(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
2017 年 5 月 26 日(26.05.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/086196 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 1/40 (2012.01) *G03F 7/11* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/082927

(22) 国際出願日: 2016 年 11 月 7 日(07.11.2016)

(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 2015-225952 2015 年 11 月 18 日(18.11.2015) JP

(71) 出願人: ＨＯＹＡ株式会社(HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 廣松　孝浩(HIROMATSU, Takahiro); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP). 宍戸　博明(SHISHIDO, Hiroaki); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP). 芝山　聖史(SHIBAYAMA, Seishi); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目１０番１号 ＨＯＹＡ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 池田　憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.); 〒1000011 東京都千代田区内幸町１丁目２番２号 日比谷ダイビル Tokyo (JP).

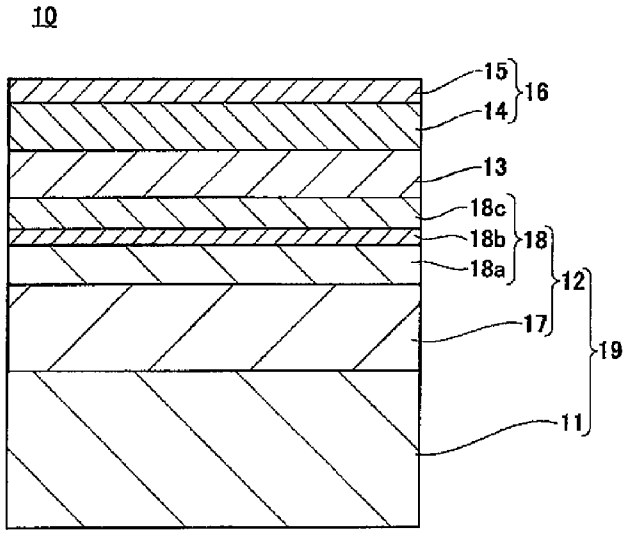
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) **Title**: MASK BLANK HAVING RESIST LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING MASK BLANK HAVING RESIST LAYER, AND METHOD FOR MANUFACTURING TRANSFER MASK

(54) 発明の名称 : レジスト層付きマスクブランク、レジスト層付きマスクブランクの製造方法、及び、転写用マスクの製造方法



(57) **Abstract**: Provided is a mask blank having a resist layer and capable of suppressing charging-up during irradiation with electron beams. A mask blank (10) having a resist layer is provided with: a substrate (11) having a thin film (12); a resist layer (13) formed on a surface of the thin film (12); and a conductive layer (16) formed on the resist layer (13). The conductive layer (16) has: a first metal layer (14) mainly made of aluminum; and a second metal layer (15) made of metal other than aluminum. The first metal layer (14) is provided closer to the resist layer (13) than the second metal layer (15).

(57) 要約: 電子線照射の際のチャージアップを抑制することが可能なレジスト層付きマスクブランクを提供する。レジスト層付きマスクブランク（１０）は、薄膜（１２）を有する基板（１１）と、薄膜（１２）の表面に形成されたレジスト層（１３）と、レジスト層（１３）上に形成された導電性層（１６）とを備える。導電性層（１６）が、アルミニウムを主成分とする第１金属層（１４）と、アルミニウム以外の金属からなる第２金属層（１５）とを有する。第１金属層（１４）が、第２金属層（１６）よりもレジスト層（１３）側に設けられている。

WO 2017/086196 A1

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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

レジスト層付きマスクブランク、レジスト層付きマスクブランクの製造方法、及び、転写用マスクの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、レジスト層付きマスクブランク、レジスト層付きマスクブランクの製造方法、及び、転写用マスクの製造方法に係わる。

背景技術

[0002] フォトマスクの加工工程は、基板上に遮光層や位相シフト膜等の光学膜（以下、「薄膜」とも呼ぶ）が成膜されたフォトマスクブランク上にレジスト層を成膜し、レジスト膜に対して電子線照射を行ってレジストパターンを形成し、更に、レジストパターンを上記遮光層や位相シフト膜にエッチングによって転写する方法で行われる。

[0003] この加工工程中で行われる電子線照射によるレジストパターンの形成は、極めて正確な位置において行われなければならない。しかしながら、通常用いられるレジスト層は絶縁物であるため、レジスト層に電荷の蓄積（チャージアップ）が起こることがある。そして、このチャージアップの影響で、フォトマスクブランクの表面に照射された電子線が歪められる。この電子線の歪みは、フォトマスクに形成されたレジストパターンの位置を僅かにずらすので、レジストパターンの位置精度を低下させる原因となる。

[0004] この問題を回避するために、レジスト層の表面側に有機導電性層を形成する技術が知られている（例えば、特許文献１参照）。レジスト層上に有機導電性層を設ける構成は、有機導電性層として水溶性の材料を選択することにより、現像液による剥離が可能となる利点を有している。

また、ウエハ基板上のレジスト層表面にアルミニウムや金属導電膜を形成する技術も提案されている（例えば、特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１４－９３４２号公報

特許文献2：特開昭６３－２８８０１７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１に開示された、レジスト層上に有機導電性層を設ける構成では、有機導電性層の電気抵抗が金属導電性層よりも高く、有機導電性層による除電能力が充分ではない。また、特許文献２に開示された、レジスト層上に金属導電性層を設ける構成では、金属導電性層が水溶性等の溶媒への溶解性が低いため、剥離が困難となる。

また、金属導電性層の溶解性を考慮すると、アルカリ性の現像液に溶解可能なアルミニウムを用いることが考えられる。しかしながら、アルミニウム薄膜は、その表面に自然酸化による深さ２～５ｎｍ程度の絶縁体層が形成されてしまう。このため、アルミニウム薄膜を用いる構成では、除電能力が充分に得られない。さらに、自然酸化により、アルミニウム薄膜の表面粗さが増してしまう問題もある。

[0007] 上述した問題を解決するため、本発明の目的は、電子線照射の際のチャージアップを抑制することが可能なレジスト層付きマスクブランク、及び、レジスト層付きマスクブランクの製造方法、並びに、このレジスト層付きマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は上述の課題を解決する手段として、以下の構成を有する。

[0009] ［構成１］

薄膜を有する基板と、

前記薄膜の表面に形成されたレジスト層と、

前記レジスト層上に形成された導電性層と、を備え、

前記導電性層が、アルミニウムを主成分とする第１金属層と、アルミニウ

ム以外の金属からなる第２金属層とを有し、

前記第１金属層が、前記第２金属層よりもレジスト層側に設けられているレジスト層付きマスクブランク。

[0010] ［構成２］

前記第２金属層が、アルミニウムよりも酸化還元電位の高い金属からなる構成１に記載のレジスト層付きマスクブランク。

［構成３］

前記第２金属層が、モリブデン、タングステン、チタン、及び、クロムから選ばれる１種以上を含む構成１又は２に記載のレジスト層付きマスクブランク。

[0011] ［構成４］

前記第１金属層の厚さが５ｎｍ～１５ｎｍの範囲にあり、前記第２金属層の厚さが１ｎｍ～５ｎｍの範囲にあり、前記導電性層の厚さが７ｎｍ～２０ｎｍの範囲にある構成１から３のいずれかに記載のレジスト層付きマスクブランク。

[0012] ［構成５］

前記導電性層と前記レジスト層との間に形成された、水溶性樹脂層を更に備える構成１から４のいずれかに記載のレジスト層付きマスクブランク。

[0013] ［構成６］

前記水溶性樹脂層が、有機導電性ポリマーからなる有機導電性層である構成５に記載のレジスト層付きマスクブランク。

[0014] ［構成７］

薄膜を有する基板を準備する工程と、

前記薄膜の表面にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、

前記レジスト層上に、導電性層を形成する導電性層形成工程と、を有し、

前記導電性層形成工程が、アルミニウムを主成分とする第１金属層を形成する第１金属層形成工程と、前記第１金属層上に、アルミニウム以外の金属からなる第２金属層を形成する第２金属層形成工程と、を含む

レジスト層付きマスクブランクの製造方法。

[0015] ［構成８］

前記レジスト層形成工程と前記導電性層形成工程との間に、前記レジスト層上に水溶性樹脂層を形成する水溶性樹脂層形成工程を更に有し、前記導電性層形成工程は、前記水溶性樹脂層上に前記導電性層を形成する構成７に記載のレジスト層付きマスクブランクの製造方法。

[0016] ［構成９］

構成１～６のいずれかに記載のレジスト層付きマスクブランクを用いる転写用マスクの製造方法であって、

前記レジスト層付きマスクブランクの少なくとも薄膜に、凹凸パターンを形成するパターン形成工程を有する

転写用マスクの製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、電子線照射の際のチャージアップを抑制することが可能なレジスト層付きマスクブランク、及び、レジスト層付きマスクブランクの製造方法、並びに、このレジスト層付きマスクブランクを用いた転写用マスクの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本実施形態におけるレジスト層付きマスクブランクの断面概略図である。

[図2]レジスト層付きマスクブランクの変形例の断面概略図である。

[図3]図２に示したレジスト層付きマスクブランクの製造方法を示す断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本実施形態においては、次の順序で説明を行う。

１．レジスト層付きマスクブランク

（１－Ａ）薄膜付基板

（１－Ｂ）レジスト層

（１－Ｃ）導電性層

（１－Ｄ）水溶性樹脂層（有機導電性層）

２．レジスト層付きマスクブランクの製造方法

（２－Ａ）薄膜付基板（マスクブランク）準備工程

（２－Ｂ）レジスト層形成工程

（２－Ｃ）水溶性樹脂層（有機導電性層）形成工程

（２－Ｄ）導電性層形成工程

３．転写用マスクの製造方法

[0020] なお、以下の説明において記載が無い構成については、公知の構成（例えば、特開２０１３－２５７５９３号公報）を適宜採用することができる。例えば、薄膜等の具体的な構成等に関しては、特開２０１３－２５７５９３号公報の内容を適用することができる。

[0021] 〈１．レジスト層付きマスクブランクの形態〉

図１は、本実施形態におけるレジスト層付きマスクブランク１０の断面概略図である。図１に示すように、レジスト層付きマスクブランク１０は、基板１１の主表面に薄膜１２が形成され、薄膜１２の上にレジスト層１３が形成された構成を有する。さらに、レジスト層付きマスクブランク１０では、レジスト層１３上に、第１金属層１４と第２金属層１５とからなる導電性層１６が形成されている。

[0022] なお、レジスト層付きマスクブランクの構成において、「レジスト層上」や「第１金属層上」といった「上」の表現は、各層の主表面と接するように対象となる膜が形成される構成だけでなく、各層の主表面と接するように別の膜が形成された後、この別の膜の主表面に対象となる膜が形成された構成も含む。以下、各構成について説明する。

[0023] （１－Ａ）薄膜付基板（マスクブランク）

薄膜付き基板（マスクブランク）１９は、基板１１と、この基板１１上に設けられた遮光層１８や光半透過層１７等からなる薄膜１２とから構成され

ている。この基板１１と薄膜１２とがマスクブランク１９の主体であり、主に薄膜１２が加工されることによりマスクブランク１９が転写用マスクとして供される。

[0024] レジスト層付きマスクブランク１０における基板１１としては、ガラス基板を用いることができる。透過型マスクの場合、基板１１は、ウエハ上にパターンを形成するときの露光光に対して高い透過率を有するガラス材が選択される。反射型マスクの場合、露光光のエネルギーに伴う基板１１の熱膨張が最小限にできる低熱膨張ガラスが選択される。

[0025] 具体的には、透過型マスク（例えば、バイナリマスク、位相シフトマスク及びグレートーンマスク）の場合、基板１１の材質としては、合成石英ガラス、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、ボロシリケートガラス、無アルカリガラスなどが挙げられる。詳しい例として、波長１９３ｎｍのＡｒＦエキシマレーザーや波長２５４ｎｍのＫｒＦエキシマレーザーを露光光として用いる転写型マスクの基板１１には、波長３００ｎｍ以下の光に対して高い透過率を有する合成石英ガラスを好ましく用いることができる。

また、反射型マスクであるＥＵＶマスクの場合、基板１１には、露光時の熱による被転写パターンの歪みを抑えるために、約０±１．０×１０$^{-7}$／℃の範囲内、より好ましくは約０±０．３×１０$^{-7}$／℃の範囲内の低熱膨張係数を有するガラス材料であるSiO_2－TiO_2系ガラスを好ましく用いることができる。

[0026] また、レジスト層付きマスクブランク１０は、図１に示すように、基板１１の主表面に薄膜１２を備える。薄膜１２の具体的な構成としては、以下の（１）～（４）が挙げられる。なお、第１の所定数値をＮ１で表し、第２の所定数値をＮ２で表し、かつＮ１＜Ｎ２であるとき、以下の説明において数値範囲を示す「Ｎ１～Ｎ２」は、第１の所定数値Ｎ１以上かつ第２の所定数値Ｎ２以下の範囲を意味する。

[0027] （１）バイナリマスクの薄膜　レジスト層付きマスクブランク１０がバイナリマスクブランクである場合、露光波長の光に対して透過性を有する基板１

１上に、遮光層１８を有する薄膜１２が設けられる。

[0028] この遮光層１８は、クロム、タンタル、ルテニウム、タングステン、チタン、ハフニウム、モリブデン、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、パラジウム、ロジウム等の遷移金属単体あるいはその化合物を含む材料からなる。例えば、クロムや、クロムに酸素、窒素、炭素などの元素から選ばれる１種以上の元素を添加したクロム化合物で構成した遮光層１８が挙げられる。また、例えば、タンタルに、酸素、窒素、ホウ素などの元素から選ばれる１種以上の元素を添加したタンタル化合物で構成した遮光層１８が挙げられる。

[0029] また、薄膜１２は、遮光層１８の構造を、遮光層と主表面反射防止層の２層構造や、さらに遮光層と基板１１との間に裏面反射防止層等を加えた３層以上の構造としてもよい。また、遮光層１８の膜厚方向における組成が連続的又は段階的に異なる組成傾斜膜としてもよい。

[0030] また、薄膜１２は、遮光層１８上にエッチングマスク膜を有する構成であってもよい。このエッチングマスク膜は、遷移金属シリサイドを含む遮光層１８のエッチングに対してエッチング選択性（エッチング耐性）を有する、クロムや、クロムに酸素、窒素、炭素などの元素を添加したクロム化合物からなる材料で構成することが好ましい。このとき、エッチングマスク膜に反射防止機能を持たせることにより、遮光層１８上にエッチングマスク膜を残した状態で転写用マスクを作製してもよい。

[0031] （２）他の構成を有するバイナリマスクの薄膜

また、バイナリマスクの薄膜１２の他の例としては、遷移金属及びケイ素（遷移金属シリサイド、特にモリブデンシリサイドを含む）の化合物を含む材料からなる遮光層１８を有する構成も挙げることができる。

[0032] この遮光層１８は、遷移金属及びケイ素の化合物を含む材料から構成される。そのような材料としては、例えば、遷移金属及びケイ素と、酸素及び／又は窒素を主たる構成要素とする材料が挙げられる。また、遮光層１８は、遷移金属と、酸素、窒素及び／又はホウ素を主たる構成要素とする材料が挙

げられる。遷移金属としては、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、ハフニウム、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、クロム等が適用可能である。

[0033] 特に、遮光層１８をモリブデンシリサイドの化合物で形成する場合であって、遮光層（ＭｏＳｉ等）と主表面反射防止層（ＭｏＳｉＯＮ等）の２層構造や、さらに遮光層と基板１１との間に裏面反射防止層（ＭｏＳｉＯＮ等）を加えた３層構造とすることができる。

また、遮光層１８の膜厚方向における組成が連続的又は段階的に異なる組成傾斜膜としてもよい。

[0034] （３）ハーフトーン型位相シフトマスクの薄膜

レジスト層付きマスクブランク１０がハーフトーン型位相シフトマスクである場合には、転写時に使用する露光光の波長に対して透過性を有する基板１１上に、遷移金属及びケイ素（遷移金属シリサイド、特にモリブデンシリサイドを含む）の化合物を含む材料からなる光半透過層１７を有する薄膜１２が設けられる。

[0035] 薄膜１２に含まれる光半透過層１７は、実質的に露光に寄与しない強度の光（例えば、露光波長に対して１％～３０％）を透過させ、その透過した光に対して所定の位相差（例えば１８０度）を付与する。なお、ハーフトーン型位相シフトマスクは、この光半透過層１７をパターニングした光半透過部と、光半透過層１７が形成されていない実質的に露光に寄与する強度の光を透過する光透過部とを有する。そして、光半透過部を透過した光の位相が、光透過部を透過した光の位相に対して実質的に反転した関係となるように構成される。さらに、光半透過部と光透過部との境界部近傍を通過し回折現象によって互いに相手の領域に回り込んだ光が互いに打ち消しあうように構成される。これにより、境界部における光強度をほぼゼロとし、境界部のコントラスト、即ち解像度を向上させるができる。

[0036] この光半透過層１７は、例えば遷移金属及びケイ素（遷移金属シリサイドを含む）の化合物を含む材料からなり、これらの遷移金属及びケイ素と、酸

素及び／又は窒素を主たる構成要素とする材料が挙げられる。遷移金属には、モリブデン、タンタル、タングステン、チタン、ハフニウム、ニッケル、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、クロム等が適用可能である。

[0037] また、光半透過層１７上に遮光層１８を有する形態の場合、上記光半透過層１７の材料が遷移金属及びケイ素を含むので、遮光層１８の材料としては、光半透過層１７に対してエッチング選択性を有する（エッチング耐性を有する）材料が好ましく、特にクロムや、クロムに酸素、窒素、炭素などの元素を添加したクロム化合物で構成することが好ましい。

[0038] （４）反射型マスクの薄膜

レジスト層付きマスクブランク１０が反射型マスクである場合、薄膜１２は、基板１１上に露光光を反射する多層反射膜が形成され、多層反射膜上に露光光を吸収する吸収体膜がパターン状に形成された構造を有する。反射型マスクに入射した光（ＥＵＶ光（波長１３．５ｎｍの極端紫外線））は、吸収体膜のある部分では吸収される。また、吸収体膜のない部分では、多層反射膜で反射された光像が、反射光学系を通して半導体基板上に転写される。

[0039] 多層反射膜は、高屈折率層と低屈折率層とを交互に積層して形成される。多層反射膜の例としては、Ｍｏ膜とＳｉ膜とを交互に４０周期程度積層したＭｏ／Ｓｉ周期積層膜、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周期多層膜などがある。露光波長により、多層反射膜の材質を適宜選択することができる。

[0040] また、吸収体膜は、露光光である例えばＥＵＶ光を吸収する機能を有し、例えばタンタル（Ｔａ）単体又はＴａを主成分とする材料を好ましく用いることができる。このような吸収体膜の結晶状態は、平滑性、平坦性の点から、アモルファス状又は微結晶の構造を有することが好ましい。

[0041] （１－Ｂ）レジスト層

レジスト層１３は、従来公知のレジスト組成物を用いて、公知の手法で形成することができる。例えば、公知のポジ型のレジスト、ネガ型のレジスト、及び、化学増幅型レジストを使用することができる。また、レジスト組成物としては、感光性樹脂、光酸発生剤（ＰＡＧ）、塩基性化合物、界面活性剤、及び、溶媒である有機溶剤等が含まれていてもよい。

[0042] （１－Ｃ）導電性層

導電性層１６は、アルミニウムを主成分とする第１金属層１４と、アルミニウム以外の金属からなる第２金属層１５とから構成される。また、レジスト層付きマスクブランク１０において、導電性層１６は、レジスト層１３側に第１金属層１４が設けられ、この第１金属層１４上に第２金属層１５が設けられた構成を有する。これにより、レジスト層付きマスクブランク１０の表面において、アルミニウムを主成分とする第１金属層１４が露出しない構成とすしている。

[0043] 導電性層１６は、その全体の厚さが７ｎｍ～２０ｎｍであることが好ましい。その理由は次の通りである。導電性層１６の厚さが７ｎｍより薄すぎると、電子線照射によるチャージアップの抑制に充分な導電性を確保することが難しいからである。導電性層１６の厚さが２０ｎｍより厚すぎると、レジスト層付きマスクブランク１０を用いて転写マスクを作製する工程において、導電性層１６を除去する際に残渣が発生しやすく、異物として残存する可能性が高くなるからである。

[0044] また、導電性層１６は、そのシート抵抗が１０Ω／ｓｑ．～１．０×10^{6}Ω／ｓｑ．であることが好ましく、１００Ω／ｓｑ．～１．０×10^{5}Ω／ｓｑ．であることがより好ましい。なお、シート抵抗は、ＪＩＳ　Ｋ　７１９４：１９９４に規定された４探針法により測定される値である。その理由は次の通りである。導電性層１６のシート抵抗が１．０×10^{6}Ω／ｓｑ．を超えると、除電効果が不足し、パターン位置精度が悪くなるからである。導電性層１６のシート抵抗が１０Ω／ｓｑ．を下回ると、導電性膜１６を流れる電子がレジスト膜に影響を及ぼし、感度を低下させるおそれが生じるからで

ある。

[0045] また、導電性層１６は、その表面の粗さＲａが、２ｎｍ以下であることが好ましい。なお、粗さは、ＪＩＳ Ｂ ０６０１：２００１に規定された方法により測定される値である。

[0046] （第１金属層）

第１金属層１４は、アルミニウムを主成分として構成されている。なお、主成分とは、構成内において占める割合が最も高い成分を意味し、第１金属層１４においては、アルミニウムが組成比率（原子比）の最も高い成分であることを意味する。

[0047] 好ましくは、第１金属層１４において、含有量（含有率）としてアルミニウムの原子組成百分率が８０ａｔ％以上含まれることが好ましく、９０ａｔ％以上含まれることがさらに好ましい。特に、不可避不純物を除き、第１金属層１４は、すべてアルミニウムにより形成されていることが好ましい。

[0048] アルミニウムは、アルカリ可溶である。そのため、現像前の純水（イオン交換水）又はアルカリ性溶液によるプレリンスやアルカリ性の現像液によって、アルミニウムを容易に除去することができる。このため、第１金属層１４を剥離するための工程を追加することなく、マスクブランクから転写マスクを作製することができる。

[0049] 第１金属層１４は、その厚さが５ｎｍ～１５ｎｍであることが好ましく、７ｎｍ～１０ｎｍであることが好ましい。その理由は次の通りである。第１金属層１４の厚さが５ｎｍより薄すぎると、電子線照射によるチャージアップの抑制に充分な導電性を確保することが難しいからである。また、第１金属層１４の厚さが１５ｎｍより厚すぎると、レジスト層付きマスクブランク１０を用いて転写マスクを作製する工程において、導電性層１６や第１金属層１４を除去する際にアルミニウムの残渣が発生しやすく、異物として残存する可能性が高くなるからである。

[0050] 第１金属層１４は、そのシート抵抗が１．０×10^{6}Ω／ｓｑ．～５．０Ω／ｓｑ．の範囲であることが好ましい。その理由は次の通りである。第１金

属層１４のシート抵抗が５．０Ω／ｓｑ．よりも低い場合には、電子線照射位置から第１金属層１４を介して周辺部分に電子の広がりが生じ、レジストパターンの形状が悪くなる恐れがあるからである。また、第１金属層１４のシート抵抗が１．０×１０^{5}Ω／ｓｑ．よりも高い場合には、除電効果が乏しくなる恐れがあるからである。

[0051] 第１金属層１４は、表面の粗さとして原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）を用いて測定し、１０ｎｍ角範囲の高さデータをもとにＲａ（中心線表面粗さ）を求める場合に、その表面の粗さＲａが０．７ｎｍ以下であることが好ましい。その理由は次の通りである。第１金属層１４の表面の粗さＲａが０．７ｎｍを超えると、第１金属層１４の表面積が増してしまい、第１金属層１４と第２金属層１５との間の界面に酸化が起きやすいという問題点を有しているからである。

[0052] （第２金属層）

第２金属層１５は、アルミニウム以外の金属からなる。アルミニウム以外の金属からなる第２金属層１５は、実質的にアルミニウムを含まない構成である。ここで、「実質的にアルミニウムを含まない」とは、不可避不純物や第１金属層１４からの拡散分を除いてアルミニウムを含まない構成であり、具体的には、含有量（含有率）としてアルミニウムの原子組成百分率が１ａｔ％未満であることをいう。また、アルミニウム以外の金属としては、第１金属層１４のアルミニウム膜の形成から、同一真空下を維持した状態で成膜可能な材料を用いることが好ましい。特に、アルミニウム以外の金属としては、緻密性の高い膜が形成可能な、スパッタ成膜が可能な材料を用いることが好ましい。

[0053] 第１金属層１４上に第２金属層１５を設けることにより、第１金属層１４が気密状態となり、例えば、保管中の雰囲気に存在する酸素等による第１金属層１４の変質が生じない状況となる。すなわち、第２金属層１５が第１金属層１４の保護層として機能する。このため、第２金属層１５により第１金属層１４を構成するアルミニウムの酸化が抑制される。さらに、第２金属層

１５が実質的にアルミニウムを含まないことにより、アルミニウムの酸化に起因するシート抵抗の増加、及び、表面粗さの増加を抑制することができる。

[0054] なお、第２金属層１５を構成する材料によっては、第２金属層１５の表面に自然酸化による金属の酸化物が形成される場合がある。特に、第２金属層１５として貴金属以外の金属を用いた場合には、レジスト膜付きマスクブランク１０の表面（すなわち、露出する表面）に、第２金属層１５を構成する金属の酸化膜が形成される。本例においては、「金属の酸化膜の形成」とは、このような第２金属層１５の表面に、第２金属層１５を構成する金属の酸化膜が形成されている構成、或いは、第２金属層１５を構成する金属がすべて酸化されている構成も含まれる。

[0055] 第２金属層１５を構成する金属は、遷移金属であることが好ましい。その理由は次の通りである。遷移金属は、標準電極電位が低い金属であっても、自然酸化では絶縁体になるほどの酸化数が上がらずに導電性が維持されるからである。例えば、Ｍｏ（ＩＩＩ、ＩＶ）やＷ（ＩＶ）の酸化物は良好な導電性を有している。このため、第２金属層１５を遷移金属で形成すると、第２金属層１５の表面が酸化しても導電性が確保され、電子線照射によるチャージアップを抑制することが可能となる。

[0056] また、第２金属層１５を構成する金属は、酸化還元電位がアルミニウムよりも高いことが好ましい。その理由は次の通りである。第２金属層１５を構成する金属の酸化還元電位がアルミニウムよりも高いことにより、第１金属層１４を構成するアルミニウムよりも第２金属層１５を構成する金属の方が酸化されやすい構成となるからである。このため、第２金属層１５が酸化の犠牲層となることにより、第１金属層１４を構成するアルミニウムが酸化するのを抑制することができる。

[0057] 第２金属層１５が酸化した場合においても、第１金属層１４を構成するアルミニウムが酸化しなければ、導電性層１６に要求される導電性を維持することができる。具体的には、第１金属層１４を構成するアルミニウムは非常

に導電性が高いため、第２金属層１５の抵抗が第１金属層１４よりも高い場合にも、導電性層１６全体の導電性がアルミニウムによって担保される。そのため、導電性層１６の導電性を充分に確保することができる。

[0058] 一方で、第１金属層１４を構成するアルミニウムが酸化すると、導電性層１６の導電性を充分に確保することが困難となり、第１金属層１４のシート抵抗が増加する。そのため、電子線照射によるチャージアップを抑制するのが不利となる。さらに、アルミニウムが酸化すると、第１金属層１４の表面粗さが大きくなり、後述するマスクブランクの品質面において不利となる。

[0059] また、導電性層１６は、表面に平滑性の高い層が形成されていることが好ましい。その理由は次の通りである。導電性層１６の表面において粗さが大きい場合には、マスクブランクとしての検査において、厚さの測定ができない場合があるからである。このため、マスクブランクとしての検査が可能な程度の平滑性が導電性層１６には要求される。

[0060] 一方、上述の第１金属層１４を構成するアルミニウムのような低融点金属では、層形成の際に、金属の粒塊が発生し、この粒塊が成長する。このことにより、第１金属層１４として、その表面の凹凸が大きい層が形成されやすい。従って、第１金属層１４が表面に形成されたマスクブランクでは、導電性層の厚さの検査ができない場合があり、マスクブランクとしての品質に問題が発生する場合がある。

[0061] このため、導電性層１６において、アルミニウムからなる第１金属層１４上に、平滑性の高い第２金属層１５を形成することが好ましい。すなわち、粗さの大きい第１金属層１４上に、平滑性の高い第２金属層１５を形成することにより、膜厚検査において不良が発生するのを抑制することができ、マスクブランクの品質の低下を抑制することができる。

[0062] 第２金属層１５は、表面の粗さが上述の導電性層１６の表面粗さ同様に定義されるとき、その表面の粗さＲａが０．７ｎｍ以下であることが好ましい。なお、導電性層１６の表面に第２金属層１５が形成される構成の場合には、第２金属層１５の粗さが導電性層１６の粗さとなる。

[0063] なお、導電性層１６において、第２金属層１５上にさらに他の層が形成される場合には、導電性層１６の厚さは当該他の層の表面形状に依存する。このため、導電性層１６の表面に第２金属層１５以外の他の層が形成される場合には、第２金属層１５の表面の粗さは特に問わない。但し、この構成の場合にも、第２金属層１５の表面が平滑な程この上層の表面も平滑になりやすい。そのため、第２金属層１５も平滑に形成されていることが好ましい。

[0064] 平滑性の高い第２金属層１５を形成するためには、第２金属層１５をアルミニウムよりも高融点の金属で形成することが好ましい。その理由は次の通りである。このような高融点金属は、スパッタ等による成膜時に、クラスタではなく、さらに細かい微粒子として基板上に堆積される。このため、成膜面において金属の粒塊が発生しづらく、アルミニウムからなる第１金属層１４よりも、面方向に均一な厚さの膜が形成されやすいからである。

[0065] そこで、アルミニウムからなる第１金属層１４上に、アルミニウムよりも高融点の金属からなる第２金属層１５を設けることにより、アルミニウムからなる第１金属層１４の表面の凹凸を、高融点の金属からなる第２金属層１５で平滑化することができる。このように、高融点の金属からなる第２金属層１５を用いて導電性層１６の表面を平滑化することにより、マスクブランクの検査において、導電性層１６の厚さを測定することを容易にし、マスクブランクの品質の低下を抑制することができる。

[0066] このような第２金属層１５としては、アルミニウムを主成分とする第１金属層１４の保護層として機能する金属材料であれば、特に限定されることなく使用することができる。特に、成膜性等を考慮すると、第２金属層１５としては、第４属元素から第６属元素までの間の範囲に含まれる元素から選ばれる１種以上の金属を含むことが好ましい。

また、同一真空下を維持した状態でスパッタ成膜が可能な金属材料という観点からは、第２金属層１５としては、例えば、モリブデン、タングステン、チタン、及び、クロムを用いることが好ましい。

さらに、アルミニウムよりも融点が高い金属材料という観点からは、第２

金属層１５は、モリブデン、タングステン、タンタル、及び、ニオブから構成されることが好ましい。

特に、上記の成膜性、酸化防止性能、及び、平滑性等を考慮すると、第２金属層１５をモリブデンで形成することが好ましい。

これらの材料を用いて第２金属層１５を形成することにより、第１金属層１４を構成するアルミニウムの酸化を防ぐことができるとともに、導電性層１６の表面の平滑性を高めることが可能となる。

[0067] 第２金属層１５の厚さは、１ｎｍ～５ｎｍであることが好ましい。その理由は次の通りである。第２金属層１５の厚さが１ｎｍより薄すぎると、第１金属層１４の酸化抑制と、導電性層１６の表面の平滑化との両方が不十分となる可能性があるからである。また、第２金属層１５の厚さが５ｎｍより厚すぎると、導電性層１６を除去する際に、導電性層１６の残渣が発生しやすくなるからである。また、導電性層１６の厚さが５ｎｍより厚すぎると、マスクブランクの微細なパターンの形成に不利となるからである。

[0068] 第２金属層１５の表面には自然酸化による金属の酸化物が形成される。しかしながら、第２金属層１５がモリブデン、タングステン、チタン、及び、クロム等の金属で構成されてあれば、その酸化物が導電性を有し、また、表面の自然酸化膜以外の部分は酸化されていない金属の状態が維持される。そのため、第２金属層１５の厚さが５ｎｍ以下の厚さであっても、導電性層１６は充分な導電性を維持できる。

[0069] ［実施形態の効果］

上述の導電性層１６の構成によれば、まず、レジスト層１３の上にアルミニウムからなる第１金属層１４が設けられ、第１金属層１４の上にアルミニウム以外の金属からなる第２金属層１５が設けられる。第１金属層１４に適用されるアルミニウムは、導電性が高いため、第２金属層１５を薄く形成しても、導電性層１６は、充分な導電性が得られる。例えば、第２金属層１５が５ｎｍ以下の層であっても、導電性層１６の導電性が十分に確保される。このため、第２金属層１５が薄い層である場合にも、電子線照射の際に生じ

るレジスト層１３の帯電を効果的に除電することが可能となる。その結果、電子線照射によるチャージアップを抑制することが可能となる。

[0070] また、第１金属層１４としてアルミニウムを主成分とする層を有することにより、チャージアップを抑制するための導電性層として上記特許文献１のような有機導電性層を用いた場合よりも、本実施形態の導電性層１６を薄く形成することが可能となる。このため、上記特許文献１のようにレジスト層上に有機導電性層等が形成されている場合に比べて、本実施形態の導電性層１６は、マスクブランクに微細なパターンを良好に施しやすくなり、電子線照射によるパターン描画の際の導電性を飛躍的に向上させることが可能となる。

[0071] ［レジスト層付きマスクブランクの変形例］

次に、レジスト層付きマスクブランクの変形例について説明する。図２は、レジスト層付きマスクブランクの変形例の概略断面図である。図２に示す、レジスト層付きマスクブランク２０は、基板１１の主表面に薄膜１２が形成され、薄膜１２の上にレジスト層１３が形成された構成を有する。さらに、レジスト層付きマスクブランク２０では、レジスト層１３上に、水溶性樹脂層２１が形成され、水溶性樹脂層２１上に第１金属層１４と第２金属層１５とからなる導電性層１６が形成されている。

[0072] なお、このレジスト層付きマスクブランク２０は、水溶性樹脂層２１が形成されていることを除き、上述の図１に示すレジスト層付きマスクブランク１０と同様の構成を有する。このため、以下の説明では、水溶性樹脂層２１に係わる構成のみを説明し、図１に示すレジスト層付きマスクブランク１０と同様の構成については詳細な説明を省略する。

[0073] （１－Ｄ）水溶性樹脂層（有機導電性層）

水溶性樹脂層２１はレジスト層１３の主表面に形成される。水溶性樹脂層２１は、水溶性を有する。このことにより、水やアルカリ性溶液等を用いたプレリンスや現像よって、水溶性樹脂層２１の上に形成された導電性層１６の除去性を高めることができる。

[0074] 水溶性樹脂層２１としては、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、ポリアクリル酸系ポリマー、ポリアクリルアミド（ＰＡＭ）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）、導電性ポリマーであるポリアニリン等が挙げられる。

[0075] なお、上記の水溶性樹脂層２１はレジスト層１３の主表面を覆うように形成することが好ましく、さらに、レジスト層１３の側面まで覆うように形成することが好ましい。導電性層１６も同様に、水溶性樹脂層２１の主表面、さらに水溶性樹脂層２１の側面まで覆うように形成することが好ましい。このように水溶性樹脂層２１や導電性層１６を形成することにより、主表面以外の部分においてアースと接触させて除電を行うことが可能となり、作業性が向上する。

[0076] 〈２．レジスト層付きマスクブランクの製造方法〉

次に、上述のレジスト層付きマスクブランクの製造方法について、図３を用いて説明する。図３は、上述の図２に示すレジスト層付きマスクブランク２０の製造方法を示す断面概略図である。なお、上述の図１に示す構成のレジスト層付きマスクブランク１０の製造においては、後述する水溶性樹脂層２１の形成工程は行わない。図１に示す構成のレジスト層付きマスクブランク１０の製造は、水溶性樹脂層２１の形成工程を除く以外は、図２に示すレジスト層付きマスクブランク２０の製造と同様に行なうことができる。

[0077] また、以下に説明するレジスト層付きマスクブランク２０の製造方法では、基板１１を準備し、この基板１１の上に薄膜１２を成膜する例を示すが、基板１１上にあらかじめ薄膜１２が形成されたマスクブランク１９を準備し、準備したマスクブランク１９上にレジスト層１３を形成してもよい。

[0078] （２－Ａ）薄膜付基板（マスクブランク）準備工程

まず、石英ガラス等からなる基板１１を準備する。次に、基板１１の主表面に対し、光半透過層１７及び遮光層１８からなる薄膜１２を形成する。具体的な構成や準備の手法としては、公知の構成や公知の手法を用いることができる。

[0079] （２－Ｂ）レジスト層形成工程

次に、基板１１上に形成された薄膜１２の主表面に対し、ポジ型のレジスト液を用いてレジスト層１３を形成する。具体的な手法としては、公知の手法を用いることができる。例えば、レジスト液をスピンコートにより薄膜１２の主表面に塗布し、ベーク処理を行う。これにより、薄膜１２を覆うレジスト層１３を形成することができる。

[0080] （２－Ｃ）水溶性樹脂層形成工程

次に、レジスト層１３の主表面に対し、有機導電性ポリマーを用いて水溶性樹脂層２１を形成する。具体的な手法としては、公知の手法を用いることができる。例えば、レジスト層１３の主表面に水溶性樹脂原料液をスピンコートにより塗布する。そして、粗乾燥を行い、レジスト層１３を覆うように水溶性樹脂層２１を形成する。なお、図１に示す、レジスト層付きマスクブランク１０のような水溶性樹脂層２１を設けない構成の場合には、この水溶性樹脂層形成工程を行わなくてもよい。

[0081] （２－Ｄ）導電性層形成工程

次に、水溶性樹脂層２１の主表面に対し導電性層１６を形成する。導電性層１６の形成では、先にアルミニウムからなる第１金属層１４を形成し、第１金属層１４を形成した後、アルミニウム以外の金属からなる第２金属層１５を形成する。この場合、第１金属層１４の形成を終了した時点から、第２金属層１５の形成を開始する時点までの期間はにおいて、第１金属層１４の表面にアルミニウムの酸化膜が形成されないように、大気曝露や、酸素ガス雰囲気への曝露を行なわずに、第１金属層１４と第２金属層１５とを連続して形成することが好ましい。

[0082] アルミニウムからなる第１金属層１４は、公知の手法を用いて形成することができる。第１金属層１４は、例えば、スパッタリング成膜により形成してもよく、また、真空蒸着法により形成してもよい。アルミニウム以外の金属からなる第２金属層１５も同様に、上述の金属材料を用いて、公知の手法により形成することができる。第２金属層１５は、例えば、スパッタリング

成膜により形成してもよく、また、真空蒸着法により形成してもよい。第１金属層１４及び第２金属層１５共に、イオンビームスパッタ法を用いて形成することが好ましい。

[0083] 以上により、レジスト層付きマスクブランク２０を作製することができる。なお、これらの工程に加えて、レジスト層付きマスクブランクの作製に必要な洗浄・乾燥工程等を適宜行うこともできる。

[0084] 〈３．転写用マスクの製造方法〉

上述の実施形態のレジスト層付きマスクブランクから転写用マスクを作製することもできる。転写用マスクは、上述のマスクブランクにおいて、少なくとも、所定の凹凸パターンが形成された薄膜を備える。

[0085] 転写用マスクの作製は、以下の方法で行なうことができる。

上記のレジスト層付きマスクブランクに対し、所定のパターンに対応する電子線照射による露光（描画）を行った後、現像によりレジストパターンを形成するパターン形成工程を行う。なお、除電の具体的な手法としては上記の手法に加え、公知の手法を用いても構わない。最終的には所定の凹凸パターンを有する薄膜を作製する。なお、ここでいうパターン形成工程は、レジストパターンを形成することを指しても構わないし、さらに、薄膜及び基板そのものに対して凹凸パターンを形成してもよい。この場合においても、転写用マスクの作製に必要な洗浄・乾燥工程等を適宜行うこともできる。

実施例

[0086] 以下、図１および図２を参照して、実施例により、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。

[0087] 〈実施例１〉

図１を参照して、実施例１に係るレジスト層付きマスクブランク１０の製造方法について説明する。

［レジスト層付きマスクブランク１０の製造］

（薄膜付き基板の作製）

まず、透光性基板１１として、サイズ６インチ角、厚さ０．２５インチの

合成石英ガラス基板を準備した。

[0088] 次に、準備した透光性基板１１上に、以下の方法で光半透過層１７を作製した。光半透過層１７の作製は、枚葉式スパッタ装置を用いて、モリブデン（Ｍｏ）とシリコン（Ｓｉ）との混合ターゲット（Ｍｏ：Ｓｉ＝１０ｍｏｌ％：９０ｍｏｌ％）と、アルゴン（Ａｒ）、窒素（N_2）及びヘリウム（Ｈｅ）の混合ガス（ガス流量比　Ａｒ：N_2：Ｈｅ＝５：４９：４６）からなるスパッタリングガスとを用いて、ガス圧０．３Ｐａ、ＤＣ電源の電力３．０ｋＷで反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）を行なった。これにより、モリブデン、シリコン及び窒素からなるＭｏＳｉＮ膜を６９ｎｍの膜厚で形成した。

[0089] さらに、上記ＭｏＳｉＮ膜が形成された基板に対して、加熱炉を用いて、大気中で加熱温度を４５０℃、加熱時間を１時間として、加熱処理を行い、光半透過層１７を作製した。なお、このＭｏＳｉＮ膜は、ＡｒＦエキシマレーザーにおいて、透過率は６．１６％、位相差が１８４．４度であった。

[0090] 次に、上記光半透過層１７の上に、以下の方法で遮光層１８を作製した。

まず、クロム（Ｃｒ）のスパッターゲットと、アルゴン（Ａｒ）、二酸化炭素（CO_2）、窒素（N_2）及びヘリウム（Ｈｅ）の混合ガス（ガス流量比　Ａｒ：CO_2：N_2：Ｈｅ＝２０：３５：１０：３０）からなるスパッタリングガスとを用いて、ガス圧０．２Ｐａ、ＤＣ電源の電力１．７ｋＷで反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）を行なった。これにより、膜厚３０ｎｍのＣｒＯＣＮ膜１８ａを形成した。

さらに、スパッタリングガスをアルゴン（Ａｒ）と窒素（N_2）との混合ガス雰囲気（ガス流量比　Ａｒ：N_2＝２５：５）とし、ガス圧０．１Ｐａ、ＤＣ電源の電力１．７ｋＷで反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）を行い、膜厚４ｎｍのＣｒＮ膜１８ｂを形成した。

最後に、スパッタリングガスをアルゴン（Ａｒ）、二酸化炭素（CO_2）、窒素（N_2）及びヘリウム（Ｈｅ）の混合ガス（ガス流量比　Ａｒ：CO_2：N_2：Ｈｅ＝２０：３５：５：３０）とし、ガス圧０．２Ｐａ、ＤＣ電源の電

力１．７ｋＷで反応性スパッタリング（ＤＣスパッタリング）を行い、膜厚１４ｎｍのＣｒＯＣＮ膜１８ｃを形成した。

以上の工程により、合計膜厚４８ｎｍの３層積層構造のクロム系遮光層１８を作製した。なお、光半透過層１７と遮光層１８とを合わせたときの光学濃度を３．０（λ＝１９３ｎｍ）としたとき、露光光の波長（λ＝１９３ｎｍ）に対する遮光層の表面反射率は２０％であった。

[0091]（レジスト層形成）

上述の方法で作製した薄膜１２の表面に、化学増幅型ポジレジスト（富士フイルムエレクトロマテリアル社製　ＰＲＬ００９Ｓ）をスピンコート法により塗布し、ベーク処理（プリベイク）を１４０℃で６００秒間行い、膜厚１２０ｎｍのレジスト層１３を形成した。

[0092]（導電性層の形成）

ベーク処理（プリベイク）後のレジスト層１３上に、アルミニウムターゲットを用いたイオンビームスパッタリング法により、アルミニウムからなる第１金属層１４を厚さ７ｎｍで形成した。

さらに、第１金属層１４上に、モリブデンターゲットを用いたイオンビームスパッタリング法により、モリブデンからなる第２金属層１５を厚さ３ｎｍで形成した。

以上の工程により、第１金属層１４と第２金属層１５とからなる、表面シート抵抗がおよそ５０×10^2Ω／ｓｑ．の導電性層１６を作製した。

また、以上の工程により、薄膜付き基板１９上に、レジスト層１３と導電性層１６とを備える実施例１のレジスト層付きマスクブランク１０を作製した。

[0093]〈実施例２〉

図２を参照して、実施例２に係るレジスト層付きマスクブランク２０の製造方法について説明する。

［レジスト層付きマスクブランク２０の製造］

上述の実施例１と同様の方法で薄膜付き基板１９、レジスト層１３を形成

した後、下記の方法で水溶性樹脂層２１を形成した。さらに、水溶性樹脂層２１上に形成するアルミニウムからなる第１金属層１４の厚さを６ｎｍとした以外は、上述の実施例１と同様の方法で導電性層１６を作製した。以上の工程により、薄膜付き基板１９上に、レジスト層１３と水溶性樹脂層２１と導電性層１６とを備える実施例２のレジスト層付きマスクブランク２０を作製した。

[0094]（水溶性樹脂層の形成）

ベーク処理（プリベイク）後のレジスト層１３上に、ポリアニリン系の有機導電性樹脂膜（三菱レイヨン社製　アクアセーブ）をスピンコート法により塗布し、７０℃で粗乾燥を行い、有機導電性樹脂からなる、シート抵抗がおよそ$10\times10^{8}\Omega/sq.$膜厚１０ｎｍの水溶性樹脂層２１を形成した。

[0095]〈比較例１〉

［マスクブランクの製造］

上述の実施例２と同様の方法で薄膜付き基板、レジスト層、及び、水溶性樹脂層を形成した後、下記の方法で第１金属層のみからなる導電性層を形成し、比較例１のマスクブランクを作製した。

[0096]（導電性層の形成）

粗乾燥後の水溶性樹脂層上に、アルミニウムターゲットを用いたイオンビームスパッタリング法により、アルミニウムからなる第１金属層を厚さ１０ｎｍで形成し、第１金属層のみからなる導電性層を作製した。

[0097]＜評価＞

実施例１、実施例２及び比較例１のレジスト層付きマスクブランクのレジスト層１３に対し、エリオニクス社製の電子線描画装置を用いてパターンを描画した。なお、パターンは、レジストパターンの凸部（ライン）の幅（ハーフピッチ）が３０ｎｍ～９０ｎｍの範囲の各々の値、ラインとスペースの比が１：１となるように露光した。描画後にベーク処理（ポストベーク）を１１０℃で６００秒間行なった。

[0098]　その後、実施例１及び実施例２については、プレリンスを行い、導電性層

１６を純水（イオン交換水）又はアルカリ溶液により除去した。それに続いて現像を行った。現像は、５ｍＬ／秒で現像液（ＴＨＡＭ：テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド）を基板に供給して行った。

その後、高速回転で６０秒間の乾燥回転を行い、自然乾燥させた。なお、レジストパターンの除去以降の工程は行わなかった。

[0099] 得られたレジストパターンについて電子顕微鏡にて観察したところ、実施例１及び実施例２では全てサイズのハーフピッチにおいて良好に所定の位置にパターンを形成することができていた。このことから、実施例１及び実施例２では、レジストパターン形成時の帯電が速やかに解消されていることが分かった。

[0100] 一方、比較例１では、ハーフピッチが７０ｎｍよりも小さい場合に描画されるべき所定位置から実際に形成したパターンの位置がずれる現象が生じた。また、導電性層の表面状態を確認したところ、表面にアルミニウムの酸化物層が形成され、表面粗さが増していた。

[0101] このことから、マスクブランクの表面にアルミニウム層が露出する構成の場合には、アルミニウムの酸化により、電子線描画時の帯電を解消できず、電子線描画によるパターニングが適用できない。

[0102] なお、本発明は上述の実施形態例において説明した構成に限定されるものではなく、その他本発明構成を逸脱しない範囲において種々の変形、変更が可能である。

[0103] この出願は、２０１５年１１月１８日に出願された日本出願特願２０１５－２２５９５２を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0104] １０　レジスト層付きマスクブランク、１１　基板、１２　薄膜、１３　レジスト層、１４　第１金属層、１５　第２金属層、１６　導電性層、１７　光半透過層、１８　遮光層、１９　マスクブランク、２０　レジスト層付きマスクブランク、２１　水溶性樹脂層

請求の範囲

[請求項1] 薄膜を有する基板と、

前記薄膜の表面に形成されたレジスト層と、

前記レジスト層上に形成された導電性層と、を備え、

前記導電性層が、アルミニウムを主成分とする第１金属層と、アルミニウム以外の金属からなる第２金属層とを有し、

前記第１金属層が、前記第２金属層よりもレジスト層側に設けられている

レジスト層付きマスクブランク。

[請求項2] 前記第２金属層が、アルミニウムよりも酸化還元電位の高い金属からなる請求項１に記載のレジスト層付きマスクブランク。

[請求項3] 前記第２金属層が、モリブデン、タングステン、チタン、及び、クロムから選ばれる１種以上を含む請求項１に記載のレジスト層付きマスクブランク。

[請求項4] 前記第１金属層の厚さが５ｎｍ～１５ｎｍの範囲にあり、前記第２金属層の厚さが１ｎｍ～５ｎｍの範囲にあり、前記導電性層の厚さが７ｎｍ～２０ｎｍの範囲にある請求項１に記載のレジスト層付きマスクブランク。

[請求項5] 前記導電性層と前記レジスト層との間に形成された、水溶性樹脂層を更に備える請求項１に記載のレジスト層付きマスクブランク。

[請求項6] 前記水溶性樹脂層が、有機導電性ポリマーからなる有機導電性層である請求項５に記載のレジスト層付きマスクブランク。

[請求項7] 薄膜を有する基板を準備する工程と、

前記薄膜の表面にレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、

前記レジスト層上に、導電性層を形成する導電性層形成工程と、を有し、

前記導電性層形成工程が、アルミニウムを主成分とする第１金属層を形成する第１金属層形成工程と、前記第１金属層上に、アルミニウ

ム以外の金属からなる第２金属層を形成する第２金属層形成工程と、を含む

レジスト層付きマスクブランクの製造方法。

[請求項8] 前記レジスト層形成工程と前記導電性層形成工程との間に、前記レジスト層上に水溶性樹脂層を形成する水溶性樹脂層形成工程を更に有し、

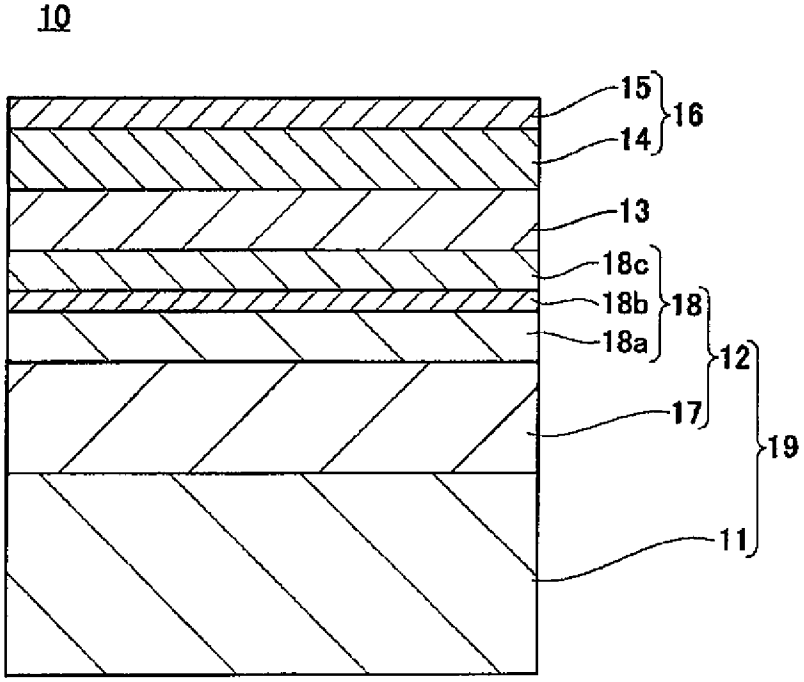
前記導電性層形成工程は、前記水溶性樹脂層上に前記導電性層を形成する請求項７に記載のレジスト層付きマスクブランクの製造方法。

[請求項9] 請求項１～６のいずれかに記載のレジスト層付きマスクブランクを用いる転写用マスクの製造方法であって、

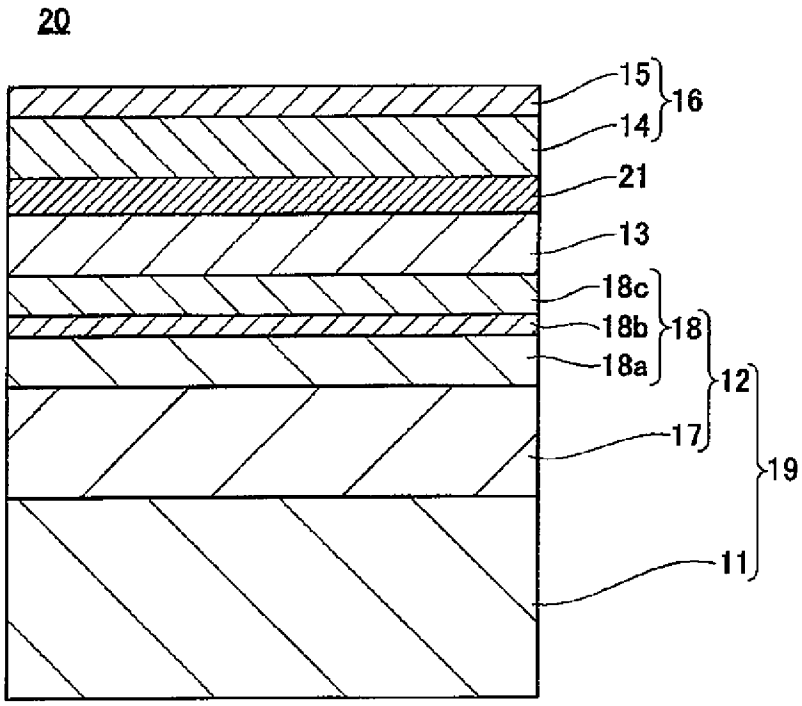
前記レジスト層付きマスクブランクの少なくとも薄膜に、凹凸パターンを形成するパターン形成工程を有する

転写用マスクの製造方法。

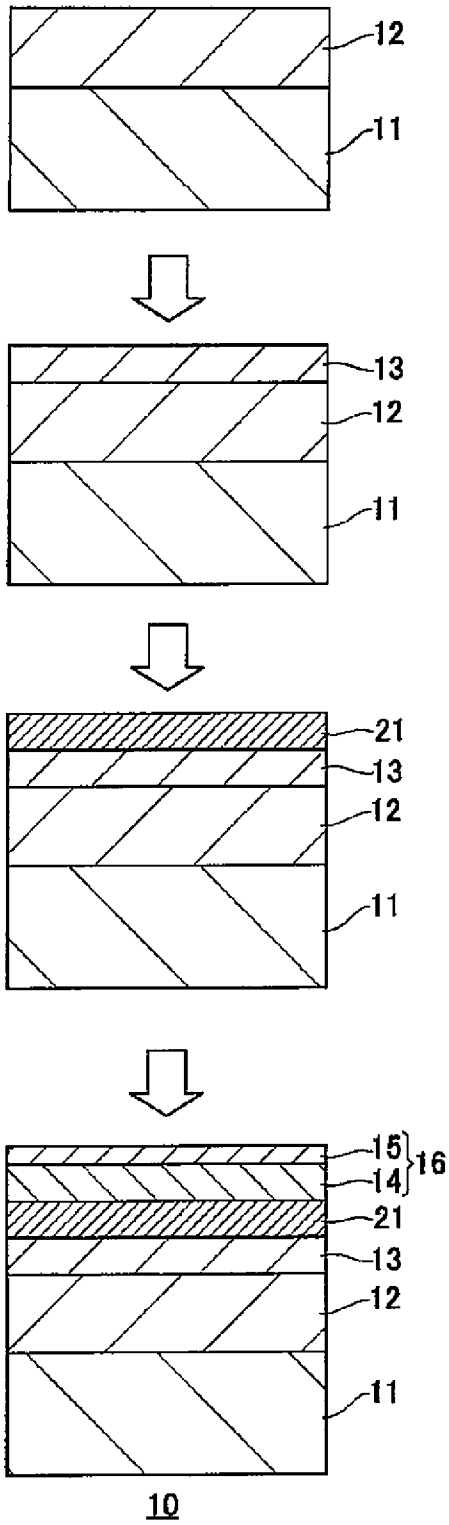
[図1]


10
15
16
14
13
18c
18b
18
18a
12
17
19
11

[図2]


20
15
16
14
21
13
18c
18b
18
18a
12
17
19
11

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/082927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F1/40(2012.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i, *G03F7/11*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F1/00-1/92, H01L21/027, H01J37/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-252231 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 October 1990 (11.10.1990), page 2, lower right column, line 19 to page 3, upper left column, line 5 (Family: none)	1-9
A	JP 3-261953 A (Fujitsu Ltd.), 21 November 1991 (21.11.1991), page 2, upper right column, line 12 to lower left column, line 4 & EP 449439 A1 page 2, lines 49 to 56 & KR 10-1994-0002550 B	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 December 2016 (28.12.16)	17 January 2017 (17.01.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/082927

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-152140 A (Hoya Corp.), 16 June 1995 (16.06.1995), paragraph [0068] (Family: none)	1-9
A	JP 2000-98582 A (Ulvac Coating Corp.), 07 April 2000 (07.04.2000), paragraph [0014] & US 6228541 B1 column 6, lines 1 to 25 & US 2001/0018154 A1 & DE 19944039 A & DE 19944039 A1	1-9
A	JP 2003-107674 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 April 2003 (09.04.2003), paragraphs [0011] to [0013] (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０８２９２７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F1/40(2012.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F1/00-1/92, H01L21/027, H01J37/20

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

日本国実用新案公報　　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－２０１６年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2-252231 A（松下電器産業株式会社）1990.10.11, 第２頁右下欄第１９行－第３頁左上欄第５行 （ファミリーなし）	1-9
Ａ	JP 3-261953 A（富士通株式会社）1991.11.21, 第２頁右上欄第１２行－左下欄第４行 & EP 449439 A1, 第２頁第４９行－第５６行 & KR 10-1994-0002550 B	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「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
「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
「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）
「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
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２８．１２．２０１６	１７．０１．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｇ　５７０３
今井　彰
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 7-152140 A（ホーヤ株式会社）1995.06.16, ［００６８］段落 （ファミリーなし）	1-9
Ａ	JP 2000-98582 A（アルバック成膜株式会社）2000.04.07, ［００１４］段落 & US 6228541 B1, 第６欄第１行－第２５行 & US 2001/0018154 A1 & DE 19944039 A & DE 19944039 A1	1-9
Ａ	JP 2003-107674 A（富士写真フイルム株式会社）2003.04.09, ［００１１］－［００１３］段落 （ファミリーなし）	1-9