

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7475154号
(P7475154)

(45)発行日 令和6年4月26日(2024.4.26)

(24)登録日 令和6年4月18日(2024.4.18)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F 1/24 (2012.01)

G 0 3 F 1/58 (2012.01)

G 0 3 F 1/26 (2012.01)

G 0 3 F 1/24

G 0 3 F 1/58

G 0 3 F 1/26

請求項の数 9 (全27頁)

(21)出願番号	特願2020-22459(P2020-22459)	(73)特許権者	000113263
(22)出願日	令和2年2月13日(2020.2.13)		HOYA株式会社
(65)公開番号	特開2021-128247(P2021-128247 A)	(74)代理人	東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 110001508
(43)公開日	令和3年9月2日(2021.9.2)		弁理士法人 津国
審査請求日	令和5年1月17日(2023.1.17)	(72)発明者	笑喜 勉
			東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 HOYA株式会社内
		(72)発明者	池邊 洋平
			東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 HOYA株式会社内
		(72)発明者	中川 真徳
			東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 HOYA株式会社内
		審査官	鳥居 祐樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射型マスクブランク、反射型マスク、導電膜付き基板、及び半導体装置の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、該基板上の多層反射膜と、該多層反射膜上の積層膜とを備える反射型マスクブランクであって、

前記積層膜は、最上層と、それ以外の下層とを含み、

前記最上層は、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、金（Au）、イリジウム（Ir）、コバルト（Co）、錫（Sn）、ニッケル（Ni）、レニウム（Re）、モリブデン（Mo）及びニオブ（Nb）から選ばれる少なくとも1つの金属元素と、水素（H）及び重水素（D）から選ばれる少なくとも1つの添加元素とを含み、

前記最上層の金属元素の合計含有量は、95原子%以上であり、

前記最上層の膜厚は、0.5nm以上5nm未満であることを特徴とする反射型マスクブランク。

【請求項2】

基板と、該基板上の多層反射膜と、該多層反射膜上の積層膜とを備える反射型マスクブランクであって、

前記積層膜は、最上層と、それ以外の下層とを含み、

前記最上層は、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、金（Au）、イリジウム（Ir）、コバルト（Co）、錫（Sn）、ニッケル（Ni）、レニウム（Re）、モリブデン（Mo）及びニオブ（Nb）から選ば

れる少なくとも1つの金属元素と、水素（H）及び重水素（D）から選ばれる少なくとも1つの添加元素とを含み、

前記最上層の金属元素の合計含有量は、95原子%以上であり、

前記積層膜は、前記基板側から第1の層と第2の層とを含む吸収体膜からなり、

前記第2の層は、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、金（Au）、イリジウム（Ir）、コバルト（Co）、錫（Sn）、ニッケル（Ni）、レニウム（Re）、モリブデン（Mo）及びニオブ（Nb）から選ばれる少なくとも1つの金属元素を含み、

前記最上層は、前記第2の層の表層を形成する層であることを特徴とする反射型マスクブランク。

10

【請求項3】

前記第1の層は、タンタル（Ta）及びクロム（Cr）から選ばれる少なくとも1つを含む材料からなることを特徴とする請求項2に記載の反射型マスクブランク。

【請求項4】

前記最上層に含まれる金属元素は、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）及び金（Au）から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の反射型マスクブランク。

【請求項5】

前記最上層は、アモルファス構造及び微結晶構造の少なくともいずれかの構造を有することを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の反射型マスクブランク。

20

【請求項6】

前記最上層に接して設けられたエッチングマスク膜を備え、

前記エッチングマスク膜は、ケイ素（Si）を含む材料からなり、

前記最上層の金属元素は、ルテニウム（Ru）であることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載の反射型マスクブランク。

【請求項7】

前記最上層に接して設けられたエッチングマスク膜を備え、

前記エッチングマスク膜は、クロム（Cr）を含む材料からなり、

前記最上層の金属元素は、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）及びパラジウム（Pd）から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載の反射型マスクブランク。

30

【請求項8】

請求項1乃至7の何れか1項に記載の反射型マスクブランクにおいてパターンニングされた前記積層膜を有することを特徴とする反射型マスク。

【請求項9】

EUV光を発する露光光源を有する露光装置に、請求項8に記載の反射型マスクをセットし、被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写する工程を有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】

40

【0001】

本発明は、反射型マスクブランク、反射型マスク及び導電膜付き基板に関する。また、本発明は、反射型マスクを用いた半導体装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置製造における露光装置の光源の種類は、波長436nmのg線、同365nmのi線、同248nmのKrFレーザ、同193nmのArFレーザと、波長を徐々に短くしながら進化してきており、より微細なパターン転写を実現するため、波長が13.5nm近傍の極端紫外線（EUV：Extreme Ultra Violet）を用いたEUVリソグラフィが開発されている。EUVリソグラフィでは、EUV光に対して透明

50

な材料が少ないことから、反射型のマスクが用いられる。この反射型マスクでは、低熱膨張基板上に露光光を反射する多層反射膜が形成され、当該多層反射膜を保護するための保護膜の上に、所望の転写用パターンが形成されたマスク構造を基本構造としている。また、転写用パターンの構成から、代表的なものとして、EUV光を十分吸収する比較的厚い吸収体パターンからなるバイナリー型反射マスクと、EUV光を光吸収により減光させ、且つ多層反射膜からの反射光に対してほぼ位相が反転（約180°の位相反転）した反射光を発生させる比較的薄い吸収体パターンからなる位相シフト型反射マスク（ハーフトーン位相シフト型反射マスク）がある。この位相シフト型反射マスクは、透過型光位相シフトマスクと同様に、位相シフト効果によって高い転写光学像コントラストが得られるので解像度向上効果がある。また、位相シフト型反射マスクの吸収体パターン（位相シフトパターン）の膜厚が薄いことから、精度良く微細な位相シフトパターンを形成できる。

10

【0003】

このようなEUVリソグラフィ用の反射型マスク及びこれを作製するためのマスクブランクに関連する技術が特許文献1～3に開示されている。

【0004】

特許文献1には、基板上に、EUV光を反射する反射層と、EUV光を吸収する吸収体層と、がこの順に少なくとも形成されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクが記載されている。具体的には、特許文献1の反射型マスクブランクは、前記吸収体層が、タンタル（Ta）、窒素（N）及び水素（H）を含有し、前記吸収体層における、Ta及びNの合計含有率が50～99.9at%であり、Hの含有率が0.1～50at%であることが記載されている。特許文献1には、特許文献1の反射型マスクブランクは、吸収体層の膜の結晶状態がアモルファスになり、かつ応力及び表面粗さも低減されることが記載されている。

20

【0005】

特許文献2には、基板上に、EUV光を反射する反射層と、EUV光を吸収する吸収体層と、がこの順に形成されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクが記載されている。具体的には、特許文献2の反射型マスクブランクは、前記吸収体層が、タンタル（Ta）、ホウ素（B）、窒素（N）及び水素（H）を少なくとも含有し、前記吸収体層において、Bの含有率が1at%以上5at%未満であり、Hの含有率が0.1～5at%であり、Ta及びNの合計含有率が90～98.9at%であり、TaとNとの組成比（Ta：N）が8：1～1：1であることが記載されている。その結果、特許文献2の反射型マスクブランクでは、吸収体層の膜の結晶状態がアモルファスになり、かつ応力及び表面粗さも低減されることが記載されている。

30

【0006】

特許文献3には、基板上に、EUV光を反射する多層反射膜と、マスク加工時に部分的にエッチングされるパターン膜と、がこの順に形成されたEUVリソグラフィ用反射型マスクブランクが記載されている。具体的には、特許文献3には、前記パターン膜が、EUV光を吸収する吸収体膜と、前記吸収体膜上に形成される表面反射増強膜とで構成されており、波長13.53nmにおける、前記吸収体膜の屈折率を n_{ABS} 、吸収係数を k_{ABS} とし、前記表面反射増強膜の屈折率を n 、吸収係数を k としたとき、 $((n-1)^2+k^2)^{1/2} > ((n_{ABS}-1)^2+k_{ABS}^2)^{1/2} + 0.03$ で示される条件を満たすことを特徴とする反射型マスクブランクが記載されている。特許文献3の反射型マスクブランクによれば、吸収体膜上に形成される表面反射増強膜により、パターン膜表面で反射されるEUV光の振幅が大きくなり、多層反射膜で反射されるEUV光との干渉効果が大きくなる。この干渉効果を利用することにより、反射率が2%以下になるようなパターン膜厚を従来よりも薄くできることが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】国際公開第2009/116348号

50

【文献】国際公開第2010/050518号

【文献】特開2018-180544号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献3の反射型マスクブランクは、吸収体膜（パターン膜）の最上層に表面反射増強膜を備えている。表面反射増強膜の構成材料としては、Ag、Pt、Pd、Au、Ru、Niを用いることが記載されている。このように、吸収体膜の最上層が薄い金属膜の場合、成膜条件によっては、金属膜の膜質が経時的に変化しやすいことがわかった。特に、酸化還元電位の観点からは比較的安定であると思われていた金属の膜であっても、膜厚が薄い場合には、金属膜の膜質が経時的に変化しやすいことがわかった。金属膜の膜質が経時的に変化すると、特に膜厚が薄い場合には、反射率等の光学特性の設計値からのずれが大きくなるという問題を生じる。

10

【0009】

また、吸収体膜の最上層の上にエッチングマスク膜を積層した場合に、最上層とエッチングマスク膜との材料の組み合わせによっては、その界面に拡散層が形成されることがあり、上記同様に光学特性の設計値からのずれが大きくなるという問題を生じる。

【0010】

そこで、本発明は、薄い金属膜の膜質が経時的に変化することを抑制することのできる反射型マスクブランク、反射型マスク、導電膜付き基板、及び半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。

（構成1）

基板と、該基板上の多層反射膜と、該多層反射膜上の積層膜とを備える反射型マスクブランクであって、

前記積層膜は、最上層と、それ以外の下層とを含み、

前記最上層の膜厚は、0.5nm以上5nm未満であり、

前記最上層は、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、金（Au）、イリジウム（Ir）、コバルト（Co）、錫（Sn）、ニッケル（Ni）、レニウム（Re）、モリブデン（Mo）及びニオブ（Nb）から選ばれる少なくとも1つの金属元素と、水素（H）及び重水素（D）から選ばれる少なくとも1つの添加元素とを含み、

30

前記最上層の金属元素の合計含有量は、95原子%以上であることを特徴とする反射型マスクブランク。

【0012】

（構成2）

前記最上層に含まれる金属元素は、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）及び金（Au）から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする構成1に記載の反射型マスクブランク。

40

【0013】

（構成3）

前記最上層は、アモルファス構造及び微結晶構造の少なくともいずれかの構造を有することを特徴とする構成1又は2に記載の反射型マスクブランク。

【0014】

（構成4）

前記積層膜は、前記基板側から第1の層と第2の層とを含む吸収体膜からなり、

前記第2の層は、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、金（Au）、イリジウム（Ir）、コバルト（Co）、錫（Sn）

50

)、ニッケル (N i)、レニウム (R e)、モリブデン (M o) 及びニオブ (N b) から選ばれる少なくとも 1 つの金属元素を含み、

前記最上層は、前記第 2 の層の表層を形成する層であることを特徴とする構成 1 乃至 3 の何れかに記載の反射型マスクブランク。

【 0 0 1 5 】

(構成 5)

前記最上層に接して設けられたエッチングマスク膜を備え、

前記エッチングマスク膜は、ケイ素 (S i) を含む材料からなり、

前記最上層の金属元素は、ルテニウム (R u) であることを特徴とする構成 1 乃至 4 の何れかに記載の反射型マスクブランク。

10

【 0 0 1 6 】

(構成 6)

前記最上層に接して設けられたエッチングマスク膜を備え、

前記エッチングマスク膜は、クロム (C r) を含む材料からなり、

前記最上層の金属元素は、白金 (P t)、ルテニウム (R u) 及びパラジウム (P d) から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする構成 1 乃至 4 の何れかに記載の反射型マスクブランク。

【 0 0 1 7 】

(構成 7)

前記第 1 の層は、タンタル (T a) 及びクロム (C r) から選ばれる少なくとも 1 つを含む材料からなることを特徴とする構成 4 乃至 6 の何れかに記載の反射型マスクブランク。

20

【 0 0 1 8 】

(構成 8)

構成 4 乃至 7 の何れかに記載の反射型マスクブランクにおける前記吸収体膜がパターンニングされた吸収体パターンを有することを特徴とする反射型マスク。

【 0 0 1 9 】

(構成 9)

E U V 光を発する露光光源を有する露光装置に、構成 8 に記載の反射型マスクをセットし、被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

30

【 0 0 2 0 】

(構成 1 0)

基板と、該基板上の裏面導電膜とを備える導電膜付き基板であって、

前記裏面導電膜は、最上層と、それ以外の下層とを含み、

前記最上層の膜厚は、0 . 5 n m 以上 5 n m 未満であり、

前記最上層は、白金 (P t)、金 (A u)、アルミニウム (A l)、銅 (C u)、ニッケル (N i)、クロム (C r)、銀 (A g)、チタン (T i)、タングステン (W)、インジウム (I n)、モリブデン (M o)、ロジウム (R h) 及び亜鉛 (Z n) から選ばれる少なくとも 1 つの金属元素と、水素 (H) 及び重水素 (D) から選ばれる少なくとも 1 つの添加元素とを含み、

40

前記最上層の金属元素の合計含有量は、9 5 原子 % 以上であることを特徴とする導電膜付き基板。

【 0 0 2 1 】

(構成 1 1)

前記最上層に含まれる金属元素は、白金 (P t)、金 (A u)、銅 (C u)、銀 (A g) 及びロジウム (R h) から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする構成 1 0 に記載の導電膜付き基板。

【 0 0 2 2 】

(構成 1 2)

構成 1 0 又は 1 1 に記載の導電膜付き基板における前記裏面導電膜が形成された主表面

50

に対向する主表面上に多層反射膜及び吸収体膜を有することを特徴とする反射型マスクブランク。

【 0 0 2 3 】

(構成 1 3)

構成 1 2 に記載の反射型マスクブランクにおける前記吸収体膜がパターンニングされた吸収体パターンを有することを特徴とする反射型マスク。

【 0 0 2 4 】

(構成 1 4)

E U V 光を発する露光光源を有する露光装置に、構成 1 3 に記載の反射型マスクをセットし、被転写基板上に形成されているレジスト膜に転写パターンを転写する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 2 5 】

本発明によれば、薄い金属膜の膜質が経時的に変化することを抑制することのできる反射型マスクブランク、反射型マスク、導電膜付き基板、及び半導体装置の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 6 】

【図 1】反射型マスクブランクの断面模式図である。

【図 2】別の実施形態の反射型マスクブランクの断面模式図である。

【図 3】別の実施形態の反射型マスクブランクの断面模式図である。

【図 4】導電膜付き基板の断面模式図である。

【図 5】反射型マスクの製造方法を示す模式図である。

【図 6】パターン転写装置を示している。

【図 7】下層及び最上層を、各々 T a B N 膜及び R u 膜、T a B N 膜及び P t 膜、C r N 膜及び P t 膜とし、最上層の膜厚を 3 n m に固定した場合の、吸収体膜の膜厚に対する E U V 光反射率のシミュレーション結果を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 7 】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。なお、以下の実施形態は、本発明の範囲を何ら制限するものではない。

【 0 0 2 8 】

図 1 は、本実施形態の反射型マスクブランク 1 0 0 の要部の断面模式図である。図 1 に示すように、反射型マスクブランク 1 0 0 は、基板 1 0 と、基板 1 0 の上に形成された多層反射膜 1 2 と、多層反射膜 1 2 の上に形成された積層膜 1 6 とを含む。積層膜 1 6 は、下層 1 8 と、下層 1 8 の上に接するように形成された最上層 2 0 とを含む。多層反射膜 1 2 と積層膜 1 6 との間には、保護膜 1 4 を含んでもよい。

【 0 0 2 9 】

なお、本明細書において、基板や膜の「上に」とは、その基板や膜の上面に接触する場合だけでなく、その基板や膜の上面に接触しない場合も含む。すなわち、基板や膜の「上に」とは、その基板や膜の上方に新たな膜が形成される場合や、その基板や膜との間に他の膜が介在している場合等を含む。また、「上に」とは、必ずしも鉛直方向における上側を意味するものではない。「上に」とは、基板や膜などの相対的な位置関係を示しているに過ぎない。また、本明細書において、例えば「膜 A が膜 B の上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。

【 0 0 3 0 】

< 基板 >

基板 1 0 は、E U V 光による露光時の熱による転写パターンの歪みを防止するため、 $0 \pm 5 \text{ p p b / }$ 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

10

20

30

40

50

低熱膨張係数を有する素材としては、例えば、 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ガラス、多成分系ガラスセラミックス等を用いることができる。

【0031】

基板10の転写パターン（後述の吸収体膜パターン）が形成される側の主表面は、平坦度を高めるために加工されることが好ましい。基板10の主表面の平坦度を高めることによって、パターンの位置精度や転写精度を高めることができる。例えば、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、更に好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以下である。また、転写パターンが形成される側と反対側の主表面（裏面）は、露光装置に静電チャックによって固定される面であって、その $142\text{mm} \times 142\text{mm}$ の領域において、平坦度が $0.1\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.03\mu\text{m}$ 以下である。なお、本明細書において平坦度は、TIR（Total Indicated Reading）で示される表面の反り（変形量）を表す値で、基板表面を基準として最小二乗法で定められる平面を焦平面とし、この焦平面より上にある基板表面の最も高い位置と、焦平面より下にある基板表面の最も低い位置との高低差の絶対値である。

10

【0032】

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表面粗さは、二乗平均平方根粗さ（ R_q ）で 0.1nm 以下であることが好ましい。なお表面粗さは、原子間力顕微鏡で測定することができる。

20

【0033】

基板10は、その上に形成される膜（多層反射膜12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ものが好ましい。特に、 65GPa 以上の高いヤング率を有しているものが好ましい。

【0034】

<多層反射膜>

多層反射膜12は、屈折率の異なる元素を主成分とする複数の層が周期的に積層された構成を有している。一般的に、多層反射膜12は、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 $40 \sim 60$ 周期程度積層された多層膜からなる。

30

多層反射膜12を形成するために、基板10側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に複数周期積層してもよい。この場合、1つの（高屈折率層／低屈折率層）の積層構造が、1周期となる。

【0035】

なお、多層反射膜12の最上層、すなわち多層反射膜12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。基板10側から高屈折率層と低屈折率層をこの順に積層する場合は、最上層が低屈折率層となる。しかし、低屈折率層が多層反射膜12の表面である場合、低屈折率層が容易に酸化されることで多層反射膜の表面の反射率が減少してしまうので、その低屈折率層の上に高屈折率層を形成することが好ましい。一方、基板10側から低屈折率層と高屈折率層をこの順に積層する場合は、最上層が高屈折率層となる。その場合は、最上層の高屈折率層が、多層反射膜12の表面となる。

40

【0036】

本実施形態において、高屈折率層は、 Si を含む層であってもよい。高屈折率層は、 Si 単体を含んでもよく、 Si 化合物を含んでもよい。 Si 化合物は、 Si と、 B 、 C 、 N 、 O 及び H からなる群から選択される少なくとも1つの元素を含んでもよい。 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多層反射膜が得られる。

【0037】

本実施形態において、低屈折率層は、 Mo 、 Ru 、 Rh 、及び Pt からなる群から選択される少なくとも1つの元素を含む層、あるいは、 Mo 、 Ru 、 Rh 、及び Pt からなる

50

群から選択される少なくとも1つの元素を含む合金を含む層であってもよい。

【0038】

例えば、波長13～14nmのEUV光のための多層反射膜12としては、好ましくは、Mo膜とSi膜を交互に40～60周期程度積層したMo/Si多層膜を用いることができる。その他に、EUV光の領域で使用される多層反射膜として、例えば、Ru/Si周期多層膜、Mo/Be周期多層膜、Mo化合物/Si化合物周期多層膜、Si/Nb周期多層膜、Si/Mo/Ru周期多層膜、Si/Mo/Ru/Mo周期多層膜、Si/Ru/Mo/Ru周期多層膜などを用いることができる。露光波長を考慮して、多層反射膜の材料を選択することができる。

【0039】

このような多層反射膜12の単独での反射率は、例えば65%以上である。多層反射膜12の反射率の上限は、例えば73%である。なお、多層反射膜12に含まれる層の厚み及び周期は、ブラッグの法則を満たすように選択することができる。

【0040】

多層反射膜12は、公知の方法によって形成できる。多層反射膜12は、例えば、イオンビームスパッタ法により形成できる。

【0041】

例えば、多層反射膜12がMo/Si多層膜である場合、イオンビームスパッタ法により、Moターゲットを用いて、厚さ3nm程度のMo膜を基板10の上に形成する。次に、Siターゲットを用いて、厚さ4nm程度のSi膜を形成する。このような操作を繰り返すことによって、Mo/Si膜が40～60周期積層した多層反射膜12を形成することができる。このとき、多層反射膜12の基板10と反対側の表面層は、Siを含む層(Si膜)である。1周期のMo/Si膜の厚みは、7nmとなる。

【0042】

<保護膜>

後述する反射型マスク200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12を保護するために、多層反射膜12の上に、又は多層反射膜12の表面に接するように保護膜14を形成することができる。また、保護膜14は、電子線(EB)を用いた転写パターン of 黒欠陥修正の際に、多層反射膜12を保護する機能も有している。ここで、図1では、保護膜14が1層の場合を示しているが、保護膜14が2層以上の積層構造を有してもよい。保護膜14は、下層18をパターンニングする際に使用するエッチャントや洗浄液に対して耐性を有する材料で形成されることが好ましい。多層反射膜12の上に保護膜14が形成されることにより、反射型マスク200を製造する際の多層反射膜12の表面へのダメージを抑制することができる。その結果、多層反射膜12のEUV光に対する反射率特性が良好となる。

【0043】

本実施形態の反射型マスクブランク100では、保護膜14の材料として、保護膜14の上に形成される下層18をパターンニングするためのドライエッチングに用いられるエッチングガスに対して、耐性のある材料を使用することができる。下層18が複数の層で形成される場合には、下層18に接する保護膜14(保護膜14が複数層含む場合には、保護膜14の最上層)の材料として、下層18を形成する層のうち、下層18の最下層(保護膜14に接する層)をパターンニングするためのドライエッチングに用いられるエッチングガスに対して、耐性のある材料を使用することができる。保護膜14の材料は、保護膜14に対する下層18の最下層のエッチング選択比(下層18の最下層のエッチング速度/保護膜14のエッチング速度)が1.5以上、好ましくは3以上となる材料であることが好ましい。

【0044】

例えば、保護膜14の表面に接する下層18の最下層が、タンタル(Ta)を含む材料からなる薄膜である場合には、酸素ガスを含まないハロゲン系ガスを用いたドライエッチングにより、下層18の最下層をエッチングすることができる。このエッチングガスに対

10

20

30

40

50

して耐性を有する保護膜 14 の材料として、ルテニウム (Ru) を主成分として含む材料を使用することができる。

【0045】

また、保護膜 14 の表面に接する下層 18 の最下層が、クロム (Cr) を含む材料からなる薄膜である場合には、酸素ガスと塩素系ガスとの混合ガスを用いたドライエッチングにより、下層 18 の最下層をエッチングすることができる。このエッチングガスに対して耐性を有する保護膜 14 の材料として、ルテニウム (Ru) を主成分とし、酸素ガスに対するエッチング耐性を有する元素 (Zr、Y、Rh 等) を添加した材料を使用することができる。

【0046】

下層 18 の最下層が、タンタル (Ta) 及びクロム (Cr) から選ばれる少なくとも 1 つを含む材料の場合に用いることのできる保護膜 14 の材料は、上述のように、ルテニウムを主成分として含む材料である。ルテニウムを主成分として含む材料の例として、具体的には、Ru 金属単体、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)、レニウム (Re)、及びロジウム (Rh) から選択される少なくとも 1 種の金属を含有する Ru 合金、及び、これらの金属または合金に窒素を含有する材料を挙げることができる。

【0047】

また、下層 18 の最下層が、タンタル (Ta) 及びクロム (Cr) から選ばれる少なくとも 1 つを含む材料で形成される場合、保護膜 14 の最下層と最上層は、上記のルテニウムを主成分として含む材料で形成することができる。最下層と最上層との間の層は、Ru 以外の金属若しくはそれを含む合金で形成することができる。

【0048】

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% 未満の場合は、多層反射膜 12 を構成する元素 (ケイ素) の、保護膜 14 への拡散を抑制することができる。また、EUV 光の反射率を十分確保しつつ、マスクの洗浄耐性を向上させることができる。さらに、保護膜 14 は、下層 18 をエッチング加工する時に、エッチングストoppa として機能することができる。また、保護膜 14 は、多層反射膜 12 の経時変化を防止することができる。

【0049】

保護膜 14 の厚みは、保護膜 14 が多層反射膜 12 を保護する機能を果たすことができる限り、特に制限されない。EUV 光の反射率の観点から、保護膜 14 の厚みは、好ましくは、1.0 nm ~ 8.0 nm、より好ましくは、1.5 nm ~ 6.0 nm である。

【0050】

保護膜 14 の形成方法としては、公知の方法を用いることができる。保護膜 14 の形成方法の例として、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。

【0051】

反射型マスクブランク 100 は、さらに、基板 10 の多層反射膜 12 が形成されている側とは反対側の主表面上に、裏面導電膜 22 を有してもよい。裏面導電膜 22 は、静電チャックによって反射型マスクブランク 100 を吸着する際に使用される。

【0052】

反射型マスクブランク 100 は、基板 10 と多層反射膜 12 との間に形成された下地膜を備えてもよい。下地膜は、例えば、基板 10 の表面の平滑性向上の目的で形成される。下地膜は、例えば、欠陥低減、多層反射膜の反射率向上、多層反射膜の応力補正等の目的で形成される。

【0053】

< 積層膜 >

本実施形態の反射型マスクブランク 100 は、多層反射膜 12 (あるいは保護膜 14 付

10

20

30

40

50

きの多層反射膜 12) の上に形成された積層膜 16 を有している。積層膜 16 は、最上層 20 と、それ以外の層である下層 18 とを備えている。下層 18 は、多層反射膜 12 (あるいは保護膜 14 付きの多層反射膜 12) の上に接するように形成されている。最上層 20 は、下層 18 の上に接するように形成されている。

【0054】

本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、積層膜 16 は、EUV 光を吸収するための吸収体膜 17 からなる。この場合、吸収体膜 17 は、下層 18 としての吸収層と、最上層 20 とを含む。吸収層 (下層 18) は、EUV 光を吸収するための層である。最上層 20 は、吸収体膜 17 の表面で反射される EUV 光の振幅を大きくするための層である。吸収体膜 17 の表面で反射される EUV 光の振幅を大きくすることによって、多層反
10
射膜 12 で反射される EUV 光との干渉効果が大きくなる。この干渉効果を利用することにより、反射率が所定値以下 (例えば 2.5% 以下) になるような吸収体膜 17 の膜厚を、従来よりも薄くすることができる。

【0055】

下層 18 が吸収層である場合、下層 18 の材料としては、例えば、タンタル (Ta) 及びクロム (Cr) から選択される少なくとも 1 つを含む材料を用いることができる。

【0056】

タンタル (Ta) を含む材料の例として、タンタル (Ta) に、酸素 (O)、窒素 (N)、炭素 (C)、ホウ素 (B) 及び水素 (H) から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有する材料が挙げられる。これらの中でも、タンタル (Ta) に、窒素 (N) を含有する材
20
料が好ましい。このような材料の具体例としては、窒化タンタル (Ta₃N₅)、酸化窒化タンタル (Ta₂O₃N₂)、ホウ化窒化タンタル (Ta₃B₅N₅)、及びホウ化酸化窒化タンタル (Ta₃B₅O₃N₅) 等が挙げられる。

【0057】

クロム (Cr) を含む材料の例として、クロム (Cr) に、酸素 (O)、窒素 (N)、炭素 (C)、ホウ素 (B) 及び水素 (H) から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有する材料が挙げられる。これらの中でも、クロム (Cr) に、窒素 (N) 及び / 又は炭素 (C) を含有する材料が好ましい。このような材料の具体例としては、窒化クロム (Cr₃N₄)、酸化窒化クロム (Cr₂O₃N₂)、炭化クロム (Cr₃C₂)、酸化炭化クロム (Cr₂O₃C₂)、炭化窒化クロム (Cr₃C₂N₂)、及び酸化炭化窒化クロム (Cr₂O₃C₂N₂) 等が挙げられる。
30

【0058】

上述の材料からなる下層 18 (吸収層) は、DC スパッタリング法及び RF スパッタリング法などのマグネトロンスパッタリング法で形成することができる。例えば、下層 18 (吸収層) は、タンタル及びホウ素を含むターゲットを用い、窒素ガスを添加したアルゴン (Ar) ガス、クリプトン (Kr) ガス及び / 又はキセノン (Xe) ガス等の希ガスを用いた反応性スパッタリング法により、成膜することができる。

【0059】

また、下層 18 の材料としては、EUV 光を吸収する機能を有し、最上層 20 に対してエッチング選択性を有し、かつ保護膜 14 に対してエッチング選択性を有する材料である限り、特に限定されない。そのような材料として、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、金 (Au)、イリジウム (Ir)、タングステン (W)、クロム (Cr)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、スズ (Sn)、タンタル (Ta)、バナジウム (V)、ニッケル (Ni)、ハフニウム (Hf)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、テルル (Te)、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、ゲルマニウム (Ge)、アルミニウム (Al) 及びロジウム (Rh) から選ばれる少なくとも 1 つの金属、又はこれらの化合物を好ましく用いることができる。
40

【0060】

本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、最上層 20 の膜厚は、0.5 nm 以上 5 nm 未満であり、好ましくは 0.5 nm 以上 4 nm 以下である。

【0061】

10

20

30

40

50

本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、最上層 20 は、金属元素と、水素 (H) 及び重水素 (D) から選ばれる少なくとも 1 つの添加元素とを含む。

【0062】

最上層 20 に含まれる金属元素は、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、ルテニウム (Ru)、金 (Au)、イリジウム (Ir)、コバルト (Co)、錫 (Sn)、ニッケル (Ni)、レニウム (Re)、モリブデン (Mo) 及びニオブ (Nb) から選ばれる少なくとも 1 つである。

【0063】

最上層 20 の金属元素の合計含有量は、95 原子% 以上であり、97 原子% 以上が好ましく、100 原子% 未満である。なお、最上層 20 に含まれる金属元素が 1 つの場合には、上記合計含有量は金属単体の含有量である。また、最上層 20 に含まれる金属元素が複数の場合には、上記合計含有量は、複数の金属元素の合計含有量である。

【0064】

最上層 20 の上記添加元素の合計含有量は、0.1 原子% 以上であり、0.3 原子% 以上が好ましい。添加元素の合計含有量は、5 原子% 以下であり、3 原子% 以下がより好ましい。

【0065】

下層 18 (吸収層) の屈折率を n_1 、最上層 20 の屈折率を n_2 としたとき、下層 18 (吸収層) 及び最上層 20 は、 $n_1 > n_2$ の関係を満たす材料からなることが好ましい。 $n_1 > n_2$ の関係を満たすことによって、吸収体膜 17 の表面で反射される EUV 光の振幅を大きくすることができる。その結果、反射率が例えば 2.5 % 以下になるような吸収体膜 17 の膜厚を、従来よりも薄くすることができる。吸収体膜 17 の膜厚は、55 nm 以下が好ましく、45 nm 以下がより好ましい。

【0066】

下層 18 及び最上層 20 を、各々 TaBN 膜及び Ru 膜、TaBN 膜及び Pt 膜、CrN 膜及び Pt 膜とし、最上層 20 の膜厚を 3 nm に固定した場合の、吸収体膜 17 の膜厚に対する EUV 光反射率のシミュレーション結果を図 7 に示す。また、参考として、吸収体膜 17 を TaBN 膜単層とした場合のシミュレーション結果も示す。図 7 からわかるように、下層 18 の上に最上層 20 を設けた場合には、最上層 20 を設けない場合と比較して、吸収体膜 17 の膜厚を薄くすることが可能である。

【0067】

下層 18 (吸収層) の屈折率 n_1 は、0.92 以上 1.0 以下であることが好ましい。最上層 20 の屈折率 n_2 は、0.87 以上 0.95 以下であることが好ましい。

【0068】

上述したように、最上層 20 は、膜厚が 0.5 nm 以上 5 nm 未満であり、薄い金属膜となっている。このように、吸収体膜 17 の最上層 20 が薄い金属膜の場合、成膜条件によっては、金属膜の膜質が経時的に変化しやすいことがわかった。金属膜の膜質が経時的に変化すると、特に膜厚が薄い場合には、反射率等の光学特性の設計値からのずれが大きくなるという問題を生じる。

【0069】

このような問題を解決するため、本実施形態の反射型マスクブランク 100 では、最上層 20 が、水素 (H) 及び重水素 (D) から選ばれる少なくとも 1 つの添加元素を含んでいる。最上層 20 が上記添加元素を含むことによって、最上層 20 の膜質が経時的に変化することを抑制することが可能となる。このような効果が得られる理由は明確ではないが、最上層 20 を構成する薄い金属膜が上記添加元素によって微結晶構造又はアモルファス構造を有し、結晶粒界への酸素等の侵入が抑制されるからではないかと考えられる。水素 (H) と同じ添加量で結晶性を低減することが可能なため、最上層 20 に含まれる上記添加元素は、重水素 (D) であることがより好ましい。

【0070】

また、最上層 20 に含まれる上記添加元素の含有量 (原子%) は、下層 18 (吸収層)

10

20

30

40

50

に含まれる上記添加元素の含有量（原子％）よりも高いことが好ましい。最上層 20 に含まれる上記添加元素の含有量が下層 18 よりも高いことによって、最上層 20 の膜質が経時的に変化することをより効果的に抑制することが可能となる。

【0071】

最上層 20 に含まれる金属元素は、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）及び金（Au）から選ばれる少なくとも 1 つであることが好ましい。これらの金属元素は、酸化還元電位（標準電極電位）が +0.4 V 以上であり、比較的安定であると考えられていた。また、最上層 20 に含まれる金属元素は、パラジウム（Pd）、白金（Pt）及び金（Au）から選ばれる少なくとも 1 つであることがより好ましい。これらの金属元素は、酸化還元電位（標準電極電位）が +0.9 V 以上であり、より安定であると考えられていた。しかし、これらの金属元素を含む金属膜であっても、金属膜の膜厚が薄い（膜厚が 0.5 nm 以上 5 nm）場合には、金属膜の膜質が経時的に変化しやすいことが明らかとなった。つまり、比較的安定であると考えられてきたこれらの金属からなる膜であっても、金属膜の膜厚が薄い場合には、金属膜の膜質が経時的に変化することを抑制する必要性が高いことが明らかとなった。このような理由から、最上層 20 にこれらの金属元素が含まれる場合、上記添加元素によって膜質が変化することを抑制する効果がより顕著に発揮される。

10

【0072】

最上層 20 は、DC スパッタリング法及び RF スパッタリング法などのマグネトロンスパッタリング法で形成することができる。最上層 20 に含まれる金属元素を材料とする金属ターゲットを用い、希ガス（Ar ガス、Kr ガス及び / 又は Xe ガス）と、水素ガス及び / 又は重水素ガスとを用いた反応性スパッタリング法により、最上層 20 に上記添加元素を添加することができる。

20

【0073】

本実施形態の反射型マスクブランク 100 において、積層膜 16（吸収体膜 17）の上に、レジスト膜 26 が形成されてもよい。図 1 にはこの態様が示されている。レジスト膜 26 に電子線描画装置によってパターンを描画及び露光した後、現像工程を経ることによって、レジストパターンを形成することができる。このレジストパターンをマスクとして積層膜 16（吸収体膜 17）にドライエッチングを行うことによって、積層膜 16 にパターン（吸収体パターン）を形成することができる。レジスト膜 26 の材料としては、例えば、化学増幅型レジスト（CAR：chemically-amplified resist）を用いることができる。

30

【0074】

別の実施形態の反射型マスクブランク 100 として、積層膜 16 は、EUV 光を吸収するための吸収体膜 17 からなる。この場合、図 2 に示すように、吸収体膜 17 は、基板 10 側から第 1 の層 62 と第 2 の層 64 とを含む。最上層 20 は、第 1 の層 62 とは反対側の第 2 の層 64 の表層を形成する層であり、膜厚は 0.5 nm 以上 5 nm 未満である。第 1 の層 62 は、EUV 光を吸収するための層である。最上層 20 を含む第 2 の層 64 は、EUV 光を吸収すると共に、吸収体膜 17 の表面で反射される EUV 光の振幅を大きくするための層である。吸収体膜 17 の表面で反射される EUV 光の振幅を大きくすることによって、多層反射膜 12 で反射される EUV 光との干渉効果が大きくなる。この干渉効果を利用することにより、反射率が所定値以下（例えば 2.5 % 以下）になるような吸収体膜 17 の膜厚を、上述の実施形態と同様に薄くすることができる。

40

【0075】

第 1 の層 62 の材料としては、上述した吸収層（下層 18）の材料と同じ材料を用いることができる。

【0076】

第 2 の層 64 及び最上層 20 の材料としては、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、金（Au）、イリジウム（Ir）、コバルト（Co）、錫（Sn）、ニッケル（Ni）、レニウム（Re）、モリブデン（Mo）及びニオブ（Nb）から選ばれる少なくとも 1 つの金属、又はこれら金属に窒素（N

50

)、酸素(O)、炭素(C)及びホウ素(B)から選ばれる少なくとも1つを含む化合物を用いることができる。

【0077】

第2の層64及び最上層20に含まれる金属元素の合計含有量は、95原子%以上であり、97原子%以上が好ましく、100原子%未満である。なお、第2の層64及び最上層20に含まれる金属元素が1つの場合には、上記合計含有量は金属単体の含有量である。また、第2の層64に含まれる金属元素が複数の場合には、上記合計含有量は、複数の金属元素の合計含有量である。

【0078】

最上層20の添加元素及び膜厚は、上述の実施形態と同様である。第2の層64の膜厚方向全体に水素(H)及び重水素(D)から選ばれる少なくとも1つの添加元素を含んでもよい。また、第2の層64の添加元素の含有量は、最上層20から第1の層62の方向に向かって少なくなってもよい。

【0079】

第1の層62の膜厚は、20nm以上が好ましく、25nm以上がより好ましく、また、60nm以下が好ましく、55nm以下がより好ましい。第2の層64の膜厚は、1nm以上が好ましく、また、1.5nm以上がより好ましく、25nm以下が好ましく、20nm以下がより好ましい。

【0080】

第1の層62の屈折率を n_1 、第2の層64の屈折率を n_2 としたとき、第1の層62及び第2の層64は、 $n_1 > n_2$ の関係を満たす材料からなることが好ましい。 $n_1 > n_2$ の関係を満たすことによって、吸収体膜17の表面で反射されるEUV光の振幅を大きくすることができる。その結果、反射率が例えば2.5%以下になるような吸収体膜17の膜厚を、上述の実施形態と同様に薄くすることができる。

【0081】

第1の層62の屈折率 n_1 は、0.92以上1.0以下であることが好ましい。第2の層64の屈折率 n_2 は、0.87以上0.95以下であることが好ましい。

【0082】

さらに別の実施形態の反射型マスクブランク100として、吸収体膜に位相シフト機能を持たせた位相シフト膜としてもよい。

位相シフト膜(位相シフトパターン)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。一方、開口部(位相シフト膜がない部分)では、EUV光が、保護膜14を介して多層反射膜12から反射する。位相シフト膜が形成されている部分からの反射光は、開口部からの反射光と所望の位相差を形成する。位相シフト膜は、位相シフト膜からの反射光と、多層反射膜12からの反射光との位相差が、 160° から 200° となるように形成される。 180° 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ともな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が拡がる。パターンや露光条件にもよるが、一般的には、この位相シフト効果を得るための位相シフト膜の反射率の目安は、相対反射率で2%以上である。十分な位相シフト効果を得るためには、位相シフト膜の反射率は、相対反射率で6%以上が好ましい。ここで、位相シフト膜(位相シフトパターン)の相対反射率とは、位相シフトパターンのない部分での多層反射膜12(保護膜14付きの多層反射膜12を含む)から反射されるEUV光を反射率100%としたときの、位相シフトパターンから反射されるEUV光の反射率である。なお、本明細書では、相対反射率のことを、単に「反射率」という場合がある。

【0083】

解像性の更なる向上及び半導体装置を製造する際のスループットを向上させるために、位相シフトパターンの相対反射率は、6%~35%、より好ましくは15%~35%であることが求められている。

10

20

30

40

50

【0084】

第1の層62の材料としては、上述した吸収層（下層18）の材料と同じ材料を用いることができる。

【0085】

第2の層64及び最上層20の材料としては、ルテニウム（Ru）と、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、タングステン（W）及びレニウム（Re）から選ばれる少なくとも1つの金属、又はこれら金属に窒素（N）、酸素（O）及び炭素（C）から選ばれる少なくとも1つと、を含むRu系化合物を用いることができる。

【0086】

また、第2の層64及び最上層20の材料としては、ルテニウム（Ru）と、窒素（N）、酸素（O）及び炭素（C）から選ばれる少なくとも1つとを含むRu系化合物を用いることができる。

【0087】

第2の層64及び最上層20に含まれる金属元素の合計含有量は、上記と同様である。また、最上層20の添加元素及び膜厚は、上記と同様である。

【0088】

第1の層62の屈折率を n_3 、第2の層64の屈折率を n_4 としたとき、第1の層62及び第2の層64は、 $n_3 > n_4$ の関係を満たす材料からなることが好ましい。また、第1の層62の消衰係数を k_3 、第2の層64の消衰係数を k_4 としたとき、第1の層62及び第2の層64は、 $k_3 > k_4$ の関係を満たす材料からなることが好ましい。

第1の層62の屈折率 n_3 は、0.93～0.96であり、消衰係数 k_3 は、0.02～0.04であることが好ましい。第2の層64の屈折率 n_4 は、0.86～0.95であり、消衰係数 k_4 は、0.008～0.035であることが好ましい。

【0089】

第2の層64における最上層20が上記添加元素を含むことによって、最上層20の膜質が経時的に変化することを抑制することが可能となる。これにより、吸収体膜又は位相シフト膜の反射率及び位相差等の光学特性の設計値からのずれを抑制することができる。

【0090】

<エッチングマスク膜>

積層膜16は、吸収体膜17（位相シフト膜）の上に形成されたエッチングマスク膜を更に含むことができる。エッチングマスク膜の上には、更に、レジスト膜が形成されてもよい。この場合、最上層20は、エッチングマスク膜であるか、又はエッチングマスク膜の表層を形成する層である。積層膜16にエッチングマスク膜が含まれる場合、その最上層20は、例えば欠陥検査装置を用いた検査においてコントラストが向上するように、0.5～5nm未満の膜厚の金属膜とすることができる。この場合、積層膜16の最上層20は、上述した吸収体膜17の最上層20と同様に、上述の金属元素と、水素（H）及び重水素（D）から選ばれる少なくとも1つの添加元素とを含むことができる。積層膜16の最上層20が上記添加元素を含む薄い金属膜で形成されることによって、最上層20が微結晶構造又はアモルファス構造を有することとなる。これにより、欠陥検査装置によってエッチングマスク膜の表面を検査した際に、エッチングマスク膜の表面の欠陥をより高い精度で検出することが可能となる。

【0091】

図3に、別の実施形態の反射型マスクブランク100を示す。図3に示すように、積層膜16（吸収体膜17）の最上層20に接してエッチングマスク膜24を形成してもよい。エッチングマスク膜24の上には、更に、レジスト膜26が形成されてもよい。

【0092】

吸収体膜17（特に最上層20）をフッ素系ガスでエッチングする場合には、エッチングマスク膜24の材料として、クロム（Cr）を含む材料を使用することができる。エッチングマスク膜24がクロム（Cr）を含む材料で形成されることによって、エッチング

10

20

30

40

50

マスク膜 24 に対する最上層 20 のエッチング選択比を高くすることができる。クロムを含む材料の例として、クロム (Cr) と、窒素 (N)、酸素 (O)、炭素 (C) 及びホウ素 (B) から選ばれる少なくとも一つを含む材料が挙げられる。このような材料の例として、CrN、CrC、CrO、CrON、CrOC、CrCN、CrCON、CrBN、CrBC、CrBO、CrBC、CrBON、CrBCN 及び CrBOCN が挙げられる。エッチングマスク膜 24 がクロムを含む材料で形成される場合、クロム (Cr) の含有量は、50 原子% 以上 100 原子% 未満であることが好ましく、80 原子% 以上 100 原子% 未満であることがより好ましい。

【0093】

吸収体膜 17 (特に最上層 20) を酸素を含む塩素系ガスでエッチングする場合には、エッチングマスク膜 24 の材料として、ケイ素 (Si) を含む材料を使用することができる。エッチングマスク膜 24 がケイ素 (Si) を含む材料で形成されることによって、エッチングマスク膜 24 に対する最上層 20 のエッチング選択比を高くすることができる。ケイ素 (Si) を含む材料の例として、ケイ素 (Si) と、窒素 (N)、酸素 (O)、炭素 (C) 及び水素 (H) から選ばれる少なくとも一つを含む材料が挙げられる。また、ケイ素 (Si) を含む材料の例として、ケイ素 (Si) と金属を含む金属ケイ素 (金属シリサイド)、又は、金属ケイ素化合物 (金属シリサイド化合物) などが挙げられる。金属ケイ素化合物の例としては、金属及び Si と、N、O、C 及び H から選ばれる少なくとも一つを含む材料が挙げられる。

【0094】

エッチングマスク膜 24 を形成した場合には、レジスト膜 26 の膜厚を薄くすることが可能となるため、吸収体膜 17 (特に最上層 20) により微細なパターンを形成することが可能となる。エッチングマスク膜 24 の膜厚は、3 nm 以上であることが好ましい。エッチングマスク膜 24 の膜厚が 3 nm 以上であることにより、微細なパターンを精度よく最上層 20 に形成することが可能となる。また、エッチングマスク膜 24 の膜厚は、レジスト膜 26 の膜厚を薄くする観点から、15 nm 以下であることが好ましく、10 nm 以下であることがより好ましい。

【0095】

エッチングマスク膜 24 を形成した場合には、エッチングマスク膜 24 と最上層 20 の界面に拡散層が形成されることがある。この拡散層は、一方の層に含まれる元素が、他方の層に拡散することで形成される層である。このような拡散層が形成された場合、エッチングマスク膜 24 を除去して吸収体パターンを形成したときに、吸収体パターンの光学特性 (反射率等) の設計値からのずれが大きくなるという問題を生ずる。そのため、拡散層の形成はできるだけ抑制することが好ましい。

【0096】

本実施形態の反射型マスクブランク 100 によれば、最上層 20 には、金属元素と、水素 (H) 及び重水素 (D) から選ばれる少なくとも 1 つの添加元素が含まれる。これにより、最上層 20 を構成する薄い金属膜が上記添加元素によって微結晶構造又はアモルファス構造を有し、最上層 20 に含まれる元素が、エッチングマスク膜 24 に拡散することを防止することが可能となる。あるいは、エッチングマスク膜 24 に含まれる元素が、最上層 20 に拡散することを防止することが可能となる。その結果、エッチングマスク膜 24 と最上層 20 の界面に拡散層が形成されることを防止することが可能となる。

【0097】

最上層 20 に含まれる金属元素がルテニウム (Ru) である場合には、最上層 20 を酸素を含む塩素系ガスでエッチングすることが可能である。したがって、この場合には、エッチングマスク膜 24 の材料として、上述したケイ素 (Si) を含む材料を使用することができる。この場合、RuSi を含む拡散層が形成されるのを防止することができる。

【0098】

最上層 20 に含まれる金属元素が白金 (Pt)、ルテニウム (Ru) 及びパラジウム (Pd) から選ばれる少なくとも 1 つである場合には、最上層 20 をフッ素系ガスでエッチ

10

20

30

40

50

ングすることが可能である。したがって、この場合には、エッチングマスク膜 24 の材料として、上述したクロム (Cr) を含む材料を使用することができる。この場合、PtCr、RuCr 又は PdCr を含む拡散層が形成されるのを防止することができる。

【0099】

フッ素系ガスとしては、 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_2 等を用いることができる。塩素系ガスとしては、 Cl_2 、 $SiCl_4$ 、 $CHCl_3$ 、 CCl_4 、及び BCl_3 等を用いることができる。また、フッ素系ガス及び / 又は塩素系ガスと、 O_2 とを所定の割合で含む混合ガスを用いることができる。また、これらのエッチングガスは、必要に応じて、更に、He 及び / 又は Ar などの不活性ガスを含むことができる。

10

【0100】

<裏面導電膜>

上述したように、基板 10 の多層反射膜 12 が形成されている側とは反対側の主表面上には、裏面導電膜 22 が形成されている。裏面導電膜 22 は、静電チャックによって反射型マスクブランク 100 を吸着する際に使用される。

【0101】

静電チャック用の裏面導電膜 22 に求められる電気的特性 (シート抵抗) は、通常 $100 / (/ \text{Square})$ 以下である。裏面導電膜 22 は、例えば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により形成することができる。

【0102】

裏面導電膜 22 は、例えば、 532 nm 又は 470 nm の波長の光に対する透過率が 20% 以上である材料を用いて形成することができる。これにより、反射型マスクの位置ずれを、レーザビーム等により裏面から補正することが可能となる。

20

【0103】

透過率の高い裏面導電膜 22 (透明導電膜) の材料は、白金 (Pt)、金 (Au)、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr)、銀 (Ag)、チタン (Ti)、タングステン (W)、インジウム (In)、モリブデン (Mo)、ロジウム (Rh) 及び亜鉛 (Zn) から選ばれる 1 つ以上の金属元素を含むことが好ましい。また、所望の透過率及び電気的特性を満たす範囲内で、該金属元素にホウ素、窒素、酸素及び炭素から選ばれる少なくとも一つを含有した金属化合物を用いることができる。これらの金属元素を含む金属膜は、電気伝導率が高いために、裏面導電膜 22 としてこれらの金属膜を用いた場合、裏面導電膜 22 の薄膜化が可能となる。金属膜の膜厚は、透過率の観点からは 50 nm 以下が好ましく、 20 nm 以下がより好ましい。また、膜厚が薄すぎるとシート抵抗が急激に増加する傾向にあること、及び成膜の際の安定性の観点から、金属膜の膜厚は 2 nm 以上が好ましい。

30

【0104】

裏面導電膜 22 の表面から 0.5 nm 以上 5 nm 未満の表層 (最上層) は、上記金属元素と、水素 (H) 及び重水素 (D) から選ばれる少なくとも 1 つの添加元素とを含むことができる。

裏面導電膜 22 は、複数の層からなる積層膜であってもよい。図 1 ~ 図 3 には、裏面導電膜 22 が積層膜である場合を例示している。

40

【0105】

裏面導電膜 22 が積層膜である場合、裏面導電膜 22 は、最上層 30 と、それ以外の下層 28 を含むことができる。下層 28 は、基板 10 の主表面 (裏面) 上に接して形成される層である。最上層 30 は、下層 28 の上に接して形成される層である。なお、図 1 ~ 図 3 では、最上層 30 は、最も下側に位置している。

【0106】

裏面導電膜 22 の最上層 30 は、上記添加元素を含む薄い金属膜で形成されてもよい。すなわち、裏面導電膜 22 (積層膜) の最上層 30 は、白金 (Pt)、金 (Au)、アルミニウム (Al)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、クロム (Cr)、銀 (Ag)、チタ

50

ン (T i)、タングステン (W)、インジウム (I n)、モリブデン (M o)、ロジウム (R h) 及び亜鉛 (Z n) から選ばれる 1 つ以上の金属元素と、水素 (H) 及び重水素 (D) から選ばれる少なくとも 1 つの添加元素とを含むことができる。

裏面導電膜 22 の最上層 30 (又は表層としての最上層) が上記添加元素を含む薄い金属膜で形成されることによって、裏面導電膜 22 の最上層 30 が微結晶構造又はアモルファス構造を有することとなる。これにより、裏面導電膜 22 の膜質が変化してその導電率等が変化することを抑制することができる。その結果、反射型マスクブランク 100 をより安定的に静電チャックによって保持することが可能となる。

【 0 1 0 7 】

最上層 30 (又は表層としての最上層) に含まれる金属元素は、白金 (P t)、金 (A u)、銅 (C u)、銀 (A g)、ロジウム (R h) から選ばれる少なくとも 1 つであることがより好ましい。これらの金属元素は、酸化還元電位 (標準電極電位) が + 0 . 5 V 以上であり、より安定であると考えられていた。また、最上層 30 に含まれる金属元素は、白金 (P t) 及び金 (A u) から選ばれる少なくとも 1 つであることがより好ましい。これらの金属元素は、酸化還元電位 (標準電極電位) が + 1 . 0 V 以上であり、より安定であると考えられていた。上述の最上層 20 の場合と同様に、最上層 30 にこれらの金属元素が含まれる場合、上記添加元素によって膜質が変化することを抑制する効果がより顕著に発揮される。

【 0 1 0 8 】

また、裏面導電膜 22 の下層 28 は、多層反射膜 12 が形成される基板 10 の第 1 主面側と、裏面導電膜 22 が形成される基板 10 の第 2 主表面側との応力を調整するための応力調整機能を有する膜とすることができる。この場合の下層 28 の材料の例として、 $S i_3 N_4$ 及び $S i O_2$ を挙げることができる。 $S i_3 N_4$ は、波長 532 nm 又は 470 nm に対する透過率が高いため、他の材料と比べて膜厚の制限が少ない。例えば、 $S i_3 N_4$ の下層 28 の場合には、膜厚 1 ~ 100 nm の範囲で応力調整を行うことが可能である。下層 28 の材料を $S i_3 N_4$ 及び $S i O_2$ とした場合には、導電性の確保及び透過率の観点から、金属膜からなる最上層 30 の膜厚は 2 nm 以上 5 nm 未満とすることが好ましい。また、下層 28 と最上層 30 との積層膜の膜厚は、6 nm 以上 110 nm 以下が好ましく、15 nm 以上 70 nm 以下がより好ましい。

【 0 1 0 9 】

また、裏面導電膜 22 の下層 28 の材料として、消衰係数の小さい T a 系酸化膜や C r 系酸化膜を用いることができる。下層 28 の材料は、波長 532 nm 又は 470 nm における消衰係数が 1 . 3 以下であることが好ましい。T a 系酸化膜の例として、T a O、T a O N、T a C O N、T a B O、T a B O N 及び T a B C O N 等を挙げることができる。下層 28 が T a 系酸化膜の場合、酸素 (O) 含有量は、20 ~ 70 原子%であることが好ましい。C r 系酸化膜の例として、C r O、C r O N、C r C O N、C r B O、C r B O N 及び C r B O C N 等を挙げることができる。下層 28 が C r 系酸化膜の場合、酸素 (O) 含有量は、25 ~ 75 原子%であることが好ましい。さらに、下層 28 の材料は、最上層 30 の金属膜の酸化膜、すなわち、P t O、A u O、A l O、C u O、N i O、C r O、A g O、T i O、W O、I n O、M o O、R h O 又は Z n O としてもよい。

【 0 1 1 0 】

下層 28 の材料を T a 系酸化膜や C r 系酸化膜等の金属酸化膜とした場合には、導電性の確保及び透過率の観点から、金属膜からなる最上層 30 の膜厚は 2 nm 以上 5 nm 未満とすることが好ましい。また、T a 系酸化膜を含む下層 28 と最上層 30 との積層膜の膜厚は、3 nm 以上 200 nm 以下が好ましく、10 nm 以上 60 nm 以下がより好ましい。C r 系酸化膜を含む下層 28 と最上層 30 との積層膜の膜厚は、3 nm 以上 250 nm 以下が好ましく、10 nm 以上 100 nm 以下が好ましい。

【 0 1 1 1 】

また、下層 28 は、基板 10 と裏面導電膜 22 との密着性を向上させたり、基板 10 からの裏面導電膜 22 への水素の侵入を抑制したりする機能を持たせることができる。また

10

20

30

40

50

、下層 28 は、露光源として E U V 光を用いた場合のアウトオブバンド光と呼ばれる真空紫外光及び紫外光（波長：130～400 nm）が基板 10 を透過して裏面導電膜 22 によって反射されるのを抑制する機能を持たせることができる。下層 28 の材料としては、例えば、Si、SiO₂、SiON、SiCO、SiCON、SiBO、SiBON、Cr、CrN、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。下層 28 の膜厚は、1 nm 以上であることが好ましく、5 nm 以上、更には 10 nm 以上であるとより好ましい。なお、下層 28 の材料及び膜厚は、下層 28 と最上層 30 とを積層した積層膜の透過率が 20 % 以上を満たすように選択する。

10

【0112】

<導電膜付き基板>

図 4 は、本実施形態に係る導電膜付き基板 110 の断面模式図である。図 4 に示すように、導電膜付き基板 110 は、基板 10 と、基板 10 の上に形成された裏面導電膜 22 を備えている。裏面導電膜 22 は、最上層 30 と、それ以外の下層 28 とを含む。導電膜付き基板 110 の基板 10、裏面導電膜 22、最上層 30 及び下層 28 は、上述した反射型マスクブランク 100 の基板 10、裏面導電膜 22、最上層 30 及び下層 28 と同様である。

【0113】

<反射型マスク及びその製造方法>

本実施形態の反射型マスクブランク 100 を使用して、本実施形態の反射型マスクを製造することができる。以下、反射型マスクの製造方法の例について説明する。

20

【0114】

図 5 は、反射型マスク 200 の製造方法を示す模式図である。

図 5 に示すように、まず、基板 10 と、基板 10 の上に形成された多層反射膜 12 と、多層反射膜 12 の上に形成された保護膜 14 と、保護膜 14 の上に形成された積層膜 16（下層 18 及び最上層 20）とを有する反射型マスクブランク 100 を準備する（図 5（a））。つぎに、積層膜 16 の上に、レジスト膜 26 を形成する（図 5（b））。レジスト膜 26 に、電子線描画装置によってパターンを描画し、さらに現像・リンス工程を経ることによって、レジストパターン 26 a を形成する（図 5（c））。

30

【0115】

レジストパターン 26 a をマスクとして、積層膜 16（下層 18 及び最上層 20）をドライエッチングする。下層 18 と最上層 20 とは、互いの間でエッチング選択性を有するエッチングガスを用いて 2 段階のエッチングを行う。これにより、積層膜 16 のレジストパターン 26 a によって被覆されていない部分がエッチングされ、積層膜パターン 40（吸収体パターン）が形成される（図 5（d））。

【0116】

下層 18 及び最上層 20 のエッチングガスは、下層 18 及び最上層 20 の材料に応じて、フッ素系ガス及び／又は塩素系ガスを用いることができる。フッ素系ガスとしては、CF₄、CHF₃、C₂F₆、C₃F₆、C₄F₆、C₄F₈、CH₂F₂、CH₃F、C₃F₈、SF₆、及び F₂ 等を用いることができる。塩素系ガスとしては、Cl₂、SiCl₄、CHCl₃、CCl₄、及び BCl₃ 等を用いることができる。また、フッ素系ガス及び／又は塩素系ガスと、O₂ とを所定の割合で含む混合ガスを用いることができる。これらのエッチングガスは、必要に応じて、更に、He 及び／又は Ar などの不活性ガスを含むことができる。

40

なお、下層 18 をドライエッチングするためのエッチングガスとしては、保護膜 14 との間でエッチング選択性のあるエッチングガスを用いればよい。

【0117】

積層膜パターン 40 が形成された後、レジスト剥離液によりレジストパターン 26 a を除去する。レジストパターン 26 a を除去した後、酸性やアルカリ性の水溶液を用いたウ

50

エット洗浄工程を経ることによって、本実施形態の反射型マスク 200 が得られる（図 5（e））。

【0118】

なお、最上層 20 の上にエッチングマスク膜 24 が形成された反射型マスクブランク 100 を用いた場合には、レジストパターン 26a をマスクとして用いてエッチングマスク膜 24 にパターン（エッチングマスクパターン）を形成した後、エッチングマスクパターンをマスクとして用いて積層膜 16 にパターンを形成する工程が追加される。

【0119】

このようにして得られた反射型マスク 200 は、基板 10 の上に、多層反射膜 12、保護膜 14、及び積層膜パターン 40（吸収体パターン）が積層された構成を有している。

10

【0120】

多層反射膜 12（保護膜 14 を含む）が露出している領域 44 は、EUV 光を反射する機能を有している。多層反射膜 12（保護膜 14 を含む）が積層膜パターン 40（吸収体パターン）によって覆われている領域 46 は、EUV 光を吸収する機能を有している。本実施形態の反射型マスク 200 によれば、反射率が例えば 2.5% 以下になるような吸収体パターンの厚みを従来よりも薄くすることができるため、より微細なパターンを被転写体に転写することができる。

【0121】

<半導体装置の製造方法>

本実施形態の反射型マスク 200 を使用したリソグラフィにより、半導体基板上に転写パターンを形成することができる。この転写パターンは、反射型マスク 200 のパターンが転写された形状を有している。半導体基板上に反射型マスク 200 によって転写パターンを形成することによって、半導体装置を製造することができる。

20

【0122】

図 6 を用いて、レジスト付き半導体基板 56 に EUV 光によってパターンを転写する方法について説明する。

【0123】

図 6 は、パターン転写装置 50 を示している。パターン転写装置 50 は、レーザープラズマ X 線源 52、反射型マスク 200、及び、縮小光学系 54 等を備えている。縮小光学系 54 としては、X 線反射ミラーが用いられている。

30

【0124】

反射型マスク 200 で反射されたパターンは、縮小光学系 54 により、通常 1/4 程度に縮小される。例えば、露光波長として 13 ~ 14 nm の波長帯を使用し、光路が真空中になるように予め設定する。このような条件で、レーザープラズマ X 線源 52 で発生した EUV 光を、反射型マスク 200 に入射させる。反射型マスク 200 によって反射された光を、縮小光学系 54 を介して、レジスト付き半導体基板 56 上に転写する。

【0125】

反射型マスク 200 によって反射された光は、縮小光学系 54 に入射する。縮小光学系 54 に入射した光は、レジスト付き半導体基板 56 上のレジスト層に転写パターンを形成する。露光されたレジスト層を現像することによって、レジスト付き半導体基板 56 上にレジストパターンを形成することができる。レジストパターンをマスクとして半導体基板 56 をエッチングすることにより、半導体基板上に例えば所定の配線パターンを形成することができる。このような工程及びその他の必要な工程を経ることで、半導体装置が製造される。

40

【実施例】

【0126】

吸収体膜の最上層 20 に、水素（H）又は重水素（D）を添加しない場合の反射率の経時的な変化を確認するために、以下の実験を行った。

実験のための試料 1 ~ 6 の反射型マスクブランクは、以下の通りに作製した。

第 1 主表面及び第 2 主表面の両表面が研磨された 6025 サイズ（約 152 mm × 15

50

2 mm × 6 . 3 5 mm) の低熱膨張ガラス基板である $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ 系ガラス基板を準備した。平坦で平滑な主表面となるように、粗研磨加工工程、精密研磨加工工程、局所加工工程、及びタッチ研磨加工工程よりなる研磨を行った。

【 0 1 2 7 】

ガラス基板の主表面上に、 Mo 膜 / Si 膜を周期的に積層することで多層反射膜を形成した。

【 0 1 2 8 】

具体的には、 Mo ターゲットと Si ターゲットを使用し、イオンビームスパッタリング (Kr を使用) により、基板上に、 Mo 膜及び Si 膜を交互に積層した。 Mo 膜の厚みは、2 . 8 nm である。 Si 膜の厚みは、4 . 2 nm である。1 周期の Mo / Si 膜の厚みは、7 . 0 nm である。このような Mo / Si 膜を、4 0 周期積層し、最後に Si 膜を 4 . 0 nm の膜厚で成膜し、多層反射膜を形成した。

10

【 0 1 2 9 】

多層反射膜の上に、 Ru 化合物を含む保護膜を形成した。具体的には、 RuNb ターゲット (Ru : 8 0 原子%、 Nb : 2 0 原子%) を使用し、 Ar ガス雰囲気にて、 DC マグネトロンスパッタリングにより、多層反射膜の上に、 RuNb 膜からなる保護膜を形成した。保護膜の厚みは、3 . 5 nm であった。

【 0 1 3 0 】

次に、保護膜の上に、 DC マグネトロンスパッタリング法により、 TaBN 膜からなる吸収層 (下層) 又は第 1 の層を形成した。 TaBN 膜は、 TaB 混合焼結ターゲットを用いて、 Xe ガス及び N_2 ガスの混合ガス雰囲気にて反応性スパッタリングで成膜した。 TaBN 膜の組成比 ($\text{Ta} : \text{B} : \text{N}$) は、 X 線光電子分光法 (XPS) により測定したところ、7 5 : 1 2 : 1 3 であった。また、 TaBN 膜の波長 1 3 . 5 nm における屈折率は 0 . 9 4 9 であった。試料 1 ~ 6 における吸収層 (下層) 又は第 1 の層の膜厚は、以下の表 1 に示す通りである。

20

【 0 1 3 1 】

次に、吸収層 (下層) 又は第 1 の層の上に、 DC マグネトロンスパッタリング法により、金属膜からなる最上層又は最上層を含む第 2 の層を形成した。最上層に含まれる Pt 、 Ru 又は Ni を材料とする金属ターゲットを用い、 Kr ガス雰囲気にて、 DC マグネトロンスパッタリングにより、最上層又は最上層を含む第 2 の層を成膜した。例えば、試料 1 は、 Pt ターゲットと Kr ガスとを用いたスパッタリングにより、 Pt 膜を成膜した。最上層の膜厚は、図 7 に示すように、吸収体膜の表面で反射される EUV 光の振幅が大きくなる膜厚とした。

30

【 0 1 3 2 】

最上層に含まれる金属元素、及び、最上層又は第 2 の層の膜厚は、以下の表 1 に示す通りである。成膜した膜中の金属元素の含有量は、 X 線光電子分光法 (XPS) 及び二次イオン質量分析法 (SIMS) により何れも 9 5 原子% 以上であることを確認した。なお、第 2 の層に形成された最上層の金属元素の含有量は、表面から 2 nm の深さを測定した。

【 0 1 3 3 】

以上より、基板の上に、多層反射膜、保護膜、吸収層 (下層) 又は第 1 の層、及び最上層又は最上層を含む第 2 の層が積層された試料 1 ~ 6 の反射型マスクブランクが得られた。得られた試料 1 ~ 6 の波長 1 3 . 5 nm における反射率 (1 回目) を測定した。

40

【 0 1 3 4 】

次に、試料 1 ~ 6 を温度 2 2 、相対湿度 5 0 % の雰囲気中に 4 日間放置した後、試料 1 ~ 6 の波長 1 3 . 5 nm における反射率 (2 回目) を測定した。

【 0 1 3 5 】

以下の式により、試料 1 ~ 6 の反射型マスクブランクの 1 回目と 2 回目の反射率の変動量を算出した。結果を表 1 に示す。

$$\text{変動量} = 2 \text{ 回目の反射率} - 1 \text{ 回目の反射率} [\%]$$

【 0 1 3 6 】

50

表 1 に示す結果から分かる通り、試料 1 ～ 6 の反射型マスクブランクは、反射率の変動量が 0 . 2 % を超えていた。これは、金属膜からなる最上層全体の膜質が経時的に変化して、反射率の変動量が大きくなったと考えられる。

また、試料 1 ～ 6 を X 線回折装置 (X R D) 及び電子回折法 (E D) によって結晶構造を測定したところ、結晶性を有していた。

【 0 1 3 7 】

次に、最上層 2 0 に水素 (H) 又は重水素 (D) を添加した場合の反射率の経時的な変化を確認するために、試料 7 ～ 1 3 の反射型マスクブランクを作製して、以下の実験を行った。

【 0 1 3 8 】

試料 1 と同様の基板を準備し、試料 1 と同様に、基板の上に、多層反射膜、保護膜、吸収層 (下層) 又は第 1 の層を形成した。試料 7 ～ 1 3 における吸収層 (下層) 又は第 1 の層の膜厚は、以下の表 2 に示す通りである。

【 0 1 3 9 】

次に、吸収層 (下層) 又は第 1 の層の上に、 D C マグネトロンスパッタリング法により、金属膜からなる最上層又は最上層を含む第 2 の層を形成した。最上層に含まれる P t 、 R u 又は N i を材料とする金属ターゲットを用い、 K r ガスと水素ガス又は重水素ガスとを用いた反応性スパッタリング法により、最上層を成膜した。例えば、試料 7 の作製では、 P t ターゲットと K r ガス及び水素ガスとを用いた反応性スパッタリングにより、 H を添加した P t 膜を成膜した。

【 0 1 4 0 】

最上層に含まれる金属元素とその含有量、成膜ガス流量比、及び、最上層又は最上層を含む第 2 の層の膜厚は、以下の表 2 に示す通りである。成膜した膜中の金属元素の含有量は、 X 線光電子分光法 (X P S) 及び二次イオン質量分析装置 (S I M S) により測定した。また、最上層又は第 2 の層の表面から 2 n m の深さにおいて、ダイナミック二次イオン質量分析 (S I M S) によって H 又は D が含まれていることを確認した。

【 0 1 4 1 】

以上より、基板の上に、多層反射膜、保護膜、吸収層 (下層) 又は第 1 の層、及び、最上層又は最上層を含む第 2 の層が積層された試料 7 ～ 1 3 の反射型マスクブランクが得られた。得られた試料 7 ～ 1 3 を、試料 1 と同様にして反射率を測定し、反射率の変動量を算出した。

【 0 1 4 2 】

表 2 に示す結果から分かる通り、試料 7 ～ 1 3 の反射型マスクブランクは、金属膜からなる最上層の膜質の変化が抑制されており、反射率の変動量が 0 . 2 % 以内であった。

また、試料 7 ～ 1 3 を X 線回折装置 (X R D) 及び電子回折法 (E D) によって結晶構造を測定したところ、微結晶構造又はアモルファス構造を有していた。

【 0 1 4 3 】

(実施例 1)

実施例 1 の反射型マスクブランク及び反射型マスクについて説明する。

実施例 1 の反射型マスクブランクは、上記試料 8 の作製条件と同様にして作製した。作製された反射型マスクブランクの最上層の上に C r N 膜からなるエッチングマスク膜を形成して、エッチングマスク膜を有する反射型マスクブランクを作製した。

【 0 1 4 4 】

エッチングマスク膜は、 A r と N₂ の混合ガス雰囲気 (A r : 9 0 % 、 N : 1 0 %) 中で、 C r ターゲットを使用したマグネトロンスパッタリング (反応性スパッタリング) 法により、表 3 に示す膜厚で成膜した。

【 0 1 4 5 】

上記のガラス基板の裏面に、 C r N からなる裏面導電膜をマグネトロンスパッタリング法により形成した。裏面導電膜は、 C r ターゲットを用いて、 A r と N₂ の混合ガス雰囲気 (A r : 9 0 % 、 N : 1 0 %) で、マグネトロンスパッタリング (反応性スパッタリン

10

20

30

40

50

グ)法により、膜厚20nmで形成した。

【0146】

以上のようにして、実施例1の反射型マスクブランクを製造した。

【0147】

次に、上記実施例1の反射型マスクブランクを用いて、実施例1の反射型マスクを製造した。エッチングマスク膜と最上層との間に拡散層は形成されていなかった。

【0148】

反射型マスクは、上述の反射型マスクの製造方法により、表3のエッチングガスを用いて、エッチングマスクパターン及び積層膜パターン(第2の層パターン及び第1の層パターン)を形成し、エッチングマスクパターンを Cl_2 ガス及 O_2 ガスの混合ガスにより除去することによって、製造した。

10

【0149】

実施例1の反射型マスクについて、試料8と同様にして波長13.5nmにおける反射率を測定し、反射率の変動量を算出したところ、0.1%以内であり、設計値からのずれが少ないことを確認できた。

【0150】

(実施例2)

実施例2の反射型マスクブランク及び反射型マスクについて説明する。

実施例2の反射型マスクブランクは、上記試料10の作製条件と同様にして作製した。作製された反射型マスクブランクの最上層の上に SiO_2 膜からなるエッチングマスク膜を形成して、エッチングマスク膜を有する反射型マスクブランクを作製した。

20

【0151】

エッチングマスク膜は、Arガス雰囲気中で、 SiO_2 ターゲットを使用したRFスパッタリング法により、表4に示す膜厚で成膜した。

【0152】

実施例1と同様に裏面導電膜を形成し、実施例2の反射型マスクブランクを製造した。エッチングマスク膜と最上層との間に拡散層は形成されていなかった。

【0153】

次に、上記実施例2の反射型マスクブランクを用いて、実施例2の反射型マスクを製造した。

30

【0154】

反射型マスクは、上述の反射型マスクの製造方法により、表4のエッチングガスを用いて、エッチングマスクパターン及び積層膜パターン(最上層パターン及び下層パターン)を形成し、エッチングマスクパターンを CF_4 ガスにより除去することによって、製造した。

【0155】

実施例2の反射型マスクについて、試料10と同様にして波長13.5nmにおける反射率を測定し、反射率の変動量を算出したところ、0.2%以内であり、設計値からのずれが少ないことを確認できた。

【0156】

40

(実施例3)

実施例3の導電膜付き基板について説明する。

実施例3の導電膜付き基板は、試料1と同様のガラス基板を準備し、ガラス基板の多層反射膜が形成される主表面とは反対側の主表面上に、裏面導電膜を形成することにより得た。

【0157】

具体的には、表5に示す成膜ガス雰囲気中でPtターゲットを使用したDCマグネトロンスパッタリング法によりHを含むPt膜からなる裏面導電膜(最上層を含む)を成膜した。裏面導電膜に含まれる金属元素とその含有量、成膜ガス流量比、及び、裏面導電膜の膜厚は、以下の表5に示す通りである。成膜した膜中の金属元素の含有量は、X線光電子

50

分光法（XPS）及び二次イオン質量分析法（SIMS）により測定した。

【0158】

以上より、基板の上に、最上層を含む裏面導電膜が積層された導電膜付き基板が得られた。得られた導電膜付き基板を温度22℃、相対湿度50%の雰囲気中に4日間放置した後、シート抵抗及び透過率を測定したところ、表5に示す通りであり、設計値からのずれはほとんどなかった。透過率は、導電膜付き基板の裏面から波長470nmの光を照射して測定した。また、シート抵抗は、4端子測定法により測定した。

【0159】

【表1】

試料	下層又は第1の層 膜厚 (nm)	最上層 又は最上層を含む第2の層				反射率 1回目 (%)	反射率 2回目 (%)	反射率の 変動量 (%)
		金属元素	金属元素 の含有量 (原子%)	成膜ガス	膜厚 (nm)			
1	36	Pt	100	Kr	3.0	2.2	2.6	0.4
2	26	Pt	100	Kr	16	2.8	3.1	0.3
3	36	Ru	100	Kr	3.8	3.7	4.1	0.4
4	37	Ru	100	Kr	10.5	2.7	3.0	0.3
5	42	Ni	100	Kr	3.6	1.4	1.8	0.4
6	27	Ni	100	Kr	11	1.5	1.9	0.4

【0160】

【表2】

試料	下層又は第1の層 膜厚 (nm)	最上層 又は最上層を含む第2の層				反射率 1回目 (%)	反射率 2回目 (%)	反射率の 変動量 (%)
		金属元素	金属元素 の含有量 (原子%)	成膜ガス 流量比	膜厚 (nm)			
7	36	Pt	99	Kr/H ₂ -2%	3.0	2.1	2.2	0.1
8	26	Pt	99	Kr/H ₂ -2%	16	2.8	2.9	0.1
9	26	Pt	99	Kr/D ₂ -2%	16	2.8	2.9	0.1
10	36	Ru	99	Kr/H ₂ -2%	3.8	3.7	3.8	0.1
11	37	Ru	99	Kr/H ₂ -2%	10.5	2.7	2.8	0.1
12	42	Ni	99	Kr/H ₂ -2%	3.6	1.4	1.5	0.1
13	27	Ni	99	Kr/H ₂ -2%	11	1.5	1.6	0.1

【0161】

【表 3】

	材料	膜厚 (nm)	エッチング ガス
エッチング マスク膜	CrN	10	Cl ₂ +O ₂
第2の層	Pt (H)	16	CF ₄ +O ₂
第1の層	TaBN	26	Cl ₂

10

【 0 1 6 2 】

【表 4】

	材料	膜厚 (nm)	エッチング ガス
エッチング マスク膜	SiO ₂	10	CF ₄
最上層	Ru (H)	3.8	Cl ₂ +O ₂
吸収層	TaBN	36	Cl ₂

20

【 0 1 6 3 】

【表 5】

裏面導電膜(最上層)					
金属元素	金属元素の 含有量 (原子%)	成膜ガス 流量比	膜厚 (nm)	470nmの 透過率 (%)	シート抵抗 (Ω/□)
Pt(H)	99	Kr/H ₂ -2%	5.0	42	60

30

【符号の説明】

【 0 1 6 4 】

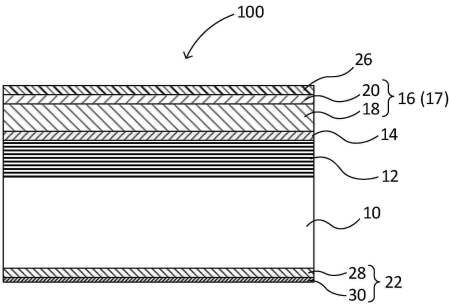
- 1 0 基板
- 1 2 多層反射膜
- 1 4 保護膜
- 1 6 積層膜
- 1 7 吸収体膜
- 1 8、 2 8 下層
- 2 0、 3 0 最上層
- 2 2 裏面導電膜
- 2 4 エッチングマスク膜
- 2 6 レジスト膜
- 4 0 積層膜パターン
- 6 2 第 1 の層
- 6 4 第 2 の層
- 1 0 0 反射型マスクブランク
- 1 1 0 導電膜付き基板
- 2 0 0 反射型マスク

40

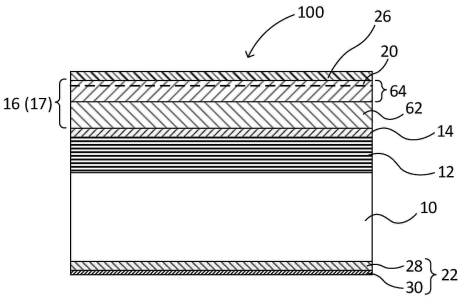
50

【図面】

【図 1】

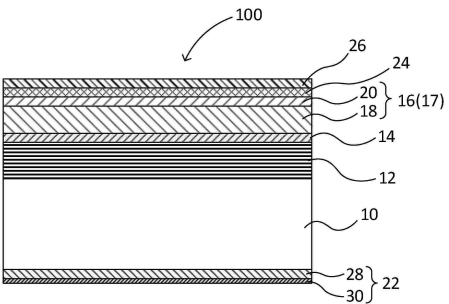


【図 2】

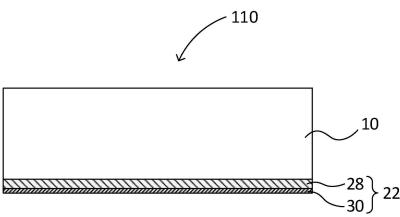


10

【図 3】

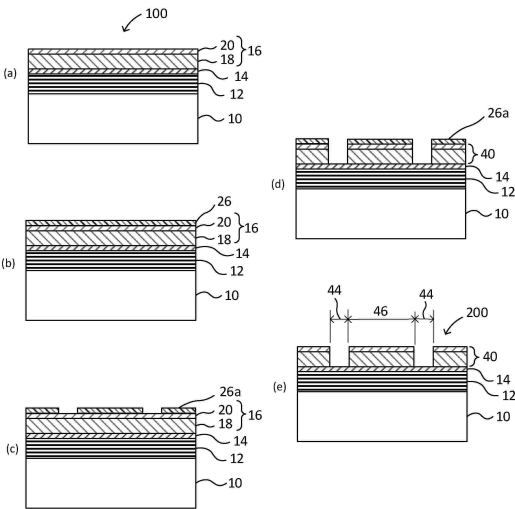


【図 4】

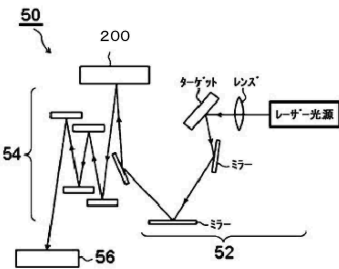


20

【図 5】



【図 6】

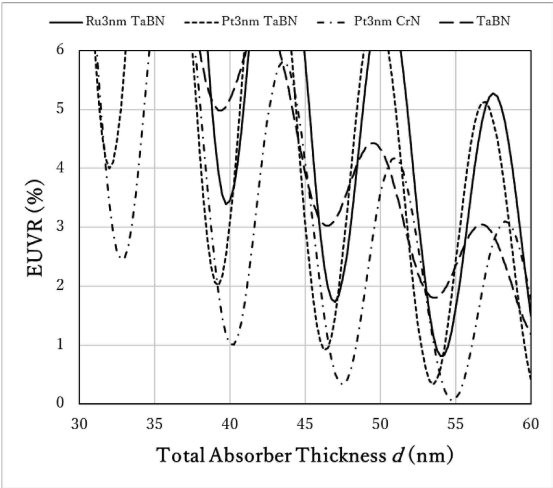


30

40

50

【図 7】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 0 0 4 8 5 0 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 5 - 0 0 8 2 6 5 (J P , A)
 特開 2 0 1 8 - 1 7 3 6 6 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 1 2 2 4 6 8 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 9 / 0 1 4 6 3 2 5 (U S , A 1)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 G 0 3 F 1 / 2 4
 C 2 3 C 1 4 / 0 6