

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6039207号
(P6039207)

(45) 発行日 平成28年12月7日(2016.12.7)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016.11.11)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/20	(2006.01)	G03F	7/20	503
G03F	1/24	(2012.01)	G03F	1/24	
G03F	1/40	(2012.01)	G03F	1/40	

請求項の数 7 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2012-68013 (P2012-68013)	(73) 特許権者	000113263
(22) 出願日	平成24年3月23日 (2012.3.23)		H O Y A 株式会社
(65) 公開番号	特開2013-201227 (P2013-201227A)		東京都新宿区西新宿六丁目10番1号
(43) 公開日	平成25年10月3日 (2013.10.3)	(74) 代理人	110001508
審査請求日	平成27年2月18日 (2015.2.18)		特許業務法人 津国
		(74) 代理人	100078662
			弁理士 津国 肇
		(74) 代理人	100131808
			弁理士 柳橋 泰雄
		(74) 代理人	100132540
			弁理士 生川 芳徳
		(74) 代理人	100125106
			弁理士 石岡 隆
		(74) 代理人	100146031
			弁理士 柴田 明夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 E U Vリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法及びE U Vリソグラフィー用反射型マスクブランクの製造方法、E U Vリソグラフィー用反射型マスクの製造方法、及び半導体装置の製

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス基板上に、E U V光を反射する多層反射膜が形成され、さらに前記多層反射膜が設けられた面に対して、反対側の面に導電膜が形成されたE U Vリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法であって、

前記導電膜が形成される側の少なくとも前記ガラス基板の主表面が、鏡面研磨され、鏡面研磨された前記ガラス基板に対し、少なくとも熱エネルギー又は光エネルギーを付与して、鏡面研磨された前記ガラス基板を500以上に加熱し、鏡面研磨された前記ガラス基板に含まれる水素を脱離させた後に、タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなる導電膜を成膜することを特徴とする、E U Vリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法。

【請求項2】

前記光エネルギーの付与が、1.3 μm以上の波長を含む光を利用した光照射処理であることを特徴とする、請求項1記載のE U Vリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法。

【請求項3】

前記光照射処理が、ハロゲンヒーターから発する光を鏡面研磨された前記ガラス基板に照射する処理であることを特徴とする、請求項2記載のE U Vリソグラフィー用反射膜付き基板の製造方法。

【請求項4】

前記多層反射膜が形成される側に、前記マスクブランクの欠陥の位置情報の基準となるマークを設けることを特徴とする、請求項1乃至3の何れかーに記載のEUVリソグラフィー用反射膜付き基板の製造方法。

【請求項5】

請求項1乃至4の何れかーに記載の製造方法により得られたEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板の前記多層反射膜上に、吸収体膜を形成することを特徴とする、EUVリソグラフィー用反射型マスクブランクの製造方法。

【請求項6】

請求項5に記載の製造方法により製造されたEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクにおける前記吸収体膜をパターンニングして、前記多層反射膜上に吸収体膜パターンを形成することを特徴とする、EUVリソグラフィー用反射型マスクの製造方法。

10

【請求項7】

請求項6に記載の反射型マスクの製造方法によって得られた反射型マスクを用い、半導体基板上にレジスト膜に転写パターンを露光転写することを特徴とする、半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の製造等に使用されるEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板及びEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクの製造方法に関する。また、本発明は、EUVリソグラフィー用反射型マスク及びそれを用いた半導体装置の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、半導体産業において、半導体デバイスの微細化に伴い、極紫外(Extreme Ultra Violet:以下、EUVと呼称する)光を用いた露光技術であるEUVリソグラフィー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0.2~100nm程度の光のことである。このEUVリソグラフィーにおいて用いられるマスクとしては、例えば特許文献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】

特許文献1に記載の反射型マスクは、基板上に露光光を反射する多層反射膜が形成され、該多層反射膜上に露光光を吸収する吸収体膜がパターン状に形成されたものである。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が反射光学系を通して半導体基板上に転写される。

【0004】

EUVリソグラフィーの際、反射型マスクの支持手段の一つとして、静電チャックが用いられている。反射型マスクの静電チャッキングを促進するために、多層反射膜が形成されるのとは反対側の基板の面に、導電膜を形成することが提案されている。例えば、特許文献2には、EUVリソグラフィー用反射型マスクブランクの製造に使用される導電膜付基板であって、前記導電膜はクロム(Cr)及び窒素(N)を含有し、前記導電膜におけるNの平均濃度が0.1at%以上40at%未満であり、前記導電膜の少なくとも表面の結晶状態がアモルファスであり、前記導電膜のシート抵抗値が27Ω以下であり、前記導電膜の表面粗さ(rms)が0.5nm以下であることを特徴とする導電膜付基板が記載されている。

40

【0005】

一方、特許文献3及び4は、EUVリソグラフィー用光学部材として使用されるTiO₂を含有するシリカガラスについて記載されている。特許文献3では、TiO₂濃度が3から12質量%、水素分子含有量が5×10¹⁷分子/cm³未満のTiO₂含有シリカ

50

ガラスが開示されている。また、特許文献4では、仮想温度が1100以下であり、水素分子濃度が 5×10^{17} 分子/cm³以上であり、線熱膨張係数が0ppb/となる温度が4~40の範囲のTiO₂含有シリカガラスが開示されている。

【0006】

また、特許文献5には、光加熱装置として、複数の白熱ランプから放射される光を被処理物に照射して被処理物を加熱する光加熱装置が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特公平7-27198号公報

10

【特許文献2】国際公開第2008/72706号パンフレット

【特許文献3】特許第4487783号公報

【特許文献4】国際公報第2009/145288号パンフレット

【特許文献5】特開2001-210604号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

反射型マスクブランクや反射型マスクに対する欠陥品質の要求レベルが年々厳しくなっている。反射型マスクブランクの製造や、反射型マスクを使用した半導体装置の製造の際には、静電チャックに対して反射型マスクブランクや反射型マスクを繰り返して脱着を行う。このとき、反射型マスクブランクや反射型マスクの導電膜と静電チャックとの間で擦れが発生する。そのため、静電チャックから反射型マスクブランクや反射型マスクを脱着した後、通常、導電膜表面を酸やアルカリを使用して薬液洗浄が行われる。特許文献2では表面硬度が比較的高いとされるクロム(Cr)及び窒素(N)を含有する材料を導電膜に用いることが提案されている。しかしながら、クロム及び窒素を含有する材料を用いた導電膜は、酸やアルカリに対する洗浄耐性(耐薬性)が十分でないために、膜減りによる静電チャックの不具合が生じ、繰り返し洗浄により導電膜表面が変質し、耐摩耗性が悪化するために、反射型マスクブランクや反射型マスクの欠陥増加の原因となる。

20

そこで、導電膜の材料として、耐薬性、耐摩耗性が高いタンタル(Ta)を含有する材料が注目されてきている。

30

【0009】

また、近年、反射型マスク等の転写用マスクに対するパターン位置精度の要求レベルが特に厳しくなってきた。特に、EUVリソグラフィー用反射型マスク(単に「反射型マスク」ともいう。)の場合には、従来技術と比べて非常に微細なパターン形成を目的として用いられるため、パターン位置精度の要求レベルはさらに厳しい。高いパターン位置精度を実現するための1つの要素として、反射型マスクを作製するための原版となるEUVリソグラフィー用反射型マスクブランク(単に「反射型マスクブランク」ともいう。)の平坦度を向上させることが挙げられる。反射型マスクブランクの平坦度を向上させるには、まず、ガラス基板の多層反射膜を形成する側の主表面の平坦度を向上させることが必要である。反射型マスクブランクを製造するためのガラス基板の製造は、ガラスインゴットを製造し、ガラス基板の形状に切り出すところから始まる。切り出した直後のガラス基板は、主表面の平坦度が悪く、表面状態も粗面である。このため、ガラス基板に対して、複数段階の研削工程及び研磨工程を行い、高い平坦度で良好な表面粗さ(鏡面)に仕上げられる。また、研磨砥粒を用いた研磨工程後には、フッ酸溶液や珪フッ酸溶液を含む洗浄液による洗浄が行われる。また、多層反射膜等の薄膜を形成する工程の前にアルカリ溶液を含む洗浄液による洗浄が行われる場合もある。

40

【0010】

しかし、高い平坦度の反射型マスクブランクを製造するには、それだけでは不十分である。ガラス基板の主表面及び裏面に形成するパターンを形成するための薄膜の膜応力が高いと、基板を変形させてしまい、平坦度が経時的に変化してしまう。このため、パターン

50

を形成するための薄膜の膜応力を低減するために、成膜時あるいは成膜後に様々な対策が行われてきている。これまで、このような対策が取られて高い平坦度になるように調整された反射型マスクブランクは、製造後に多少長い期間（例えば半年程度）保管しても、ケースに密閉収納していれば、平坦度が大きく変化することはないと考えられていた。しかし、裏面に形成される導電膜にタンタルを含有する材料が用いられた反射型マスクブランクの場合、ケースに密閉収納していても、製造から時間が経過するに従い、主表面の平坦度が変化することが確認されている。具体的には、時間の経過とともに、導電膜を形成している側の主表面の平坦度が、凸形状の傾向が強くなる方向に変化するという、応力経時変化の問題が生じている。

【 0 0 1 1 】

応力経時変化の問題が生じるということは、ガラス基板が原因でない場合、導電膜の膜応力が次第に圧縮応力の傾向が強くなっていることを意味する。

【 0 0 1 2 】

上述のように静電チャック時における導電膜の耐摩耗性、薬液耐性向上の観点から、比較的硬度が高く、酸やアルカリの薬液耐性が高いタンタルを含有する材料からなる導電膜を用いる反射型マスクブランクが試みられているが、タンタルを含有する材料からなる導電膜を用いる反射型マスクブランクの場合には、応力経時変化が確認され、EUVマスクにおけるパターン位置精度の保証が難しいという新たな問題が発生している。上述のことから、導電膜にタンタルを含有する材料を用いた反射型マスクブランクで生じているこの現象は、ガラス基板自体が変形しているのではなく、導電膜の圧縮応力が時間の経過とともに大きくなっていくものと推察される。

【 0 0 1 3 】

近年、反射型マスクブランクの欠陥の位置情報を利用して、欠陥を吸収体膜パターンの下に隠してしまうという試みがあるが、反射型マスクブランクに応力経時変化が発生すると、反射型ブランクス欠陥位置精度の保証ができないという問題が生じることになる。さらに、反射型マスクブランクを製造してから短期間で反射型マスクを作製した場合においても、作製後に時間の経過とともにパターンの位置ずれが生じるという問題もある。

【 0 0 1 4 】

本発明は、このような状況下になされたものであり、導電膜にタンタルを含有する材料を用いたEUVリソグラフィー用反射型マスクブランク及びEUVリソグラフィー用反射型マスクにおいて、導電膜の膜応力が時間の経過とともに圧縮応力の傾向が強くなるという問題を解決するための、反射型マスクブランク及び反射型マスクを提供することを目的とする。また、本発明は、このEUVリソグラフィー用反射型マスクを用いることにより、欠陥の発生の少ない半導体デバイスの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【 0 0 1 5 】**

本発明は、下記の構成1～6であることを特徴とするEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法、構成7のEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクの製造方法、構成8のEUVリソグラフィー用反射型マスクの製造方法及び構成9の半導体デバイスの製造方法である。

【 0 0 1 6 】**(構成1)**

本発明の構成1の製造方法は、ガラス基板上に、EUV光を反射する多層反射膜が形成され、さらに前記多層反射膜が設けられた面に対して、反対側の面に導電膜が形成されたEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクの製造方法であって、前記ガラス基板に対し、少なくとも熱エネルギー又は光エネルギーを付与して、前記ガラス基板に含まれる水素を脱離させた後に、タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなる導電膜を成膜することを特徴とする、EUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法である。

【 0 0 1 7 】

ガラス基板に対し、熱エネルギーを付与する処理（「加熱処理」という。）又は光エネルギーを付与する処理（「光照射処理」という。）を行うことにより、ガラス基板の表層あるいは内部に取り込まれているOH基、水素及び水等を強制的に追い出すことができる。そのため、構成1のEUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板を用いることにより、導電膜の膜応力が時間の経過とともに圧縮応力の傾向が強くなるという課題を解決し、平坦度が経時的に変化することを抑制したEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク及びEUVリソグラフィ用反射型マスクを得ることができる。

【0018】

（構成2）

本発明の構成2の製造方法は、前記熱エネルギーの付与が、前記ガラス基板を150
10
以上に加熱する加熱処理であることを特徴とする、構成1記載のEUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板の製造方法である。ガラス基板に対する所定の加熱処理により、十分に水素をガラス基板外に排除することができる。

【0019】

（構成3）

構成3の製造方法は、前記光エネルギーの付与が、1.3µm以上の波長を含む光を利用した光照射処理であることを特徴とする、構成1記載のEUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板の製造方法である。ガラス基板に対する所定の光照射処理により、十分に水素をガラス基板外に排除することができる。

【0020】

（構成4）

本発明の構成4の製造方法は、前記光照射処理が、ハロゲンヒーターから発する光を前記ガラス基板に照射する処理であることを特徴とする、構成3記載のEUVリソグラフィ用反射膜付き基板の製造方法である。ハロゲンヒーターから発せられる光の波長スペクトルは、赤外域の光の強度が、他の波長域の光の強度と比較して特に高い。このため、ハロゲンヒーターから発する光を用いるならば、効率よくガラス基板を加熱することができ、水素をガラス基板外に十分に排除することができる。

【0021】

（構成5）

本発明の構成5の製造方法は、前記導電膜が形成される側の少なくとも前記ガラス基板
30
の主表面が、鏡面研磨されてなることを特徴とする、構成1乃至4の何れかーに記載のEUVリソグラフィ用反射膜付き基板の製造方法である。

【0022】

導電膜が形成される側の少なくともガラス基板の主表面に対して鏡面研磨を行うことにより、高い平坦度及び表面粗さの条件を満たすことができる。そのため、EUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板を用いたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクやEUVリソグラフィ用反射型マスクの導電膜表面が高平坦かつ高平滑となるので、静電チャック時の擦れによる欠陥の発生をさらに抑制することができる。

【0023】

（構成6）

本発明の構成6の製造方法は、前記多層反射膜が形成される側に、前記マスクブランクの欠陥の位置情報の基準となるマークを設けることを特徴とする、構成1乃至5の何れかーに記載のEUVリソグラフィ用反射膜付き基板の製造方法である。本発明の多層反射膜付き基板は、平坦度が経時的に変化することを抑制することができるので、欠陥の位置情報の基準となるマークを有する場合、欠陥の位置情報の精度を高めることができる。

【0024】

（構成7）

本発明の構成7の製造方法は、構成1乃至6の何れかーに記載の製造方法により得られたEUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板の前記多層反射膜上に、吸収体膜を形成す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の製造方法である。
50

吸収体膜を備えるEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクを用いることにより、吸収体膜パターンを有するEUVリソグラフィー用反射型マスクを得ることができる。なお、EUVリソグラフィー用反射型マスクブランクは、吸収体膜の上に、吸収体膜をパターンニングするためのレジスト膜等の薄膜を、さらに有することができる。

【0025】

(構成8)

本発明の構成8の製造方法は、構成7に記載のEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクにおける前記吸収体膜をパターンニングして、前記多層反射膜上に吸収体膜パターンを形成することを特徴とする、EUVリソグラフィー用反射型マスクの製造方法である。吸収体膜に吸収体膜パターンを形成することにより、吸収体膜パターンを有するEUVリソグラフィー用反射型マスクを得ることができる。その結果、欠陥の発生が少ない半導体デバイスを製造するためのEUVリソグラフィー用反射型マスクを得ることができる。

10

【0026】

(構成9)

本発明の構成9の製造方法は、構成8に記載の反射型マスクの製造方法によって得られた反射型マスクを用い、半導体基板上にレジスト膜に転写パターンを露光転写することを特徴とする半導体装置の製造方法である。本発明の反射型マスクを用いることにより、欠陥の発生が少ない半導体デバイスの製造方法を得ることができる。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、導電膜にタンタルを含有する材料を用いたEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板、EUVリソグラフィー用反射型マスクブランク及びEUVリソグラフィー用反射型マスクにおいて、導電膜の膜応力が時間の経過とともに圧縮応力の傾向が強くなることによって、平坦度が変化することを抑制した、EUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板、EUVリソグラフィー用反射型マスクブランク及びEUVリソグラフィー用反射型マスクを提供することができる。また、本発明のEUVリソグラフィー用反射型マスクを半導体デバイスの製造のために用いることにより、半導体基板上に微細でかつ高精度の回路パターンを有する半導体デバイスを製造することのできるの、欠陥の発生が少ない半導体デバイスの製造方法を得ることができる。

20

【0028】

本発明のEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板及びEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクでは、タンタルを含有する導電膜の膜応力が時間の経過とともに圧縮応力の傾向が強くなることを抑制することができる。そのため、本発明によれば、製造後、時間の経過とともに平坦度が変化していくことを抑制することができるEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板及び反射型マスクブランクを得ることができる。そのため、本発明のEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板及びEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクでは、製造時の導電膜の膜応力レベルを維持することができる。本発明のEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板及びEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクを用いるならば、膜応力の高い導電膜を有する反射型マスクブランクから反射型マスクを作製した場合に生じるようなパターンの大きな位置ずれを抑制できる。さらに、本発明の製造方法で製造されたEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板及びEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクからEUVリソグラフィー用反射型マスクを作製した場合には、作製後に時間の経過とともにパターンの位置ずれが生じることも抑制できる。さらに、導電膜の膜応力による主表面の平坦度の変化が抑制され、かつ導電膜に形成されたパターンの位置ずれも抑制されたEUVリソグラフィー用反射型マスクを用いて半導体基板上のレジスト膜に転写パターンを転写できる。これより、半導体基板上に微細でかつ高精度の回路パターンを有する半導体デバイスを製造することができる。

30

40

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の実施の形態にかかる反射型マスクブランクの構成の一例を示す断面模式

50

図である。

【図2】本発明の実施の形態にかかる反射型マスクの構成の一例を示す断面模式図である。

【図3】本発明の実施の形態にかかる反射型マスクブランクから反射型マスクを製造するまでの過程の一例を示す断面模式図である。

【図4】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模式図である。

【図5】本発明の反射型マスクブランクに用いることのできるガラス基板を示す模式図である。

【図6】本発明の実施の形態にかかるガラス基板を光照射処理するための光加熱装置の構成を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0030】

本発明は、ガラス基板11上に、EUV光を反射する多層反射膜12が形成され、さらに前記多層反射膜12が設けられた面に対して、反対側の面に導電膜18が形成されたEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板、及び多層反射膜12上に吸収体膜16を形成したEUVリソグラフィー用反射型マスクブランク1の製造方法である。導電膜18は、タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなる薄膜である。

【0031】

EUVリソグラフィー用反射型マスクブランク1は、多層反射膜12が形成されるのとは反対側のガラス基板11の面(裏面)に、静電チャッキングを促進するための導電膜18を有する場合がある。本発明者らは、反射型マスクブランク1に発生する欠陥について検証を重ねた結果、反射型マスクブランク1では、タンタルを含有する導電膜18の膜応力が時間の経過とともに圧縮応力の傾向が強くなるとの知見を得た。

20

【0032】

そこで、本発明者らは、ガラス基板11に成膜直後のタンタルを含有する導電膜18が、時間の経過とともに、圧縮応力が增大する原因について鋭意研究を行った。まず、導電膜18を成膜した後の導電膜付きガラス基板の保管方法に原因がないかを確認するため、種々の保管ケースや保管方法で検証したが、何れの場合も、導電膜付きガラス基板の主表面71の平坦度が経時的に変化しており、明確な相関性は得られなかった。次に、主表面71の平坦度が凸形状の方向に変化した導電膜付きガラス基板に対して、ホットプレートを用いて加熱処理を行ってみた。加熱処理の条件は、200で5分程度とした。この加熱処理を行うと、一時的には主表面71の凸形状が多少良好な方向に変化した。しかし、加熱処理後、時間が経過すると導電膜付きガラス基板の主表面71の平坦度が再び変化していき、根本的な解決には至らないことがわかった。

30

【0033】

なお、ガラス基板11の「主表面71」とは、図5に例示するように、ガラス基板11周縁部(側面72及び面取面73)を除く表面のことをいう。すなわち、ガラス基板11の「主表面71」とは、図5において、対向する2つの「主表面71」として示される表面をいう。

【0034】

次に、本発明者らは、タンタルを含有する材料は、水素を取り込みやすい特性を有することが関係している可能性を検討した。すなわち、タンタルを含有する導電膜18中に、時間の経過とともに徐々に水素が取り込まれ、圧縮応力が增大するという仮説を立てた。ただ、この時間経過で圧縮応力が增大する現象が生じた導電膜付きガラス基板は、従来の知見では水素が取り込まれる要因が見当たらないものであった。この導電膜付きガラス基板に使用しているガラス基板11は、合成石英ガラス又は低熱膨張の特性を有するSiO₂-TiO₂系ガラス等のガラス材料で構成され、ガラス材料中に少なからず水素が取り込まれている。

40

【0035】

タンタルを含有する導電膜18中に成膜終了からの時間経過で水素が取り込まれている

50

のかどうかを確認するため、以下の検証を行った。具体的には、タンタルを含有する材料からなる導電膜18を備える導電膜付きガラス基板について、成膜してからケースに収納して2週間程度と日数がさほど経過しておらず、導電膜18の平坦度の変化が見られない導電膜付きガラス基板と、成膜してからケースに収納して4カ月が経過しており、導電膜18の圧縮応力が増大して平坦度が変化(ガラス基板11の主表面71の中心を基準とした一辺が142mmの正方形の内側領域におけるCoordinate TIRでの平坦度において、平坦度の変化量が300nm程度)した導電膜付きガラス基板のそれぞれに対して、膜組成の分析を行った。膜分析はHFS/RBS分析法(水素前方散乱分析法/ラザフォード後方散乱分析法)を用いた。その結果、成膜してから2週間程度の導電膜18中は、水素含有量が検出下限値以下であったのに対し、成膜してから4カ月経過した導電膜18は、水素が6原子%程度含有されていることが判明した。

10

【0036】

これらの結果から、成膜後のタンタルを含有する薄膜に水素が取り込まれていくことで膜応力が変化していることが確認された。次に、本発明者らは、水素の発生源としてガラス基板11を疑った。そこで、本発明者らは、主表面の平坦度や表面粗さをマスクブランク用のガラス基板11に求められる水準以上になるまで研磨が行われた後、さらに加熱処理を行った基板を準備し、タンタルを含有する材料からなる薄膜を成膜して前記と同様の検証を行った。その結果、加熱処理を行った基板を用いたマスクブランクの場合、成膜後4か月経過したものでも、平坦度の悪化度合いは小さく、また膜中の水素含有量も抑制されていた。

20

【0037】

また、本発明者らは、加熱処理の代わりに、光照射処理を試みた。すなわち、本発明者らは、主表面71の平坦度及び表面粗さをマスクブランク用のガラス基板11に求められる水準以上になるまで研磨を行った後、さらに、赤外域の波長を含んだ光を照射する光照射処理を行ったガラス基板11を準備し、タンタルを含有する材料からなる薄膜を成膜して前記と同様の検証を行った。その結果、光照射処理を行ったガラス基板11を用いたマスクブランクの場合でも、成膜後4か月経過したものでも、平坦度の変化度合いは小さく、また膜中の水素含有量も抑制されていた。

【0038】

導電膜付きガラス基板のガラス基板11に、水素の発生源となるOH基、水素及び水等が存在する要因としては、ガラス材料の他に以下の可能性が考えられる。

30

【0039】

通常、反射型マスクブランク1に用いられるガラス基板11に求められる主表面71の平坦度や表面粗さの条件は厳しく、ガラスインゴットからガラス基板11の形状に切り出した状態のままでは、反射型マスクブランク1用のガラス基板11としてはその条件を満たすことは困難である。切り出した状態のガラス基板11に対して、研削工程及び研磨工程を複数段階行い、主表面71を高い平坦度及び表面粗さに仕上げていく必要がある。また、研磨工程で使用される研磨液には、研磨材としてコロイダルシリカ砥粒が含まれている。コロイダルシリカ砥粒はガラス基板11の表面に付着しやすいことから、複数の研磨工程の間や後に、ガラス基板11の表面をエッチングする作用を有するフッ酸や珪フッ酸を含有する洗浄液を用いて洗浄することも通常に行われている。

40

【0040】

研削工程や研磨工程では、ガラス基板11の表層に加工変質層が形成されやすく、その加工変質層にOH基や水素が取り込まれている可能性がある。また、このとき加工変質層からさらにガラス基板11の内部にOH基や水素が取り込まれている可能性がある。研磨工程間等の洗浄時において、ガラス基板11の表面を微小にエッチングするときにもOH基や水素が取り込まれている可能性もある。さらに、ガラス基板11の表面に水和層が形成されている可能性もある。

【0041】

本発明は以上のことを考慮してなされたものである。すなわち、本発明は、ガラス基板

50

11上に、EUV光を反射する多層反射膜12が形成され、さらに前記多層反射膜12が設けられた面に対して反対側の面に導電膜18が形成されたEUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板、及び多層反射膜12上に吸収体膜16を形成したEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1の製造方法である。本発明の製造方法では、ガラス基板11に対し、少なくとも熱エネルギーを付与する処理(「加熱処理」という。)又は光エネルギーを付与する処理(「光照射処理」という。)を行うことにより、ガラス基板11に含まれる水素を脱離させた後に、タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料からなる導電膜18を成膜することを特徴とする。ガラス基板11に対する加熱処理又は光照射処理により、ガラス基板11の表層あるいは内部に取り込まれているOH基、水素及び水等を強制的に追い出すことができる。加熱処理又は光照射処理を行った後のガラス基板11に対して、タンタルを含有する導電膜18を成膜することで、タンタルを含有する導電膜18中に水素が取り込まれることを抑制でき、導電膜18の圧縮応力の増大を抑制することができる。

10

【0042】

図1は本発明の反射型マスクブランク1の一例の断面模式図、図2は本発明により得られる反射型マスク2の一例の断面模式図である。また、図3は本発明の反射型マスク2の製造方法にかかる概略工程の一例を示す断面模式図である。本発明の多層反射膜付き基板及び反射型マスクブランク1では、ガラス基板11上に、EUV光を反射する多層反射膜12が形成される。なお、本発明でいうEUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板とは、ガラス基板11上に、EUV光を反射する多層反射膜12が形成されたものである。また、本発明でいうEUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板は、ガラス基板11上に、EUV光を反射する多層反射膜12と、さらに、多層反射膜12上に、吸収体膜パターン形成時に多層反射膜12を保護する保護膜13(キャッピング層)とが形成されたものも含む。また、本発明のEUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板は、後述する欠陥の位置情報の基準となるマークを、リソグラフィプロセスにより多層反射膜12や、保護膜13に形成する場合には、多層反射膜12や保護膜13上にレジスト膜19が形成されたものも含む。

20

【0043】

本発明の反射型マスク2の製造方法に用いる反射型マスクブランク1の例は、図1に示すように構成されている。すなわち、図1の例は、ガラス基板11上に、順に、EUV領域を含む短波長域の露光光を反射する多層反射膜12、吸収体膜パターン形成時及び吸収体膜パターン修正時に多層反射膜12を保護する保護膜13、及びEUV領域を含む短波長域の露光光を吸収する吸収体膜16を有してなり、この吸収体膜16は、本実施形態では下層を、EUV領域を含む短波長域の露光光吸収体層14とし、上層を、吸収体膜パターンの検査に使用する検査光に対する低反射層15とした二層構造で構成された反射型マスクブランク1である。

30

【0044】

また、図2に示すように、本発明により得られる反射型マスク2は、上記のような反射型マスクブランク1における吸収体膜16(すなわち低反射層15及び露光光吸収体層14)がパターン状に形成されたものである。なお、上記のような積層構成の吸収体膜16を備える反射型マスク2において、マスク表面の吸収体膜16を、露光光を吸収する層と、マスクパターン検査波長に対して反射率の小さい層とにそれぞれ機能を分離して積層構成することにより、マスクパターン検査時のコントラストを十分得ることができる。

40

【0045】

本発明により得られる反射型マスク2は、従来のフォトリソグラフィ法による転写限界を上回るより微細なパターンの転写を可能とするため、EUV光の領域を含む短波長域の光を使用するリソグラフィに用いられ、EUV露光用の反射型マスク2として使用することができるものである。

【0046】

次に、本発明のEUVリソグラフィ用多層反射膜付き基板の製造方法について説明す

50

る。

【0047】

本発明のEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板に用いる基板11は、良好な平滑性及び平坦度が得られることから、ガラス基板11を好ましく用いることができる。具体的には、基板11の材料として、合成石英ガラス、及び低熱膨張の特性を有する SiO_2 - TiO_2 系ガラス(2元系(SiO_2 - TiO_2)及び3元系(SiO_2 - TiO_2 - SnO_2 等))、例えば SiO_2 - Al_2O_3 - Li_2O 系の結晶化ガラス、石英固溶体を析出した結晶化ガラスなどを挙げることができる。

【0048】

ガラス基板11は0.2nmRms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高反射率及び転写精度を得るために好ましい。なお、本発明において平滑性を示す単位Rmsは、二乗平均平方根粗さであり、原子間力顕微鏡で測定することができる。また、本発明における平坦度は、TIR(total indicated reading)で示される表面の反り(変形量)を示す値である。これは、ガラス基板11の表面を元に最小二乗法で定められる平面を焦平面としたとき、この焦平面より上にあるガラス基板11の表面の最も高い位置と、焦平面より下にある最も低い位置の高低差の絶対値である。平滑性は10 μm 角エリアでの平滑性、平坦度は142mm角エリアでの平坦度で示している。

【0049】

本発明のEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法は、導電膜18が形成される側の少なくともガラス基板11の主表面71が、鏡面研磨されてなることが好ましい。ガラスインゴットから切り出した状態のガラス基板11では、上述のような高い平坦度及び表面粗さの条件を満たすことはできない。高い平坦度及び表面粗さの条件を満たすために、少なくともガラス基板11の主表面71に対して鏡面研磨を行うことは必須となる。ガラス基板11の主表面71に対して鏡面研磨を行うことにより、高い平坦度及び表面粗さの条件を満たすことができる。

【0050】

この鏡面研磨は、コロイダルシリカの研磨砥粒を含有する研磨液で、ガラス基板11の両主表面71を両面研磨で同時に研磨することが好ましい。また、切り出した状態のガラス基板11に対し、研削工程及び研磨工程を複数段階行うことによって、求められる平坦度及び表面粗さの条件を満たす主表面71に仕上げることが好ましい。この場合、少なくとも研磨工程の最終段階では、コロイダルシリカの研磨砥粒を含有する研磨液を用いることが好ましい。

【0051】

ガラス基板11を鏡面研磨した後、加熱処理又は光照射処理を行う前に、所定の洗浄工程によってガラス基板11を洗浄することが望ましい。研磨工程時に使用した研磨砥粒が付着した状態で加熱処理等を行うと、ガラス基板11の表面に固着してしまい、加熱処理等の後に通常の洗浄工程を行っても除去できない場合がある。特にコロイダルシリカのようなガラス基板11に類似した材料である場合、ガラス基板11の表面に強固に付着してしまう恐れがあるため、ガラス基板11の表面をエッチングする作用を有するフッ酸や珪フッ酸を含有する洗浄液で洗浄することが望ましい。

【0052】

本発明のEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法では、研磨工程で鏡面研磨が行われた後、マスクブランク用基板11としての条件を満たした上述のガラス基板11に対して、少なくとも熱エネルギーを付与する処理(「加熱処理」という。)又は光エネルギーを付与する処理(「光照射処理」という。)を行って、ガラス基板11に含まれる水素を脱離させる。また、本発明の製造方法では、上述のガラス基板11に対し、加熱処理及び光照射処理の両方を行うこともできる。

【0053】

次に、ガラス基板11に対する加熱処理について説明する。

【0054】

10

20

30

40

50

上述のガラス基板 11 に対して行う加熱処理は、ガラス基板 11 を 150 以上に加熱する処理であることが好ましい。150 未満の加熱処理では、温度が不十分なので、ガラス基板 11 中の水素をガラス基板 11 外に排出させる効果が十分には得られない。加熱処理は、200 以上であるとより効果が得られ、より好ましくは 300 以上、さらに好ましくは 400 以上、特に好ましくは 500 以上であると、加熱時間を短くしても水素をガラス基板 11 外に排除する十分な効果が得られる。また、ガラス基板 11 に対する加熱処理は、ガラス基板 11 の材料の軟化点温度未満であることが必要である。軟化点温度以上であると、ガラス基板 11 が軟化して変形してしまうためである。ガラス材料の軟化点は、例えば、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ガラスの軟化点は 1490、合成石英ガラスの軟化点は 1600 である。また、ガラス基板 11 の軟化による変形を確実に避けるために、加熱処理はガラス材料の軟化点よりある程度低い温度で行うことが好ましい。具体的には、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ガラス及び合成石英ガラス等のガラスに対する加熱処理の温度は、好ましくは 1200 以下、より好ましくは 1000 以下、さらに好ましくは 800 以下である。加熱処理の処理時間は、加熱温度にもよるが、少なくとも 5 分以上であることが好ましく、より好ましくは 10 分以上、さらに好ましくは 30 分以上である。

10

【0055】

加熱処理は、ガラス基板 11 の周囲に水素が極力排除された気体が存在する状態で行われることが好ましい。空気中には水素自体の存在量は少ないが、水蒸気は多く存在する。クリーンルーム内の空気でも湿度がコントロールされているが、水蒸気は比較的多く存在する。ガラス基板 11 に対する加熱処理をドライエア中で行うことで、水蒸気に起因する水素のガラス基板 11 への侵入を抑制することができる。さらに、水素や水蒸気を含まない気体（窒素等の不活性ガスや希ガスなど）中でガラス基板 11 を加熱処理することがより好ましい。また、ガラス基板 11 の加熱処理は、真空中で行うこともできる。

20

【0056】

次に、ガラス基板 11 に対する光照射処理について説明する。

【0057】

光照射処理は、ガラス基板 11 の周囲に水素が極力排除された気体が存在する状態で行われることが好ましい。空気中には水素自体の存在量は少ないが、水蒸気は多く存在する。クリーンルーム内の空気でも湿度がコントロールされているが、水蒸気は比較的多く存在する。ガラス基板 11 に対する加熱処理をドライエア中で行うことで、水蒸気に起因する水素のガラス基板 11 への侵入を抑制することができる。さらに、水素及び水蒸気を含まない気体（窒素等の不活性ガス及び希ガスなど）中でガラス基板 11 を加熱処理することがより好ましい。光照射処理は、大気圧の気体中又は真空中で行うことができる。ガラス基板 11 の表層及び内部に取り込まれている OH 基、水素及び水等を、確実に減少させるために、光照射処理対象のガラス基板 11 の周囲をある程度以上の真空度にするのが好ましい。その真空度は、中真空（0.1 Pa ~ 100 Pa）であることがより好ましい。

30

【0058】

光照射処理に利用する光は、1.3 μm 以上の波長を含む光であることが好ましい。ハロゲンヒーター 46 から発する光は、1.3 μm 以上の波長を含む光であるので、具体的には、光照射処理は、ハロゲンヒーター 46 から発する光をガラス基板 11 に照射する処理であることが好ましい。

40

【0059】

ハロゲンヒーター 46 から発せられる光の波長スペクトルは、赤外域の光の強度が、他の波長域の光の強度と比較して特に高く、1.3 μm 以上の波長を含む光である。このため、ハロゲンヒーター 46 から発する光によって、効率よくガラス基板 11 を加熱することができ、水素をガラス基板 11 外に十分に排除することができる。ハロゲンヒーター 46 から発せられる光は、複数の波長が含まれる多色光である。上述のように、OH 基、水等を含有するガラス基板 11 は、波長 1.38 μm 、2.22 μm 、及び 2.72 μm に

50

顕著な吸収帯を有する。そのため、ハロゲンヒーター46から発せられる光は、波長1.38 μm、2.22 μm、及び2.72 μmにおける強度が十分強いことが好ましい。すなわち、光照射処理に利用する光は、1.3 μm以上の波長を含む光であることが好ましい。この条件を考慮すると、光照射処理に使用するハロゲンヒーター46は、色温度が2200 K以上であることが好ましく、3400 K以下であることが好ましい。

【0060】

光照射処理条件は、ガラス基板11に含まれる水素が脱離できるエネルギーを有していれば、波長は特に限定されない。例えば、真空紫外域、遠紫外域、近紫外域、可視域、近赤外域、中間赤外域、遠極紫外域何れか、又はこれらの波長域から選択される複数の領域を跨った波長域でもよい。代表的なものとしては、近赤外～中間赤外～遠赤外の広い範囲に渡って光を発する光源としては、ハロゲンヒーター46、近紫外～可視を中心として遠紫外から中間赤外の広い範囲に渡って光を発する光源としては、キセノンフラッシュランプ、近遠紫外～可視に渡って光を発する光源としては、高圧UVランプ、メタルハライドランプ、希ガス蛍光ランプ、真空紫外から近紫外に渡って光を発する光源としては、低圧UVランプ、誘電体バリア放電エキシマランプを使用することができる。中でもガラス基板11に対して光エネルギーを照射し、ガラス基板11が加熱されることで水素を脱離する場合においては、赤外域の光を照射するのが好ましい。具体的には、1.3 μm以上の波長を含む光を用いることが好ましく、具体的には、ハロゲンヒーター46を使用することが好ましい。

【0061】

光照射処理の際の光照射時間は、使用する光源の波長にもよるが、例えば、1.3 μm以上の波長を含む光(ハロゲンヒーター46)の場合、1分以上であることが好ましく、好ましくは5分以上、10分以上が望ましい。

【0062】

この光照射処理では、図6に示すような光加熱装置40を用いることができる。この光加熱装置40は、処理室41内に光源ユニット42及びガラス基板11を載置する載置台44を備えた主構成となっている。光源ユニット42は、ユニットフレーム45に、円筒状のハロゲンヒーター46を複数本、平行に上下2段で配置される構造とすることができる。上段及び下段の各ハロゲンヒーター46は、上方視で格子状の配置とすることができる。光源ユニット42のこのような構成により、ガラス基板11の主表面71に対して、ほぼ均一に赤外域の光を照射することができる。また、光加熱装置40としては、例えば特許文献5に記載されている光加熱装置40において、白熱ランプの代わりとしてハロゲンヒーター46を使用するような構造の装置を用いることができる。

【0063】

上段のハロゲンヒーター46の上方側のユニットフレーム45の面には、反射板47を設けることができる。これにより、ハロゲンヒーター46から上方側に放射された赤外域の光は、反射板47で反射され、ガラス基板11の主表面71に照射することができる。載置台44は、ガラス基板11の外周縁を保持する形状になるように、開口を有する形状とすることができる。その開口の下方にも、反射板48を設けることができる。この場合、ガラス基板11を透過した光は、反射板48で反射されるので、反射光をガラス基板11の裏側の主表面71に照射させることができる。

【0064】

なお、光加熱装置40におけるガラス基板11の光照射処理を真空中で行う場合には、処理室41を、真空処理が可能な構造とすることができる。この場合、ハロゲンヒーター46等を処理室41内部の真空雰囲気中に配置することができる。また、ハロゲンヒーター46等を大気圧に開放された場所に配置し、ハロゲンヒーター46からの光を真空気密が可能な透明窓を透過させ、真空下にある処理室41へと入射させるような構造とすることができる。この構造に用いる透明窓は、上述の所定の波長の光に対して透過率の高いものであることが好ましい。

【0065】

EUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法では、加熱処理又は光照射処理の後、マスクブランクの製造のために、ガラス基板11の主表面71上にEUV光を反射する多層反射膜12が形成される。また、多層反射膜12が設けられた面に対して、反対側の面には導電膜18が形成される。これらの薄膜の形成には、通常、スパッタ装置などの真空を用いた成膜装置を使用する。例えば、加熱処理及び光照射処理を真空で行う場合、ガラス基板11による水素の吸収及びガラス基板11の表面の汚染等を避けるため、加熱処理及び光照射処理のための装置及び成膜装置は、真空度を保ったままガラス基板11を搬送可能なように接続される構成であることが好ましい。また、装置の構成上、光照射処理後のガラス基板11を大気圧雰囲気には晒す必要がある場合には、加熱処理及び光照射処理の後、成膜装置によって薄膜を形成するまでの時間をなるべく短時間とすることが好ましい。

10

【0066】

EUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造のため、上述の加熱処理及び光照射処理の後、ガラス基板11の主表面71上に、EUV光を反射する多層反射膜12を形成する。

【0067】

ガラス基板11の主表面71上に形成される多層反射膜12は、EUV領域を含む短波長域の露光光を反射する材質で構成される。多層反射膜12は、EUV光などの短波長域の光に対する反射率が極めて高い材質で構成することが反射型マスク2として使用する際のコントラストを高められるので特に好ましい。例えば、12~14nm程度の軟X線領域であるEUV光の多層反射膜12としては、シリコン(Si)とモリブデン(Mo)の薄膜を交互に積層した周期積層膜が代表的である。通常は、これらの薄膜(数nm程度の厚さ)を40~60周期(層数)繰り返して積層し多層反射膜12とする。EUV光の領域で使用されるその他の多層反射膜の例としては、Ru/Si周期多層反射膜、Mo/Be周期多層反射膜、Mo化合物/Si化合物周期多層反射膜、Si/Nb周期多層反射膜、Si/Mo/Ru周期多層反射膜、Si/Mo/Ru/Mo周期多層反射膜、Si/Ru/Mo/Ru周期多層反射膜などが挙げられる。この多層反射膜12の成膜は、例えばイオンビームスパッタ法やマグネトロンスパッタリング法などを用いて行う。

20

【0068】

本発明の多層反射膜付き基板は、ガラス基板11の多層反射膜12が設けられた主表面71に対して反対側の主表面71(「裏面」という。)に導電膜18が形成される構造を有する。本発明の多層反射膜付き基板は、導電膜18がガラス基板11の裏面上だけでなく、その裏面に接する面取面73にまで形成されている場合も含まれる。さらには、その面取面73に接する側面72の少なくとも一部にまで形成されている場合も含まれる。図5にガラス基板11の側面72及び面取面73を例示する。

30

【0069】

導電膜18は、タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料であることにより、静電チャック時における導電膜18の耐摩耗性及び薬液耐性を向上することができる。

【0070】

タンタルは水素を取り込むと脆性化する特性を有するため、タンタルを含有する材料からなる導電膜18を成膜した直後の状態でも水素の含有量を抑制することが望まれる。このため、本発明の多層反射膜付き基板では、ガラス基板11の主表面71上に形成する導電膜18には、タンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料を選定している。「水素を実質的に含有しない」とは、導電膜18中の水素含有量が少なくとも5原子%以下であることをいう。導電膜18中の水素含有量の好ましい範囲は、3原子%以下であることが好ましく、検出下限値以下であることがより好ましい。

40

【0071】

ガラス基板11上に設けられる導電膜18を形成するタンタルを含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料としては、例えば、タンタル金属、並びにタンタルに、窒素、酸素

50

、ホウ素及び炭素から選択される一以上の元素を含有し、水素を実質的に含有しない材料などが挙げられる。導電膜18は、具体的には、Ta、Ta₂N、Ta₂O、Ta₂ON、TaB、TaBN、TaBO、TaBON、TaSi、TaSiN、TaSiO及びTaSiONから選択した材料の一種類薄膜又は二種類以上の複数の薄膜であることができる。また、耐摩耗性を向上し、パーティクル発生を抑制するために、導電膜18は、表面平滑性の高い非晶質（アモルファス）構造であることが好ましい。なお、上述の材料は、本発明の効果を得られる範囲で、タンタル以外の金属を含有することができる。

【0072】

本発明の多層反射膜付き基板の導電膜18は、タンタル及び窒素を含有し、かつ水素を実質的に含有しない材料を含むことができる。タンタルに窒素を含有させることで、導電膜18中のタンタルの酸化を抑制することができる。

10

【0073】

耐摩耗性及び薬液耐性の観点から、導電膜18の材料として、TaBN及び/又はTa₂Nを用いることが好ましく、TaBN/Ta₂O₅又はTa₂N/Ta₂O₅を用いることがさらに好ましい。導電膜18は、単層であることができ、また、複数層及び組成傾斜膜であってもよい。

【0074】

導電膜18がTaB薄膜の場合の組成比は、Bを5～25原子%含み、残部がTaであることが好ましい。導電膜18がTaBNの場合の組成比は、Bを5～25原子%、Nを5～40原子%含み、残部がTaであることが好ましい。導電膜18がTa₂Nの場合の組成比は、Nを5～40原子%含み、残部がTaであることが好ましい。導電膜18がTa₂Oの場合の組成比は、Oを1～20原子%含み、残部がTaであることが好ましい。

20

【0075】

なお、タンタル以外にも水素を取り込みやすい性質を有する金属があるが、これらの導電膜18の材料中のタンタルを他の水素を取り込みやすい性質を有する金属に置換した場合も、本発明と同様の効果を得られる。他の水素を取り込みやすい性質を有する金属としては、ニオブ、バナジウム、チタン、マグネシウム、ランタン、ジルコニウム、スカンジウム、イットリウム、リチウム及びプラセオジウムなどが挙げられる。また、タンタルと、これらの水素を取り込みやすい性質を有する金属群から選ばれる2以上の金属とからなる合金についても同様の効果を得られる。

30

【0076】

静電チャックが適性に動作するために、導電膜18のシート抵抗は好ましくは200 / 以下、より好ましくは100 / 以下、さらに好ましくは75 / 以下、特に好ましくは50 / 以下であることができる。シート抵抗は、導電膜18の組成及び膜厚を調整することにより、適切なシート抵抗の導電膜18を得ることができる。

【0077】

また、本発明の多層反射膜付き基板の導電膜18は、薬液耐性の観点から、酸素を60原子%以上含有する高酸化層が、導電膜18の表層（ガラス基板11の主表面71とは反対側の導電膜18の表層、すなわち水素侵入抑制膜17とは反対側の導電膜18の表層）に形成されていることが好ましい。上述のように、水素はガラス基板11からだけでなく、反射型マスクブランク1を取り囲む気体中の水素も導電膜18表面から内部に入り込む。導電膜18の表層の高酸化物の被膜は、未結合のタンタル金属が存在し得ず、水素の導電膜18内への侵入を阻止する特性を有する。また、タンタルを含有する材料の高酸化層（タンタル高酸化層）は、優れた耐薬性及び耐温水性も兼ね備える。高酸化層の耐性が高いことにより、水素の侵入を阻止する機能を高い状態のまま維持することが可能となる。

40

【0078】

タンタル高酸化層は、TaO結合、Ta₂O₃結合、TaO₂結合及びTa₂O₅結合が混在する状態になりやすい。遮光膜中の所定の表層に、Ta₂O₅結合の存在比率が高くなるにつれて、耐薬性及び耐温水性がともに高くなり、TaO結合の存在比率が高くなるにつれてこれらの特性が低下する傾向がある。また、タンタル高酸化層は、層中の酸素

50

含有量によって層中のタンタルと酸素との結合状態が変化する。すなわち、タンタル高酸化層の層中の酸素含有量が60原子%以上であると、最も安定した結合状態である「 Ta_2O_5 」だけでなく、「 Ta_2O_3 」や「 TaO_2 」の結合状態も含まれることになる。また、層中の酸素含有量が60原子%以上であることによって、少なくとも一番不安定な結合である TaO 結合が、耐薬性を低下させるような影響を与えない程度の非常に少ない量になる。したがって、層中の酸素含有量の下限値は、60原子%であることが好ましいと考えられる。また、タンタル高酸化層中の酸素含有量が68原子%以上であると、 TaO_2 結合が主体になるだけでなく、 Ta_2O_5 の結合状態の比率も高くなると考えられるため、層中の酸素含有量の下限値は、68原子%であることが好ましく、71.4原子%であることがより好ましい。

10

【0079】

タンタル高酸化層の Ta_2O_5 結合の存在比率は、高酸化層を除く導電膜18における Ta_2O_5 結合の存在比率よりも高いことが望ましい。 Ta_2O_5 結合は、非常に高い安定性を有する結合状態であり、高酸化層中の Ta_2O_5 結合の存在比率を多くすることで、耐薬性、耐温水性などのマスク洗浄耐性が大幅に高まる。特に、タンタル高酸化層は、 Ta_2O_5 の結合状態だけで形成されていることが最も好ましい。なお、タンタル高酸化層の窒素及びその他の元素の含有量は、水素侵入を阻止する特性等の作用効果に影響のない範囲であることが好ましく、実質的に含まれないことが好ましい。

【0080】

タンタル高酸化層の厚さは、2nm以上4nm以下であることが好ましい。2nm未満では薄すぎて水素侵入を阻止する効果が期待できない。タンタル高酸化層の厚さが4nmを超えると、導電膜18としての導電性に悪影響を与える観点からはマイナスに働いてしまう。なお、導電膜18全体の導電性と、水素侵入を阻止する特性及び耐薬性の向上の観点との双方のバランスを考慮すると、高酸化層の厚さは2nm以上3nm以下とすることがより望ましい。

20

【0081】

タンタル高酸化層の形成方法は、導電膜18が成膜された後の反射型マスクブランク1に対して、温水処理、オゾン含有水処理、酸素を含有する気体中での加熱処理、酸素を含有する気体中での紫外線照射処理及び/又は O_2 プラズマ処理等を行うことなどが挙げられる。なお、高酸化層は、導電膜18を形成する金属の高酸化層に限定されない。水素侵入を阻止する特性があればどの金属の高酸化層であってもよく、導電膜18の表面にその高酸化層を積層した構成でもよい。また、導電膜18への水素の侵入を阻止する特性を有する材料であれば、高酸化物でなくてもよく、導電膜18の表面にその材料膜を積層した構成とすることもできる。

30

【0082】

本発明のEUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法は、多層反射膜12が形成される側に、マスクブランクの欠陥の位置情報の基準となるマークを設けることが好ましい。

【0083】

一般に、EUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板及び反射型マスクブランク1においては、大きさが球相当直径で約20nm程度以上の大きさの欠陥が存在しないことが要求されている。しかしながら、このような非常に小さな欠陥が全く存在しない多層反射膜付き基板及び反射型マスクブランク1を製作することは非常に困難である。反射型マスクブランク1に欠陥が存在する場合に、その欠陥を修正するために、欠陥の位置情報の基準となるマークを設けることが提案されている。欠陥の位置情報が明らかとなれば、その欠陥を修正する、又は欠陥を転写パターンに重ならない位置に配置するように露光する方法により、欠陥の悪影響を排除することが可能となる。本発明の多層反射膜付き基板は、平坦度が経時的に変化することを抑制することができるので、欠陥の位置情報の基準となるマークを有する場合、欠陥の位置情報の精度を高めることができる。なお、基準となるマークは、多層反射膜12が形成される側であれば、どこに形成しても構わない。例

40

50

えば、ガラス基板 11 の主表面 71 や、多層反射膜 12、保護膜 13、吸収体膜 16 の何れかに形成することができる。また、基準となるマークは、リソグラフィプロセス、集束イオンビーム照射、レーザー光照射、ダイヤモンド針等を走査しての加工痕、微小圧子によるインデント、インプリント法による型押しなどの方法で形成することができる。

【0084】

次に、本発明の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク 1 の製造方法について説明する。

【0085】

本発明は、上述の EUV リソグラフィ用多層反射膜付き基板の多層反射膜 12 上に、少なくとも吸収体膜 16 を備え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 1 である。図 1 に、本発明の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク 1 の一例の断面模式図を示す。図 1 に示すように、本発明の EUV リソグラフィ用多層反射膜付き基板の多層反射膜 12 上に、所定の吸収体膜 16 を備えることにより、EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク 1 として用いることができる。なお、本発明の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク 1 は、吸収体膜 16 の上に、吸収体膜をパターンニングするための電子線描画用レジスト膜 19 等の薄膜を、さらに有することができる。すなわち、本発明の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク 1 は、本発明の EUV リソグラフィ用多層反射膜付き基板の多層反射膜 12 上に、所定の吸収体膜 16 及び電子線描画用レジスト膜 19 を備えた構造を有することができる。

【0086】

なお、図 1 に示す反射型マスクブランク 1 の例では、多層反射膜 12 と吸収体膜 16 との間に保護膜 13 を形成している。保護膜 13 を設けることにより、吸収体膜のパターン形成時だけでなく、パターン修正時の多層反射膜へのダメージが防止されるため、多層反射膜を高反射に維持することが可能となるので好ましい。

【0087】

本発明は、上述の EUV リソグラフィ用反射型マスクブランク 1 の吸収体膜 16 をパターンニングして、多層反射膜 12 上に吸収体膜 16 のパターン（吸収体膜パターン 22）を形成することを特徴とする EUV リソグラフィ用反射型マスク 2 の製造方法である。図 2 に、本発明の反射型マスク 2 の構成の一例の断面模式図を示す。図 3 を参照して本発明の反射型マスク 2 の製造方法を説明する。

【0088】

図 3 (a) は本発明に用いる反射型マスクブランク 1 の構成の一例を示している。その構成についてはすでに上述したとおりである。この反射型マスクブランク 1 は、ガラス基板 11 上に、多層反射膜 12、保護膜 13、露光光吸収体層 14、及び検査光の低反射層 15 をこの順に積層して形成される。反射型マスクブランク 1 は、さらにレジスト膜 19 を有することができる。

【0089】

次に、EUV 光 31 の吸収体である露光光吸収体層 14 及び検査光の低反射層 15 からなる吸収体膜 16 を加工して所定の吸収体膜パターンを形成する。通常は、吸収体膜 16 の表面に、電子線描画用レジスト膜 19 を塗布・形成し、レジスト膜付きの反射型マスクブランク 1 を準備する（図 3 (b)）。次に、電子線描画用レジスト膜 19 に所定のパターンを描画し、現像を経て、所定のレジストパターン 21 を形成する（同図 (c)）。次いで、レジストパターン 21 をマスクにして吸収体膜 16 のエッチングを行い、最後にレジストパターン 21 を除去して、吸収体膜パターン 22 を有する反射型マスク 2 を得る（同図 (d)）。本実施の形態では、吸収体膜 16 が、EUV 光 31 の吸収体で構成する露光光吸収体層 14 と、マスクパターンの検査光の吸収体で構成する低反射層 15 との積層構成からなり、何れもタンタル (Ta) を主成分とする材料からなる。この吸収体膜 16 をエッチングする工程において、同一エッチングガスを使用してドライエッチングしたときに、吸収体膜 16 を構成する各層のエッチングレート比が 0.1 ~ 1.0 の範囲であるこ

とが好ましい。これにより、積層構成のタンタル系吸収体膜 16 のエッチング制御性を改善することができ、そのためパターン線幅や保護膜 13 へのダメージの程度等の面内均一性を改善することができる。

【0090】

本発明では、上記積層構成の吸収体膜 16 をドライエッチングするときのエッチングガスとしてフッ素 (F) を含むガスを用いるのが最も好適である。フッ素 (F) を含むガスを用いて前記積層構成のタンタル系吸収体膜 16 をドライエッチングすると、吸収体膜 16 を構成する各層のエッチングレート比を上記の好ましい範囲となるように制御することができるからである。

【0091】

フッ素 (F) を含むガスとしては、例えば、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 C_3F_6 、 C_4F_6 、 C_4F_8 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、 C_3F_8 、 SF_6 及び F 等が挙げられる。このようなフッ素を含むガスを単独で用いても良いが、上記フッ素ガスより選択される 2 種以上の混合ガスや、例えばアルゴン (Ar) 等の希ガスや塩素 (Cl_2) ガス等を混合して用いても良い。

【0092】

上記吸収体膜 16 を構成する露光光吸収体層 14 と低反射層 15 の何れか一方が、タンタル (Ta) とホウ素 (B) と酸素 (O) とを含む材料からなり、他方がタンタル (Ta) とホウ素 (B) と窒素 (N) とを含む材料からなる場合において、この吸収体膜 16 を、フッ素を含むガスを用いてドライエッチングすると、吸収体膜 16 を構成する各層のエッチングレート比が 0.15 ~ 5.0 の範囲となるように制御することができるので、本発明は特に好適である。

【0093】

積層構成のタンタル系吸収体膜 16 を例えばフッ素を含有するガスを用いてドライエッチングすることにより、吸収体膜 16 を構成する各層のエッチングレート比を 0.1 ~ 10 の範囲とすることによって、吸収体膜 16 のエッチング制御性を改善することができ、また吸収体膜 16 をエッチングしたときの下層のダメージを最小限に抑えることができる。

【0094】

以上のようにして、吸収体膜 16 をエッチングした後、残存するレジストパターンを酸素アッシング等の方法で除去する。

【0095】

上述のようにして作製した反射型マスク 2 を、EUV 光 31 で露光するとマスク表面の吸収体膜 16 のある部分では吸収され、それ以外の吸収体膜 16 を除去した部分では露出した保護膜 13 及び多層反射膜 12 で EUV 光 31 が反射されることにより (同図 (d) 参照)、EUV 光を用いるリソグラフィ用反射型マスク 2 として使用することができる。

【0096】

本発明の製造方法によって製造される反射型マスク 2 は、上述のような導電膜 18 を有する反射型マスク 2 である。製造されてから一定期間以上経過した反射型マスクブランク 1 は、時間経過による導電膜 18 の圧縮応力の増大が抑制されているため、反射型マスクブランク 1 の平坦度は求められている高い水準で維持されている。このような特性を有する反射型マスクブランク 1 を用いれば、でき上がった反射型マスク 2 は求められる高い平坦度とすることができる。また、導電膜 18 の圧縮応力が抑制されているため、反射型マスク 2 を作製するエッチングプロセス後に、周りの圧縮応力から解放された導電膜 18 の各パターンが起こす主表面 71 上における位置ずれ量を抑制することもできる。

【0097】

一方、製造されてから時間が経過していない反射型マスクブランク 1 を用いて、反射型マスク 2 を作製した場合、従来の製造方法によって作製した直後の反射型マスク 2 (従来の反射型マスク 2) は、求められる高い平坦度となっている。しかし、従来の反射型マ

10

20

30

40

50

ク2は、その後、使用せずにマスクケースに収納して保管していた場合や露光装置にセットして継続使用した場合、導電膜18の圧縮応力が増大することで、平坦度が経時的に変化してしまうため、導電膜18の各パターンが大きく位置ずれを起こしてしまう恐れがある。本発明の製造方法で製造された反射型マスクブランク1を用いて作製した本発明の反射型マスク2を用いるならば、時間経過による導電膜18の圧縮応力の増大を抑制できるため、作製後に使用せずにマスクケースに収納して保管していた場合や露光装置にセットして継続使用した場合でも、求められる高い平坦度を維持し続けることができ、導電膜18の各パターンの位置ずれも抑制できる。

【0098】

本発明は、上述の反射型マスク2の製造方法によって得られた反射型マスク2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ことを特徴とする半導体装置の製造方法である。

10

【0099】

本発明は、上述の反射型マスク2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ことを特徴とする半導体デバイスの製造方法である。上述の反射型マスク2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ことで、高精度のパターンを有する半導体デバイスを製造することができる。この理由は、上述の反射型マスク2は、作製時において求められる高い平坦度及びパターン位置精度を有しているためである。また、上述の反射型マスク2は、作製後に使用せずにマスクケースに収納して一定期間保管した後に露光装置にセットして露光転写に使用し始めたときや、マスク作製後、時間を置かずに露光装置にセットして露光転写に使用していたときにおいても、求められる高い平坦度を維持し続けることができ、導電膜18の各パターンの位置ずれも抑制できているためである。

20

【実施例】

【0100】

以下、実施例により、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

【0101】

(試料1～4及び比較試料1～3)

まず初めに、導電膜18の膜応力についての知見を得るために、試料1～4及び比較試料1～3として、導電膜付きガラス基板による応力経時変化(平坦度変化)、耐薬性、及び耐摩耗性評価を行った。

30

【0102】

なお、試料の薄膜の組成分析は、HFS/RBS分析法(水素前方散乱分析法/ラザフォード後方散乱分析法)により測定した。

【0103】

形成した薄膜のシート抵抗は、4端子測定法により測定した。

【0104】

試料の応力経時変化は、成膜直後の平坦度と、密封空間内にて1か月放置した後の平坦度との差(平坦度変化量、測定領域142mm×142mm)を測定することにより、評価した。平坦度は、試料表面を平坦度測定装置UltraFLAT 200M(Corning TROPEL社製)を用いて測定した。なお、導電膜付きガラス基板の平坦度変化量が50nm以下である場合には、反射型マスクブランク1や反射型マスク2の製造のために好適に用いることができるといえる。

40

【0105】

試料の薄膜の耐摩耗性は、静電チャックを3回繰り返した後の導電膜18表面の欠陥増加数(レーザーテック社製M1350、測定領域132mm×132mm)を測定することにより、評価した。

【0106】

試料の耐薬性は、酸・アルカリ洗浄後の膜厚変化量を測定することで評価した。酸洗浄の条件は、硫酸(98質量%)と、過酸化水素(30質量%)を混合比率4:1とした硫

50

酸過水を使用し、温度90、時間10分した。また、アルカリ洗浄の条件は、アンモニア(29質量%)と、過酸化水素(30質量%)と、水とを混合比率1:1:5としたアンモニア過水を使用し、温度70、時間10分とした。試料の薄膜の膜厚変化は、洗浄前後の導電膜18の膜厚を、分光膜厚計を用いて測定した。

【0107】

[試料1の作製]

試料1として、TaBN導電膜18を有する導電膜付きガラス基板を作製した。

【0108】

試料1に使用した基板11は、SiO₂-TiO₂系のガラス基板11(6インチ角[152.4mm×152.4mm]、厚さが6.3mm)である。このガラス基板11を機械研磨することにより、表面粗さR_{ms}(二乗平均平方根粗さ)が0.15nm(測定領域:1μm×1μm、原子間力顕微鏡で測定)の平滑な表面と、0.05μm以下の平坦度とを有するガラス基板11を得た。

10

【0109】

次に、試料1のガラス基板11を加熱炉に設置し、炉内の気体を炉外と同じ気体(クリーンルーム内の空気)とし、加熱温度550で45分間の加熱処理を行った。さらに、加熱処理後のガラス基板11に対し、洗剤による洗浄と純水とによるリンス洗浄を行い、さらに、大気中でXeエキシマランプを照射し、紫外線と、その紫外線によって発生するO₃とによって主表面71の洗浄を行った。

【0110】

次に、試料1のガラス基板11上に、DCマグネトロンスパッタリング法によってTa、B及びNを含むTaBN膜を導電膜18として成膜した。DCマグネトロンスパッタリング法による成膜には、Ta及びBを含むターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴン(Ar)ガスと窒素(N₂)ガスとの混合ガス(Ar:N₂=90:10)を用いた。試料1の導電膜18の組成比は、Taが80原子%、Bが10原子%、Nが10原子%であり、膜厚は40nmだった。

20

【0111】

次に、試料1の導電膜付きガラス基板の応力経時変化(平坦度変化)、耐薬性、耐摩耗性評価を行った。試料1の導電膜18のシート抵抗は100Ω以下、平坦度変化量は45nm、膜厚変化量は1nm未満、及び欠陥増加数は17個だった。試料1の平坦度変化量、耐薬性及び耐摩耗性の評価結果から、試料1の導電膜付きガラス基板は、反射型マスクブランク1や反射型マスク2の製造のために好適に用いることができるといえる。

30

【0112】

また、試料1と同様にして作製した導電膜付きガラス基板を加熱炉に設置し、炉内の気体を窒素に置換し、加熱温度300で1時間の加熱処理を行い、ガラス基板11中の水素を強制的に導電膜に取り込ませる加速試験を行った。加速試験後の導電膜18中の水素濃度の測定には、HFS分析法(水素前方散乱分析法)を用いて測定した。この導電膜付きガラス基板の、加速試験後の導電膜18中の水素含有量は検出下限値以下であった。

【0113】

[試料2の作製]

試料2として、TaBN導電膜18を有する導電膜付きガラス基板を作製した。試料2に使用した基板11は、試料1に使用したものと同様のガラス基板11を使用した。

40

【0114】

次に、試料2のガラス基板11を加熱炉に設置し、試料1と同様の条件で、加熱処理を行った。さらに、加熱処理後のガラス基板11に対し、試料1と同様の条件で洗浄を行った。

【0115】

次に、試料2のガラス基板11上に、DCマグネトロンスパッタリング法によってTa及びNを含むTaBN膜を導電膜18として成膜した。DCマグネトロンスパッタリング法による成膜には、Taのターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴン(Ar)ガスと

50

窒素 (N_2) ガスとの混合ガス ($Ar : N_2 = 90 : 10$) を用いた。試料 2 の TaN 導電膜 18 は、Ta を 80 原子%、N を 20 原子% 含有し、膜厚は 45 nm だった。

【0116】

次に、試料 2 の導電膜付きガラス基板の応力経時変化 (平坦度変化)、耐薬性、耐摩耗性評価を行った。試料 2 の導電膜 18 のシート抵抗は $100 \ \Omega / \square$ 以下、平坦度変化量は 40 nm、膜厚変化量は 1 nm 未満、及び欠陥増加数は 12 個だった。試料 2 の平坦度変化量、耐薬性及び耐摩耗性の評価結果から、試料 2 の導電膜付きガラス基板は、反射型マスクブランク 1 や反射型マスク 2 の製造のために好適に用いることができるといえる。

【0117】

また、試料 2 と同様にして作製した導電膜付きガラス基板を加熱炉に設置し、炉内の気体を窒素に置換し、加熱温度 300 °C で 1 時間の加熱処理を行い、ガラス基板 11 中の水素を強制的に導電膜に取り込ませる加速試験を行った。加速試験後の導電膜 18 中の水素濃度の測定には、HFS 分析法 (水素前方散乱分析法) を用いて測定した。この導電膜付きガラス基板の、加速試験後の導電膜 18 中の水素含有量は検出下限値以下であった。

【0118】

[試料 3 の作製]

試料 3 として、TaBN 導電膜 18 を有する導電膜付きガラス基板を作製した。試料 3 に使用した基板 11 は、試料 1 に使用したものと同様のガラス基板 11 を使用した。

【0119】

次に、試料 3 のガラス基板 11 を図 6 に示す光加熱装置 40 の載置台 44 にセットし、ガラス基板 11 に対する光照射処理を行った。処理室 41 におけるガラス基板 11 の周囲を 20 Pa の真空度とし、使用するハロゲンヒーター 46 は、色温度 2500 K のものを用いた。光照射処理は、ガラス基板 11 の温度が 550 °C に加熱された状態が 45 分間継続する条件で行った。さらに、加熱処理後のガラス基板 11 に対し、洗剤による洗浄と純水とによるリンス洗浄を行い、さらに、大気中で Xe エキシマランプを照射し、紫外線と、その紫外線によって発生する O_3 とによって主表面 71 の洗浄を行った。

【0120】

次に、試料 3 のガラス基板 11 上に、DC マグネトロンスパッタリング法によって Ta、B 及び N を含む TaBN 膜を導電膜 18 として成膜した。DC マグネトロンスパッタリング法による成膜には、Ta 及び B を含むターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴン (Ar) ガスと窒素 (N_2) ガスとの混合ガス ($Ar : N_2 = 90 : 10$) を用いた。試料 3 の TaBN 導電膜 18 は、Ta を 80 原子%、B を 10 原子%、N を 10 原子% 含有し、膜厚は 30 nm だった。

【0121】

次に、試料 3 の導電膜付きガラス基板の応力経時変化 (平坦度変化)、耐薬性、耐摩耗性評価を行った。試料 3 の導電膜 18 のシート抵抗は $100 \ \Omega / \square$ 以下、平坦度変化量は 40 nm、膜厚変化量は 1 nm 未満、及び欠陥増加数は 18 個だった。試料 3 の平坦度変化量、耐薬性及び耐摩耗性の評価結果から、試料 3 の導電膜付きガラス基板は、反射型マスクブランク 1 や反射型マスク 2 の製造のために好適に用いることができるといえる。

【0122】

また、試料 3 と同様にして作製した導電膜付きガラス基板を加熱炉に設置し、炉内の気体を窒素に置換し、加熱温度 300 °C で 1 時間の加熱処理を行い、ガラス基板 11 中の水素を強制的に導電膜に取り込ませる加速試験を行った。加速試験後の導電膜 18 中の水素濃度の測定には、HFS 分析法 (水素前方散乱分析法) を用いて測定した。この導電膜付きガラス基板の、加速試験後の導電膜 18 中の水素含有量は検出下限値以下であった。

【0123】

[試料 4 の作製]

試料 4 として、TaN 導電膜 18 を有する導電膜付きガラス基板を作製した。試料 4 に使用した基板 11 は、試料 1 に使用したものと同様のガラス基板 11 を使用した。

【0124】

10

20

30

40

50

次に、試料4のガラス基板11を図6に示す光加熱装置40の載置台44にセットし、試料3と同様の条件で、光照射処理を行った。さらに、光照射処理後のガラス基板11に対し、試料1と同様の条件で洗浄を行った。

【0125】

次に、試料2のガラス基板11上に、DCマグネトロンスパッタリング法によってTa及びNを含むTa₂N膜を導電膜18として成膜した。DCマグネトロンスパッタリング法による成膜には、Taのターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴン(Ar)ガスと窒素(N₂)ガスとの混合ガス(Ar:N₂=90:10)を用いた。試料4のTa₂N導電膜18は、Taを80原子%、Nを20原子%含有し、膜厚は30nmだった。

【0126】

次に、試料4の導電膜付きガラス基板の応力経時変化(平坦度変化)、耐薬性、耐摩耗性評価を行った。試料4の導電膜18のシート抵抗は100Ω以下、平坦度変化量は38nm、膜厚変化量は1nm未満、及び欠陥増加数は15個だった。試料4の平坦度変化量、耐薬性及び耐摩耗性の評価結果から、試料4の導電膜付きガラス基板は、反射型マスクブランク1や反射型マスク2の製造のために好適に用いることができるといえる。

【0127】

また、試料4と同様にして作製した導電膜付きガラス基板を加熱炉に設置し、炉内の気体を窒素に置換し、加熱温度300℃で1時間の加熱処理を行い、ガラス基板11中の水素を強制的に導電膜に取り込ませる加速試験を行った。加速試験後の導電膜18中の水素濃度の測定には、HFS分析法(水素前方散乱分析法)を用いて測定した。この導電膜付きガラス基板の、加速試験後の導電膜18中の水素含有量は検出下限値以下であった。

【0128】

[比較試料1の作製]

比較試料1として、TaBN導電膜18を有する導電膜付きガラス基板を作製した。比較試料1に使用した基板11は、試料1に使用したものと同様のガラス基板11を使用した。

【0129】

比較試料1のガラス基板11に対しては、加熱処理及び光照射処理のいずれの処理も行わなかった。ただし、比較試料1のガラス基板11に対して、試料1と同様の条件で洗浄を行った。

【0130】

比較試料1では、ガラス基板11上に、DCマグネトロンスパッタリング法によってTa、B及びNを含むTaBN膜を導電膜18として成膜した。DCマグネトロンスパッタリング法による成膜には、Ta及びBを含むターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴン(Ar)ガスと窒素(N₂)ガスとの混合ガス(Ar:N₂=90:10)を用いた。比較試料1のTaBN導電膜18は、Taを80原子%、Bを10原子%、Nを10原子%含有し、膜厚は40nmだった。

【0131】

次に、比較試料1の導電膜付きガラス基板の応力経時変化(平坦度変化)、耐薬性、耐摩耗性評価を行った。比較試料1の導電膜18のシート抵抗は100Ω以下、平坦度変化量は250nm、膜厚変化量は1nm未満、及び欠陥増加数は18個だった。比較試料1の平坦度変化量は250nmという大きすぎる値であり、応力経時変化が確認された。したがって、比較試料1の導電膜付きガラス基板は、反射型マスク2の製造のために用いることはできないといえる。

【0132】

また、比較試料1と同様にして作製した導電膜付きガラス基板を加熱炉に設置し、炉内の気体を窒素に置換し、加熱温度300℃で1時間の加熱処理を行い、ガラス基板11中の水素を強制的に導電膜に取り込ませる加速試験を行った。加速試験後の導電膜18中の水素濃度の測定には、HFS分析法(水素前方散乱分析法)を用いて測定した。この導電膜付きガラス基板の、加速試験後の導電膜18中の水素含有量は6原子%程度であること

10

20

30

40

50

が判明した。

【 0 1 3 3 】

[比較試料 2 の作製]

比較試料 2 として、T a N 導電膜 1 8 を有する導電膜付きガラス基板を作製した。比較試料 2 に使用した基板 1 1 は、試料 1 に使用したものと同様のガラス基板 1 1 を使用した。

【 0 1 3 4 】

比較試料 2 のガラス基板 1 1 に対しては、加熱処理及び光照射処理のいずれの処理も行わなかった。ただし、比較試料 2 のガラス基板 1 1 に対して、試料 1 と同様の条件で洗浄を行った。

【 0 1 3 5 】

次に、比較試料 2 のガラス基板 1 1 上に、D C マグネトロンスパッタリング法によって T a 及び N を含む T a N 膜を導電膜 1 8 として成膜した。D C マグネトロンスパッタリング法による成膜には、T a のターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴン (A r) ガスと窒素 (N ₂) ガスとの混合ガス (A r : N ₂ = 9 0 : 1 0) を用いた。比較試料 2 の T a N 導電膜 1 8 は、T a を 8 0 原子%、N を 2 0 原子%含有し、膜厚は 4 5 n m だった。

【 0 1 3 6 】

次に、比較試料 1 の導電膜付きガラス基板の応力経時変化 (平坦度変化) 、耐薬性、耐摩耗性評価を行った。比較試料 2 の導電膜 1 8 のシート抵抗は 1 0 0 / 以下、平坦度変化量は 2 6 5 n m 、膜厚変化量は 1 n m 未満、及び欠陥増加数は 1 4 個だった。比較試料 1 の平坦度変化量は 2 6 5 n m という大きすぎる値であり、応力経時変化が確認された。したがって、比較試料 1 の導電膜付きガラス基板は、反射型マスク 2 の製造のために用いることはできないといえる。

【 0 1 3 7 】

また、比較試料 2 と同様にして作製した導電膜付きガラス基板を加熱炉に設置し、炉内の気体を窒素に置換し、加熱温度 3 0 0 で 1 時間の加熱処理を行い、ガラス基板 1 1 中の水素を強制的に導電膜に取り込ませる加速試験を行った。加速試験後の導電膜 1 8 中の水素濃度の測定には、H F S 分析法 (水素前方散乱分析法) を用いて測定した。この導電膜付きガラス基板の、加速試験後の導電膜 1 8 中の水素含有量は 6 原子%程度であることが判明した。

【 0 1 3 8 】

[比較試料 3 の作製]

比較試料 3 として、C r O N 導電膜 1 8 を有する導電膜付きガラス基板を作製した。比較試料 3 に使用した基板 1 1 は、試料 1 に使用したものと同様のガラス基板 1 1 を使用した。

【 0 1 3 9 】

比較試料 3 では、ガラス基板 1 1 上に、D C マグネトロンスパッタリング法によって C r 、O 及び N を含む C r O N 膜を導電膜 1 8 として成膜した。D C マグネトロンスパッタリング法による成膜には、C r のターゲットを用い、スパッタガスとしてアルゴン (A r) ガスと酸素 (O ₂) ガスと窒素 (N ₂) ガスの混合ガス (A r : O ₂ : N ₂ = 7 0 : 1 : 2 9) を用いた。C r O N 導電膜 1 8 は、C r を 5 8 原子%、O を 3 原子%、N を 3 9 原子%含有し、膜厚は 6 5 n m だった。

【 0 1 4 0 】

次に、比較試料 3 の導電膜付きガラス基板の応力経時変化 (平坦度変化) 、耐薬性、耐摩耗性評価を行った。比較試料 3 の導電膜 1 8 のシート抵抗は 1 0 0 / 以下、平坦度変化量は 5 5 n m 、膜厚変化量は 5 n m 、及び欠陥増加数は 1 2 0 個だった。比較試料 3 の平坦度変化量は 5 5 n m という大きな値であり、応力経時変化が確認された。また、欠陥増加数 (耐摩耗性) は 1 2 0 個という非常に大きな値であった。また、膜厚変化量も 5 n m という大きな値だった。したがって、比較試料 1 の導電膜付きガラス基板は、反射型

10

20

30

40

50

マスク 2 の製造のために用いることはできないといえる。

【 0 1 4 1 】

また、比較試料 3 と同様にして作製した導電膜付きガラス基板を加熱炉に設置し、炉内の気体を窒素に置換し、加熱温度 3 0 0 で 1 時間の加熱処理を行い、ガラス基板 1 1 中の水素を強制的に導電膜に取り込ませる加速試験を行った。加速試験後の導電膜 1 8 中の水素濃度の測定には、H F S 分析法（水素前方散乱分析法）を用いて測定した。この導電膜付きガラス基板の、加速試験後の導電膜 1 8 中の水素含有量は 2 原子%程度であることが判明した。

【 0 1 4 2 】

（実施例 1 ~ 4 及び比較例 1）

次に、上述の試料 1 ~ 4 及び比較試料 1 の導電膜付きガラス基板の導電膜 1 8 が形成された面とは反対側の面に、少なくとも Mo 膜 / Si 膜周期多層反射膜 1 2 を成膜することにより、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 の多層反射膜 1 2 付きガラス基板 1 1 を作製した。

【 0 1 4 3 】

具体的には、上述の試料 1 ~ 4 及び比較試料 1 の導電膜付きガラス基板の導電膜 1 8 が形成された面とは反対側の面に、イオンビームスパッタリングによって、Si 膜（4 . 2 nm）と Mo 膜（2 . 8 nm）とを一周期として、4 0 周期積層することにより、Mo 膜 / Si 膜周期多層反射膜 1 2（合計膜厚 2 8 0 nm）を成膜した。さらに、Mo 膜 / Si 膜周期多層反射膜 1 2 の上に、Ru からなる保護膜 1 3（2 . 5 nm）を成膜して、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 の多層反射膜付きガラス基板 1 1 を得た。この保護膜 1 3 に対し、1 3 . 5 nm の E U V 光を入射角 6 . 0 度で反射率を測定したところ、反射率は 6 3 . 5 % であった。

【 0 1 4 4 】

さらに、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 の多層反射膜 1 2 付きガラス基板 1 1 の保護膜 1 3 及び多層反射膜 1 2 の所定位置に、F I B を照射することによって、ブランク欠陥の位置情報の基準となる基準マークを付与した。

【 0 1 4 5 】

上述の試料 1 ~ 4 及び比較試料 1 ~ 3 と同様に応力経時変化（平坦度変化）評価した。その結果、試料 1 ~ 4 の導電膜付きガラス基板を使用した実施例 1 ~ 4 の多層反射膜 1 2 付きガラス基板 1 1 においては、平坦度変化量 5 0 nm 以下に抑えることができた。しかしながら、比較試料 1 の導電膜付きガラス基板を使用して作製した比較例 1 の多層反射膜 1 2 付きガラス基板 1 1 では、平坦度変化量が 2 5 0 nm を超え、応力経時変化が確認された。したがって、比較例 1 の多層反射膜 1 2 付きガラス基板 1 1 は、反射型マスクブランク 1 や反射型マスク 2 の製造のために用いることはできないといえる。

【 0 1 4 6 】

また、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 の基準マークを基準とした欠陥座標の位置精度について測定を行った。実施例 1 ~ 4 の位置精度は、使用に耐える高い精度を示した。これに対して、応力経時変化が確認された比較例 1 の位置精度は低く、この点からも、比較例 1 の多層反射膜 1 2 付きガラス基板 1 1 は、反射型マスクブランク 1 や反射型マスク 2 の製造のために用いることはできないといえる。

【 0 1 4 7 】

（実施例 1 ~ 4 の E U V リソグラフィー用反射型マスクブランク 1 の作製）

上述のようにして製造した実施例 1 ~ 4 の多層反射膜 1 2 付きガラス基板 1 1 の Ru からなる保護膜 1 3 上に、さらに吸収体膜 1 6 を形成することにより、実施例 1 ~ 4 の E U V リソグラフィー用反射型マスクブランク 1 を作製した。

【 0 1 4 8 】

吸収体膜 1 6 を形成は、次のようにして行った。まず、Ru からなる保護膜 1 3 上に、吸収体膜 1 6 下層の露光光吸収体層 1 4 として、Ta と B と N とを含む Ta B N 膜を、D C マグネトロンスパッタリング法によって形成した。すなわち、Ta 及び B を含むターゲットを用いて、アルゴン（Ar）ガスと窒素（N₂）ガスとの混合ガス（Ar : N₂ = 9

10

20

30

40

50

0 : 1 0) を使用して、DCマグネトロンスパッタリング法によって成膜した。成膜したTaBN膜の組成比は、Taが80原子%、Bが10原子%、Nが10原子%であり、膜厚は56nmだった。

【0149】

この露光吸収体層14の上にさらに低反射層15として、Ta、B、N及びOを含むTaBNO膜を、DCマグネトロンスパッタリング法によって形成した。すなわち、Ta及びBを含むターゲットを用いて、アルゴン(Ar)ガスと窒素(N₂)ガスと酸素(O₂)ガスとの混合ガス(Ar : N₂ : O₂ = 60 : 15 : 25)を使用して、DCマグネトロンスパッタリング法によって成膜した。成膜したTaBNO膜の組成比は、Taが40原子%、Bが10原子%、Nが10原子%、Oが40原子%であり、膜厚は14nmだった。このようにして、露光吸収体層14及び低反射層15からなる吸収体膜16を有するEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1を得た。

10

【0150】

(実施例1~4のEUVリソグラフィ用反射型マスク2の作製)

次に、上述のようにして製造した実施例1~4のEUVリソグラフィ用反射型マスクブランク1を用いて、デザインルールが22nmハーフピッチのDRAM用のパターンを有する実施例1~4のEUV露光用反射型マスク2を以下のように作製した。

【0151】

まず、上記反射型マスクブランク1上に電子線描画用レジスト膜(120nm)を形成し、電子線描画と現像により所定のレジストパターンを形成した。

20

【0152】

次に、このレジストパターンをマスクとして、ICP(Inductively Coupled Plasma)型のドライエッチング装置を用いて、積層構成の吸収体膜16をドライエッチングし、吸収体膜16に転写パターンとなる吸収体膜パターン22を形成した。このとき、エッチングガスとして、CHF₃ガス及びArガスの混合ガスを使用し、CHF₃ガス及びArガスの流量比、ドライエッチング時のガス圧、ICPパワー、バイアスを適宜調整して吸収体膜16をドライエッチングした。

【0153】

次に、塩素(Cl₂)及び酸素(O₂)の混合ガス(塩素(Cl₂)及び酸素(O₂)の混合比(流量比)は8 : 2)を用いて、反射領域上(吸収体膜パターンのない部分)のRu保護膜13を吸収体膜パターンに従ってドライエッチングして除去し、多層反射膜12を露出させ、実施例1~4の反射型マスク2を得た。

30

【0154】

上記マスク検査機を用いて、得られた実施例1~4の反射型マスク2の最終確認検査を行ったところ、デザインルールが22nmハーフピッチのDRAM用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と同じく63.5%であった。

【0155】

(実施例1~4の反射型マスク2を用いた露光転写)

次に、得られた実施例1~4の反射型マスク2を用いて、図4に示すような、半導体基板上へのEUV光によるパターン転写装置50による露光転写を行った。

40

【0156】

反射型マスク2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32、縮小光学系33等から概略構成される。縮小光学系33は、X線反射ミラーを用いている。縮小光学系33により、反射型マスク2で反射されたパターンは通常1/4程度に縮小される。なお、露光波長として13~14nm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。

【0157】

このような状態で、レーザープラズマX線源32から得られたEUV光を反射型マスク2に入射し、ここで反射された光を、縮小光学系33を通してシリコンウエハ(レジスト

50

膜付き半導体基板) 3 4 上に転写した。

【 0 1 5 8 】

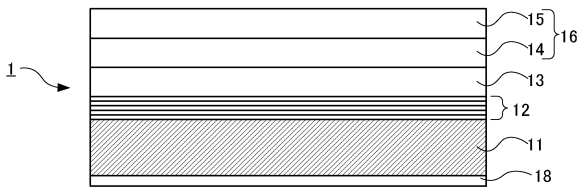
以上のようにして半導体基板上へのパターン転写を行ったところ、実施例 1 ~ 4 の反射型マスク 2 の精度は 2 2 n m デザインルールの要求精度を十分満たすものであった。

【 符号の説明 】

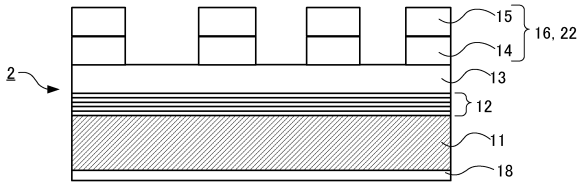
【 0 1 5 9 】

1	反射型マスクブランク	
2	反射型マスク	
1 1	基板 (ガラス基板)	
1 2	多層反射膜	10
1 3	バッファ膜	
1 4	露光光吸収体層	
1 5	低反射層	
1 6	吸収体膜	
1 8	導電膜	
1 9	電子線描画用レジスト膜	
2 1	レジストパターン	
2 2	吸収体膜パターン	
3 1	E U V 光	
3 2	レーザープラズマ X 線源	20
3 3	縮小光学系	
3 4	シリコンウエハ (レジスト膜付き半導体基板)	
4 0	光加熱装置	
4 1	処理室	
4 2	光源ユニット	
4 4	載置台	
4 5	ユニットフレーム	
4 6	ハ口ゲンヒーター	
4 7 , 4 8	反射板	
5 0	パターン転写装置	30
7 1	主表面	
7 2	側面	
7 3	面取面	

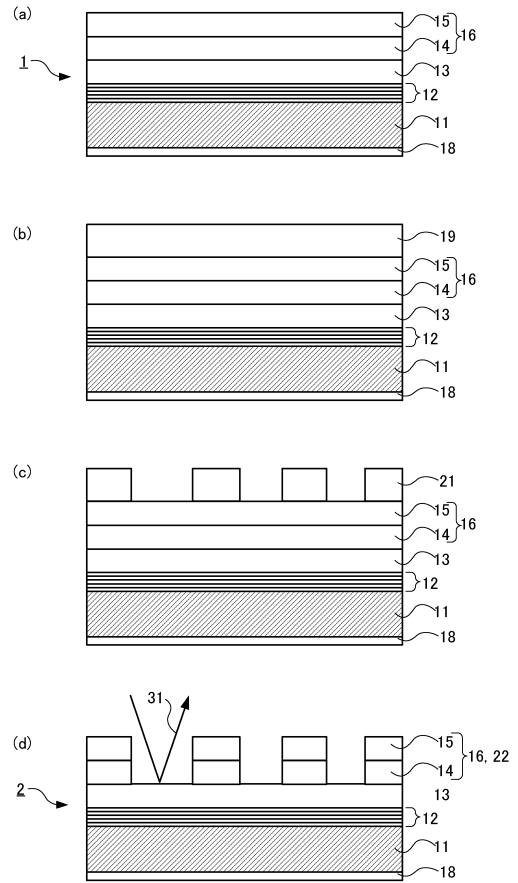
【図1】



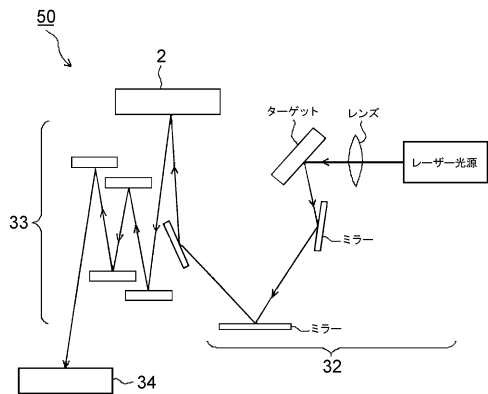
【図2】



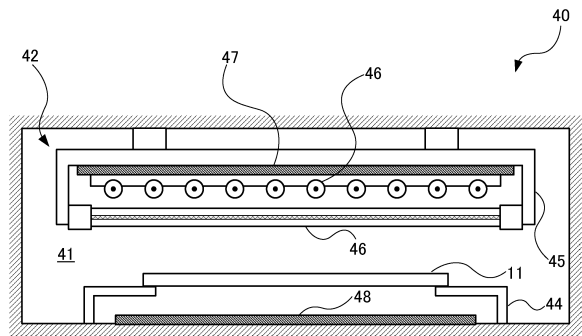
【図3】



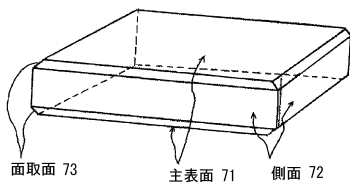
【図4】



【図6】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 笑喜 勉
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
- (72)発明者 浅川 竜男
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
- (72)発明者 浜本 和宏
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内

審査官 赤尾 隼人

- (56)参考文献 国際公開第2003/091175(WO, A1)
特開2011-162359(JP, A)
特開2006-210404(JP, A)
特開平03-135562(JP, A)
特開2005-210093(JP, A)
特開2011-249512(JP, A)
国際公開第2010/026998(WO, A1)
特開2009-260183(JP, A)
特開平11-219899(JP, A)
国際公開第2010/061828(WO, A1)
特開2010-192503(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027
G03F 1/00-1/86; 7/20

- (54)【発明の名称】EUVリソグラフィー用多層反射膜付き基板の製造方法及びEUVリソグラフィー用反射型マスクブランクの製造方法、EUVリソグラフィー用反射型マスクの製造方法、及び半導体装置の製造方法