

(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
2020年12月30日(30.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/261986 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 1/22 (2012.01) *G03F 7/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/022781

(22) 国際出願日: 2020年6月10日(10.06.2020)

(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 2019-120366 2019年6月27日(27.06.2019) JP

(71) 出願人: H O Y A 株 式 会 社 (**HOYA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中 川 真 徳 (**NAKAGAWA Masanori**); 〒1608347 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 Tokyo (JP).
打 田 崇 (**UCHIDA Takashi**); 〒1608347 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 Tokyo (JP).

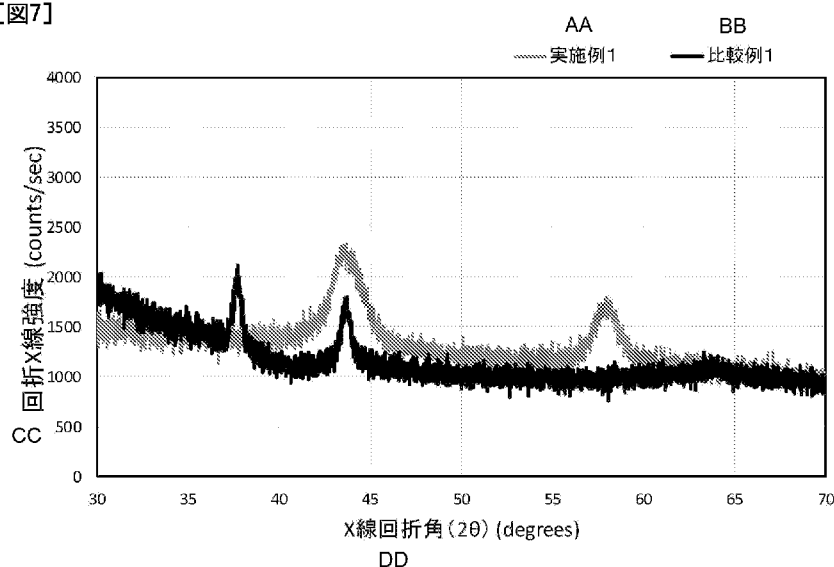
(74) 代理人: 特許業務法人 津 国, 外 (**TSUKUNI & ASSOCIATES** et al.); 〒1020083 東京都千代田区麹町 5 - 3 - 1 麹町ビジネスセンター Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** THIN FILM-ATTACHED SUBSTRATE, MULTILAYERED REFLECTIVE FILM-ATTACHED SUBSTRATE, REFLECTIVE MASK BLANK, REFLECTIVE MASK, AND METHOD OF MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 薄膜付基板、多層反射膜付基板、反射型マスクブランク、反射型マスク及び半導体装置の製造方法

[図7]



AA Example
BB Comparative example
CC Diffraction X-ray intensity (counts/sec)
DD X-ray diffraction angle (2θ) (degrees)

(57) **Abstract:** Provided is a thin film-attached substrate having a thin film having excellent chemical resistance. The thin film-attached substrate is characterized by including a thin film on at least one main surface of two main surfaces of the substrate, wherein: the thin film contains chromium; and when the diffraction X-ray intensity with respect to a diffraction angle 2θ is measured for the thin film by an X-ray diffraction method using CuK_α

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

rays, a peak is detected in a range in which the diffraction angle 2θ is 56-60 degrees.

(57) 要約: 耐薬品性に優れた薄膜を有する薄膜付基板を提供する。基板の二つの主表面のうち少なくとも一つの前記主表面の上に、薄膜を備えた薄膜付基板であって、前記薄膜は、クロムを含み、前記薄膜に対してCu K α 線を使用したX線回折法により回折角度 2θ に対する回折X線強度の測定を行ったとき、前記回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする薄膜付基板である。

明 細 書

発明の名称：

薄膜付基板、多層反射膜付基板、反射型マスクブランク、反射型マスク及び半導体装置の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、EUVリソグラフィーに用いるための薄膜付基板、多層反射膜付基板、反射型マスクブランク、反射型マスク及び半導体装置の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体産業において、半導体装置の高集積化に伴い、従来の紫外光を用いたフォトリソグラフィー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リソグラフィー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リソグラフィーにおいて用いられる転写用マスクとして反射型マスクが提案されている。反射型マスクは、基板上に露光光を反射するための多層反射膜が形成され、多層反射膜上に露光光を吸収するためのパターン形成用薄膜がパターン状に形成されたものである。

[0003] 反射型マスクは、基板と、基板上に形成された多層反射膜と、多層反射膜上に形成されたパターン形成用薄膜とを有する反射型マスクブランクから、フォトリソグラフィー法等によりパターン形成用薄膜にパターンを形成することによって製造される。

[0004] 一般に、反射型マスクを露光装置のマスクステージにセットする際、反射型マスクは静電チャックによって固定される。そのため、ガラス基板等の絶縁性の反射型マスクブランク用基板の裏面（多層反射膜等が形成される表面

とは反対側の面)には、静電チャックによる基板の固定を促進するために、裏面膜(裏面導電膜)が形成される。

[0005] 裏面膜付基板の例として、特許文献1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裏面膜付基板が記載されている。特許文献1には、前記裏面膜はクロム(Cr)及び窒素(N)を含有し、前記裏面膜におけるNの平均濃度が0.1at%以上40at%未満であり、前記裏面膜の少なくとも表面の結晶状態がアモルファスであり、前記裏面膜の表面粗さ(rms)が0.5nm以下であり、前記裏面膜は、基板側におけるN濃度が低く、表面側におけるN濃度が高くなるように、裏面膜中のN濃度が該裏面膜の厚さ方向に沿って変化した傾斜組成膜であることが記載されている。

[0006] 特許文献2には、基板上に、露光光を反射する多層反射膜を有する多層反射膜付基板が記載されている。また、特許文献2には、基板を挟んで多層反射膜と反対側に、基板の少なくとも周縁部を除く領域に裏面膜が形成されていることが記載されている。

[0007] 特許文献3には、フォトリソグラフィー用の転写用マスクの誤差を補正する方法が記載されている。具体的には、特許文献3には、転写用マスクの基板に対してフェムト秒レーザパルスを局所的に照射することにより、基板表面又は基板内部を改質して、転写用マスクの誤差を補正することが記載されている。特許文献3には、フェムト秒レーザパルスを発生させるレーザとしては、サファイアレーザ(波長800nm)及びNd-YAGレーザ(532nm)等が例示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2008/072706号

特許文献2：特開2005-210093号公報

特許文献3：特許第5883249号公報

発明の開示

[0009] 反射型マスクブランクの製造工程において、パターン形成用薄膜上にレジスト膜を塗布する前にS P M洗浄（SPM：sulfuric-acid and hydrogen-peroxide mixture）等の酸性又はS C - 1 洗浄等のアルカリ性の水溶液（薬液）を用いたウェット洗浄が行われる。また、反射型マスクの製造工程において、パターン形成用薄膜にパターンを形成した後に、レジストパターン除去等のために酸性又はアルカリ性の水溶液（薬液）を用いたウェット洗浄が行われる。更に、半導体装置の製造においても、露光時に反射型マスクに付着した異物を除去するため、薬液を用いたウェット洗浄が行われる。そして、通常、反射型マスクは繰り返し使用されるので、これらの洗浄は少なくとも複数回行われることになる。それゆえ、反射型マスクには十分な洗浄耐性を備えていることが要求される。反射型マスクの洗浄には薬液（酸性又はアルカリ性の水溶液、例えばS P M洗浄の場合には硫酸過水）が用いられている。したがって、反射型マスクに用いられる薄膜は、薬液のような薬品に対する耐性（本明細書では、「耐薬品性」という。）を備えていることが必要である。

[0010] 本発明は、耐薬品性に優れた薄膜を有する薄膜付基板を提供することを目的とする。具体的には、本発明は、耐薬品性に優れた裏面膜及び／又はパターン形成用薄膜を有する反射型マスクを製造するための薄膜付基板を提供することを目的とする。

[0011] また、本発明は、耐薬品性に優れた裏面膜及び／又はパターン形成用薄膜を有する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。

[0012] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

[0013] （構成1）

本発明の構成1は、基板の二つの主表面のうち少なくとも一つの前記主表面の上に、薄膜を備えた薄膜付基板であって、

前記薄膜は、クロムを含み、

前記薄膜に対してC u K_α線を使用したX線回折法により回折角度2θに対

する回折X線強度の測定を行ったとき、前記回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする薄膜付基板である。

[0014] (構成2)

本発明の構成2は、前記薄膜は、前記回折角度 2θ が41度以上47度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする構成1の薄膜付基板である。

[0015] (構成3)

本発明の構成3は、前記薄膜は、前記回折角度 2θ が35度以上38度以下の範囲でピークが検出されないことを特徴とする構成1または2の薄膜付基板である。

[0016] (構成4)

本発明の構成4は、前記薄膜は、更に窒素を含むことを特徴とする構成1から3のいずれかの薄膜付基板である。

[0017] (構成5)

本発明の構成5は、基板の二つの主表面のうち一方の前記主表面上に、多層反射膜を備えた多層反射膜付基板であって、

前記基板の他方の前記主表面の上に、裏面膜を備え、

前記裏面膜は、クロムを含み、

前記裏面膜に対してCuK α 線を使用したX線回折法により回折角度 2θ に対する回折X線強度の測定を行ったとき、前記回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする多層反射膜付基板である。

[0018] (構成6)

本発明の構成6は、前記裏面膜は、前記回折角度 2θ が41度以上47度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする構成5の多層反射膜付基板である。

[0019] (構成7)

本発明の構成7は、前記裏面膜は、前記回折角度 2θ が35度以上38度

以下の範囲でピークが検出されないことを特徴とする構成 5 または 6 の多層反射膜付基板である。

[0020] (構成 8)

本発明の構成 8 は、前記裏面膜は、更に窒素を含むことを特徴とする構成 5 から 7 のいずれかの多層反射膜付基板である。

[0021] (構成 9)

本発明の構成 9 は、基板の二つの主表面のうち一方の前記主表面上に、多層反射膜とパターン形成用薄膜がこの順に積層した構造を有する反射型マスクブランクであって、

前記基板の他方の前記主表面の上に、裏面膜を備え、

前記裏面膜は、クロムを含み、

前記裏面膜に対して CuK_α 線を使用した X 線回折法により回折角度 2θ に対する回折 X 線強度の測定を行ったとき、前記回折角度 2θ が 5.6° 以上 6.0° 以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする反射型マスクブランクである。

[0022] (構成 10)

本発明の構成 10 は、前記裏面膜は、前記回折角度 2θ が 4.1° 以上 4.7° 以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする構成 9 の反射型マスクブランクである。

[0023] (構成 11)

本発明の構成 11 は、前記裏面膜は、前記回折角度 2θ が 3.5° 以上 3.8° 以下の範囲でピークが検出されないことを特徴とする構成 9 または 10 の反射型マスクブランクである。

[0024] (構成 12)

本発明の構成 12 は、前記裏面膜は、更に窒素を含むことを特徴とする構成 9 から 11 のいずれかの反射型マスクブランクである。

[0025] (構成 13)

本発明の構成 13 は、構成 9 から 12 のいずれかの反射型マスクブランク

の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。

[0026] (構成 1 4)

本発明の構成 1 4 は、構成 1 3 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である。

[0027] 本発明によれば、耐薬品性に優れた薄膜を有する薄膜付基板を提供することができる。具体的には、本発明によれば、耐薬品性に優れた裏面膜及び／又はパターン形成用薄膜を有する反射型マスクを製造するための薄膜付基板を提供することができる。

[0028] また、本発明によれば、耐薬品性に優れた裏面膜及び／又はパターン形成用薄膜を有する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ができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の薄膜付基板の一実施形態である裏面膜付基板の構成の一例を示す断面模式図である。

[図2]本発明の一実施形態の多層反射膜付基板（裏面膜付基板）の構成の一例を示す断面模式図である。

[図3]本発明の一実施形態の反射型マスクブランクの構成の一例を示す断面模式図である。

[図4]本発明の一実施形態の反射型マスクの一例を示す断面模式図である。

[図5]本発明の一実施形態の反射型マスクブランクの構成の別の一例を示す断面模式図である。

[図6A-D]反射型マスクブランクから反射型マスクを作製する工程を断面模式図にて示した工程図である。

[図7]実施例 1 及び比較例 1 の X 線回折角 (2θ) に対する回折 X 線強度 (カウント/秒) を示す図 (回折 X 線スペクトル) である。

[図8]比較例 2 の X 線回折角 (2θ) に対する回折 X 線強度 (カウント/秒)

を示す図（回折X線スペクトル）である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら具体的に説明する。なお、以下の実施形態は、本発明を具体化する際の形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。

[0031] 本実施形態は、基板の二つの主表面のうち少なくとも一つの主表面の上に、薄膜を備えた薄膜付基板である。本実施形態の所定の薄膜は、耐薬品性に優れる。そのため、本実施形態の薄膜付基板は、薬液のような薬品を用いて繰り返し洗浄することが必要である用途に用いることができる。このような用途として、EUVリソグラフィーに用いるための反射型マスクを例示できる。本実施形態の薄膜付基板は、反射型マスクを製造するための薄膜付基板として、好ましく用いることができる。

[0032] 以下、反射型マスクを製造するための薄膜付基板を例に、本実施形態を説明する。ただし、本発明の薄膜付基板は、反射型マスクを製造するための薄膜付基板に限られるものではない。

[0033] 本実施形態は、マスクブランク用基板（単に、「基板」ともいう。）の二つの主表面のうち少なくとも一つの主表面の上に、クロムを含み、所定の結晶性を示す所定の薄膜を備えた薄膜付基板である。本明細書では、本実施形態に用いられる、クロムを含み、所定の結晶性を示す所定の薄膜のことを、「所定の薄膜」という。なお、説明のために、本実施形態の所定の薄膜に対応する類似した薄膜（例えば、比較例の薄膜）のことを、「所定の薄膜」という場合がある。

[0034] 図1は、本実施形態の薄膜付基板の一例である裏面膜付基板50の一例を示す模式図である。図1に示す例では、裏面膜付基板50の裏面膜23が、所定の薄膜である。

[0035] 図2は、本実施形態の薄膜付基板の一例である多層反射膜付基板20の一例を示す模式図である。図2に示す例では、裏面膜付基板50の裏面膜23が、所定の薄膜である。なお、図3に示す多層反射膜付基板20は、多層反

射膜 2 1 を備えている。

[0036] 図 3 は、本実施形態の薄膜付基板の一例である反射型マスクブランク 3 0 の一例を示す模式図である。図 3 に示す例では、反射型マスクブランク 3 0 の裏面膜 2 3 及び／又はパターン形成用薄膜 2 4 が、所定の薄膜である。なお、図 3 に示す反射型マスクブランク 3 0 は、多層反射膜 2 1 を備えている。

[0037] 本明細書において、マスクブランク用基板 1 0 の主表面のうち、裏面膜 2 3 (「裏面導電膜」又は単に「導電膜」ともいう場合がある。) が形成される主表面のことを、「裏面」、「裏側主表面」又は「第 2 主表面」という場合がある。また、本明細書において、裏面膜付基板 5 0 の裏面膜 2 3 が形成されていない主表面(単に「表面」という場合がある。)のことを「表側主表面」(又は「第 1 主表面」)という場合がある。マスクブランク用基板 1 0 の表側主表面の上には、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層した多層反射膜 2 1 が形成される。

[0038] 本明細書において、「マスクブランク用基板 1 0 の主表面の上に、所定の薄膜を備える(有する)」とは、所定の薄膜が、マスクブランク用基板 1 0 の主表面に接して配置されることを意味する場合の他、マスクブランク用基板 1 0 と、所定の薄膜との間に他の膜を有することを意味する場合も含む。所定の薄膜以外の膜についても同様である。例えば「膜 A の上に膜 B を有する」とは、膜 A と膜 B とが直接、接するように配置されていることを意味する他、膜 A と膜 B との間に他の膜を有する場合も含む。また、本明細書において、例えば「膜 A が膜 B の表面に接して配置される」とは、膜 A と膜 B との間に他の膜を介さずに、膜 A と膜 B とが直接、接するように配置されていることを意味する。

[0039] 次に、マスクブランク用基板 1 0 の表面形態、及び反射型マスクブランク 3 0 等を構成する薄膜の表面の表面形態を示すパラメーターである表面粗さ (R_{ms}) について説明する。

[0040] 代表的な表面粗さの指標である R_{ms} (Root means square) は、二乗平均

平方根粗さであり、平均線から測定曲線までの偏差の二乗を平均した値の平方根である。R m s は下式（１）で表される。

[0041] [数1]

$$Rms = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad \dots (1)$$

式（１）において、 l は基準長さであり、 Z は平均線から測定曲線までの高さである。

[0042] R m s は、従来からマスクブランク用基板 1 0 の表面粗さの管理に用いられている。R m s を用いることにより、表面粗さを数値で把握できる。

[0043] [薄膜付基板]

次に、本実施形態の薄膜付基板に用いることのできる所定の薄膜について説明する。

[0044] 本実施形態の薄膜付基板は、基板 1 0 の二つの主表面のうち、少なくとも一つの主表面の上に、所定の結晶性を有する所定の薄膜を備える。

[0045] 図 1 は、本実施形態の薄膜付基板の一例である裏面膜付基板 5 0 の一例を示す模式図である。本実施形態の裏面膜付基板 5 0 は、マスクブランク用基板 1 0 の裏側主表面の上に、裏面膜 2 3 が形成された構造を有する。図 1 に示す裏面膜付基板 5 0 の例では、裏面膜 2 3 が所定の薄膜である。なお、本明細書において、裏面膜付基板 5 0 とは、少なくともマスクブランク用基板 1 0 の裏側主表面に裏面膜 2 3 が形成されたものであり、他の主表面の上に多層反射膜 2 1 が形成されたもの（多層反射膜付基板 2 0）、及び更にパターン形成用薄膜 2 4 が形成されたもの（反射型マスクブランク 3 0）等も、裏面膜付基板 5 0 に含まれる。

[0046] 図 2 に、裏側主表面の上に裏面膜 2 3 が形成された本実施形態の多層反射膜付基板 2 0 を示す。図 2 に示す多層反射膜付基板 2 0 は、その裏側主表面の上に、裏面膜 2 3 を含むので、裏面膜付基板 5 0 の一種である。図 2 に示す本実施形態の多層反射膜付基板 2 0（裏面膜付基板 5 0）の例では、裏面膜 2 3 が所定の薄膜である。したがって、図 2 に示す多層反射膜付基板 2 0

（裏面膜付基板 50）は、本実施形態の薄膜付基板の一種である。

[0047] 図 3 は、本実施形態の反射型マスクブランク 30 の一例を示す模式図である。図 3 の反射型マスクブランク 30 は、マスクブランク用基板 10 の表側主表面の上に、多層反射膜 21、保護膜 22 及びパターン形成用薄膜 24 を有する。また、図 3 の反射型マスクブランク 30 は、その裏側主表面に、裏面膜 23 を含む。図 3 に示す例では、反射型マスクブランク 30 の裏面膜 23 及びパターン形成用薄膜 24 の少なくとも一方が、所定の薄膜である。したがって、図 3 に示す反射型マスクブランク 30 は、本実施形態の薄膜付基板の一種である。

[0048] 図 5 は、本実施形態の反射型マスクブランク 30 の別の一例を示す模式図である。図 5 に示す反射型マスクブランク 30 は、多層反射膜 21 及びパターン形成用薄膜 24、並びに多層反射膜 21 及びパターン形成用薄膜 24 の間に形成される保護膜 22、パターン形成用薄膜 24 の表面に形成されるエッチングマスク膜 25 を含む。本実施形態の反射型マスクブランク 30 は、その裏側主表面に、裏面膜 23 を含む。図 5 に示す例では、反射型マスクブランク 30 の裏面膜 23、パターン形成用薄膜 24 及びエッチングマスク膜 25 の少なくともいずれかが、所定の薄膜である。したがって、図 5 に示す反射型マスクブランク 30 は、本実施形態の薄膜付基板の一種である。なお、エッチングマスク膜 25 を有する反射型マスクブランク 30 を用いる場合、後述のように、パターン形成用薄膜 24 に転写パターンを形成した後、エッチングマスク膜 25 を剥離してもよい。また、エッチングマスク膜 25 を形成しない反射型マスクブランク 30 において、パターン形成用薄膜 24 を複数層の積層構造とし、この複数層を構成する材料が互いに異なるエッチング特性を有する材料にして、エッチングマスク機能を持ったパターン形成用薄膜 24 とした反射型マスクブランク 30 としてもよい。

[0049] [所定の薄膜]

次に、本実施形態の薄膜付基板に用いる所定の薄膜について説明する。

[0050] 本実施形態の薄膜付基板の所定の薄膜は、クロムを含む。所定の薄膜は、

窒素を含むことが好ましい。薄膜がクロム及び窒素を含むことにより、所定の薄膜の耐薬品性をより高めることができる。また、所定の薄膜は、所定の結晶性を有するため、以下で説明するようなユニークな回折X線スペクトル（以下、このような回折X線スペクトルを「所定の回折X線スペクトル」という場合がある。）を示す。

[0051] 本実施形態の薄膜付基板の所定の薄膜に対して、CuK α 線を使用したX線回折法により回折角度 2θ に対する回折X線強度の測定を行ったとき、回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出される。図7に、本実施形態の所定の薄膜に対して、回折X線強度の測定を行って得られた回折X線スペクトル（回折角度 2θ に対する回折X線強度）を示す。図7に示す実施例1が本実施形態の所定の薄膜の回折X線スペクトルである。図7に示すように、実施例1の回折X線スペクトルは、回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出されている。一方、図7に示すように、耐薬品性に劣る比較例1では、回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出されていない。

[0052] 本明細書において、X線回折法により検出されるピークとは、CuK α 線を使用した回折角度 2θ に対する回折X線強度の測定データを図示したときのピークであって、測定データ（回折X線スペクトル）からバックグラウンドを差し引いた時のピークの高さが、ピーク付近のバックグラウンドのノイズの大きさ（ノイズの幅）と比べて2倍以上であるものとすることができる。ピークの回折角度 2θ は、測定データからバックグラウンドを差し引いた時のピークの最大値を示す回折角度 2θ とすることができる。

[0053] 本実施形態の薄膜付基板の所定の薄膜に対してCuK α 線を使用したX線回折法により回折角度 2θ に対する回折X線強度の測定を行ったとき、回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出される。なお、このピークは、Cr₂Nの（112）面のピークに相当するものと推測されるが、本発明はこの推測に拘束されるものではない。本発明者らは、クロムを含む薄膜において、回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出さ

れるような結晶構造を有する薄膜は、耐薬品性に優れるとの知見を得て、本発明に至った。したがって、本実施形態によれば、耐薬品性に優れた薄膜を有する薄膜付基板を得ることができる。また、本実施形態の薄膜付基板を用いて、例えば反射型マスク40を製造した場合には、薬液のような薬品を用いて反射型マスク40を繰り返し洗浄しても、反射型マスク40の薄膜の劣化を抑制することができる。本実施形態によれば、特に所定の薄膜のSPM洗浄耐性を高くすることができる。

[0054] 本実施形態の薄膜付基板の所定の薄膜は、回折角度 2θ が41度以上47度以下の範囲でピークが検出されることが好ましい。図7に示すように、実施例1の回折X線スペクトルは、回折角度 2θ が41度以上47度以下の範囲でピークが検出されている。なお、このピークは、 Cr_2N の(111)面あるいは CrN の(200)面のピークに相当するものと推測されるが、本発明はこの推測に拘束されるものではない。回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲に加え、回折角度 2θ が41度以上47度以下の範囲でピークが検出されることにより、耐薬品性に優れた薄膜を有する薄膜付基板を得ることをより確実にできる。

[0055] 本実施形態の薄膜付基板の所定の薄膜は、回折角度 2θ が35度以上38度以下の範囲でピークが検出されないことが好ましい。図7に示すように、実施例1の回折X線スペクトルは、回折角度 2θ が35度以上38度以下の範囲でピークが検出されない。なお、この回折角度の範囲でのピークは、 CrN の(111)面のピークに相当するものと推測されるが、本発明はこの推測に拘束されるものではない。一方、図7に示すように、耐薬品性に劣る比較例1では、回折角度 2θ が35度以上38度以下の範囲でピークが検出されている。本発明者らは、クロムを含む薄膜において、回折角度 2θ が35度以上38度以下の範囲でピークが検出されないような結晶構造を有する薄膜は、耐薬品性に優れるとの知見を得た。本実施形態によれば、回折角度56度以上60度以下の範囲でピークが検出される一方、回折角度 2θ が35度以上38度以下の範囲でピークが検出されないことにより、耐薬品性に

優れた薄膜を有する薄膜付基板を得ることを更に確実にできる。

[0056] 本実施形態の薄膜付基板の所定の薄膜は、窒素を含有していることが好ましい。所定の薄膜が、クロム及び窒素を含むことにより、所定の薄膜の耐薬品性をより高めることができる。また、所定の薄膜の耐薬品性を更に高めるために、本実施形態の薄膜付基板の所定の薄膜は、不可避免的に混入する不純物を除き、クロム及び窒素のみからなることが好ましい。なお、本明細書において、単に「薄膜がクロム及び窒素のみからなる」と記載した場合であっても、薄膜が、クロム及び窒素以外に、不可避免的に混入する不純物を含むことができることを意味する。以下に説明するように、所定の薄膜の窒素の含有量により、所定の薄膜の結晶構造が変化する。

[0057] クロム及び窒素を含む所定の薄膜が、窒素を少量含む場合（例えば、15原子%以下含む場合）には、所定の薄膜の結晶構造はアモルファス構造であり、耐薬品性が低いという問題が生じる。この所定の薄膜をX線回折法により測定した場合には、ピークは観測されない。例えば、図8に、クロム及び窒素のみからなる所定の薄膜（裏面膜23）であって、窒素含有量が10原子%程度である比較例2の所定の薄膜の回折X線スペクトルを示す。図8に示すように、比較例2の所定の薄膜は、回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出されない。なお、比較例2では、回折角度 2θ が41度以上47度以下の範囲でブロードなピーク状のものが検出されている。しかしながら、比較例2のブロードなピーク状のものは、測定データからバックグラウンドを差し引いた時のピークの高さが、ピーク付近のバックグラウンドのノイズの大きさ（ノイズの幅）と比べて2倍以上ではないので、本明細書においては、ピークとは認めることはできない。

[0058] 一方、クロム及び窒素を含む所定の薄膜が、窒素を多く含む場合（例えば、窒素を40原子%以上含む場合）には、所定の薄膜の結晶構造は高い結晶性を示す。この薄膜をX線回折法により測定した場合には、回折角度 $2\theta = 38$ 度付近のCrN(111)面に起因するピークと、回折角度 $2\theta = 44$ 度付近のCrN(200)面に起因するピークが観測される。しかしながら

、薄膜が、窒素を多く含む場合には、導電率が低下するため、反射型マスク 40 の裏面膜 23 としての使用が困難になる。例えば、図 7 に、クロム及び窒素のみからなる所定の薄膜であって、窒素含有量が 45 原子%である比較例 1 の所定の薄膜（裏面膜 23）の回折 X 線スペクトルを示す。この回折 X 線スペクトルは、回折角度 $2\theta = 38$ 度付近の CrN (111) 面に起因するピークと回折角度 $2\theta = 44$ 度付近の CrN (200) 面に起因するピークが観測される。しかしながら、上述のように、比較例 1 の耐薬品性は、実施例 1 の所定の薄膜と比較して劣る。更に、比較例 1 の所定の薄膜は、窒素を多く含むため、薄膜の導電率（シート抵抗）が低下する。そのため、比較例 1 の所定の薄膜を、反射型マスク 40 の静電チャック用の裏面膜 23 としての使用することは困難である。

[0059] 以上述べたように、クロム及び窒素を含む薄膜を、X 線回折法により測定した場合に、回折角度 2θ が 56 度以上 60 度以下の範囲でピークが検出されるような結晶構造を有する薄膜である場合には、耐薬品性、特に SPM 洗浄に対する耐性が高く、かつ反射型マスク 40 の裏面膜 23 として適切な導電率を得ることができる。

[0060] 本実施形態の所定の薄膜の成膜方法は、必要な特性が得られる限り、公知の任意の方法を用いることができる。所定の薄膜の成膜方法としては、DC マグネトロンスパッタリング法、RF スパッタリング法、及びイオンビームスパッタリング法などのスパッタリング法を用いることが一般的である。より確実に必要な特性が得るために、反応性スパッタリング法を用いることができる。所定の薄膜が、クロム及び窒素を含む場合には、クロムターゲットを用いて、窒素ガスを導入し窒素雰囲気中でスパッタリングにより成膜をすることにより、クロム及び窒素を含む所定の薄膜を形成することができる。なお、スパッタリングの際に導入する窒素ガスの流量を制御することにより、所定の回折 X 線スペクトルを有する所定の薄膜を成膜することができる。また、窒素ガスに加え、アルゴンガス等の不活性ガスを併用することができる。

[0061] 所定の薄膜の形成方法は、具体的には、所定の薄膜を形成するための基板 10 の被成膜面を上方に向けて、基板 10 を水平面上で回転させながら成膜することが好ましい。このとき、基板 10 の中心軸と、スパッタリングターゲットの中心を通り基板 10 の中心軸とは平行な直線とがずれた位置で、成膜することが好ましい。すなわち、被成膜面に対してスパッタリングターゲットを、所定の角度となるように傾斜させて、所定の薄膜を成膜することが好ましい。スパッタリングターゲット及び基板 10 を、このような配置にして、対向したスパッタリングターゲットをスパッタリングすることによって所定の薄膜を成膜することができる。所定の角度は、スパッタリングターゲットの傾斜角度が 5 度以上 30 度以下の角度であることが好ましい。またスパッタリング成膜中のガス圧は、0.03 Pa 以上 0.1 Pa 以下であることが好ましい。

[0062] なお、クロム及び窒素を含む所定の薄膜が、上記に規定されている回折 X 線スペクトルの回折角度 2θ の所定範囲でピークが得られることと、その所定の薄膜の窒素含有量とは、一義的な関係にあるわけではない。その薄膜を形成するときの成膜装置によって、回折角度 2θ の所定範囲でピークが得られる成膜条件は異なる。その所定の薄膜が、回折 X 線スペクトルの回折角度 2θ の所定範囲でピークが得られるものにすることが重要である。所定の薄膜の窒素含有量を制御することは重要ではない。所定の薄膜に必要とされる回折 X 線スペクトルでピークが存在すべき回折角度 2θ の所定範囲の指標があれば、成膜装置の成膜条件を調整して薄膜を成膜し、回折 X 線スペクトルを取得して検証することを繰り返すことで、所定の薄膜が得られる。この作業自体は難しいことではない。

[0063] [裏面膜付基板 50]

次に、実施形態の薄膜付基板について、反射型マスク 40 を製造するための裏面膜付基板 50 を例に、具体的に説明する。まず、裏面膜付基板 50 に用いられるマスクブランク用基板 10（単に「基板 10」という場合がある。）について説明する。

[0064] <マスクブランク用基板 10>

マスクブランク用基板 10 としては、EUV 光による露光時の熱による転写パターン（後述のパターン形成用薄膜 24 の薄膜パターン 24 a）の歪みを防止するため、 $0 \pm 5 \text{ ppb}/^\circ\text{C}$ 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る。この範囲の低熱膨張係数を有する素材として、例えば、 $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ 系ガラス、及び多成分系ガラスセラミックス等を用いることができる。

[0065] 基板 10 の転写パターンが形成される側の第 1 主表面は、少なくともパターン転写精度、及び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 露光の場合、基板 10 の転写パターンが形成される側の主表面の $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以下である。また、第 1 主表面の反対側の第 2 主表面は、露光装置にセットするとき静電チャックされる面である。第 2 主表面は、 $132 \text{ mm} \times 132 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以下である。なお、反射型マスクブランク 30 における第 2 主表面側の平坦度は、 $142 \text{ mm} \times 142 \text{ mm}$ の領域において、平坦度が $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下である。

[0066] また、基板 10 の表面平滑度の高さも極めて重要な項目である。転写用のパターン形成用薄膜 24 の薄膜パターン 24 a が形成される第 1 主表面の表面粗さは、二乗平均平方根粗さ（RMS）で 0.1 nm 以下であることが好ましい。なお、表面平滑度は、原子間力顕微鏡で測定することができる。

[0067] 更に、基板 10 は、その上に形成される膜（多層反射膜 21 など）の膜応力による変形を防止するために、高い剛性を有していることが好ましい。特に、基板 10 は、 65 GPa 以上の高いヤング率を有していることが好ましい。

[0068] ＜多層反射膜付基板 20＞

次に、本実施形態の多層反射膜付基板 20 について以下に説明する。本実施形態の多層反射膜付基板 20 は、基板 10 の二つの主表面のうち一方の主表面上に、多層反射膜 21 を備え、基板 10 の他方の主表面の上に、所定の薄膜を含む裏面膜 23 を備える（図 2 参照）。

[0069] なお、本明細書では、図 2 に示すように、本実施形態の裏面膜付基板 50（薄膜付基板）に多層反射膜 21 が形成された構造のものを、本実施形態の多層反射膜付基板 20 という。

[0070] ＜多層反射膜 21＞

本実施形態の多層反射膜付基板 20 は、裏面膜 23 が形成される側とは反対側の主表面上に、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層した多層反射膜 21 が形成されている。本実施形態の多層反射膜付基板 20 は、所定の多層反射膜 21 を有することにより、所定の波長の E U V 光を反射することができる。

[0071] なお、本実施形態では、裏面膜 23 を形成する前に多層反射膜 21 を形成することができる。また、図 1 に示すように裏面膜 23 を形成し、その後、図 2 に示すように多層反射膜 21 を形成してもよい。

[0072] 多層反射膜 21 は、反射型マスク 40 において、E U V 光を反射する機能を付与するものである。多層反射膜 21 は、屈折率の異なる元素を主成分とする各層が周期的に積層された多層膜の構成を有する。

[0073] 一般的に、多層反射膜 21 として、高屈折率材料である軽元素又はその化合物の薄膜（高屈折率層）と、低屈折率材料である重元素又はその化合物の薄膜（低屈折率層）とが交互に 40 から 60 周期程度積層された多層膜が用いられる。多層膜は、基板 10 側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した高屈折率層／低屈折率層の積層構造を 1 周期として複数周期積層してもよい。また、多層膜は、基板 10 側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した低屈折率層／高屈折率層の積層構造を 1 周期として複数周期積層してもよい。なお、多層反射膜 21 の最表面の層（即ち多層反射膜 21 の基

板 10 と反対側の表面層) は、高屈折率層であることが好ましい。上述の多層膜において、基板 10 に、高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層した積層構造 (高屈折率層/低屈折率層) を 1 周期として複数周期積層する場合、最上層が低屈折率層となる。多層反射膜 21 の最表面の低屈折率層は、容易に酸化されてしまうので、多層反射膜 21 の反射率が減少する。反射率の減少を避けるため、最上層の低屈折率層上に、高屈折率層を更に形成して多層反射膜 21 とすることが好ましい。一方、上述の多層膜において、基板 10 に、低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層した積層構造 (低屈折率層/高屈折率層) を 1 周期として、複数周期積層する場合は、最上層が高屈折率層となる。この場合には、高屈折率層を更に形成する必要がない。

[0074] 本実施形態において、高屈折率層としては、ケイ素 (Si) を含む層が採用される。Si を含む材料としては、Si 単体の他に、Si に、ボロン (B)、炭素 (C)、窒素 (N)、及び/又は酸素 (O) を含む Si 化合物を用いることができる。Si を含む層を高屈折率層として使用することによって、EUV 光の反射率に優れた EUV リソグラフィー用反射型マスク 40 が得られる。また、本実施形態において、基板 10 としてはガラス基板が好ましく用いられる。Si はガラス基板との密着性においても優れている。また、低屈折率層としては、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、及び白金 (Pt) から選ばれる金属単体、又はこれらの合金が用いられる。例えば波長 13 nm から 14 nm の EUV 光に対する多層反射膜 21 としては、好ましくは Mo 膜と Si 膜を交互に 40 から 60 周期程度積層した Mo/Si 周期積層膜が用いられる。なお、多層反射膜 21 の最上層である高屈折率層をケイ素 (Si) で形成し、この最上層 (Si) と Ru 系保護膜 22 との間に、ケイ素と酸素とを含むケイ素酸化物層を形成することができる。ケイ素酸化物層を形成することにより、反射型マスク 40 の洗浄耐性を向上させることができる。

[0075] 上述の多層反射膜 21 の単独での反射率は通常 65% 以上であり、上限は通常 73% である。なお、多層反射膜 21 の各構成層の厚さ、及び周期は、

露光波長により適宜選択することができ、例えばブラッグ反射の法則を満たすように選択することができる。多層反射膜 21 において、高屈折率層及び低屈折率層はそれぞれ複数存在する。複数の高屈折率層の厚さが同じである必要はなく、複数の低屈折率層の厚さが同じである必要はない。また、多層反射膜 21 の最表面の S i 層の膜厚は、反射率を低下させない範囲で調整することができる。最表面の S i（高屈折率層）の膜厚は、3 nm から 10 nm とすることができる。

[0076] 多層反射膜 21 の形成方法は、公知である。例えばイオンビームスパッタリング法により、多層反射膜 21 の各層を成膜することで形成できる。上述した Mo / S i 周期多層膜の場合、例えばイオンビームスパッタリング法により、まず S i ターゲットを用いて厚さ 4 nm 程度の S i 膜を基板 10 の上に成膜し、その後 Mo ターゲットを用いて厚さ 3 nm 程度の Mo 膜を成膜する。この S i 膜 / Mo 膜を 1 周期として、40 から 60 周期積層して、多層反射膜 21 を形成する（最表面の層は S i 層とする）。また、多層反射膜 21 の成膜の際に、イオン源からクリプトン（Kr）イオン粒子を供給して、イオンビームスパッタリングを行うことにより多層反射膜 21 を形成することが好ましい。

[0077] <保護膜 22>

本実施形態の多層反射膜付基板 20 は、多層反射膜 21 の表面のうち、マスクブランク用基板 10 とは反対側の表面に接して配置される保護膜 22 を更に含むことが好ましい。

[0078] 保護膜 22 は、後述する反射型マスク 40 の製造工程におけるドライエッチング及び洗浄から多層反射膜 21 を保護するために、多層反射膜 21 の上に形成される。また、電子線（EB）を用いた転写パターン（後述の薄膜パターン 24 a）の黒欠陥修正の際に、保護膜 22 によって多層反射膜 21 を保護することができる。保護膜 22 を、3 層以上の積層構造とすることができる。例えば、保護膜 22 の最下層と最上層を、上記 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 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 22 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 22 の材料は、窒素を更に含むことができる。保護膜 22 は、Cl 系ガスのドライエッチングでパターン形成用薄膜 24 をパターンニングする場合に有効である。

[0079] 保護膜 22 の材料として Ru 合金を用いる場合、Ru 合金の Ru 含有比率は 50 原子%以上 100 原子%未満、好ましくは 80 原子%以上 100 原子%未満、更に好ましくは 95 原子%以上 100 原子%未満である。特に、Ru 合金の Ru 含有比率が 95 原子%以上 100 原子%未満の場合には、保護膜 22 への多層反射膜 21 を構成する元素（ケイ素）の拡散を抑えつつ、EUV 光の反射率を十分確保することができる。更にこの保護膜 22 は、マスク洗浄耐性、パターン形成用薄膜 24 をエッチング加工したときのエッチングストップ機能、及び多層反射膜 21 の経時変化防止のための保護機能を兼ね備えることが可能となる。

[0080] EUV リソグラフィーの場合、露光光に対して透明な物質が少ないので、マスクパターン面への異物付着を防止する EUV ペリクルが技術的に簡単ではない。このことから、ペリクルを用いないペリクルレス運用が主流となっている。また、EUV リソグラフィーの場合、EUV 露光によってマスクにカーボン膜が堆積したり、酸化膜が成長したりするといった露光コンタミネーションが起こる。そのため、EUV 反射型マスク 40 を半導体装置の製造に使用している段階で、度々洗浄を行ってマスク上の異物及びコンタミネーションを除去する必要がある。このため、EUV 反射型マスク 40 では、光リソグラフィー用の透過型マスクに比べて桁違いのマスク洗浄耐性が要求されている。Ti を含有した Ru 系の保護膜 22 を用いると、硫酸、硫酸過水

(S P M)、アンモニア、アンモニア過水 (A P M)、O H ラジカル洗浄水及び濃度が 1 0 p p m 以下のオゾン水などの洗浄液に対する洗浄耐性を特に高くすることができる。そのため、E U V 反射型マスク 4 0 に対するマスク洗浄耐性の要求を満たすことが可能となる。

[0081] 保護膜 2 2 の厚みは、その保護膜 2 2 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。E U V 光の反射率の観点から、保護膜 2 2 の厚さは、好ましくは、1. 0 n m から 8. 0 n m、より好ましくは、1. 5 n m から 6. 0 n m である。

[0082] 保護膜 2 2 の形成方法としては、公知の膜形成方法と同様のものを特に制限なく採用することができる。保護膜 2 2 の形成方法の具体例としては、スパッタリング法及びイオンビームスパッタリング法が挙げられる。

[0083] 本実施形態の多層反射膜付基板 2 0 は、基板 1 0 の主表面に接して下地膜を有することができる。下地膜は、基板 1 0 と多層反射膜 2 1 との間に形成される薄膜である。下地膜を有することにより、電子線によるマスクパターン欠陥検査時のチャージアップを防止すると共に、多層反射膜 2 1 の位相欠陥が少なく、高い表面平滑性を得ることができる。

[0084] 下地膜の材料として、ルテニウム又はタンタルを主成分として含む材料が好ましく用いられる。具体的には、下地膜の材料として、例えば、R u 金属単体、T a 金属単体、R u 合金又は T a 合金を用いることができる。R u 合金及び T a 合金として、R u 及び／又は T a に、チタン (T i)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、ジルコニウム (Z r)、イットリウム (Y)、ホウ素 (B)、ランタン (L a)、コバルト (C o)、及び／又はレニウム (R e) 等の金属を含有したものをを用いることができる。下地膜の膜厚は、例えば 1 n m ～ 1 0 n m の範囲であることができる。

[0085] <裏面膜付基板 5 0>

次に、本実施形態の裏面膜付基板 5 0 について、説明する。基板 1 0 の裏側主表面 (多層反射膜 2 1 が形成される主表面とは反対側の主表面) には、一般的に、静電チャック用の導電膜 (裏面膜 2 3) が形成される。本実施形

態の裏面膜付基板 50 は、裏面膜 23 が所定の薄膜を含む。

[0086] 図 2 に示す多層反射膜付基板 20 において、基板 10 の多層反射膜 21 と接する面と反対側の面に、所定の薄膜を有する裏面膜 23 を形成することによって、図 2 に示すような本実施形態の裏面膜付基板 50 を得ることができ。なお、本実施形態の裏面膜付基板 50 は、必ずしも多層反射膜 21 を有する必要はない。図 1 に示すように、マスクブランク用基板 10 の主表面上の一方の主表面に、所定の裏面膜 23 を形成することによって、本実施形態の裏面膜付基板 50 を得ることもできる。

[0087] 静電チャック用の導電性を有する裏面膜 23 に求められる電気的特性は通常 $150 \Omega/\square$ (Ω/square) 以下であり、好ましくは $100 \Omega/\square$ 以下である。裏面膜 23 の厚さは、静電チャック用としての機能を満足する限り特に限定されないが、通常 10 nm から 200 nm である。また、この裏面膜 23 は反射型マスクブランク 30 の裏側主表面の側の応力調整も兼ね備えている。裏面膜 23 は、表側主表面に形成された各種膜からの応力とバランスをとって、平坦な反射型マスクブランク 30 が得られるように調整されている。

[0088] 裏面膜 23 は、上述の所定の薄膜を含むことができる。すなわち、本実施形態の薄膜付基板の裏面膜 23 は、クロムを含む所定の薄膜であり、所定の薄膜に対して $\text{Cu K}\alpha$ 線を使用した X 線回折法により回折角度 2θ に対する回折 X 線強度の測定を行ったとき、所定の回折 X 線スペクトルを有する。また、裏面膜 23 は、更に窒素を含むことが好ましい。裏面膜 23 が、所定の回折 X 線スペクトルを有する所定の結晶構造のクロム及び窒素を含むことにより、裏面膜 23 の耐薬品性、特に SPM 洗浄に対する耐性をより高めることができ、静電チャック用の導電膜として使用可能な所定のシート抵抗を得ることができる。

[0089] 所定の薄膜で形成された裏面膜 23 は、表面酸化の影響がある表層を除き、薄膜に含まれる元素（例えば、クロム元素及び窒素元素）の濃度が均一である均一膜であることができる。また、裏面膜 23 中に含まれる元素の濃度

が、裏面膜 23 の厚さ方向に沿って変化するようにした組成傾斜膜とすることができ、また、裏面膜 23 は、本実施形態の効果を損なわない範囲で、複数の異なった組成の複数層からなる積層膜であることができる。

[0090] 本実施形態の裏面膜付基板 50 は、裏面膜 23 と、基板 10 との間に下地膜（例えば、クロム、窒素及び酸素を含有する材料で形成された膜。）を設けることができる。下地膜の材料としては、CrO 及び CrON などが挙げることができる。更に、裏面膜 23 の基板 10 とは反対側の表面の上に、上層膜を設けることもできる。

[0091] 本実施形態の裏面膜付基板 50 は、基板 10 と、裏面膜 23 との間に、例えば、基板 10（ガラス基板）から導電膜 23 へ水素が侵入することを抑制する水素侵入抑制膜を備えることができる。水素侵入抑制膜の存在により、裏面膜 23 の中に水素が取り込まれることを抑制でき、裏面膜 23 の圧縮応力の増大を抑制することができる。

[0092] 水素侵入抑制膜の材料は、水素が透過しにくく、基板 10（ガラス基板）から導電膜 23 への水素の侵入を抑制することができる材料であればどのような種類であってもよい。水素侵入抑制膜の材料としては、具体的には、例えば、Si、SiO₂、SiON、SiCO、SiCON、SiBO、SiBON、Cr、CrN、CrO、CrON、CrC、CrCN、CrCO、CrCON、Mo、MoSi、MoSiN、MoSiO、MoSiCO、MoSiON、MoSiCON、TaO 及び TaON 等を挙げることができる。水素侵入抑制膜は、これらの材料の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。水素侵入抑制膜の材料としては、CrO を用いることができる。

[0093] 裏面膜 23 を形成するための材料は、本実施形態の効果を損なわない範囲で、クロム及び窒素以外の元素を更に含むことができる。クロム及び窒素以外の元素としては、導電性の高い金属である Ag、Au、Cu、Al、Mg、W 及び Co などを挙げることができる。

[0094] 特許文献 3 には、レーザビームにより、フォトリソグラフィー用のマスク

の誤差を補正する方法が記載されている。特許文献3に記載の技術を反射型マスク40に適用する際には、基板10の裏面側主表面からレーザビームを照射することが考えられる。しかしながら、反射型マスク40の基板10の裏面側主表面には、裏面膜23が配置されているので、レーザビームを透過しにくいという問題が生じる。クロムを薄膜材料として用いた場合、その薄膜の所定の波長の可視光透過率が比較的高い。そのため、クロムを含有する薄膜を、反射型マスク40の裏面膜23（導電膜）として用いる場合には、裏側主表面から所定の光を照射することにより、特許文献3に記載のような欠陥の修正を行うことができる。

[0095] 裏面膜23の膜厚は、波長532nmの光における透過率及び電気伝導度との関係で、適切な膜厚を選択することができる。例えば、材料の電気伝導度が高ければ、薄い膜厚にすることができ、透過率を高くすることができる。クロムを薄膜材料として用いた本実施形態の裏面膜付基板50の裏面膜23の膜厚は、10nm以上50nm以下であることが好ましい。裏面膜23が所定の膜厚であることにより、より適切な透過率及び導電性を有する裏面膜23を得ることができる。

[0096] 裏面膜23の波長532nmの透過率は、10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、25%以上であることが更に好ましい。波長632nmの透過率は、25%以上であることが好ましい。裏面膜付基板50の裏面膜23の所定の波長の光の透過率が所定の範囲であることにより、反射型マスク40の位置ずれをレーザビーム等により裏側主表面の側から補正することのできる反射型マスク40を得ることができる。

[0097] なお、本実施形態の透過率は、裏面膜23を備えた裏面膜付基板50に対して、裏面膜23側から波長532nmの光を照射して、裏面膜23及び基板10を透過した透過光を測定することにより得られたものである。

[0098] 裏面膜23は、SPM洗浄を1回行ったときの減膜量が1nm以下であることが好ましい。これにより、反射型マスクブランク30、反射型マスク40及び／又は半導体装置の製造工程において、特にSPM洗浄等の酸性の水

溶液（薬液）を用いたウェット洗浄が行われた場合でも、裏面膜 23 に要求されるシート抵抗、機械強度及び／又は透過率等を損なうことがない。

[0099] なお、SPM洗浄とは、 H_2SO_4 及び H_2O_2 を用いた洗浄方法であり、 H_2SO_4 : H_2O_2 の比率を 1 : 1 ~ 5 : 1 とした洗浄液を用いて、例えば 80 ~ 150℃ の温度で処理時間 10 分程度の条件で行う洗浄のことをいう。

[0100] 本実施形態における洗浄耐性の判定基準となる SPM の洗浄条件は、以下の通りである。

洗浄液 H_2SO_4 : H_2O_2 = 2 : 1 （重量比）

洗浄温度 120℃

洗浄時間 10分

[0101] また、半導体装置を製造するためのパターン転写装置は、通常、ステージに搭載される反射型マスク 40 を固定するための静電チャックを備えている。反射型マスク 40 の裏側主表面に形成された裏面膜 23 （導電膜）は、静電チャックにより、パターン転写装置のステージに固定される。

[0102] 裏面膜 23 の表面粗さは、 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ の領域を原子間力顕微鏡で測定して得られる二乗平均平方根粗さ（Rms）は、0.6nm 以下が好ましく、0.4nm 以下とすることがより好ましい。裏面膜 23 の表面が所定の二乗平均平方根粗さ（Rms）であることにより、静電チャックと裏面膜 23 との擦れによるパーティクルの発生を防止することができる。

[0103] また、上記パターン転写装置において、反射型マスク 40 を搭載するステージの移動速度を速くして生産効率を上げようとする、裏面膜 23 に更なる負荷がかかる。そのため、裏面膜 23 は、より高い機械強度を有することが望まれる。裏面膜 23 の機械強度は、裏面膜付基板 50 のクラック発生荷重を測定することにより評価することができる。機械強度は、クラック発生荷重の値で 300mN 以上であることが必要である。機械強度は、クラック発生荷重の値で、600mN 以上が好ましく、1000mN より大きいことがより好ましい。クラック発生荷重が所定の範囲であることにより、裏面膜 23 は、静電チャック用の裏面膜 23 として求められる機械強度を有すると

いえる。

[0104] [反射型マスクブランク 30]

次に、本実施形態の反射型マスクブランク 30 について説明する。図 3 は、本実施形態の反射型マスクブランク 30 の一例を示す模式図である。本実施形態の反射型マスクブランク 30 は、上述の多層反射膜付基板 20 の多層反射膜 21 の上、又は保護膜 22 の上に、パターン形成用薄膜 24 を備え、更に裏側主表面の上に裏面膜 23 を備えた構造を有する。反射型マスクブランク 30 は、パターン形成用薄膜 24 の上に更にエッチングマスク膜 25 及び／又はレジスト膜 32 を有することができる（図 5 及び図 6 A 参照）。本実施形態の反射型マスクブランク 30 の裏面膜 23 及びパターン形成用薄膜 24 の少なくとも一方は、上述の所定の薄膜である。

[0105] <パターン形成用薄膜 24>

反射型マスクブランク 30 は、上述の多層反射膜付基板 20 の上に、パターン形成用薄膜 24（「吸収体膜」という場合もある。）を有する。すなわち、パターン形成用薄膜 24 は、多層反射膜 21 の上（保護膜 22 が形成されている場合には、保護膜 22 の上）に形成される。パターン形成用薄膜 24 の基本的な機能は、EUV 光を吸収することである。パターン形成用薄膜 24 は、EUV 光の吸収を目的としたパターン形成用薄膜 24 であっても良いし、EUV 光の位相差も考慮した位相シフト機能を有するパターン形成用薄膜 24 であっても良い。位相シフト機能を有するパターン形成用薄膜 24 とは、EUV 光を吸収するとともに一部を反射させて位相をシフトさせるものである。すなわち、位相シフト機能を有するパターン形成用薄膜 24 がパターンニングされた反射型マスク 40 において、パターン形成用薄膜 24 が形成されている部分では、EUV 光を吸収して減光しつつパターン転写に悪影響がないレベルで一部の光を反射させる。また、パターン形成用薄膜 24 が形成されていない領域（フィールド部）では、EUV 光は、保護膜 22 を介して多層反射膜 21 から反射する。そのため、位相シフト機能を有するパターン形成用薄膜 24 からの反射光と、フィールド部からの反射光との間に所

望の位相差を有することになる。位相シフト機能を有するパターン形成用薄膜 24 は、パターン形成用薄膜 24 からの反射光と、多層反射膜 21 からの反射光との位相差が 170 度から 190 度となるように形成される。180 度近傍の反転した位相差の光同士がパターンエッジ部で干渉し合うことにより、投影光学像の像コントラストが向上する。その像コントラストの向上に伴って解像度が上がり、露光量裕度、及び焦点裕度等の露光に関する各種裕度を大きくすることができる。

[0106] パターン形成用薄膜 24 は単層の膜であっても良いし、複数の膜（例えば、下層パターン形成用薄膜及び上層パターン形成用薄膜）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、上層パターン形成用薄膜が、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、上層パターン形成用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。このように、パターン形成用薄膜 24 を多層膜にすることによって様々な機能を付加させることが可能となる。パターン形成用薄膜 24 が位相シフト機能を有するパターン形成用薄膜 24 の場合には、多層膜にすることによって光学面での調整の範囲を大きくすることができるので、所望の反射率を得ることが容易になる。

[0107] パターン形成用薄膜 24 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。

[0108] 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 つとを含む材料、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。

[0109] パターン形成用薄膜24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。

[0110] パターン形成用薄膜24は、上述の所定の薄膜を含むことができる。すなわち、本実施形態のパターン形成用薄膜24は、クロム（Cr）を含む所定の薄膜であり、所定の薄膜に対してCuK α 線を使用したX線回折法により回折角度2 θ に対する回折X線強度の測定を行ったとき、所定の回折X線スペクトルを有することができる。また、パターン形成用薄膜24が所定の薄膜である場合には、パターン形成用薄膜24が更に窒素（N）を含むことが好ましい。パターン形成用薄膜24が、所定の回折X線スペクトルを有する所定の結晶構造のクロム（Cr）及び窒素（N）を含むことにより、パターン形成用薄膜24の耐薬品性、特にSPM洗浄に対する耐性をより高めることができる。

[0111] EUV光の吸収を適切に行うために、パターン形成用薄膜24の厚みは、好ましくは、30nm～100nmである。

[0112] パターン形成用薄膜24は、公知の方法、例えば、マグネトロンスパッタリング法、及びイオンビームスパッタリング法などによって形成することができる。

[0113] <エッチングマスク膜25>

パターン形成用薄膜24の上にはエッチングマスク膜25を形成してもよい。エッチングマスク膜25の材料としては、エッチングマスク膜25に対するパターン形成用薄膜24のエッチング選択比が高い材料を用いる。ここで、「Aに対するBのエッチング選択比」とは、エッチングを行いたくない層（マスクとなる層）であるAとエッチングを行いたい層であるBとのエッチングレートの比をいう。具体的には「Aに対するBのエッチング選択比＝

Bのエッチング速度／Aのエッチング速度」の式によって特定される。また、「選択比が高い」とは、比較対象に対して、上記定義の選択比の値が大きいことをいう。エッチングマスク膜25に対するパターン形成用薄膜24のエッチング選択比は、1.5以上が好ましく、3以上が更に好ましい。

[0114] エッチングマスク膜25に対するパターン形成用薄膜24のエッチング選択比が高い材料としては、クロム及びクロム化合物の材料が挙げられる。したがって、パターン形成用薄膜24をフッ素系ガスでエッチングする場合には、クロム及びクロム化合物の材料を使用することができる。クロム化合物としては、Crと、N、O、C及びHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。また、パターン形成用薄膜24を、実質的に酸素を含まない塩素系ガスでエッチングする場合には、ケイ素及びケイ素化合物の材料を使用することができる。ケイ素化合物としては、Siと、N、O、C及びHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料、並びにケイ素及びケイ素化合物に金属を含む金属ケイ素（金属シリサイド）、及び金属ケイ素化合物（金属シリサイド化合物）などの材料が挙げられる。金属ケイ素化合物としては、金属と、Siと、N、O、C及びHから選ばれる少なくとも一つの元素とを含む材料が挙げられる。

[0115] エッチングマスク膜25の膜厚は、転写パターンを精度よくパターン形成用薄膜24に形成するエッチングマスクとしての機能を得る観点から、3nm以上であることが望ましい。また、エッチングマスク膜25の膜厚は、レジスト膜32の膜厚を薄くする観点から、15nm以下であることが望ましい。

[0116] エッチングマスク膜25は、上述の所定の薄膜を含むことができる。すなわち、本実施形態のエッチングマスク膜25は、クロム（Cr）を含む所定の薄膜であり、所定の薄膜に対してCuK α 線を使用したX線回折法により回折角度2 θ に対する回折X線強度の測定を行ったとき、所定の回折X線スペクトルを有することができる。また、エッチングマスク膜25が所定の薄膜である場合には、エッチングマスク膜25が更に窒素（N）を含むことが好

ましい。エッチングマスク膜 25 が、所定の回折 X 線スペクトルを有する所定の結晶構造のクロム (Cr) 及び窒素 (N) を含むことにより、エッチングマスク膜 25 の耐薬品性、特に SPM 洗浄に対する耐性をより高めることができる。

[0117] [反射型マスク 40]

次に、本実施形態の一実施形態に係る反射型マスク 40 について以下に説明する。図 4 は、本実施形態の反射型マスク 40 を示す模式図である。本実施形態の反射型マスク 40 は、反射型マスクブランク 30 のパターン形成用薄膜 24 に転写パターンが設けられている。

[0118] 本実施形態の反射型マスク 40 は、上記の反射型マスクブランク 30 におけるパターン形成用薄膜 24 をパターニングして、多層反射膜 21 の上、又は保護膜 22 の上にパターン形成用薄膜 24 の薄膜パターン 24a を形成した構造である。本実施形態の反射型マスク 40 は、EUV 光等の露光光で露光すると、反射型マスク 40 の表面でパターン形成用薄膜 24 のある部分では露光光が吸収され、それ以外のパターン形成用薄膜 24 を除去した部分では露出した保護膜 22 及び多層反射膜 21 で露光光が反射されることにより、リソグラフィー用の反射型マスク 40 として使用することができる。

[0119] 本実施形態の反射型マスク 40 によれば、多層反射膜 21 の上（又は保護膜 22 の上）に薄膜パターン 24a を有することにより、EUV 光を用いて所定のパターンを被転写体に転写することができる。

[0120] 本実施形態の反射型マスク 40 は、耐薬品性に優れた裏面膜 23 及び／又はパターン形成用薄膜 24 を有する。そのため、本実施形態の反射型マスク 40 を、薬液のような薬品を用いて繰り返し洗浄しても、反射型マスク 40 の劣化を抑制することができる。そのため、本発明の反射型マスク 40 は、高精度の転写パターンを有することができるといえる。

[0121] [半導体装置の製造方法]

本実施形態の半導体デバイスの製造方法は、本実施形態の反射型マスク 40 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。すなわち、以上説明した反射型マスク40と、露光装置を使用したリソグラフィプロセスにより、半導体基板等の被転写体上に形成されたレジスト膜に、反射型マスク40の薄膜パターン24aに基づく回路パターン等の転写パターンを転写する。その後、その他種々の工程を経ることで、半導体基板等の被転写体上に種々の転写パターン等が形成された半導体装置を製造することができる。

[0122] 本実施形態の半導体装置の製造方法によれば、耐薬品性に優れた裏面膜23及び／又はパターン形成用薄膜24の薄膜パターン24aを有する反射型マスク40を、半導体装置の製造のために用いることができる。薬液（例えばSPM洗浄の場合には硫酸過水）のような薬品を用いて反射型マスク40を繰り返し洗浄しても、反射型マスク40の裏面膜23及び／又は薄膜パターン24aの劣化を抑制することができるので、反射型マスク40を繰り返し使用した場合でも、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができる。

実施例

[0123] 以下、実施例について図面を参照しつつ説明する。ただし、本発明は、実施例に限定されるものではない。

[0124] [実施例1]

まず、実施例1の薄膜付基板である裏面膜付基板50について説明する。

[0125] 実施例1の裏面膜付基板50を製造するための基板10は、次のように用意した。すなわち、第1主表面及び第2主表面の両主表面が研磨された6025サイズ（約152mm×約152mm×6.35mm）の低熱膨張ガラス基板であるSiO₂-TiO₂系ガラス基板を準備し基板10とした。平坦で平滑な主表面となるように、粗研磨工程、精密研磨工程、局所加工工程、及びタッチ研磨工程よりなる研磨を行った。

[0126] 実施例1のSiO₂-TiO₂系ガラス基板（マスクブランク用基板10）の第2主表面（裏側主表面）に、CrON膜からなる下地膜（図示せず。）を形成し、下地膜の上に、CrN膜からなる裏面膜23を形成した。CrO

N膜（下地膜）は、Crターゲットを用いて、Arガス、N₂ガスおよびO₂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 nmの膜厚で成膜した。続いて、下地膜の上に、CrN膜からなる裏面膜23を形成した。CrN膜（裏面膜23）は、Crターゲットを用いて、ArガスとN₂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 nmの膜厚で成膜した。CrN膜の組成（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。

[0127] 実施例1の裏面膜23に対して、Cu K_α線を使用したX線回折法により回折角度2θに対する回折X線強度の測定を行った。X線回折装置は、リガク社製のSmartLabを用いた。回折X線スペクトルの測定は、Cu-K_α線源を用いて、回折角度2θが30度～70度の範囲で、サンプリング幅0.01度、スキャンスピード2度/分の条件にて測定を行った。裏面膜23に対して、Cu-K_α線源を用いて発生したX線を照射し、回折角度2θの回折X線強度を測定して、回折X線スペクトルを得た。得られた回折X線スペクトルから、回折角度2θが、56度以上60度以下の範囲、41度以上47度以下の範囲、及び35度以上38度以下の範囲でのピークの有無を判断した。なお、ピークの有無を判断は、測定された回折X線スペクトルからバックグラウンドを差し引いた時のピークの高さが、ピーク付近のバックグラウンドのノイズの大きさ（ノイズの幅）と比べて2倍以上である場合に、ピーク有りと判断した。なお、得られた回折X線スペクトルには、CrON膜（下地膜）のピークは観測されなかったことから、測定で得られた回折X線スペクトルは、CrN膜（裏面膜23）の回折X線スペクトルであるといえる。この点は、比較例1及び2の回折X線スペクトルについても同様である。

[0128] 図7に、実施例1の回折X線スペクトルを示す。図7から明らかなように、実施例1の裏面膜23は、回折角度2θが、56度以上60度以下の範囲、41度以上47度以下の範囲、でのピークが存在したが、回折角度2θが

35度以上38度以下の範囲ではピークが存在しなかった。表1に、実施例1の各回折角度 2θ の範囲のピークの有無を示す。

[0129] 以上のようにして、実施例1の裏面膜付基板50を製造した。

[0130] ここで、上述と同じ成膜条件で基板10上にCrN膜を成膜した実施例1の評価用薄膜を作製した。得られた実施例1の評価用薄膜のシート抵抗($\Omega/\square$)、SPM洗浄による減膜量(nm)を測定した。表1に測定結果を示す。

[0131] 実施例1の裏面膜付基板50のSPM洗浄による減膜量(nm)は、以下の洗浄条件で1回のSPM洗浄をする前後で膜厚を測定することにより、算出した。

洗浄液 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 2 : 1$ (重量比)

洗浄温度 120℃

洗浄時間 10分

[0132] 以上のようにして、実施例1の裏面膜付基板50の製造及び評価を行った。

[0133] [比較例1]

比較例1の裏面膜付基板50は、実施例1と同様に、CrON膜の下地膜、及びCrN膜の裏面膜23を有する。ただし、比較例1の裏面膜23のCrN膜の成膜条件(N_2 ガスの流量)及び原子比率は、実施例1の場合とは異なる。それ以外は実施例1と同様である。比較例1のCrN膜(裏面膜23)は、180nmの膜厚で成膜した。CrN膜の組成(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57原子%、窒素(N)が43原子%であった。

[0134] 実施例1と同様に、比較例1の裏面膜23に対して、 $\text{CuK}\alpha$ 線を使用したX線回折法により回折角度 2θ に対する回折X線強度の測定を行った。図7に、比較例1の回折X線スペクトルを示す。図7から明らかなように、比較例1の裏面膜23は、回折角度 2θ が、41度以上47度以下の範囲、及び35度以上38度以下の範囲でのピークが存在したが、回折角度 2θ が56

度以上60度以下の範囲ではピークが存在しなかった。表1に、比較例1の各回折角度 2θ の範囲のピークの有無を示す。

[0135] ここで、上述の比較例1と同じ成膜条件で基板10上にCrN膜を成膜した比較例の評価用薄膜を作製した。実施例1と同様に、比較例1のシート抵抗($\Omega/\square$)及びSPM洗浄による減膜量(nm)を測定した。表1に測定結果を示す。

[0136] 以上のようにして、比較例1の裏面膜付基板50の製造及び評価を行った。

[0137] [比較例2]

比較例2の裏面膜付基板50は、実施例1と同様に、CrON膜の下地膜、及びCrN膜の裏面膜23を有する。ただし、比較例2の裏面膜23のCrN膜の成膜条件(N_2 ガスの流量)及び原子比率は、実施例1及び比較例1の場合とは異なる。それ以外は実施例1と同様である。比較例2のCrN膜(裏面膜23)は、180nmの膜厚で成膜した。CrN膜の組成(原子%)をX線光電子分光法(XPS法)により、測定したところ、クロム(Cr)が90原子%、窒素(N)が10原子%であった。

[0138] 実施例1と同様に、比較例2の裏面膜23に対して、CuK α 線を使用したX線回折法により回折角度 2θ エッチングマスク機能 θ に対する回折X線強度の測定を行った。図8に、比較例2の回折X線スペクトルを示す。図8から明らかなように、比較例2の裏面膜23は、回折角度 2θ が、56度以上60度以下の範囲、41度以上47度以下の範囲、及び35度以上38度以下の範囲のいずれもピークが存在しなかった。このことから、比較例2の裏面膜23はアモルファス構造の薄膜であるといえる。表1に、比較例2の各回折角度 2θ の範囲のピークの有無を示す。

[0139] ここで、上述の比較例2と同じ成膜条件で基板10上にCrN膜を成膜した比較例の評価用薄膜を作製した。実施例1と同様に、比較例1のシート抵抗($\Omega/\square$)及びSPM洗浄による減膜量(nm)を測定した。表1に測定結果を示す。

[0140] 以上のようにして、比較例 2 の裏面膜付基板 5 0 の製造及び評価を行った。

[0141] [実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 の比較]

表 1 に示すように、実施例 1 の裏面膜付基板 5 0 の裏面膜 2 3 のシート抵抗は、 $150\ \Omega/\square$ 以下であり、反射型マスク 4 0 の裏面膜 2 3 として満足できる値だった。また、実施例 1 の裏面膜 2 3 の SPM 洗浄による減膜量は $0.1\ \text{nm}$ であり、反射型マスク 4 0 の裏面膜 2 3 として満足できる値だった。

[0142] 表 1 に示すように、比較例 1 及び 2 の裏面膜付基板 5 0 の裏面膜 2 3 のシート抵抗は、 $150\ \Omega/\square$ 以下であり、反射型マスク 4 0 の裏面膜 2 3 として満足できる値だった。しかしながら、比較例 1 及び 2 の裏面膜 2 3 の SPM 洗浄による減膜量は $1\ \text{nm}$ を超えており、反射型マスク 4 0 の裏面膜 2 3 として満足できる値ではなかった。

[0143] 以上のことから、回折角度 2θ が 56° 以上 60° 以下の範囲にピークが存在する実施例 1 の結晶構造を有する裏面膜 2 3 は、耐薬品性に優れた裏面膜 2 3 であることが明らかとなった。

[0144] [多層反射膜付基板 2 0]

次に、実施例 1 の多層反射膜付基板 2 0 について説明する。上述のようにして製造された裏面膜付基板 5 0 の裏面膜 2 3 が形成された側と反対側の基板 1 0 の主表面（第 1 主表面）の上に、多層反射膜 2 1 及び保護膜 2 2 を形成することにより多層反射膜付基板 2 0 を製造した。具体的には、下記のようにして、多層反射膜付基板 2 0 を製造した。

[0145] 裏面膜 2 3 が形成された側と反対側の基板 1 0 の主表面（第 1 主表面）の上に、多層反射膜 2 1 を形成した。基板 1 0 の上に形成される多層反射膜 2 1 は、波長 $13.5\ \text{nm}$ の EUV 光に適した多層反射膜 2 1 とするために、Mo と Si からなる周期多層反射膜 2 1 とした。多層反射膜 2 1 は、Mo ターゲットと Si ターゲットを使用し、Ar ガス雰囲気中でイオンビームスパッタリング法により基板 1 0 の上に Mo 層及び Si 層を交互に積層して形成

した。まず、Si膜を4.2nmの厚みで成膜し、続いて、Mo膜を2.8nmの厚みで成膜した。これを1周期とし、同様にして40周期積層し、最後にSi膜を4.0nmの厚みで成膜し、多層反射膜21を形成した。ここでは40周期としたが、これに限るものではなく、例えば60周期でも良い。60周期とした場合、40周期よりも工程数は増えるが、EUV光に対する反射率を高めることができる。

[0146] 引き続き、Arガス雰囲気中で、Ruターゲットを使用したイオンビームスパッタリング法によりRu膜からなる保護膜22を2.5nmの厚みで成膜した。

[0147] 以上のようにして、実施例1の多層反射膜付基板20を製造した。

[0148] [反射型マスクブランク30]

次に、実施例1の反射型マスクブランク30について説明する。上述のようにして製造された多層反射膜付基板20の保護膜22の上に、パターン形成用薄膜24を形成することにより、反射型マスクブランク30を製造した。

[0149] DCマグネトロンスパッタリング法により、多層反射膜付基板20の保護膜22の上に、パターン形成用薄膜24を形成した。パターン形成用薄膜24は、吸収層であるTa₂N膜及び低反射層であるTa₂O膜の二層からなる積層膜のパターン形成用薄膜24とした。上述した多層反射膜付基板20の保護膜22表面に、DCマグネトロンスパッタリング法により、吸収層としてTa₂N膜を成膜した。このTa₂N膜は、Taターゲットに多層反射膜付基板20を対向させ、Arガス及びN₂ガスの混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタリング法により成膜した。次に、Ta₂N膜の上に更に、Ta₂O膜（低反射層）を、DCマグネトロンスパッタリング法によって形成した。このTa₂O膜は、Ta₂N膜と同様に、Taターゲットに多層反射膜付基板20を対向させ、Ar及びO₂の混合ガス雰囲気中で、反応性スパッタリング法により成膜した。

[0150] Ta₂N膜の組成（原子比）は、Ta : N = 70 : 30であり、膜厚は48

nmであった。また、TaO膜の組成（原子比）はTa : O = 35 : 65であり、膜厚は11 nmであった。

[0151] 以上のようにして、実施例1の反射型マスクブランク30を製造した。

[0152] [反射型マスク40]

次に、実施例1の反射型マスク40について説明する。上述の反射型マスクブランク30を用いて、反射型マスク40を製造した。図6A-Dは、反射型マスクブランク30から反射型マスク40を作製する工程を示す要部断面模式図である。

[0153] 上述の実施例1の反射型マスクブランク30のパターン形成用薄膜24の上に、レジスト膜32を150 nmの厚さで形成したものを反射型マスクブランク30とした（図6A）。このレジスト膜32に所望のパターンを描画（露光）し、更に現像、リンスすることによって所定のレジストパターン32aを形成した（図6B）。次に、レジストパターン32aをマスクにして、パターン形成用薄膜24のドライエッチングを行うことで、パターン形成用薄膜24のパターン（薄膜パターン）24aを形成した（図6C）。なお、パターン形成用薄膜24のTa₂N膜とTaO膜は、ともにCF₄及びHeの混合ガスを用いたドライエッチングによってパターニングを行った。

[0154] その後、レジストパターン32aをアッシング、又はレジスト剥離液などで除去した。最後に上述のSPM洗浄による減膜量の測定の際の洗浄条件と同じSPM洗浄を行った。以上のようにして、反射型マスク40を製造した（図6D）。なお、必要に応じてウェット洗浄後にマスク欠陥検査を行い、マスク欠陥修正を適宜行うことができる。

[0155] 上述の実施例1の裏面膜付基板50の評価で述べたように、本実施形態の実施例1の裏面膜23を有する裏面膜付基板50は、SPM洗浄耐性に優れている。したがって、本実施形態の裏面膜23を有する反射型マスク40も、SPM洗浄耐性に優れている。そのため、反射型マスク40にSPM洗浄を施した場合でも裏面膜23に要求されるシート抵抗、及び機械強度を損なうことがない。また、本実施形態の反射型マスク40を半導体装置の製造の

ために用いても、問題なく静電チャックにより固定することができる。したがって、本実施形態の反射型マスク40を、半導体装置の製造のために用いる場合には、微細でかつ高精度の転写パターンを有する半導体装置を製造することができるといえる。

[0156] 実施例1で作製した各反射型マスク40をEUV露光装置にセットし、半導体基板上に被加工膜とレジスト膜が形成されたウエハに対してEUV露光を行った。そして、この露光済レジスト膜を現像することによって、被加工膜が形成された半導体基板上にレジストパターンを形成した。

[0157] このレジストパターンをエッチングにより被加工膜に転写し、また、絶縁膜、導電膜の形成、ドーパントの導入、及びアニールなど種々の工程を経ることで、所望の特性を有する半導体装置を製造することができた。

[0158] [表1]

	56度 $\leq 2\theta$ ≤ 60 度の ピーク	41度 $\leq 2\theta$ ≤ 47 度の ピーク	35度 $\leq 2\theta$ ≤ 38 度の ピーク	シート抵抗 ($\Omega/\square$)	SPM洗浄による減膜量(nm)
実施例1	有	有	無	55	0.1
比較例1	無	有	有	138	1.1
比較例2	無	無	無	53	1.3

符号の説明

- [0159]
- 10 マスクブランク用基板
 - 20 多層反射膜付基板
 - 21 多層反射膜
 - 22 保護膜
 - 23 裏面膜
 - 24 パターン形成用薄膜
 - 24a 薄膜パターン
 - 25 エッチングマスク膜
 - 30 反射型マスクブランク
 - 32 レジスト膜

3 2 a レジストパターン

4 0 反射型マスク

5 0 裏面膜付基板

請求の範囲

- [請求項1] 基板の二つの主表面のうち少なくとも一つの前記主表面の上に、薄膜を備えた薄膜付基板であって、
- 前記薄膜は、クロムを含み、
- 前記薄膜に対してCuK α 線を使用したX線回折法により回折角度 2θ に対する回折X線強度の測定を行ったとき、前記回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする薄膜付基板。
- [請求項2] 前記薄膜は、前記回折角度 2θ が41度以上47度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする請求項1に記載の薄膜付基板。
- [請求項3] 前記薄膜は、前記回折角度 2θ が35度以上38度以下の範囲でピークが検出されないことを特徴とする請求項1または2に記載の薄膜付基板。
- [請求項4] 前記薄膜は、更に窒素を含むことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の薄膜付基板。
- [請求項5] 基板の二つの主表面のうち一方の前記主表面上に、多層反射膜を備えた多層反射膜付基板であって、
- 前記基板の他方の前記主表面の上に、裏面膜を備え、
- 前記裏面膜は、クロムを含み、
- 前記裏面膜に対してCuK α 線を使用したX線回折法により回折角度 2θ に対する回折X線強度の測定を行ったとき、前記回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする多層反射膜付基板。
- [請求項6] 前記裏面膜は、前記回折角度 2θ が41度以上47度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする請求項5に記載の多層反射膜付基板。
- [請求項7] 前記裏面膜は、前記回折角度 2θ が35度以上38度以下の範囲でピークが検出されないことを特徴とする請求項5または6に記載の多

層反射膜付基板。

[請求項8] 前記裏面膜は、更に窒素を含むことを特徴とする請求項5から7のいずれかに記載の多層反射膜付基板。

[請求項9] 基板の二つの主表面のうち一方の前記主表面上に、多層反射膜とパターン形成用薄膜がこの順に積層した構造を有するマスクブランクであって、

前記基板の他方の前記主表面の上に、裏面膜を備え、

前記裏面膜は、クロムを含み、

前記裏面膜に対してCuK α 線を使用したX線回折法により回折角度 2θ に対する回折X線強度の測定を行ったとき、前記回折角度 2θ が56度以上60度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする反射型マスクブランク。

[請求項10] 前記裏面膜は、前記回折角度 2θ が41度以上47度以下の範囲でピークが検出されることを特徴とする請求項9に記載の反射型マスクブランク。

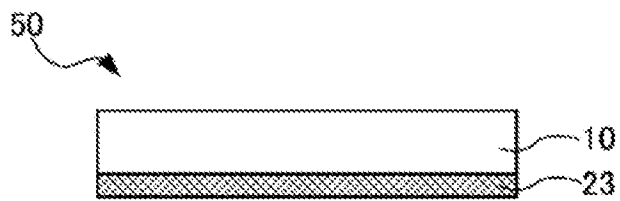
[請求項11] 前記裏面膜は、前記回折角度 2θ が35度以上38度以下の範囲でピークが検出されないことを特徴とする請求項9または10に記載の反射型マスクブランク。

[請求項12] 前記裏面膜は、更に窒素を含むことを特徴とする請求項9から11のいずれかに記載の反射型マスクブランク。

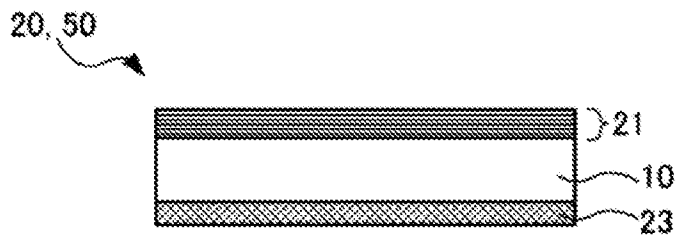
[請求項13] 請求項9から12のいずれかに記載の反射型マスクブランクのパターン形成用薄膜に転写パターンが設けられていることを特徴とする反射型マスク。

[請求項14] 請求項13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。

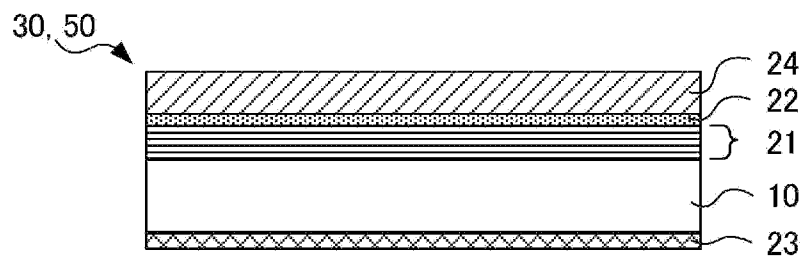
[図1]



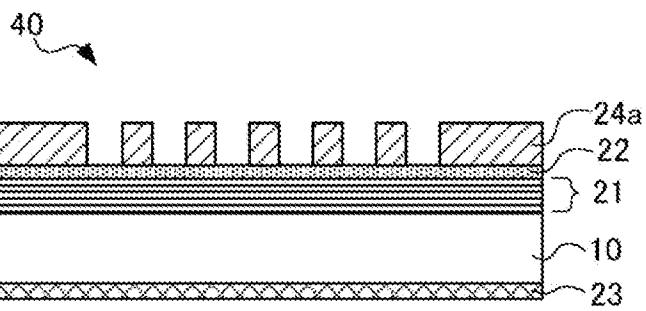
[図2]



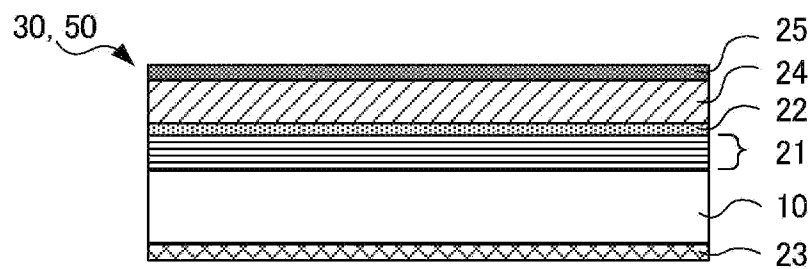
[図3]



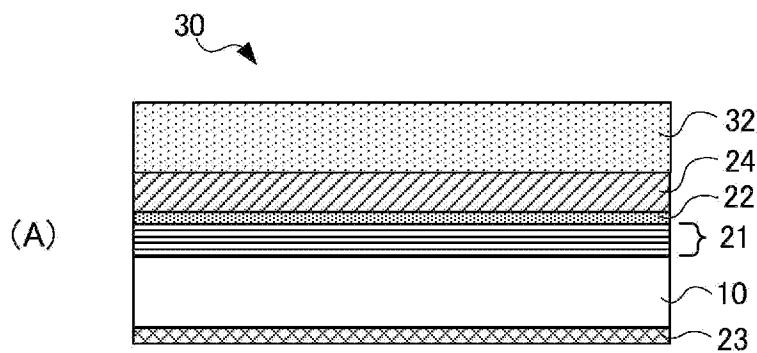
[図4]



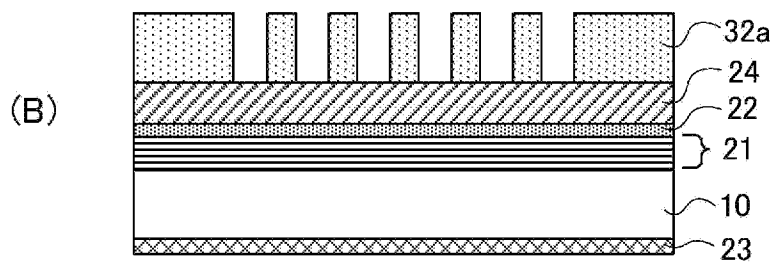
[図5]



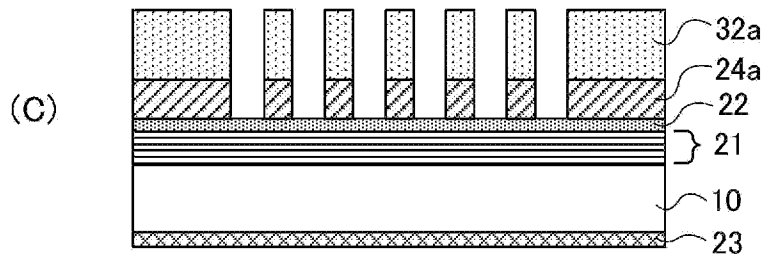
[図6A]



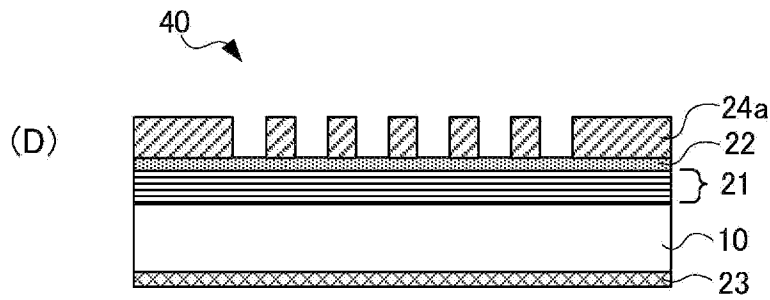
[図6B]



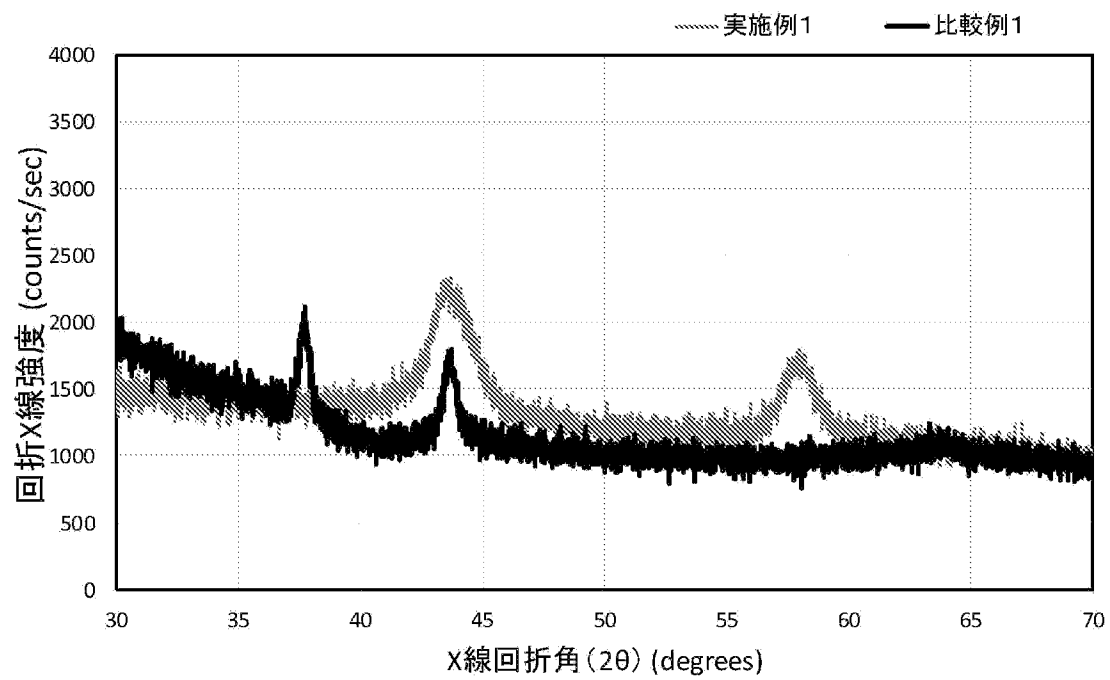
[図6C]



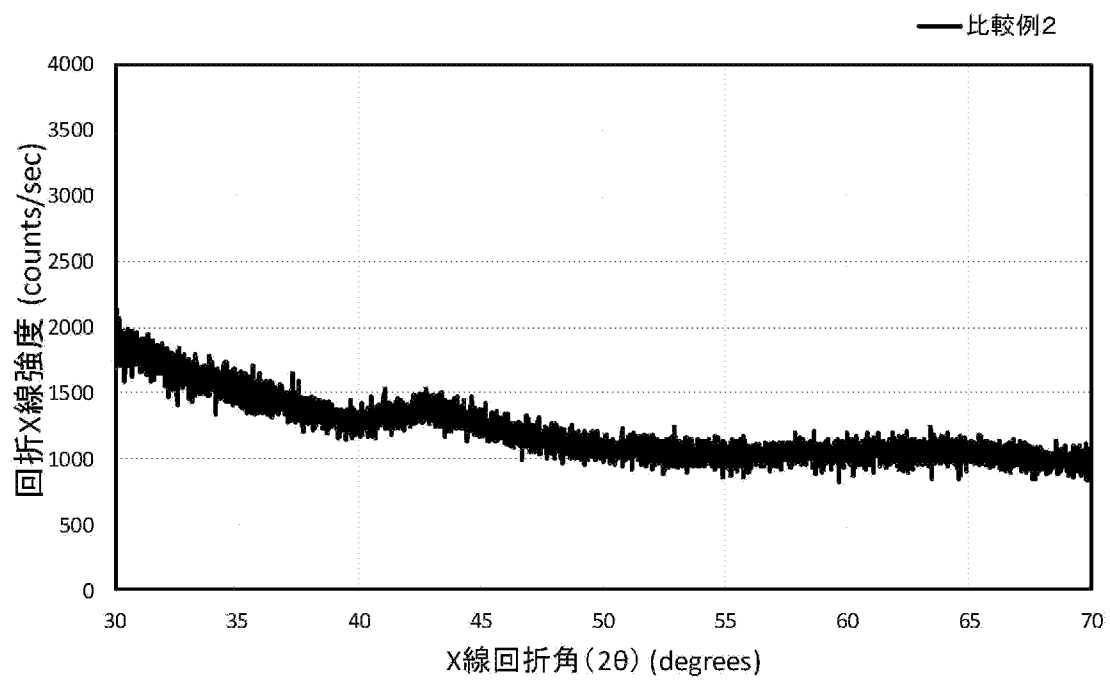
[図6D]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 1/22 (2012.01) i; G03F 7/20 (2006.01) i

FI: G03F1/22; G03F7/20 503; G03F7/20 521

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)

G03F1/00-1/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	WO 2007/074806 A1 (HOYA CORP.) 05.07.2007 (2007-07-05) entire text, all drawings	1-14
A	WO 2007/099910 A1 (HOYA CORP.) 07.09.2007 (2007-09-07) entire text, all drawings	1-14
A	JP 6-95362 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 08.04.1994 (1994-04-08) entire text, all drawings	1-14
A	JP 5-297570 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 12.11.1993 (1993-11-12) entire text, all drawings	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 August 2020 (04.08.2020)

Date of mailing of the international search report

11 August 2020 (11.08.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2020/022781

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2007/074806 A1	05 Jul. 2007	KR 10-2012-0057612 A KR 10-2008-0089442 A TW 200731005 A TW 201341945 A	
WO 2007/099910 A1	07 Sep. 2007	KR 10-2010-0124333 A KR 10-2008-0106307 A TW 20073924 7 A	
JP 6-95362 A	08 Apr. 1994	(Family: none)	
JP 5-297570 A	12 Nov. 1993	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 1/22(2012.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F1/22; G03F7/20 503; G03F7/20 521														
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）） G03F1/00-1/86														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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	WO 2007/074806 A1 (H O Y A株式会社) 05.07.2007 (2007 - 07 - 05) 全文、全図	1-14												
A	WO 2007/099910 A1 (H O Y A株式会社) 07.09.2007 (2007 - 09 - 07) 全文、全図	1-14												
A	JP 6-95362 A (凸版印刷株式会社) 08.04.1994 (1994 - 04 - 08) 全文、全図	1-14												
A	JP 5-297570 A (凸版印刷株式会社) 12.11.1993 (1993 - 11 - 12) 全文、全図	1-14												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 04.08.2020	国際調査報告の発送日 11.08.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 今井 彰 2G 5703 電話番号 03-3581-1101 内線 3225													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/022781

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2007/074806	A1	05.07.2007	KR 10-2012-0057612	A
				KR 10-2008-0089442	A
				TW 200731005	A
				TW 201341945	A
WO	2007/099910	A1	07.09.2007	KR 10-2010-0124333	A
				KR 10-2008-0106307	A
				TW 200739247	A
JP	6-95362	A	08.04.1994	(ファミリーなし)	
JP	5-297570	A	12.11.1993	(ファミリーなし)	