M o / S i 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、R u / S i 周期多層膜、M o / B e 周期多層膜、M o 化合物 / S i 化合物周期多層膜、S i / N b 周期多層膜、S i / M o / R u 周期多層膜、S i / M o / R u / M o 周期多層膜、S i / R u / M o / R u 周期多層膜などがある。上記反射膜 2 は、露光波長により、材質を適宜選択すればよい。上記反射膜 2 は、例えばイオンビームスパッタリング法や、原子層堆積法（A L D : Atomic Layer Deposition）で形成することができる。

10

## 【 0 0 3 4 】

本発明者は、前述の課題を解決するため、基板主表面上に反射膜を形成する際、基板の端面上にも回り込んで付着した膜の構造に特に着目して、鋭意検討を行った。その結果、基板の端面上に付着した反射膜は、露光光に対する反射機能は全く不要であり、よって基板の主表面に形成される反射膜のような多層膜構造をとる必要はないことを見出した。さらに、プリスターの発生の抑制の観点から、膜中に界面を有していない単層構造の膜であることが課題解決につながることを見出した。

20

## 【 0 0 3 5 】

以上説明した本実施の形態に係る反射膜付基板 1 0 においては、基板 1 の主表面上に上記反射膜 2 を成膜した際、基板 1 の上記端面 1 c（または 1 d）上にも回り込んで形成された反射膜 2 c（または 2 d）は、低屈折率層 2 1 中で含有量が最も多い元素（例えばモリブデン）と上記高屈折率層 2 2 中で含有量が最も多い元素（例えばケイ素）を含む単層構造を有している。この反射膜 2 c（または 2 d）は、少なくとも上記低屈折率層 2 1 中で含有量が最も多い元素と上記高屈折率層 2 2 中で含有量が最も多い元素を混合、拡散させることによって形成されている。このような反射膜 2 c（または 2 d）は、明確な界面を有していない単層構造の膜となる。

また、反射膜 2 c（または 2 d）は、上記反射膜 2 の膜構成材料である上記低屈折率層 2 1 の主成分の構成元素（例えばモリブデン）と上記高屈折率層 2 2 の主成分の構成元素（例えばケイ素）を混合、拡散させることによって、界面を有していない単層構造の膜となっている。

30

そのため、本実施の形態の反射膜付基板 1 0 を用いて作製される後述のマスクブランク及び反射型マスクを用いた E U V 露光中に、水素ラジカルや水素プラズマによるコンタミネーション付着を抑制する技術を適用しても、プリスターの発生のリスクを大きく低減することが可能である。

## 【 0 0 3 6 】

一方、上述のとおり、反射膜 2 c（または 2 d）は、上記反射膜 2 の膜構成材料である上記低屈折率層 2 1 の主成分の構成元素（例えばモリブデン）と上記高屈折率層 2 2 の主成分の構成元素（例えばケイ素）を混合、拡散させることによって、界面を有していない単層構造の膜とすることもできる。この場合の反射膜付基板 1 0 も、これを用いて作製される後述のマスクブランク及び反射型マスクを用いた E U V 露光中に、水素ラジカルや水素プラズマによるコンタミネーション付着を抑制する技術を適用しても、プリスターの発生のリスクを大きく低減することが可能である。

40

## 【 0 0 3 7 】

本発明に係る反射膜付基板の膜構成は、図 1 に示すように、基板 1 上に、少なくとも、露光光（例えば E U V 光）を反射する反射膜 2 を有する構成であればよく、さらに後述の下地層や、反射膜 2 上に形成される保護膜等の他の膜を有する構成であってもよい。

## 【 0 0 3 8 】

なお、図 1 に示す本実施の形態に係る上記基板 1 では、対向する 2 つの主表面 1 a、1

50



bの外縁に接続する端面は、これら2つの主表面にほぼ直交する面であるが、基板端面が面取面を有する場合もある。すなわち、基板の端面が、2つの主表面にほぼ直交する側面と、この側面と2つの主表面の外縁を接続する2つの面取面とを有し、これら側面上と面取面上の少なくとも一部に上記反射膜2が形成されている場合、「端面上の反射膜」とは、これら側面上と面取面上の少なくとも一部に形成された反射膜をいうものとする。

#### 【0039】

同様に、本実施の形態の反射膜付基板10において、上記端面1c（または1d）上に形成されている反射膜2c（または2d）に含まれる上記低屈折率層21中で含有量が最も多い元素（上記低屈折率層21の主成分の構成元素。例えばモリブデン。）と上記高屈折率層22中で含有量が最も多い元素（上記高屈折率層22の主成分の構成元素。例えばケイ素。）の合計含有量〔原子％〕に対する、上記低屈折率層21中で含有量が最も多い元素（上記低屈折率層21の主成分の構成元素）の含有量〔原子％〕の比率（以下、 $L/[L+H]$ 比率という。）が0.4よりも小さいことが好ましい。基板1の上記主表面1a上に形成された反射膜2aは、反射率の観点から、低屈折率層と高屈折率層の厚さの比率は4：6（すなわち、主表面1a上に形成された反射膜2aの全体での $L/[L+H]$ 比率が0.4。）が好ましい。

#### 【0040】

これに対し、本実施の形態の端面1c（または1d）上に形成されている反射膜2c（または2d）は、低屈折率層21中で含有量が最も多い元素と上記高屈折率層22中で含有量が最も多い元素を含む単層構造の膜である。または、反射膜2c（または2d）は、低屈折率層21の主成分の構成元素と高屈折率層22の主成分の構成元素が混合した単層構造の膜である。また、低屈折率層21中で含有量が最も多い元素（低屈折率層21の主成分の構成元素）は、遷移金属（例えばモリブデン）が用いられることが多い。低屈折率層21中で含有量が最も多い元素（低屈折率層21の主成分の構成元素）は、高屈折率層22中で含有量が最も多い元素（高屈折率層22の主成分の構成元素）に比べて耐薬性が低く、単層膜から溶出しやすい。この観点から、上記端面1c（または1d）上に形成されている反射膜2c（または2d）での $L/[L+H]$ 比率は、主表面1a上に形成された反射膜2aの全体での $L/[L+H]$ 比率よりも小さいことが好ましいといえる。上記端面1c（または1d）上に形成されている反射膜2c（または2d）での $L/[L+H]$ 比率は、0.33以下であることが好ましく、0.3以下であるとより好ましい。特に、低屈折率層21中で含有量が最も多い元素（低屈折率層の主成分の構成元素）が遷移金属であり、高屈折率層22中で含有量が最も多い元素（高屈折率層の主成分の構成元素）がケイ素である場合、遷移金属シリサイド系材料の化学量論的に安定な比率である遷移金属：ケイ素＝1：2よりも遷移金属の含有量が少ない方が、耐薬性が向上する。

#### 【0041】

また、上記反射膜2の上記端面に形成されている部分の膜厚（上記反射膜2c（または2d）の膜厚）は、上記反射膜2の上記主表面に形成されている部分の膜厚（上記反射膜2aの膜厚）よりも薄いことが望ましい。上記反射膜2の上記端面に形成されている部分の膜厚が厚いと、基板端面における膜剥がれによる発塵のリスクが高くなる。また、膜中に界面が形成される可能性が高くなる。上記反射膜2aの膜厚に対する上記反射膜2c（または2d）の膜厚の比率は、0.4以下であると好ましく、0.3以下であるとより好ましい。

#### 【0042】

また、上記端面1c（または1d）上に形成されている反射膜2c（または2d）の表面粗さ（二乗平均平方根粗さ） $R_q$ は例えば1.5nm以上である。なお、反射膜2c（または2d）の表面粗さ（二乗平均平方根粗さ） $R_q$ は2nm以上であることが好ましい。一方、反射膜2c（または2d）の表面粗さ（二乗平均平方根粗さ） $R_q$ は3nm以下であることが好ましい。

#### 【0043】

以上説明したように、本実施の形態に係る反射膜付基板10によれば、基板1の主表面

10

20

30

40

50

に上記反射膜 2 を成膜した際、基板 1 の上記端面 1 c (または 1 d) 上にも回り込んで形成された反射膜 2 c (または 2 d) は、低屈折率層 2 1 中で含有量が最も多い元素 (例えばモリブデン) と上記高屈折率層 2 2 中で含有量が最も多い元素 (例えばケイ素) を含む単層構造を有している。この反射膜 2 c (または 2 d) は、明確な界面を有していない単層構造の膜となっている。

また、本実施の形態に係る反射膜付基板 1 0 によれば、基板 1 の主表面上に上記反射膜 2 を成膜した際、基板 1 の端面 1 c (または 1 d) 上にも回り込んで形成された反射膜 2 c (または 2 d) は、上記反射膜 2 の膜構成材料である低屈折率層の主成分の構成元素 (例えばモリブデン) と高屈折率層の主成分の構成元素 (例えばケイ素) が混合、拡散され、界面を有していない単層構造の膜となっている。

10

このため、本実施の形態の反射膜付基板 1 0 を用いて作製される反射型マスクを用いた E U V 露光中に、水素ラジカルや水素プラズマによるコンタミネーション付着を抑制する技術を適用しても、プリスターの発生のリスクを大きく低減することが可能となる。

【 0 0 4 4 】

[ マスクブランク ]

次に、本発明に係るマスクブランクについて説明する。

本発明に係るマスクブランクは、対向する 2 つの主表面と前記 2 つの主表面の外縁に接続する端面を有する基板と、一方の前記主表面上と前記端面上の少なくとも一部に形成された反射膜と、前記反射膜上に形成されたパターン形成用薄膜とからなり、前記主表面上の反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造を有し、前記端面上の反射膜は、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む単層構造を有することを特徴とするマスクブランクである。

20

【 0 0 4 5 】

または、本発明に係るマスクブランクは、基板と反射膜とパターン形成用薄膜とを備え、前記基板は、対向する 2 つの主表面と前記 2 つの主表面の外縁に接続する端面を有し、前記反射膜は、一方の前記主表面上と前記端面上の少なくとも一部に形成され、前記主表面上の反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造を有し、前記端面上の反射膜は、前記低屈折率層の主成分の構成元素と前記高屈折率層の主成分の構成元素が混合した材料を含む単層構造を有し、前記パターン形成用薄膜は、前記反射膜上に形成されていることを特徴とするマスクブランクである。

30

【 0 0 4 6 】

本発明に係るマスクブランクの膜構成は、基板上に、少なくとも、露光光 (例えば E U V 光) を反射する反射膜と、パターン形成用薄膜とを有する構成であればよく、後述の下地層や、反射膜上に形成される保護膜や、パターン形成用薄膜上に形成されるエッチングマスク膜等の他の膜を有する構成であってもよい。パターン形成用薄膜は、E U V 光を吸収する吸収体膜であってもよい。また、パターン形成用薄膜は、E U V 光を所定の透過率で透過する機能と、その薄膜内を透過して反射膜との界面で反射されてその薄膜から再び出射してきた E U V 光と、真空中を通過して反射膜で直接反射された E U V 光との間で所定の位相差を生じさせる機能とを備える位相シフト膜であってもよい。

【 0 0 4 7 】

40

本発明に係るマスクブランクにおいても、上記反射膜は、一方の上記主表面上と上記端面上の少なくとも一部に形成されること、上記主表面上の反射膜は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層させた構造を有すること、上記端面上の反射膜は、上記低屈折率層の主成分の構成元素と上記高屈折率層の主成分の構成元素が混合した材料を含む単層構造を有することを特徴としている。このような特徴については、上述の「反射膜付基板」においてその詳細は説明したとおりであるので、ここでは重複説明は省略する。

【 0 0 4 8 】

また、本発明に係るマスクブランクについても、以下の事項については、上述の「反射膜付基板」の場合と同様であるので、ここでは説明を省略する。

( 1 ) 前記端面に形成されている反射膜に含まれる前記低屈折率層中で含有量が最も多い

50

元素（前記低屈折率層の主成分の構成元素）と前記高屈折率層中で含有量が最も多い元素（前記高屈折率層の主成分の構成元素）の合計含有量〔原子％〕に対する、前記低屈折率層中で含有量が最も多い元素（前記低屈折率層の主成分の構成元素）の含有量〔原子％〕の比率（ $L / [L + H]$  比率）が 0.4 よりも小さいこと。

（２）前記反射膜の前記端面に形成されている部分の膜厚は、前記反射膜の前記主表面に形成されている部分の膜厚よりも薄いこと。

（３）前記低屈折率層は、例えばモリブデンを含有する材料からなり、前記高屈折率層は、例えばケイ素を含有する材料からなること。

（４）前記端面に形成されている反射膜の表面粗さ（二乗平均平方根粗さ） $R_q$  は 1.5 nm 以上であること。

（５）（１）から（４）に関連するその他の事項。

#### 【0049】

図３は、本発明のマスクブランクの一実施の形態の構成を示す断面図である。なお、図３において、前述の図１と同等の箇所には同一の符号を付している。

図３に示される本発明の一実施の形態に係るマスクブランク２０では、基板１と、該基板１上に形成された例えばＥＵＶ光を反射する反射膜２と、保護膜３と、パターン形成用薄膜４とを備えている。本実施の形態では、このパターン形成用薄膜４としては、露光光（例えばＥＵＶ光）を吸収する吸収体膜である場合について説明する。

#### 【0050】

上記基板１と上記反射膜２についての詳細は前述したとおりである。

#### 【0051】

なお、ＥＵＶ露光用の場合、基板１としては、上記のとおり、 $SiO_2 - TiO_2$  系ガラスなどの低熱膨張係数を有するガラス基板が好ましく用いられるが、このようなガラス基板は、精密研磨により、表面粗さとして例えば  $RMS$ （二乗平均平方根粗さ）で 0.1 nm 以下の高平滑性を実現することが困難な場合がある。そのため、ガラス基板の表面粗さの低減、若しくはガラス基板表面の欠陥を低減する目的で、ガラス基板（上記基板１）の表面に図示していない下地層を形成することが好適である。このような下地層の材料としては、露光光に対して透光性を有する必要はなく、下地層表面を精密研磨した時に高い平滑性が得られ、欠陥品質が良好となる材料が好ましく選択される。例えば、 $Si$  又は  $Si$  を含有するケイ素化合物（例えば  $SiO_2$ 、 $SiON$  など）は、精密研磨した時に高い平滑性が得られ、欠陥品質が良好なため、好ましく用いられる。下地層の材料は、特に  $Si$  が好ましい。

#### 【0052】

このような下地層の表面は、マスクブランク用基板として要求される平滑度となるように精密研磨された表面とすることが好適である。下地層の表面は、二乗平均平方根粗さ（ $R_q$ ）で 0.15 nm 以下、特に好ましくは 0.1 nm 以下となるように精密研磨されることが望ましい。また、下地層の表面は、該下地層上に形成する反射膜２の表面への影響を考慮すると、最大表面粗さ（ $R_{max}$ ）との関係において、 $R_{max} / R_q$  が 2 ~ 10 であることが良く、特に好ましくは、2 ~ 8 となるように精密研磨されることが望ましい。下地層の膜厚は、例えば 75 nm ~ 300 nm の範囲が好ましい。

#### 【0053】

通常、上記パターン形成用薄膜４のパターニング或いはパターン修正の際に反射膜２を保護する目的で、本実施の形態のように、反射膜２とパターン形成用薄膜４との間に保護膜３を設けることが望ましい。

#### 【0054】

保護膜３は、反射型マスク３０の製造工程におけるドライエッチング及び洗浄から反射膜２を保護するために、反射膜２の上に形成される。また、電子線（ＥＢ）を用いた転写パターンの黒欠陥修正（ＥＢ欠陥修正）の際に、保護膜３によって反射膜２を保護することができる。保護膜３は、３層以上の積層構造とすることができる。例えば、保護膜３の最下層と最上層を、 $Ru$  を含有する物質からなる層とし、最下層と最上層との間に、 $Ru$

10

20

30

40

50

以外の金属、又はRu以外の金属の合金を介在させた構造とすることができる。保護膜3の材料は、例えば、ルテニウムを主成分として含む材料により構成される。ルテニウムを主成分として含む材料としては、Ru金属単体、又はRuにチタン(Ti)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、ホウ素(B)、ランタン(La)、コバルト(Co)、及び/又はレニウム(Re)などの金属を含有したRu合金を用いることができる。また、これらの保護膜3の材料は、窒素を更に含むことができる。保護膜3は、Cl系ガスのドライエッチングでパターン形成用薄膜4をパターンニングする場合に有効である。

【0055】

保護膜3の厚さは、その保護膜3としての機能を果たすことができる限り特に制限されない。EUV光の反射率の観点から、保護膜3の厚さは、好ましくは、1.0nmから8.0nm、より好ましくは、1.5nmから6.0nmである。

【0056】

保護膜3は、端面1c(または1d)上に形成されている反射膜2c(または2d)の上に設けてもよいが、設けることが必須ではない。端面1c(または1d)上の反射膜2c(または2d)は、その上にパターン形成用薄膜4が設けられてない場合が多く、またドライエッチングやEB欠陥修正の影響を受けにくい。さらに、反射膜2c(または2d)は、低屈折率層中で含有量が最も多い元素と高屈折率層中で含有量が最も多い元素を含む単層構造の膜、または、低屈折率層の主成分の構成元素と高屈折率層の主成分の構成元素が混合した材料で形成された単層構造の膜であり、耐薬性を含め、これらに対する耐性も高い。これらのことから、反射膜2c(または2d)の上に保護膜3を設ける必要性は低い。なお、反射膜2c(または2d)の表層(例えば、表面から5nm以下の領域。)は、保護膜3の構成元素も混合した組成としてもよい。

【0057】

また、本実施の形態のマスクブランク20において、パターン形成用薄膜4は単層の膜であっても良いし、複数の膜からなる多層膜であっても良い。単層膜の場合は、マスクブランク製造時の工程数を削減できて生産効率が上がるという特徴がある。多層膜の場合には、上層の薄膜が、光を用いたマスクパターン欠陥検査時の反射防止膜になるように、その光学定数と膜厚を適当に設定することができる。このことにより、光を用いたマスクパターン欠陥検査時の検査感度が向上する。また、上層の薄膜に酸化耐性が向上する酸素(O)及び窒素(N)等が添加された膜を用いると、経時安定性が向上する。

【0058】

パターン形成用薄膜4の材料としては、EUV光を吸収する機能を有し、エッチング等により加工が可能(好ましくは塩素(Cl)及び/又はフッ素(F)系ガスのドライエッチングでエッチング可能)である限り、特に限定されない。そのような機能を有するものとして、タンタル(Ta)単体又はTaを含む材料を好ましく用いることができる。

【0059】

Taを含む材料としては、例えば、TaとBを含む材料、TaとNを含む材料、TaとBと、O及びNのうち少なくとも1つを含む材料、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、TaとPdを含む材料、TaとRuを含む材料、及びTaとTiを含む材料等を挙げることができる。

【0060】

パターン形成用薄膜4は、例えば、Ni単体、Niを含む材料、Cr単体、Crを含む材料、Ru単体、Ruを含む材料、Pd単体、Pdを含む材料、Mo単体、及び、Moを含有する材料からなる群から選択される少なくとも1つを含む材料により形成することができる。

【0061】

パターン形成用薄膜4は、例えばスパッタリング法で形成することができる。パターン形成用薄膜4の膜厚は、例えば25nm~70nmの範囲が好ましい。

【0062】

10

20

30

40

50

また、上記パターン形成用薄膜 4 上にエッチングマスク膜を有していてもよい。エッチングマスク膜を有することにより、パターン形成用薄膜 4 のパターンニングの際、吸収体膜上に形成するレジスト膜を薄膜化できるので、パターン形成用薄膜 4 に微細なパターンを高精度で形成することが可能になる。

【 0 0 6 3 】

このようなエッチングマスク膜は、上記パターン形成用薄膜 4 とはエッチング選択性のある材料で形成され、上記吸収体膜が上記のタンタル系材料で形成される場合、エッチングマスク膜は、例えばクロム系材料で形成されることが好ましい。クロム系材料としては、クロム (Cr) 単体またはクロム化合物 (クロム酸化物、クロム窒化物、クロム酸窒化物、クロム炭化物など) が挙げられる。

10

上記エッチングマスク膜は、例えばスパッタリング法で形成することができる。また、上記エッチングマスク膜の膜厚は、例えば 5 nm ~ 15 nm の範囲が好ましい。

【 0 0 6 4 】

以上説明した図 3 に示されるような本実施の形態に係るマスクブランク 20 は、上記基板 1 上に、上記反射膜 2、上記保護膜 3、及び上記パターン形成用薄膜 4 を順に形成することによって製造することができる。また、必要に応じて、上記基板 1 と上記反射膜 2 の間に図示していない下地層を形成することができる。また、必要に応じて、上記パターン形成用薄膜 4 上に図示していないエッチングマスク膜を形成することができる。

【 0 0 6 5 】

以上説明した本実施の形態に係るマスクブランク 20 においても、基板 1 の主表面上に上記反射膜 2 を成膜した際、基板 1 の端面上に形成された膜は、上記反射膜 2 の膜構成材料である例えば Si と Mo が混合、拡散し、界面を有していない単層構造の膜となっているため、EUV 露光中に、水素ラジカルや水素プラズマによるコンタミネーション付着を抑制する技術を用いたとしても、プリスターの発生のリスクを大きく低減することが可能である。

20

【 0 0 6 6 】

[ 反射型マスク ]

本発明は、反射型マスクについても提供する。

本発明に係る反射型マスクは、上述の構成を有するマスクブランクの前記パターン形成用薄膜に転写パターンが設けられていることを特徴とする反射型マスクである。

30

図 4 は、本発明のマスクブランクを用いて製造された反射型マスクの断面構成図である。図 4 において、前述の図 1 又は図 3 と同等の箇所には同一の符号を付している。

図 4 は、前述の図 3 に示されたマスクブランク 20 におけるパターン形成用薄膜 4 がパターンニングされた転写パターン 4a を備える反射型マスク 30 を示す。

【 0 0 6 7 】

たとえば前述のマスクブランク 20 におけるパターン形成用薄膜 4 をパターンニングする方法は、フォトリソグラフィ法が最も好適である。すなわち、本発明の反射型マスクを得るためには、前述のマスクブランク 20 を用いて、マスクブランク 20 の表面にレジスト膜を形成する工程と、このレジスト膜に対して、電子線描画及び現像によってレジストパターンを形成する工程と、形成されたレジストパターンをマスクにして上記パターン形成用薄膜 4 をドライエッチングによりパターンニングする工程とを少なくとも有する製造方法が好適である。

40

【 0 0 6 8 】

以上説明した本実施の形態に係る反射型マスク 30 においても、前述したとおり、基板 1 の主表面上に上記反射膜 2 を成膜した際、基板 1 の端面上に形成された膜は、上記反射膜 2 の膜構成材料である例えば Si と Mo が混合、拡散し、界面を有していない単層構造の膜となっているため、この反射型マスク 30 を用いた EUV 露光中に、水素ラジカルや水素プラズマによるコンタミネーション付着を抑制する技術を適用したとしても、プリスターの発生を抑制し、プリスター発生によるリスクを大きく低減することが可能である。

【 0 0 6 9 】

50

### [ 半導体デバイスの製造方法 ]

本発明は、上述の反射型マスクを用い、半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを露光転写する工程を備えることを特徴とする半導体デバイスの製造方法についても提供する。

本発明に係る反射型マスクを用いることによって、EUV露光中に、水素ラジカルや水素プラズマによるコンタミネーション付着を抑制する技術を用いたとしても、プリスターの発生リスクを大きく低減することが可能である。したがって、本発明によれば、良好なパターン転写を行うことができ、高精度のデバイスパターンが形成された高品質の半導体デバイスを製造することができる。

#### 【実施例】

##### 【0070】

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)

両面研磨装置を用い、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、低濃度のケイフッ酸で基板表面を表面処理した $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系のガラス基板（大きさが約 $152.4\text{ mm} \times 152.4\text{ mm}$ 、厚さが約 $6.35\text{ mm}$ ）を準備した。得られたガラス基板1の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ（ $R_q$ ）で $0.20\text{ nm}$ であった。なお、表面粗さは、原子間力顕微鏡（AFM）にて測定し、測定領域は $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ とした。

##### 【0071】

次に、このガラス基板1の主表面1b（反射膜2を設ける側の主表面1aに対向する主表面。）に、CrONからなる下層とCrNからなる上層の積層構造の導電裏面膜（図示せず。）を形成した。下層（CrON層）は、Crターゲットを用いて、Arガス、 $\text{N}_2$ ガスおよび $\text{O}_2$ ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリング法（DCマグネトロンスパッタリング法）で、 $15\text{ nm}$ の膜厚で成膜した。また、上層（CrN層）は、Crターゲットを用いて、Arガスと $\text{N}_2$ ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリング法（DCマグネトロンスパッタリング法）で、 $180\text{ nm}$ の膜厚で成膜した。CrN層の組成（原子%）をX線光電子分光法（XPS法）により、測定したところ、原子比率は、クロム（Cr）が91原子%、窒素（N）が9原子%であった。

##### 【0072】

次に、このガラス基板1の主表面1aに、イオンビームスパッタリング装置を用いて、高屈折率層のSi膜（膜厚： $2.8\text{ nm}$ ）と低屈折率層のMo膜（膜厚： $4.2\text{ nm}$ ）を一周期として、40周期積層して多層膜からなる反射膜2（総膜厚 $280\text{ nm}$ ）を形成した。具体的には、イオンビームスパッタリング装置のステージに、ガラス基板1の導電裏面膜を静電チャックで固定し、ガラス基板の主表面1a上に対して斜め方向からスパッタ粒子（Si粒子とMo粒子）を入射させて主表面1aと端面1c、1d上にそれぞれ堆積させることによって、反射膜2を形成した。なお、この成膜時、ガラス基板の端面1c、1dはシールド等でマスクすることは行わなかった。以上の工程を経て、実施例1の反射膜付基板を得た。

##### 【0073】

なお、ガラス基板の上記主表面1aのみならず、ガラス基板の端面（1c、1dを含む4つの端面）にも回り込むように上記反射膜が形成された。このガラス基板の端面上の反射膜を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析した。その結果、反射膜の上記端面に形成されている部分の膜厚は、反射膜の上記主表面に形成されている部分の膜厚よりも薄いことが確認できた（ $40\text{ nm}$ 程度）。また、ガラス基板の端面上の反射膜は、多層膜構造ではなく、単層構造であることも確認できた。したがって、ガラス基板の端面上の反射膜は、露光光に対する反射機能は有していない。また、ガラス基板の端面上の反射膜の組成をエネルギー分散型透過型電子顕微鏡（TEM-EDX）で分析した結果、上記SiとMoが含まれていることが確認できた。すなわち、ガラス基板の主表面に上記反射膜を成膜した際、ガラス基板の端面上にも回り込んで付着した膜は、上記反射膜の膜構成材料であるSiとMoが混合、拡散し、界面を有していない単層構造の膜である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 4 】

また、上記基板端面に形成されている反射膜に含まれる低屈折率層の主成分の構成元素であるM oの含有量〔原子%〕を、この低屈折率層の主成分の構成元素M oと高屈折率層の主成分の構成元素であるS iの合計含有量〔原子%〕で除した比率は0 . 2 5であった。また、上記端面に形成されている反射膜の表面粗さ（二乗平均平方根粗さ）R qは2 n m以上であった。

## 【 0 0 7 5 】

次に、上記とまったく同様の方法で、ガラス基板1の主表面1 bに導電裏面膜を形成し、主表面1 aに、S i膜とM o膜を4 0周期積層して多層膜からなる反射膜を形成し、反射膜付基板を得た。

次に、D Cマグネトロンスパッタリング装置を用いて、この反射膜付基板の反射膜上に、R uからなる保護膜（膜厚：2 . 5 n m）と、T a N膜（膜厚：4 8 n m、組成 T a : N = 7 0 原子% : 3 0 原子%）とT a O膜（膜厚：1 1 n m、組成 T a : O = 3 5 原子% : 6 5 原子%）の積層膜からなる吸収体膜を形成した。なお、各組成は、X線光電子分光分析法（X P S）によって測定した。

以上のようにして、マスクブランク（反射型マスクブランク）を作製した。

## 【 0 0 7 6 】

次に、このマスクブランクを用いて、反射型マスクを作製した。

まず、上記マスクブランクの吸収体膜の表面上に、レジスト膜として、電子線描画用ポジ型レジスト膜を8 0 n mの膜厚に形成した。レジスト膜の形成は、スピナー（回転塗布装置）を用いて、回転塗布した。

## 【 0 0 7 7 】

次に、上述のレジスト膜に対して電子線描画機により所定のマスクパターンを描画した後、現像を行い、レジストパターンを形成した。

## 【 0 0 7 8 】

次に、このレジストパターンをマスクとして、上記吸収体膜を、フッ素系ガス（C F<sub>4</sub>ガス）によりT a O膜を、塩素系ガス（C l<sub>2</sub>ガス）によりT a N膜をエッチング除去して、吸収体膜パターンを形成した。

さらに、吸収体膜パターン上に残ったレジストパターンを熱硫酸で除去し、実施例1のE U Vリソグラフィ用の反射型マスクを得た。なお、この実施例1の反射型マスクの端面1 c、1 d上の反射膜2 c、2 dを観察したところ、目立った膜減りはないことが確認できた。

## 【 0 0 7 9 】

以上のようにして得られた上記反射型マスクをE U V露光装置にセットし、レジスト膜を形成した半導体基板上へのパターン転写を行う場合、前述したとおり、E U V露光中の露光機のミラーやマスクへのコンタミネーション付着を抑制するため、たとえば露光チャンパー内を水素ラジカルなどの水素雰囲気とすることが望ましい。本実施例による反射型マスクの場合、上記したように、ガラス基板の主表面に上記反射膜を成膜した際、ガラス基板の端面上に形成された膜は、多層膜構造ではなく、上記反射膜の膜構成材料であるS iとM oが混合、拡散し、界面を有していない単層構造の膜となっているため、E U V露光中に、水素ラジカルや水素プラズマによるコンタミネーション付着を抑制する技術を用いたとしても、プリスターの発生のリスクを大きく低減することが可能である。したがって、本発明によれば、良好なパターン転写を行うことができる。

## 【 0 0 8 0 】

（比較例）

実施例1と同様に、両面研磨装置を用い、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、低濃度のケイフッ酸で基板表面を表面処理したS i O<sub>2</sub> - T i O<sub>2</sub>系のガラス基板（大きさが約1 5 2 . 4 m m × 約1 5 2 . 4 m m、厚さが約6 . 3 5 m m）を準備した。得られたガラス基板1の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ（R q）で0 . 2 5 n mであった。なお、表面粗さは、原子間力顕微鏡（A F M）にて測定し、測定領域

10

20

30

40

50

は  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  とした。

【0081】

次に、実施例1と同様の手順でガラス基板1の主表面1bに、CrONからなる下層とCrNからなる上層の積層構造の導電裏面膜（図示せず。）を形成した。

【0082】

次に、このガラス基板1の主表面1a上に、ALD（Atomic Layer Deposition）装置（原子層堆積法を用いた成膜装置）を用いて、高屈折率層のSi膜（膜厚：2.8nm）と低屈折率層のMo膜（膜厚：4.2nm）を一周期として、40周期積層して多層膜からなる反射膜（総膜厚280nm）を形成した。ガラス基板の主表面1a上に対して斜め方向からSi粒子とMo粒子をそれぞれ入射させて主表面1aと端面1c、1d上にそれぞれ堆積させることによって、反射膜2を形成した。なお、この成膜時、ガラス基板の端面1c、1dはシールド等でマスクすることは行わなかった。以上の工程を経て、比較例の反射膜付基板を得た。

10

【0083】

なお、ガラス基板の上記主表面のみならず、ガラス基板の端面にも回り込むように上記反射膜が形成された。このガラス基板の端面上の反射膜の構造を、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析した。その結果、ガラス基板の端面上の反射膜は、主表面上に形成された反射膜と同様のSi膜とMo膜が交互に積層された多層膜構造であることが確認できた。すなわち、ガラス基板の主表面に上記反射膜を成膜した際、ガラス基板の端面上にも回り込んで付着した膜は、界面を有する多層膜構造の膜であった。

20

【0084】

次に、上記とまったく同様の方法で、ガラス基板1の主表面1bに導電裏面膜を形成し、主表面1aに、Si膜とMo膜を40周期積層して多層膜からなる反射膜を形成し、反射膜付基板を得た。

次に、前述の実施例1と同様にして、この反射膜付基板の反射膜上に、Ruからなる保護膜と、Ta<sub>2</sub>N膜とTa<sub>2</sub>O膜の積層膜からなる吸収体膜を形成し、比較例のマスクブランク（反射型マスクブランク）を作製した。

【0085】

次に、このマスクブランクを用いて、前述の実施例1と同様の方法で、比較例のEUVリソグラフィ用の反射型マスクを作製した。

30

【0086】

以上のようにして得られた上記反射型マスクをEUV露光装置にセットし、レジスト膜を形成した半導体基板上へのパターン転写を行う場合、EUV露光中には、水素ラジカルや水素プラズマによるコンタミネーション付着を抑制する技術を適用することが望ましい。しかし、本比較例による反射型マスクの場合、上記したように、ガラス基板の端面上に形成された膜は多層膜構造であり、各層間の界面を有しているため、EUV露光中に、水素ラジカルや水素プラズマによるコンタミネーション付着を抑制する技術を用いた場合、基板端面の膜でのプリスターの発生のリスクが高くなり、たとえば露光チャンバー内部の汚染を引き起こすおそれがあり、良好なパターン転写を行うことが困難となる。

【符号の説明】

40

【0087】

- 1 基板
- 1a、1b 主表面
- 1c、1d 端面
- 2 反射膜
- 2a 基板の主表面上の反射膜
- 2c、2d 基板の端面上の反射膜
- 21 低屈折率層
- 22 高屈折率層
- 3 保護膜

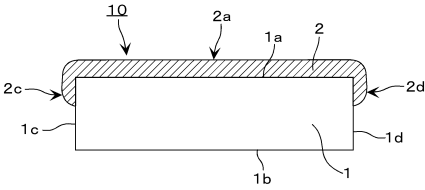
50



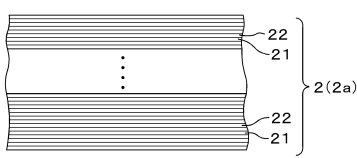
- 4   パターン形成用薄膜
- 4 a   転写パターン
- 1 0   反射膜付基板
- 2 0   マスクブランク
- 3 0   反射型マスク

【図面】

【図 1】

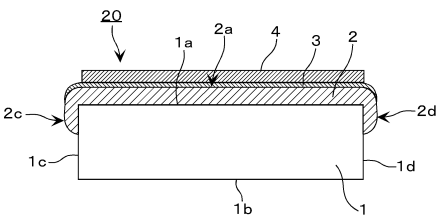


【図 2】

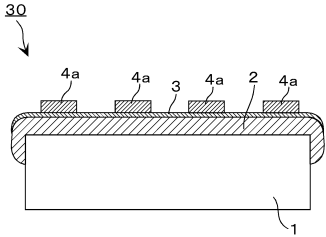


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献      特表 2 0 0 9 - 5 2 3 3 1 1 ( J P , A )  
                    特開 2 0 0 6 - 0 4 9 9 1 0 ( J P , A )  
                    特開 2 0 1 1 - 1 8 1 8 1 0 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- G 0 3 F      1 / 0 0 - 1 / 8 6  
                    7 / 2 0 - 7 / 2 4  
                    9 / 0 0 - 9 / 0 2