(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6044213号
(P6044213)
(45)発行日　平成28年12月14日(2016.12.14)　(24)登録日　平成28年11月25日(2016.11.25)

(51)Int.Cl.　F I
G03F 1/24 (2012.01)　G03F 1/24

請求項の数 8　(全 24 頁)

(21)出願番号　特願2012-201409(P2012-201409)
(22)出願日　平成24年9月13日(2012.9.13)
(65)公開番号　特開2014-56960(P2014-56960A)
(43)公開日　平成26年3月27日(2014.3.27)
審査請求日　平成27年3月2日(2015.3.2)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目５番１号
(74)代理人　100080159
弁理士　渡辺　望稔
(74)代理人　100090217
弁理士　三和　晴子
(74)代理人　100121393
弁理士　竹本　洋一
(72)発明者　三上　正樹
東京都千代田区丸の内一丁目５番１号　旭硝子株式会社内

審査官　赤尾　隼人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクブランクおよびその製造方法、ならびに該マスクブランク用の反射層付基板およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基板上にＥＵＶ光を反射する反射層を形成するＥＵＶリソグラフィ（ＥＵＶＬ）用反射層付基板の製造方法であって、
前記反射層が、スパッタリング法により、低屈折率層と高屈折率層とで構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させてなる多層反射膜であり、
前記多層反射膜の表面における、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布に応じて、
前記多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組を、前記基板の中心から半径方向に、下記式で定義され、下記（１），（２）を満たすγ比の分布を設けた反射率分布補正層とし、
前記反射率分布補正層に相当するγ比の変化を設けなかった場合の、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布が、前記基板の中心から半径方向にピーク反射率が低くなる面内分布であり、
前記反射率分布補正層における前記基板の中心から半径方向のγ比の分布として、前記基板中心から半径方向にＥＵＶ波長域の光のピーク反射率が高くなるγ比の分布を設けて、
前記反射率分布補正層のγ比を、
前記基板の外周部において、ＥＵＶ波長域の光のピーク反射率が極大値となるγ比とし、

前記反射率分布補正層を設けた場合の、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布における、ピーク反射率の最大値と最小値との差が、０．３％以下となるように、前記基板の外周部における前記反射率分布補正層のγ比と前記基板の中心における前記反射率分布補正層のγ比との差を設定することにより、
前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布が小さくなるように抑制するＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法。
γ比＝（高屈折率層の膜厚）／（低屈折率層および高屈折率層の合計膜厚）
（１）γ比の範囲は０．５５～０．６５。
（２）基板の外周部から、該基板の中心に向けて、ｂｉｌａｙｅｒのγ比が半径方向に減少している。
【請求項２】
前記反射率分布補正層での前記基板の中心から半径方向のγ比の分布によって生じる、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の変化が２％以内である、請求項１に記載のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法。
【請求項３】
前記多層反射膜は、３０組～６０組のｂｉｌａｙｅｒで構成され、前記多層反射膜の最上層から、２０組以内のｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組を前記反射率分布補正層とする、請求項１または２に記載のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法。
【請求項４】
前記多層反射膜は、３０組～６０組のｂｉｌａｙｅｒで構成され、少なくとも５組のｂｉｌａｙｅｒを前記反射率分布補正層とする、請求項１～３のいずれかに記載のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法。
【請求項５】
前記多層反射膜は、３０組～６０組のｂｉｌａｙｅｒで構成され、全ての前記ｂｉｌａｙｅｒを前記反射率分布補正層とする、請求項１～３のいずれかに記載のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法。
【請求項６】
前記反射率分布補正層を構成する前記ｂｉｌａｙｅｒは、一定の膜厚とする請求項１～５のいずれかに記載のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法。
【請求項７】
前記ｂｉｌａｙｅｒは、前記低屈折率層がモリブデン（Ｍｏ）層であり、前記高屈折率層がケイ素（Ｓｉ）層である、請求項１～６のいずれかに記載のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法。
【請求項８】
前記反射層上に、該反射層の保護層を設ける、請求項１～７のいずれかに記載のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、半導体製造等に使用されるＥＵＶ（Ｅｘｔｒｅｍｅ　Ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ：極端紫外）リソグラフィ用反射型マスクブランク（以下、本明細書において、「ＥＵＶＬ用マスクブランク」という。）およびその製造方法に関する。
また、本発明は、ＥＵＶリソグラフィ（ＥＵＶＬ）用反射層付基板およびその製造方法に関する。なお、ＥＵＶＬ用反射層付基板は、ＥＵＶＬ用マスクブランクの前駆体として用いられる。
【背景技術】
【０００２】
従来、半導体産業において、シリコン基板等に微細なパターンからなる集積回路を形成する上で必要な微細パターンの転写技術として、可視光や紫外光を用いたフォトリソグラフィ法が用いられてきた。しかし、半導体デバイスの微細化が加速している一方で、従来

のフォトリソグラフィ法の限界に近づいてきた。フォトリソグラフィ法の場合、パターンの解像限界は露光波長の１／２程度であり、液浸法を用いても露光波長の１／４程度と言われており、ＡｒＦレーザ（波長：１９３ｎｍ）の液浸法を用いても、その露光波長は４５ｎｍ程度が限界と予想される。そこで４５ｎｍよりも短い波長を用いる次世代の露光技術として、ＡｒＦレーザよりさらに短波長のＥＵＶ光を用いた露光技術であるＥＵＶリソグラフィが有望視されている。本明細書において、ＥＵＶ光とは、軟Ｘ線領域または真空紫外線領域の波長の光線を指し、具体的には波長１０～２０ｎｍ程度、特に１３．５ｎｍ±０．３ｎｍ程度（１３．２～１３．８ｎｍ程度）の光線を指す。

【０００３】

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

【０００４】

マスクブランクは、フォトマスク製造に用いられるパターニング前の積層体である。ＥＵＶＬ用マスクブランクの場合、ガラス製等の基板上にＥＵＶ光を反射する反射層と、ＥＵＶ光を吸収する吸収層とがこの順で形成された構造を有している。

上記反射層と吸収層の間には、通常、保護層が形成される。該保護層は、吸収層にパターン形成する目的で実施されるエッチングプロセスによって反射層がダメージを受けないように、該反射層を保護する目的で設けられる。

【０００５】

反射層としては、ＥＵＶ光に対して低屈折率となる低屈折率層と、ＥＵＶ光に対して高屈折率となる高屈折率層と、で構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層することで、ＥＵＶ光をその表面に照射した際の光線反射率が高められた多層反射膜が通常使用される。このような多層反射膜としては、具体的にはたとえば、低屈折率層であるモリブデン（Ｍｏ）層と高屈折率層であるケイ素（Ｓｉ）層とで構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させたＭｏ／Ｓｉ多層反射膜がある。

吸収層には、ＥＵＶ光に対する吸収係数の高い材料、具体的にはたとえば、クロム（Ｃｒ）やタンタル（Ｔａ）を主成分とする材料が用いられる。

【０００６】

また、特許文献１に記載されているように、ＥＵＶＬ用マスクブランクにおいて、多層反射膜の表面におけるＥＵＶ波長域の光のピーク反射率に面内分布が生じることが問題となっている。多層反射膜の表面におけるＥＵＶ波長域の光の反射率スペクトルを測定すると、測定する波長により反射率の値は異なり、極大値、すなわち、ピーク反射率を有する。多層反射膜の表面におけるＥＵＶ波長域の光のピーク反射率に面内分布（つまり、ピーク反射率が、多層反射膜表面の場所により異なる状態）が生じると、該ＥＵＶＬ用マスクブランクから作製したＥＵＶＬ用マスクを用いてＥＵＶＬを実施した際に、ウェハ上レジストへ照射されるＥＵＶ露光量の面内分布が生じる。このことは、露光フィールド内におけるパターン寸法のばらつきを生じさせ、高精度のパターニングを阻害する要因となる。

特許文献１では、多層反射膜の表面におけるＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内均一性に関する要求値が±０．２５％以内とされている。

したがって、多層反射膜表面におけるＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内均一性については、そのレンジ（ピーク反射率の最大値と最小値との差）を０．５％以内とすることが求められる。

【０００７】

上記した多層反射膜の表面における反射光の面内分布、すなわち、該表面におけるＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布、および、該表面におけるＥＵＶ波長域の反射光の中心波長の面内分布の原因の一つに、多層反射膜を構成する各層、すなわち、低屈折率層および高屈折率層の膜厚の面内分布がある（特許文献１参照）。

このため、多層反射膜を構成する各層の成膜時には、これらの膜厚に面内分布が生じな

いように、均一に成膜することが求められる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開２００９－２６０１８３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
以上述べたように、多層反射膜を構成する各層の膜厚を均一にすれば、多層反射膜の表面におけるＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布も解消できると、従来は考えられていた。
しかしながら、多層反射膜の各層の膜厚を均一に成膜した場合であっても、ＥＵＶ波長域の光のピーク反射率に要求値を超える面内分布が生じる場合があることを見出した。この面内分布は、多層反射膜や保護層が形成される基板の半径方向についてみた場合、特定の傾向があり、基板の半径方向において、基板の中心から該基板の外周部へとＥＵＶ波長域の光のピーク反射率が低くなる面内分布である。特許文献１の実施例においても、合成石英ガラス基板上に、イオンビームスパッタリング法により、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を成膜した後、保護膜としてＲｕ膜を成膜した反射ミラー基板（多層反射膜および保護膜付き基板）は、基板中心部のピーク反射率が高く、外周部のピーク反射率が低い傾向の、ピーク反射率の面内分布が確認されている。ピーク反射率の面内分布は１．２％であり、ピーク反射率の面内均一性に関する要求値である、そのレンジ（ピーク反射率の最大値と最小値との差）で０．５％以内を満たしていない。
【００１０】
本発明は、上記した従来技術の問題点を解決するため、多層反射膜の表面における、ＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内均一性に優れたＥＵＶＬ用マスクブランクおよびその製造方法、ならびに該ＥＵＶＬ用マスクブランクの製造に使用されるＥＵＶＬ用反射層付基板およびその製造方法の提供を目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
上記した目的を達成するため、本発明は、基板上にＥＵＶ光を反射する反射層を形成するＥＵＶリソグラフィ（ＥＵＶＬ）用反射層付基板の製造方法であって、
前記反射層が、スパッタリング法により、低屈折率層と高屈折率層とで構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させてなる多層反射膜であり、
前記多層反射膜の表面における、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布に応じて、
前記多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組を、前記基板の中心から半径方向に、下記式で定義され、下記（１），（２）を満たすγ比の分布を設けた反射率分布補正層とすることにより、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布が小さくなるように抑制するＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法を提供する。
γ比＝（高屈折率層の膜厚）／（低屈折率層および高屈折率層の合計膜厚）
（１）γ比の範囲は０．５５～０．６５。
（２）基板の外周部から、該基板１１の中心に向けて、ｂｉｌａｙｅｒのγ比が半径方向に減少している。
【００１２】
本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法において、
前記反射率分布補正層に相当するγ比の分布を設けなかった場合の、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布が、前記基板の中心から半径方向にピーク反射率が低くなる面内分布であり、
前記反射率分布補正層における前記基板の中心から半径方向のγ比の分布として、前記

基板中心から半径方向にＥＵＶ波長域の光のピーク反射率が高くなるγ比の分布を設けて、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布が小さくなるように抑制することが好ましい。

【００１３】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法において、

前記反射率分布補正層のγ比を、

前記基板の外周部において、ＥＵＶ波長域の光のピーク反射率が極大値となるγ比とし、

前記反射率分布補正層を設けた場合の、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布における、ピーク反射率の最大値と最小値との差が、０．３％以下となるように、前記基板の外周部における前記反射率分布補正層のγ比と前記基板の中心における前記反射率分布補正層のγ比との差を設定することが好ましい。

【００１５】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法において、前記反射率分布補正層での前記基板の中心から半径方向のγ比の分布によって生じる、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の変化が２％以内であることが好ましい。

【００１６】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法において、前記多層反射膜は、３０組～６０組のｂｉｌａｙｅｒで構成され、前記多層反射膜の最上層から、２０組以内のｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組を前記反射率分布補正層とすることが好ましい。

【００１７】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法において、前記多層反射膜は、３０組～６０組のｂｉｌａｙｅｒで構成され、少なくとも５組のｂｉｌａｙｅｒを前記反射率分布補正層とすることが好ましい。

【００１８】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法において、前記多層反射膜は、３０組～６０組のｂｉｌａｙｅｒで構成され、全ての前記ｂｉｌａｙｅｒを前記反射率分布補正層としてもよい。

【００１９】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法において、前記反射率分布補正層を構成する前記ｂｉｌａｙｅｒは、一定の膜厚とすることが好ましい。

【００２０】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法において、前記ｂｉｌａｙｅｒは、前記低屈折率層がモリブデン（Ｍｏ）層であり、前記高屈折率層がケイ素（Ｓｉ）層であることが好ましい。

【００２１】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板の製造方法において、前記反射層上に、該反射層の保護層を設けてもよい。

【００２２】

また、本発明は、基板上にＥＵＶ光を反射する反射層を形成し、前記反射層上にＥＵＶ光を吸収する吸収層を形成するＥＵＶリソグラフィ（ＥＵＶＬ）用反射型マスクブランクの製造方法であって、

前記反射層が、スパッタリング法により、低屈折率層と高屈折率層とで構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させてなる多層反射膜であり、

前記多層反射膜の表面における、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布に応じて、

前記多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組を、前記基板の中心から半径方向に、下記式で定義され、下記（１），（２）を満たすγ比の分布を設けた反射率分布補正層とすることにより、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布が小さくなるように抑制するＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製

造方法を提供する。
γ比＝（高屈折率層の膜厚）／（低屈折率層および高屈折率層の合計膜厚）
（１）γ比の範囲は０．５５～０．６５。
（２）基板の外周部から、該基板１１の中心に向けて、ｂｉｌａｙｅｒのγ比が半径方向に減少している。
【００２３】
本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、
前記反射率分布補正層に相当するγ比の変化を設けなかった場合の、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布が、前記基板の中心から半径方向にピーク反射率が低くなる面内分布であり、
前記反射率分布補正層での前記基板の中心から半径方向のγ比の分布として、前記基板中心から半径方向にＥＵＶ波長域の光のピーク反射率が高くなるγ比の分布を設けて、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布が小さくなるように抑制することが好ましい。
【００２４】
本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、
前記反射率分布補正層のγ比を、
前記基板の外周部において、ＥＵＶ波長域の光のピーク反射率が極大値となるγ比とし、
前記反射率分布補正層を設けた場合の、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布における、ピーク反射率の最大値と最小値との差が、０．３％以下となるように、前記基板の外周部における前記反射率分布補正層のγ比と前記基板の中心における前記反射率分布補正層のγ比との差を設定することが好ましい。
【００２６】
本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、前記反射率分布補正層での前記基板の中心から半径方向のγ比の分布によって生じる、前記基板の中心から半径方向のＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の変化が２％以内であることが好ましい。
【００２７】
本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、前記多層反射膜は、３０組～６０組のｂｉｌａｙｅｒで構成され、前記多層反射膜の最上層から、２０組以内のｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組を前記反射率分布補正層とすることが好ましい。
【００２８】
本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、前記多層反射膜は、３０組～６０組のｂｉｌａｙｅｒで構成され、少なくとも５組のｂｉｌａｙｅｒを前記反射率分布補正層とすることが好ましい。
【００２９】
本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、前記多層反射膜は、３０組～６０組のｂｉｌａｙｅｒで構成され、全ての前記ｂｉｌａｙｅｒを前記反射率分布補正層としてもよい。
【００３０】
本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、前記反射率分布補正層を構成する前記ｂｉｌａｙｅｒは、一定の膜厚とすることが好ましい。
【００３１】
本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、前記ｂｉｌａｙｅｒは、前記低屈折率層がモリブデン（Ｍｏ）層であり、前記高屈折率層がケイ素（Ｓｉ）層であることが好ましい。
【００３２】
本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、前記反射層と、前記吸収体層と、の間に、前記反射層の保護層を設けてもよい。
【００３３】

本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの製造方法において、前記吸収層上に、マスクパターンの検査に使用する検査光における低反射層をさらに形成してもよい。

【００３６】

また、本発明は、基板上にＥＵＶ光を反射する反射層が形成されたＥＵＶリソグラフィ（ＥＵＶＬ）用反射層付基板であって、

前記反射層が、低屈折率層と高屈折率層とで構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させてなる多層反射膜であり、

前記多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組が、前記基板の中心から半径方向に向けて、下記式で定義され、下記（１），（２）を満たすγ比の分布を設けた反射率分布補正層であることを特徴とするＥＵＶＬ用反射層付基板を提供する。

γ比＝（高屈折率層の膜厚）／（低屈折率層および高屈折率層の合計膜厚）

（１）γ比の範囲は０．５５～０．６５。

（２）基板の外周部から、該基板１１の中心に向けて、ｂｉｌａｙｅｒのγ比が半径方向に減少している。

【００３７】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板において、前記ｂｉｌａｙｅｒは、前記低屈折率層がモリブデン（Ｍｏ）層であり、前記高屈折率層がケイ素（Ｓｉ）層であることが好ましい。

【００３８】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板において、前記反射層上に、該反射層の保護層が形成されていてもよい。

【００３９】

また、本発明は、基板上にＥＵＶ光を反射する反射層が形成され、前記反射層上にＥＵＶ光を吸収する吸収層が形成されたＥＵＶリソグラフィ（ＥＵＶＬ）用反射型マスクブランクであって、

前記反射層が、低屈折率層と高屈折率層とで構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させてなる多層反射膜であり、

前記多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組が、前記基板の中心から半径方向に向けて、下記式で定義され、下記（１），（２）を満たすγ比の分布を設けた反射率分布補正層であることを特徴とするＥＵＶＬ用反射型マスクブランクを提供する。

γ比＝（高屈折率層の膜厚）／（低屈折率層および高屈折率層の合計膜厚）

（１）γ比の範囲は０．５５～０．６５。

（２）基板の外周部から、該基板１１の中心に向けて、ｂｉｌａｙｅｒのγ比が半径方向に減少している。

【００４０】

本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクにおいて、前記ｂｉｌａｙｅｒは、前記低屈折率層がモリブデン（Ｍｏ）層であり、前記高屈折率層がケイ素（Ｓｉ）層であることが好ましい。

【００４１】

本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクにおいて、前記反射層と、前記吸収層の間に、前記反射層の保護層が形成されていてもよい。

【００４２】

本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクにおいて、前記吸収層上に、マスクパターンの検査に使用する検査光における低反射層が形成されていてもよい。

【００４３】

また、本発明は、本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクをパターニングしたＥＵＶリソグラフィ用反射型マスクを提供する。

【発明の効果】

【００４４】

本発明によれば、多層反射膜の表面における、ＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内均一性に優れたＥＵＶＬ用反射型マスクブランク、および、ＥＵＶＬ用反射層付基板を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【００４５】

【図１】図１は、本発明の方法により製造されるＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの実施形態を示す概略断面図である。

【図２】図２は、Ｓｉ層およびＭｏ層で構成されるｂｉｌａｙｅｒのγ比と、多層反射膜における、ＥＵＶ光（波長１３．５７ｎｍ）の反射率と、の関係を示したグラフである。

【図３】図３は、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒでのγ比の分布を説明するための模式図である。

【図４】図４は、本発明の反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒでのγ比の分布の一構成例を示した模式図である。

【図５】図５は、本発明の反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒでのγ比の分布の別の一構成例を示した模式図である。

【図６】図６は、本発明の方法により製造されるＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの別の実施形態を示す概略断面図である。

【図７】図７は、比較例１および実施例１における、基板の中心からの半径方向の位置と、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜の表面におけるＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布と、の関係を示したグラフであり、補正前が比較例１の結果、補正後が実施例１の結果を示している。

【図８】図８は、比較例２および実施例２における、基板の中心からの半径方向の位置と、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜の表面におけるＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布と、の関係を示したグラフであり、補正前が比較例２の結果、補正後が実施例２の結果を示している。

【図９】図９は、比較例３および実施例３における、基板の中心からの半径方向の位置と、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜の表面におけるＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布と、の関係を示したグラフであり、補正前が比較例３の結果、補正後が実施例３の結果を示している。

【発明を実施するための形態】

【００４６】

以下、図面を参照して本発明を説明する。

図１は、本発明の方法により製造されるＥＵＶＬ用反射型マスクブランク（以下、本明細書において、「本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランク」という。）の１実施形態を示す概略断面図である。図１に示すＥＵＶＬ用反射型マスクブランク１は、基板１１上にＥＵＶ光を反射する反射層１２と、ＥＵＶ光を吸収する吸収層１４とがこの順に形成されている。反射層１２と吸収層１４との間には、吸収層１４へのパターン形成時に反射層１２を保護するための保護層１３が形成されている。

なお、本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクにおいて、図１に示す構成中、基板１１、反射層１２、および、吸収層１４のみが必須であり、保護層１３は任意の構成要素である。

以下、ＥＵＶＬ用反射型マスクブランク１の個々の構成要素について説明する。

【００４７】

基板１１は、ＥＵＶＬ用反射型マスクブランク用の基板としての特性を満たすことが要求される。

そのため、基板１１は、低熱膨張係数（０±１．０×１０$^{-7}$／℃が好ましく、より好ましくは０±０．３×１０$^{-7}$／℃、さらに好ましくは０±０．２×１０$^{-7}$／℃、さらに好ましくは０±０．１×１０$^{-7}$／℃、特に好ましくは０±０．０５×１０$^{-7}$／℃）を有し、平滑性、平坦度、およびマスクブランクまたはパターン形成後のフォトマスクの洗浄等に用いる洗浄液への耐性に優れたものが好ましい。基板１１としては、具体的には低熱膨張係

数を有するガラス、例えば、SiO_2－TiO_2系ガラス等を用いるが、これに限定されず、β石英固溶体を析出した結晶化ガラスや石英ガラスやシリコンや金属などの基板も使用できる。また、基板１１上に応力補正膜のような膜を形成してもよい。

基板１１は、０．１５ｎｍ　ｒｍｓ以下の平滑な表面と１００ｎｍ以下の平坦度を有していることが、パターン形成後のフォトマスクにおいて高反射率および転写精度が得られるために好ましい。

基板１１の大きさや厚さなどはマスクの設計値等により適宜決定される。後で示す実施例では、外形６インチ（１５２ｍｍ）角で、厚さ０．２５インチ（６．３５ｍｍ）のSiO_2－TiO_2系ガラスを用いた。

基板１１の成膜面、つまり、反射層１２が形成される側の表面には欠点が存在しないことが好ましい。しかし、存在している場合であっても、凹状欠点および／または凸状欠点によって位相欠点が生じないように、凹状欠点の深さおよび凸状欠点の高さが２ｎｍ以下であり、かつこれら凹状欠点および凸状欠点の半値幅は、６０ｎｍ以下が好ましい。

【００４８】

ＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの反射層１２に特に要求される特性は、高ＥＵＶ光線反射率である。具体的には、ＥＵＶ光の波長領域の光線を反射層１２表面に入射角度６度で照射した際の、ＥＵＶ波長域の光のピーク反射率（すなわち、波長１３．５ｎｍ付近の光線反射率の極大値。以下、本明細書において、「ＥＵＶ光のピーク反射率」という。）は、６０％以上が好ましく、６３％以上がより好ましく、６５％以上がさらに好ましい。また、反射層１２の上に保護層１３を設けた場合であっても、ＥＵＶ光のピーク反射率は、６０％以上が好ましく、６３％以上がより好ましく、６５％以上がさらに好ましい。

【００４９】

また、ＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの反射層１２は、上記したＥＵＶ光のピーク反射率の面内均一性の要求値が、そのレンジ（ピーク反射率の最大値と最小値との差）で０．５％以内である。なお、反射層１２上に保護層１３が形成されている場合は、該保護層１３の表面におけるＥＵＶ光のピーク反射率の面内均一性の要求値が、そのレンジ（ピーク反射率の最大値と最小値との差）で０．５％以内となる。

【００５０】

ＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの反射層としては、ＥＵＶ波長域において高反射率を達成できることから、ＥＵＶ光に対して低屈折率となる層である低屈折率層１層と、ＥＵＶ光に対して高屈折率となる層である高屈折率層１層と、が隣り合ってなる組として構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させた多層反射膜が広く用いられている。このような多層反射膜としては、低屈折率層としてのモリブデン（Ｍｏ）層と、高屈折率層としてのケイ素（Ｓｉ）層と、で構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させたＭｏ／Ｓｉ多層反射膜が通常用いられる。多層反射膜の他の具体例としては、低屈折率層としてのルテニウム（Ｒｕ）層と、高屈折率層としてのケイ素（Ｓｉ）層と、で構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させたＲｕ／Ｓｉ多層反射膜、低屈折率層としてのモリブデン（Ｍｏ）層と、高屈折率層としてのベリリウム（Ｂｅ）層と、で構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させたＭｏ／Ｂｅ多層反射膜、低屈折率層としてのモリブデン（Ｍｏ）化合物層と、高屈折率層としてのケイ素（Ｓｉ）化合物層と、で構成されるｂｉｌａｙｅｒを複数積層させたＭｏ化合物／Ｓｉ化合物多層反射膜等が挙げられる。

また、本発明におけるｂｉｌａｙｅｒは、特開２００６－０９３４５４号の記載の多層反射膜のように、低屈折率層（Ｍｏ層）と、高屈折率層（Ｓｉ層）と、の間に拡散防止層や膜応力緩和層などの中間層が形成されたものであってもよい。

【００５１】

ｂｉｌａｙｅｒを構成する各層（低屈折率層、高屈折率層）の膜厚、および、ｂｉｌａｙｅｒの積層の繰り返し数は、各層の構成材料や、達成するＥＵＶ光線反射率によって異なるが、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜の場合に、ＥＵＶ光のピーク反射率が６０％以上の反射層１２とするには、例えば、膜厚２．７ｎｍのＭｏ層と、膜厚４．３ｎｍのＳｉ層と、で構成されるｂｉｌａｙｅｒを繰り返し単位数が３０～６０になるように積層させることにな

る。
Ｍｏ層とＳｉ層とで構成されるｂｉｌａｙｅｒでは、（１）Ｍｏ層およびＳｉ層それぞれの膜厚は、後述のγ比の調整から最大反射率が得られる膜厚に調整され、（２）Ｍｏ層およびＳｉ層の合計膜厚は、ＥＵＶ波長域の反射光の中心波長が、約１３．５ｎｍとなるよう約７ｎｍ（７ｎｍ±５％）に調整される。
また、ｂｉｌａｙｅｒの膜厚は、ＥＵＶ波長域の反射光の中心波長の面内分布に大きなばらつきを与えないレベルである±０．０３ｎｍ以内となるような膜厚の分布とすることが好ましく、該膜厚が面内で一定であることがより好ましい。そのため、後述するγ比を一定とする対象のｂｉｌａｙｅｒであっても、γ比に分布を与える対象のｂｉｌａｙｅｒ（反射率分布補正層）であっても、ｂｉｌａｙｅｒの膜厚、つまり、低屈折率層および高屈折率層の合計膜厚は一定であることがより好ましい。
なお、ＥＵＶ波長域の反射光の中心波長とは、ＥＵＶ波長域の反射率スペクトルにおいて、ピーク反射率の半値幅（ＦＷＨＭ（ｆｕｌｌ ｗｉｄｔｈ ｏｆ ｈａｌｆ ｍａｘｉｍｕｍ））に対応する波長をλ_1およびλ_2とするとき、これらの波長の中央値（（$\lambda_1+\lambda_2$）／２）となる波長である。
【００５２】
なお、ｂｉｌａｙｅｒを構成する各層（低屈折率層、高屈折率層）は、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法などのスパッタリング法を用いて所望の厚さになるように成膜すればよい。例えば、イオンビームスパッタリング法を用いて、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を形成する場合、ターゲットとしてＭｏターゲットを用い、スパッタリングガスとしてＡｒガス（ガス圧１．３×10^{-2}Ｐａ～２．７×10^{-2}Ｐａ）を使用して、イオン加速電圧３００～１５００Ｖ、成膜速度１．８～１８．０ｎｍ／ｍｉｎで厚さ２．７ｎｍとなるようにＭｏ層を成膜し、次に、ターゲットとしてＳｉターゲットを用い、スパッタリングガスとしてＡｒガス（ガス圧１．３×10^{-2}Ｐａ～２．７×10^{-2}Ｐａ）を使用して、イオン加速電圧３００～１５００Ｖ、成膜速度１．８～１８．０ｎｍ／ｍｉｎで厚さ４．３ｎｍとなるようにＳｉ層を成膜して、ｂｉｌａｙｅｒを形成することが好ましい。このようなｂｉｌａｙｅｒを３０～６０組積層させることによりＭｏ／Ｓｉ多層反射膜が成膜される。
【００５３】
ｂｉｌａｙｅｒを構成する各層（低屈折率層、高屈折率層）の膜厚、および、それらの合計膜厚を均一に成膜した場合であっても、ＥＵＶ光のピーク反射率の要求値を超える面内分布が生じる場合がある。この点については、後述する比較例１（図７の「補正前」に相当する破線）に示されている。
図７の「補正前」では、基板の中心から該基板の外周部へと、ＥＵＶ光のピーク反射率が低くなる面内分布が生じている。ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布は０．６％超であり、ピーク反射率の面内均一性に関する要求値である、そのレンジ（ピーク反射率の最大値と最小値との差）で０．５％以内を満たしていない。
【００５４】
本発明では、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組を、該ｂｉｌａｙｅｒを構成する低屈折率層および高屈折率層の合計膜厚を一定に保ちつつ、基板の中心から半径方向に、下記式で定義されるγ比の分布を設けた反射率分布補正層とすることにより、上述したＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布、すなわち、基板の中心から該基板の外周部へと、ＥＵＶ光のピーク反射率が低くなる面内分布を抑制する。
γ比＝（高屈折率層の膜厚）／（低屈折率層および高屈折率層の合計膜厚）
【００５５】
ここで、基板の中心から該基板の外周部へと、ＥＵＶ光のピーク反射率が低くなる面内分布を抑制する場合、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒでは、基板の中心から該基板の外周部へと、ＥＵＶ光のピーク反射率が高くなるようなγ比の分布を設ければよい。
本明細書における基板の外周部とは、ＥＵＶ光のピーク反射率等の、多層反射膜の光学特性を評価する領域（光学特性評価領域）の外周部を指す。例えば、１５２ｍｍ角の基板

の場合、光学特性評価領域は１４２ｍｍ角の領域である。この１４２ｍｍ角の領域の角部は、基板中心から半径方向に１００ｍｍ付近に位置しているので、基板の外周部は、基板中心から半径方向に１００ｍｍ付近に位置していることになる。

上述したＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布を抑制する目的で、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち少なくとも１組を、基板の中心から半径方向のγ比の分布を設けた反射率分布補正層とするのは、図２に示すように、ｂｉｌａｙｅｒの表面におけるＥＵＶ光の反射率が、該ｂｉｌａｙｅｒのγ比に対し依存性があるからである。

図２は、Ｍｏ層とＳｉ層とで構成されるｂｉｌａｙｅｒのγ比、すなわち、（Ｓｉ層の膜厚）／（Ｍｏ層およびＳｉ層の合計膜厚）と、多層反射膜の表面におけるＥＵＶ光の反射率（波長１３．５７ｎｍ）と、の関係を示したグラフである。

図２に示すように、Ｍｏ層とＳｉ層とで構成される多層反射膜の表面におけるＥＵＶ光の反射率は、該ｂｉｌａｙｅｒのγ比に対し依存性がある。

なお、図２では、Ｍｏ層とＳｉ層とで構成されるｂｉｌａｙｅｒのγ比と、多層反射膜の表面におけるＥＵＶ光の反射率と、の関係を示しているが、低屈折率層および高屈折率層が異なるｂｉｌａｙｅｒの場合や、低屈折率層と、高屈折率層と、の間に拡散防止層や膜応力緩和層などの中間層が形成されたｂｉｌａｙｅｒの場合も、多層反射膜の表面におけるＥＵＶ光の反射率は、該ｂｉｌａｙｅｒのγ比に対し依存性を示す。

【００５６】

本発明では、上述したＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布、すなわち、基板の中心から該基板の外周部へとＥＵＶ光のピーク反射率が低くなる面内分布を抑制するため、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち少なくとも１組を、基板中心から半径方向にピーク反射率が高くなるようなγ比の分布（別の言い方をすると、基板の外周部から基板の中心へとピーク反射率が低くなるようなγ比の分布）を設けた反射率分布補正層とする。

基板中心から半径方向にピーク反射率が高くなるγ比の分布は、上述した多層反射膜の表面におけるピーク反射率の面内分布と、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒにおける、上述したγ比依存性に基づいて設定すればよい。

【００５７】

本発明では、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒに、基板の外周部から基板の中心へとＥＵＶ光のピーク反射率が低くなるようなγ比の分布を設けるため、基板の外周部におけるγ比をＥＵＶ光のピーク反射率が極大値となるγ比とする。後述する実施例では、図２に基づき、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒの基板外周部におけるγ比を０．６付近（０．６０８）とした。

そして、基板の中心に向けて、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒのγ比が増加するか、または、減少するように、半径方向にγ比の分布を設ければよい。図３～５は、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒでのγ比の分布を説明するための模式図である。図３～５では、基板１１上に形成された反射層１２としてのＭｏ／Ｓｉ多層反射膜のうち、１組のｂｉｌａｙｅｒのみを示している。このｂｉｌａｙｅｒは、低屈折率層としてのＭｏ層１２ａと、高屈折率層としてのＳｉ層１２ｂと、で構成されている。

【００５８】

図３は、反射率分布補正層ではない、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜の通常のｂｉｌａｙｅｒを示している。図３では、Ｍｏ層１２ａ、および、Ｓｉ層１２ｂの膜厚が一定である。したがって、Ｍｏ層１２ａおよびＳｉ層１２ｂの合計膜厚も一定であり、ｂｉｌａｙｅｒのγ比、すなわち、（Ｓｉ層の膜厚）／（Ｍｏ層およびＳｉ層の合計膜厚）も一定である。

図４は、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒの一構成例を示している。図４では、Ｍｏ層１２ａ、および、Ｓｉ層１２ｂの膜厚が、基板１１の中心から半径方向に変化している。より具体的には、Ｍｏ層１２ａの膜厚は、基板１１の中心付近で最も大きく、該基板１１の外周部に向けて該基板１１の半径方向に減少している。Ｓｉ層１２ｂの膜厚は、基板１１の中心付近で最も小さく、該基板１１の外周部に向けて該基板１１の半径方向に増加している。一方、Ｍｏ層１２ａおよびＳｉ層１２ｂの合計膜厚は一定である。この結果、ｂｉｌａｙｅｒのγ比は、基板１１の中心付近で最も小さく、該基板１１の外周部に

向けて、半径方向に増加している。言い換えると、基板１１の外周部から、該基板１１の中心に向けて、ｂｉｌａｙｅｒのγ比が半径方向に減少している。

図５は、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒの別の一構成例を示している。図５では、Ｍｏ層１２ａの膜厚は、基板１１の中心付近で最も小さく、該基板１１の外周部に向けて該基板１１の半径方向に増加している。Ｓｉ層１２ｂの膜厚は、基板１１の中心付近で最も大きく、該基板１１の外周部に向けて該基板１１の半径方向に減少している。一方、Ｍｏ層１２ａおよびＳｉ層１２ｂの合計膜厚は一定である。この結果、ｂｉｌａｙｅｒのγ比は、基板１１の中心付近で最も大きく、該基板１１の外周部に向けて、半径方向に減少している。言い換えると、基板１１の外周部から、該基板１１の中心に向けて、ｂｉｌａｙｅｒのγ比が半径方向に増加している。

なお、図４，５に示したいずれの態様でも、基板の外周部から基板の中心へとＥＵＶ光のピーク反射率が低くなるようなγ比の分布を設けることができる。後述する実施例では、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒが図４に示した態様である。

【００５９】

上述したＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布の抑制という点では、反射率分布補正層を設けた場合の、基板の中心から半径方向のＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布における、ピーク反射率の最大値と最小値との差が、０．３％以下となるように、基板の外周部におけるγ比と、基板の中心におけるγ比と、の差を設定することが好ましい。

【００６０】

後述する比較例１の場合、前述のとおり、図７に示すピーク反射率の面内分布から導き出される、基板の中心から外周部へのピーク反射率の低下量（ピーク反射率の最大値に対するピーク反射率の低下量）は、０．６６％となる。

このため、図２において、ピーク反射率の極大値に対するピーク反射率の低下量が、０．６６％となるように、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒの基板の中心におけるγ比および反射率分布補正層の組数を設定すればよい。

これらの前提により、実施例１では、基板の外周部におけるγ比が０．６０８、基板の中心におけるγ比が０．５８３となるように、半径方向のγ比の分布を、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒに設けた。

なお、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒのγ比は、０．４５～０．８の範囲内で設定することは、該ｂｉｌａｙｅｒの表面におけるＥＵＶ光のピーク反射率が高くなることから好ましく、０．５～０．７５の範囲内で設定することがより好ましく、０．５５～０．６５の範囲内で設定することがさらに好ましい。

【００６１】

但し、基板中心から半径方向にγ比の分布を、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒに設けたことによって生じるＥＵＶ光のピーク反射率の変化が大きすぎると、かえってＥＵＶ光のピーク反射率に面内分布を生じさせるおそれがある。このため、基板中心から半径方向に膜厚分布を設けたことによって生じるＥＵＶ光のピーク反射率の変化は２％以下が好ましく、１．５％以下がより好ましく、１％以下がさらに好ましい。

【００６２】

上述したように、本発明では、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち少なくとも１組を、基板中心から半径方向にＥＵＶ光のピーク反射率が高くなるようなγ比の分布（別の言い方をすると、基板の外周部から基板の中心へとＥＵＶ光のピーク反射率が低くなるようなγ比の分布）を設けた反射率分布補正層とする。

したがって、多層反射膜を構成するいずれのｂｉｌａｙｅｒを、上記したγ比の分布を設けた反射率分布補正層としてもよい。また、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、１組のみを、上記したγ比の分布を設けた反射率分布補正層としてもよく、２組以上を、上記した膜厚分布を設けた反射率分布補正層としてもよい。

なお、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒは、上述したｂｉｌａｙｅｒにおける低屈折率層（Ｍｏ層）と高屈折率層（Ｓｉ層）の膜厚の一構成例（（２．７ｎｍ）および（４．３ｎｍ））の例外となる。

【００６３】
但し、多層反射膜の表面に近いｂｉｌａｙｅｒを、反射率分布補正層とするほうが、多層反射膜の表面におけるＥＵＶ光のピーク反射率がより大きく変化する場合が多い。
そのため、多層反射膜の一態様として、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒ全てを反射率分布補正層とせずに、一部のｂｉｌａｙｅｒを反射率分布補正層とし、ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布を効率的に調整してもよい。ここで、ｂｉｌａｙｅｒを３０～６０組積層させた多層反射膜の場合、多層反射膜の最上層から、２０組以内のｂｉｌａｙｅｒのうち少なくとも１組を反射率分布補正層としてもよい。また、反射率分布補正層は、２０組よりも少ない組数を対象とする場合、２０組以内のｂｉｌａｙｅｒのうち、最上層に近い側のｂｉｌａｙｅｒを対象とすることが好ましく、反射率分布補正層の組数をＮ（１≦Ｎ≦１９）とする場合、最上層から（連続した）Ｎ組を対象とすることがより好ましい。
【００６４】
また、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち複数の組を反射率分布補正層とするほうが、多層反射膜の表面におけるＥＵＶ光のピーク反射率がより大きく変化する場合が多いことから好ましい。
このため、多層反射膜の一態様として、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒ全てを反射率分布補正層とせずに、一部のｂｉｌａｙｅｒを反射率分布補正層とし、ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布を効率的に調整する場合、５組以上のｂｉｌａｙｅｒを反射率分布補正層とすることが好ましく、１０組以上のｂｉｌａｙｅｒを反射率分布補正層とすることがより好ましい。また、調整すべき面内分布の程度にもよるが、２０組以上のｂｉｌａｙｅｒを反射率分布補正層としてもよい。なお、この場合においても、反射率分布補正層は、最上層に近い側のｂｉｌａｙｅｒを対象にすることが好ましく、最上層から連続した複数組を対象とすることがより好ましい。また、多層反射膜の他の態様として、多層反射膜を構成する全てのｂｉｌａｙｅｒを反射率分布補正層としてもよい。このように、全てのｂｉｌａｙｅｒが反射率分布補正層であって、とくにγ比の分布が同じである場合、低屈折率層および高屈折率層の、それぞれの成膜条件を、同じとすることができるので、成膜プロセスが煩雑になりにくいという利点がある。
【００６５】
保護層１３は、エッチングプロセス、具体的には、エッチングガスとして塩素系ガスを用いたドライエッチングプロセスにより吸収層１４にパターン形成する際に、反射層１２がエッチングプロセスによるダメージを受けないよう反射層１２を保護する目的で設けられる。したがって保護層１３の材質としては、吸収層１４のエッチングプロセスによる影響を受けにくい、つまりこのエッチング速度が吸収層１４よりも遅く、しかもこのエッチングプロセスによるダメージを受けにくい物質が選択される。
また、保護層１３は、保護層１３を形成した後であっても反射層１２でのＥＵＶ光線反射率を損なうことがないように、保護層１３自体もＥＵＶ光線反射率が高いことが好ましい。
本発明では、上記の条件を満足するため、保護層１３として、Ｒｕ層、または、Ｒｕ化合物層が形成される。Ｒｕ化合物層としては、ＲｕＢ、ＲｕＮｂ、および、ＲｕＺｒからなる少なくとも１種で構成されることが好ましい。保護層１３がＲｕ化合物層である場合、Ｒｕの含有率は５０ａｔ％以上、８０ａｔ％以上、特に９０ａｔ％以上であることが好ましい。但し、保護層１３がＲｕＮｂ層の場合、保護層１３中のＮｂの含有率が５～４０ａｔ％、特に５～３０ａｔ％が好ましい。
【００６６】
反射層１２上に保護層１３を形成する場合、保護層１３表面の表面粗さは、０．５ｎｍｒｍｓ以下が好ましい。保護層１３表面の表面粗さが大きいと、該保護層１３上に形成される吸収層１４の表面粗さが大きくなり、該吸収層１４に形成されるパターンのエッジラフネスが大きくなり、パターンの寸法精度が悪くなる。パターンが微細になるに従いエッジラフネスの影響が顕著になるため、吸収層１４表面は平滑であることが要求される。

保護層１３表面の表面粗さが０．５ｎｍ　ｒｍｓ以下であれば、該保護層１３上に形成される吸収層１４表面が十分平滑であるため、エッジラフネスの影響によってパターンの寸法精度が悪化するおそれがない。保護層１３表面の表面粗さは、０．４ｎｍ　ｒｍｓ以下がより好ましく、０．３ｎｍ　ｒｍｓ以下がさらに好ましい。

【００６７】

反射層１２上に保護層１３を形成する場合、保護層１３の厚さは、ＥＵＶ光線反射率を高め、かつ耐エッチング特性を得られるという理由から、１～１０ｎｍが好ましい。保護層１３の厚さは、１～５ｎｍがより好ましく、２～４ｎｍがさらに好ましい。

【００６８】

反射層１２上に保護層１３を形成する場合、保護層１３は、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法などのスパッタリング法を用いる。

ここで、イオンビームスパッタリング法を用いて、保護層１３としてＲｕ層を形成する場合、ターゲットとしてＲｕターゲットを用い、ヘリウム（Ｈｅ）、アルゴン（Ａｒ）、ネオン（Ｎｅ）、クリプトン（Ｋｒ）、キセノン（Ｘｅ）のうち少なくともひとつを含む不活性ガス雰囲気中で放電させればよい。具体的には、以下の条件でイオンビームスパッタリングを実施すればよい。

スパッタリングガス：Ａｒ（ガス圧１．３×１０$^{-2}$Ｐａ～２．７×１０$^{-2}$Ｐａ）

イオン加速電圧：３００～１５００Ｖ

成膜速度：１．８～１８．０ｎｍ／ｍｉｎ

なお、Ａｒ以外の不活性ガスを使用する場合も上記のガス圧とする。

【００６９】

なお、本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの吸収層を形成する前の状態、すなわち、図１に示すＥＵＶＬ用反射型マスクブランク１の吸収層１４を除いた構造が本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板である。本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板は、ＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの前駆体をなすものである。なお、本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板は、ＥＵＶＬ用マスクブランクの前駆体に限らず、全般的にＥＵＶ光を反射する機能を有する光学基板を含めて考えてもよい。

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板は、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組が、基板の中心から半径方向に向けて、上記したγ比の分布を設けた反射率分布補正層である。

【００７０】

吸収層１４に特に要求される特性は、ＥＵＶ光線反射率が極めて低いことである。具体的には、ＥＵＶ光の波長領域の光線を吸収層１４表面に照射した際の、波長１３．５ｎｍ付近の最大光線反射率は、０．５％以下が好ましく、０．１％以下がより好ましい。

上記の特性を達成するため、ＥＵＶ光の吸収係数が高い材料での構成が好ましく、少なくともＴａおよびＮを含有する層が好ましい。

なお、少なくともＴａおよびＮを含有する層であれば、結晶状態がアモルファスの膜を形成しやすい点でも好ましい。

ＴａおよびＮを含有する層としては、ＴａＮ、ＴａＮＨ、ＴａＢＮ、ＴａＧａＮ、ＴａＧｅＮ、ＴａＳｉＮ、ＴａＢＳｉＮ、および、ＰｄＴａＮからなる群から選択されるいずれか１つを用いることが好ましい。これらの吸収層の好適組成の一例を挙げると以下のとおりである。

【００７１】

ＴａＮ層

Ｔａの含有率：好ましくは３０～９０ａｔ％、より好ましくは４０～８０ａｔ％、さらに好ましくは４０～７０ａｔ％、特に好ましくは５０～７０ａｔ％

Ｎの含有率：好ましくは１０～７０ａｔ％、より好ましくは２０～６０ａｔ％、さらに好ましくは３０～６０ａｔ％、特に好ましくは３０～５０ａｔ％

【００７２】

ＴａＮＨ層

ＴａおよびＮの合計含有率：好ましくは５０～９９．９ａｔ％、より好ましくは９０～９８ａｔ％、さらに好ましくは９５～９８ａｔ％
Ｈの含有率：好ましくは０．１～５０ａｔ％、より好ましくは２～１０ａｔ％、さらに好ましくは２～５ａｔ％
ＴａとＮとの組成比（Ｔａ：Ｎ）：好ましくは９：１～３：７、より好ましくは７：３～４：６、さらに好ましくは７：３～５：５
【００７３】
ＴａＢＮ層
ＴａおよびＮの合計含有率：好ましくは７５～９５ａｔ％、より好ましくは８５～９５ａｔ％、さらに好ましくは９０～９５ａｔ％
Ｂの含有率：好ましくは５～２５ａｔ％、より好ましくは５～１５ａｔ％、さらに好ましくは５～１０ａｔ％
ＴａとＮとの組成比（Ｔａ：Ｎ）：好ましくは９：１～３：７、より好ましくは７：３～４：６、さらに好ましくは７：３～５：５
【００７４】
ＴａＢＳｉＮ層
Ｂの含有率：１ａｔ％以上５ａｔ％未満、好ましくは１～４．５ａｔ％、より好ましくは１．５～４ａｔ％
Ｓｉの含有率：１～２５ａｔ％、好ましくは１～２０ａｔ％、より好ましくは２～１２ａｔ％
ＴａとＮとの組成比（Ｔａ：Ｎ）：８：１～１：１
Ｔａの含有率：好ましくは５０～９０ａｔ％、より好ましくは６０～８０ａｔ％
Ｎの含有率：好ましくは５～３０ａｔ％、より好ましくは１０～２５ａｔ％
【００７５】
ＰｄＴａＮ層
ＴａおよびＮの合計含有率：好ましくは３０～８０ａｔ％、より好ましくは３０～７５ａｔ％、さらに好ましくは３０～７０ａｔ％
Ｐｄの含有率：好ましくは２０～７０ａｔ％、より好ましくは２５～７０ａｔ％、さらに好ましくは３０～７０ａｔ％
ＴａとＮとの組成比（Ｔａ：Ｎ）：好ましくは１：７～３：１、より好ましくは１：３～３：１、さらに好ましくは３：５～３：１
【００７６】
吸収層１４表面は、上述のとおり、その表面粗さが大きいと、吸収層１４に形成されるパターンのエッジラフネスが大きくなり、パターンの寸法精度が悪くなる。パターンが微細になるに従いエッジラフネスの影響が顕著になるため、吸収層１４表面は平滑性が要求される。
吸収層１４として、少なくともＴａおよびＮを含有する層を形成した場合、その結晶状態はアモルファスであり、表面の平滑性に優れている。具体的には、吸収層１４としてＴａＮ層を形成した場合、吸収層１４表面の表面粗さが０．５ｎｍ　ｒｍｓ以下になる。
吸収層１４表面の表面粗さが０．５ｎｍ　ｒｍｓ以下であれば、吸収層１４表面が十分平滑であるため、エッジラフネスの影響によってパターンの寸法精度が悪化するおそれがない。吸収層１４表面の表面粗さは０．４ｎｍ　ｒｍｓ以下がより好ましく、０．３ｎｍ　ｒｍｓ以下がさらに好ましい。
【００７７】
吸収層１４は、少なくともＴａおよびＮを含有する層であることにより、エッチングガスとして塩素系ガスを用いてドライエッチングを実施した際のエッチング速度が速く、保護層１３とのエッチング選択比は１０以上を示す。本明細書において、エッチング選択比は、下記式を用いて計算できる。
エッチング選択比
＝（吸収層１４のエッチング速度）／（保護層１３のエッチング速度）

エッチング選択比は、１０以上が好ましく、１１以上がさらに好ましく、１２以上が特に好ましい。

【００７８】

吸収層１４の膜厚は、５ｎｍ以上が好ましく、２０ｎｍ以上がより好ましく、３０ｎｍ以上がさらに好ましく、５０ｎｍ以上が特に好ましい。

一方、吸収層１４の膜厚が大きすぎると、該吸収層１４に形成するパターンの精度が低下するおそれがあるため、１００ｎｍ以下が好ましく、９０ｎｍ以下がより好ましく、８０ｎｍ以下がさらに好ましい。

【００７９】

吸収層１４は、マグネトロンスパッタリング法やイオンビームスパッタリング法のようなスパッタリング法など、周知の成膜方法を使用できる。

吸収層１４としてＴａＮ層を形成する場合、マグネトロンスパッタリング法を用いる場合には、Ｔａターゲットを使用し、Ａｒで希釈した窒素（N_2）雰囲気中でターゲットを放電させることによって、ＴａＮ層を形成できる。

【００８０】

上記例示した方法で吸収層１４としてのＴａＮ層を形成するには、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタリングガス：ＡｒとN_2の混合ガス（N_2ガス濃度３～８０ｖｏｌ％、好ましくは５～３０ｖｏｌ％、より好ましくは８～１５ｖｏｌ％。ガス圧０．５×１０$^{-1}$Ｐａ～１０×１０$^{-1}$Ｐａ、好ましくは０．５×１０$^{-1}$Ｐａ～５×１０$^{-1}$Ｐａ、より好ましくは０．５×１０$^{-1}$Ｐａ～３×１０$^{-1}$Ｐａ。）

投入電力（各ターゲットについて）：３０～１０００Ｗ、好ましくは５０～７５０Ｗ、より好ましくは８０～５００Ｗ

成膜速度：２．０～６０ｎｍ／ｍｉｎ、好ましくは３．５～４５ｎｍ／ｍｉｎ、より好ましくは５～３０ｎｍ／ｍｉｎ

【００８１】

なお、本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクは、図１に示した構成（すなわち、基板１１、反射層１２、保護層１３および吸収層１４）以外の構成要素を有していてもよい。

図６は、本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの別の実施形態を示す概略断面図である。

図６に示すＥＵＶＬ用反射型マスクブランク１′では、吸収層１４上にマスクパターンの検査に使用する検査光における低反射層１５が形成されている。

【００８２】

本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクからＥＵＶＬ用反射型マスクを作製する際、吸収層にパターンを形成した後、このパターンが設計どおりに形成されているかどうか検査する。このマスクパターンの検査では、検査光として通常２５７ｎｍの光を使用した検査機が使用される。つまり、この２５７ｎｍ程度の光の反射率の差、具体的には、吸収層１４がパターン形成により除去されて露出した面と、パターン形成により除去されずに残った吸収層１４表面と、の反射率の差によって検査される。ここで、前者は保護層１３表面であり、反射層１２上に保護層１３が形成しない場合は反射層１２表面（具体的には、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜の最上層のＳｉ膜表面）である。

したがって、２５７ｎｍ程度の検査光の波長に対する保護層１３表面（または反射層１２表面）と吸収層１４表面との反射率の差が小さいと検査時のコントラストが悪くなり、正確な検査ができない場合がある。

【００８３】

上記した構成の吸収層１４は、ＥＵＶ光線反射率が極めて低く、ＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの吸収層として優れた特性を有しているが、検査光の波長についてみた場合、光線反射率が必ずしも十分低いとは言えない。この結果、検査光の波長での吸収層１４表面の反射率と反射層１２表面（または保護層１３表面）の反射率との差が小さくなり、検

査時のコントラストが十分得られないおそれがある。検査時のコントラストが十分得られないと、マスク検査においてパターンの欠陥を十分判別できず、正確な欠陥検査を行えない場合がある。

図６に示すＥＵＶＬ用反射型マスクブランク１´のように、吸収層１４上に低反射層１５を形成することにより、検査時のコントラストが良好となる。別の言い方をすると、検査光の波長での光線反射率が極めて低くなる。このような目的で形成する低反射層１５は、検査光の波長領域（２５７ｎｍ近傍）の光線を照射した際の、該検査光の波長の最大光線反射率は、１５％以下が好ましく、１０％以下がより好ましく、５％以下がさらに好ましい。

低反射層１５における検査光の波長の光線反射率が１５％以下であれば、該検査時のコントラストが良好である。具体的には、保護層１３表面（または反射層１２表面）における検査光の波長の反射光と、低反射層１５表面における検査光の波長の反射光と、のコントラストが、４０％以上となる。

【００８４】

本明細書において、コントラストは下記式を用いて求められる。

コントラスト（％）＝（（R_2－R_1）／（R_2＋R_1））×１００

ここで、検査光の波長におけるR_2は保護層１３表面（または反射層１２表面）での反射率であり、R_1は低反射層１５表面での反射率である。なお、上記R_1およびR_2は、図６に示すＥＵＶＬ用反射型マスクブランク１´の吸収層１４および低反射層１５にパターンを形成した状態で測定する。上記R_2は、パターン形成によって吸収層１４および低反射層１５が除去され、外部に露出した保護層１３表面（または反射層１２表面）で測定した値であり、R_1はパターン形成によって除去されずに残った低反射層１５表面で測定した値である。

本発明において、上記式で表されるコントラストは、４５％以上がより好ましく、６０％以上がさらに好ましく、７０％以上が特に好ましい。

【００８５】

低反射層１５は、上記の特性を達成するため、検査光の波長の屈折率が吸収層１４よりも低い材料で構成され、その結晶状態はアモルファスが好ましい。

このような低反射層１５の具体例としては、Ｔａ、酸素（Ｏ）および窒素（Ｎ）を以下に述べる原子比率で含有するもの（低反射層（ＴａＯＮ））が挙げられる。

Ｔａの含有率　２０～８０ａｔ％、好ましくは、２０～７０ａｔ％、より好ましくは２０～６０ａｔ％

ＯおよびＮの合計含有率　２０～８０ａｔ％、好ましくは３０～８０ａｔ％、より好ましくは４０～８０ａｔ％

ＯとＮとの組成（Ｏ：Ｎ）　２０：１～１：２０、好ましくは１８：１～１：１８、より好ましくは１５：１～１：１５

【００８６】

低反射層（ＴａＯＮ）は、上記の構成により、その結晶状態はアモルファスであり、その表面が平滑性に優れている。具体的には、低反射層（ＴａＯＮ）表面の表面粗さが０．５ｎｍ　ｒｍｓ以下である。

上記したように、エッジラフネスの影響によってパターンの寸法精度の悪化を防止するため、吸収層１４表面は平滑であることが要求される。低反射層１５は、吸収層１４上に形成されるため、同様の理由から、その表面は平滑であることが要求される。

低反射層１５表面の表面粗さが０．５ｎｍ　ｒｍｓ以下であれば、低反射層１５表面が十分平滑であるため、エッジラフネスの影響によってパターンの寸法精度が悪化するおそれがない。低反射層１５表面の表面粗さは０．４ｎｍ　ｒｍｓ以下がより好ましく、０．３ｎｍ　ｒｍｓ以下がさらに好ましい。

【００８７】

吸収層１４上に低反射層１５を形成する場合、吸収層１４と低反射層１５との合計厚さは、２０～１３０ｎｍが好ましい。また、低反射層１５の厚さが吸収層１４の厚さよりも

大きいと、吸収層１４でのＥＵＶ光吸収特性が低下するおそれがあるので、低反射層１５の厚さは吸収層１４の厚さよりも小さいことが好ましい。このため、低反射層１５の厚さは５～３０ｎｍが好ましく、１０～２０ｎｍがより好ましい。

【００８８】

上記の構成の低反射層（ＴａＯＮ）は、ヘリウム（Ｈｅ）、アルゴン（Ａｒ）、ネオン（Ｎｅ）、クリプトン（Ｋｒ）、キセノン（Ｘｅ）のうち少なくともひとつを含む不活性ガスで希釈した酸素（O_2）および窒素（N_2）雰囲気中で、Ｔａターゲットを用いたスパッタリング法、例えば、マグネトロンスパッタリング法またはイオンビームスパッタリング法により形成できる。または、ヘリウム（Ｈｅ）、アルゴン（Ａｒ）、ネオン（Ｎｅ）、クリプトン（Ｋｒ）、キセノン（Ｘｅ）のうち少なくともひとつを含む不活性ガスで希釈した窒素（N_2）雰囲気中でＴａターゲットを放電させてＴａおよびＮを含有する膜を形成した後、例えば酸素プラズマ中にさらしたり、酸素を用いたイオンビームを照射することによって、形成された膜を酸化することにより、上記の構成の低反射層（ＴａＯＮ）としてもよい。

【００８９】

上記した方法で低反射層（ＴａＯＮ）を形成するには、具体的には以下の成膜条件で実施すればよい。

スパッタリングガス：ＡｒとＯ$_2$とＮ$_2$の混合ガス（Ｏ$_2$ガス濃度５～８０ｖｏｌ％、Ｎ$_2$ガス濃度５～７５ｖｏｌ％、好ましくはＯ$_2$ガス濃度６～７０ｖｏｌ％、Ｎ$_2$ガス濃度６～３５ｖｏｌ％、より好ましくはＯ$_2$ガス濃度１０～３０ｖｏｌ％、Ｎ$_2$ガス濃度１０～３０ｖｏｌ％。Ａｒガス濃度５～９０ｖｏｌ％、好ましくは１０～８８ｖｏｌ％、より好ましくは２０～８０ｖｏｌ％、ガス圧１．０×１０$^{-1}$Ｐａ～５０×１０$^{-1}$Ｐａ、好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ～４０×１０$^{-1}$Ｐａ、より好ましくは１．０×１０$^{-1}$Ｐａ～３０×１０$^{-1}$Ｐａ。）

投入電力：３０～１０００Ｗ、好ましくは５０～７５０Ｗ、より好ましくは８０～５００Ｗ

成膜速度：０．１～５０ｎｍ／ｍｉｎ、好ましくは０．２～４５ｎｍ／ｍｉｎ、より好ましくは０．２～３０ｎｍ／ｍｉｎ

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

【００９０】

図６に示すＥＵＶＬ用反射型マスクブランク１´のように、吸収層１４上に低反射層１５を形成する構成が好ましいのは、パターンの検査光の波長とＥＵＶ光の波長とが異なるからである。したがって、パターンの検査光としてＥＵＶ光（１３．５ｎｍ付近）を使用する場合、吸収層１４上に低反射層１５を形成する必要はないと考えられる。検査光の波長は、パターン寸法が小さくなるに伴い短波長側にシフトする傾向があり、将来的には１９３ｎｍ、さらには１３．５ｎｍにシフトすることも考えられる。また、検査光の波長が１９３ｎｍである場合、吸収層１４上に低反射層１５を形成する必要はない場合がある。さらに、検査光の波長が１３．５ｎｍである場合、吸収層１４上に低反射層１５を形成する必要はないと考えられる。

【００９１】

また、本発明のＥＵＶＬ用反射型マスクブランクは、反射層１２、保護層１３、吸収層１４、低反射層１５以外に、ＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの分野において公知の機能膜を有していてもよい。このような機能膜の具体例としては、例えば、特表２００３－５０１８２３号公報に記載のように、基板の静電チャッキングを促すために、基板の裏面側に施される導電性コーティングが挙げられる。ここで、基板の裏面とは、図１の基板１１において、反射層１２が形成されている側とは反対側の面を指す。このような目的で基板の裏面に施す導電性コーティングは、シート抵抗が１００Ω／□以下となるように、構成材料の電気伝導率と厚さを選択する。導電性コーティングの構成材料としては、公知の文

献に記載されているものから広く選択できる。例えば、特表２００３－５０１８２３号公報に記載の導電性（高誘電率）のコーティング、具体的には、シリコン、ＴｉＮ、モリブデン、クロム、ＴａＳｉからなるコーティングを適用できる。導電性コーティングの厚さは、例えば１０～１０００ｎｍである。

導電性コーティングは、公知の成膜方法、例えば、マグネトロンスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法といったスパッタリング法、ＣＶＤ法、真空蒸着法、電解メッキ法を用いて形成できる。

【００９２】

本発明のＥＵＶＬ用反射層付基板は、多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、少なくとも１組が、基板の中心から半径方向に向けて、上記したγ比の分布を設けた反射率分布補正層である。

【００９３】

本発明の方法により製造されるＥＵＶＬ用反射型マスクブランクの吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は、吸収層および低反射層）を少なくともパターニングすることで、ＥＵＶＬ用反射型マスクが得られる。吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は、吸収層および低反射層）のパターニング方法は特に限定されず、例えば、吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は、吸収層および低反射層）上にレジストを塗布してレジストパターンを形成し、これをマスクとして吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は、吸収層および低反射層）をエッチングする方法を採用できる。レジストの材料やレジストパターンの描画法は、吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は、吸収層および低反射層）の材質等を考慮して適宜選択すればよい。吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は、吸収層および低反射層）のエッチング方法としては、エッチングガスとして塩素系ガスを用いたドライエッチングを用いる。吸収層（吸収層上に低反射層が形成されている場合は、吸収層および低反射層）をパターニングした後、レジストを剥離液で剥離することにより、ＥＵＶＬ用反射型マスクが得られる。

【実施例】

【００９４】

以下、実施例を用いて本発明をさらに説明する。

（比較例１）

本実施例では、ＥＵＶＬ用反射層付基板を作製した。このＥＵＶＬ用反射層付基板は、図１に示すマスクブランク１の吸収層１４および保護層１３を除いた構造である。

成膜用の基板１１として、SiO_2－TiO_2系のガラス基板（外形６インチ（１５２ｍｍ）角、厚さが６．３５ｍｍ）を使用する。このガラス基板の熱膨張率は０．０５×10^{-7}／℃、ヤング率は６７ＧＰａ、ポアソン比は０．１７、比剛性は３．０７×$10^7$$m^2$／$s^2$である。このガラス基板を研磨により、ｒｍｓが０．１５ｎｍ以下の平滑な表面と１００ｎｍ以下の平坦度に形成した。

【００９５】

基板１１の裏面側には、マグネトロンスパッタリング法を用いて厚さ１００ｎｍのＣｒ膜を成膜することによって、シート抵抗１００Ω／□の導電性コーティング（図示していない）を施した。

平板形状をした通常の静電チャックに、上記の手順で形成されるＣｒ膜を用いて基板１１（外形６インチ（１５２ｍｍ）角、厚さ６．３５ｍｍ）を固定して、該基板１１の表面上にイオンビームスパッタリング法を用いて、膜厚２．７ｎｍのＭｏ層と、膜厚４．３ｎｍのＳｉ層と、で構成されるｂｉｌａｙｅｒを、繰り返し単位数が４０となるように積層させて、合計膜厚２８０ｎｍ（（２．７ｎｍ＋４．３ｎｍ）×４０）のＭｏ／Ｓｉ多層反射膜（反射層１２）を形成した。Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜は、基板１１表面の１５２ｍｍ角の領域に形成した。

【００９６】

ＭｏおよびＳｉ膜の成膜条件は以下のとおりである。

Ｍｏ膜の成膜条件
ターゲット：Ｍｏターゲット
スパッタリングガス：Ａｒガス（Ａｒガス濃度１００ｖｏｌ％、ガス圧０．０２Ｐａ）
電圧：７００Ｖ
成膜速度：３．８４ｎｍ／ｍｉｎ
膜厚：２．７ｎｍ
Ｓｉ膜の成膜条件
ターゲット：Ｓｉターゲット（ホウ素ドープ）
スパッタリングガス：Ａｒガス（Ａｒガス濃度１００ｖｏｌ％、ガス圧０．０２Ｐａ）
電圧：７００Ｖ
成膜速度：４．６２ｎｍ／ｍｉｎ
膜厚：４．３ｎｍ

【００９７】
上記の手順で形成したＭｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒ膜厚、およびＭｏ層の膜厚、Ｓｉ層の膜厚を、ＸＲＲ（Ｘ線反射率法）を用いて、基板中心から半径方向に測定した。Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒ膜厚、およびＭｏ層の膜厚、Ｓｉ層の膜厚は一定であった。したがって、各ｂｉｌａｙｅｒのγ比、すなわち、（Ｓｉ層の膜厚）／（Ｍｏ層およびＳｉ層の合計膜厚）も一定である。

【００９８】
上記の手順で形成したＭｏ／Ｓｉ多層反射膜の表面に、ＥＵＶ光を入射角６度で照射した。この時のＥＵＶ波長域の反射光を、ＥＵＶ反射率計（ＡＩＸＵＶ社製ＭＢＲ）を用いて測定し、同波長域のピーク反射率の面内分布を評価した。
図７の補正前（破線）は、上記の手順で形成したＭｏ／Ｓｉ多層反射膜にＥＵＶ光を入射角６度で照射した際の、基板の中心から半径方向における位置と、ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布と、の関係を示したグラフである。図７は、基板中心から半径方向（０～１００ｍｍ）において、ピーク反射率が最小値となる位置のＥＵＶ光のピーク反射率を基準としたときの変化を示したグラフである。そして、ピーク反射率の面内分布の大小は、基板の中心から半径方向におけるＥＵＶ光のピーク反射率の最大値と最小値との差の大小によって評価できる。これは、以降の図８、図９も同様である。
ここで、図７の補正前（破線）に示すように、基板の中心から該基板の外周部へとＥＵＶ光のピーク反射率が低くなる面内分布が生じている。ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布は０．６％超であり、ＥＵＶ光のピーク反射率の面内均一性に関する要求値であり、そのレンジ（ピーク反射率の最大値と最小値との差）で０．５％以内を満たしていない。

【００９９】
（実施例１）
本実施例では、比較例１で得られたＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布（図７の補正前）と、図２に示すＥＵＶ光のピーク反射率のγ比に対する依存性と、に基づいて、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成する全てのｂｉｌａｙｅｒを、半径方向のγ比の分布を設けた反射率分布補正層とした点を除いて、比較例１と同様の手順で、基板１１上に反射層２として、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を形成する。具体的には以下のとおり。
比較例１でＥＵＶ光のピーク反射率が最も低くなった基板の外周部では、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒのγ比を、図２でＥＵＶ光のピーク反射率が極大値となるγ比（０．６０８）とする。基板の外周部における、ｂｉｌａｙｅｒを構成する各層の膜厚は以下のとおり。
Ｍｏ層の膜厚：２．７ｎｍ
Ｓｉ層の膜厚：４．３ｎｍ
合計膜厚：７．０ｎｍ
一方、比較例１でピーク反射率が最も高くなった基板の中心については、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒのγ比を、基板の中心から外周部へのＥＵＶ光のピーク反射率の低下量（０．６６％）に対応するγ比（０．５８３）とし、全てのｂｉｌａｙｅｒを対

象の反射率分布補正層とする。
基板の中心における、ｂｉｌａｙｅｒを構成する各層の膜厚は以下のとおり。
Ｍｏ層の膜厚：２．９ｎｍ
Ｓｉ層の膜厚：４．１ｎｍ
合計膜厚：７．０ｎｍ
【０１００】
図７の補正後（実線）に示すように、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成する全てのｂｉｌａｙｅｒを、半径方向のγ比の分布を設けた反射率分布補正層とすることで、基板中心から外周部へと半径方向にＥＵＶ光のピーク反射率が低下するピーク反射率の面内分布が抑制されて、ピーク反射率の面内分布が０．１５％となる。
【０１０１】
（比較例２）
比較例１と同様の手順で基板上にＭｏ／Ｓｉ多層反射膜を形成し、該Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜にＥＵＶ光を入射角６度で照射した際の、基板の中心から半径方向における位置と、ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布と、の関係を評価した。図８の補正前（破線）は、基板の中心から半径方向における位置と、ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布と、の関係を示したグラフである。
図８の補正前（破線）に示すように、基板の中心から該基板の外周部へとＥＵＶ光のピーク反射率が低くなる面内分布が生じている。ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布は０．２８％であった。
【０１０２】
（実施例２）
本実施例では、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、最上層から連続した２０組のｂｉｌａｙｅｒを、半径方向のγ比の分布を設けた反射率分布補正層とした点を除いて、比較例２と同様の手順で、基板１１上に反射層２として、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を形成する。具体的には以下のとおり。
比較例２でＥＵＶ光のピーク反射率が最も低くなった基板の外周部では、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒのγ比を、図３でＥＵＶ光のピーク反射率が極大値となるγ比（０．６０８）とする。基板の外周部における、ｂｉｌａｙｅｒを構成する各層の膜厚は以下のとおり。
Ｍｏ層の膜厚：２．７ｎｍ
Ｓｉ層の膜厚：４．３ｎｍ
合計膜厚：７．０ｎｍ
一方、比較例２でピーク反射率が最も高くなった基板の中心については、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒのγ比を、基板の中心から外周部へのＥＵＶ光のピーク反射率の低下量（０．２８％）に対応してγ比（０．５８３）としたまま、適用する反射率分布補正層の組数を実施例１より半数減らして調整する。
基板の中心における、ｂｉｌａｙｅｒを構成する各層の膜厚は以下のとおり。
Ｍｏ層の膜厚：２．９ｎｍ
Ｓｉ層の膜厚：４．１ｎｍ
合計膜厚：７．０ｎｍ
図８の補正後（実線）に示すように、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成するｂｉｌａｙｅｒのうち、最上層から連続した２０組のｂｉｌａｙｅｒを、半径方向のγ比の分布を設けた反射率分布補正層とすることで、基板中心から外周部へと半径方向にＥＵＶ光のピーク反射率が低下するピーク反射率の面内分布が抑制されて、ピーク反射率の面内分布が０．０７％となる。
【０１０３】
（比較例３）
比較例１と同様の手順で基板上にＭｏ／Ｓｉ多層反射膜を形成し、該Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜にＥＵＶ光を入射角６度で照射した際の、基板の中心から半径方向における位置と、

ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布と、の関係を評価した。図９の補正前（破線）は、基板の中心から半径方向における位置と、ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布と、の関係を示したグラフである。

図９の補正前（破線）に示すように、基板の中心から該基板の外周部へとＥＵＶ光のピーク反射率が低くなる面内分布が生じている。ＥＵＶ光のピーク反射率の面内分布は１．４５％であった。

【０１０４】

（実施例３）

本実施例では、比較例３で得られたＥＵＶ波長域の光のピーク反射率の面内分布（図９の補正前）と、図２に示すＥＵＶ光のピーク反射率のγ比に対する依存性と、に基づいて、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成する全てのｂｉｌａｙｅｒを、半径方向のγ比の分布を設けた反射率分布補正層とした点を除いて、比較例３と同様の手順で、基板１１上に反射層２として、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を形成する。具体的には以下のとおり。

比較例３でＥＵＶ光のピーク反射率が最も低くなった基板の外周部では、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒのγ比を、図３でＥＵＶ光のピーク反射率が極大値となるγ比（０．６０８）とした。基板の外周部における、ｂｉｌａｙｅｒを構成する各層の膜厚は以下のとおり。

Ｍｏ層の膜厚：２．７ｎｍ
Ｓｉ層の膜厚：４．３ｎｍ
合計膜厚：７．０ｎｍ

一方、比較例３でピーク反射率が最も高くなった基板の中心については、反射率分布補正層をなすｂｉｌａｙｅｒのγ比を、基板の中心から外周部へのＥＵＶ光のピーク反射率の低下量（１．４５％）に対応するγ比（０．５６５）とし、全てのｂｉｌａｙｅｒを対象の反射率分布補正層とする。

基板の中心における、ｂｉｌａｙｅｒを構成する各層の膜厚は以下のとおり。

Ｍｏ層の膜厚：３．０ｎｍ
Ｓｉ層の膜厚：４．０ｎｍ
合計膜厚：７．０ｎｍ

【０１０５】

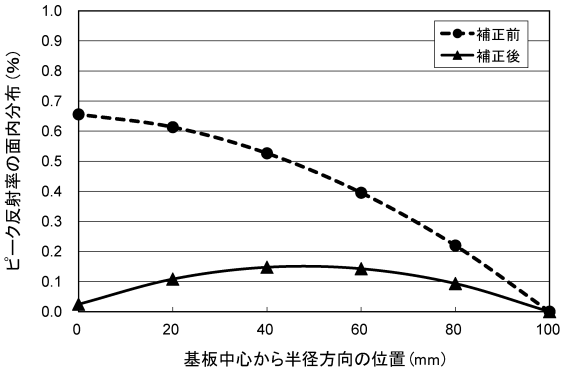
図９の補正後（実線）に示すように、Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜を構成する全てのｂｉｌａｙｅｒを、半径方向のγ比の分布を設けた反射率分布補正層とすることで、基板中心から外周部へと半径方向にＥＵＶ光のピーク反射率が低下するピーク反射率の面内分布が抑制されて、ピーク反射率の面内分布が０．３０％となる。

【符号の説明】

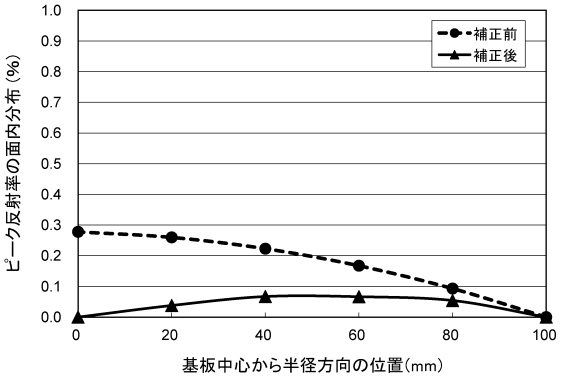
【０１０６】

１，１′：ＥＵＶマスクブランク
１１：基板
１２：反射層（Ｍｏ／Ｓｉ多層反射膜）
１２ａ：Ｍｏ層
１２ｂ：Ｓｉ層
１３：保護層
１４：吸収層
１５：低反射層

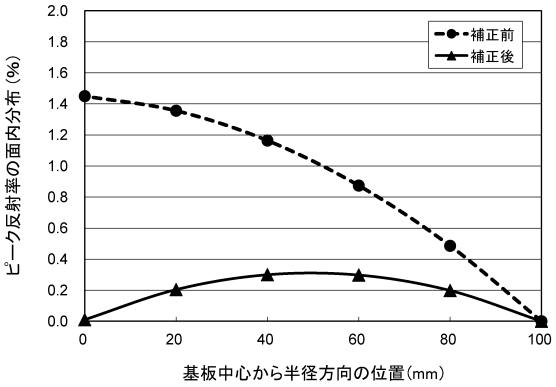
【図７】



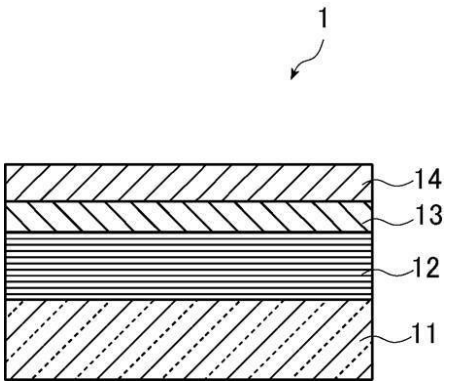
【図８】



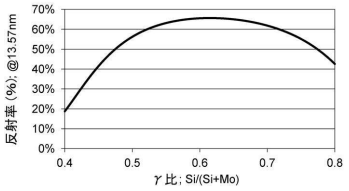
【図９】



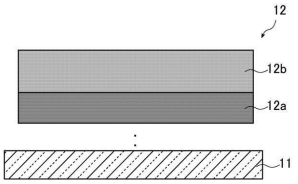
【図１】



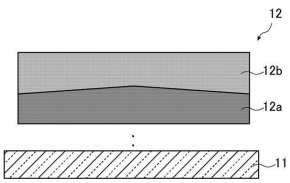
【図２】



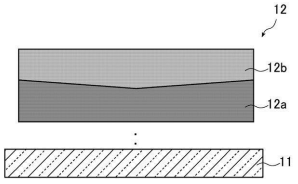
【図３】



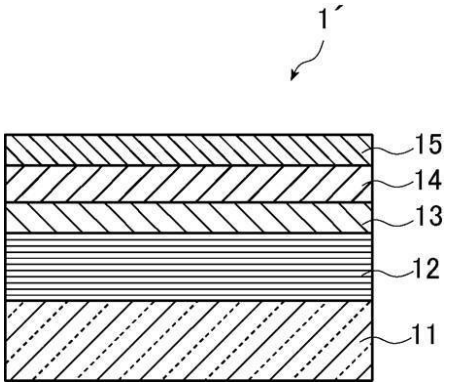
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００３－０１４８９３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１９９５０３（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５１５７７０（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２６０１８３（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１３４３８５（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２２６１２３（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２６００７２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｆ　１／００－１／８６；７／２０
Ｈ０１Ｌ　２１／０２７