

(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
2022年11月17日(17.11.2022)



(10) 国際公開番号

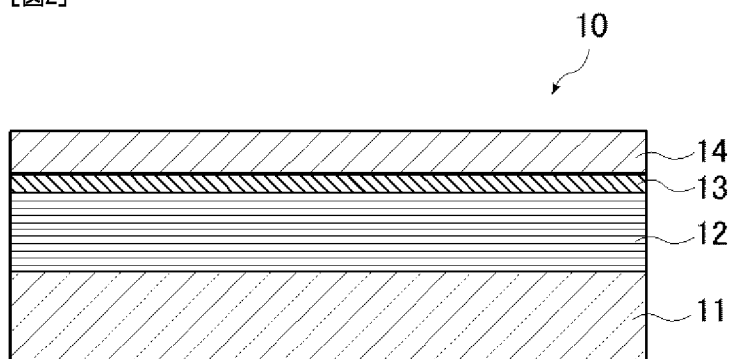
WO 2022/239752 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/06 (2006.01) C23C 14/22 (2006.01)
C23C 14/14 (2006.01) G03F 1/24 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/019739
- (22) 国際出願日: 2022年5月9日(09.05.2022)
- (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 2021-082631 2021年5月14日(14.05.2021) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大石 竜輔 (OISHI Ryusuke); 〒9630215
福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G C エレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP). 菊池 貴大 (KIKUCHI Takahiro); 〒9630215 福島県郡山市待池台一丁目8番地 A G C エレクトロニクス株式会社内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 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, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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.

(54) Title: REFLECTION TYPE MASK BLANK AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND REFLECTIVE LAYER-INCLUDING SUBSTRATE FOR SAID MASK BLANK

(54) 発明の名称: 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き基板

[図2]



(57) Abstract: The present invention pertains to a production method that is for a reflection type mask blank and that comprises a step for forming a reflective multilayer film on a substrate using an ion beam sputtering device that uses a process gas containing a specific inert gas, that accelerates ions generated by applying a voltage to a grid, and that causes the ions to strike a target to perform sputtering. The product of the effective area (cm²) of the grid and the flow rate (sccm) of a process gas supplied to the ion beam sputtering device during film formation is at most 3600 (cm²·sccm).



WO 2022/239752 A1

(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))

(57) 要約 : 本発明は、特定の不活性ガスを含むプロセスガスを使用し、グリッドに電圧を印加して発生したイオンを加速し、該イオンをターゲットに衝突させてスパッタを行うイオンビームスパッタリング装置を用いて基板上に反射多層膜を形成する手順を含む、反射型マスクブランクの製造方法であって、グリッドの有効面積 (cm^2) と、成膜時のイオンビームスパッタリング装置に供給されるプロセスガスの流量 (sccm) との積が、 $3600 (\text{cm}^2 \cdot \text{sccm})$ 以下である反射型マスクブランクの製造方法に関する。

明 細 書

発明の名称：

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き基板

技術分野

[0001] 本発明は、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き基板に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体デバイスを構成する集積回路の微細化に伴い、可視光や紫外光（波長193～365nm）またはArFエキシマレーザ光（波長193nm）等を用いた従来の露光技術に代わる露光方法として、極端紫外光（Extreme Ultra Violet：以下、「EUV」と呼ぶ。）リソグラフィが検討されている。

[0003] EUVリソグラフィでは、露光に用いる光源として、ArFエキシマレーザ光よりも短波長のEUV光が用いられる。なお、EUV光とは、軟X線領域または真空紫外線領域の波長の光をいい、具体的には、波長が0.2～100nm程度の光である。EUV光としては、例えば、波長が13.5nm程度のEUV光が使用される。

[0004] EUV光は、あらゆる物質に対して吸収され易いため、従来の露光技術で用いられていた屈折光学系を使用できない。そのため、EUVリソグラフィでは、反射型マスクやミラー等の反射光学系が用いられる。EUVリソグラフィにおいては、反射型マスクが転写用マスクとして用いられる。

[0005] 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ンニング前の積層体である。反射型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。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を交互に積層すること

で、EUV光を層表面に照射した際の光線反射率が高められた反射多層膜が通常用いられる。反射多層膜の低屈折率層としては、モリブデン（Mo）層が、高屈折率層としては、ケイ素（Si）層が通常用いられる。

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] 反射型マスクブランクの製造時において、反射多層膜、および、吸収層の成膜には、スパッタリング法が均質な膜厚を作製し易い点、タクトが短い点、膜厚制御がしやすい点等の理由から好ましく用いられる。ここで、反射多層膜を構成する高屈折率層および低屈折率層の形成には、イオンビームスパッタリング法が好ましく用いられる（特許文献1）。

[0007] スパッタリング法は、荷電粒子によりスパッタリングターゲット表面に衝撃を与え、ターゲットからスパッタ粒子を叩き出し、ターゲットと対向させて配置した基板上にスパッタ粒子を堆積させて薄膜を形成する成膜法である。

イオンビームスパッタリング法の場合、装置内を高真空に排気後、スパッタ用ガスをイオン源に導入し、イオン源内のフィラメントから発生した熱電子が、導入したガスと衝突することによってイオン化されプラズマを発生させる。このプラズマをグリッド電極に電界を印加することによってイオンビームとして引き出して加速し、ターゲットに衝突させてスパッタを行う。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開2004-246366号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] イオンビームスパッタリング法は、マグネトロンスパッタリング法と違い、引き出したイオンビームが一定の拡散角をもって直進する。そのため、ターゲット以外の周辺部材にもイオンビームが衝突する問題がある。

イオンビームが衝突することで、ターゲット周辺部材、例えば防着シールドのスパッタが進行し、スパッタ粒子を発生させる。ターゲット周辺部材で発生したスパッタ粒子が形成する薄膜に混入すると、形成する薄膜にコンタミ（以下、本願明細書において、「ターゲット周辺部材由来のコンタミ」という場合がある。）を生じさせる。

[0010] 反射多層膜を構成する高屈折率層および低屈折率層にターゲット周辺部材由来のコンタミが生じるとこれらの層の屈折率が変化する。これにより、反射率が低下するおそれがある。この場合、コンタミが生じた部位は、反射多層膜の表面におけるEUV波長域の光のピーク反射率が局所的に低くなる。その結果、反射多層膜の表面におけるEUV波長域の光のピーク反射率の強度低下が生じる。

[0011] 反射多層膜の表面におけるEUV波長域の光のピーク反射率の強度低下が生じると、反射型マスクブランクから作製した反射型マスクを用いてEUVリソグラフィを実施した際に、ウェハ上レジストへ照射されるEUV露光量の不足が生じるおそれがある。このことは、露光フィールド内におけるパターンニングが不十分となり、高精度のパターンニングを阻害する要因となる。

[0012] 本発明は、反射多層膜の反射率特性に優れた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き基板の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本願発明者らは、鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[1] イオン源として、He、Ne、Ar、Kr、Xe、RnおよびN₂から選択される少なくとも1種の不活性ガスを含むプロセスガスを使用し、グリッドに電圧を印加して発生したイオンを加速し、該イオンをターゲットに衝突させてスパッタを行うイオンビームスパッタリング装置を用いて基板上に反射多層膜を形成する手順を含む、反射型マスクブランクの製造方法であって、

上記グリッドの有効面積 (cm^2) と、成膜時の上記イオンビームスパッタリング装置に供給される上記プロセスガスの流量 (sccm) との積が、 $3600 (\text{cm}^2 \cdot \text{sccm})$ 以下であることを特徴とする反射型マスクブランクの製造方法。

[2] 上記イオンビームスパッタリング装置において、上記ターゲットを覆うように防着シールドが配置されている、[1] に記載の反射型マスクブランクの製造方法。

[3] 上記防着シールドの構成材料が、Al、Fe、Cr、Ni、Y、Cu、Mn、Zn、Si、Mg、V、Sn、MoおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む、[2] に記載の反射型マスクブランクの製造方法。

[4] 上記グリッドの有効面積 (cm^2) と、成膜時の上記イオンビームスパッタリング装置に供給される上記プロセスガスの流量 (sccm) との積が、 $1000 (\text{cm}^2 \cdot \text{sccm})$ 以上である、[1] ~ [3] のいずれかに記載の反射型マスクブランクの製造方法。

[5] 上記プロセスガスがArを含む、[1] ~ [4] のいずれかに記載の反射型マスクブランクの製造方法。

[6] 基板上に、EUV光を反射する反射層と、該反射層の保護層とがこの順に形成された反射層付き基板であって、

上記反射層が、低屈折率層と高屈折率層とを交互に複数回積層させてなる反射多層膜であり、

上記低屈折率層中の最も含有量が多い金属原子を金属Xとし、上記基板の構成成分をなす金属、上記低屈折率層の構成成分をなす金属、上記高屈折率層の構成成分をなす金属、上記保護層の構成成分をなす金属以外の金属を金属Yとするとき、上記反射層付き基板を蛍光X線分析により測定した際に、上記金属Xに帰属されるピークに対する上記金属Yに帰属されるピークの強度比 (金属Yに帰属されるピークの強度 / 金属Xに帰属されるピークの強度) が 0.0060 以下である、反射層付き基板。

[7] 上記金属YがAl、Fe、Cr、Ni、Y、Cu、Mn、Zn、Si、Mg、V、Sn、MoおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、[6]に記載の反射層付き基板。

[8] 上記低屈折率層がMoを含む、[6]または[7]に記載の反射層付き基板。

[9] 前記金属YがAl、Fe、Cr、Ni、Y、Cu、Mn、Zn、Si、Mg、V、SnおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、[8]に記載の反射層付き基板。

[10] 上記高屈折率層がSiを含む、[6]～[9]のいずれかに記載の反射層付き基板。

[11] [6]～[10]のいずれかに記載の反射層付き基板の上記保護層上にEUV光を吸収する吸収層を形成してなる反射型マスクブランク。

[12] 上記吸収層上に、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た、[11]に記載の反射型マスクブランク。

[13] [11]または[12]に記載の反射型マスクブランクをパターンニングした反射型マスク。

発明の効果

[0014] 本発明は、反射多層膜の反射率特性に優れた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き基板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の反射層付き基板の一実施形態を示す概略断面図である。

[図2]図2は、本発明の反射型マスクブランクの一実施形態を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について説明する。

まず初めに、本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法について記載

する。

本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法は、イオン源として、He、Ne、Ar、Kr、Xe、RnおよびN₂から選択される少なくとも1種の不活性ガスを含むプロセスガスを使用し、グリッドに電圧を印加して発生したイオンを加速し、該イオンをターゲットに衝突させてスパッタを行うイオンビームスパッタリング装置を用いて基板上に反射多層膜を形成する手順を含む。

[0017] 基板上に反射多層膜を形成する手順では、上記したイオンビームスパッタリング装置を用いて、基板上に、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を交互に積層して反射多層膜を形成する。

[0018] 本願発明者らは、上記したイオンビームスパッタリング装置を用いて基板上に形成される反射多層膜におけるターゲット周辺部材由来のコンタミの発生について以下の知見を得た。

[0019] (1) 成膜時のイオンビームスパッタリング装置に供給されるプロセスガスの流量Fを減らすと、形成される反射多層膜中のターゲット周辺部材由来のコンタミが少なくなった。これは、成膜時のプロセスガスの流量が減少することにより、イオンビームの平均自由行程が伸び、防着シールド等のターゲット周辺部材への衝突によるターゲット周辺部材のスパッタが起こりにくくなったことが原因と推測される。

[0020] (2) グリッドの有効面積Sが小さくなると、形成される反射多層膜中のターゲット周辺部材由来のコンタミが少なくなった。これは、イオンビームを引き出すグリッドの有効面積が小さくなったため、同じ拡散角だったとしても、イオンビームがターゲットを配置した部位に到達した際の照射径が小さくなるため、ターゲット周辺部材へのイオンビームの衝突が起こりにくくなったためと推測される。

[0021] 上記の知見に基づき、本願発明者らは、グリッドの有効面積S (cm²) と、成膜時のイオンビームスパッタリング装置に供給されるプロセスガスの流

量 F (sccm) との積 ($S \times F$) を所定の数値以下とすることにより、反射多層膜におけるターゲット周辺部材由来のコンタミの発生が抑制され、反射多層膜の反射率特性が良好になることを見出した。具体的には、上記により、反射多層膜の表面におけるEUV波長域の光のピーク反射率の強度が向上することを見出した。

[0022] 本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法は、グリッドの有効面積 S (cm^2) と、成膜時のイオンビームスパッタリング装置に供給されるプロセスガスの流量 F (sccm) との積 ($S \times F$) が、 3600 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以下である。グリッドの有効面積 S と成膜時のプロセスガスの流量 F との積 ($S \times F$) が上記範囲を満たすことにより、反射多層膜におけるターゲット周辺部材由来のコンタミの発生が抑制される。これにより、反射多層膜の反射率特性が良好になる、具体的には、反射多層膜の表面におけるEUV波長域の光のピーク反射率の面内均一性が向上する。

[0023] 本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法において、グリッドの有効面積 S (cm^2) と、成膜時のプロセスガスの流量 F (sccm) との積 ($S \times F$) が、 3000 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以下が好ましく、 2500 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以下がより好ましい。

[0024] 本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法において、グリッドの有効面積 S (cm^2) と、成膜時のプロセスガスの流量 F (sccm) との積 ($S \times F$) が、 1000 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以上が好ましく、 1500 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以上がより好ましく、 1800 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以上がさらに好ましい。グリッドの有効面積 S と成膜時のプロセスガスの流量 F との積 ($S \times F$) が 1000 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以上であれば、イオンビームスパッタリング装置内でのガスの衝突による電子の生成とそれによるイオンビームの中和が十分に行われる点で優れている。

[0025] 本願明細書において、グリッドの有効面積 S (cm^2) とは、グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の面積を指す。グリッドの有効面積 S は、下記式を用いて算出する。

$$S = \pi \times r^2 \text{ (cm}^2\text{)}$$

上記式中、 r はグリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の半径 (cm) であり、グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の公称直径 (cm) を $1/2$ 倍して求める。グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の形状は円形であることが多いが、グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の形状が円形以外の場合は、グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の円相当径を求め、そこから r を求める。

[0026] グリッドの有効面積 S は、 200 cm^2 以下が好ましい。グリッドの有効面積 S が 200 cm^2 以下であると、同じ拡散角だったとしても、イオンビームがターゲットを配置した部位に到達した際の照射径が小さくなるため、ターゲット周辺部材へのイオンビームの衝突が起こりにくくなる。そのため、反射多層膜におけるターゲット周辺部材由来のコンタミの発生の抑制という点で優れている。グリッドの有効面積 S は、 190 cm^2 以下がより好ましい。

グリッドの有効面積 S は、 100 cm^2 以上が好ましい。グリッドの有効面積 S が 100 cm^2 以上であれば、反射型マスクブランクの生産性の点で優れている。グリッドの有効面積 S は、 110 cm^2 以上がより好ましい。

[0027] 成膜時にイオンビームスパッタリング装置に供給されるプロセスガスの流量 F は、 18 sccm 以下が好ましい。成膜時のプロセスガスの流量 F が 18 sccm 以下であると、イオンビームの平均自由行程が伸び、ターゲット周辺部材への衝突によるターゲット周辺部材のスパッタが起こりにくくなる。そのため、反射多層膜におけるターゲット周辺部材由来のコンタミの発生の抑制という点で優れている。

成膜時のプロセスガスの流量 F は、 5 sccm 以上が好ましい。成膜時のプロセスガスの流量 F が 5 sccm 以上であれば、放電安定性の点で優れている。

[0028] 本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法において、イオンビームスパッタリング装置に供給されるプロセスガスは、 He 、 Ne 、 Ar 、 Kr 、 Xe 、 Rn および N_2 のうち、1種のみを含んでもよく、2種以上を含んでも

よい。

イオンビームスパッタリング装置に供給されるプロセスガスは、Arを含むことが経済性および放電のしやすさの点から好ましい。

[0029] 本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法において、形成する反射多層膜に応じて、スパッタリングターゲットを選択して、イオンビームスパッタリングを実施すればよい。

[0030] 例えば、反射多層膜が、Mo/Si反射多層膜の場合、ターゲットとして、Moターゲットを使用し、イオン源として、He、Ne、Ar、Kr、Xe、RnおよびN₂から選択される少なくとも1種の不活性ガスを含むプロセスガスを使用し、グリッドに電圧を印加して発生したイオンを加速し、該イオンをMoターゲットに衝突させてスパッタを行い、低屈折率層としてMo層を形成する。

[0031] 次に、ターゲットとして、Siターゲットを使用し、イオン源として、He、Ne、Ar、Kr、Xe、RnおよびN₂から選択される少なくとも1種の不活性ガスを含むプロセスガスを使用し、グリッドに電圧を印加して発生したイオンを加速し、該イオンをSiターゲットに衝突させてスパッタを行い、高屈折率層としてSi層を形成する。この手順を交互に繰り返して、基板上に、Mo層およびSi層が交互に所定回数積層した反射多層膜を形成する。

[0032] 本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法において、グリッドの有効面積Sおよび成膜時のプロセスガスの流量F以外の、反射多層膜の形成時におけるイオンビームスパッタリングの条件は、形成する反射多層膜に応じて適宜選択する。

[0033] 反射多層膜が、Mo/Si反射多層膜の場合、ビーム電圧は100~1500Vが好ましく、150~1200Vがより好ましく、200~1000Vがさらに好ましい。チャンバ内の圧力は、1.0Pa以下が好ましく、1.0×10⁻¹Pa以下がより好ましく、8.0×10⁻²Pa以下がさらに好ましく、6.0×10⁻²Pa以下が特に好ましい。

[0034] 本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法に用いるイオンビームスパッタリング装置はターゲットを覆うように防着シールドが配置されていることが、ターゲットへの異物の付着を防止するため好ましい。ターゲットやターゲット周辺に配置される防着シールド等は回転させる場合があり、サーボモーターへの負荷を考慮しSUS（ステンレススチール）よりも軽量のAlを使用する場合がある。そのため、スパッタ装置にはチャンバー内の着膜防止の為に防着板を設ける場合があるが、防着板と防着シールドとは材質や事前処理が一般的に異なる。

[0035] 防着シールドの構成材料は特に限定されないが、Al、Fe、Cr、Ni、Y、Cu、Mn、Zn、Si、Mg、V、Sn、MoおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含むことが、加工性、および使用時の材料安定性の理由から好ましく、Alを含むことがより好ましい。防着シールドの構成材料は、上記の元素を2種以上含んでもよい。

[0036] 本実施形態の反射型マスクブランクの製造方法において、基板上に反射多層膜を形成する手順以外は特に限定されない。例えば、以下の手順を実施する。

- ・ 反射多層膜上に、反射多層膜の保護層を形成する手順
- ・ 保護層上にEUV光を吸収する吸収層を形成する手順

反射型マスクブランクが、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有する場合、さらに、以下の手順を実施する。

- ・ 吸収層上に低反射層を形成する手順

[0037] 保護層を形成する手順では、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等の周知の成膜法を用いて保護層を形成する。例えば上記したイオンビームスパッタリング装置を使用して、保護層としてRu層を形成する場合、ターゲットとして、Ruターゲットを使用し、イオン源として、He、Ne、Ar、Kr、Xe、RnおよびN₂から選択される少なくとも1種の不活性ガスを含むプロセスガスを使用し、グリッドに電圧を印加して発生したイオンを加速し、該イオンをRuターゲットに衝突させてスパッ

タを行い、Ru層を形成する。

[0038] イオンビームスパッタリングの実施時、グリッドの有効面積 S (cm^2)、成膜時のプロセスガスの流量 F (sccm)、グリッドの有効面積 S (cm^2)と成膜時のプロセスガスの流量 F (sccm)との積 ($S \times F$) が、反射多層膜について記載した条件を満たすことが好ましい。

また、ビーム電圧、およびチャンバ内の圧力の好適範囲は、反射多層膜について記載したのと同様である。

[0039] 吸収層を形成する手順では、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等の乾式成膜法を用いて形成する。

[0040] 例えば、吸収層として、マグネトロンスパッタリング法を用いてTaNH層を形成する場合、以下の条件で形成する。

ターゲット：Taターゲット

スパッタリングガス：Arと N_2 と H_2 の混合ガス (H_2 ガス濃度1~30vol%、 N_2 ガス濃度5~75vol%、Arガス濃度10~94vol%、ガス圧 $0.5 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 1.0 \text{Pa}$)

投入電力：300~2000W

[0041] 低反射層を形成する手順では、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等の乾式成膜法を用いて形成する。

[0042] 例えば、低反射層として、マグネトロンスパッタリング法を用いてTaON層を形成する場合、以下の条件で形成する。

ターゲット：Taターゲット

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%、Arガス濃度5~90vol%、ガス圧 $1.0 \times 10^{-1} \text{Pa} \sim 50 \times 10^{-1} \text{Pa}$)

投入電力：30~1000W

[0043] 次に、本実施形態の反射層付き基板について記載する。反射層付き基板は

、反射型マスクブランクの駆体として用いられる。

図1は、本発明の反射層付き基板の一実施形態を示す概略断面図である。図1に示す反射層付き基板1は、基板11上に、反射層12と、該反射層12の保護層13とがこの順に形成されている。反射層12は、低屈折率層と高屈折率層とを交互に複数回積層させてなる反射多層膜である。

本発明の反射層付き基板は、本発明の反射型マスクブランクの製造方法により製造される。

[0044] 本実施形態の反射層付き基板は、低屈折率層中の最も含有量が多い金属原子を金属Xとし、基板11の構成成分をなす金属、低屈折率層の構成成分をなす金属、高屈折率層の構成成分をなす金属、保護層13の構成成分をなす金属以外の金属を金属Yとするとき、反射層付き基板を蛍光X線分析(XRF)により測定した際に、金属Xに帰属されるピークに対する金属Yに帰属されるピークの強度比(金属Yに帰属されるピークの強度/金属Xに帰属されるピークの強度)が0.0060以下である。

[0045] 低屈折率層中の最も含有量が多い金属原子を金属Xとする理由を以下に記載する。

反射多層膜の低屈折率層としては、モリブデン(Mo)層が、高屈折率層としては、ケイ素(Si)層が通常用いられる。そのため、高屈折率層中の最も含有量が多い金属原子はSiが一般的である。一方、基板には、SiO₂-TiO₂系ガラスが通常用いられ、Siを含む。XRFにより反射層付き基板を測定した際に、反射多層膜の下地の基板のSiが検出され、反射多層膜中のSiに帰属されるピークを特定するのが困難な場合がある。

[0046] これに対し、低屈折率層中の最も含有量が多い金属原子はMoが一般的である。反射多層膜の下地の基板は、通常Moを含まない。そのため、XRFにより反射層付き基板を測定した際に、反射多層膜中のMoに帰属されるピークを特定するのが容易である。

低屈折率層中の最も含有量が多い金属原子が2種以上ある場合、それらのうち、いずれか1種の金属原子を金属Xとする。

- [0047] 本願明細書において、基板11の構成成分をなす金属とは、基板11の構成成分として、意図的に配合する金属を指す。不純物として基板11に混入する金属は含まない。低屈折率層の構成成分をなす金属、高屈折率層の構成成分をなす金属、および保護層の構成成分についても同様である。したがって、金属Yの代表例は、反射多層膜におけるターゲット周辺部材由来のコンタミをなす金属であり、例えば、Al、Fe、Cr、Ni、Y、Cu、Mn、Zn、Si、Mg、V、Sn、Mo、Zrである。
- [0048] 反射層付き基板をXRFにより測定した際の金属Xに帰属されるピークに対する金属Yに帰属されるピークの強度比（金属Yに帰属されるピークの強度／金属Xに帰属されるピークの強度）が0.0060以下であれば、反射多層膜の低屈折率層を構成する金属Xに対し、反射多層膜におけるターゲット周辺部材由来のコンタミをなす金属Yがきわめて少ない。そのため、反射多層膜の表面におけるEUV波長域の光のピーク反射率の強度低下が抑制される。
- [0049] 金属Xに帰属されるピークに対する金属Yに帰属されるピークの強度比（金属Yに帰属されるピークの強度／金属Xに帰属されるピークの強度）は、0.0055以下が好ましく、0.0050以下がより好ましい。金属Xに帰属されるピークに対する金属Yに帰属されるピークの強度比（金属Yに帰属されるピークの強度／金属Xに帰属されるピークの強度）は、0.00001以上が好ましい。
- [0050] 金属Yとして、2種以上の元素が検出された場合、これらの元素に帰属されるピークの強度のうち最大値を金属Yに帰属されるピークの強度とする。
- [0051] 本実施形態の反射層付き基板についてさらに記載する。
- [0052] 基板11は、EUVマスクブランク用の基板としての特性を満たす。そのため、基板11は、低熱膨張係数（具体的には、20℃における熱膨張係数が $0 \pm 0.05 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $0 \pm 0.03 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ）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る。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 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 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等の基板も使用できる。

[0053] 基板11は、表面粗さ(rms)0.15nm以下の平滑な表面と100nm以下の平坦度を有すると、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好ましい。

[0054] 基板11の大きさや厚さ等はマスクの設計値等により適宜決定される。

基板11の反射多層膜が形成される側の表面に欠点が存在しないのが好ましい。しかし、欠点が存在していても、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ければよい。具体的には、凹状欠点の深さおよび凸状欠点の高さが2nm以下、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。凹状欠点の半値幅とは、凹状欠点の深さの1/2深さ位置での幅を指す。凸状欠点の半値幅とは、凸状欠点の高さの1/2高さ位置での幅を指す。

[0055] 反射多層膜は、高屈折率層と低屈折率層を交互に複数回積層させることにより、高EUV光線反射率を達成する。反射多層膜において、高屈折率層には、Siが広く使用され、低屈折率層にはMoが広く使用される。すなわち、Mo/Si反射多層膜が最も一般的である。

[0056] 反射多層膜は、反射型マスクブランクの反射層として所望の特性を有する限り特に限定されない。ここで、反射多層膜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入射角6度で反射多層膜表面に照射した際に、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、本願明細書において、「EUV光のピーク反射率」という。)は60%以上が好ましく、65%以上がより好ましい。また、反射多層膜の上に保護層13を設けた状態でも、EUV光のピーク反射率は60%以上が好ましく、65%以上がより好ましい。

[0057] 反射多層膜を構成する各層の膜厚および層の繰り返し単位の数は、使用す

る膜材料および反射層に要求されるEUV光線反射率に応じて適宜選択できる。Mo/Si反射多層膜を例にとると、EUV光線反射率の最大値が60%以上の反射多層膜とするには、反射多層膜は膜厚2.3nm±0.1nmのMo層と、膜厚4.5nm±0.1nmのSi層とを繰り返し単位数が30～60になるように積層させればよい。

[0058] 反射多層膜表面の酸化を防止するため、反射多層膜の最上層は酸化されにくい材料の層とするのが好ましい。酸化されにくい材料の層は反射多層膜のキャップ層として機能する。キャップ層として機能する酸化されにくい材料の層の具体例としては、Si層がある。反射多層膜がMo/Si反射多層膜である場合、最上層をSi層とすることにより、該最上層がキャップ層として機能する。その場合キャップ層の膜厚は、11±2nmが好ましい。

[0059] (保護層)

保護層13は、エッチングプロセス、通常は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、反射多層膜がエッチングプロセスによりダメージを受けないよう、反射多層膜の保護を目的として設けられる。したがって、保護層の材質としては、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。上記の特性を満たすため、保護層13は、Ruを含むことが好ましい。

[0060] 保護層13の膜厚は、1～60nmが好ましく、1～40nmがより好ましい。

[0061] 次に、本実施形態の反射型マスクブランクについて記載する。

図2は、本発明の反射型マスクブランクの一実施形態を示す概略断面図である。図2に示す反射型マスクブランク10は、基板11上に、反射層12と、保護層13と、吸収層14とがこの順に形成されている。図2に示す反射型マスクブランク10は、図1に示す反射層付き基板1の保護層13上に吸収層14を形成してなる。

- [0062] 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、EUV光のピーク反射率は5%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、1%以下が特に好ましい。
- [0063] 上記の特性を達成するため、吸収層14は、EUV光の吸収係数が高い材料で構成される。EUV光の吸収係数が高い材料としては、タンタル(Ta)を主成分とする材料が好ましい。本願明細書において、タンタル(Ta)を主成分とする材料と言った場合、当該材料中Taを20at%以上含有する材料を意味する。
- [0064] 吸収層14に用いるTaを主成分とする材料は、Ta以外にハフニウム(Hf)、Si、ジルコニウム(Zr)、ゲルマニウム(Ge)、ホウ素(B)、パラジウム(Pd)、錫(Sn)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、銀(Ag)、カドミウム(Cd)、インジウム(In)、アンチモン(Sb)、タングステン(W)、レニウム(Re)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、白金(Pt)、金(Au)、タリウム(Tl)、鉛(Pb)、ビスマス(Bi)、炭素(C)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、Mo、Ru、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)、Al、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、ヒ素(As)、セレン(Se)、テルル(Te)、水素(H)および窒素(N)のうち少なくとも1成分を含むことが好ましい。Ta以外の上記の元素を含む材料の具体例としては、例えば、TaN、TaNH、TaHf、TaHfN、TaBSi、TaBSiN、TaB、TaBN、TaSi、TaSiN、TaGe、TaGeN、TaZr、TaZrN、TaPd、TaSn、TaPdN、TaSn、TaCr、TaMn、TaFe、TaCo、TaAg、TaCd、TaIn、TaSb、TaW等が挙げられる。
- [0065] 吸収層14の膜厚は、20~90nmが好ましい。
- [0066] さらに、本実施形態の反射型マスクブランクでは、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が形成されていてもよい。

[0067] 低反射層はマスクパターンの検査に使用する検査光において、低反射となるような膜で構成される。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通りに形成されているかどうか検査する。

[0068] このマスクパターンの検査では、検査光として通常257nm程度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、前者は保護層表面である。したがって、検査光の波長に対する保護層表面と、吸収層表面と、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ことになる。検査光の波長に対する保護層表面と、吸収層表面と、の反射率の差が小さい場合は、低反射層の形成により、検査時のコントラストが良好となる。

[0069] 吸収層上に低反射層を形成する場合、低反射層は、検査光の波長領域の光線を低反射層表面に照射した際における該検査光の波長の最大反射率が、15%以下であることが好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下がさらに好ましい。

[0070] 低反射層は、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よりも低い材料で構成されることが好ましい。

この特性を満たす低反射層としては、Ta、Pd、Cr、Si、Hfからなる群から選ばれる少なくとも一つと、酸素(O)およびNからなる群から選ばれる少なくとも一つと、を含有するものがある。このような低反射層の好適例としては、TaPdO層、TaPdON層、TaON層、CrO層、CrON層、SiON層、SiN層、HfO層、HfON層が挙げられる。

[0071] 本実施形態の反射型マスクブランク10は、反射多層膜、保護層13、吸収層14、および、必要に応じて形成される低反射層以外に、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、日本国特表2003-501823号公報に記載されているもののように、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高誘電性コーティングが挙げられる。

[0072] 本実施形態の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ンニングすることで、本実施形態の反射型マスクが得られる。

実施例

[0073] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。例1～例4のうち、例1～例3が実施例であり、例4が比較例である。

[0074] (例1)

例1では、図1に示す反射層付き基板1を作製した。

成膜用の基板11として、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系のガラス基板（外形6インチ（152mm）角、厚さが6.3mm）を使用した。このガラス基板の20°Cにおける熱膨張係数は $0.02 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、ヤング率は67GPa、ポアソン比は0.17、比剛性は $3.07 \times 10^7 \text{m}^2/\text{s}^2$ であった。このガラス基板を研磨により、表面粗さ（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。

[0075] 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 $100\Omega/\square$ の高誘電性コーティングを施した。

平板形状をした通常の静電チャックに、形成したCr膜を介して基板11（外形6インチ（152mm）角、厚さ6.3mm）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Mo膜およびSi膜を交互に成膜することを40周期繰り返すことにより、反射層12として合計膜厚272nm（ $(2.3\text{nm} + 4.5\text{nm}) \times 40$ ）のMo/Si反射多層膜を形成した。

[0076] さらに、Mo/Si反射多層膜上に、イオンビームスパッタリング法を用

いて、保護層13として膜厚2.5nmのRu層を形成した。

[0077] 使用したイオンビームスパッタリング装置は、ターゲットを覆うように、Al製の防着シールドが配置されている。グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位は円形である。なお防着シールドは最表面がAl溶射された防着シールドを用いた。

[0078] プロセスガスは、Arガスを使用した。成膜時のプロセスガスのArの流量F、グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の公称直径（下記表では、「グリッドの公称直径」と記載する。）、グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の半径r、グリッドの有効面積S、グリッドの有効面積Sと成膜時のプロセスガスのArの流量Fとの積（ $F \times S$ ）は下記表に示す通りである。ビーム電圧は600Vとし、チャンバ内の圧力は、 2.7×10^{-2} Paとした。

[0079] 得られた反射層付き基板は、低屈折率層中の最も含有量が多い金属XはMoである。基板11の構成成分をなす金属、低屈折率層の構成成分をなす金属、高屈折率層の構成成分をなす金属、保護層13の構成成分をなす金属以外の金属YはAlである。そのため、得られた反射層付き基板をXRFにより測定し、Moに帰属されるピークに対する、Alに帰属されるピークの強度比（Alに帰属されるピークの強度/Moに帰属されるピークの強度）を求めた。ピーク強度はバックグラウンドを差し引いたネット強度を用いて算出した。なお、XRFの測定条件は以下に示す通りである。

X線源ターゲット管球：Rh

励起電圧/X線の出力：3kW

分光結晶の種類

Al：PETH（ペンタエリスリトール）

Mo：LiF（200）

真空度：7Pa

結果を下記表に示した。

[0080] また、Ru層表面に、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反射率計を用いて測定し、同波長域のピーク反射率の面内分布の最小値を求め、例1の同波長域のピーク反射率の面内分布の最小値を基準としたピーク反射率の増減率を算出した。なお、ピーク反射率の増減率が正の値の場合、ピーク反射率の増加率を表し、負の値の場合、ピーク反射率の減少率を表す。EUV光のピーク反射率の増減率を以下の基準で評価した。

◎ EUV波長域の光のピーク反射率の増減率(%)が0.20%より大きい

○ EUV波長域の光のピーク反射率の増減率(%)が0%以上、0.20%以下

× EUV波長域の光のピーク反射率の増減率(%)が0%未満(減少率(%)が0%超)

[0081] (例2~4)

成膜時のプロセスガスのArの流量F、グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の公称直径、グリッドのうち、格子状の開口部が設けられた部位の半径r、グリッドの有効面積S、グリッドの有効面積Sと、成膜時のプロセスガスのArの流量Fとの積($F \times S$)は下記表に示す条件として、例1と同様の手順で反射層付き基板を作製した。

[0082] 次いで、反射層付き基板をXRFにより測定し、Moに帰属されるピークに対する、Alに帰属されるピークの強度比(Alに帰属されるピークの強度/Moに帰属されるピークの強度)を求めた。また、Ru層表面に、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反射率計を用いて測定し、同波長域のピーク反射率の面内分布の最小値を求め、例1の同波長域のピーク反射率の面内分布の最小値を基準としたピーク反射率の増減率を算出した。

[0083] (例5)

最表面が Y_2O_3 (酸化イットリウム)によって溶射された防着シールドを用いたこと以外、例1と同様の手順で反射層付き基板を作製した。

[0084] 次いで、反射層付き基板をXRFにより測定し、Moに帰属されるピークに対する、Alに帰属されるピークの強度比（Alに帰属されるピークの強度/Moに帰属されるピークの強度）を求めた。また下記条件で、反射層付き基板をXRFにより測定し、Moに帰属されるピークに対する、Y（イットリウム）に帰属されるピークの強度比（Y（イットリウム）に帰属されるピークの強度/Moに帰属されるピークの強度）を求めた。なおピーク強度はバックグラウンドを差し引いたネット強度を用いて算出した。

X線源ターゲット管球：Rh

励起電圧/X線の出力：3kW

分光結晶の種類

Y：PET（ペンタエリスリトール）

Mo：LiF（200）

真空度：7Pa

また、Ru層表面に、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反射率計を用いて測定し、同波長域のピーク反射率の面内分布の最小値を求め、例1の同波長域のピーク反射率の面内分布の最小値を基準としたピーク反射率の増減率を算出した。

[0085]

[表1]

表1	Alに帰属されるピークの強度 /Moに帰属されるピークの強度	Y(イットリウム)に 帰属されるピークの強度 /Moに帰属されるピークの強度	Ar流量F (sccm)	グリッド 公称直径 (cm)	r (cm)	グリッド 有効面積S (cm ²)	F×S (sccm×cm ²)	EUV光の ピーク反射率 の増減率 (%)	評価
例1	0.0054	-	17	15.2	7.6	182	3101	0.00	○
例2	0.0044	-	13	15.2	7.6	182	2371	0.22	◎
例3	0.0048	-	17	12.1	6.0	114	1944	0.47	◎
例4	0.0068	-	20	15.2	7.6	182	3648	-0.19	×
例5	0.0006	0.0009	17	15.2	7.6	182	3101	0.19	○

[0086] グリッドの有効面積 S と、成膜時のプロセスガスの A_r の流量 F との積 ($F \times S$) が、 3600 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以下の例1~3は、形成される反射層付き基板の (A_1 に帰属されるピークの強度/ M_0 に帰属されるピークの強度) が 0.0060 以下であり、ピーク反射率の増減率の評価が○以上であった。そのため、ピーク反射率の低下がなかった。グリッドの有効面積 S と、成膜時のプロセスガスの A_r の流量 F との積 ($F \times S$) が、 3600 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以下の例5は、形成される反射層付き基板の (Y に帰属されるピークの強度/ M_0 に帰属されるピークの強度) が 0.0060 以下であり、ピーク反射率の増減率の評価が○であった。そのため、ピーク反射率の低下がなかった。グリッドの有効面積 S と、成膜時のプロセスガスの A_r の流量 F との積 ($F \times S$) が、 2500 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 以下の例2、3は、形成される反射多層膜の (A_1 に帰属されるピークの強度/ M_0 に帰属されるピークの強度) が 0.0050 以下であり、EUV光のピーク反射率の増減率が高く、増減率の評価が◎であった。グリッドの有効面積 S と、成膜時のプロセスガスの A_r の流量 F との積 ($F \times S$) が、 3600 ($\text{cm}^2 \cdot \text{sccm}$) 超の例4は、形成される反射層付き基板が (A_1 に帰属されるピークの強度/ M_0 に帰属されるピークの強度) が 0.0060 超であり、EUV光のピーク反射率は減少し、増減率の評価が×であった。

[0087] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2021年5月14日出願の日本特許出願 (特願2021-082631) に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0088] 1 : 反射層付き基板
10 : 反射型マスクブランク
11 : 基板
12 : 反射層

1 3 : 保護層

1 4 : 吸収層

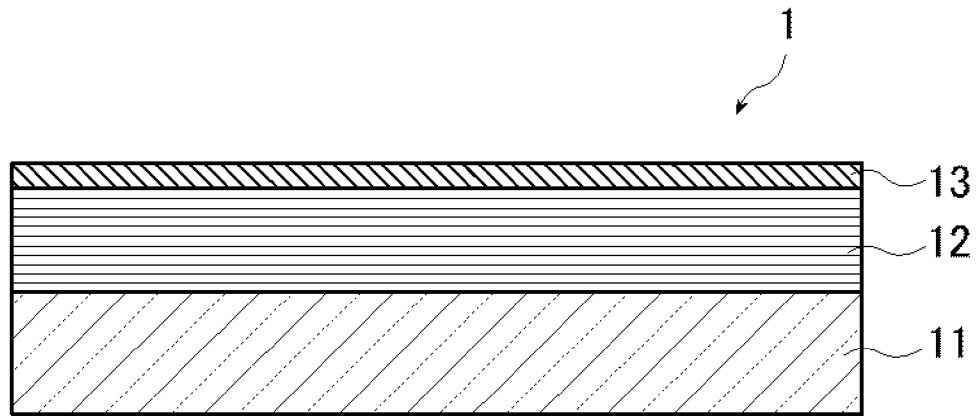
請求の範囲

- [請求項1] イオン源として、He、Ne、Ar、Kr、Xe、RnおよびN₂から選択される少なくとも1種の不活性ガスを含むプロセスガスを使用し、グリッドに電圧を印加して発生したイオンを加速し、該イオンをターゲットに衝突させてスパッタを行うイオンビームスパッタリング装置を用いて基板上に反射多層膜を形成する手順を含む、反射型マスクブランクの製造方法であって、
- 前記グリッドの有効面積 (cm²) と、成膜時の前記イオンビームスパッタリング装置に供給される前記プロセスガスの流量 (sccm) との積が、3600 (cm² · sccm) 以下であることを特徴とする反射型マスクブランクの製造方法。
- [請求項2] 前記イオンビームスパッタリング装置において、前記ターゲットを覆うように防着シールドが配置されている、請求項1に記載の反射型マスクブランクの製造方法。
- [請求項3] 前記防着シールドの構成材料が、Al、Fe、Cr、Ni、Y、Cu、Mn、Zn、Si、Mg、V、Sn、MoおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む、請求項2に記載の反射型マスクブランクの製造方法。
- [請求項4] 前記グリッドの有効面積 (cm²) と、成膜時の前記イオンビームスパッタリング装置に供給される前記プロセスガスの流量 (sccm) との積が、1000 (cm² · sccm) 以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の反射型マスクブランクの製造方法。
- [請求項5] 前記プロセスガスがArを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の反射型マスクブランクの製造方法。
- [請求項6] 基板上に、EUV光を反射する反射層と、該反射層の保護層とがこの順に形成された反射層付き基板であって、
- 前記反射層が、低屈折率層と高屈折率層とを交互に複数回積層させてなる反射多層膜であり、

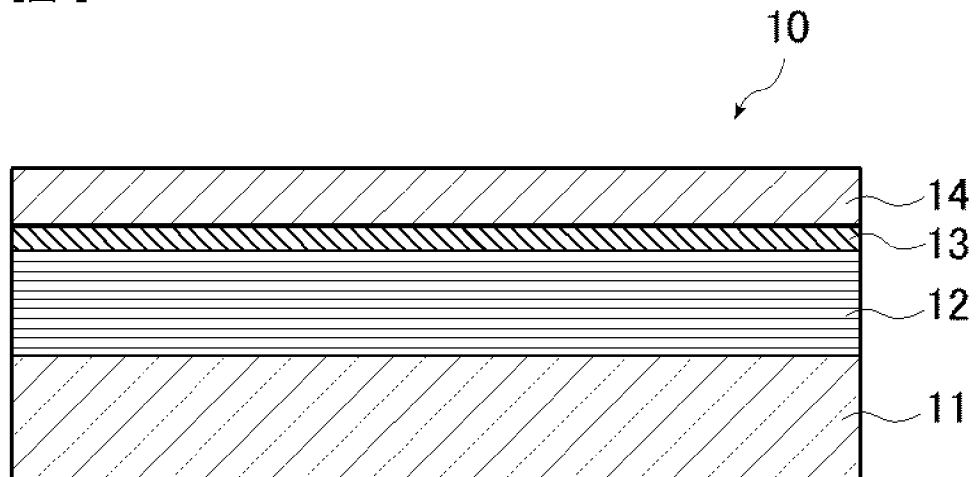
前記低屈折率層中の最も含有量が多い金属原子を金属Xとし、前記基板の構成成分をなす金属、前記低屈折率層の構成成分をなす金属、前記高屈折率層の構成成分をなす金属、前記保護層の構成成分をなす金属以外の金属を金属Yとすると、前記反射層付き基板を蛍光X線分析により測定した際に、前記金属Xに帰属されるピークに対する前記金属Yに帰属されるピークの強度比（金属Yに帰属されるピークの強度／金属Xに帰属されるピークの強度）が0.0060以下である、反射層付き基板。

- [請求項7] 前記金属YがAl、Fe、Cr、Ni、Y、Cu、Mn、Zn、Si、Mg、V、Sn、MoおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、請求項6に記載の反射層付き基板。
- [請求項8] 前記低屈折率層がMoを含む、請求項6または7に記載の反射層付き基板。
- [請求項9] 前記金属YがAl、Fe、Cr、Ni、Y、Cu、Mn、Zn、Si、Mg、V、SnおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素である、請求項8に記載の反射層付き基板。
- [請求項10] 前記高屈折率層がSiを含む、請求項6～9のいずれか1項に記載の反射層付き基板。
- [請求項11] 請求項6～10のいずれか1項に記載の反射層付き基板の前記保護層上にEUV光を吸収する吸収層を形成してなる反射型マスクブランク。
- [請求項12] 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た、請求項11に記載の反射型マスクブランク。
- [請求項13] 請求項11または12に記載の反射型マスクブランクをパターンニングした反射型マスク。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C23C 14/06</i> (2006.01)i; <i>C23C 14/14</i> (2006.01)i; <i>C23C 14/22</i> (2006.01)i; <i>G03F 1/24</i> (2012.01)i FI: C23C14/06 N; C23C14/14 A; C23C14/14 D; C23C14/22 B; G03F1/24		
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) C23C14/06; C23C14/14; C23C14/22; G03F1/24		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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.
Y	JP 63-455370 A (NISSIN ELECTRIC CO., LTD.) 26 February 1988 (1988-02-26) p. 2, upper right column, line 15 to p. 3, upper right column, line 7	1-5
Y	JP 2017-82289 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 18 May 2017 (2017-05-18) paragraphs [0029]-[0046]	1-5
Y	WO 2021/044890 A1 (HOYA CORP.) 11 March 2021 (2021-03-11) paragraphs [0026]-[0187]	1-13
Y	JP 2013-199420 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 03 October 2013 (2013-10-03) paragraphs [0014]-[0118]	6-13
Y	JP 2012-208505 A (HOYA CORP.) 25 October 2012 (2012-10-25) paragraphs [0026]-[0066]	12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 28 June 2022		Date of mailing of the international search report 12 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2022/019739

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 63-455370 A	26 February 1988	(Family: none)	
JP 2017-82289 A	18 May 2017	(Family: none)	
WO 2021/044890 A1	11 March 2021	JP 2021-39271 A	
JP 2013-199420 A	03 October 2013	DE 102013002802 A1	
JP 2012-208505 A	25 October 2012	US 2009/0214961 A1	
		paragraphs [0043]-[0082]	
		KR 10-2009-0092725 A	
		TW 201001057 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C23C 14/06(2006.01)i; C23C 14/14(2006.01)i; C23C 14/22(2006.01)i; G03F 1/24(2012.01)i FI: C23C14/06 N; C23C14/14 A; C23C14/14 D; C23C14/22 B; G03F1/24</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C23C14/06; C23C14/14; C23C14/22; G03F1/24</p> <p>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</p> <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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 63-455370 A（日新電機株式会社）26.02.1988（1988 - 02 - 26） 第2頁右上欄第15行～第3頁右上欄第7行</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-82289 A（住友金属鉱山株式会社）18.05.2017（2017 - 05 - 18） [0029]-[0046]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2021/044890 A1（HOYA株式会社）11.03.2021（2021 - 03 - 11） [0026]-[0187]</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-199420 A（旭硝子株式会社）03.10.2013（2013 - 10 - 03） [0014]-[0118]</td> <td>6-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-208505 A（HOYA株式会社）25.10.2012（2012 - 10 - 25） [0026]-[0066]</td> <td>12</td> </tr> </tbody> </table>			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	Y	JP 63-455370 A（日新電機株式会社）26.02.1988（1988 - 02 - 26） 第2頁右上欄第15行～第3頁右上欄第7行	1-5	Y	JP 2017-82289 A（住友金属鉱山株式会社）18.05.2017（2017 - 05 - 18） [0029]-[0046]	1-5	Y	WO 2021/044890 A1（HOYA株式会社）11.03.2021（2021 - 03 - 11） [0026]-[0187]	1-13	Y	JP 2013-199420 A（旭硝子株式会社）03.10.2013（2013 - 10 - 03） [0014]-[0118]	6-13	Y	JP 2012-208505 A（HOYA株式会社）25.10.2012（2012 - 10 - 25） [0026]-[0066]	12
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																		
Y	JP 63-455370 A（日新電機株式会社）26.02.1988（1988 - 02 - 26） 第2頁右上欄第15行～第3頁右上欄第7行	1-5																		
Y	JP 2017-82289 A（住友金属鉱山株式会社）18.05.2017（2017 - 05 - 18） [0029]-[0046]	1-5																		
Y	WO 2021/044890 A1（HOYA株式会社）11.03.2021（2021 - 03 - 11） [0026]-[0187]	1-13																		
Y	JP 2013-199420 A（旭硝子株式会社）03.10.2013（2013 - 10 - 03） [0014]-[0118]	6-13																		
Y	JP 2012-208505 A（HOYA株式会社）25.10.2012（2012 - 10 - 25） [0026]-[0066]	12																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<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																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.06.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>12.07.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>今井 淳一 4G 9055</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>																			

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/JP2022/019739

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 63-455370 A	26.02.1988	(ファミリーなし)	
JP 2017-82289 A	18.05.2017	(ファミリーなし)	
WO 2021/044890 A1	11.03.2021	JP 2021-39271 A	
JP 2013-199420 A	03.10.2013	DE 102013002802 A1	
JP 2012-208505 A	25.10.2012	US 2009/0214961 A1 [0043]-[0082]	
		KR 10-2009-0092725 A	
		TW 201001057 A	